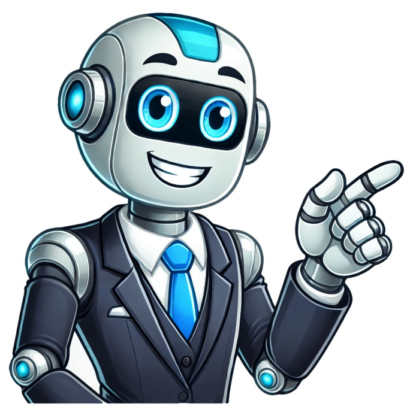
Continue



Quimica organica carey pdf

Abrir Ejercicios Resueltos – PDF Descripción Química Orgánica Francis A. Carey , 6 Edición Química – Química Orgánica Química Orgánica Francis A. Carey 6 Edición de Química Química Orgánica es un libro de referencia para estudiantes y profesionales de química orgánica. Escrito por Francis A. Carey, un reconocido experto en el campo, este libro ofrece una introducción completa y detallada a los principios y conceptos fundamentales de la química orgánica. El libro está diseñado para ser utilizado como un texto de referencia para cursos de química orgánica en la universidad, así como para la auto-enseñanza y la revisión de conceptos clave. La sexta edición ha sido actualizada y revisada para incluir los últimos avances en el campo, así como para mejorar la claridad y la accesibilidad del texto. El solucionario de Química Orgánica Francis A. Carey 6 Edición de Química Química Orgánica es una herramienta valiosa para los estudiantes que buscan mejorar su comprensión de los conceptos y principios de la química orgánica. El solucionario incluye soluciones detalladas a los problemas y ejercicios del libro, lo que permite a los estudiantes verificar sus respuestas y mejorar su comprensión de los conceptos clave. El libro y el solucionario están disponibles para su descarga en formato PDF o para su visualización en línea en universitad.com. Los estudiantes pueden acceder a estos recursos de forma gratuita y utilizarlos para mejorar su comprensión de la química orgánica. El libro está dividido en 27 capítulos, que cubren una amplia gama de temas, desde la estructura y la nomenclatura de los compuestos orgánicos hasta la síntesis y la reactividad de los compuestos orgánicos. Los capítulos incluyen: Introducción a la química orgánica Estructura y propiedades de los compuestos orgánicos Nomenclatura de los compuestos orgánicos Isomería Estereoquímica Reacciones de los alcanos Reacciones de los alquenos y alquinos Reacciones de los compuestos aromáticos Reacciones de los haluros de alquilo, alcoholes y éteres Reacciones de los compuestos carbonílicos I: aldehídos y cetonas Reacciones de los compuestos carbonílicos II: ácidos carboxílicos y derivados Reacciones de los compuestos carbonílicos III: enoles y enolatos Reacciones de los compuestos carbonílicos IV: compuestos carbonílicos α, β-insaturados Reacciones de los compuestos carbonílicos V: compuestos carbonílicos con grupos funcionales especiales Reacciones de los compuestos nitrogenados I: aminas Reacciones de los compuestos nitrogenados II: compuestos nitrogenados con grupos funcionales especiales Reacciones de los compuestos sulfurados Reacciones de los compuestos fosforados Reacciones de los compuestos organometálicos Reacciones de los compuestos heterocíclicos I: compuestos heterocíclicos con un heteroátomo Reacciones de los compuestos heterocíclicos II: compuestos heterocíclicos con dos o más heteroátomos Reacciones de los polímeros Reacciones de los carbohidratos Reacciones de los lípidos Reacciones de los aminoácidos, péptidos y proteínas Reacciones de los ácidos nucleicos y sus derivados En resumen, Química Orgánica Francis A. Carey 6 Edición de Química Química Orgánica es un libro de referencia esencial para estudiantes y profesionales de química orgánica. Con su enfoque claro y detallado en los conceptos y principios fundamentales, este libro es una herramienta valiosa para mejorar la comprensión y el conocimiento de la química orgánica. Ask the publishers to restore access to 500,000+ books. Ask the publishers to restore access to 500,000+ books. www.FreeLibros.com PRINCIPALES GRUPOS FUNCIONALES DE LA QUÍMICA ORGÁNICA Ejemplo Nombre(s) aceptado(s) como ejemplo Tipo característico de reacción Cloruro de etanoílo o cloruro de acetilo Sustitución nucleofílica en el acilo Anhídrido etanoico o anhídrido acético Sustitución nucleofílica en el acilo Etanoato de etilo o acetato de etilo Sustitución nucleofílica en el acilo N-Metiletanamida o N-metilacetamida Sustitución nucleofílica en el acilo Derivados de ácidos carboxílicos O Halogenuros de acilo CH3CCl O O Anhídridos de ácido CH3COCCH3 O Ésteres CH3COCH2CH3 O Amidas CH3CNHCH3 Compuestos orgánicos nitrogenados Aminas CH3CH2NH2 Etanamina o etilamina El nitrógeno actúa como base o como nucleófilo Nitrilos CH3C Etanonitrilo o acetonitrilo Adición nucleofílica al enlace triple carbono-nitrógeno Compuestos nitrados C6H5NO2 Nitrobenceno Reducción del grupo nitro a amina N Compuestos orgánicos sulfurados Tioles CH3CH2SH Etanotiol Oxidación a un ácido sulfénico, sulfínico o sulfónico, o a un disulfuro Sulfuros CH3CH2SCH2CH3 Sulfuro de dietilo Alquilación a una sal de sulfonio; oxidación a un sulfóxido o una sulfona www.FreeLibros.com www.FreeLibros.com Química orgánica www.FreeLibros.com www.FreeLibros.com Química orgánica Sexta edición Francis A. Carey University of Virginia Traducción: Jorge Alberto Velázquez Arellano Traductor profesional Virgilio González y Pozo Ingeniero Químico Universidad Nacional Autónoma de México Revisión técnica: Rosa Zugazagoitia Herranz Profesora de Química Orgánica Universidad Autónoma Metropolitana MÉXICO • AUCKLAND • BOGOTÁ • BUENOS AIRES • CARACAS • GUATEMALA LISBOA • LONDRES • MADRID • MILÁN • MONTREAL • NUEVA YORK SAN FRANCISCO • SAN JUAN • SAN LUIS • NUEVA DELHI • SANTIAGO SÃO PAULO • SIDNEY • SINGAPUR • TORONTO www.FreeLibros.com Director Higher Education: Miguel Ángel Toledo Castellanos Director editorial: Ricardo A. del Bosque Alayón Editor sponsor: Pablo Eduardo Roig Vázquez Editora de desarrollo: Lorena Campa Rojas Supervisor de producción: Zeferino García García Química orgánica Sexta edición Prohibida la reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio, sin la autorización escrita del editor. DERECHOS RESERVADOS © 2006 respecto a la sexta edición en español por McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. DE C.V. A Subsidiary of The McGraw-Hill Companies, Inc. Prolongación Paseo de la Reforma 1015, Torre A Piso 17, Colonia Desarrollo Santa Fe Delegación Álvaro Obregón C.P. 01376, México, D. F. Miembro de la Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana, Reg. Núm. 736 Imagen de portada: Baldridge, K. K., Siegel J. S. ISBN-10: 970-10-5610-8 ISBN-13: 978-970-10-5610-3 Traducido de la sexta edición de: ORGANIC CHEMISTRY Copyright © MMVI by The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved. Previous editions © 1987, 1992, 1996, 2000, and 2003. 0-07-282837-4 1234567890 09865432107 Impreso en México Printed in Mexico www.FreeLibros.com EL AUTOR Francis A. Carey nació en Pennsylvania y se educó en escuelas públicas de Philadelphia, en la Universidad Drexel (licenciatura en Química, 1959) y en la Universidad del Estado de Pennsylvania (doctorado en ciencias, 1963). Después del trabajo posdoctoral y del servicio militar, fue contratado por la Facultad de Química de la Universidad de Virginia, en 1966. Antes de retirarse, en 2000, impartía los cursos de dos semestres de Química General y Química Orgánica. Con sus alumnos, el profesor Carey publicó más de 40 trabajos de investigación en síntesis orgánica y mecanismos en Química Orgánica. Además, es coautor, con Robert C. Atkins, de Organic Chemistry: A Brief Course; y con Richard J. Sundberg, de Advanced Organic Chemistry, un tratado en dos volúmenes para alumnos graduados y no graduados avanzados. Fue miembro del Comité de Sinodales del Examen para el Registro de Graduados en Química, de 1993 a 2000. Francis y su esposa Jill, que es profesora y directora de preescolar y organista en la iglesia, son padres de Andy, Bob y Bill, y abuelos de Riyad y Ava. Esta edición la dedico a todos los profesores, alumnos, colegas y amigos que me ayudaron, como nadie de nosotros imaginaba en esos días. www.FreeLibros.com www.FreeLibros.com CONTENIDO BREVE Lista de presentaciones importantes Prefacio Reconocimientos xxii xxvii xxxi INTRODUCCIÓN 2 1 LA ESTRUCTURA DETERMINA LAS PROPIEDADES 8 2 ESTRUCTURA DE HIDROCARBUROS. ALCANOS 3 CONFORMACIONES DE ALCANOS Y CICLOALCANOS 106 4 ALCOHOLES Y HALOGENUROS DE ALQUILO 144 5 ESTRUCTURA Y PREPARACIÓN DE ALQUENOS: REACCIONES DE ELIMINACIÓN 190 6 REACCIONES DE LOS ALQUENOS: REACCIONES DE ADICIÓN 234 7 ESTEREOQUÍMICA 286 8 SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA 330 9 ALQUINOS 368 10 CONJUGACIÓN EN ALCADIENOS Y SISTEMAS ALÍLICOS 398 11 ARENOS Y AROMATICIDAD 432 12 REACCIONES DE ARENOS: SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA 482 13 ESPECTROSCOPIA 528 14 COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS 588 15 ALCOHOLES, DIOLES Y TIOLES 632 16 ÉTERES, EPÓXIDOS Y SULFUROS 674 17 ALDEHÍDOS Y CETONAS: ADICIÓN NUCLEOFÍLICA AL GRUPO CARBONILO 712 18 ENOLES Y ENOLATOS 764 19 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS 804 20 DERIVADOS DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS: SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA EN EL ACILO 842 21 ENOLATOS DE ÉSTER 894 22 AMINAS 920 23 HALOGENUROS DE ARILO 24 FENOLES 1004 25 CARBOHIDRATOS 1038 26 LÍPIDOS 1080 27 AMINOÁCIDOS, PÉPTIDOS Y PROTEÍNAS 1122 28 NUCLEÓSIDOS, NUCLEÓTIDOS Y ÁCIDOS NUCLEICOS 1178 29 POLÍMEROS SINTÉTICOS 1216 60 978 APÉNDICE 1 PROPIEDADES FÍSICAS A-1 APÉNDICE 2 RESPUESTAS A LOS PROBLEMAS EN EL TEXTO A-8 GLOSARIO G-1 CRÉDITOS C-1 ÍNDICE I-1 www.FreeLibros.com ix CONTENIDO Lista de presentaciones importantes Prefacio Reconocimientos xxii xxvii xxxi INTRODUCCIÓN Los orígenes de la química orgánica 2 Berzelius, Wöhler y el vitalismo 3 La teoría estructural 4 Teorías electrónicas de la estructura y la reactividad La influencia de la química orgánica 5 Las computadoras y la química orgánica 5 Desafíos y oportunidades 5 ¿De dónde vino el carbono? 4 7 CAPÍTULO 1 LA ESTRUCTURA DETERMINA LAS PROPIEDADES 8 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 Átomos, electrones y orbitales 9 Enlaces iónicos 12 Enlaces covalentes, estructuras de Lewis y la regla del octeto Enlaces dobles y enlaces triples 16 Enlaces covalentes polares y electronegatividad 17 1.6 1.7 1.8 Fórmulas estructurales de moléculas orgánicas Carga formal 23 Resonancia 25 1.9 1.10 1.11 1.12 1.13 1.14 1.15 1.16 1.17 1.18 Las formas de algunas moléculas simples 31 Momentos dipolares moleculares 33 Flechas curvas y reacciones químicas 34 Ácidos y bases: la perspectiva de Arrhenius 36 Ácidos y bases: la perspectiva de Brønsted-Lowry 37 ¿Qué le sucedió a la pKb? 41 Cómo afecta la estructura a la fuerza de los ácidos 42 Equilibrios ácido-base 46 Ácidos de Lewis y bases de Lewis 49 RESUMEN 50 Mapas de potencial electrostático Aprendizaje por modelado PROBLEMAS 14 19 20 30 53 CAPÍTULO 2 ESTRUCTURA DE HIDROCARBUROS. ALCANOS 2.1 2.2 2.3 2.4 2.5 2.6 Clases de hidrocarburos 61 Los electrones como onda y el enlace químico 62 Enlace en el H2: modelo del enlace de valencia 63 Enlace en el H2: modelo del orbital molecular 65 Introducción a los alcanos: metano, etano y propano 66 Hibridación sp3 y enlaces en el metano 67 2.7 2.8 2.9 2.10 2.11 Enlaces en el etano 70 Alcanos isoméricos: los butanos 71 n-alcanos superiores 71 Los isómeros C5H12 72 Nomenclatura de la IUPAC de los alcanos no ramificados El metano y la biosfera x 60 68 www.FreeLibros.com 74 CONTENIDO Una breve historia de la nomenclatura orgánica sistemática 75 2.12 2.13 2.14 2.15 2.16 2.17 2.18 2.19 Aplicación de las reglas de la IUPAC: los nombres de los isómeros C6H14 Grupos alquilo 77 Nombres de la IUPAC de los alcanos altamente ramificados 79 Nomenclatura de los cicloalcanos 81 Fuentes de alcanos y cicloalcanos 82 Propiedades físicas de los alcanos y los cicloalcanos 83 Propiedades químicas: combustión de los alcanos 86 Oxidación-reducción en la química orgánica 88 2.20 2.21 2.22 2.23 Hibridación sp2 y enlaces en el etileno 91 Hibridación sp y enlaces en el acetileno 93 ¿Cuál teoría del enlace químico es mejor? 95 RESUMEN 96 Termoquímica PROBLEMAS 75 89 100 CAPÍTULO 3 CONFORMACIONES DE ALCANOS Y CICLOALCANOS 106 3.1 3.2 Análisis conformacional del etano 108 Análisis conformacional del butano 111 3.3 3.4 3.5 3.6 3.7 3.8 3.9 3.10 3.11 Conformaciones de alcanos superiores 114 La forma de los cicloalcanos: ¿plano o no plano? 114 Anillos pequeños: ciclopropano y ciclobutano 116 Ciclopentano 117 Conformaciones del ciclohexano 117 Enlaces axiales y ecuatoriales en el ciclohexano 118 Inversión de la conformación en el ciclohexano (movilidad del anillo) Análisis conformacional de los ciclohexanos monosustituidos 121 Ciclohexanos disustituidos: estereoisómeros 124 3.12 3.13 3.14 3.15 3.16 Análisis conformacional de los ciclohexanos disustituidos Anillos medianos y grandes 130 Sistemas de anillos policíclicos 130 Compuestos heterocíclicos 134 RESUMEN 135 Mecánica molecular aplicada a los alcanos y los cicloalcanos Entalpía, energía libre y constante de equilibrio PROBLEMAS 113 120 125 127 138 CAPÍTULO 4 ALCOHOLES Y HALOGENUROS DE ALQUILO 4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 4.8 4.9 4.10 4.11 4.12 144 4.13 4.14 4.15 4.16 4.17 Grupos funcionales 146 Nomenclatura de la IUPAC de los halogenuros de alquilo 147 Nomenclatura de la IUPAC de los alcoholes 148 Clases de alcoholes y de halogenuros de alquilo 149 Enlaces en los alcoholes y en los halogenuros de alquilo 149 Propiedades físicas de los alcoholes y los halogenuros de alquilo: fuerzas intermoleculares 150 Preparación de halogenuros de alquilo a partir de alcoholes y halogenuros de hidrógeno 154 Mecanismo de la reacción de los alcoholes con halogenuros de alquilo 156 Diagramas de energía potencial para reacciones de pasos múltiples: el mecanismo SN1 161 Estructura, enlaces y estabilidad de los carbocationes 163 Efecto de la estructura de los alcoholes en la velocidad de reacción 165 Reacción del alcohol metílico y alcoholes primarios con halogenuros de hidrógeno: 167 el mecanismo SN2 Otros métodos para convertir alcoholes en halogenuros de alquilo 168 Halogenación de alcanos 169 Cloración del metano 169 Estructura y estabilidad de los radicales libres 170 Mecanismo de la cloración del metano 175 4.18 4.19 Halogenación de alcanos superiores 178 RESUMEN 181 De las energías de enlace a los calores de reacción PROBLEMAS 177 185 www.FreeLibros.com xi xii CONTENIDO CAPÍTULO 5 ESTRUCTURA Y PREPARACIÓN DE ALQUENOS: REACCIONES DE ELIMINACIÓN 5.1 Nomenclatura de los alquenos Etileno 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 5.7 5.8 5.9 5.10 5.11 5.12 5.13 5.14 5.15 5.16 5.17 5.18 5.19 190 192 194 Estructura y enlaces en los alquenos 194 Isomerismo en los alquenos 196 Nomenclatura de alquenos estereoisoméricos con el sistema de notación E-Z 197 Propiedades físicas de los alquenos 198 Estabilidades relativas de los alquenos 200 Cicloalquenos 204 Preparación de alquenos: reacciones de eliminación 205 Deshidratación de alcoholes 206 Regioselectividad en la deshidratación de los alcoholes: la regla de Zaitsev 207 Estereoselectividad en la deshidratación de los alcoholes 209 Mecanismos E1 y E2 de la deshidratación de los alcoholes 209 Rearreglos en la deshidratación de los alcoholes 211 Deshidrohalogenación de los halogenuros de alquilo 214 El mecanismo E2 de la deshidrohalogenación de los halogenuros de alquilo 216 Eliminación anti en reacciones E2: efectos estereoelectrónicos 219 Los efectos isotópicos y el mecanismo E2 220 El mecanismo E1 de la deshidrohalogenación de los halogenuros de alquilo 221 RESUMEN 224 PROBLEMAS 227 CAPÍTULO 6 REACCIONES DE LOS ALQUENOS: REACCIONES DE ADICIÓN 234 6.1 6.2 6.3 6.4 6.5 6.6 Hidrogenación de alquenos 235 Calores de hidrogenación 236 Estereoquímica de la hidrogenación de alquenos 239 Adición electrofílica de halogenuros de hidrógeno a alquenos 240 Regioselectividad de la adición de halogenuros de hidrógeno: regla de Markovnikov Bases del mecanismo para la regla de Markovnikov 243 6.7 6.8 6.9 6.10 6.11 6.12 6.13 6.14 6.15 6.16 6.17 6.18 6.19 6.20 6.21 6.22 Rearreglos de los carbocationes en la adición de halogenuros de hidrógeno a alquenos Adición por radicales libres de bromuro de hidrógeno a alquenos 247 Adición de ácido sulfúrico a alquenos 250 Hidratación de alquenos catalizada por ácidos 252 Termodinámica del equilibrio adición-eliminación 254 Hidroboración-oxidación de alquenos 257 Estereoquímica de la hidroboración-oxidación 259 Mecanismo de la hidroboración-oxidación 259 Adición de halógenos a alquenos 262 Estereoquímica de la adición de los halógenos 262 Mecanismo de la adición de halógenos a alquenos: iones halogenonio 263 Conversión de alquenos a halohidrinas vecinales 265 Epoxidación de alquenos 266 Ozonólisis de alquenos 268 Introducción a la síntesis en química orgánica 270 Reacciones de alquenos con alquenos: polimerización 272 6.23 RESUMEN 277 PROBLEMAS 280 Reglas, leyes, teorías y el método científico 242 246 Etileno y propeno: las sustancias químicas industriales más importantes 246 276 CAPÍTULO 7 ESTEREOQUÍMICA 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 7.6 7.7 7.8 Quiralidad molecular: enantiómeros 288 El centro de quiralidad 290 Simetría en estructuras aquirales 292 Actividad óptica 293 Configuración absoluta y relativa 295 El sistema de notación R-S de Cahn-Ingold-Prelog Proyecciones de Fischer 298 Propiedades de los enantiómeros 300 286 296 www.FreeLibros.com CONTENIDO Fármacos quirales 301 7.9 7.10 7.11 7.12 Reacciones que crean un centro de quiralidad 303 Moléculas quirales con dos centros de quiralidad 306 Moléculas aquirales con dos centros de quiralidad 308 Moléculas con múltiples centros de quiralidad 310 7.13 7.14 7.15 7.16 7.17 Reacciones que producen diasterómeros 312 Resolución de enantiómeros 314 Polímeros estereorregulares 317 Centros de quiralidad distintos del carbono 318 RESUMEN 319 Quiralidad de ciclohexanos disustituidos PROBLEMAS 311 322 CAPÍTULO 8 SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA 330 8.1 8.2 8.3 8.4 8.5 8.6 Transformación de grupos funcionales por sustitución nucleofílica 332 Reactividad relativa de los halogenuros como grupos salientes 335 El mecanismo SN2 de la sustitución nucleofílica 335 Efectos estéricos en las reacciones SN2 339 Nucleófilos y carácter nucleofílico 341 El mecanismo SN1 de la sustitución nucleofílica 343 8.7 8.8 8.9 8.10 8.11 8.12 8.13 8.14 Estabilidad del carbocatión y la velocidad de reacción SN1 346 Estereoquímica de las reacciones SN1 347 Rearreglos de los carbocationes en las reacciones SN1 348 Efecto del disolvente en la velocidad de la sustitución nucleofílica 350 Sustitución y eliminación como reacciones en competencia 353 Ésteres sulfonato como sustratos en la sustitución nucleofílica 355 Una mirada hacia atrás: las reacciones de los alcoholes con halogenuros de hidrógeno RESUMEN 359 Sustituciones nucleofílicas de halogenuros de alquilo, catalizadas por enzimas PROBLEMAS 344 358 361 CAPÍTULO 9 ALQUINOS 368 9.1 9.2 9.3 9.4 9.5 Fuentes de alquinos 369 Nomenclatura 370 Propiedades físicas de los alquinos 371 Estructura y enlaces en los alquinos: hibridación sp 372 Acidez del acetileno y de alquinos terminales 374 9.6 9.7 9.8 9.9 9.10 9.11 9.12 9.13 9.14 9.15 Preparación de alquinos por alquilación del acetileno y de alquinos terminales Preparación de alquilos por reacciones de eliminación 379 Reacciones de alquinos 381 Hidrogenación de alquinos 381 Reducción de alquinos con metal-amoniaco 382 Adición de halogenuros de hidrógeno a alquinos 384 Hidratación de alquinos 386 Adición de halógenos a alquinos 388 Ozonólisis de alquinos 388 RESUMEN 389 Antibióticos enodiinos de origen natural y de "diseño" PROBLEMAS 375 377 392 CAPÍTULO 10 CONJUGACIÓN EN ALCADIENOS Y SISTEMAS ALÍLICOS 10.1 10.2 10.3 10.4 10.5 10.6 El grupo alilo 400 Carbocationes alílicos 400 Reacciones SN1 de halogenuros alílicos Radicales libres alílicos 405 Halogenación alílica 406 Clases de dienos 408 402 www.FreeLibros.com 398 xiii xiv CONTENIDO 10.7 10.8 10.9 10.10 10.11 10.12 Estabilidades relativas de los dienos 409 Enlaces en dienos conjugados 410 Enlaces en alenos 412 Preparación de dienos 413 Adición de halogenuros de hidrógeno a dienos conjugados Adición de halógenos a dienos 417 10.13 10.14 10.15 10.16 La reacción de Diels-Alder 418 Los orbitales moleculares del etileno y del 1,3-butadieno 422 Análisis de orbitales moleculares de la reacción de Diels-Alder 423 RESUMEN 425 Polímeros de dienos PROBLEMAS 414 418 427 CAPÍTULO 11 ARENOS Y AROMATICIDAD 11.1 11.2 11.3 432 Benceno 434 Kekulé y la estructura del benceno 434 Una visión de resonancia de los enlaces en el benceno Benceno, sueños y pensamiento creativo 436 437 11.4 11.5 11.6 11.7 11.8 La estabilidad del benceno 437 Una visión de la hibridación de los orbitales de los enlaces en el benceno Los orbitales moleculares del benceno 440 Derivados sustituidos del benceno y su nomenclatura 441 Hidrocarburos policíclicos aromáticos 443 11.9 11.10 11.11 11.12 11.13 11.14 11.15 11.16 11.17 11.18 11.19 11.20 11.21 11.22 11.23 11.24 Propiedades físicas de los arenos 446 Reacciones de arenos: un avance 447 La reducción de Birch 447 Halogenación de alquilbencenos por radicales libres 449 Oxidación de los alquilbencenos 451 Sustitución nucleofílica en halogenuros bencílicos 453 Preparación de alquenilbencenos 455 Reacciones de adición de alquenilbencenos 456 Polimerización del estireno 457 Ciclobutadieno y ciclooctatetraeno 458 Regla de Hückel 461 Anulenos 463 Iones aromáticos 465 Compuestos heterocíclicos aromáticos 469 Compuestos heterocíclicos aromáticos y la regla de Hückel RESUMEN 472 Cúmulos de carbono, fulerenos y nanotubos PROBLEMAS 439 445 470 476 CAPÍTULO 12 REACCIONES DE ARENOS: SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA 12.1 12.2 12.3 12.4 12.5 12.6 12.7 12.8 12.9 12.10 12.11 12.12 12.13 Reacciones de sustitución electrofílica aromática representativas del benceno 484 Principios del mecanismo de la sustitución electrofílica aromática 484 Nitración del benceno 487 Sulfonación del benceno 488 Halogenación del benceno 490 Alquilación de Friedel-Crafts del benceno 491 Acilación de Friedel-Crafts del benceno 493 Síntesis de alquilbencenos por acilación-reducción 495 Velocidad y regioselectividad en la sustitución electrofílica aromática 497 Velocidad y regioselectividad en la nitración del tolueno 498 Velocidad y regioselectividad en la nitración del (Trifluorometil) benceno 501 Efectos de los sustituyentes en la sustitución electrofílica aromática: sustituyentes activadores Efectos de los sustituyentes en la sustitución electrofílica aromática: sustituyentes fuertemente desactivadores 506 12.14 Efectos de los sustituyentes en la sustitución electrofílica aromática: halógenos 509 12.15 Efectos de varios sustituyentes 510 www.FreeLibros.com 482 503 CONTENIDO 12.16 12.17 12.18 12.19 Síntesis regioselectiva de compuestos aromáticos disustituidos Sustitución en el naftaleno 515 Sustitución en compuestos heterocíclicos aromáticos 515 RESUMEN 517 PROBLEMAS 512 520 CAPÍTULO 13 ESPECTROSCOPIA 528 13.1 13.2 13.3 13.4 13.5 Principios de espectroscopia molecular: radiación electromagnética 530 Principios de espectroscopia molecular: estados de energía cuantizados 531 Introducción a la espectroscopia de RMN de 1H 531 Protección nuclear y desplazamientos químicos de 1H 535 Efectos de la estructura molecular en los desplazamientos químicos de 1H 536 13.6 13.7 13.8 13.9 13.10 13.11 13.12 Interpretación de los espectros de RMN de 1H 543 Desdoblamiento espín-espín en la espectroscopia de RMN de 1H Patrones de desdoblamiento: el grupo etilo 548 Patrones de desdoblamiento: el grupo isopropilo 549 Patrones de desdoblamiento: pares de dobletes 550 Patrones complejos de desdoblamiento 552 Espectros de RMN de 1H de alcoholes 553 13.13 13.14 13.15 13.16 13.17 13.18 13.19 13.20 RMN y conformaciones 554 Espectroscopia de RMN de 13C 555 Desplazamientos químicos de 13C 557 RMN de 13C e intensidades de los picos 559 Acoplamiento 13CO1H 560 Uso de dept para contar los hidrógenos unidos a RMN 2D: cosy y hetcor 561 Espectroscopia de infrarrojo 564 Corrientes anulares: aromaticidad y antiaromaticidad Imagen por resonancia magnética (IRM) Espectros por miles 542 545 554 13 C 561 565 13.21 Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-VIS) 570 13.22 Espectrometría de masas 572 13.23 La fórmula molecular como una clave para la estructura 576 Cromatografía de gases, CG/EM y EM/EM 577 13.24 RESUMEN 579 PROBLEMAS 582 CAPÍTULO 14 COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS 588 14.1 14.2 14.3 14.4 14.5 14.6 14.7 14.8 14.9 14.10 14.11 14.12 14.13 14.14 Nomenclatura organometálica 590 Enlaces carbono-metal en compuestos organometálicos 590 Preparación de compuestos de organolitio 592 Preparación de compuestos de organomagnesio: reactivos de Grignard 593 Compuestos de organolitio y organomagnesio como bases de Brønsted 594 Síntesis de alcoholes usando reactivos de Grignard 596 Síntesis de alcoholes usando reactivos de organolitio 598 Síntesis de alcoholes acetilénicos 599 Análisis retrosintético 600 Preparación de alcoholes terciarios a partir de ésteres y reactivos de Grignard Síntesis de alcanos usando reactivos de organocobre 604 Un reactivo organozinc para la síntesis de ciclopropano 606 Carbenos y carbenoides 608 Compuestos organometálicos de metales de transición 610 14.15 14.16 14.17 14.18 Hidrogenación catalítica homogénea 613 Metátesis de olefinas 616 Catálisis de Ziegler-Natta para la polimerización de alquenos RESUMEN 622 Un compuesto organometálico de origen natural: la coenzima B12 PROBLEMAS 603 612 619 625 www.FreeLibros.com xv xvi CONTENIDO CAPÍTULO 15 ALCOHOLES, DIOLES Y TIOLES 632 15.1 15.2 15.3 15.4 15.5 15.6 15.7 15.8 15.9 15.10 Fuentes de alcoholes 634 Preparación de alcoholes por reducción de aldehídos y cetonas 635 Preparación de alcoholes por reducción de ácidos carboxílicos y ésteres Preparación de alcoholes a partir de epóxidos 642 Preparación de dioles 643 Reacciones de alcoholes: una revisión y una vista preliminar 645 Conversión de alcoholes en éteres 645 Esterificación 648 Ésteres de ácidos inorgánicos 650 Oxidación de alcoholes 651 15.11 15.12 15.13 15.14 15.15 Oxidación biológica de alcoholes 655 Ruptura oxidativa de dioles vecinales 657 Tioles 658 Análisis espectroscópico de alcoholes y tioles RESUMEN 662 Factores económicos y ambientales en la síntesis orgánica PROBLEMAS 641 654 660 666 CAPÍTULO 16 ÉTERES, EPÓXIDOS Y SULFUROS 674 16.1 16.2 16.3 16.4 Nomenclatura de los éteres, epóxidos y sulfuros Estructura y enlace en éteres y epóxidos 677 Propiedades físicas de los éteres 677 Éteres corona 679 16.5 16.6 16.7 16.8 16.9 16.10 16.11 16.12 16.13 16.14 16.15 16.16 16.17 16.18 16.19 Preparación de éteres 682 Síntesis de Williamson para éteres 682 Reacciones de éteres: repaso y perspectiva 684 Ruptura de éteres catalizada por ácidos 685 Preparación de epóxidos: repaso y perspectiva 686 Conversión de halohidrinas vecinales en epóxidos 687 Reacciones de epóxidos: repaso y perspectiva 689 Apertura nucleofílica del anillo de epóxidos 690 Apertura del anillo de epóxidos catalizada por ácidos 692 Epóxidos en procesos biológicos 695 Preparación de sulfuros 695 Oxidación de sulfuros: sulfóxidos y sulfonas 696 Alquilación de sulfuros: sales de sulfonio 697 Análisis espectroscópico de éteres, epóxidos y sulfuros 698 RESUMEN 701 Antibióticos poliéteres PROBLEMAS 675 681 705 CAPÍTULO 17 ALDEHÍDOS Y CETONAS: ADICIÓN NUCLEOFÍLICA AL GRUPO CARBONILO 17.1 17.2 17.3 17.4 17.5 17.6 17.7 17.8 17.9 17.10 Nomenclatura 713 Estructura y enlace: el grupo carbonilo 716 Propiedades físicas 718 Fuentes de aldehídos y cetonas 719 Reacciones de aldehídos y cetonas: repaso y perspectiva 722 Principios de la adición nucleofílica: hidratación de aldehídos y cetonas 723 Formación de cianohidrinas 727 Formación de acetales 731 Acetales como grupos protectores 734 Reacción con aminas primarias: iminas 735 17.11 17.12 17.13 17.14 Reacción con aminas secundarias: enaminas 740 La reacción de Wittig 741 Planeación de la síntesis de un alqueno mediante la reacción de Wittig Adición estereoselectiva a grupos carbonilo 745 Las iminas en la química biológica 738 www.FreeLibros.com 743 712 CONTENIDO 17.15 17.16 17.17 17.18 Oxidación de aldehídos 747 Oxidación de Baeyer-Villiger de cetonas 747 Análisis espectroscópico de aldehídos y cetonas RESUMEN 752 PROBLEMAS 750 756 CAPÍTULO 18 ENOLES Y ENOLATOS 18.1 18.2 18.3 18.4 18.5 18.6 18.7 18.8 18.9 18.10 764 El hidrógeno y su pKa 766 La condensación aldólica 769 Condensaciones aldólicas mixtas 774 Alquilación de iones enolato 775 Enolización y contenido de enol 776 Estabilización de enoles 779 Halogenación de aldehídos y cetonas 781 Mecanismo de halogenación de aldehídos y cetonas 782 La reacción del haloformo 783 Algunas consecuencias químicas y estereoquímicas de la enolización La reacción del haloformo y la biosíntesis de trihalometanos 18.11 18.12 18.13 18.14 18.15 786 787 Efectos de la conjugación en aldehídos y cetonas ,-insaturados 788 Adición conjugada a compuestos carbonílicos ,-insaturados 789 Adición de carboniones a cetonas ,-insaturados: la reacción de Michael 792 Adición conjugada de reactivos de organocobre a compuestos carbonílicos ,-insaturados RESUMEN 793 PROBLEMAS 792 796 CAPÍTULO 19 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS 19.1 19.2 19.3 19.4 19.5 19.6 19.7 19.8 19.9 19.10 19.11 19.12 19.13 19.14 19.15 19.16 19.17 19.18 19.19 804 Nomenclatura de los ácidos carboxílicos 806 Estructura y enlace 807 Propiedades físicas 808 Acidez de los ácidos carboxílicos 809 Sales de los ácidos carboxílicos 811 Sustituyentes y fuerza ácida 814 Ionización de los ácidos benzoicos sustituidos 816 Ácidos dicarboxílicos 817 El ácido carbónico 817 Fuentes de ácidos carboxílicos 818 Síntesis de ácidos carboxílicos por carboxilación de reactivos de Grignard 820 Síntesis de ácidos carboxílicos por preparación e hidrólisis de nitrilos 821 Reacciones de los ácidos carboxílicos: repaso y perspectiva 823 Mecanismo de la esterificación catalizada por ácidos 824 Formación intramolecular de ésteres: lactonas 827 Halogenación de los ácidos carboxílicos: la reacción de Hell-Volhard-Zelinsky Descarboxilación del ácido malónico y compuestos relacionados 830 Análisis espectroscópico de los ácidos carboxílicos 833 RESUMEN 834 PROBLEMAS 829 837 CAPÍTULO 20 DERIVADOS DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS: SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA EN EL ACILO 20.1 20.2 20.3 20.4 20.5 20.6 20.7 20.8 20.9 20.10 20.11 20.12 Nomenclatura de los derivados de los ácidos carboxílicos 844 Estructura y reactividad de los derivados de los ácidos carboxílicos 846 Mecanismo general de la sustitución nucleofílica en el acilo 849 Sustitución nucleofílica en el acilo de los cloruros de acilo 850 Sustitución nucleofílica en el acilo de los anhídridos de ácidos carboxílicos Fuentes de ésteres 856 Propiedades físicas de los ésteres 857 Reacciones de los ésteres: repaso y perspectiva 859 Hidrólisis de ésteres catalizada por ácidos 859 Hidrolisis de ésteres en bases: saponificación 863 Reacciones de ésteres con amoniaco y aminas 867 Tioésteres 867 853 www.FreeLibros.com 842 xvii xviii CONTENIDO 20.13 Amidas 869 20.14 Lactamas 873 20.15 Hidrólisis de las amidas 874 Polímeros de condensación: poliamidas y poliésteres 20.16 20.17 20.18 20.19 20.20 878 Preparación de nitrilos 878 Hidrólisis de nitrilos 880 Adición de reactivos de Grignard a nitrilos 881 Análisis espectroscópico de los derivados de los ácidos carboxílicos RESUMEN 884 PROBLEMAS 883 888 CAPÍTULO 21 ENOLATOS DE ÉSTER 21.1 21.2 21.3 21.4 21.5 21.6 21.7 21.8 21.9 21.10 21.11 894 Hidrógenos de ésteres y sus pKa 895 La condensación de Claisen 897 Condensación de Claisen intramolecular: la reacción de Dieckmann 900 Condensaciones mixtas de Claisen 901 Acilación de cetonas con ésteres 902 Síntesis de cetonas a través de -cetoésteres 903 La síntesis con ésteres cetoacéticos 904 La síntesis con ésteres malónicos 907 Adiciones de Michael de aniones estabilizados 910 Reacciones de enolatos de éster generados con diisopropilamida de litio (LDA) RESUMEN 912 PROBLEMAS 911 915 CAPÍTULO 22 AMINAS 920 22.1 22.2 22.3 22.4 Nomenclatura de las aminas 922 Estructura y enlaces 924 Propiedades físicas 926 Basicidad de las aminas 926 22.5 22.6 22.7 22.8 22.9 22.10 22.11 22.12 22.13 22.14 22.15 22.16 22.17 22.18 Sales de tetraalquilamonio como catalizadores de transferencia de fases Reacciones de obtención de aminas: repaso y perspectiva 935 Preparación de aminas por alquilación del amoniaco 937 Síntesis de Gabriel de alquilaminas primarias 938 Preparación de aminas por reducción 939 Aminación reductora 942 Reacciones de las aminas: repaso y perspectiva 943 Reacción de las aminas con halogenuros de alquilo 945 La eliminación de Hofmann 945 Sustitución electrofílica aromática en arilaminas 947 Nitrosación de alquilaminas 950 Nitrosación de arilaminas 952 Transformaciones sintéticas de las sales de arildiazonio 953 Acoplamiento azoico 957 Las aminas como productos naturales De los colorantes a las sulfas 932 958 22.19 Análisis espectroscópico de las aminas 22.20 RESUMEN 962 PROBLEMAS 934 959 969 CAPÍTULO 23 HALOGENUROS DE ARILO 23.1 23.2 23.3 23.4 23.5 23.6 Enlace en los halogenuros de arilo 979 Fuentes de halogenuros de arilo 980 Propiedades físicas de los halogenuros de arilo 980 Reacciones de los halogenuros de arilo: repaso y perspectiva 982 Sustitución nucleofílica en halogenuros de arilo nitrosustituidos 983 El mecanismo de adición-eliminación en la sustitución nucleofílica aromática www.FreeLibros.com 978 985 CONTENIDO 23.7 23.8 23.9 23.10 23.11 Reacciones relacionadas con la sustitución nucleofílica aromática 988 El mecanismo de eliminación-adición en la sustitución nucleofílica aromática: el bencino Reacciones de Diels-Alder del bencino 994 M-Bencino y p-bencino 994 RESUMEN 996 PROBLEMAS 997 989 CAPÍTULO 24 FENOLES 1004 24.1 24.2 24.3 24.4 24.5 24.6 24.7 24.8 24.9 24.10 24.11 Nomenclatura 1005 Estructura y enlace 1006 Propiedades físicas 1007 Acidez de los fenoles 1009 Efecto de los sustituyentes en la acidez de los fenoles 1010 Fuentes de los fenoles 1011 Fenoles de origen natural 1013 Reacciones de los fenoles: sustitución electrofílica aromática 1014 Acilación de los fenoles 1017 Carboxilación de los fenoles: la aspirina y la reacción de Kolbe-Schmitt Preparación de los éteres de arilo 1020 24.12 24.13 24.14 24.15 24.16 Ruptura de los éteres de arilo por halogenuros de hidrógeno Rearreglo de Claisen de éteres alil arílicos 1023 Oxidación de los fenoles: quinonas 1024 Análisis espectroscópico de los fenoles 1026 RESUMEN 1027 El agente naranja y la dioxina PROBLEMAS 1018 1022 1022 1030 CAPÍTULO 25 CARBOHIDRATOS 1038 25.1 25.2 25.3 25.4 25.5 25.6 25.7 25.8 25.9 25.10 25.11 25.12 25.13 25.14 25.15 Clasificación de los carbohidratos 1040 Proyecciones de Fischer y notación D–L 1040 Las aldotetrosas 1042 Aldopentosas y aldohexosas 1043 Mnemotecnia para las configuraciones de los carbohidratos 1045 Formas cíclicas de los carbohidratos: formas de furanosa 1045 Formas cíclicas de los carbohidratos: formas de piranosa 1049 Mutarrotación 1052 Cetosas 1053 Desoxiazúcares 1054 Aminoazúcares 1055 Carbohidratos de cadena ramificada 1056 Glicósidos 1056 Disacáridos 1059 Polisacáridos 1060 25.16 25.17 25.18 25.19 25.20 25.21 25.22 25.23 Determinación de la estructura de los carbohidratos 1063 Reducción de los carbohidratos 1063 Oxidación de los carbohidratos 1064 Formación de cianhidrinas y extensión de la cadena 1067 Epimerización, isomerización y ruptura retro-aldólica 1068 Acilación y alquilación de grupos hidroxilo en los carbohidratos Oxidación de carbohidratos con ácido peryódico 1071 RESUMEN 1072 ¡Qué dulce! PROBLEMAS 1061 1070 1076 CAPÍTULO 26 LÍPIDOS 26.1 26.2 26.3 1080 Acetilcoenzima A 1082 Grasas, aceites y ácidos grasos 1083 Biosíntesis de ácidos grasos 1087 www.FreeLibros.com xix xx CONTENIDO 26.4 26.5 26.6 Fosfolípidos 1089 Ceras 1091 Prostaglandinas 1092 26.7 26.8 26.9 26.10 26.11 Terpenos: la regla del isopreno 1096 Pirofosfato de isopentenilo: la unidad biológica de isopreno 1099 Formación de enlaces carbono-carbono en la biosíntesis de terpenos La ruta desde el acetato hasta el pirofosfato de isopentenilo 1103 Esteroides: colesterol 1105 Fármacos antiinflamatorios no esteroidales (AINE) e inhibidores de COX-2 ¿Colesterol bueno? ¿Colesterol malo? ¿Cuál es la diferencia? 26.12 26.13 26.14 26.15 26.16 1095 1099 1108 Vitamina D 1108 Ácidos biliares 1109 Corticosteroides 1110 Hormonas sexuales 1110 Carotenoides 1111 Esteroides anabólicos 1112 Azafrán a partir de carotenos 26.17 RESUMEN 1114 PROBLEMAS 1116 1113 CAPÍTULO 27 AMINOÁCIDOS, PÉPTIDOS Y PROTEÍNAS 1122 27.1 27.2 27.3 27.4 Clasificación de los aminoácidos 1124 Estereoquímica de los aminoácidos 1130 Comportamiento ácido-base de los aminoácidos Síntesis de aminoácidos 1134 27.5 27.6 27.7 27.8 27.9 27.10 27.11 27.12 27.13 27.14 27.15 27.16 27.17 27.18 27.19 27.20 27.21 27.22 Reacciones de los aminoácidos 1137 Algunas reacciones bioquímicas de los aminoácidos 1138 Péptidos 1144 Introducción a la determinación de la estructura de los péptidos 1148 Análisis de los aminoácidos 1148 Hidrólisis parcial de los péptidos 1149 Análisis de grupos terminales 1149 Insulina 1151 La degradación de Edman y la secuenciación automatizada de los péptidos La estrategia de la síntesis de péptidos 1154 Protección del grupo amino 1155 Protección del grupo carboxilo 1158 Formación del enlace peptídico 1158 Síntesis de péptidos en fase sólida: el método de Merrifield 1160 Estructuras secundarias de péptidos y proteínas 1163 Estructura terciaria de polipéptidos y proteínas 1165 Coenzimas 1168 Estructura cuaternaria de las proteínas: hemoglobina 1170 Electroforesis 1132 1135 ¡Oh, NO! ¡Es inorgánico! 27.23 RESUMEN 1172 PROBLEMAS 1174 1152 1171 CAPÍTULO 28 NUCLEÓSIDOS, NUCLEÓTIDOS Y ÁCIDOS NUCLEICOS 28.1 28.2 28.3 28.4 28.5 28.6 28.7 28.8 Pirimidinas y purinas 1180 Nucleósidos 1183 Nucleótidos 1185 Bioenergética 1186 El ATP y la bioenergética 1187 Fosfodiésteres, oligonucleótidos y polinucleótidos 1188 Ácidos nucleicos 1190 Estructura secundaria del ADN: la doble hélice 1191 "No ha escapado a nuestro conocimiento . . . " 28.9 1192 www.FreeLibros.com Estructura terciaria del ADN: superhélices 1194 1178 CONTENIDO 28.10 Replicación del ADN 1196 28.11 Ácidos ribonucleicos 1196 28.12 Biosíntesis de proteínas 1201 El mundo de ARN 28.13 28.14 28.15 28.16 28.17 1202 SIDA 1202 Secuenciación del ADN 1203 El proyecto del genoma humano 1206 Perfil de ADN y la reacción en cadena de la polimerasa RESUMEN 1209 PROBLEMAS 1206 1212 CAPÍTULO 29 POLÍMEROS SINTÉTICOS 29.1 29.2 29.3 29.4 29.5 29.6 29.7 29.8 29.9 29.10 29.11 29.12 29.13 29.14 29.15 29.16 1216 Antecedentes 1217 Nomenclatura de los polímeros 1218 Clasificación de los polímeros: tipo de reacción 1219 Clasificación de los polímeros: crecimiento en cadena y crecimiento por pasos Clasificación de los polímeros: estructura 1222 Clasificación de los polímeros: propiedades 1225 Polímeros de adición: repaso y perspectiva 1226 Ramificación de cadenas en la polimerización por radicales libres 1228 Polimerización aniónica: polímeros vivos 1231 Polimerización catiónica 1233 Poliamidas 1234 Poliésteres 1236 Policarbonatos 1237 Poliuretanos 1237 Copolímeros 1238 RESUMEN 1240 PROBLEMAS 1221 1243 APÉNDICE 1 PROPIEDADES FÍSICAS A-1 APÉNDICE 2 RESPUESTAS A LOS PROBLEMAS EN EL TEXTO GLOSARIO G-1 CRÉDITOS C-1 ÍNDICE I-1 www.FreeLibros.com A-8 xxi LISTA DE PRESENTACIONES IMPORTANTES MECANISMOS 4.1 4.2 4.3 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 6.1 6.2 6.3 6.4 6.5 6.6 6.7 6.8 6.9 6.10 6.11 6.12 8.1 8.2 8.3 Formación de cloruro de ter-butilo a partir de alcohol ter-butílico y cloruro de hidrógeno 157 Formación de 1-bromoheptano a partir de 1-heptanol y bromuro de hidrógeno 167 Cloración de metano por radicales libres 175 Mecanismo E1 de deshidratación del alcohol ter-butílico, catalizada por ácidos 210 Rearreglo de carbocationes en la deshidratación del 3,3-dimetil-2-butanol 212 Migración de hidruro en la deshidratación del 1-butanol 214 Eliminación E2 de un halogenuro de alquilo 218 El mecanismo E1 para la deshidrohalogenación del 2-bromo-2-metilbutano en etanol 222 12.1 12.2 12.3 12.4 12.5 Nitración del benceno 488 Sulfonación del benceno 489 Bromación del benceno 490 Alquilación de Friedel-Crafts 492 Acilación de Friedel-Crafts 495 14.1 Formación de un dialquilcuprato de litio (reactivo de Gilman) 605 Semejanzas entre los mecanismos de reacción de un alqueno con yoduro de yodometilzinc y un peroxiácido 608 Formación de dibromocarbeno a partir de tribromometano 609 Hidrogenación homogénea del propeno en presencia del catalizador de Wilkinson 614 Metátesis cruzada de olefinas 618 Polimerización de etileno en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta 621 14.2 14.3 14.4 El mecanismo SN2 de la sustitución nucleofílica 336 El mecanismo SN1 de la sustitución nucleofílica 345 Rearreglo de los carbocationes en la hidrólisis SN1 del 2-bromo-3-metilbutano 349 16.4 Reducción de un alquino con sodio-amoniaco Conversión de un enol en una cetona 387 10.1 10.2 10.3 Hidrólisis de un halogenuro alílico 404 Cloración alílica del propeno 407 Adición de cloruro de hidrógeno al 1,3-ciclopentadieno 415 Interacciones orbitales en la reacción de DielsAlder 424 xxii La reducción de Birch 448 Polimerización del estireno por radicales libres 458 Hidrogenación de alquenos 239 Adición electrofílica de un halogenuro de hidrógeno a un alqueno 241 Adición, por radicales libres, de bromuro de hidrógeno a 1-buteno 249 Adición de ácido sulfúrico al propeno 251 Hidratación del 2-metilpropeno catalizada por ácido 253 Hidroboración del 1-metilciclopenteno 260 Oxidación de un organoborano 261 Adición electrofílica de bromo al etileno 264 Formación de una bromohidrina 265 Epoxidación de un alqueno 268 Dimerización del 2-metilpropeno catalizada por ácidos 273 Polimerización del etileno por radicales libres 274 9.1 9.2 10.4 11.1 11.2 14.5 14.6 15.1 15.2 15.3 15.4 16.1 16.2 16.3 17.1 17.2 383 17.3 17.4 17.5 17.6 17.7 17.8 Reducción de un aldehído o cetona con borohidruro de sodio 640 Formación de éter dietílico a partir de alcohol etílico, catalizada por ácidos 647 Oxidación del 2-propanol con ácido crómico 653 Oxidación del etanol por NAD+ 656 Ruptura de éteres por halogenuros de hidrógeno 686 Apertura nucleofílica del anillo de un epóxido 691 Apertura del anillo de óxido de etileno, catalizada por ácidos 693 Sustitución nucleofílica de trifosfato de adenosina (ATP) por metionina 698 Hidratación de un aldehído o una cetona en solución básica 726 Hidratación de un aldehído o una cetona en solución ácida 728 Formación de cianohidrinas 729 Formación del acetal a partir de benzaldehído y etanol 732 Formación de la imina a partir de benzaldehído y metilamina 736 Formación de la enamina a partir de ciclopentanona y pirrolidina 741 La reacción de Wittig 743 Rearreglo de Baeyer-Villiger de una cetona 749 www.FreeLibros.com LISTA DE PRESENTACIONES IMPORTANTES Adición aldólica de butanal 770 Deshidratación en una condensación aldólica catalizada por bases 773 Enolización de un aldehído o una cetona en solución acuosa, catalizada por bases 777 Enolización de un aldehído o una cetona en solución acuosa, catalizada por ácidos 778 Bromación de acetona catalizada por ácidos 783 Bromación de la acetona, en solución básica 784 Reacción del haloformo para la acetona 785 Comparación de adiciones 1,2 y 1,4, en aldehídos y cetonas ,.insaturados 791 29.3 29.4 19.1 Esterificación de ácido benzoico con metanol, catalizada por ácidos 825 20.1 20.2 Hidrólisis de un cloruro de acilo 852 Catálisis ácida en la formación de un intermediario tetraédrico 855 1.6 1.7 1.8 20.3 Hidrólisis de ésteres catalizada por ácidos 20.4 Hidrólisis de ésteres en solución básica 20.5 Formación de amidas por la reacción de una amina secundaria con un éster etílico 868 2.3 20.6 Hidrólisis de las amidas en solución ácida 2.4 20.7 Hidrólisis de las amidas en solución básica 877 20.8 Hidrólisis de los nitrilos en solución básica 882 21.1 Condensación de Claisen del acetato de etilo 22.1 Reacciones de un ion alquildiazonio 23.1 Sustitución nucleofílica aromática del p-fluoronitrobenceno, por el mecanismo de adición-eliminación 986 Sustitución nucleofílica aromática del clorobenceno por el mecanismo de eliminación-adición (bencino) 991 18.1 18.2 18.3 18.4 18.5 18.6 18.7 18.8 23.2 861 866 875 895 951 26.2 27.1 27.2 27.3 27.4 27.5 29.1 29.2 Biosíntesis de un grupo butanoílo a partir de bloques estructurales de acetilo y malonilo 1089 Biosíntesis del colesterol a partir del escualeno 1107 Descarboxilación de un aminoácido mediada por 5-fosfato de piridoxal 1123 Transaminación: biosíntesis de L-alanina a partir de ácido L-glutámico y ácido pirúvico 1143 La degradación de Edman 1153 Formación del enlace amida entre un ácido carboxílico y una amina, usando N,N-diciclohexilcarbodiimida 1159 Hidrólisis catalizada por carboxipeptidasa 1169 Ramificación transferencia Ramificación transferencia en el polietileno causada por intramolecular de hidrógeno 1229 en el polietileno causada por intermolecular de hidrógeno 1230 Polimerización aniónica del estireno 1231 Polimerización catiónica de 2-metilpropano 1234 TABLAS 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 2.1 2.2 2.5 2.6 2.7 3.1 3.2 4.1 26.1 xxiii 4.2 4.3 4.4 Configuraciones electrónicas de los primeros doce elementos de la tabla periódica 11 Fórmulas de Lewis para el metano, el amoniaco, el agua y el fluoruro de hidrógeno 15 Valores seleccionados de la escala de electronegatividad de Pauling 18 Momentos dipolares de enlace seleccionados 19 Un enfoque sistemático para escribir estructuras de Lewis 21 Introducción a las reglas de resonancia 28 RPECV y geometría molecular 31 Constantes de disociación (pKa) de los ácidos 39 El número de isómeros constitucionales de alcanos con fórmulas moleculares particulares 73 Nombres de la IUPAC de alcanos no ramificados 74 Calores de combustión (H) de alcanos representativos 87 Número de oxidación del carbono en compuestos de un carbono 90 Números de oxidación en compuestos con más de un carbono 91 Resumen de la nomenclatura de la IUPAC de los alcanos y los cicloalcanos 98 Resumen de la nomenclatura de la IUPAC de grupos alquilo 99 Calores de combustión (H) de los cicloalcanos 115 Calores de combustión de dimetilciclohexanos isoméricos 129 Grupos funcionales en algunas clases importantes de compuestos orgánicos 146 Punto de ebullición de algunos halogenuros de alquilo y alcoholes 152 Energías de disociación de enlace de algunos compuestos representativos 173 Conversiones de alcoholes y de alcanos en halogenuros de alquilo 183 5.1 5.2 Reglas de prioridad de Cahn-Ingold-Prelog 199 Preparación de alquenos por reacciones de eliminación de alcoholes y halogenuros de alquilo 226 6.1 6.2 Calores de hidrogenación de algunos alquenos Velocidades relativas de la hidratación de algunos alquenos representativos catalizada por ácidos 253 Velocidades de reacción relativas de algunos alquenos representativos con bromo 264 6.3 www.FreeLibros.com 238 xxiv 6.4 6.5 6.6 7.1 7.2 LISTA DE PRESENTACIONES IMPORTANTES Velocidades relativas de epoxidación de algunos alquenos representativos con ácido peroxiacético 268 Algunos compuestos con enlaces dobles carbonocarbono usados para preparar polímeros 275 Reacciones de adición de los alquenos 279 Configuración absoluta de acuerdo con el sistema de notación de Cahn-Ingold-Prelog 297 Clasificación de los isómeros 320 13.2 13.3 13.4 13.5 14.1 14.2 8.1 8.2 8.3 8.4 8.5 8.6 8.7 8.8 8.9 9.1 9.2 9.3 9.4 Transformaciones de grupo funcional representativas por reacciones de sustitución nucleofílica de halogenuros de alquilo 333 Reactividad de algunos bromuros de alquilo hacia la sustitución por el mecanismo SN2 339 Efecto de la ramificación de la cadena sobre la reactividad de los bromuros de alquilo primarios hacia la sustitución bajo condiciones SN2 341 Carácter nucleofílico de algunos nucleófilos comunes 342 Reactividad de algunos bromuros de alquilo hacia la sustitución por el mecanismo SN1 346 Velocidad relativa de solvólisis SN1 del cloruro de ter-butilo como una función de la polaridad del disolvente 351 Velocidad relativa del desplazamiento SN2 del 1-bromobutano por azida en varios disolventes 352 Capacidades relativas aproximadas de grupo saliente 356 Comparación de los mecanismos SN1 y SN2 de sustitución nucleofílica en halogenuros de alquilo 360 Caracterísiticas estructurales del etano, etileno y acetileno 373 Preparación de alquinos 390 Conversión de alquinos a alquenos y alcanos 391 Adición electrófila a alquinos 392 14.3 14.4 14.5 15.1 15.2 15.3 15.4 15.5 16.1 16.2 16.3 17.1 17.2 17.3 17.4 11.1 11.2 Nombres de algunos derivados del benceno encontrados con frecuencia 442 Reacciones que implican las cadenas laterales de alquilo y alquenilo en arenos y derivados de arenos 475 17.5 18.1 18.2 12.1 12.2 12.3 12.4 13.1 Reacciones de sustitución electrofílica representativas del benceno 485 Clasificación de los sustituyentes para de sustitución electrofílica aromática Reacciones de sustitución electrofílica representativas 518 Limitaciones en las reacciones de Friedel-Crafts 519 Desplazamientos químicos aproximados de protones 538 aromática las reacciones 504 aromática 19.1 19.2 19.3 19.4 19.5 Patrones de desdoblamiento de multipletes comunes 549 Desplazamientos químicos de carbonos representativos 557 Frecuencias de absorción de infrarrojo de algunas unidades estructurales comunes 567 Absorción máxima de algunos alquenos y polienos representativos 572 Acidez aproximada de algunos hidrocarburos y compuestos de referencia 595 Reacciones de los reactivos de Grignard con aldehídos y cetonas 598 Reactividad relativa hacia los alquenos 610 Preparación de reactivos organometálicos usados en síntesis 622 Reacciones que forman enlaces carbono-carbono a partir de reactivos 613 Resumen de reacciones que producen alcoholes, estudiadas en capítulos anteriores 636 Resumen de reacciones de alcoholes, expuestas en capítulos anteriores 646 Preparación de alcoholes por reducción de grupos funcionales carbonílicos 663 Resumen de reacciones de alcoholes presentadas en este capítulo 664 Oxidación de alcoholes 665 Propiedades físicas del éter dietílico, el pentano y el 1-butanol 678 Preparación de éteres 702 Preparación de epóxidos 703 Resumen de reacciones descritas en capítulos anteriores, con los que se obtienen aldehídos y cetonas 720 Resumen de las reacciones de aldehídos y cetonas descritas en los capítulos anteriores 723 Constantes de equilibrio (Khidr) y velocidades relativas de hidratación de algunos aldehídos y cetonas 724 Reacción aldehídos y cetonas con derivados de amoniaco 737 Adición nucleofílica a aldehídos y cetonas 753 Valores de pKa de algunos aldehídos y cetonas 767 Reacciones de aldehídos y cetonas donde se forman enoles o enolatos intermediarios 794 Nombres sistemáticos y comunes de algunos ácidos carboxílicos 806 Efecto de los sustituyentes sobre la acidez de los ácidos 814 Acidez de algunos ácidos benzoicos sustituidos 816 Resumen de reacciones descritas en capítulos anteriores, en las que se obtienen ácidos 820 Resumen de reacciones de ácidos carboxílicos descritas en capítulos anteriores 823 www.FreeLibros.com LISTA DE PRESENTACIONES IMPORTANTES 20.1 20.6 Conversión de cloruros de acilo en otros derivados de ácidos carboxílicos 851 Conversión de anhídridos de ácido en otros derivados de ácido carboxílico 854 Preparación de ésteres 858 Reacciones de ésteres descritas en capítulos anteriores 859 Conversión de ésteres en otros derivados de ácidos carboxílicos 860 Preparación de nitrilos 880 21.1 Preparación de -cetoésteres 22.1 Basicidad de las aminas, de acuero con el valor de pKa de sus ácidos conjugados 928 Efecto de los sustituyentes para sobre la basicidad de la anilina 929 Métodos para formar enlaces carbono-nitrógeno descritos en capítulos anteriores 935 Reacciones de las aminas descritas en capítulos anteriores 944 Preparación de las aminas 963 Reacciones de aminas que se describen en este capítulo 965 Transformaciones útiles en síntesis, que implican iones arildiazonio 967 20.2 20.3 20.4 20.5 22.2 22.3 22.4 22.5 22.6 22.7 23.1 23.2 23.3 24.1 24.2 24.3 24.4 Energías de disociación del enlace carbono-hidrógeno y carbono-cloro de algunos compuestos 980 Resumen de reacciones de formación de halogenuros de arilo descritas en capítulos anteriores 981 Resumen de reacciones de halogenuros de arilo descritas en capítulos anteriores 982 Comparación de las propiedades físicas de un areno, un fenol y un halogenuro de arilo 1008 Acidez de algunos fenoles 1010 Síntesis industrial del fenol 1012 Reacciones de sustitución electrofílica aromática de los fenoles 1015 Algunas clases de monosacáridos 1040 Resumen de reacciones de los carbohidratos 26.1 26.2 Algunos ácidos grasos representativos Clasificación de los terpenos 1096 27.1 27.2 Los -aminoácidos esenciales 1125 Propiedades ácido-base de aminoácidos con cadenas laterales neutras 1133 Propiedades ácido-base de aminoácidos con cadenas laterales ionizables 1134 Interacciones covalentes y no covalentes entre cadenas laterales de aminoácidos en las proteínas 1167 27.4 28.1 28.3 28.4 29.1 29.2 Los principales nucleósidos de pirimídicos y púricos en el ARN y el ADN 1184 El código genético (codones de ARN mensajero) 1199 Distribución de ADN al aumentar el número de ciclos de PCR 1208 Reciclamiento de plásticos 1224 Resumen de polimerizaciones de alquenos descritas en capítulos anteriores 1227 ENSAYOS 914 25.1 25.2 27.3 28.2 xxv 1074 1085 Pirimidinas y purinas que se encuentran en el ADN o en el ARN 1182 INTRODUCCIÓN ¿De dónde vino el carbono? 6 CAPÍTULO 1 Mapas de potencial electrostático Aprendizaje por modelado 30 19 CAPÍTULO 2 El metano y la biosfera 68 Una breve historia de la nomenclatura orgánica sistemática 75 Termoquímica 89 CAPÍTULO 3 Mecánica molecular aplicada a los alcanos y los cicloalcanos 113 Entalpía, energía libre y constante de equilibrio 125 CAPÍTULO 4 De las energías de enlace a los calores de reacción 177 CAPÍTULO 5 Etileno 194 CAPÍTULO 6 Reglas, leyes, teorías y el método científico 246 Etileno y propeno: las sustancias químicas industriales más importantes 276 CAPÍTULO 7 Fármacos quirales 301 Quiralidad de ciclohexanos disustituidos 311 CAPÍTULO 8 Sustituciones nucleofílicas de halogenuros de alquilo, catalizadas por enzimas 344 CAPÍTULO 9 Antibióticos enodiinos de origen natural y de "diseño" 375 CAPÍTULO 10 Polímeros de dienos www.FreeLibros.com 418 xxvi LISTA DE PRESENTACIONES IMPORTANTES CAPÍTULO 11 CAPÍTULO 20 Benceno, sueños y pensamiento creativo 437 Cúmulos de carbono, fulerenos y nanotubos 445 Polímeros de condensación: poliamidas y poliésteres CAPÍTULO 22 CAPÍTULO 13 Corrientes anulares: aromaticidad y antiaromaticidad Imagen por resonancia magnética (IRM) 554 Espectros por miles 565 Cromatografía de gases, CG/EM y EM/EM 577 542 Las aminas como productos naturales De los colorantes a las sulfas 958 932 CAPÍTULO 24 El agente naranja y la dioxina 1022 CAPÍTULO 14 CAPÍTULO 25 Un compuesto organometálico de origen natural: la coenzima B12 612 ¡Qué dulce! CAPÍTULO 15 Fármacos antiinflamatorios no esteroidales (AINE) e inhibidores COX-2 1095 ¿Colesterol bueno? ¿Colesterol malo? ¿Cuál es la diferencia? 1108 Esteroides anabólicos 1112 Azafrán a partir de carotenos 1113 Factores económicos y ambientales en la síntesis orgánica 654 CAPÍTULO 16 Antibióticos poliéteres 681 CAPÍTULO 26 CAPÍTULO 27 CAPÍTULO 17 Las iminas en la química biológica 1061 738 Electroforesis 1135 ¡Oh, NO! ¡Es inorgánico! 1171 CAPÍTULO 18 CAPÍTULO 28 La reacción del haloformo y la biosíntesis de trihalometanos 787 "No ha escapado a nuestro conocimiento..." El mundo del ARN 1202 www.FreeLibros.com 1192 878 PREFACIO ¿POR QUÉ ES DISTINTO ESTE LIBRO? El mensaje central de la química es que las propiedades de una sustancia se deben a su estructura. Lo que es menos obvio, pero muy importante, es el corolario. Alguien con instrucción química puede observar la estructura de una sustancia e indicar muchas de sus propiedades. La química orgánica siempre ha sido, y continúa siendo, la rama de la química que mejor relaciona la estructura con las propiedades. Nuestro objetivo ha sido subrayar la relación entre estructura y propiedades, usando las herramientas mejor adaptadas para hacer esa conexión. Organización por grupo funcional Una herramienta es la organización. El demostrado método por grupos dirige la atención hacia las unidades estructurales dentro de una molécula que se identifican más estrechamente con sus propiedades. El texto se organiza de acuerdo con grupos funcionales, pero subraya los mecanismos, y anima a los estudiantes a que aprecien las semejanzas en los mecanismos entre distintos grupos funcionales. Visualización de la química orgánica Otra herramienta se relaciona con la presentación. Decidimos hacer resaltar el modelado molecular en la tercera edición. Los modelos moleculares y los programas informáticos que Un protón del OH de una molécula de etanol interacciona con el oxígeno de un segundo etanol elaboran sus propios modelos no sólo hacen más accesible la química orgánica para los alumnos que son "de aprendizaje visual", sino que enriquecen también la experiencia educativa de todos. AUDIENCIA Desde la primera hasta esta sexta edición, Química Orgánica se ha diseñado para satisfacer las necesidades de un curso de Química Orgánica de dos semestres, para el "tronco común" de licenciatura. Desde el principio, y en cada nueva edición, nos hemos basado en algunas nociones fundamentales. Entre ellas están temas importantes acerca de los alumnos a quienes va dirigida. ¿Es adecuado el tema para ellos con respecto a sus intereses, aspiraciones y experiencia? Tiene igual importancia la necesidad de presentar un panorama exacto del estado actual de la química orgánica. ¿Cómo sabemos que sabemos? ¿Qué hace importante conocer de química orgánica? ¿Dónde estamos ahora? ¿Hacia dónde nos dirigimos? CONSEJOS EXPERTOS NOS AYUDAN A SATISFACER SUS NECESIDADES Hoy, desarrollar un texto implica la participación de una gran cantidad de personas, ya que a los profesores de todo el país se les invita constantemente a compartir sus conocimientos y experiencia con nosotros, a través de repasos y de grupos de enfoque. Toda la retroalimentación que hemos recibido ha conformado esta edición, y el resultado es un capítulo nuevo, la reorganización del contenido existente, y un examen más δ+ δ- para formar un puente de hidrógeno entre las dos moléculas. Este oxígeno está disponible para formar un puente de hidrógeno con el protón del OH de una tercera molécula de etanol. Este protón del OH está disponible para formar un puente de hidrógeno con el oxígeno de una cuarta molécula de etanol. www.FreeLibros.com xxvii xxviii PREFACIO detallado de las áreas clave. Este texto ha estado evolucionando como resultado de la retroalimentación de profesores de química orgánica en las aulas. Nos han dicho una y otra vez que un contenido actual y acertado, una redacción clara con explicaciones concisas, ilustraciones de alta calidad y materiales dinámicos de presentación, son los factores más importantes, según ellos, en la evaluación de los textos. Hemos dejado que esos criterios guíen nuestra revisión del texto y nuestro desarrollo de recursos auxiliares. ¿QUÉ HAY DE NUEVO? Particularidades de la sexta edición Temas y organización Hay cambios clave que van desde ampliar el contenido existente hasta agregar nuevos temas y un nuevo capítulo. • ¡NUEVO! El capítulo 29, Polímeros sintéticos elabora lo presentado en los capítulos anteriores acerca de los polímeros, para satisfacer las necesidades de aquellos alumnos que requieren más que una introducción a la química de los polímeros. Una de las cosas que me gustan del texto del Dr. Carey es que se esfuerza por incorporar la química de los polímeros dentro del texto. Veo que este capítulo tiene un buen enfoque y una ampliación de esos componentes... Me sentiría bien al usar este capítulo tanto como uno sobre polímeros, pero también como una oportunidad de repasar la química de todo el curso. —Paul T. Buonora. Universidad del Estado de California, Long Beach química de ácidos-bases en los capítulos anteriores. La nueva organización presenta las reacciones de los enolatos antes de las de los enoles, y refleja mejor su importancia en síntesis orgánicas. • ¡NUEVO! Una sección nueva, "m- y p-bencino" se agregó al capítulo 23, para complementar el material que existía sobre el o-bencino. Esta nueva sección tiene ejemplos de la ciclización de Bergman. • También el repaso de los enlaces, de la química general, se ha ampliado en el capítulo 1. • Se ha integrado con más detalle en el texto el valor económico y la aplicación cotidiana de la química orgánica. Pedagogía • ¡NUEVO! Se ha agregado una lista de tablas y mecanismos a los preliminares (páginas xxii-xxvi) como referencia rápida de esos importantes auxiliares de aprendizaje en cada capítulo. • ¡NUEVO! Cada capítulo comienza con una presentación, en dos páginas, de las "atracciones venideras", donde se presenta una lista de los títulos de la sección y de los mecanismos de reacción, junto con sus números de página correspondientes. CAPÍTULO 10.15 ANÁLISIS DE ORBITALES MOLECULARES DE LA REACCIÓN DE DIELS-ALDER . . . . 423 10.16 RESUMEN . . . . 425 PROBLEMAS . . . . 427 Mecanismos Conjugación en alcadienos y sistemas alílicos 10.1 Hidrólisis de un halogenuro alílico. 404 10.2 Cloración alílica del propeno . . . . 407 10.3 Adición de cloruro de hidrógeno al 1,3-ciclopentadieno . . . . 415 10.4 Interacciones orbitales en la reacción de Diels-Alder . . . . 424 Esbozo del capítulo 10.1 EL GRUPO ALILO . . . . 400 10.2 CARBOCATIONES ALÍLICOS . . . . 400 10.3 REACCIONES SN1 DE HALOGENUROS ALÍLICOS . . . . 402 10.4 RADICALES LIBRES ALÍLICOS . . . . 405 10.5 HALOGENACIÓN ALÍLICA . . . . 406 10.6 CLASES DE DIENOS . . . . 408 10.7 ESTABILIDADES RELATIVAS DE LOS DIENOS . . . . 409 10.8 ENLACES EN DIENOS CONJUGADOS . . . . 410 10.9 ENLACES EN ALENOS . . . . 412 10.10 PREPARACIÓN DE DIENOS. . . . . 413 10.11 N o todas las propiedades de los alquenos se revelan enfocándose en forma exclusiva en el comportamiento del grupo funcional del enlace doble. Un enlace doble puede afectar las propiedades de una segunda unidad funcional a la que está unido en forma directa. Por ejemplo, puede ser un sustituyente en un carbono con carga positiva, en un carbocatión alílico, o en un carbono que lleva un electrón no apareado, en un radical libre alílico, o puede ser un sustituyente en un segundo enlace doble, en un dieno conjugado. C C C C C C C C C C ADICIÓN DE HALOGENUROS DE HIDRÓGENO A DIENOS CONJUGADOS . . . . 414 10.12 ADICIÓN DE HALÓGENOS A DIENOS . . . . 417 ■ Polímeros de dienos . . . . 418 10.13 LA REACCIÓN DE DIELS-ALDER. . . . . 418 10.14 LOS ORBITALES MOLECULARES DEL ETILENO Y DEL 1,3-BUTADIENO . . . . 422 Carbocatión alílico Radical libre alílico Dieno conjugado Conjugar es un verbo latino que significa "unir o poner yugo", y los carbocationes alílicos, los radicales libres alílicos y los dienos conjugados son todos ejemplos de sistemas conjugados. En este capítulo se verá cómo la conjugación permite que dos unidades funcionales dentro de una molécula exhiban una clase de reactividad que es cualitativamente diferente de la de cualquier unidad sola. 398 399 • ¡NUEVO! Se dio un formato único a los mecanismos de reacción para hacerlos más visibles. 404 CAPÍTULO DIEZ Conjugación en alcadienos y sistemas alílicos MECANISMO 10.1 Hidrólisis de un halogenuro alílico (3-Cloro-3-metil-1-buteno) Reacción total: Paso 1: (CH3)2CCHœCH2 W Cl H2O –±£ (CH3)2CCHœCH2 W OH 3-Cloro-3-metil-1-buteno Agua (CH3)2CœCHCH2OH 2-Metil-3-buten-2-ol 3-Metil-2-buten-1-ol El halogenuro de alquilo se ioniza para formar un carbocatión. Este paso es determinante de la velocidad: Cl lento Cl –±£ 3-Cloro-3-metil-1-buteno Ion cloruro Catión 1,1-dimetilalilo La carga positiva en el catión 1,1-dimetilalilo es compartida entre dos carbonos alílicos. ¢–£ Contribuyente principal Paso 2: Contribuyente menor El carbocatión (mostrado en su forma de resonancia más estable) reacciona con agua. El agua actúa como un nucleófilo y puede atacar ya sea al carbono terciario o al carbono primario. H H rápido O –±£ H H Agua www.FreeLibros.com Catión 1,1-dimetilalilo O Ion 1,1-dimetilaliloxonio H O rápido –±£ H • ¡NUEVO! Se ha modificado y ampliado la notación de flechas curvas, y se ha convertido en una sección por mérito propio en el capítulo 1. • ¡NUEVO! Debido a la gran aceptación del tratamiento más amplio de las reacciones ácidobase en el capítulo 1 de la quinta edición, este material y su carácter "orgánico" reciben todavía más atención en esta edición. • ¡NUEVO! La sección 5.17, "Efectos isotópicos y el mecanismo E2", es nueva en esta edición. • ¡NUEVO! Continuando el material de introducción en los capítulos 1 a 5, el capítulo 6 ahora incluye una sección titulada "Termodinámica de los equilibrios de adición-eliminación", que describe la interacción de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs en algunas reacciones orgánicas fundamentales. • ¡NUEVO! El capítulo 14: Compuestos organometálicos, se ha ampliado para contener secciones separadas sobre hidrogenación catalítica homogénea y metátesis de olefinas. • ¡NUEVO! El capítulo 18, Enoles y enolatos, se ha reorganizado para aprovechar el énfasis sobre la PREFACIO • ¡NUEVO! Se han agregado problemas a varios ensayos en el texto, para dar mayor importancia a estos elementos esenciales. Ibuprofeno Una desventaja mucho más seria de usar fármacos quirales como mezclas racémicas es ilustrada por la talidomida, empleada como sedante y fármaco contra las náuseas en Europa durante el periodo de 1959-1962. Las propiedades de la (R)-talidomida son las deseadas. Sin embargo, la (S)-talidomida tiene un espectro muy diferente de actividad biológica; además, se demostró que fue la causa, en más de 2 000 cua do se p epa e u á aco ue o, d se a su s tes s de modo que se obtenga sólo el enantiómero deseado. Un incentivo para desarrollar versiones enantioméricamente puras de los fármacos existentes consiste en que los nuevos métodos de producción que se requieren pueden hacerlos elegibles para quedar protegidos por patentes diferentes de las de los fármacos originales. Por tanto, la posición de monopolio temporal que las leyes de patentes ven como esencial para fomentar la innovación puede extenderse al transformar un fármaco quiral exitoso, pero racémico, en una versión enantioméricamente pura. PROBLEMA 7.11 Solución de problemas • Se da importancia a estrategias y destrezas de solución de problemas en todo el libro. Se refuerza la comprensión, en forma continua, con problemas que aparecen dentro de las secciones acerca de los temas. Para muchos problemas se presentan soluciones de muestra, incluyendo algunos ejemplos de soluciones manuscritas por el autor. 380 Tanto el naproxeno (antiinflamatorio) como el captopril (usado para el tratamiento de la hipertensión arterial) son fármacos sintéticos que se preparan y se venden como enantiómeros puros. Todos los centros de quiralidad (uno en el naproxeno y dos en el captopril) tienen la configuración S. Construya los modelos moleculares de ambos. CH3 xxix CAPÍTULO NUEVE Alquinos PROBLEMA 9.7 Dé las estructuras de tres dibromuros isoméricos que se podrían usar como materiales iniciales para la preparación de 3,3-dimetil-1-butino. CO2H O CHCO2H CCHCH2SH N CH3O 3,3-Dimetil-1-butino CH3 Eliminar H y Br de carbonos adyacentes dos veces Captopril Naproxeno y y Debido a que los dihalogenuros vecinales se preparan por adición de cloro o bromo a alquenos (sección 6.15), los alquenos, en especial los alquenos terminales, pueden servir como materias primas para la preparación de alquinos, como se muestra en el siguiente ejemplo: (CH3)2CHCH CH2 Br2 1. NaNH2, NH3 2. H2O (CH3)2CHCHCH2Br (CH3)2CHC CH Br • ¡NUEVO! Se han agregado problemas al final del capítulo. • ¡NUEVO! Tabla 1.5: Un método sistemático para escribir estructuras de Lewis, y la tabla 1.6: Introducción a las reglas de resonancia, se modificaron respecto a las tablas de la quinta edición, que tuvieron buena aceptación, para hacer que fueran todavía más útiles a los alumnos al avanzar de la química general a la orgánica. • Las tablas de resumen permiten al alumno un fácil acceso a un gran acopio de información, en un formato fácil de usar, y al mismo tiempo repasar información de capítulos anteriores. • Los resúmenes de final del capítulo resaltan y consolidan todos los conceptos y reacciones importantes dentro de un capítulo. 6.23 Resumen 277 1,2-Dibromo-3-metilbutano 3-Metil-1-buteno 3-Metil-1-butino (52%) PROBLEMA 9.8 Muestre, escribiendo una serie de ecuaciones apropiadas, cómo podría preparar propino a partir de cada uno de los siguientes compuestos como materias primas. Puede usar cualquier reactivo orgánico o inorgánico necesario. a) 2-Propanol d) 1,1-Dicloroetano b) 1-Propanol e) Alcohol etílico c) Bromuro de isopropilo SOLUCIÓN MUESTRA a) Debido a que se sabe que se puede convertir el propeno en propino por la secuencia de reacciones CH3CHœCH2 Propeno Br2 1. NaNH2, NH3 2. H2O CH3CHCH2Br W Br 1,2-Dibromopropano CH3CPCH Propino todo lo que resta para completar la descripción de la síntesis es mostrar la preparación de propeno a partir de 2-propanol. La deshidratación catalizada por ácido es adecuada. (CH3)2CHOH 2-Propanol H2SO4 calor CH3CHœCH2 Propeno Me gusta mucho este método, que muestra la resolución de un problema a mano y sobre papel . . . los ejemplos refuerzan la lógica y describen el método de resolver problemas que yo trato de inculcar en mis alumnos . . . Creo que es bueno que los alumnos vean cómo deberían organizar en un papel la información presentada y los conceptos que conocen para resolver los problemas. —John Barbaro, Universidad de Florida, Gainesville 6.23 RESUMEN Los alquenos son hidrocarburos insaturados y reaccionan con sustancias que se adicionan al enlace doble. Sección 6.1 Vea la tabla 6.6. Sección 6.2 La hidrogenación de alquenos es exotérmica. Los calores de hidrogenación pueden medirse y usarse para evaluar la estabilidad de varios tipos de enlaces dobles. La información es paralela a la obtenida de los calores de combustión. TABLA 6.6 Reacciones de adición de los alquenos Reacción (sección) y comentarios Hidrogenación catalítica (secciones 6.1-6.3) Los alquenos reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador de platino, paladio, rodio o níquel para formar el correspondiente alcano. Ecuación general y ejemplo específico R2C CR2 Alqueno Pt, Pd, Rh o Ni H2 R2CHCHR2 Hidrógeno Alcano H2 Pt Ciclododecano (100%) cis-Ciclododeceno Adición de halogenuros de hidrógeno (secciones 6.4-6.7) Un protón y un halógeno se adicionan al enlace doble de un alqueno para producir un halogenuro de alquilo. La adición procede de acuerdo con la regla de RCH CR2 HX RCH2 CR2 X Alqueno Halogenuro de hidrógeno Halogenuro de alquilo Aplicaciones en biología • Además de cuatro capítulos que describen las biomoléculas (capítulos 25 a 28) con regularidad en todo el texto, y en los ensayos, aparecen aplicaciones en biología. • El capítulo 28: Nucleósidos, nucleótidos y ácidos nucleicos hace patente el crecimiento explosivo de la base molecular de la genética. • Numerosos ensayos en todo el texto resaltan las aplicaciones de la química orgánica en la biología. www.FreeLibros.com xxx PREFACIO p g p p En la figura 28.7 se muestra un modelo molecular de un solo nucleosoma. PROBLEMA 28.11 ¿Cuántos nucleosomas, aproximadamente, hay en un gen con 10 000 pares de bases? Una sola hélice es una hebra, una doble hélice son dos hebras enrolladas. La estructura terciaria del ADN en un nucleosoma es una hélice enrollada. Las hélices enrolladas se conocen comúnmente como superhélices. Nucleosoma Proteínas de histona Una hélice enrollada en una proteína es otro ejemplo de una superhélice. profesores tienen acceso a las figuras del texto en formato JPG; a preguntas específicas del texto en formato CPS eInstruction; a conferencias de muestra en PowerPoint; a animaciones y a muchas otras características. Los alumnos pueden usar el Centro de aprendizaje en línea para estudiar de diversas maneras. Hay disponibles muchos auxiliares de aprendizaje para verificar la comprensión de los conceptos del capítulo; por ejemplo, preguntas ingeniosas, animaciones y tutoriales. Superhélice de ADN FIGURA 28.7 Modelos moleculares de un nucleosoma y sus componentes. El nucleosoma tiene un núcleo de proteína en torno al cual se enrolla una superhélice de ADN doble. Programa de ilustraciones • ¡NUEVO! Se han agregado ilustraciones (realizadas a mano por el autor) a las soluciones de ejemplo en los problemas dentro del texto, para ayudar a los alumnos a hacer esquemas de sus trabajos. • Los modelos moleculares hacen más accesible la química orgánica, y enriquecen la experiencia educativa de todos. • Se integran modelos moleculares en el contenido para mostrar las propiedades clave con más claridad que sólo con palabras o fórmulas estructurales. • Se incluyeron propiedades nodales de los orbitales, para mostrar este importante aspecto de la teoría de los enlaces. Centro de aprendizaje en línea El centro de aprendizaje en línea de McGraw-Hill para Organic Chemistry, es un sitio Web detallado específico para el libro, que ofrece excelentes recursos, tanto para el profesor como para los alumnos. Este centro se adapta al libro Organic Chemistry de Carey. Los MATERIALES DE APOYO Esta obra cuenta con interesantes complementos que fortalecen los procesos de enseñanza-aprendizaje, así como la evaluación de éstos. Mismos que se otorgan a profesores que adoptan este texto para sus cursos. Para obtener más información y conocer la política de entrega de estos materiales, contacte a su representante McGraw-Hill o envíe un correo electrónico a [email protected] www.FreeLibros.com RECONOCIMIENTOS ¡Auxilio! Los autores piden mucha ayuda porque necesitan mucha ayuda. Para agradecer a quienes ayudaron, inspiraron y dieron forma a esta edición, comenzaré con mis compañeros de McGraw-Hill: Kent Peterson, editor, Thomas Timp, editor sponsor; Shirley Oberbroeckling y Mary Hurley, editores senior de desarrollo, y Jodi Rhomberg, director del proyecto. Son un conjunto con talento y empuje, y es un placer trabajar con ellos. Linda Davoli fue nuestra editora de copiado desde la cuarta edición. No se puede imaginar a alguien mejor. Mary Reeg, investigadora fotográfica, tuvo la tarea, semejante a encontrar una aguja en un pajar, de localizar imágenes adecuadas de hierbas, bichos y demás insignificancias diversas, para dar vida a nuestras notas sobre los orígenes naturales de los compuestos orgánicos. Varios investigadores dedicaron generosamente su tiempo a ayudarme a comprender y describir mejor ciertos temas. Robert E. Minto [Miami Univesity (Ohio)] proporcionó información actualizada sobre la biosíntesis de acetilenos. Raymond Chang (Williams College) y Robert G. Bryant (University of Virginia) criticaron la sección 6.11 “Termodinámica y equilibrios de adición-eliminación”. También el profesor Bryant aclaró aspectos clave de las imágenes de resonancia magnética en el ensayo del capítulo 13 acerca de Rudy Abramovitch, Clemson University Neil Allison, University of Arkansas Niels H. Andersen, University of Washington Jon C. Antilla, University of Mississippi Thurston E. Banks, Tennessee Technological University John Barbaro, University of Florida David B. Berkowitz, University of Nebraska Stuart R. Berryhill, California State University—Long Beach Helen E. Blackwell, University of Wisconsin—Madison Robert S. Bly, University of South Carolina Ned B. Bowden, University of Iowa Stephen Branz, San José State University Lawrence E. Brown, Appalachian State University Philip A. Brown, North Carolina State University Richard A. Bunce, Oklahoma State University este tema. Como guía en los aspectos clínicos de ese ensayo, agradezco al Dr. Russel H. Swerdlow (Escuela de Medicina de la Universidad de Virginia). Thomas Gallager (James Madison University) agudizó la descripción de cómo funciona un FT-NMR. Eric Martz (Universidad de Masachusetts) creó el dibujo de la bicapa lípida en el capítulo 26. Nuestra relación con Wavefunction, Inc. y con Warren Hehre, su fundador, que se inició desde la cuarta edición, continúa fructificando. Como siempre, Bob Atkins, mi amigo y colega, es la primera persona a quien consulto cuando necesito una opinión acerca de incluir un tema y cómo presentarlo. Los comentarios recibidos de una cantidad excepcionalmente grande de profesores de química orgánica ayudaron en especial a desarrollar esta edición. Agradezco especialmente a los participantes en los simposia McGraw-Hill de química orgánica, efectuados durante el verano de 2000 y el otoño de 2004, por su percepción de las necesidades de los profesores de química orgánica. Los revisores de las listas siguientes examinaron la sexta edición de diversas maneras: compartiendo ideas sobre su mejora, ayudando a afinar el manuscrito, dirigiendo las nuevas ilustraciones y revisando los medios, incluyendo los dibujos animados y el Centro de aprendizaje en línea. Paul Buonora, California State University—Long Beach Kevin L. Caran, James Madison University Barry A. Coddens, Northwestern University David M. Collard, Georgia Institute of Technology Robert S. Coleman, Ohio State University J. Ricky Cox, Murray State University Thorsten Dieckmann, University of California—Davis Matthew R. Dintzner, DePaul University Ralph Dougherty, Florida State University Norma Dunlap, Middle Tennessee State University John Michael Ferguson, University of Central Oklahoma Steven A. Fleming, Brigham Young University Maryam Foroozesh, Xavier University of Louisiana David L. Gallaher, Carlow College Ralph C. Gatrone, Virginia State University www.FreeLibros.com Rainer Glaser, University of Missouri Galina Z. Goloverda, Xavier University of Louisiana Neena Grover, Colorado College Ben Gung, Miami University Christopher M. Hadad, Ohio State University Dennis Hall, University of Alberta Scott T. Handy, SUNY—Binghamton David C. Hawkinson, University of South Dakota James W. Hershberger, Miami University (Ohio) Gene A. Hiegel, California State University—Fullerton Tamera S. Jahnke, Southwest Missouri State University Ahamindra Jain, University of California— Berkeley David M. Johnson, University of Texas at San Antonio J. A. Kampmeir, University of Rochester Bob Kane, Baylor University xxxi xxxii RECONOCIMIENTOS Akira Kawamura, Hunter College—CUNY Charles A. Kingsbury, University of Nebraska—Lincoln Eugene A. Kline, Tennessee Technological University Michael R. Korn, Texas State University—San Marcos Grant R. Krow, Temple University John T. Landrum, Florida International University Joseph Laudesberg, Adelphi University Brian E. Love, East Carolina University Todd L. Lowary, University of Alberta Frederick A. Luzzio, University of Louisville Ronald Magid, University of Tennessee— Knoxville Michael Maguire, Wayne State University Elahe Mahdavian, Louisiana State University—Shreveport Robert E. Maleczka, Jr., Michigan State University Eugene A. Mash, Jr., University of Arizona Barbara J. Mayer, California State University—Fresno John McCormick, University of Missouri—Columbia Scott E. McKay, Central Missouri State University Brian J. McNelis, Santa Clara University Keith T. Mead, Mississippi State University Barbara Migaj, Grant MacEwan College Kevin P. C. Minbiole, James Madison University Dillip K. Mohanty, Central Michigan University Jeffrey Moore, University of Illinois Dallas G. New, University of Central Oklahoma Olivier Nicaise, Saint Louis University Jacqueline A. Nikles, University of Alabama at Birmingham Anne B. Padias, University of Arizona Richard Pagni, University of Tennessee Daniel R. Palleros, University of California — Santa Cruz Edward J. Parish, Auburn University Jon R. Parquette, Ohio State University Timothy E. Patten, University of California—Davis Eric V. Patterson, Truman State University Matt A. Peterson, Brigham Young University Charles U. Pittman, Jr., Mississippi State University Matthew Platz, Ohio State University Suzanne T. Purrington, North Carolina State University Kevin J. Quinn, College of the Holy Cross Suzanne Ruder, Virginia Commonwealth University Thomas R. Ruttledge, Ursinus College Roseann K. Sachs, Messiah College Brian Salvatore, Louisiana State University—Shreveport Kirk S. Schanze, University of Florida William R. Shay, University of North Dakota Robert F. Standaert, University of Illinois at Chicago Richard Steiner, University of Utah John W. Taylor, Rutgers University Richard E. Thompson, Louisiana State University—Shreveport Heidi R. Vollmer-Snarr, Brigham Young University George H. Wahl, Jr., North Carolina State University Binghe Wang, Georgia State University Barbara J. Whitlock, University of Wisconsin—Madison Howard Whitlock, University of Wisconsin—Madison Jane E. Wissinger, University of Minnesota Cong-Gui Zhao, University of Texas at San Antonio Los revisores de las ediciones anteriores me hicieron muchas sugerencias y me dieron nuevas ideas constructivas, y también invaluables consejos. Gracias y aprecio especiales a quienes revisaron el texto en el pasado: D. Timothy Anstine, Northwest Nazarene University Cindy Applegate, University of Colorado—Colorado Springs Mark Arant, University of Louisiana— Monroe Lisa R. Arnold, South Georgia College Jeffrey B. Arterburn, New Mexico State University—Las Cruces William F. Bailey, University of Connecticut Satinder Bains, Arkansas State University—Beebe Dave Baker, Delta College George C. Bandik, University of Pittsburgh John Barbaro, University of Alabama— Birmingham John Barbas, Valdosta State University Bal Barot, Lake Michigan College John Bellefeuille, Texas A & M University—College Station John Benson, Ridgewater College David E. Bergbreiter, Texas A & M University—College Station Thomas Berke, Brookdale Community College K. Darrell Berlin, Oklahoma State University—Stillwater Chris Bernhardt, Greensboro College Narayan G. Bhat, University of Texas— Pan American Pradip K. Bhowmik, University of Nevada—Las Vegas Joseph F. Bieron, Canisius College T. Howard Black, Eastern Illinois University Salah M. Blaih, Kent State University— Trumbull Campus Erich C. Blossey, Rollins College— Winter Park John Bonte, Clinton Community College Eric Bosch, Southwest Missouri State Peter H. Boyle, Trinity College Chris Abelt, William & Mary David Adams, University of Massachusetts—Amherst Sheila Adanus, Providence College Rigoberto C. Advincula, University of Alabama—Birmingham R. Bozak, California State University— Hayward Carol P. Anderson, University of Connecticut—Groton David Brook, University of Detroit Mercy www.FreeLibros.com Lynn Bradley, The College of New Jersey Andrew R. Bressette, Berry College Patricia A. Brletic, Washington & Jefferson College Edward Brown, Lee University RECONOCIMIENTOS Carl Bumgardner, North Carolina State University Dorothy N. Eseonu, Virginia Union University Paul Buonora, University of Scranton Michael F. Falcetta, Anderson University Kevin Burgess, Texas A & M University— College Station Mitchell Fedak, Community College Allegheny County Sybil K. Burgess, University of North Carolina—Wilmington K. Thomas Finley, SUNY—Brockport Magnus Campbell, Lansing Community College Suzanne Carpenter, Armstrong Atlantic State University Jan M. Fleischer, The College of New Jersey Malcolm Forbes, University of North Carolina Jin K. Cha, University of Alabama— Tuscaloosa Laura Lowe Furge, Kalamazoo College Ana M. Gaillat, Greenfield Community College Jeff Charonnat, California State University—Northridge Roy Garvey, North Dakota State University—Fargo Dana Chatellier, University of Delaware Edwin Geels, Dordt College Clair J. Cheer, San Jose State University Graeme C. Gerrans, University of Virginia John C. Cochran, Colgate University Mary S. Gin, University of Illinois Don Colborn, Missouri Baptist College Ted Gish, St. Mary’s College Rob Coleman, Ohio State University Rainer Glaser, University of Missouri Wheeler Conover, Southeast Community College Brett Goldston, North Seattle Community College Wayne B. Counts, Georgia Southwestern State University Manuel Grande, Universidad de Salamanca Brian E. Cox, Cochise College—Sierra Vista Gary Gray, University of Minnesota Thomas D. Crute, Augusta State University Gamini Gunawardena, Utah Valley State College—Orem Timothy P. Curran, College of the Holy Cross Sapna Gupta, Park University—Parkville S. Todd Deal, Georgia Southern University Kevin P. Gwaltney, Bucknell University Gary DeBoer, Le Tourneau University Max Deinzer, Oregon State University Midge Hall, Clark State Community College Leslie A. Dendy, University of New Mexico—Los Alamos Philip D. Hampton, University of New Mexico—Albuquerque Ray Di Martini, NYC Technical College Carol Handy, Portland Community College—Sylvania Frank Guziec, Southwestern University Christopher Hadad, Ohio State University Charles Dickson, Catawba Valley Community College Ryan Harden, Central Lakes College Edward Dix, Assumption College Kenn Harding, Texas A & M Ajit S. Dixit, A B Technical Community College Steve Hardinger, University of California— Los Angeles Marvin Doerr, Clemson University J. Howard Hargis, Auburn University Charles M. Dougherty, Lehman College Sidney Hecht, University of Virginia Veljko Dragojlovic, MST Nova Southeastern University Carl Heltzel, Transylvania University Karen Walte Dunlap, Sierra College Alvan Hengge, Utah State University— Logan Stella Elakovich, University of Southern Mississippi—Hattiesburg Reza S. Herati, Southwest Missouri State University Janice Ems-Wilson, Valencia Community College—West Campus James R. Hermanson, Wittenberg University Paul Higgs, Barry University www.FreeLibros.com xxxiii Brian Hill, Bryan College Richard W. Holder, University of New Mexico—Albuquerque Robert W. Holman, Western Kentucky University Gary D. Holmes, Butler County Community College Roger House, Moraine Valley College William C. Hoyt, St. Joseph’s College Jeffrey Hugdahl, Mercer University— Macon Lyle Isaacs, University of Maryland T. Jackson, University of South Alabama— Mobile George F. Jackson, University of Tampa Richard Jarosch, University of Wisconsin— Sheboygan Ronald M. Jarret, College of the Holy Cross George T. Javor, Loma Linda University School of Medicine John Jefferson, Luther College Anton Jensen, Central Michigan University Teresa Johnson, Bevill State Community College—Sumiton Todd M. Johnson, Weber State University Graham Jones, Northeastern University Taylor B. Jones, The Masters College Robert O. Kalbach, Finger Lakes Community College John W. Keller, University of Alaska— Fairbanks Floyd W. Kelly, Casper College Dennis Kevill, Northern Illinois University Tony Kiessling, Wilkes University Charles Kingsbury, University of Nebraska Lynn M. Kirms, Southern Oregon University Susan Klein, Manchester College Beata Knoedler, Springfield College in Illinois Albert C. Kovelesky, Limestone College Lawrence J. Krebaum, Missouri Valley College Paul J. Kropp, University of North Carolina Mahesh K. Lakshman, University of North Dakota xxxiv RECONOCIMIENTOS Andrew Langrehr, Jefferson College Elizabeth M. Larson, Grand Canyon University Melanie J. Lesko, Texas A & M University—Galveston Bradley Norwood, Coastal Carolina University George O’Doherty, University of Minnesota Thomas O’Hare, Willamette University Nicholas Leventis, University of Missouri—Rolla Kimberly A. Opperman, Erskine College Brian Love, East Carolina University Anne Padias, University of Arizona John Lowbridge, Madisonville Community College Michael J. Panigot, Arkansas State University Rachel Lum, Regis University Raymond Lutz, Portland State University E. P. Papadopoulos, University of New Mexico—Albuquerque Elahe Mahdavian, South Carolina State University Edward J. Parish, Auburn University—Auburn William Mancini, Paradise Valley Community College Cyril Parkanyi, Florida Atlantic University—Boca Raton Alan P. Marchand, University of North Texas G. Anthony Parker, Seton Hill/St. Vincent’s College David F. Maynard, California State University—San Bernardino Abby Parrill, University of Memphis John McCormick, University of Missouri— Columbia Donald R. Paulson, California State University—Los Angeles Alison McCurdy, Harvey Mudd College David Peitz, Wayne State College Nancy McDonald, Athens State University Thomas C. Pentecost, Aims Community College—Main Campus Michael B. McGinnis, Georgia College and State University Oladayo Oyelola, Lane College Gitendra Paul, Ohio University—Athens Harold T. McKone, St. Joseph College Phillip J. Persichini III, University of Minnesota—Duluth Ed McNelis, New York University Gary O. Pierson, Central State University Tyler D. McQuade, Cornell University Suzette Polson, Kentucky State University Jerrold Meinwald, Cornell University Steve Pruett, Jefferson Community College David Mendenhall, Michigan Technology University K. Troy Milliken, Broward Community College—North Ann Randolph, Rosemont College Casey Raymond, Kent State University Preston Reeves, Texas Lutheran College Qui-chee Mir, Pierce College—Puyallup Jill Rehmann, St. Joseph’s College Anthony A. Molinero, State University College—Potsdam SUNY Thomas Reitz, Bradford College Gary Mong, Columbia Basin College Mitchell A. Rhea, Pensacola Junior College Cary Morrow, University of New Mexico Stacia Rink, Pacific Lutheran University Mel Mosher, Missouri Southern College Randall E. Robinson, Luther College Richard Musgrave, St. Petersburg Junior College—St. Petersburg Harold R. Rogers, California State University—Fullerton Jennifer Muzyka, Centre College of Kentucky Ellen Roskes, Villa Julie College David Myers, Simons Rock College Thomas Ruttledge, Ursinus College Richard Narske, Augustana College Vyacheslav V. Samoshin, University of the Pacific Thomas A. Newton, University of Southern Maine—Portland Maria Ngu-Schwe, Southern University— Baton Rouge Olivier Nicaise, St. Louis University Thomas Russo, Jacksonville University Susan M. Schelble, University of Colorado—Denver Judith E. Schneider, SUNY—Oswego Keith Schray, Lehigh University www.FreeLibros.com Allen J. Scism, Central Missouri State University John Searle, College of San Mateo Alexander Seed, Kent State University William R. Shay, University of North Dakota Dale F. Shellhamer, Point Loma University Angela Rap Sherman, College of Notre Dame of Maryland Barry R. Sickles, Durham Technical Community College Jack Sidler, Mansfield University Steven B. Silbering, CUNY York College Phil Silberman, Scottsdale Community College Eric E. Simanek, Texas A & M University—College Station Carmen M. Simone, Casper College Bradley Smith, University of Notre Dame Cynthia Somers, Red Rocks Community College Melinda M. Sorenson, University of Louisiana—Lafayette Tami Spector, University of San Francisco Gary O. Spessard, St. Olaf College Richard Steiner, University of Utah—Salt Lake City James D. Stickler, Allegheny College of Maryland Heinz Stucki, Kent State University Sam Subramania, Miles College Sam Sun, Norfolk State University Paris Svoronos, Queensborough Community College Erach R. Talaty, Wichita State University Jamal Tayh, Scott Community College— Bettendorf Richard T. Taylor, Miami University— Oxford Stephen S. Templin, Cardinal Stritch University Patricia C. Thorstenson, University of the District of Columbia Tammy Tiner, Texas A & M University Tony Toste, Southwest Missouri State University Denise Tridle, Highland Community College Eric Trump, Emporia State University F. Warren Villaescusa, Our Lady of the Lake University RECONOCIMIENTOS Paul Vorndam, University of Southern Colorado J. S. Walia, Loyola University—New Orleans George H. Wahl, North Carolina State University William A. Wallace, Barton College Chad Wallace, Asbury College Carl C. Wamser, Portland State University Steven P. Wathan, Siena Heights University Paul L. Weber, Briar Cliff College Sonia C. Weeks, Shaw University Lyle D. Wescott, Christian Brothers University Craig A. Wesolowski, University of Central Arkansas Kraig Wheeler, Delaware State University David Wiedenfeld, University of North Texas Larry Wiginton, Clarendon College Carrie Wolfe, Union College www.FreeLibros.com xxxv Thomas G. Wood, College Misericordia Mali Yin, Sarah Lawrence College Viktor Zhdankin, University of Minnesota—Duluth Hans Zimmer, University of Cincinnati— Cincinnati Jill, mi esposa, nuestros hijos Andy, Bob y Bill, así como mi nuera Tanseem, me animaron. Nuestros nietos Riyad y Ava nos inspiraron. Todo lo anterior se suma. —Francis A. Carey www.FreeLibros.com Química orgánica www.FreeLibros.com Introducción L a raíz de toda la ciencia es nuestra insaciable curiosidad acerca de nosotros y de nuestro mundo. Nos maravillamos, como nuestros ancestros hace miles de años, cuando las luciérnagas resplandecen en una noche de verano. Los colores y los olores de la naturaleza mandan sutiles mensajes de una variedad infinita. Con los ojos vendados sabemos si estamos en un bosque de pinos o cerca de la playa. Nos maravillamos. Y preguntamos ¿cómo produce su luz la luciérnaga? ¿Cuáles son las sustancias que caracterizan la fragancia del bosque de pinos? ¿Qué sucede cuando las hojas verdes del verano cambian a rojo, naranja y dorado en el otoño? LOS ORÍGENES DE LA QUÍMICA ORGÁNICA Como una de las herramientas que impulsaron una mayor comprensión de nuestro mundo, la ciencia de la química, que es el estudio de la materia y los cambios que sufre, se desarrolló lentamente, hasta cerca del final del siglo XVIII. Por esa época, en relación con sus estudios sobre la combustión, Antoine Laurent Lavoisier, noble francés, señaló los indicios que demostraban cómo se podrían determinar las composiciones químicas, identificando y midiendo las cantidades de agua, dióxido de carbono y demás materiales producidos cuando diversas sustancias se quemaban al aire. En tiempos de los estudios de Lavoisier, se estaban estableciendo dos ramas de la química. Una se ocupaba de la materia obtenida de fuentes naturales y vivas, y se llamó química orgánica. La otra se dedicaba a las sustancias derivadas de materia inerte, minerales, y cosas por el estilo. Se le llamó química inorgánica. Pronto los análisis de la combustión establecieron que los compuestos derivados de fuentes naturales contenían carbono, y al final surgió una nueva definición de la química orgánica: la química orgánica es el estudio de los compuestos de carbono. Esta es la definición que todavía seguimos usando. 2 www.FreeLibros.com Introducción BERZELIUS, WÖHLER Y EL VITALISMO En la transición del siglo XVIII al XIX, Jöns Jacob Berzelius surgió como uno de los principales científicos de su generación. Berzelius, cuyos antecedentes eran de medicina, tenía amplios intereses, e hizo numerosas contribuciones en distintos campos de la química. Fue él quien, en 1807, acuñó el término “química orgánica” para el estudio de compuestos derivados de fuentes naturales. Berzelius, como casi todos en esa época, era partidario de la doctrina llamada vitalismo. El vitalismo sostenía que los sistemas vivientes poseían una “fuerza vital” que no tenían los sistemas no vivientes. Se creía que los compuestos derivados de fuentes naturales (orgánicas) eran fundamentalmente distintos de los compuestos inorgánicos; se creía que se podían sintetizar los compuestos inorgánicos en el laboratorio, pero no los compuestos orgánicos; al menos a partir de materiales inorgánicos. En 1823, Friedrich Wöhler, quien acababa de terminar sus estudios de medicina en Alemania, viajó a Estocolmo para estudiar con Berzelius. Un año después, Wöhler aceptó un puesto de profesor e investigador de química en Berlín. Progresó en una carrera notable, casi toda ella en la Universidad de Göttingen, pero se le recuerda mejor por un breve trabajo que publicó en 1828. Notó que al evaporar una solución acuosa de cianato de amonio, obtuvo “cristales incoloros, transparentes, con frecuencia de más de una pulgada de largo,” que no eran de cianato de amonio, sino de urea, NH4 OCN 88n Cianato de amonio (un compuesto inorgánico) OPC(NH2)2 Urea (un compuesto orgánico) La transformación que observó Wöhler fue una en la que una sal inorgánica, el cianato de amonio, se convertía en urea, una sustancia orgánica muy conocida, que ya había sido aislada de la orina. Hoy se reconoce que este experimento fue un acontecimiento científico, el primer paso para desbancar a la filosofía del vitalismo. Aunque la síntesis de un compuesto orgánico en el laboratorio, por Wöhler, a partir de materiales inorgánicos, conmovió hasta sus cimientos al dogma del vitalismo, no fue desplazado de la noche a la mañana. Wöhler no hizo demostraciones extravagantes acerca de la relación de su descubrimiento con la teoría vitalista; pero la suerte estaba echada, y durante la siguiente generación, la química orgánica superó al vitalismo. Lo que pareció excitar en especial a Wöhler y a su mentor Berzelius respecto a este experimento tenía muy poco que ver con el vitalismo. A Berzelius le interesaban casos en los que dos materiales claramente distintos tuvieran la misma composición elemental, e inventó el término isomería para definirlos. El hecho de que un compuesto inorgánico (el cianato de amonio) de fórmula CH4N2O se pudiera transformar en un compuesto orgánico (urea) de la misma fórmula molecular, era un importante caso del concepto de isomería. Lavoisier, retratado en una estampilla postal francesa de 1943. Una estampilla sueca, de 1979, en honor de Berzelius. Esta estampilla alemana muestra un modelo molecular de la urea, y fue emitida en 1982, para conmemorar el centésimo aniversario de la muerte de Wöhler. La figura que abre este capítulo de introducción, también es un modelo de la urea. www.FreeLibros.com 3 En el artículo “Wöhler and the Vital Force”, del número de Journal of Chemical Education de marzo de 1957, pp. 141-142, se describe cómo afectó el experimento de Wöhler la doctrina del vitalismo. Una crónica más reciente de la importancia del trabajo de Wöhler, aparece en el número de septiembre de 1996, de la misma revista (pp. 883886). Introducción 4 LA TEORÍA ESTRUCTURAL En una estampilla alemana de 1968 se combina un dibujo de la estructura del benceno con un retrato de Kekulé. La Universidad de Kazán fue morada de varios químicos orgánicos prominentes del siglo XIX. Sus contribuciones se reconocen en dos artículos publicados en enero y febrero de 1994, del Journal of Chemical Education (pp. 39-42 y 93-98). Del concepto de isomería parten los orígenes de la teoría estructural, la idea de que un arreglo preciso de átomos define a una sustancia. El cianato de amonio y la urea son compuestos distintos, porque tienen diferentes estructuras. Hasta cierto grado, la teoría estructural era un concepto cuyo turno había llegado. Sin embargo, destacan tres científicos que propusieron, en forma independiente, los elementos de la teoría estructural: August Kekulé, Archibald S. Couper y Alexander M. Butlerov. Es algo extraño que los primeros conocimientos de August Kekulé, en la Universidad de Giessen, fueran los de un estudiante de arquitectura. La contribución de Kekulé a la química está en su descripción de la arquitectura de las moléculas. En el trabajo de Kekulé se repiten dos temas: la evaluación crítica de la información experimental, y tratar de visualizar las moléculas como conjuntos particulares de átomos. Las propiedades esenciales de la teoría de Kekulé, desarrolladas y presentadas durante su docencia en Heidelberg en 1858, eran que el carbono formaba cuatro enlaces, normalmente, y que tenía la capacidad de enlazarse con otros carbonos, para formar largas cadenas. Eran posibles los isómeros, porque la misma composición elemental (por ejemplo, la fórmula molecular CH4N2O común para el cianato de amonio y la urea) se adapta a más de un patrón de átomos y enlaces. Poco después, pero en forma independiente de Kekulé, Archibald S. Couper, escocés que trabajaba en el laboratorio de Charles-Adolphe Würtz, en la Escuela de Medicina de París, y Alexander Butlerov, químico ruso en la Universidad de Kazán, propusieron teorías parecidas. TEORÍAS ELECTRÓNICAS DE LA ESTRUCTURA Y LA REACTIVIDAD Linus Pauling, retratado en este timbre del Alto Volta, de 1977. Las fórmulas químicas representan las dos formas de resonancia del benceno, y la explosión al fondo simboliza los esfuerzos de Pauling para limitar las pruebas de armas nucleares. A fines del siglo XIX y principios del siglo XX, los grandes descubrimientos sobre la naturaleza de los átomos dieron una base más segura a las teorías de la estructura molecular y los enlaces. Las ideas estructurales evolucionaron desde sólo identificar construcciones atómicas, hasta tratar de comprender las fuerzas de los enlaces. En 1916, Gilbert N. Lewis, de la Universidad de California en Berkeley, describió el enlace covalente en términos de pares de electrones compartidos. Linus Pauling, del Instituto Tecnológico de California, elaboró a continuación un esquema de enlaces más complicado, basado en las ideas de Lewis y en el concepto llamado resonancia, que tomó del desarrollo mecánico cuántico de la física teórica. Una vez que los químicos llegaron a apreciar los principios fundamentales del enlace, el siguiente paso lógico fue comprender cómo sucedían las reacciones químicas. Entre los primeros dedicados a este campo destacaron dos químicos orgánicos británicos: Sir Robert Robinson y Sir Christopher Ingold. Ambos tenían varios puestos docentes; Robinson pasó la mayor parte de su carrera en Oxford, mientras que Ingold estaba en la University College, de Londres. Robinson, a quien le interesó principalmente la química de los productos naturales, tenía una mente clara y captaba la teoría en forma penetrante. Pudo tomar los elementos básicos de las teorías estructurales de Lewis y aplicarlos a las transformaciones químicas, al sugerir que se puede comprender un cambio químico si uno se enfoca en los electrones. De hecho, Robinson analizó las reacciones orgánicas examinando los electrones, y comprendió que los átomos se movían, porque eran arrastrados por la transferencia de electrones. Ingold aplicó los métodos cuantitativos de la fisicoquímica al estudio de las reacciones orgánicas, para comprender mejor la secuencia de los eventos, el mecanismo por el que una sustancia orgánica se convierte en un producto, bajo un conjunto dado de condiciones. Nuestra comprensión actual de los mecanismos de reacción elementales es bastante buena. La mayor parte de las reacciones fundamentales de la química orgánica se ha examinado hasta el grado de tener una imagen relativamente clara de los compuestos intermediarios que se forman durante el paso de las materias iniciales hasta los productos. Por otra parte, la extensión de los principios del mecanismo a reacciones que suceden en sistemas vivos, es un campo en el que permanecen sin contestar una gran cantidad de preguntas importantes. www.FreeLibros.com Introducción 5 LA INFLUENCIA DE LA QUÍMICA ORGÁNICA Las culturas antiguas conocían y usaban muchos compuestos orgánicos. Casi cada sociedad humana conocida ha fabricado y usado bebidas que contienen alcohol etílico, y ha observado la formación de ácido acético al transformarse el vino en vinagre. Las antiguas civilizaciones chinas (de 2500 a 3000 A.C.) usaron extensamente materiales naturales para tratar enfermedades, y preparaban un medicamento llamado ma huang a partir de extractos de hierbas. Este medicamento era un estimulante, y aumentaba la presión sanguínea. Hoy sabemos que contiene efedrina, compuesto orgánico de estructura y actividad fisiológica parecidas a la adrenalina; esta última es una hormona que secretan las glándulas adrenales. Casi todos los fármacos que hoy se recetan para el tratamiento de enfermedades son compuestos orgánicos; algunos de ellos se obtienen de fuentes naturales, y muchos otros son los productos de la química orgánica sintética. Desde 2500 A.C. en India, se usaba índigo para teñir telas de color azul profundo. Los primeros fenicios descubrieron que el púrpura de Tiro, un colorante de gran valor, se podía extraer de un caracol marino del Mediterráneo. La belleza del color y su escasez hicieron del púrpura el color de la realeza. La disponibilidad de colorantes sufrió un cambio abrupto en 1856, cuando William Henry Perkin, estudiante de 18 años, descubrió por accidente una forma sencilla de preparar un colorante púrpura profundo, que llamó mauveína, a partir de extractos de alquitrán de hulla. Esto dio origen a una búsqueda de otros colorantes sintéticos, y forjó un eslabón permanente entre la industria y la investigación química. La industria de las fibras sintéticas, tal como la conocemos, comenzó en 1928, cuando E. I. Du Pont de Nemours & Company llamó al profesor Wallace H. Carothers, de la Universidad de Harvard, para dirigir su departamento de investigación. En pocos años, Carothers y sus colaboradores habían producido el nailon, la primera fibra sintética, y el neopreno, un sustituto del hule. Las fibras sintéticas y los elastómeros son productos de importantes industrias contemporáneas, con una influencia económica mucho mayor que todo lo que podía imaginarse a mediados de los años 1920. El descubridor de la penicilina, Sir Alexander Fleming, ha aparecido en dos estampillas. Esta, húngara de 1981, ilustra un retrato de Fleming y también una fórmula estructural de la penicilina. Para conocer más acerca del púrpura de Tiro, vea el artículo “Indigo and Tyran Purple – In Nature and in the Lab”, en el número de noviembre de 2001, de la revista Journal of Chemical Education (pp. 1442-1443) LAS COMPUTADORAS Y LA QUÍMICA ORGÁNICA Una conocida clasificación de las ciencias pone a la química entre la física, que es muy matemática, y la biología, que es muy descriptiva. Entre las subdisciplinas de la química, la orgánica es menos matemática que descriptiva, porque subraya los aspectos cualitativos de la estructura molecular, las reacciones y las síntesis. Las primeras aplicaciones de las computadoras en química aprovecharon el “procesador de números” de las computadoras principales, para analizar datos y efectuar cálculos relacionados con los aspectos más cuantitativos de la teoría de los enlaces. En fecha más reciente, los químicos orgánicos han encontrado que las posibilidades gráficas de las computadoras personales están bien adaptadas para visualizar una molécula como objeto tridimensional, y evaluar su capacidad de interacción con otra molécula. Dada una biomolécula de estructura conocida, una proteína, por ejemplo, y un fármaco que actúa sobre ella, los programas de modelado molecular pueden evaluar las diversas formas en que los dos pueden interaccionar entre sí. Esos estudios pueden dar información sobre el mecanismo de acción del fármaco, y guiar el desarrollo de nuevos fármacos de mayor eficacia. La influencia de las computadoras sobre la práctica de la química orgánica es un desarrollo reciente, y se mencionará muchas veces en los capítulos siguientes. Muchos países han celebrado a su industria química con timbres postales. Ésta fue emitida por Argentina en 1971. DESAFÍOS Y OPORTUNIDADES Una de las cosas que más contribuyó al crecimiento de la química orgánica durante el último siglo fue la accesibilidad a materias primas poco costosas. El petróleo y el gas natural proporcionan los materiales de construcción de moléculas más grandes. De los productos petroquímicos proviene la asombrosa variedad de materiales que enriquecen nuestras vidas: muchos www.FreeLibros.com Una doble hélice de ADN, representada en una estampilla emitida por Israel en 1964. 6 Introducción fármacos, plásticos, fibras sintéticas, películas y elastómeros se fabrican partiendo de las sustancias orgánicas obtenidas del petróleo. Al entrar en una época de fuentes inadecuadas y en contracción, el uso que demos al petróleo será determinante en la clase de sociedad que tendremos. Las fuentes alternas de energía, en especial para el transporte, permitirán que una mayor fracción del limitado petróleo disponible sea convertida en productos petroquímicos, en lugar de quemarse en los motores de los automóviles. A un nivel más fundamental, los científicos de la industria química están tratando de inventar formas de usar el dióxido de carbono como fuente de carbono en la producción de moléculas orgánicas. Muchos de los procesos más importantes en la industria química se llevan a cabo en presencia de catalizadores. Los catalizadores aumentan la velocidad de determinada reacción química, pero no se consumen en ella. Al buscar nuevos catalizadores, podemos aprender mucho de la bioquímica, el estudio de las reacciones químicas que se efectúan en los organismos vivos. Todas esas reacciones fundamentales son catalizadas por enzimas. Es común que los aumentos de velocidad sean de varios millones de veces, al comparar una reacción catalizada por enzimas con la misma, efectuada en ausencia de ellas. Muchas enfermedades son resultado de deficiencias enzimáticas específicas que interfieren con el metabolismo normal. En el análisis final, el tratamiento efectivo de las enfermedades requiere comprender los procesos biológicos a nivel molecular: cuál es el sustrato, cuál es el producto, y cuál es el mecanismo por el cual el sustrato se transforma en el producto. Se han hecho enormes avances en la comprensión de los procesos biológicos. Sin embargo, debido a la complejidad de los sistemas vivos, sólo hemos rascado la superficie de este fascinante campo de estudio. Se han dado pasos espectaculares en genética, durante los últimos años. Aunque en general se le considera una rama de la biología, cada vez se estudia más la genética al nivel molecular, por científicos con preparación de químicos. Las técnicas de seccionamiento de genes, y los métodos para determinar la estructura molecular precisa del ADN son sólo dos de las herramientas que servirán en la siguiente revolución científica. El lector va a estudiar química orgánica cuando tiene máxima influencia en nuestras vidas cotidianas; cuando se le puede considerar una ciencia madura, cuando nunca han tenido más importancia las desafiantes incógnitas a las que se puede aplicar ese conocimiento. www.FreeLibros.com Introducción 7 ¿De dónde vino el carbono? D e acuerdo con la teoría de la “gran explosión” (big bang), el Universo comenzó a expandirse hace unos 12 mil millones de años, cuando era una bola increíblemente densa (1096 g · cm3) e increíblemente caliente (1032 K) que contenía toda la materia, y explotó. Hasta pasados unos 100 s después de la gran explosión no existían partículas de mayor masa que los protones o los neutrones. Para ese entonces, la temperatura ya había bajado hasta unos 109 K, suficientemente baja como para que los protones y los neutrones se combinaran y formaran núcleos de helio. 2 n Dos neutrones + + + + n n Dos protones Núcleo de helio 2 Las condiciones favorables para la formación de núcleos de helio sólo duraron unas pocas horas, y el Universo continuó expandiéndose sin que “hubiera mucha química” durante aproximadamente un millón de años. Al expandirse el Universo, se enfrió, y los protones con carga positiva, y los núcleos de helio, se combinaron para formar átomos de hidrógeno y de helio. Juntos, hidrógeno y helio, forman el 99% de la masa del Universo, y el 99.9% de sus átomos. El hidrógeno es el elemento más abundante; 88.6% de los átomos del Universo son de hidrógeno, y 11.3% son de helio. Algunas regiones del espacio tienen mayores concentraciones de materia que otras, suficientemente grandes como para que se inviertan localmente la expansión y el enfriamiento que siguieron a la gran explosión. La atracción gravitacional hace que las “nubes de materia” se contraigan y que aumente su temperatura. Después de la gran explosión, la fusión de hidrógeno para formar helio se efectuó cuando la temperatura bajó hasta 109 K. La misma fusión nuclear se inicia cuando la atracción gravitacional calienta las nubes de materia hasta 107 K, y la bola de gas se convierte en una estrella. La estrella se expande, llegando a un estado más o menos constante en el que se consume el hidrógeno y se desprende calor. El tamaño de la estrella permanece más o menos constante, pero su núcleo se enriquece en helio. Para cuando 10% del hidrógeno se consume, la cantidad de calor que se produce es insuficiente para mantener el tamaño de la estrella y comienza a contraerse. A medida que la estrella se contrae, la temperatura del núcleo, rico en helio, aumenta y los núcleos de helio se funden formando carbono. + + n n 6+ 6n Tres núcleos de helio Núcleo de 12 C 3 La fusión de un núcleo de 12C con uno de helio forma 18O. Al final también el helio se agota y la atracción gravitacional hace que el núcleo se contraiga y aumente su temperatura hasta un punto en que diversas reacciones de fusión forman núcleos todavía más pesados. A veces, una estrella explota, como supernova, dispersando sus restos en el espacio interestelar. Estos restos contienen los elementos formados durante la vida de la estrella, y van a formar nuevas estrellas, cuando una nube de materia se contrae. Se cree que nuestro propio sol es una estrella “de segunda generación”, que se formó no sólo con hidrógeno y helio, sino que contiene los elementos formados también en estrellas anteriores. Según una teoría, la Tierra y los demás planetas se formaron hace casi 5 mil millones de años, a partir del gas (la nebulosa solar) que dejó atrás el sol, al girar. Al estar alejada del núcleo del sol, la materia de la nebulosa acumulaba los elementos más pesados y se transformó en la serie de planetas que hoy rodea al sol. El oxígeno es el elemento más abundante en la Tierra. La corteza terrestre es rica en rocas de carbonatos y silicatos; los océanos son casi totalmente agua, y el oxígeno forma casi la quinta parte del aire que respiramos. El carbono sólo ocupa el décimo cuarto lugar entre los elementos, respecto a su abundancia en la naturaleza, pero sólo está después del hidrógeno y el oxígeno en el cuerpo humano. Son las propiedades químicas del carbono las que lo hacen adecuado en forma única como materia prima de los bloques estructurales de la vida. Vamos a conocer más acerca de esas propiedades químicas. www.FreeLibros.com La estructura determina las propiedades Esbozo del capítulo

1.1 ÁTOMOS, ELECTRONES Y ORBITALES . . . . 9 1.2 ENLACES IÓNICOS . . . . 12 1.3 ENLACES COVALENTES, ESTRUCTURAS DE LEWIS Y LA REGLA DEL OCTETO . . . . 14 1.4 ENLACES DOBLES Y ENLACES TRIPLES . . . . 16 1.5 ENLACES COVALENTES POLARES Y ELECTRONEGATIVIDAD . . . . 17 ■ Mapas de potencial electrostático . . . . 19 1.6 FÓRMULAS ESTRUCTURALES DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS . . . . 20 1.7 CARGA FORMAL . . . . 23 1.8 RESONANCIA . . . . 25 ■ Aprendizaje por modelado . . . . 30 1.9 LAS FORMAS DE ALGUNAS MOLÉCULAS SIMPLES . . . . 31 1.10 MOMENTOS DIPOLARES MOLECULARES . . . . 33 1.11 FLECHAS CURVAS Y REACCIONES QUÍMICAS . . . . 34 1.12 ÁCIDOS Y BASES: LA PERSPECTIVA DE ARRHENIUS . . . . 36 1.13 ÁCIDOS Y BASES: LA PERSPECTIVA DE BRØNSTED-LOWRY . . . . 37 1.14 ¿QUÉ LE SUCEDIÓ A pKb? . . . . 41 1.15 CÓMO AFECTA LA ESTRUCTURA A LA FUERZA DE LOS ÁCIDOS . . . . 42 8 www.FreeLibros.com CAPÍTULO 1.16 EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE. . . . . 46 1.17 ÁCIDOS DE LEWIS Y BASES DE LEWIS . . . . 49 1.18 RESUMEN . . . . 50 PROBLEMAS. 53

L a estructura* es la clave de todo en química. Las propiedades de una sustancia dependen de los átomos que contiene y de la forma en que éstos están conectados. Lo que es menos obvio, pero muy importante, es la idea de que alguien que sabe de química puede observar la fórmula estructural de una sustancia y decir mucho sobre sus propiedades. Este capítulo inicia con el estudio de la relación entre la estructura y las propiedades en los compuestos orgánicos. Revisa algunos principios fundamentales del enfoque de Lewis acerca de la estructura molecular y los enlaces. Al aplicar estos principios, el lector aprenderá a reconocer los patrones estructurales que son más estables y desarrollará habilidades para la comunicación de información estructural que usará durante todo el tiempo que estudie química orgánica. Se introducirá una relación esencial entre la estructura y las propiedades al examinar los fundamentos de la química ácido-base desde una perspectiva estructural. 1.1 ÁTOMOS, ELECTRONES Y ORBITALES Antes de analizar la estructura y los enlaces en las moléculas, se revisarán primero algunos fundamentos de la estructura atómica. Cada elemento se caracteriza por un número atómico Z, el cual es igual al número de protones en su núcleo. Un átomo neutro tiene igual número de protones, los cuales tienen carga positiva, y de electrones, los cuales tienen carga negativa. *Puede encontrarse un glosario de términos importantes antes del índice al final del libro. www.FreeLibros.com 9 10 CAPÍTULO UNO z x y FIGURA 1.1 Distribución de probabilidad (2) para un electrón en un orbital 1s. La estructura determina las propiedades Desde el momento de su descubrimiento, en 1887, se pensó que los electrones eran partículas, pero en 1924 el físico francés Louis de Broglie sugirió que también tenían comportamiento de onda. Dos años después, Erwin Schrödinger dio el siguiente paso y calculó la energía de un electrón en un átomo de hidrógeno usando ecuaciones que trataban al electrón como si fuera una onda. En lugar de una sola energía, Schrödinger obtuvo una serie de niveles de energía, cada uno de los cuales correspondía a una descripción matemática diferente de la onda electrónica. Estas descripciones matemáticas se llaman funciones de onda y se simbolizan con la letra griega (psi). De acuerdo con el principio de incertidumbre de Heisenberg, no se puede determinar con exactitud dónde está un electrón, pero sí se puede determinar dónde es más probable que esté. La probabilidad de encontrar un electrón en un punto particular en relación con el núcleo de un átomo está dada por el cuadrado de la función de onda (2) en ese punto. La figura 1.1 ilustra la probabilidad de encontrar un electrón en varios puntos en el estado de menor energía (más estable) de un átomo de hidrógeno. Cuanto más oscuro es el color en una región, será mayor la probabilidad. La probabilidad de encontrar un electrón en un punto particular es mayor cerca del núcleo y disminuye con el aumento de la distancia del núcleo, pero nunca se vuelve cero. Por lo común se describe la figura 1.1 como una “nube electrónica” para hacer hincapié sobre la naturaleza extendida de la probabilidad del electrón. Sin embargo, se debe ser cuidadoso. La “nube electrónica” de un átomo de hidrógeno, aunque se dibuje como una serie de muchos puntos, representa sólo un electrón. Las funciones de onda también se conocen como orbitales. Por conveniencia, los químicos usan el término “orbital” de varias formas. Con frecuencia se dice que un dibujo como el de la figura 1.1 representa un orbital. Se verán otras clases de dibujos en este capítulo, y también se usará la palabra “orbital” para describirlos. Los orbitales se describen al especificar su tamaño, forma y propiedades direccionales. Los que son simétricos en forma esférica, como el que se muestra en la figura 1.1, se llaman orbitales s. La letra s es precedida por el número cuántico principal n (n 1, 2, 3, etc.), el cual especifica el nivel y se relaciona con la energía del orbital. Es probable que un electrón en un orbital 1s se encuentre más cerca del núcleo, tenga menos energía y se sostenga con más fuerza que un electrón en un orbital 2s. En lugar de representar los orbitales con distribuciones de probabilidad, es más común representarlos por sus contornos de superficie, como se muestra en la figura 1.2 para los orbitales 1s y 2s. El contorno de superficie encierra la región donde la probabilidad de encontrar un electrón es alta, del orden de 90-95%. Al igual que el gráfico de distribución de probabilidad del que se deriva, una ilustración de un contorno de superficie, por lo general, se describe como el dibujo de un orbital. Un átomo de hidrógeno (Z 1) tiene un electrón; un átomo de helio (Z 2) tiene dos. El electrón único del hidrógeno ocupa un orbital 1s, al igual que los dos electrones de helio. Sus configuraciones electrónicas se escriben como: Hidrógeno: 1s1 Helio: 1s2 Además de tener carga negativa, los electrones poseen la propiedad de espín. El número cuántico de espín de un electrón puede tener un valor ya sea de ⩿⩾12 o ⩾⩾12. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, dos electrones pueden ocupar el mismo orbital sólo cuando tienen espines opuestos, o espines “apareados”. Por esta razón, ningún orbital puede conte- z FIGURA 1.2 Representación del contorno de superficie de un orbital 1s y un orbital 2s. El contorno de superficie encierra el volumen donde hay una probabilidad de 90-95% de encontrar un electrón. z x y x y 1s www.FreeLibros.com 2s 1.1 z Átomos, electrones y orbitales z z x y x y x y y 2py 2px 11 2pz FIGURA 1.3 Representación de contorno de superficie de los orbitales 2p. La función de onda cambia de signo en el núcleo. Las dos mitades de cada orbital se indican con tonos diferentes. El plano yz es una superficie nodal para el orbital 2px. La probabilidad de encontrar un electrón 2px en el plano yz es cero. En forma análoga, el plano xz es una superficie nodal para el orbital 2py, y el plano xy es una superficie nodal para el orbital 2pz. ner más de dos electrones. Debido a que dos electrones llenan el orbital 1s, el tercer electrón en el litio (Z 3) debe ocupar un orbital de mayor energía. Después del orbital 1s, el siguiente de mayor energía es el orbital 2s. Por consiguiente, el tercer electrón en el litio ocupa el orbital 2s, y la configuración electrónica del litio es Litio: 1s22s1 El periodo (o fila) de la tabla periódica en que aparece un elemento corresponde al número cuántico principal más alto en el que hay un orbital ocupado (n 1 en el caso del hidrógeno y el helio). El hidrógeno y el helio son elementos de la primera fila; el litio (n 2) es un elemento de la segunda fila. En el caso del berilio (Z 4) se llena el nivel 2s y los siguientes orbitales que se ocuparán son 2px, 2py y 2pz. Estos tres orbitales (figura 1.3) tienen la misma energía y se caracterizan por representaciones de contorno de superficie que por lo general se describen con “forma de pesas”. Los ejes de los tres orbitales 2p están en ángulo recto entre sí. Cada orbital consta de dos “lóbulos”, representados en la figura 1.3 por regiones de tonos diferentes. Las regiones de un solo orbital, en este caso cada orbital 2p, pueden separarse por superficies nodales donde la función onda cambia de signo y la probabilidad de encontrar un electrón es cero. En la tabla 1.1 se muestran las configuraciones electrónicas de los primeros 12 elementos, de hidrógeno a magnesio. Observe que, en el llenado de los orbitales 2p, cada uno se ocupa por un solo electrón antes que cualquiera se ocupe en forma doble. Este principio general TABLA 1.1 Configuraciones electrónicas de los primeros 12 elementos de la tabla periódica Número de electrones en el orbital indicado Elemento Número atómico Z 1s 2s 2p x 2p y 2p z 3s Hidrógeno Helio Litio Berilio Boro Carbono Nitrógeno Oxígeno Flúor Neón Sodio Magnesio 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 1 1 1 2 2 2 2 2 1 1 1 2 2 2 2 1 1 1 1 2 2 2 2 1 2 www.FreeLibros.com Se presenta una tabla periódica de los elementos completa en la tercera de forros. También se usan otros métodos para indicar las regiones de un orbital donde los signos de la función de onda son diferentes. Algunos marcan un lóbulo de un orbital p como ⩽ y el otro ⩾. Otros sombrean un lóbulo y dejan el otro en blanco. Cuando no es necesario este nivel de detalle, no se hace ninguna diferenciación entre los dos lóbulos. 12 CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades para los orbitales de la misma energía se conoce como regla de Hund. Son de particular importancia en la tabla 1.1 hidrógeno, carbono, nitrógeno y oxígeno. Innumerables compuestos orgánicos contienen nitrógeno, oxígeno, o ambos, además de carbono, el elemento esencial de la química orgánica. La mayoría de ellos también contienen hidrógeno. Con frecuencia es conveniente hablar de los electrones de valencia de un átomo. Éstos son los electrones externos, aquellos que tienen más probabilidad de estar implicados en enlaces y reacciones químicos. Para los elementos de la segunda fila éstos son los electrones 2s y 2p. Debido a que están implicados cuatro orbitales (2s, 2px, 2py, 2pz), el número máximo de electrones en la capa de valencia de cualquier elemento de la segunda fila es 8. El neón, con todos sus orbitales 2s y 2p ocupados doblemente, tiene ocho electrones de valencia y completa la segunda fila de la tabla periódica. Para los elementos del grupo principal, el número de electrones de valencia es igual al número de su grupo en la tabla periódica. PROBLEMA 1.1 Las respuestas a todos los problemas que aparecen dentro del cuerpo de un capítulo se encuentran en el apéndice 2. Una exposición breve del problema y consejos sobre cómo hacer problemas del mismo tipo se ofrecen en el Manual de soluciones. Los problemas dentro del capítulo que contienen múltiples partes están acompañados por una solución muestra de la parte a). Las respuestas a las otras partes del problema se encuentran en el apéndice 2. ¿Cuántos electrones tiene el carbono? ¿Cuántos son electrones de valencia? ¿Qué elementos de la tercera fila tienen el mismo número de electrones de valencia que el carbono? Una vez que están llenos los orbitales 2s y 2p, el siguiente nivel es el 3s, seguido por los orbitales 3px, 3py y 3pz. Los electrones en estos orbitales están más lejos del núcleo que aquéllos en los orbitales 2s y 2p, y son de mayor energía. PROBLEMA 1.2 Consulte la tabla periódica según sea necesario y escriba las configuraciones electrónicas para todos los elementos del tercer periodo. SOLUCIÓN MUESTRA El tercer periodo comienza con el sodio y termina con el argón. El número atómico Z del sodio es 11, por tanto, un átomo de sodio tiene 11 electrones. El número máximo de electrones en los orbitales 1s, 2s y 2p es 10 , por tanto, el undécimo electrón del sodio ocupa un orbital 3s. La configuración electrónica del sodio es 1s22s22px22py22pz23s1. El neón, en el segundo periodo, y el argón, en el tercero, tienen ocho electrones en su capa de valencia; se dice que tienen un octeto completo de electrones. El helio, el neón y el argón pertenecen a la clase de elementos conocida como gases nobles o gases raros. Los gases nobles se caracterizan por tener configuración electrónica de “capa completa” estable en extremo y son muy poco reactivos. La estructura determina las propiedades y las propiedades de los átomos dependen de la estructura atómica. Todos los protones de un elemento están en su núcleo, pero los electrones del elemento están distribuidos en orbitales de diferente energía y a distancias variables del núcleo. Cuando se desea entender cómo se comporta un elemento, más que cualquier otra cosa, se observa su configuración electrónica. La siguiente sección ilustra esto con un breve repaso de los enlaces iónicos. 1.2 ENLACES IÓNICOS Los átomos se combinan entre sí para formar compuestos con propiedades diferentes de los átomos que contienen. La fuerza de atracción entre los átomos en un compuesto es un enlace químico. Un tipo de enlace químico, llamado enlace iónico, es la fuerza de atracción entre especies (iones) con cargas opuestas (figura 1.4). Los iones con carga positiva se conocen como cationes; los iones con carga negativa son aniones. El hecho de que un elemento sea la fuente del catión o del anión en un enlace iónico depende de varios factores, para lo cual la tabla periódica puede servir como guía. Al formar compuestos iónicos, los elementos a la izquierda de la tabla periódica por lo general pierden electrones, y forman un catión que tiene la misma configuración electrónica que el gas noble www.FreeLibros.com 1.2 Enlaces iónicos 13 FIGURA 1.4 Un enlace iónico es la fuerza de atracción entre iones con cargas opuestas. Cada ion Na⩾ (la esfera más pequeña) en la red cristalina del NaCl sólido está implicado en el enlace iónico con cada uno de los seis iones Cl⩾ que lo rodean y viceversa. más cercano. La pérdida de un electrón del sodio, por ejemplo, produce Na⩽, el cual tiene la misma configuración electrónica que el neón. Na(g) ±£ Na⩽(g) ⩽ e⩾ Átomo de sodio Ion sodio Electrón 1s22s22p63s1 1s22s22p6 [La (g) indica que la especie está presente en fase gaseosa.] PROBLEMA 1.3 Las especies que tienen el mismo número de electrones se describen como isoelectrónicas. ¿Qué ion ⩽2 es isoelectrónico con Na⩽? ¿Qué ion ⩾2? Para sustraer un electrón de cualquier átomo debe agregarse una gran cantidad de energía, llamada energía de ionización. La energía de ionización del sodio, por ejemplo, es 496 kJ/mol (119 kcal/mol). Se dice que los procesos que absorben energía son endotérmicos. Comparado con otros elementos, el sodio y los elementos del grupo 1A tienen energías de ionización relativamente bajas. En general, la energía de ionización aumenta a lo largo de una fila en la tabla periódica. Los elementos a la derecha de la tabla periódica tienden a ganar electrones para alcanzar la configuración electrónica del siguiente gas noble superior. Al agregar un electrón al cloro, por ejemplo, se forma el anión Cl⩾, el cual tiene la misma configuración electrónica de capa completa que el gas noble argón. Cl(g) ⩽ Átomo de cloro 1s22s22p63s23p5 e⩾ Electrón Cl⩾(g) ±£ Ion cloro 1s22s22p63s23p6 PROBLEMA 1.4 ¿Qué ion ⩾2 es isoelectrónico con Cl⩾? Cuando un átomo de cloro captura un electrón se libera energía. Las reacciones que liberan energía se describen como exotérmicas, y el cambio de energía para un proceso exotérmico tiene signo negativo. El cambio de energía para la adición de un electrón a un átomo se conoce como su afinidad electrónica y es ⩾349 kJ/mol (⩾83.4 kcal/mol) para el cloro. PROBLEMA 1.5 ¿Cuál de los siguientes iones posee una configuración electrónica de gas noble? ¿Cuáles iones son isoelectrónicos? a) K⩽ c) H⩾ e) F⩾ b) He d) O f) Ca2⩽ ⩽ ⩾ www.FreeLibros.com La unidad de energía del SI (Sistema Internacional de Unidades) es el joule (J). Una unidad más antigua es la caloría (cal). La mayoría de los químicos orgánicos todavía expresa los cambios de energía en unidades de kilocalorías por mol (1 kcal/mol 4.184 kJ/mol). 14 CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades SOLUCIÓN MUESTRA a) El potasio tiene número atómico 19, por tanto, un átomo de potasio tiene 19 electrones. Por consiguiente, el ion K⩽ tiene 18 electrones, los mismos que el gas noble argón. Las configuraciones electrónicas tanto del K⩽ como del Ar son 1s22s22p63s23p6. K⩽ y Ar son isoelectrónicos. La transferencia de un electrón de un átomo de sodio a un átomo de cloro produce un catión sodio y un anión cloro, los cuales tienen una configuración electrónica de gas noble: Na(g) Átomo de sodio El enlace iónico fue propuesto por el físico alemán Walther Kossel en 1916, con el fin de explicar la capacidad de las sustancias como el cloruro de sodio fundido para conducir una corriente eléctrica. Era hijo de Albrecht Kossel, ganador en 1910 del premio Nobel de Fisiología o Medicina por los primeros estudios sobre ácidos nucleicos. Cl(g) ⩽ ±£ Na⩽Cl⩾(g) Átomo de cloro Cloruro de sodio Si tan sólo se suman la energía de ionización del sodio (496 kJ/mol) y la afinidad electrónica del cloro (⩾349 kJ/mol), se concluiría que el proceso total es endotérmico por ⩽147 kJ/mol. La energía liberada al agregar un electrón al cloro es insuficiente para satisfacer la energía requerida para quitar un electrón del sodio. Este análisis, sin embargo, no considera la fuerza de atracción entre los iones con cargas opuestas Na⩽ y Cl⩾, la cual excede 500 kJ/mol y es más que suficiente para que el proceso completo sea exotérmico. Las fuerzas de atracción entre partículas con cargas opuestas se denominan atracciones electrostáticas, o coulómbicas, y es el significado de un enlace iónico entre dos átomos. PROBLEMA 1.6 ¿Cuál es la configuración electrónica de C⩽? ¿De C⩾? ¿Cualquiera de estos iones tiene una configuración electrónica de gas noble (capa completa)? Los enlaces iónicos son muy comunes en los compuestos inorgánicos, pero raros en los orgánicos. La energía de ionización del carbono es demasiado grande y la afinidad electrónica demasiado pequeña para que el carbono forme un ion C4⩽ o C4⩾. Entonces, ¿qué clase de enlaces unen al carbono con otros elementos en millones de compuestos orgánicos? En lugar de perder o ganar electrones, el carbono comparte electrones con otros elementos (incluidos otros átomos de carbono) para formar lo que se conoce como enlaces covalentes. 1.3 ENLACES COVALENTES, ESTRUCTURAS DE LEWIS Y LA REGLA DEL OCTETO Gilbert Newton Lewis (nació en Weymouth, Massachusetts, en 1875; murió en Berkeley, California, en 1946) ha sido llamado el más grande químico estadounidense. La edición de enero de 1984 del Journal of Chemical Education contiene cinco artículos que describen la vida de Lewis y sus contribuciones a la química. El modelo covalente, o de par de electrones compartido, del enlace químico fue sugerido por primera vez por G. N. Lewis de la Universidad de California en 1916. Lewis propuso que dos átomos de hidrógeno que comparten dos electrones permiten a cada uno tener una configuración electrónica estable de capa completa análoga a la del helio. H H Dos átomos de hidrógeno, cada uno con un solo electrón HH Molécula de hidrógeno: enlace covalente por medio de un par de electrones compartidos Las fórmulas estructurales de este tipo, en las que los electrones se representan como puntos, se llaman estructuras de Lewis. Se acostumbra representar un enlace de un par de electrones compartidos con una línea (O). Por tanto, H:H se vuelve HOH. La cantidad de energía requerida para disociar una molécula de hidrógeno H2 en dos átomos de hidrógeno separados se llama energía de disociación de enlace. Para el H2 es bastante grande, ascendiendo a ⩽435 kJ/mol (⩽104 kcal/mol). La causa principal de la fuerza del enlace covalente en H2 es la gran fuerza de atracción ejercida sobre sus dos electrones. Cada electrón en H2 “siente” la fuerza de atracción de dos núcleos, en lugar de uno, como sería en un átomo de hidrógeno aislado. www.FreeLibros.com Enlaces covalentes, estructuras de Lewis y la regla del octeto 1.3 15 Sólo los electrones de la capa de valencia de un átomo están implicados en el enlace covalente. El flúor, por ejemplo, tiene nueve electrones, pero sólo siete están en su capa de valencia. El apareamiento de un electrón de valencia de un átomo de flúor con uno de un segundo flúor forma una molécula de flúor (F2) en la que cada flúor tiene ocho electrones de valencia y una configuración electrónica equivalente a la del gas noble neón. Los electrones compartidos cuentan para completar el octeto de ambos átomos. F F F F Dos átomos de flúor, cada uno con siete electrones en su capa de valencia Molécula de flúor: enlace covalente por medio de un par de electrones compartidos Los seis electrones de valencia de cada flúor que no están implicados en el enlace constan de tres pares no compartidos. El modelo de Lewis limita los elementos de la segunda fila (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) a un total de ocho electrones (compartidos y no compartidos) en sus capas de valencia. El hidrógeno está limitado a dos. La mayoría de los elementos que se encontrarán en este texto obedecen la regla del octeto: Al formar compuestos, los elementos ganan, pierden o comparten electrones para lograr una configuración electrónica estable caracterizada por ocho electrones de valencia. Cuando se cumple la regla del octeto para el carbono, el nitrógeno, el oxígeno y el flúor, cada uno tiene una configuración electrónica análoga a la del gas noble neón. Las estructuras de Lewis del metano (CH4), amoniaco (NH3), agua (H2O) y fluoruro de hidrógeno (HF) que se muestran en la tabla 1.2 ilustran la regla del octeto. Con cuatro electrones de valencia, el carbono forma cuatro enlaces covalentes para el CH4, como se muestra en la tabla 1.2. Además de enlaces COH, la mayoría de los compuestos orgánicos contienen enlaces covalentes COC. El etano (C2H6) es un ejemplo. H H P P Se combinan dos R R carbonos y seis HTTCTTCTTH hidrógenos P P R H TABLA 1.2 R H para escribir una estructura de Lewis para el etano HH H C C H HH o H H A A HOCOCOH C C A A H H Fórmulas de Lewis para el metano, el amoniaco, el agua y el fluoruro de hidrógeno Número de electrones de valencia en el átomo Átomo y número suficiente de átomos de hidrógeno para completar el octeto Compuesto Átomo Metano Carbono 4 H N N HN NCN H N N H Amoniaco Nitrógeno 5 Agua Oxígeno 6 Fluoruro de hidrógeno Flúor 7 M HN NNNNH N N H M HN NONNH M M HNNFS M Fórmula de Lewis H HCH H H A o HOCOH A H HNH H o HONOH A H HOH o HOOOH HF www.FreeLibros.com o H OF Los pares no compartidos también se llaman pares solitarios. CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades PROBLEMA 1.7 Escriba estructuras de puntos de Lewis, incluyendo pares no compartidos, para cada uno de los siguientes compuestos. El carbono tiene cuatro enlaces en cada compuesto. a) Propano (C3H8) c) Fluoruro de metilo (CH3F) b) Metanol (CH4O) d) Fluoruro de etilo (C2H5F) SOLUCIÓN MUESTRA a) La estructura de Lewis del propano es análoga a la del etano, pero la cadena tiene tres carbonos de largo en lugar de dos. Se combinan tres carbonos y ocho hidrógenos H H H P P P R R R HT TCT TCT TCT TH P P P R R R H H H para escribir una estructura de Lewis para el propano HHH HCCCH HHH o H H H A A A HOCOCOCOH A A A H H H Los 10 enlaces covalentes en la estructura de Lewis mostrada explican los 20 electrones de valencia, lo cual es igual a lo calculado a partir de la fórmula molecular (C3H8). Los ocho hidrógenos del C3H8 contribuyen con un electrón cada uno y los tres carbonos con cuatro cada uno, para un total de 20 (ocho de los hidrógenos y 12 de los carbonos). Por consiguiente, todos los electrones de valencia forman parte de enlaces covalentes; el propano no tiene pares no compartidos. 1.4 ENLACES DOBLES Y ENLACES TRIPLES El concepto de Lewis de enlaces de pares de electrones compartidos permite enlaces dobles con cuatro electrones y enlaces triples con seis electrones. El etileno (C2H4) tiene 12 electrones de valencia que pueden distribuirse de la forma siguiente: H H P P R R TCT TCT P P R R H H Se combinan dos carbonos y cuatro hidrógenos HH C C HH para escribir La fórmula estructural obtenida tiene un solo enlace entre los carbonos y siete electrones alrededor de cada uno. Al aparear el electrón no compartido de un carbono con su contraparte del otro carbono, resulta un enlace doble y se cumple la regla del octeto para ambos carbonos. o ± para formar H ± H H C C H H ± HH C C HH ± 16 H CœC H H Compartir estos dos electrones entre ambos carbonos Del mismo modo, los 10 electrones de valencia del acetileno (C2H2) pueden ordenarse en una fórmula estructural que cumpla la regla del octeto cuando seis de ellos se comparten en un enlace triple entre los carbonos. H C C H o HOCqCOH www.FreeLibros.com Enlaces covalentes polares y electronegatividad 1.5 PROBLEMA 1.8 Todos los hidrógenos están enlazados al carbono en los dos casos que siguen. Escriba una estructura de Lewis que cumpla la regla del octeto para cada uno. a) Formaldehído (CH2O) b) Cianuro de hidrógeno (HCN) SOLUCIÓN MUESTRA a) El formaldehído tiene 12 electrones de valencia; cuatro del carbono, dos de dos hidrógenos y seis del oxígeno. Se une el carbono con el oxígeno y con ambos hidrógenos por enlaces covalentes. H P R C P R H Combinar O para formar H CO H Se aparea el electrón desapareado del carbono con el electrón no apareado del oxígeno para formar un enlace doble carbono-oxígeno. La fórmula estructural resultante cumple la regla del octeto. H CO H para dar H C O H H o CPO H Se comparten estos dos electrones entre el carbono y el oxígeno 1.5 ENLACES COVALENTES POLARES Y ELECTRONEGATIVIDAD Los electrones en enlaces covalentes no necesariamente son compartidos por igual por los dos átomos que unen. Si un átomo tiene una mayor tendencia a atraer los electrones hacia sí que el otro, la distribución de electrones está polarizada, y el enlace se describe como covalente polar. La tendencia de un átomo a atraer los electrones de un enlace covalente hacia sí define su electronegatividad. Un elemento electronegativo atrae electrones; uno electropositivo los dona. El fluoruro de hidrógeno, por ejemplo, tiene en enlace covalente polar. El flúor es más electronegativo que el hidrógeno y atrae los electrones en el enlace HOF hacia sí. Esta polarización hace que el flúor tenga una carga parcial negativa y el hidrógeno una carga parcial positiva. Dos formas de representar la polarización en HF son: ⩽ H±F ⩾ ⩽ ⩾ H±F (Los símbolos y indican carga parcial positiva y parcial negativa, respectivamente) (El símbolo representa la dirección de polarización de los electrones en el enlace H±F) Una tercera forma de ilustrar la polarización electrónica en HF es en forma gráfica: por medio de un mapa de potencial electrostático, el cual usa los colores del arco iris para mostrar la distribución de la carga, los colores del rojo al azul señalan las regiones de mayor carga negativa a las de mayor carga positiva. (Para más detalles, véase el ensayo Mapas de potencial electrostático en el recuadro incluido en esta sección.) (Vea sección a color, p. C-1.) Región de la molécula con carga positiva Región de la molécula con carga negativa www.FreeLibros.com 17 18 La estructura determina las propiedades CAPÍTULO UNO TABLA 1.3 Valores seleccionados de la escala de electronegatividad de Pauling Número de grupo Periodo 1A 2A 3A 4A 1 H 2.1 Li 1.0 Na 0.9 K 0.8 Be 1.5 Mg 1.2 Ca 1.0 B 2.0 Al 1.5 C 2.5 Si 1.8 2 3 4 5 5A N 3.0 P 2.1 6A 7A O 3.5 S 2.5 F 4.0 CI 3.0 Br 2.8 I 2.5 Contrastar el mapa del potencial electrostático del HF con los de H2 y F2. (Vea sección a color, p. C-1.) H—H Linus Pauling (1901-1994) nació en Portland, Oregon, y estudió en la Universidad Estatal de Oregon y en el Instituto Tecnológico de California, donde obtuvo un doctorado en química en 1925. Además de la investigación en la teoría del enlace, Pauling estudió la estructura de las proteínas y obtuvo el premio Nobel de Química por ese trabajo en 1954. Pauling ganó un segundo premio Nobel (el de la Paz) en 1962 por sus esfuerzos para limitar las pruebas con armas nucleares. Fue uno de los cuatro científicos que han ganado dos premios Nobel. El primer ganador doble fue una mujer. ¿Sabe quién es? + H—F – F—F El enlace covalente en H2 une dos átomos de hidrógeno. Debido a que los átomos enlazados son idénticos, también lo son sus electronegatividades. No hay polarización de la distribución de electrones, el enlace HOH es no polar. Del mismo modo, el enlace FOF en F2 es no polar y su mapa del potencial electrostático se parece al de H2. El enlace covalente en HF, por otra parte, une dos átomos de electronegatividad diferente, y la distribución de electrones está muy polarizada. La escala de electronegatividad que más se usa fue ideada por Linus Pauling. La tabla 1.3 introduce los valores de electronegatividad de Pauling a la tabla periódica. La electronegatividad aumenta de izquierda a derecha a lo largo de una fila en la tabla periódica. De los elementos de la segunda fila, el más electronegativo es el flúor y el menos electronegativo es el litio. La electronegatividad disminuye al descender por una columna. De los halógenos, el flúor es el más electronegativo, sigue el cloro, luego el bromo y después el yodo. En efecto, el flúor es el más electronegativo de todos los elementos; el oxígeno es el segundo. En general, cuanto mayor es la diferencia de electronegatividad entre dos elementos, es más polar el enlace entre ellos. PROBLEMA 1.9 ¿En cuál de los compuestos CH4, NH3, H2O, SiH4 o H2S es mayor el ⩽ para el hidrógeno? ¿En cuál el hidrógeno lleva una carga parcial negativa? En la tabla 1.4 se compara la polaridad de varios tipos de enlace, de acuerdo con su momento dipolar de enlace. Existe un dipolo siempre que haya una separación de cargas opues- www.FreeLibros.com 1.5 TABLA 1.4 Enlaces covalentes polares y electronegatividad 19 Momentos dipolares de enlace seleccionados Enlace* Momento dipolar, D Enlace* Momento dipolar, D HOF HOCl HOBr HOI HOC HON HOO 1.7 1.1 0.8 0.4 0.3 1.3 1.5 COF COO CON CPO CPN CqN 1.4 0.7 0.4 2.4 1.4 3.6 *La dirección del momento dipolar va hacia el átomo más electronegativo. En los ejemplos enumerados, el hidrógeno y el carbono representan los extremos positivos de los dipolos. El carbono es el extremo negativo del dipolo asociado con el enlace COH. tas y un momento dipolar es el producto de la cantidad de la carga y multiplicada por la distancia d entre los centros de carga. ed Debido a que la carga en un electrón es 4.80 10⩾10 unidades electrostáticas (ues) y las distancias dentro de una molécula por lo general caen en un intervalo cercano a 10⩾8 cm, los momentos dipolares moleculares son del orden de 10⩾18 uescm. Para simplificar el reporte de los momentos dipolares, el valor de 10⩾18 uescm se define como un debye, D. Por tanto, el momento dipolar determinado en forma experimental del fluoruro de hidrógeno, 1.7 10⩾18 uescm, se indica como 1.7 D. Los dipolos de enlace mostrados en la tabla 1.4 dependen de la diferencia en electronegatividad de los átomos enlazados y de la distancia del enlace. La polaridad de un enlace COH es relativamente baja; es mucho menor que un enlace COO, por ejemplo. No debe perderse de vista una diferencia aún más importante entre un enlace COH y un enlace COO, y que es la dirección del momento dipolar. En un enlace COH los electrones se dibujan lejos del H, hacia el C. En un enlace COO, los electrones se dibujan del C hacia el O. Como se verá en capítulos posteriores, las clases de reacciones que experimenta una sustancia con frecuencia pueden relacionarse con el tamaño y la dirección de los dipolos de los enlaces. La unidad debye recibe su nombre en honor a Peter Debye, un científico holandés que realizó un trabajo importante en muchas áreas de la química y la física y a quien le fue otorgado el premio Nobel de Química en 1936. Mapas de potencial electrostático T odo el material de este texto y, por lo general, la mayor parte de la química puede entenderse con base en lo que los físicos llaman fuerza electromagnética. Su principio más importante es que las cargas opuestas se atraen y las cargas iguales se repelen. Conforme se aprende química orgánica, una buena forma de comenzar a relacionar la estructura con propiedades, como la reactividad química, es encontrar la parte positiva de una molécula y la parte negativa de otra. La mayor parte del tiempo, éstos serán los sitios reactivos. Imagine que una carga positiva se acerca a una molécula. La interacción entre esa carga positiva y algún punto en la molécula será de atracción si el punto está cargado en forma negativa y de repulsión si tiene carga positiva; la fuerza de la interacción dependerá de la magnitud de la carga. Los métodos computacionales posibilitan hacer cálculos y un mapa de estas interacciones. Es conveniente mostrar este mapa usando los colores del arco iris. El extremo rojo del arco iris es negativo (rico en electrones) y el azul es el extremo positivo (pobre en electrones). El mapa del potencial electrostático del fluoruro de hidrógeno (HF) se mostró en la sección anterior y se repite aquí. Compárelo con el mapa del potencial electrostático del hidruro de litio (LiH). (Vea sección a color, p. C-1.) HOF www.FreeLibros.com HOLi (continúa) 20 CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades (continuación) El enlace HOF está polarizado de manera que el hidrógeno es parcialmente positivo (azul) y el flúor parcialmente negativo (rojo). Debido a que el hidrógeno es más electronegativo que el litio, el enlace HOLi está polarizado en el sentido opuesto, haciendo al hidrógeno parcialmente negativo (rojo) y al litio parcialmente positivo (azul). Con frecuencia se usarán mapas del potencial electrostático para ilustrar la distribución de cargas tanto en moléculas orgánicas como inorgánicas. Sin embargo, es necesario hacer una advertencia. Está bien contar con mapas del potencial electrostático de una molécula, pero debe tenerse cuidado cuando se comparan mapas de diferentes moléculas. La razón para esto es que se usa toda la gama de colores de rojo hasta azul para hacer un mapa del potencial electrostático, sin tener en cuenta si la diferencia de la carga es grande o pequeña. Esto es evidente en los mapas del potencial electrostático HOF y HOLi que se acaban de mostrar. Si, como se muestra en el siguiente mapa, se usa el mismo intervalo de colores para HOF que se usó para HOLi, se verá que el H es menos azul que antes y el F es menos rojo. HOF Por tanto, los mapas del potencial electrostático pueden dar una imagen exagerada de la distribución de la carga cuando se usa toda la gama de colores. En la mayoría de los casos, esto no importará mucho en tanto que se esté más interesado en la distribución dentro de una sola molécula. En aquellos pocos casos donde se quieran comparar tendencias en una serie de moléculas, se usará una escala común y se señalará. Por ejemplo, los mapas de los potenciales electrostáticos de H2, F2 y HF que se compararon en la página 18 se hicieron usando la misma escala de colores. 1.6 FÓRMULAS ESTRUCTURALES DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS El sufijo -mero en la palabra “isómero” se deriva de la palabra griega meros, que significa “parte”, “compartir” o “porción”. El prefijo iso- también proviene del griego (isos, que significa “lo mismo”). Por tanto, los isómeros son moléculas diferentes que tienen partes iguales (composición elemental). La mayor parte de los compuestos orgánicos son más complicados que los ejemplos que se han visto hasta ahora y requieren un enfoque más sistemático para escribir sus fórmulas estructurales. El enfoque esbozado en la tabla 1.5 comienza (paso 1) con la fórmula molecular que indica qué átomos y cuántos de cada uno están presentes en el compuesto. A partir de la fórmula molecular se calcula el número de electrones de valencia (paso 2). En el paso 3 se establece una estructura parcial que muestra el orden en que los átomos están conectados. Esto se llama conectividad de la molécula y casi siempre se determina experimentalmente. En general el carbono tiene cuatro enlaces, el nitrógeno tres y el oxígeno dos. En la química orgánica sucede con frecuencia que dos o más compuestos diferentes tienen la misma fórmula molecular, pero conectividades diferentes. El etanol y el éter dimetílico, los ejemplos que se muestran en la tabla, son compuestos diferentes con propiedades diferentes, pero tienen la misma fórmula molecular (C2H6O). El etanol es un líquido con un punto de ebullición de 78°C. El éter dimetílico es un gas a temperatura ambiente; su punto de ebullición es ⩾24°C. Los compuestos diferentes que tienen la misma fórmula molecular se clasifican como isómeros. Los isómeros pueden ser isómeros constitucionales (difieren en conectividad) o estereoisómeros (difieren en el arreglo de los átomos en el espacio). Los isómeros constitucionales también se llaman isómeros estructurales. El etanol y el éter dimetílico son isómeros constitucionales entre sí. Los estereoisómeros se introducirán en la sección 3.11. La estructura de los enlaces covalentes revelada por la información de conectividad explica 16 de los 20 electrones de valencia en C2H6O (paso 4). Los restantes cuatro electrones de valencia son asignados a cada oxígeno como dos pares no compartidos en el paso 5 para completar las estructuras de Lewis del etanol y del éter dimetílico. PROBLEMA 1.10 Escriba fórmulas estructurales para todos los isómeros constitucionales que tienen la fórmula molecular que se indica. a) C2H7N b) C3H7Cl c) C3H8O SOLUCIÓN MUESTRA a) La fórmula molecular C2H7N requiere 20 electrones de valencia. Dos carbonos contribuyen con un total de ocho, el nitrógeno contribuye con cinco y siete hidrógenos contribuyen con un total de siete. El nitrógeno y dos carbonos pueden conectarse en www.FreeLibros.com Fórmulas estructurales de moléculas orgánicas 1.6 21 el orden CNN o CNC. Suponiendo cuatro enlaces para cada carbono y tres para el nitrógeno, se escriben estas conectividades como: A A A OCOCONO A A y A A OCONOCO A A A Se coloca un hidrógeno en cada uno de los siete enlaces disponibles de cada estructura. H H H A A A HOCOCONOH A A H H y H H A A HOCONOCOH A A A H H H Los nueve enlaces en cada fórmula estructural explican 18 electrones. Se agrega un par de electrones no compartido a cada nitrógeno para completar su octeto y dar un total de 20 electrones de valencia como lo requiere la fórmula molecular. H H H A A A HOCOCONOH A A O H H y H H A Q A HOCONOCOH A A A H H H Los dos son isómeros constitucionales. TABLA 1.5 Un enfoque sistemático para escribir estructuras de Lewis Paso Ilustración 1. Se determina la fórmula molecular de manera experimental. Tanto el etanol como el éter dimetílico tienen la fórmula molecular C2H6O. En C2H6O, cada hidrógeno contribuye con un electrón de valencia, cada carbono contribuye con cuatro y el oxígeno contribuye con seis para un total de 20. El oxígeno y los dos carbonos están conectados en el orden CCO en el etanol y COC en el éter dimetílico. La conectividad y el hecho de que el carbono tiene cuatro enlaces en moléculas neutras permiten colocar los hidrógenos del etanol y el éter dimetílico. 2. Con base en la fórmula molecular, se cuenta el número de electrones de valencia. 3. Conociendo la conectividad se unen átomos enlazados compartiendo un par de electrones (S) representados por una línea (O). H H H H A A A A HOCOCOOOH HOCOOOCOH A A A A H H H H Etanol Éter dimetílico 4. Se cuenta el número de electrones en los enlaces (el doble del número de enlaces) y se resta esto del número total de electrones de valencia para obtener el número de electrones que queda por agregar. Las fórmulas estructurales en el paso 3 contienen ocho enlaces, que explican 16 electrones. Debido a que C2H6O contiene 20 electrones de valencia, se necesitan cuatro más. 5. Se agregan electrones en pares de modo que tantos átomos como sea posible tengan ocho electrones. Por lo general es mejor comenzar con el átomo más electronegativo. (El hidrógeno está limitado a dos electrones). Bajo ninguna circunstancia un elemento de la segunda fila como C, N u O puede tener más de ocho electrones de valencia. Ambos carbonos ya tienen octetos completos en las estructuras mostradas en el paso 3. Los cuatro electrones restantes se agregan a cada oxígeno, como dos pares no compartidos, para completar su octeto. Las estructuras de Lewis son: H H H H A A A A M M HOCOCOOOH HOCOOOCOH M M A A A A H H H H 6. Se calculan las cargas formales. (Esto se expondrá en la sección 1.7). Se calculan las cargas formales. (Esto se expondrá en la sección 1.7.) Etanol www.FreeLibros.com Éter dimetílico La estructura determina las propiedades CAPÍTULO UNO Los químicos orgánicos usan varios atajos para acelerar la escritura de fórmulas estructurales. A veces se omiten pares de electrones no compartidos, pero sólo cuando se tiene la suficiente confianza en la propia capacidad de contar electrones para saber cuándo están presentes y cuándo no. En las fórmulas estructurales condensadas se omiten algunos, muchos o todos los enlaces covalentes y se usan subíndices para indicar el número de grupos idénticos agregados a un átomo en particular. Esta forma de simplificación sucesiva se muestra para el éter dimetílico. H H H H A A A A HOCOCOOOCOCOH A A A A H H H H se puede escribir como CH3CH2OCH2CH3 o condensada aún más como (CH3CH2)2O. PROBLEMA 1.11 Dibuje las siguientes fórmulas condensadas de modo que muestren todos los enlaces y los pares de electrones no compartidos. a) HOCH2CH2NH2 d) CH3CHCl2 b) (CH3)3CH e) CH3NHCH2CH3 c) ClCH2CH2Cl f) (CH3)2CHCHPO SOLUCIÓN MUESTRA a) La molécula contiene dos átomos de carbono, los cuales están enlazados entre sí. Ambos carbonos están unidos a dos hidrógenos. Un carbono está unido al grupo HOO; el otro está unido al ONH2. H H H W W W H±O±C±C±N±H W W W H H Cuando se muestra la conectividad, no es necesario preocuparse por la orientación espacial de los átomos. Hay muchas otras formas correctas de representar la constitución mostrada. Lo importante es mostrar la conectividad OCCN (o su equivalente NCCO) y tener el número correcto de hidrógenos en cada átomo. Para localizar los pares electrónicos no compartidos, primero se cuenta el número total de electrones de valencia que aportan a la molécula los átomos que la forman. Cada hidrógeno contribuye con uno, cada carbono con cuatro, el nitrógeno con cinco y el oxígeno con seis, para un total de 26. La conectividad muestra diez enlaces, lo que justifica 20 electrones; por consiguiente, seis electrones deben presentarse como pares no compartidos. Se agregan pares de electrones al oxígeno y al nitrógeno de modo que completen sus octetos, dos pares no compartidos al oxígeno y uno al nitrógeno. H H H W W W H±O±C±C±N±H W W H H Con la práctica, comenzará a recordar patrones de distribución de electrones. Un oxígeno neutro con dos enlaces tiene dos pares de electrones no compartidos. Un nitrógeno neutro con tres enlaces tiene un par no compartido. Escribir fórmulas estructurales para moléculas orgánicas pronto se vuelve rutina y puede simplificarse aún más. Por ejemplo, una cadena de átomos de carbono puede representarse dibujando todos los enlaces COC mientras se omiten los carbonos individuales. Los dibujos estructurales resultantes pueden simplificarse aún más quitándoles los hidrógenos. H H ± H H H ± ± ± H H ± se vuelve ± CH3CH2CH2CH3 ± H H H± ± 22 www.FreeLibros.com simplificado a 1.7 Carga formal En estas representaciones simplificadas, llamadas fórmulas de enlace con líneas o diagramas de esqueleto de carbono, los únicos átomos escritos de manera específica son aquellos que no son carbono ni hidrógeno. Sin embargo, sí se muestran los hidrógenos enlazados a estos heteroátomos. CH3CH2CH2CH2OH se vuelve OH Cl W H± Cl ± C± H2C ± CH2 W W H2C± CH2 C± H2 se vuelve PROBLEMA 1.12 Dibuje las siguientes representaciones de enlaces con líneas para mostrar todos los átomos, incluyendo carbonos e hidrógenos. a) c) b) d) HO SOLUCIÓN MUESTRA a) Hay un carbono en cada ángulo de la cadena y en los extremos de la misma. Cada uno de los 10 átomos de carbono se une al número apropiado de hidrógenos para formar cuatro enlaces. H H H H H H H H H H W W W W W W W W W W ⬅ H±C±C±C±C±C±C±C±C±C±C±H W W W W W W W W W W H H H H H H H H H H De manera alternativa, la estructura podría escribirse como CH3CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH3 o en forma condensada como CH3(CH2)8CH3. 1.7 CARGA FORMAL Las estructuras de Lewis con frecuencia contienen átomos que llevan una carga positiva o negativa. Si la molécula en conjunto es neutra, la suma de sus cargas positivas debe ser igual a la suma de sus cargas negativas. Un ejemplo es el ácido nítrico, HNO3: œ O H±O±N ± ⩽ O⩾ Tal como está escrita, la fórmula de Lewis para el ácido nítrico presenta diferentes patrones de enlace para sus tres oxígenos. Un oxígeno tiene un enlace doble con el nitrógeno, otro tiene un enlace sencillo tanto con el nitrógeno como con el hidrógeno, y el tercero tiene un enlace sencillo con el nitrógeno y una carga negativa. El nitrógeno tiene carga positiva. Las cargas positiva y negativa se llaman cargas formales, y la estructura de Lewis del ácido nítrico estaría incompleta si se omitieran. Las cargas formales se calculan contando el número de electrones “que posee” cada átomo en una estructura de Lewis y comparando este conteo de electrones con el del átomo neutro. La figura 1.5 ilustra cómo se cuentan los electrones para cada átomo en el ácido nítrico. www.FreeLibros.com 23 24 La estructura determina las propiedades CAPÍTULO UNO Conteo de electrones (O) 12 (4) ⩽ 4 6 H±O±N Conteo de electrones (N) 12 (8) 4 ⩽ ± Conteo de electrones (H) (2) 1 œ O 1 2 O⩾ Conteo de electrones (O) 12 (2) ⩽ 6 7 1 2 Conteo de electrones (O) (4) ⩽ 4 6 FIGURA 1.5 Conteo de electrones en el ácido nítrico. El conteo de electrones de cada átomo es igual a la mitad del número de electrones que comparte en enlaces covalentes más el número de electrones en sus propios pares no compartidos. El número de electrones de valencia en un átomo de un elemento del grupo principal como el nitrógeno es igual al número de su grupo. En el caso del nitrógeno es cinco. Siempre resulta que un hidrógeno en un enlace covalente no tiene carga formal (carga formal 0). Siempre resulta que un nitrógeno con cuatro enlaces covalentes tiene una carga formal de ⩽1. (Un nitrógeno con cuatro enlaces covalentes no puede tener pares no compartidos, debido a la regla del octeto.) Siempre resulta que un oxígeno con dos enlaces covalentes y dos pares no compartidos no tiene carga formal. Siempre resulta que un oxígeno con un enlace covalente y tres pares no compartidos tiene una carga formal de ⩾1. Contar los electrones con el propósito de calcular la carga formal difiere de contar los electrones para ver si se satisface la regla del octeto. Un elemento de la segunda fila tiene la capa de valencia llena si la suma de todos sus electrones, compartidos y no compartidos, es ocho. Los electrones que unen dos átomos por medio de un enlace covalente cuentan para llenar la capa de valencia de ambos átomos. Sin embargo, cuando se calcula la carga formal, sólo puede considerarse que el átomo “posee” la mitad del número de electrones de los enlaces covalentes. Como ejemplo, se comenzará con el hidrógeno del ácido nítrico. Como se muestra en la figura 1.5, el hidrógeno se asocia sólo con dos electrones: los de su enlace covalente con el oxígeno. Comparte esos dos electrones con el oxígeno y, por tanto, el conteo de electrones de cada hidrógeno es ⩾12(2) 1. Debido a que éste es igual al número de electrones en un átomo de hidrógeno neutro, el hidrógeno en el ácido nítrico no tiene carga formal. Al analizar ahora al nitrógeno, se ve que tiene cuatro enlaces covalentes (dos enlaces sencillos y un enlace doble), por tanto su conteo de electrones es ⩾12(8) 4. Un nitrógeno neutro tiene cinco electrones en su capa de valencia. El conteo de electrones para el nitrógeno en el ácido nítrico es uno menos que el de un átomo de nitrógeno neutro, así que su carga formal es ⩽1. Los electrones de los enlaces covalentes se cuentan como si fueran compartidos por igual por los átomos que unen, pero los electrones no compartidos pertenecen a un solo átomo. Por tanto, el oxígeno que tiene un enlace doble con el nitrógeno tiene un conteo de seis electrones (cuatro electrones de dos pares no compartidos y dos electrones del enlace doble). Debido a que éste es igual al de un átomo de oxígeno neutro, su carga formal es 0. Del mismo modo, el oxígeno del OH tiene dos enlaces y dos pares de electrones no compartidos, lo que da un conteo de seis electrones y ninguna carga formal. El oxígeno en la figura 1.5 que posee tres pares no compartidos (seis electrones) y comparte dos electrones con el nitrógeno da un conteo de siete electrones. Esto es uno más que el número de electrones en la capa de valencia de un átomo de oxígeno y, por tanto, su carga formal es ⩾1. El método descrito para calcular la carga formal es de razonamiento a través de una serie de pasos lógicos. Puede reducirse a la siguiente ecuación: Carga formal Número del grupo en la tabla periódica ⩽ Conteo de electrones donde Conteo de electrones Número de electrones no compartidos ⩽ ⩾12 (Número de electrones compartidos) PROBLEMA 1.13 Como el ácido nítrico, cada uno de los siguientes compuestos inorgánicos se encontrará con frecuencia en este texto. Calcule la carga formal en cada uno de los átomos en las estructuras de Lewis siguientes. O W Cl±S±Cl a) Cloruro de tionilo O W H±O±S±O±H W O b) Ácido sulfúrico www.FreeLibros.com H±O±NœO c) Ácido nitroso 1.8 Resonancia 25 SOLUCIÓN MUESTRA a) La carga formal es la diferencia entre el número de electrones de valencia en el átomo neutro y el conteo de electrones en la estructura de Lewis. (El número de electrones de valencia es igual al número del grupo en la tabla periódica para los elementos del grupo principal.) Electrones de valencia del átomo neutro Azufre: Oxígeno: Cloro: Conteo de electrones 1 2 1 2 1 2 6 6 7 (6) ⩽ 2 5 (2) ⩽ 6 7 (2) ⩽ 6 7 Carga formal ⩽1 ⩾1 0 Las cargas formales se muestran en la estructura de Lewis del cloruro de tionilo como ⩾ O W ⩽ Cl±S± Cl Hasta ahora sólo se han considerado moléculas neutras, aquellas en las que las sumas de las cargas formales positivas y negativas son iguales. En el caso de los iones, por supuesto, estas sumas no serán iguales. El catión amonio y el anión borohidruro, por ejemplo, son iones con cargas netas de ⩽1 y ⩾1, respectivamente. El nitrógeno tiene una carga formal de ⩽1 en el ion amonio, y el boro tiene una carga formal de ⩾1 en el borohidruro. Ninguno de los hidrógenos en las estructuras de Lewis mostradas para estos iones lleva una carga formal. H W⩽ H±N±H W H H W⩾ H±B±H W H Ion amonio Ion borohidruro PROBLEMA 1.14 Verifique que las cargas formales del nitrógeno en el ion amonio y del boro en el ion borohidruro son como se muestra. Las cargas formales se basan en estructuras de Lewis en las que se considera que los electrones se comparten por igual entre átomos con enlaces covalentes. En realidad, la polarización de los enlaces NOH en el ion amonio y de los enlaces BOH en el borohidruro conduce a cierta transferencia de carga positiva y negativa, respectivamente, a los hidrógenos. PROBLEMA 1.15 Use la notación ⩽ y ⩾ para mostrar la dispersión de la carga hacia los hidrógenos en NH4⩽ y BH4⩾. La determinación de las cargas formales de los átomos individuales en las estructuras de Lewis es un factor importante para una buena “contabilidad de electrones”. De este modo gran parte de la química orgánica puede hacerse más comprensible siguiendo la pista de los electrones con los que vale la pena tomarse algún tiempo al principio para volverse competentes en la aparentemente simple tarea de contarlos. 1.8 RESONANCIA Algunas veces puede escribirse más de una fórmula de Lewis para una molécula, en especial si la molécula contiene un enlace doble o triple. Un ejemplo sencillo es el ozono (O3), para el que se puede escribir la estructura de Lewis: ⩽ O± Oœ O⩾ Sin embargo, la fórmula de Lewis para el ozono es inconsistente con la estructura determinada en forma experimental. Con base en la fórmula de Lewis, se esperaría que el ozono tu- www.FreeLibros.com El ozono se encuentra en la naturaleza, en grandes cantidades en la atmósfera superior donde protege la superficie de la Tierra de gran parte de los rayos ultravioleta del Sol. 26 Las distancias de los enlaces se expresarán en picometros (pm), que es una unidad del SI (1 pm 10⩾12 m). Para convertir pm a unidades angstrom (1 Å 10⩾10 m), se divide entre 100. CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades viera dos longitudes de enlace OOO diferentes, una de ellas similar a la distancia del enlace sencillo OOO de 147 pm en el peróxido de hidrógeno (HOOOH) y la otra similar a la distancia del enlace doble OOO de 121 pm en el O2. De hecho, ambas distancias del enlace son iguales (128 pm); algo más cortas que un enlace sencillo, algo más largas que un enlace doble. La estructura del ozono requiere que el oxígeno central esté enlazado en forma idéntica con ambos oxígenos terminales. Un mapa del potencial electrostático muestra la equivalencia de los dos oxígenos terminales. Se notará, también, que el oxígeno central está azul (carga positiva) y ambos oxígenos terminales están rojos (carga negativa). (Vea sección a color, p. C-1.) Para explicar situaciones como el enlace en el ozono, pero conservando las fórmulas de Lewis como una herramienta útil para representar la estructura molecular, se desarrolló el concepto de resonancia. De acuerdo con el concepto de resonancia, cuando pueden escribirse para una molécula dos o más estructuras de Lewis que sólo difieren en la distribución de electrones, ninguna estructura de Lewis única es suficiente para describir su verdadera distribución electrónica. Se dice que la estructura verdadera es un híbrido de resonancia de las diversas fórmulas de Lewis que pueden escribirse para la molécula, llamadas estructuras contribuyentes. En el caso del ozono, las dos fórmulas de Lewis son equivalentes y contribuyen por igual al híbrido de resonancia. Se usa una flecha con doble punta para representar la resonancia y significa que las fórmulas de Lewis mostradas contribuyen a la estructura electrónica de la molécula, pero por separado no la describen. ⩽ ⩽ O± ¢£ Oœ O⩾ Oœ ± O ⩾ O La resonancia intenta corregir un defecto fundamental en las fórmulas de Lewis. Las fórmulas de Lewis muestran los electrones como si estuvieran localizados; ya sea compartidos entre dos átomos en un enlace covalente o como electrones no compartidos que pertenecen a un solo átomo. En realidad, los electrones se distribuyen en la forma que conduce a su arreglo más estable. Esto a veces significa que un par de electrones está deslocalizado, o compartido por varios núcleos. En el caso del ozono, la resonancia intenta mostrar la deslocalización de cuatro electrones (un par no compartido de un oxígeno y dos de los electrones del enlace doble) sobre los tres oxígenos. Es importante recordar que la flecha de resonancia de doble punta no indica un proceso en el que las estructuras de Lewis se interconvierten. El ozono, por ejemplo, tiene una sola estructura; no oscila entre las dos estructuras de Lewis. En ocasiones se dibuja un promedio de las dos estructuras de Lewis usando una línea punteada para representar un enlace “parcial”. En la notación de línea punteada, el oxígeno central está unido a los otros dos por enlaces que son intermedios entre un enlace sencillo y un enlace doble, y cada uno de los oxígenos terminales tiene la mitad de la unidad de carga negativa. ⩽ O ⩾12 O O ⩾12 Notación de línea punteada PROBLEMA 1.16 La conectividad del ion nitrito (NO2⩾) es ONO. Escriba dos estructuras de Lewis, para el ion nitrito, que obedezcan la regla del octeto. ¿Las dos contribuyen por igual al híbrido de resonancia? (Pista: El ion nitrito tiene el mismo número de electrones de valencia que el ozono.) www.FreeLibros.com Resonancia 1.8 La escritura de las diversas fórmulas de Lewis que contribuyen a un híbrido de resonancia puede hacerse más fácil usando flechas curvas para detectar los electrones deslocalizados. Una estructura de Lewis del ozono se puede convertir en otra al mover pares electrónicos, como se muestra: Los pares electrónicos se mueven como lo muestran las flechas curvas ⩾ Oœ O ±⩽ O para transformar una fórmula de Lewis en otra O± O œ⩽ O ⩾ Las flechas curvas muestran el origen y destino de un par de electrones. En el caso del ozono, una flecha comienza en un par no compartido y se convierte en la segunda mitad de un enlace doble. La otra comienza en un enlace doble y se convierte en un par no compartido del otro oxígeno. PROBLEMA 1.17 Aplique el concepto de resonancia para explicar por qué todas las distancias de enlace COO en el ion carbonato (CO32⩾) son iguales. En la mayoría de los casos, las diversas estructuras de resonancia de una molécula no son equivalentes y no contribuyen por igual al híbrido de resonancia. La distribución electrónica de una molécula se parece más a la estructura de resonancia de su principal contribuyente que a cualquiera de sus estructuras alternativas. Por consiguiente, es importante desarrollar algunas generalizaciones concernientes a los factores que hacen una forma de resonancia más importante (más estable) que otra. La tabla 1.6 esboza las características estructurales que permiten predecir situaciones en que es necesario considerar la resonancia, y enumera criterios para evaluar la importancia relativa de las estructuras de Lewis contribuyentes. PROBLEMA 1.18 Escriba la estructura de resonancia que se obtiene al mover los electrones como lo indican las flechas curvas. Comparar las estabilidades de las dos estructuras de Lewis de acuerdo con los lineamientos en la tabla 1.6. ¿Las dos estructuras de Lewis tienen la misma estabilidad, o una es más estable que la otra? ¿Por qué? O H a) GCOO H b) H c) G I HOCPNOH – HOC NOH d) G HOOONPO G G SOLUCIÓN MUESTRA a) La flecha curva muestra cómo se mueve un par de electrones no compartido asignado al oxígeno de modo que se convierte en un par compartido por el carbono y el oxígeno. Esto convierte un enlace sencillo en un enlace doble y conduce a una carga formal de ⩽1 en el oxígeno. H H ⩽ GCOO H H G C PO H H La nueva estructura de Lewis es más estable debido a que tiene un enlace covalente más que la estructura original. En la estructura original el carbono no tiene un octeto de electrones, pero en la nueva estructura de Lewis se satisface la regla del octeto tanto para el carbono como para el oxígeno. Es una buena práctica química representar moléculas con su estructura de Lewis más estable. Sin embargo, la capacidad de escribir formas de resonancia alternativas y evaluar sus contribuciones relativas puede proporcionar conocimientos sobre la estructura molecular y el comportamiento químico. www.FreeLibros.com 27 El uso principal de las flechas curvas es mostrar el movimiento de los electrones en las reacciones químicas y se describirá en la sección 1.11. 28 TABLA 1.6 CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades Introducción a las reglas de resonancia Regla Ilustración I. ¿Cuándo puede considerarse la resonancia? 1. La conectividad debe ser la misma en todas las estructuras de resonancia; sólo las posiciones de los electrones pueden variar entre las diversas estructuras contribuyentes. Las fórmulas de Lewis A y B no son forma de resonancia del mismo compuesto. Son isómeros (compuestos diferentes con la misma fórmula molecular). O N O y Las fórmulas de Lewis A, C y D son formas de resonancia de un mismo compuesto. O NOC ⩾ NOC⩽ O ⩾ ⩽NPC C A 2. Cada estructura contribuyente debe tener el mismo número de electrones y la misma carga neta. Las cargas formales de los átomos individuales pueden variar entre las diversas estructuras de Lewis. O D Las estructuras A, C y D (ejemplo precedente) tienen 18 electrones de valencia y una carga neta de 0, aun cuando difieren respecto a las cargas formales en los átomos individuales. La estructura E tiene 20 electrones de valencia y una carga neta de ⩾2. No es una estructura de resonancia de A, C o D. O ⩾ ⩾ NOC E 3. Cada estructura de Lewis contribuyente debe tener el mismo número de electrones desapareados. La fórmula estructural F tiene las mismas posiciones atómicas y el mismo número de electrones que A, C y D, pero no es una forma de resonancia de ninguna de ellas. F tiene dos electrones desapareados; todos los electrones en A, C y D están apareados. O NOC F 4. Las estructuras de Lewis en las que se excede la regla del octeto para elementos de la segunda fila no contribuyen a la resonancia. (La regla del octeto puede excederse para elementos que están más allá de la segunda fila.) Las estructuras de Lewis G y H son contribuyentes de resonancia para la estructura del ácido nítrico. La fórmula estructural I no es una estructura de Lewis permisible debido a que tiene 10 electrones alrededor del nitrógeno. ⩾ O O O D J J HOON⩽ HOON⩽ x HOON M M G O O O⩾ G H I (continúa) www.FreeLibros.com Resonancia 1.8 TABLA 1.6 29 Introducción a las reglas de resonancia (continuación) Regla Ilustración II. ¿Cuál es la forma de resonancia que contribuye más? 5. En tanto no se exceda la regla del octeto por elementos de la segunda fila, la estructura de resonancia con el mayor número de enlaces covalentes contribuye más al híbrido de resonancia. En general, el máximo número de enlaces y el cumplimiento de la regla del octeto, van en el mismo sentido. De las dos estructuras de Lewis para el formaldehído, el contribuyente principal J tiene un enlace más que el contribuyente menor K. H H G G ⩾ CPO ⩽COO D D H H J (contribuyente K (contribuyente principal) menor) 6. Cuando dos o más estructuras de Lewis satisfacen la regla del octeto, el contribuyente principal es aquél con la menor separación de los átomos con cargas opuestas. Las dos estructuras de Lewis L y M para el ácido nitroso tienen el mismo número de enlaces, pero L es más estable porque carece de la separación de carga positiva y negativa que caracteriza a M. ⩽ HOOONPO HOOPNOO L (contribuyente principal) 7. Entre fórmulas estructurales que satisfacen la regla del octeto y en las que uno o más átomos tienen una carga formal, el contribuyente principal es aquél en el que la carga negativa reside en el átomo más electronegativo. ⩾ M (contribuyente menor) La estructura de Lewis más estable para el ion cianato es N porque la carga negativa está en el oxígeno. NqCOO ⩾ ⩾ NPCPO N (contribuyente principal) O (contribuyente menor) En O la carga negativa está en el nitrógeno. El oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno y puede soportar mejor una carga negativa. III. ¿Cuál es el efecto de la resonancia? 8. La deslocalización electrónica estabiliza una molécula. La resonancia es una forma de mostrarla. Por consiguiente, la verdadera distribución electrónica es más estable que cualquiera de las estructuras de Lewis contribuyentes. El grado de estabilización es mayor cuando las estructuras contribuyentes tienen la misma estabilidad. Las estructuras P, Q y R para el ion carbonato son equivalentes y contribuyen por igual a la distribución electrónica. La verdadera estructura del ion carbonato es un híbrido de P, Q y R y es más estable que cualquiera de ellas. ⩾ O O B DC P www.FreeLibros.com ⩾ ⩾ D O ⩾ O O A JC Q D O ⩾ ⩾ O O A DC R M O 30 CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades Aprendizaje por modelado Y a en el siglo XIX muchos químicos construyeron modelos a escala para entender mejor la estructura molecular. Se puede tener una idea más clara de las características que afectan la estructura y la reactividad cuando se examina la forma tridimensional de una molécula. En la figura 1.6 se muestran varios tipos de modelos moleculares para el metano. Es probable que los modelos más comunes sean los de esferas y barras (figura 1.6b), los cuales ponen aproximadamente la msima atención a los átomos y a los enlaces que los unen. Los modelos de armazón (figura 1.6a) y los modelos espaciales (figura 1.6c) representan extremos opuestos. Los modelos de armazón destacan el patrón de enlaces de una molécula mientras ignoran el tamaño de los átomos. Los modelos espaciales destacan el volumen que ocupan los átomos individuales a costa de una descripción clara de los enlaces; son más útiles en los casos en que se desea examinar la forma molecular completa y evaluar qué tanto se aproximan entre sí dos átomos no enlazados. Los primeros modelos de esferas y barras eran exactamente eso: esferas de madera con orificios en los que se introducían conectores para unir los átomos. En la década de 1960 aparecieron versiones de plástico, incluyendo juegos estudiantiles relativamente baratos, que demostraron ser un auxiliar de aprendizaje valioso. Los modelos de armazón de acero inoxidable a escala y los modelos espaciales de plástico, aunque relativamente caros, eran equipo estándar en la mayoría de los laboratorios de investigación. Las representaciones basadas en gráficos computarizados están reemplazando con rapidez a los modelos moleculares clásicos. En efecto, el término “modelado molecular”, como se usa ahora en la química orgánica, implica modelos generados por computadora. Todos los modelos de metano que se muestran en la figura 1.6 se dibujaron en una computadora personal usando software que posee la característica de exhibir e imprimir la misma molécula en formatos de armazón, esferas y barras, y espacial. Además de permitir la rápida construcción de los modelos, aun el software más simple permite girarlos y verlos desde una variedad de perspectivas. Por muy útiles que sean los modelos moleculares, son limitados porque sólo muestran la localización de los átomos y el espacio que ocupan. Otra dimensión importante de la estructura molecular es su distribución electrónica. Se introdujeron los mapas del potencial electrostático en la sección 1.5 como una forma de ilustrar la distribución de la carga y se continuarán usando a lo largo del texto. La figura 1.6d muestra el mapa del potencial electrostático del metano. Su forma completa es similar al volumen ocupado por el modelo espacial. Las regiones más ricas en electrones están más cerca del carbono y las más pobres en electrones están más cerca de los hidrógenos. La química orgánica es una ciencia muy visual y el modelado por computadora está haciéndola aún más. a) b) c) d) FIGURA 1.6 Modelos moleculares del metano (CH4). a) Los modelos de armazón (tubo) muestran los enlaces que unen a los átomos, pero no a los átomos en sí. b) Los modelos de esferas y barras (esferas y conectores) muestran los átomos como esferas y los enlaces como barras. c) Los modelos espaciales representan el tamaño molecular completo; el radio de cada esfera se aproxima al radio van der Waals del átomo. d) Un mapa del potencial electrostático del metano. (Vea sección a color, p. C-2.) www.FreeLibros.com 1.9 Las formas de algunas moléculas simples 31 1.9 LAS FORMAS DE ALGUNAS MOLÉCULAS SIMPLES Hasta aquí se ha destacado la estructura en función de la “contabilidad de electrones”. Ahora se pondrá atención a la geometría molecular y se verá cómo se puede comenzar a relacionar la forma tridimensional de una molécula con su fórmula de Lewis. La tabla 1.7 enumera algunos compuestos sencillos que ilustran las geometrías que se verán con más frecuencia en el estudio de la química orgánica. El metano (CH4) es una molécula tetraédrica; sus cuatro hidrógenos ocupan los vértices de un tetraedro con el carbono en su centro. En la figura 1.6 se mostraron varios tipos de modelos moleculares del metano, y la tabla 1.7 recuerda su geometría tetraédrica con un modelo de esferas y barras. La tabla 1.7 también muestra un método común para representar la tridimensionalidad usando diferentes tipos de enlace. Una cuña sólida ([ ) representa un enlace TABLA 1.7 Compuesto Metano (CH4) RPECV y geometría molecular Fórmula estructural 109.5 H H 109.5 Arreglo de pares electrónicos Forma molecular El carbono tiene cuatro pares compartidos Tetraédrico Tetraédrica El oxígeno tiene dos pares enlazados y dos pares no compartidos Tetraédrico Angular El nitrógeno tiene tres pares compartidos y un par no compartido Tetraédrico Piramidal trigonal El boro tiene tres pares compartidos Plano trigonal Plana trigonal El carbono tiene dos pares compartidos y un enlace doble, el cual se cuenta como un par compartido Plano trigonal Plana trigonal Lineal Lineal D 109.5 COH 109.5 Repulsión de pares electrónicos H Agua (H2O) 105 H H O Amoniaco (NH3) 107 H H D N H Trifluoruro de boro (BF3) Formaldehído (H2CO) F F 120 BOF H CPO H 180 Dióxido de carbono (CO2) OPCPO El carbono tiene dos enlaces dobles, los cuales se cuentan como dos pares compartidos www.FreeLibros.com Modelo molecular 32 Aunque hay cierta reserva respecto al modelo RPECV como una explicación para las geometrías moleculares, sigue siendo una herramienta útil para predecir las formas de los compuestos orgánicos. CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades que se proyecta hacia usted, una cuña punteada (^) uno que apunta en sentido contrario a usted y una línea simple (O) un enlace que se encuentra en el plano del papel. La geometría tetraédrica del metano con frecuencia se explica con el modelo de repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV). El modelo RPECV se basa en la idea de que un par electrónico, ya sea un par compartido o un par no compartido, asociados con un átomo particular estará lo más lejos posible de los otros pares electrónicos del átomo. Por tanto, una geometría tetraédrica permite que los cuatro enlaces del metano estén separados al máximo y se caracteriza por ángulos HOCOH de 109.5°, un valor conocido como ángulo tetraédrico. El agua, el amoniaco y el metano comparten la característica común de un arreglo aproximadamente tetraédrico de cuatro pares de electrones. Debido a que la forma de una molécula se describe de acuerdo con las posiciones de sus átomos, más que por la orientación de sus pares electrónicos, se dice que el agua es angular y el amoniaco es piramidal trigonal. El ángulo HOOOH en el agua (105°) y los ángulos HONOH en el amoniaco (107°) son ligeramente más pequeños que el ángulo tetraédrico. Estas contracciones del ángulo de enlace se explican con facilidad con el modelo RPECV al razonar que los pares compartidos ocupan menos espacio que los pares no compartidos. Un par compartido siente la fuerza de atracción de dos núcleos y se mantiene con mayor fuerza que un par no compartido localizado en un átomo. Por tanto, las fuerzas de repulsión aumentan en el sentido que se muestra (Vea sección a color, p. C-2.): Aumenta la fuerza de repulsión entre pares electrónicos Par compartido-par compartido Menor repulsión Par no compartido-par compartido Par no compartido-par no compartido Mayor repulsión Las repulsiones entre los cuatro pares compartidos del metano forman el ángulo tetraédrico normal de 109.5°. Las repulsiones entre el par no compartido del nitrógeno en el amoniaco y los tres pares compartidos causan que los ángulos par compartido-par compartido HONOH sean más pequeños que 109.5°. En el agua, la fuerza de repulsión más grande implica a los dos pares no compartidos del oxígeno. Conforme aumenta la distancia entre los dos pares no compartidos, disminuye el ángulo HOOOH. El trifluoruro de boro es una molécula plana trigonal. Tiene seis electrones, dos para cada enlace BOF, asociados con la capa de valencia del boro. Estos tres pares enlazados están más separados cuando son coplanares, con ángulos de enlace FOBOF de 120°. PROBLEMA 1.19 La sal borohidruro de sodio, NaBH4, tiene un enlace iónico entre el Na⩽ y el anión BH4⩾. ¿Cuáles son los ángulos HOBOH en el anión borohidruro? Los enlaces múltiples son tratados como una sola unidad en el modelo RPECV. El formaldehído es una molécula plana trigonal en la que los electrones del enlace doble y aquéllos de los dos enlaces sencillos están separados al máximo. Un arreglo lineal de átomos en el dióxido de carbono permite que los electrones en un enlace doble estén lo más lejos posible de los electrones en el otro enlace doble. PROBLEMA 1.20 Especifique la forma de las siguientes especies: a) H±CPN (cianuro de hidrógeno) b) H4N⩽ (ion amonio) c) d) ⩾ ⩽ ⩾ NœNœN (ion azida) CO32⩾ (ion carbonato) SOLUCIÓN MUESTRA a) La estructura que se muestra explica todos los electrones del cianuro de hidrógeno. No hay pares electrónicos no compartidos asociados con el carbono y, por tanto, la estructura se determina por la separación máxima entre su enlace sencillo con el hidrógeno y el enlace triple con el nitrógeno. El cianuro de hidrógeno es una molécula lineal. www.FreeLibros.com Momentos dipolares moleculares 1.10 33 1.10 MOMENTOS DIPOLARES MOLECULARES Se puede combinar el conocimiento de la geometría molecular con la polaridad de los enlaces químicos para predecir si una molécula tiene un momento dipolar o no. El momento dipolar molecular es la resultante de todos los momentos dipolares de enlaces individuales de una sustancia. Algunas moléculas, como el dióxido de carbono, tienen enlaces polares, pero carecen de un momento dipolar debido a que su geometría causa que se cancelen los dipolos del enlace CPO individual. OœCœO Momento dipolar 0 D Dióxido de carbono El tetracloruro de carbono, con cuatro enlaces polares COCl y una forma tetraédrica, no tiene momento dipolar neto, debido a que la resultante de los cuatro dipolos del enlace, como se muestra en la figura 1.7, es cero. El diclorometano, por otra parte, tiene un momento dipolar de 1.62 D. Los dipolos de los enlaces COH refuerzan los dipolos de los enlaces COCl. PROBLEMA 1.21 ¿De los siguientes compuestos, cuál se esperaría que tuviera un momento dipolar? Si la molécula tiene un momento dipolar, especificar su dirección. a) BF3 c) CH4 e) CH2O b) H2O d) CH3Cl f) HCN SOLUCIÓN MUESTRA a) La molécula de trifluoruro de boro es plana con ángulos de enlace de 120°. Aunque cada enlace boro-flúor es polar, sus efectos combinados se cancelan y la molécula no tiene momento dipolar. F W B± F± F δ⩾ Cl δ⩾ Cl La resultante de estos dos dipolos de enlace Cl± C es en el plano del papel C δ⩽ Cl δ⩾ a) 0D δ⩾ La resultante de estos dos dipolos de enlace C± Cl es en el plano del papel Cl Hay una cancelación mutua de los dipolos de enlace individuales en el tetracloruro de carbono. No tiene momento dipolar. δ⩽ H Cl La resultante de estos dos dipolos de enlace H± C es en el plano del papel δ⩽ δ⩽ H δ⩾ C Cl La resultante de estos dos dipolos de enlace C± Cl es en el plano del papel δ⩾ b) Los dipolos de enlace H± C refuerzan el momento del enlace C± Cl en el diclorometano. La molécula tiene un momento dipolar de 1.62 D. www.FreeLibros.com FIGURA 1.7 Contribución de los momentos dipolares de enlace individuales a los momentos dipolares moleculares de a) tetracloruro de carbono (CCl4) y b) diclorometano (CH2Cl2). 34 CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades El párrafo inicial de este capítulo destacaba que la química analiza la relación entre la estructura y las propiedades. Se acaba de ver una de esas relaciones. A partir de la estructura de Lewis de una molécula, se puede usar la electronegatividad para conocer la polaridad de los enlaces y combinar esto con el RPECV para predecir si la molécula tiene un momento dipolar. En las siguientes secciones se verá la relación entre la estructura y la reactividad química cuando se revisen los ácidos y las bases. 1.11 FLECHAS CURVAS Y REACCIONES QUÍMICAS En la sección 1.8 se introdujo la notación de las flechas curvas como una herramienta para convertir de manera sistemática una fórmula de resonancia en otra. Un uso más común de las flechas curvas es para indicar el movimiento de electrones en las reacciones químicas. El resto de este capítulo introduce la química ácido-base e ilustra cómo la notación de flechas curvas aumenta nuestra comprensión de las reacciones químicas al enfocarse en el movimiento de electrones. Hay dos clases de flechas curvas. Una flecha con punta completa ( ) muestra el movimiento de un par de electrones, ya sea un par enlazado o un par solitario. Una flecha con media punta, o de anzuelo ( ), muestra el movimiento de un electrón. Por ahora sólo se estudiarán las reacciones que implican pares electrónicos y se centran en las flechas con punta completa. Se empezará con algunos ejemplos sencillos —reacciones que implican sólo un par de electrones. Suponer que la molécula AOB se disocia en el catión A⩽ y el anión B⩾. Una ecuación química para esta reacción podría escribirse como: AB ±£ AG ⩽ BJ De manera alternativa, se puede escribir: AOB ±£ AG ⩽ BJ La reacción es la misma, pero la segunda ecuación proporciona más información al incluir el enlace que se rompe durante la disociación y mostrar el movimiento de los electrones. La flecha curva comienza donde estaban originalmente los electrones (en el enlace) y apunta hacia el átomo B como su destino, donde se convierten en un par no compartido del anión B⩾. Para ilustrar se muestra la disociación del ácido carbónico, que corresponde a lo que se acaba de describir para AOB. Una molécula neutra (H2CO3) se disocia en un catión (H⩽) y un anión (HCO3⩾). H DO O B C D DO D H ±£ Ácido carbónico HG ⩽ – O Protón O B C D DO D H Ion hidrógeno carbonato De manera más general, no siempre es necesario que el reactivo sea una molécula neutra. Puede ser un ion como el ion hdrógeno carbonato que se produjo en la reacción anterior. – O O B C D DO D H Ion hidrógeno carbonato ±£ HG Protón ⩽ – O O B C D DO – Ion carbonato En este caso, el HCO3⩾ se disocia en H⩽ y CO32⩾. Aunque las disociaciones de H2CO3 y HCO3⩾ difieren respecto a las cargas de sus reactivos y productos, la carga neta general se conserva en ambos. El ácido carbónico es neutro y se disocia en un ion ⩽1 y un ion ⩾1. La carga neta es 0 tanto para el reactivo como para los productos. El hidrógeno carbonato tiene una carga de ⩾1 y se disocia en un ion ⩽1 y un ion ⩾2. La carga neta es ⩾1 en ambos lados de la ecuación. La carga, al igual que la masa, se conserva en todas las reacciones químicas. www.FreeLibros.com Flechas curvas y reacciones químicas 1.11 PROBLEMA 1.22 Usando flechas curvas para indicar el razonamiento, muestre los productos de las siguientes disociaciones. Incluya las cargas formales y los pares electrónicos no compartidos. Revise las respuestas para asegurarse de que se conserva la carga. [La reacción en a) reaparecerá en una forma importante en la sección 4.8; la reacción en b) reaparece en la sección 8.6.] a) H CH3 G A OOCOCH3 DG A H CH3 b) CH3 A H3COCOCH3 A Br SOLUCIÓN MUESTRA a) La flecha curva indica que el enlace COO se rompe y el par de electrones de ese enlace se convierte en un par electrónico no compartido del oxígeno. CH3 A OOCOCH3 ⩽ A H CH3 H ±£ H G O D H CH3 ⩽ H3 C C ⩽ CH3 El agua es un producto de la reacción. La especie orgánica producida es un catión. Su carbono central tiene seis electrones en su capa de valencia y una carga formal de ⩽1. La carga se conserva en la reacción. La carga neta tanto en el lado izquierdo como en el lado derecho de la ecuación es ⩽1. Lo inverso de una disociación es una combinación, como la formación de un enlace covalente entre un catión A⩽ y un anión B⩾. A⩽ ⩽ B⩾ ±£ AOB Aquí la flecha curva comienza en el par no compartido de B⩾ y apunta hacia A⩽. Los electrones fluyen de sitios de mayor a menor densidad electrónica. El par electrónico no compartido de B⩾ se convierte en el par de electrones compartidos en el enlace AOB. De nuevo, son posibles varias combinaciones de cargas en tanto se conserve la carga. PROBLEMA 1.23 Escriba ecuaciones, incluyendo flechas curvas, que describan las reacciones inversas del problema 1.22. SOLUCIÓN MUESTRA a) Primero escriba la ecuación para el proceso inverso. A continuación, use una flecha curva para mostrar que el par electrónico del enlace COO en el producto se origina como un par electrónico no compartido del oxígeno en el agua. H G O D H ⩽ CH3 A C ⩽ H3C CH3 ±£ H CH3 G⩽ A OOCOCH3 A D H CH3 Muchas reacciones combinan la formación con la ruptura de enlaces y requieren más de una flecha curva. JA ⩽ BOC ±£ AOB ⩽ CJ Un ejemplo es una reacción que se expondrá en detalle en la sección 8.3. HOO J ⩽ H A HOCOBr A H H A HOOOCOH A H ⩽ www.FreeLibros.com Br J 35 36 CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades Un par electrónico no compartido de un oxígeno con carga negativa se convierte en un par de electrones compartidos en un enlace COO. Un proceso muy común implica la transferencia de un protón de un átomo a otro. Un ejemplo es la reacción que ocurre cuando el bromuro de hidrógeno gaseoso se disuelve en agua. H H ⩽ O HOBr ±£ H I OOH ⩽ Br J H Otras numerosas reacciones de transferencia de protón aparecerán en el resto de este capítulo. PROBLEMA 1.24 Cuando se acidifica una solución de NaSH en agua, se produce H2S. Complete la siguiente ecuación y muestre el movimiento de los electrones por medio de flechas curvas. ¿La carga neta es la misma en ambos lados de la ecuación? H I OOH ⩽ J SOH ±£ H La notación con flechas curvas también se aplica a las reacciones en las que se forman o se rompen enlaces dobles y triples. Sólo un componente (un par de electrones) del enlace doble o triple está implicado. Algunos ejemplos incluyen: H H3C ⩽ CPC HOBr ±£ H H3N ⩽ Br J H3C H H3C H 3C I COCH3 ⩽ CPO ±£ H H I A H3NOCOO J A H Antes de concluir esta sección y pasar a los ácidos y las bases, se debe destacar un punto importante. • Se debe resistir la tentación de usar flechas curvas para mostrar el movimiento de átomos. Las flechas curvas siempre muestran el movimiento de los electrones. Aunque llamen la atención los átomos cuando se observa una ecuación química, seguir los electrones proporciona una comprensión más clara de la forma en que los reactivos se convierten en productos. 1.12 ÁCIDOS Y BASES: LA PERSPECTIVA DE ARRHENIUS Los ácidos y las bases son una parte importante de la química orgánica, pero el énfasis es muy diferente de aquél con el que se analizan en los cursos de química general. La mayor parte de la atención en la química general se pone en los cálculos numéricos: pH, porcentaje de ionización, problemas de soluciones amortiguadoras, entre otros. Algo de esto reaparece en la química orgánica, pero son de interés sobre todo las funciones que desempeñan los ácidos y las bases como reactivos, productos y catalizadores en reacciones químicas. Se empezará por revisar algunas ideas generales sobre los ácidos y las bases. www.FreeLibros.com 1.13 Ácidos y bases: la perspectiva de Brønsted-Lowry De acuerdo con la teoría propuesta por Svante Arrhenius, un químico sueco y ganador del premio Nobel de Química en 1903, un ácido es una sustancia que se ioniza y cede protones cuando se disuelve en agua. H ⩾ H⩽ ⩽ A A Ácido Protón Anión Una base se ioniza y cede iones hidróxido. O M ⩾ M⩽ ⩽ H Base Catión O H Ion hidróxido Los ácidos difieren en el grado de ionización. Los que se ionizan por completo se llaman ácidos fuertes; los que no lo hacen son ácidos débiles. Del mismo modo, las bases fuertes se ionizan por completo; las bases débiles, no. La fuerza de un ácido débil se mide por su constante de disociación ácida, la cual es la constante de equilibrio Ka para su ionización en solución acuosa. Ka [H⩽][A⩾] [HA] Una forma conveniente de expresar la fuerza de un ácido es por su pKa, definido como: pKa ⩾log10 Ka Por tanto, el ácido acético con Ka 1.8 10⩾5 tiene una pKa de 4.7. La ventaja de la pKa sobre la Ka es que evita los exponenciales. Es probable que se esté más familiarizado con Ka, pero la mayoría de los químicos orgánicos y bioquímicos usan pKa. Es una buena idea comprender ambos sistemas, así que se debe practicar la conversión de Ka en pKa y viceversa. PROBLEMA 1.25 El ácido salicílico, materia prima para la preparación de la aspirina, tiene una Ka de 1.06 10⩾3. ¿Cuál es su pKa? PROBLEMA 1.26 El cianuro de hidrógeno (HCN) tiene una pKa de 9.1. ¿Cuál es su Ka? 1.13 ÁCIDOS Y BASES: LA PERSPECTIVA DE BRØNSTED-LOWRY Una teoría más general de los ácidos y las bases fue propuesta en forma independiente por Johannes Brønsted (Dinamarca) y Thomas M. Lowry (Inglaterra) en 1923. Según el enfoque de Brønsted-Lowry, un ácido es un donador de protones y una base es un aceptor de protones. La reacción que ocurre entre un ácido y una base es una transferencia de protones. B ⩽H Base A Ácido ⩽ B H ⩽ Ácido conjugado A⩾ Base conjugada En la ecuación que se muestra, la base usa un par de electrones no compartido para remover un protón de un ácido. La base se convierte en su ácido conjugado, y el ácido se convierte en su base conjugada. Una base y su ácido conjugado siempre difieren por un solo protón. Del mismo modo, un ácido y su base conjugada siempre difieren por un solo protón. www.FreeLibros.com 37 38 CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades En la perspectiva de Brønsted-Lowry, un ácido no se disocia en el agua; transfiere un protón al agua. El agua actúa como una base. H H O ⩽H ⩽ O A H A⩾ H⩽ H Agua (base) Ácido Ácido conjugado Base del agua conjugada El nombre sistemático para el ácido conjugado del agua (H3O⩽) es ion oxonio. Su nombre común es ion hidronio. PROBLEMA 1.27 Escriba una ecuación para la transferencia del protón del cloruro de hidrógeno (HCl) a a) Amoniaco (:NH3) b) Trimetilamina [(CH3)3N:] Identifique el ácido, la base, el ácido conjugado y la base conjugada y use flechas curvas para mostrar el movimiento de los electrones. SOLUCIÓN MUESTRA Se ha dicho que se transfiere un protón del HCl al :NH3. Por consiguiente, el HCl es el ácido de Brønsted y el :NH3 es la base de Brønsted. ⩽ H±Cl H3 N Amoniaco (base) Cloruro de hidrógeno (ácido) ⩽ H3 N ± H ⩽ Ion amonio (ácido conjugado) Cl ⩾ Ion cloruro (base conjugada) La constante de disociación ácida Ka tiene la misma forma en el enfoque de BrønstedLowry que en el de Arrhenius, pero se expresa con la concentración de H3O⩽ en lugar de H⩽. Los términos de concentración [H3O⩽] y [H⩽] se consideran cantidades equivalentes en las expresiones de las constantes de equilibrio. Ka [H3O⩽][A⩾] [HA] Aun cuando el agua es un reactivo (una base de Brønsted), su concentración no aparece en la expresión de Ka porque es el disolvente. Por convenio, para las expresiones de las constantes de equilibrio se omiten los términos de concentración para sólidos, líquidos y disolventes puros. El agua también puede ser un ácido de Brønsted, cuando dona un protón a una base. La amida de sodio (NaNH2), por ejemplo, es una fuente del ion amida, fuertemente básico, que reacciona con el agua para formar amoniaco. H H N ⩾ ⩽ H Ion amida (base) N O H H H ⩽ ⩾ O H Agua (ácido) Amoniaco (ácido conjugado) Ion hidróxido (base conjugada) PROBLEMA 1.28 El hidruro de potasio (KH) es una fuente del ion hidruro (:H⩾) fuertemente básico. Usando flechas curvas para mostrar el movimiento de los electrones, escriba una ecuación para la reacción del ion hidruro con el agua. ¿Cuál es el ácido conjugado del ion hidruro? www.FreeLibros.com Ácidos y bases: la perspectiva de Brønsted-Lowry 1.13 39 ua reacciona con el ag se dice que es una base fuerte se dice que l agua elimina un protón de te, por consiguien la reacción total es ado el ácido conjug es de En la tabla 1.8 se listan algunos ácidos, sus constantes de disociación y sus bases conjugadas. La lista es más extensa de lo que se necesita hasta este punto, pero se regresará a ella de manera repetida a lo largo del texto, conforme se introduzcan aspectos nuevos del comportamiento ácido-base. La tabla está organizada de modo que la fuerza del ácido disminuye de arriba hacia abajo. Por el contrario, la fuerza de la base conjugada aumenta de arriba hacia abajo. Por tanto, cuanto más fuerte es el ácido, más débil es la base conjugada. Cuanto más fuerte es la base, más débil es su ácido conjugado. TABLA 1.8 Constantes de disociación (pK a) de los ácidos Ácido Yoduro de hidrógeno Bromuro de hidrógeno Ácido sulfúrico Cloruro de hidrógeno Ion hidronio* Ácido nítrico Ion hidrógeno sulfato Fluoruro de hidrógeno pK a ⩾10.4 ⩾5.8 ⩾4.8 ⩾3.9 ⩾1.7 ⩾1.4 2.0 3.1 Fórmula Base conjugada HI HBr HOSO2OH HCl H3O⩽ HONO2 HOSO2O⩾ HF I⩾ Br⩾ HOSO2O⩾ CI⩾ H2O ⩾ ONO2 ⩾ OSO2O⩾ ⩾ F 1.15 1.15 1.16 1.15 1.16 1.15 1.16 1.15 ⩽ Se expone en la sección 4.6 C6H5NH3 C6H5NH2 22.4 Ácido acético 4.7 O B CH3COH O B CH3CO⩾ 1.15; 19.4 Ion piridinio 5.2 Ion anilinio 1.14; 22.4 ⩽ N A H N *Para las reacciones ácido-base en que el agua es el disolvente, la pK a del H30⩽ es cero y la pK a del H20 es 14. www.FreeLibros.com (continúa) 40 TABLA 1.8 La estructura determina las propiedades CAPÍTULO UNO Constantes de disociación (pK a) de los ácidos (continuación) Ácido pK a Fórmula Base conjugada Ácido carbónico Sulfuro de hidrógeno 6.4 7.0 2,4-Pentanodiona Cianuro de hidrógeno Ion amonio 9 9.1 9.3 H2CO3 H2S O O B B CH3CCH2CCH3 HCN NH4⩽ O B ⩽ H3NCH2CO⩾ C6H5OH HCO3⩾ CH3SH⩽ (CH3)2NH2 O O B B CH3CCH2COCH2CH3 O O B B CH3CH2OCCH2COCH2CH3 CH3OH O B (CH3)2CHCH H 2O CH3CH2OH H H HCO3⩾ HS⩾ O O B⩾ B CH3CCHCCH3 CN⩾ NH3 O B H2NCH2CO⩾ C6H5O⩾ CO32⩾ CH3S⩾ (CH3)2NH O O B⩾ B CH3CCHCOCH2CH3 O O B⩾ B CH3CH2OCCHCOCH2CH3 CH3O⩾ O B ⩾ (CH3)2CCH HO⩾ CH3CH2O⩾ H H H H Glicina Fenol Ion hidrógeno carbonato Metanotiol Ion dimetilamonio 9.6 10 10.2 10.7 10.7 Acetoacetato de etilo 11 Malonato de dietilo Metanol 13 15.2 2-Metilpropanal Agua* Etanol 15.5 15.7 16 Ciclopentadieno 16 H H H Alcohol isopropílico Alcohol ter-butílico 17 18 Acetona 19 Acetato de etilo Acetileno Amoniaco Diisopropilamina 24 26 36 36 Benceno 43 Etileno Metano Etano 45 60 62 ⩾ H (CH3)2CHOH (CH3)3COH O B CH3CCH3 O B CH3COCH2CH3 HCqCH NH3 [(CH3)2CH]2NH H H H (CH3)2CHO⩾ (CH3)3CO⩾ O B⩾ CH3CCH2 O B ⩾ H2CCOCH2CH3 HCqC⩾ H2N⩾ [(CH3)2CH]2N⩾ H H H H H H2CPCH2 CH4 CH3CH3 H ⩾ H ⩾ H H2CPCH ⩾ CH3⩾ C 2 CH3CH Se expone en la sección 19.9 15.13 18.1 1.14; 22.4 27.3 1.16; 24.4 19.9 15.13 22.4 21.1 21.8 1.15 18.1 1.15 1.15 11.21 1.15 1.15 18.1 21.1 9.5 1.15 18.1 14.5 9.4; 9.5 1.15; 14.5 14.5 *Para las reacciones ácido-base en que el agua es el disolvente, la pK a del H30⩽ es cero y la pK a del H20 es 14. Las colecciones de la web de datos de pK a incluyen las de H. Reich (Universidad de Wisconsin) en y la de D. Ripin y D.A. Evans (Harvard) en . www.FreeLibros.com 1.14 ¿Qué le sucedió a pKb? 1.14 ¿QUÉ LE SUCEDIÓ A pKb? El enfoque de Brønsted-Lowry que implica relaciones conjugadas entre ácidos y bases hace innecesaria una constante de basicidad Kb separada. En lugar de tener tablas separadas enumerando Ka para ácidos y Kb para bases, la práctica usual es indicar sólo Ka o pKa como se hizo en la tabla 1.8. La asignación de la basicidad relativa sólo requiere recordar que cuanto más débil es el ácido, más fuerte es la base conjugada y encontrar el par ácido-base apropiado en la tabla. Suponga, por ejemplo, que desea comparar las basicidades del amoniaco y la piridina. HH N H N Amoniaco Piridina La base más fuerte se deriva del ácido conjugado más débil. Por consiguiente, se agrega un protón al amoniaco para obtener su ácido conjugado (ion amonio) y un protón a la piridina para formar su ácido conjugado (ion piridinio), luego se consultan los valores pKa para cada uno. HH N ⩽ H N⩽ H H Ion amonio 9.3 ácido más débil pKa Ion piridinio 5.2 ácido más fuerte El ion amonio es un ácido más débil que el ion piridinio; por consiguiente, el amoniaco es una base más fuerte que la piridina. Las bases conjugadas enumeradas en la tabla 1.8 que son aniones, por lo común, se encuentran como sales de sodio o potasio. Por tanto, el metóxido de sodio (NaOCH3), por ejemplo, es una fuente de ion metóxido (CH3O⩾), que es la base conjugada del metanol. PROBLEMA 1.29 ¿Cuál es la base más fuerte en cada uno de los siguientes pares? (Nota: Esta información resultará útil cuando se lea el capítulo 9.) a) Etóxido de sodio (NaOCH2CH3) o amida de sodio (NaNH2) b) Acetiluro de sodio (NaCqCH) o amida de sodio (NaNH2) c) Acetiluro de sodio (NaCqCH) o etóxido de sodio (NaOCH2CH3) SOLUCIÓN MUESTRA a) El NaOCH2CH3 contiene los iones Na⩽ y CH3CH2O⩾. La NaNH2 contiene los iones Na⩽ y H2N⩾. CH3CH2O⩾ es la base conjugada del etanol; H2N⩾ es la base conjugada del amoniaco. Base CH3CH2O⩾ H2N⩾ Ácido conjugado CH3CH2OH NH3 pKa del ácido conjugado 16 36 El ácido conjugado de CH3CH2O es más fuerte que el ácido conjugado del H2N⩾. Por consiguiente, H2N⩾ es una base más fuerte que CH3CH2O⩾. ⩾ www.FreeLibros.com 41 42 CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades 1.15 CÓMO AFECTA LA ESTRUCTURA A LA FUERZA DE LOS ÁCIDOS Los ácidos en la tabla 1.8 abarcan un intervalo de más de 70 unidades de pKa (1070 en Ka). En esta sección se introducirán algunas generalizaciones que permitirán relacionar las estructuras moleculares con la acidez, al menos en la medida en que se refieren a las tendencias en compuestos relacionados. Las formas principales como la estructura que afectan la acidez dependen de: 1. La fuerza del enlace del átomo que pierde el protón 2. La electronegatividad del átomo que pierde el protón 3. Los cambios en la deslocalización electrónica por la ionización Fuerza del enlace. El efecto de la fuerza del enlace es fácil de ver al comparar la acidez de los halogenuros de hidrógeno. (Vea sección a color, p. C-2.) Para un análisis de los valores de pKa de HF, HCl, HBr y HI, ver el ejemplar de enero de 2001 del Journal of Chemical Education, pp. 116-117. pKa HF 3.1 HCl ⩾3.9 HBr ⩾5.8 HI ⩾10.4 Enlace H±X más fuerte Ácido más débil Enlace H±X más débil Ácido más fuerte En general, la fuerza del enlace disminuye conforme se desciende en un grupo en la tabla periódica. A medida que el enlace HOX se vuelve más largo, también se vuelve más débil, así que romperlo se vuelve menos costoso desde el punto de vista energético, y la fuerza del ácido aumenta. Debido a la relación conjugada entre acidez y basicidad, el ácido más fuerte (HI) forma la base conjugada más débil (I⩾), y el ácido más débil (HF) forma la base conjugada más fuerte (F⩾). PROBLEMA 1.30 ¿Cuál es el ácido más fuerte, H2O o H2S? ¿Cuál es la base más fuerte, HO⩾ o HS⩾? Verificar las predicciones contra los datos en la tabla 1.8. Electronegatividad. El efecto de la electronegatividad en la acidez es evidente en la siguiente serie que implica enlaces entre el hidrógeno y los elementos de la segunda fila C, N, O y F. (Vea sección a color, p. C-3.) pKa CH4 60 Menos electronegativo Ácido más débil NH3 36 www.FreeLibros.com H2O 15.7 HF 3.1 Más electronegativo Ácido más fuerte Cómo afecta la estructura a la fuerza de los ácidos 1.15 43 Conforme el átomo (A) al que está enlazado el H se vuelve más electronegativo, la polarización ⩽HOA⩾ se vuelve más pronunciada y el H se pierde con más facilidad como H⩽. Un enfoque alternativo para la misma conclusión se basa en la ecuación para la transferencia del protón, en especial con respecto al movimiento de los electrones que se muestra con flechas curvas. H H O ⩽H ⩽ H H ⩽ A⩾ O A H Aquí se observa que, cuando se rompe el enlace HOA, ambos electrones del enlace son retenidos por A. Conforme más electronegativo es el átomo A, es más fácil que los electrones se muevan en su dirección. La fuerza del enlace es más importante que la electronegatividad cuando se comparan elementos del mismo grupo de la tabla periódica, como se demuestra con los valores de pKa para los halogenuros de hidrógeno. El flúor es el más electronegativo y el yodo el menos electronegativo de los halógenos, pero el HF es el ácido más débil mientras que el HI es el más fuerte. La electronegatividad es el factor más importante cuando se comparan elementos de la misma fila de la tabla periódica. PROBLEMA 1.31 Trate de resolver este problema sin consultar la tabla 1.8. a) ¿Cuál es el ácido más fuerte: ⩽ ⩽ (CH3)3NH o (CH3)2OH? b) ¿Cuál es la base más fuerte: (CH3)3N o (CH3)2O ? SOLUCIÓN MUESTRA ⩽ . O en (CH3)2OH? a) El protón ionizable está enlazado a N en (CH3)3NH y a ⩽ H 3C ± ± H3C ±H O⩽ ⩽ H 3C ± ± H3C±N±H H3C El nitrógeno y el oxígeno están en la misma fila de la tabla periódica, de modo que sus electronegatividades relativas son el factor determinante. El oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno; por ⩽ ⩽ consiguiente, (CH3)2OH es un ácido más fuerte que (CH3)3NH. En muchos ácidos el protón ácido está enlazado al oxígeno. Tales compuestos pueden considerarse como derivados del agua. Entre los compuestos orgánicos, los que se relacionan más de cerca con el agua son los alcoholes. La mayoría de los alcoholes son ácidos un poco más débiles que el agua; el metanol es ligeramente más fuerte. pKa

HO±H CH3O±H CH3CH2O±H (CH3)2CHO±H (CH3)3CO±H Agua 15.7 Metanol 15.2 Etanol 16 Alcohol isopropílico 17 Alcohol ter-butílico 18 PROBLEMA 1.32 ⩾ ⩾ ¿Cuál es la base más fuerte, el etóxido (CH3CH2O) o el ter-butóxido [(CH3)3CO] ? Los sustituyentes electronegativos en una molécula pueden afectar la acidez aun cuando no estén enlazados en forma directa al protón ionizable. Comparar el etanol (CH3CH2OH) con un compuesto relacionado en el que un grupo CF3 reemplace al grupo CH3. www.FreeLibros.com La acidez relativa del agua y el metanol se comparan en un artículo en la edición de noviembre de 2001 del Journal of Chemical Education, pp. 1496-1498. 44 CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades CH3CH2O±H Etanol 16 pKa CF3CH2O±H 2,2,2-Trifluoroetanol 11.3 Puede verse que al sustituir los enlaces COH por COF aumenta la acidez del protón OOH en 4.7 unidades de pKa, lo cual corresponde a una diferencia de 104.7 en Ka. La explicación más simple para este aumento de acidez es que los átomos de flúor, que son más electronegativos, atraen a los electrones hacia sí mismos y que esta atracción se transmite por medio de los enlaces, aumentando el carácter positivo del protón del OOH. F H W W F±C±C±O±H⩽ W W F H El mayor carácter positivo y, por tanto, el aumento en la acidez del protón del OOH del 2,2,2-trifluoroetanol puede verse en los mapas del potencial electrostático mostrados en la figura 1.8. También puede explicarse la mayor acidez del CF3CH2OH en relación con el CH3CH2OH al referirse a las ecuaciones para su ionización. H X3COCH2OOOH ⩽ SOS X3COCH2OO H X = H Etanol X = F 2,2,2-Trifluoroetanol – ⩽ I HOO H H X = H Base conjugada del etanol X = F Base conjugada del 2,2,2-trifluoroetanol La base conjugada del 2,2,2-trifluoroetanol, el anión CF3CH2O⩾, es estabilizada por sus tres átomos de flúor que atraen a los electrones del oxígeno cargados negativamente y dispersan la carga negativa. Debido a esta estabilización, el equilibrio para la ionización del CF3CH2OH se encuentra más desplazado a la derecha que el del CH3CH2OH. FIGURA 1.8 Mapas del potencial electrostático del etanol y el 2,2,2-trifluoroetanol. Como lo indica la presencia de más color azul y menos verde en la región cercana al protón del OH en el 2,2,2-trifluoroetanol, este protón tiene un grado mayor de carga positiva y es más ácido que el protón del OH en el etanol. La escala de color es la misma en ambos mapas. (Vea sección a color, p. C-3.) Etanol (CH3CH2OH) www.FreeLibros.com 2,2,2-Trifluoroetanol (CF3CH2OH) Cómo afecta la estructura a la fuerza de los ácidos 1.15 Los efectos estructurales que se transmiten por medio de los enlaces se llaman efectos inductivos. Un sustituyente induce una polarización en los enlaces entre él y algún sitio remoto. La misma clase de efectos inductivos que hacen del CF3CH2OH un ácido más fuerte que el CH3CH2OH, hace que el derivado trifluorado del ácido acético sea más de 4 unidades de pKa más fuerte que el ácido acético. O X CH3CO±H Ácido acético 4.7 pKa O X CF3CO±H Ácido trifluoroacético 0.50 Los efectos inductivos dependen de la electronegatividad del sustituyente y del número de enlaces entre él y el sitio afectado. Conforme aumenta el número de enlaces entre las dos partes, el efecto inductivo disminuye. Deslocalización de electrones en la base conjugada. Como indica una pKa de ⩾1.4, el ácido nítrico está ionizado casi por completo en agua. Si se observa la estructura de Lewis del ácido nítrico en relación con lo que se ha dicho sobre los efectos inductivos, puede verse la razón. El átomo de N del ácido nítrico no sólo es electronegativo por sí mismo, sino que lleva una carga formal de ⩽1, lo cual aumenta su capacidad de atraer electrones del grupo –OH. œ O ⩾ O ± ⩽ N±O±H Pero los efectos inductivos sólo son parte de la explicación. Cuando el ácido nítrico transfiere su protón al agua, se produce un ion nitrato. H Ácido nítrico (ácido) ⩾ Agua (base) O ⩾ ⩽ H±O ⩽ ± œ ⩽ N±O ± œ ⩽ O ± O ± ⩾ ± ⩽ N±O±H H O ± H O H Ion nitrato (base conjugada) Ion hidronio (ácido conjugado) El ion nitrato se estabiliza por deslocalización electrónica, lo que puede representarse en términos de resonancia entre tres estructuras de Lewis equivalentes: O ¢£ ⩽ NœO ⩾ O ⩾ ± O ¢£ ⩽ N±O ⩾ œ ⩾ ⩾ ± ± ⩽ N±O O ± œ O O La carga negativa es compartida por igual por los tres oxígenos. La estabilización del ion nitrato por deslocalización electrónica aumenta la constante de equilibrio para su formación. PROBLEMA 1.33 ¿Cuál es la carga formal promedio en cada oxígeno en el ion nitrato? www.FreeLibros.com 45 46 CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades Una deslocalización electrónica similar estabiliza el ion acetato y las especies relacionadas. ± ¢£ CH3C œ œ CH3C ± O⩾ O O⩾ O Ambos oxígenos del acetato comparten por igual la carga negativa, lo cual se traduce en una Ka para el ácido acético que es mayor de lo que sería si la carga se mantuviera en un solo oxígeno. PROBLEMA 1.34 Demuestre, por medio de las estructuras de resonancia apropiadas, que los dos compuestos mostrados forman la misma base conjugada por ionización. ¿Cuál átomo, O o S, mantiene la mayor parte de la carga negativa? ± ± CH3C y œ S œ O CH3C O±H S±H La química orgánica implica una buena porción de razonamiento por analogía y búsqueda de tendencias. La clase de razonamiento que se llevó a cabo en esta sección se volverá cada vez más familiar conforme se aprenda más sobre la relación entre estructura y propiedades. 1.16 EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE En cualquier reacción de transferencia de protón: Ácido ⩽ Base Ácido conjugado ⩽ Base conjugada Es interesante conocer si la posición del equilibrio se desplaza hacia el lado de los productos o de los reactivos. Hay una forma fácil para determinarlo. La reacción procede en la dirección que convierte el ácido y la base más fuertes en el ácido y la base más débiles. Ácido más fuerte ⩽ Base más fuerte K¬1 Ácido más débil ⩽ Base más débil Esta generalización puede plantearse en forma aún más simple. La reacción será favorable cuando el ácido más fuerte esté a la izquierda y el ácido más débil a la derecha. El equilibrio se desplaza hacia el lado del ácido que sostiene con más firmeza al protón. Considere primero el caso de agregar un ácido fuerte como HBr al agua. La ecuación para la reacción ácido-base de Brønsted que ocurre entre ellos es: H Para las reacciones ácido-base en que el agua es el disolvente, la pKa del H3O⩽ 0. H O ⩽ H H Agua ⩽ O Br H ⩽ Br ⩾ H Bromuro de hidrógeno pKa ⩾5.8 ácido más fuerte Ion hidronio pKa 0 ácido más débil Ion bromuro Se identifica el ácido a la izquierda y el ácido a la derecha y se comparan sus valores de pKa para decidir cuál es más fuerte. (Se debe recordar que cuanto más negativa es la pKa, el ácido es más fuerte.) El ácido de la izquierda es el HBr, que tiene una pKa de ⩾5.8. El ácido de la derecha es el H3O⩽, y tiene una pKa de 0. El ácido más fuerte (HBr) está a la izquierda y el ácido más débil (H3O⩽) a la derecha, así que la posición del equilibrio se encuentra hacia la www.FreeLibros.com Equilibrios ácido-base 1.16 derecha. La constante de equilibrio Keq para una reacción ácido-base está dada por la relación entre la Ka del ácido reactivo y la Ka del ácido producto. Keq Ka del ácido reactivo Ka del ácido producto En vista de que 10⩾pKa Ka, la expresión se reescribe como: Ka 10⩾pK del ácido reactivo 10⩾pK del ácido producto a a y se sustituyen los valores pKa de HBr y H3O⩽ para calcular Keq. Keq 105.8 105.8 100 La constante de equilibrio es tan grande que, con fines prácticos, se considera que el HBr está ionizado por completo en agua. Compare la reacción del HBr con agua, con la del ácido acético y agua. O H O ⩽ H O H O CCH3 H O ⩽ H ⩽ ⩾ O CCH3 H Agua Ácido acético pKa 4.7 ácido más débil Ion hidronio pKa 0 ácido más fuerte Ion acetato Aquí, el ácido más débil (ácido acético) está a la izquierda y el ácido más fuerte (ion hidronio) está a la derecha. La constante de equilibrio Keq 10⩾4.7 y la posición del equilibrio se encuentran muy desplazadas hacia la izquierda. PROBLEMA 1.35 ¿Cuál es la constante de equilibrio para la reacción de cada una de las siguientes bases de Brønsted con ácido acético? a) Amoniaco b) Ion fluoruro SOLUCIÓN MUESTRA a) Siempre se comienza con una ecuación para una reacción ácido-base. El amoniaco es una base de Brønsted y acepta un protón del grupo OOH del ácido acético. El amoniaco se convierte en su ácido conjugado, y el ácido acético en su base conjugada. H Amoniaco H H±N⩽ ±H ± ± O X ⩽ H±O±CCH3 ± ± H H±N ⩽ ⩾ O X O±CCH3 H Ácido acético pKa 4.7 ácido más fuerte Ion amonio pKa 9.2 ácido más débil Ion acetato A partir de los valores respectivos de pKa, se ve que el ácido acético es mucho más fuerte que el ion amonio. Por consiguiente, el equilibrio se encuentra desplazado hacia la derecha. La constante de equilibrio para el proceso es Keq 10⩾pKa del ácido acético (reactivo) 10⩾pKa del ion amonio (producto) 10⩾4.7 104.5 10⩾9.2 Un hecho inesperado surge al hacer este ejercicio. Se ve que aunque el ácido acético es un ácido débil y el amoniaco es una base débil, la reacción ácido-base entre ellos es casi completa. www.FreeLibros.com 47 48 La estructura determina las propiedades CAPÍTULO UNO Del uso de los valores relativos de la pKa al analizar equilibrios ácido-base surgen dos puntos importantes: 1. Permiten establecer distinciones definidas entre ácidos y bases fuertes y débiles. Un ácido fuerte es aquel que es más fuerte que el H3O⩽. A la inversa, un ácido débil es aquel más débil que el H3O⩽. Ejemplo: Los valores de pKa para la primera y la segunda ionizaciones del ácido sulfúrico son ⩾4.8 y 2.0, respectivamente. El ácido sulfúrico (HOSO2OH) es un ácido fuerte; el ion hidrógeno sulfato (HOSO2O⩾) es un ácido débil. Del mismo modo, una base fuerte es aquella más fuerte que el HO⩾. Ejemplo: Una concepción errónea común es que la base conjugada de un ácido débil es fuerte. Esto es cierto a veces, pero no siempre. Es cierto, por ejemplo, para el amoniaco, que es un ácido muy débil (pKa 36). Su base conjugada, el ion amida (H2N⩾), es una base mucho más fuerte que el HO⩾. No es cierto, sin embargo, para el ácido acético; tanto éste como su base conjugada, el ion acetato, son débiles. La base conjugada de un ácido débil será fuerte sólo cuando el ácido sea un ácido más débil que el agua. 2. Después de que un ácido fuerte se disuelve en agua, el ácido más fuerte presente en cantidades significativas en el equilibrio es H3O⩽. Cuando se disuelve un ácido débil en agua, el ácido más fuerte presente en cantidades significativas es el mismo ácido débil. Ejemplo: [H3O⩽] 1.0 M en 1.0 M de una solución acuosa de HBr. La concentración de moléculas de HBr no disociadas es cercana a cero. [H3O⩽] 0.004 M en una solución acuosa de ácido acético 1.0 M. La concentración de moléculas de ácido acético no disociadas es cercana a 1.0 M. Del mismo modo, HO⩾ es la base más fuerte que puede estar presente en cantidades significativas en solución acuosa. PROBLEMA 1.36 Clasificar las siguientes especies en orden de concentración decreciente en una solución preparada al disolver 1.0 mol de ácido sulfúrico en suficiente agua para dar 1.0 L de solución. (No es necesario hacer ningún cálculo.) H2SO4, HSO4⩾, SO42⩾, H3O⩽ El análisis de las reacciones ácido-base según la descripción de Brønsted-Lowry proporciona un beneficio más. La tabla 1.8 que, de acuerdo con su fuerza en orden descendente, enumera los ácidos junto con sus bases conjugadas, puede usarse para predecir la dirección de la transferencia de protón. Las reacciones ácido-base en las que un protón se transfiere de un ácido a una base que se encuentra debajo de él en la tabla tienen constantes de equilibrio favorables. Las transferencias de protón de un ácido a una base que se encuentran sobre él en la tabla son desfavorables. Por tanto, la constante de equilibrio para la transferencia de protón del fenol al ion hidróxido es mayor que 1, pero la de la transferencia de protón del fenol al ion hidrógeno carbonato es menor que 1. C6H5 O H⩽ Fenol ⩾ O H K¬1 Ion hidróxido C6H5 O ⩾ ⩽ H Ion fenóxido O Agua O C6H5 O Fenol H ⩽ ⩾ O COH Ion hidrógeno carbonato H O K⬆1 C6H5 O ⩾ Ion fenóxido ⩽ H O COH Ácido carbónico El ion hidróxido se encuentra debajo del fenol en la tabla 1.8; el ion hidrógeno carbonato se encuentra sobre él. La consecuencia práctica de las reacciones mostradas es que el NaOH es una base lo bastante fuerte como para convertir el fenol en ion fenóxido, pero el NaHCO3 no lo es. www.FreeLibros.com 1.17 Ácidos de Lewis y bases de Lewis 49 PROBLEMA 1.37 Verifique que la posición del equilibrio para la reacción entre el fenol y el ion hidróxido se encuentra a la derecha, comparando el valor de la pKa del ácido de la izquierda con el del ácido de la derecha. ¿Qué ácido es más fuerte? Haga lo mismo para la reacción del fenol con el ion hidrógeno carbonato. 1.17 ÁCIDOS DE LEWIS Y BASES DE LEWIS El mismo G. N. Lewis, que elaboró las fórmulas de puntos electrónicos, también sugirió una forma para analizar los ácidos y las bases de forma más general que con el enfoque de Brønsted-Lowry. Brønsted y Lowry veían a los ácidos y las bases como donadores y aceptores de protones (cargados en forma positiva); Lewis adoptó otra perspectiva y se enfocó en los pares electrónicos (con carga negativa). Según Lewis, un ácido es un aceptor de pares de electrones y una base es un donador de pares de electrones. Si, minuciosamente, se aplican las definiciones de Lewis, puede escribirse una ecuación para la reacción entre un ácido y una base de Lewis, como: A⩽ ⩽ B⩾ A±B Ácido de Lewis Base de Lewis Un par de electrones no compartidos de la base de Lewis se usa para formar un enlace covalente entre el ácido y la base de Lewis. El ácido y la base de Lewis se muestran como iones en la ecuación, pero no necesitan serlo. Si ambos son moléculas neutras, la ecuación análoga se vuelve: A ⩽ ⩾ B ⩽ A±B Ácido de Lewis Base de Lewis Este último caso se puede ilustrar con la reacción: CH2CH3 F3B CH2CH3 ⩾ ⩽ F3B±O ⩽ O CH2CH3 Trifluoruro de boro (ácido de Lewis) Éter dietílico (base de Lewis) CH2CH3 “Eterato de trifluoruro bórico” (complejo ácido de Lewis/base de Lewis) El producto de esta reacción, un complejo ácido de Lewis/base de Lewis llamado de manera informal “eterato de trifluoruro bórico”, puede parecer inusual, pero es una especie estable con propiedades diferentes a las de los reactivos. Su punto de ebullición (126°C), por ejemplo, es mucho más alto que el del trifluoruro de boro, un gas con un punto de ebullición de ⩾100°C, y el del éter dietílico, un líquido que hierve a 34°C. PROBLEMA 1.38 Escriba una ecuación para la reacción ácido de Lewis/base de Lewis entre el trifluoruro de boro y el sulfuro de dimetilo [(CH3)2S]. Use flechas curvas para mostrar el movimiento de los electrones y, si están presentes, muestre las cargas formales. La idea del ácido de Lewis/base de Lewis también incluye ciertas reacciones de sustitución en las que un átomo o grupo reemplaza a otro. HO ⩾ Ion hidróxido (base de Lewis) ⩽ H3C±Br Bromometano (ácido de Lewis) HO±CH3 ⩽ Metanol Br ⩾ Ion bromuro www.FreeLibros.com Verificar que las cargas formales en el boro y el oxígeno en el “eterato de trifluoruro bórico” son correctas. 50 CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades El átomo carbono en el bromometano puede aceptar un par de electrones si su enlace covalente con el bromo se rompe de forma que ambos electrones se conviertan en un par electrónico no compartido de ion bromuro. Por tanto, en esta reacción el bromometano actúa como un ácido de Lewis. Observe la semejanza de la reacción anterior con una que es más familiar. HO ⩾ ⩽ HO±H ⩽ H±Br Ion hidróxido Bromuro de hidrógeno (base de Lewis) (ácido de Lewis) Agua Br ⩾ Ion bromuro Es evidente que las dos reacciones son análogas y demuestran que la reacción entre el ion hidróxido y el bromuro de hidrógeno es, en forma simultánea, una reacción ácido-base de Brønsted y una reacción ácido de Lewis/base de Lewis. Las reacciones ácido-base de Brønsted constituyen una subcategoría de las reacciones ácido de Lewis/bases de Lewis. Muchas reacciones bioquímicas importantes implican química de ácidos de Lewis/bases de Lewis. En presencia de la enzima anhidrasa carbónica, el dióxido de carbono se convierte con rapidez en un ion hidrógeno carbonato. anhidrasa carbónica Ion hidróxido Dióxido de carbono (base de Lewis) (ácido de Lewis) Examine el contenido del texto. ¿Qué capítulos incluyen en su título términos relacionados con nucleófilo o electrófilo? O œ ⩽ O X C X O HO±C ± HO ⩾ O ⩾ Ion hidrógeno carbonato Se recordará que el átomo de carbono del dióxido de carbono tiene una carga parcial positiva, debido a la atracción electrónica que ejercen los oxígenos unidos a él. Cuando el ion hidróxido (la base de Lewis) se une con este carbono polarizado en forma positiva, un par de electrones del enlace doble carbono-oxígeno deja el carbono para convertirse en un par no compartido del oxígeno. Las bases de Lewis usan un par electrónico no compartido para formar un enlace con algún otro átomo, por lo que también se les conoce como nucleófilos (“buscadores de núcleos”). A la inversa, los ácidos de Lewis son electrófilos (“buscadores de electrones”). Se usarán estos términos cientos de veces a lo largo de los capítulos restantes. 1.18 RESUMEN Este capítulo sirve de preámbulo para todos los demás, pues plantea que la química analiza la relación entre la estructura y las propiedades. Comienza con un repaso de las estructuras de Lewis, continúa con una exposición de las descripciones de los ácidos y las bases que hicieron Arrhenius, Brønsted-Lowry y Lewis, y concluye con los efectos de la estructura en la acidez y la basicidad. Sección 1.1 Un repaso de algunos conocimientos fundamentales sobre los átomos y los electrones conduce a un estudio de las funciones de onda, los orbitales y las configuraciones electrónicas de los átomos. Los átomos neutros tienen tantos electrones como el número de protones en el núcleo. Estos electrones ocupan los orbitales según aumenta la energía, con no más de dos electrones en cualquier orbital. Los orbitales atómicos que se encuentran con más frecuencia en este texto son los orbitales s (esféricamente simétricos) y los orbitales p (en forma de “pesa”). Contorno de superficie de un orbital 2s de carbono www.FreeLibros.com Contorno de superficie de un orbital 2p de carbono 1.18 Resumen Sección 1.2 Un enlace iónico es la fuerza de atracción electrostática entre dos iones con cargas opuestas. Los átomos de la parte superior derecha de la tabla periódica, en especial el flúor y el oxígeno, tienden a ganar electrones para formar aniones. Los elementos hacia la izquierda de la tabla periódica, en especial los metales como el sodio, tienden a perder electrones para formar cationes. Los enlaces iónicos en los que el carbono es el catión o el anión son raros. Sección 1.3 La clase más común de enlace que implica al carbono es el enlace covalente. Un enlace covalente se forma cuando se comparte un par de electrones entre dos átomos. Las estructuras de Lewis se escriben con base en la regla del octeto, que limita a los elementos de la segunda fila a no más de ocho electrones en sus capas de valencia. En la mayoría de sus compuestos, el carbono tiene cuatro enlaces. H H W W H±C±C±O±H W W H H Cada carbono tiene cuatro enlaces en el alcohol etílico; el oxígeno y cada uno de los carbonos están rodeados por ocho electrones. Sección 1.4 Muchos compuestos orgánicos tienen enlaces dobles o triples con el carbono. En un enlace doble están implicados cuatro electrones; en un enlace triple, seis. ± ± ± ± H H CœC H H±CPC±H H El etileno tiene un enlace El acetileno tiene un enlace doble carbono-carbono. triple carbono-carbono. Sección 1.5 Cuando dos átomos que difieren en electronegatividad forman un enlace covalente, los electrones del enlace son atraídos hacia el elemento más electronegativo. ± ± ± ⩽ C±F⩾ Los electrones en un enlace carbono-flúor son alejados del carbono, y atraídos hacia el flúor. La tabla 1.5 en esta sección describe el procedimiento a seguir para escribir estructuras de Lewis para moléculas orgánicas. Comienza con información determinada en forma experimental: la fórmula molecular y la conectividad (orden en el que se conectan los átomos). H O W X H±C±C±O±H W H La estructura de Lewis del ácido acético Los compuestos diferentes que tienen la misma fórmula molecular se llaman isómeros. Si son diferentes debido a que sus átomos están conectados en un orden diferente, se llaman isómeros constitucionales. CœN H ± ± C±N H H ± ± H H ± œ O ± Sección 1.6 O±H La formamida (izquierda) y la formaldoxima (derecha) son isómeros constitucionales; ambas tienen la misma fórmula molecular (CH3NO), pero los átomos están conectados en un orden diferente. www.FreeLibros.com 51 CAPÍTULO UNO Sección 1.7 La estructura determina las propiedades Contar electrones y evaluar la distribución de la carga en las moléculas es esencial para entender cómo afecta la estructura a las propiedades. Un átomo particular en una estructura de Lewis puede ser neutro, tener carga positiva o tener carga negativa. La carga formal de un átomo, en la estructura de Lewis de una molécula, puede calcularse al comparar su conteo de electrones con el del átomo neutro en sí. Carga formal Número del grupo en la tabla periódica ⩾ Conteo de electrones donde Conteo de electrones Número de electrones no compartidos ⩽ ⩾12 (Número de electrones compartidos) Muchas moléculas pueden representarse con dos o más estructuras de Lewis que sólo difieren en la colocación de los electrones. En tales casos, los electrones están deslocalizados y la distribución electrónica real es un híbrido de las estructuras de Lewis contribuyentes, cada una de las cuales se llama forma de resonancia. Las reglas para la resonancia se resumen en la tabla 1.6. ± ± H ± ¢£ H O ± ± C±N H ⩾ H œ O ± Sección 1.8 ± 52 CœN⩽ H H Dos estructuras de Lewis (formas de resonancia) de la formamida; los átomos están conectados en el mismo orden, pero el arreglo de los electrones es diferente. Sección 1.9 Con frecuencia pueden predecirse las formas de las moléculas con base en las repulsiones de pares electrónicos de la capa de valencia. Un arreglo tetraédrico conduce a la separación máxima de cuatro pares de electrones (izquierda), un arreglo plano trigonal es mejor para tres pares de electrones (centro), y un arreglo lineal para dos pares de electrones (derecha). Sección 1.10 El conocimiento de la forma de una molécula y la polaridad de sus diversos enlaces permite predecir la presencia o ausencia de un momento dipolar molecular y su dirección. O± H± H OœCœO Tanto el agua como el dióxido de carbono tienen enlaces polares, pero el agua tiene un momento dipolar mientras el dióxido de carbono no lo tiene. Sección 1.11 Las flechas curvas aumentan la cantidad de información proporcionada por una ecuación química al mostrar el movimiento de los electrones asociados con la formación y la ruptura de enlaces. En el proceso: BrOCH3 NH3 ±£ Br J ⩽ I H3CONH3 un par de electrones del nitrógeno se convierte en el par electrónico de un enlace CON. El enlace COBr se rompe y el par de electrones en ese enlace se convierte en un par electrónico no compartido del ion bromuro. www.FreeLibros.com Problemas Sección 1.12 De acuerdo con las definiciones de Arrhenius, un ácido se ioniza en agua para producir protones (H⩽) y una base produce iones hidróxido (HO⩾). La fuerza de un ácido está determinada por su constante de equilibrio Ka para la ionización en una solución acuosa: Ka [H⩽][A⩾] [HA] o de manera más conveniente por su pKa: pKa ⩾log10 Ka Sección 1.13 De acuerdo con las definiciones de Brønsted-Lowry, un ácido es un donador de protones y una base es un aceptor de protones. B ⩽H Base ⩽ A B Ácido H ⩽ Ácido conjugado A⩾ Base conjugada El enfoque de Brønsted-Lowry para los ácidos y las bases, por lo general, es más útil que el enfoque de Arrhenius. Sección 1.14 Las constantes de basicidad no son necesarias en el enfoque de Brønsted-Lowry. La basicidad se mide de acuerdo con el valor de la pKa del ácido conjugado. Mientras más débil es el ácido conjugado, la base es más fuerte. Sección 1.15 La fuerza de un ácido depende del átomo al que está enlazado el protón. Los dos factores principales son la fuerza del enlace HOX y la electronegatividad de X. La fuerza del enlace es más importante para los átomos del mismo grupo de la tabla periódica, la electronegatividad es más importante para los átomos de la misma fila. Los átomos electronegativos en otra parte de la molécula pueden aumentar la acidez por efectos inductivos. La deslocalización electrónica en una base conjugada, generalmente, expresada por medio de la resonancia entre estructuras de Lewis, aumenta la acidez. Sección 1.16 La posición del equilibrio en una reacción ácido-base se encuentra desplazada hacia el lado del ácido más débil. Ácido más fuerte ⩽ Base más fuerte K¬1 Ácido más débil ⩽ Base más débil Ésta es una relación muy útil. Debe ser práctica común escribir las ecuaciones de acuerdo con las definiciones de Brønsted-Lowry para ácidos y bases, y familiarizarse con la tabla 1.8, que proporciona los valores de pKa de varios ácidos de Brønsted. Sección 1.17 Las definiciones de Lewis de ácidos y bases proporcionan una visión más general de las reacciones ácido-base que las descripciones de Arrhenius o de BrønstedLowry. Un ácido de Lewis acepta pares de electrones. Una base de Lewis dona pares de electrones. El enfoque de Lewis incorpora el enfoque de Brønsted-Lowry como una subcategoría, en la que el átomo que acepta el par de electrones en el ácido de Lewis es un protón. PROBLEMAS 1.39 Cada una de las siguientes especies se encontrarán en algún punto en este texto. Todas tienen el mismo número de electrones enlazando el mismo número de átomos y el mismo arreglo de enlaces; son isoelectrónicos. Especifique cuáles átomos, de haberlos, tienen una carga formal en la estructura de Lewis que se muestra, y la carga neta para cada especie. a) NPN c) CPC e) CPO b) CPN d) NPO 1.40 Se encontrarán todas las siguientes especies isoelectrónicas en este texto. Repita el problema anterior para estas tres estructuras. a) OœCœO b) NœNœN c) OœNœO www.FreeLibros.com 53 54 CAPÍTULO UNO La estructura determina las propiedades 1.41 Todos los compuestos siguientes se caracterizan por presentar un enlace iónico entre un catión metálico del grupo 1 y un anión tetraédrico. Escriba una estructura de Lewis apropiada para cada anión, recordando especificar las cargas formales donde existan. c) K2SO4 a) NaBF4 b) LiAlH4 d) Na3PO4 1.42 La conectividad del oxisulfuro de carbono es OCS. a) Escriba una estructura de Lewis para el oxisulfuro de carbono que satisfaga la regla del octeto. b) ¿Cuál es la geometría molecular de acuerdo con la RPECV? c) ¿El oxisulfuro de carbono tiene un momento dipolar? De ser así, ¿cuál es su dirección? 1.43 Los peróxidos son compuestos que contienen un enlace OOO. Escriba las fórmulas de Lewis para dos peróxidos isoméricos que tengan la fórmula molecular C2H6O2. Incluya todos los pares electrónicos no compartidos. 1.44 Escriba una estructura de Lewis para cada una de las siguientes moléculas orgánicas: a) C2H3Cl [cloruro de vinilo: materia prima para la preparación de plásticos de policloruro de vinilo, o PVC] b) C2HBrClF3 (halotano: un anestésico por inhalación, no inflamable; los tres flúor están enlazados al mismo carbono) c) C2Cl2F4 (freón 114: usado antiguamente como refrigerante y como propelente de aerosoles; cada carbono lleva un cloro) Escriba una fórmula de Lewis para el isómero CH3NO, caracterizado por la unidad estructural indicada. Ninguno de los átomos en la estructura de Lewis debe tener una carga formal. a) CONPO c) OOCPN b) CPNOO d) OPCON 1.45 1.46 Considere las fórmulas de Lewis A, B y C: a) b) c) d) e) f) g) h) i) 1.47 H2C±NPN H2CœNœN H2C±NœN A B C ¿A, B y C son isómeros constitucionales o formas de resonancia? ¿Cuál tiene un carbono con carga negativa? ¿Cuál tiene un carbono con carga positiva? ¿Cuál tiene un nitrógeno con carga positiva? ¿Cuál tiene un nitrógeno con carga negativa? ¿Cuál es la carga neta en cada una? ¿Cuál es la estructura más estable, A o B? ¿Por qué? ¿Cuál es la estructura más estable, B o C? ¿Por qué? ¿Cuál es la geometría CNN en cada una de acuerdo con la RPECV? Considere las fórmulas de Lewis A, B, C y D: H±CœNœO H±CPN±O H±CPNœO H±CœN±O A B C D a) b) c) d) e) f) g) ¿Cuál contiene un carbono con carga positiva? ¿Cuál contiene un nitrógeno con carga positiva? ¿Cuál contiene un oxígeno con carga positiva? ¿Cuál contiene un carbono con carga negativa? ¿Cuál contiene un nitrógeno con carga negativa? ¿Cuál contiene un oxígeno con carga negativa? ¿Cuáles son eléctricamente neutros (contienen igual número de cargas positivas y negativas)? ¿Algunos de ellos son cationes? ¿Aniones? h) ¿Cuál estructura es la más estable? i) ¿Cuál estructura es la menos estable? www.FreeLibros.com Problemas 1.48 En cada uno de los siguientes pares, determine si los dos representan contribuyentes de resonancia de una sola especie o describen sustancias diferentes. Si dos estructuras no son contribuyentes de resonancia, explique la razón. a) N±NPN y c) N±NPN y NœNœN N±N±N b) N±NPN 1.49 y N±NœN a) Una de las siguientes cuatro fórmulas estructurales no es un contribuyente de resonancia permitido. ¿Cuál? ¿Por qué? I H2C NOO H3C – NOO – NPO B – NPO H3C H3C H3C A H2C H2C H2C I C D b) Clasifique las tres estructuras restantes en orden de su contribución al híbrido de resonancia. Explique el razonamiento. c) Usando flechas curvas, muestre el movimiento de los electrones que conecta los tres contribuyentes de resonancia. 1.50 Escriba un contribuyente de resonancia más estable para cada una de las siguientes estructuras. Use flechas curvas para mostrar cómo se transforma la fórmula de Lewis original en la nueva. Asegúrese de especificar las cargas formales, si hay alguna. I a) H3CONPN O b) HOC I L d) H2COCHPCHOCH2 I g) HOCPO I e) H2COCHPCHOO J I h) H2COOH – I OOH I L c) H2COCH2 L f) H2COC O I NH2 L J i) H2CON H 1.51 El sulfóxido de dimetilo (DMSO) es un producto secundario en la fabricación del papel y tiene diversos usos, en especial como disolvente. Es una molécula neutra cuya conectividad es (CH3)2SO. a) Escriba una estructura de Lewis del DMSO que cumpla la regla del octeto. Muestre todos los pares electrónicos no compartidos, así como las cargas formales. b) La regla del octeto puede ser excedida por elementos que están más allá del segundo periodo de la tabla periódica. Escriba una fórmula de Lewis para el DMSO en la que rodeen al azufre 10 electrones de valencia. 1.52 Escriba fórmulas estructurales para todos los compuestos isoméricos constitucionales que tengan la fórmula molecular que se indica. c) C2H4Cl2 e) C3H9N a) C4H10 b) C5H12 d) C4H9Br 1.53 Escriba fórmulas estructurales para todos los isómeros constitucionales de a) C3H8 b) C3H6 c) C3H4 1.54 Escriba fórmulas estructurales para todos los isómeros constitucionales de la fórmula molecular C3H6O que contengan a) Sólo enlaces sencillos b) Un enlace doble 1.55 En cada una de las siguientes moléculas que contienen enlaces covalentes polares, indique los extremos positivo y negativo del dipolo, usando el símbolo . Consulte la tabla 1.3 cuando sea necesario. a) HCl c) HI e) HOCl b) ICl d) H2O www.FreeLibros.com 55 56 La estructura determina las propiedades CAPÍTULO UNO 1.56 Los compuestos FCl e ICl tienen momentos dipolares que son similares en magnitud (0.9 y 0.7 D, respectivamente), pero opuestos en dirección. En un compuesto, el cloro es el extremo positivo del dipolo; en el otro, es el extremo negativo. Especifique la dirección del momento dipolar en cada compuesto y explique el razonamiento. ¿Cuál compuesto en cada uno de los siguientes pares se espera que tenga el momento dipolar mayor? ¿Por qué? a) NaCl o HCl e) CHCl3 o CCl3F b) HF o HCl f) CH3NH2 o CH3OH c) HF o BF3 g) CH3NH2 o CH3NO2 d) (CH3)3CH o (CH3)3CCl 1.57 1.58 Dibuje las siguientes representaciones estructurales de modo que muestren con más claridad todos los átomos, así como los pares electrónicos no compartidos. a) Un componente de la gasolina, de alto octanaje b) Se encuentra en el aceite de laurel y verbena c) Sustancia de olor agradable que se encuentra en el aceite de mejorana OH d) Presente en el aceite esencial del clavo O e) Se encuentra en el queso Roquefort f) Benceno: compuesto base de una gran familia de sustancias orgánicas g) Naftaleno: usado a veces como repelente de polillas O X OCCH3 Aspirina h) COH X O i) Br± H N Nicotina: sustancia tóxica presente en el tabaco O œ j) N N W CH3 œ œ O N H Púrpura de Tiro: colorante morado que se extrae de una especie de caracol marino ± del Mediterráneo Br www.FreeLibros.com Problemas 1.59 Se acostumbra presentar las fórmulas moleculares de los compuestos orgánicos en la forma C2H5BrO2. El número de átomos de carbono e hidrógeno se presenta primero, seguido por los otros átomos en orden alfabético. Presente las fórmulas moleculares correspondientes a cada uno de los compuestos del problema anterior. ¿Algunos de ellos son isómeros? 1.60 Las fórmulas moleculares indican el número exacto de átomos de cada elemento en una molécula. Una fórmula empírica indica la relación de átomos, usando los números enteros más pequeños. Para derivar una fórmula molecular de una fórmula empírica debe conocerse el peso molecular. Determine las fórmulas moleculares de los siguientes compuestos. a) La adenina, un compuesto importante en bioquímica, tiene una fórmula empírica de CHN y un peso molecular de 135. b) El escualeno, la sustancia de la cual se biosintetiza el colesterol en los animales, tiene una fórmula empírica de C3H5 y un peso molecular de 410. c) El -caroteno, el pigmento amarillo en las zanahorias, tiene una fórmula empírica de C5H7 y un peso molecular de 536. d) La D-fructosa, un azúcar presente en muchas frutas, tiene una fórmula empírica de CH2O y un peso molecular de 180. Un ácido tiene una pKa de 2, el otro tiene una pKa de 8. ¿Cuál es la relación de sus Ka? Calcule Ka para cada uno de los siguientes ácidos, dada su pKa. Clasifique los compuestos en orden de acidez decreciente. 1.61 1.62 a) Aspirina: pKa 3.48 b) Vitamina C (ácido ascórbico): pKa 4.17 c) Ácido fórmico (presente en la mordedura de hormigas): pKa 3.75 d) Ácido oxálico (sustancia venenosa que se encuentra en ciertas bayas): pKa 1.19 1.63 Clasifique las siguientes especies en orden decreciente de acidez. Aunque ninguna de estas estructuras específicas aparece en la tabla 1.8, pueden usarse estructuras análogas de la tabla para guiar el razonamiento. ⩽O W H ⩽ N W H N HO CH3 H CH3 ⩾ CH3CH2CH2CH2S O CH3CH2CH2C ± CH3CH2CH2CPC ⩾ œ 1.64 Clasifique las siguientes especies en orden decreciente de basicidad. Como en el problema anterior, la tabla 1.8 será de utilidad. O 1.65 CH3CH2CH2CH2O ⩾ ⩾ Sólo uno de los siguientes enunciados es verdadero. Use la tabla 1.8 para determinarlo. a) HF es un ácido débil y su base conjugada es fuerte. b) F⩾ es una base débil y su ácido conjugado es fuerte. c) NH3 es un ácido débil y su base conjugada es fuerte. d) NH3 es una base débil y su ácido conjugado es fuerte. 1.66 Considere soluciones acuosas 1.0 M de cada uno de los siguientes compuestos. ¿Cuál solución es más básica? a) Cianuro de sodio (NaCN) o fluoruro de sodio (NaF) O X b) Carbonato de sodio (Na2CO3) o acetato de sodio (CH3CONa) c) Sulfato de sodio (Na2SO4) o metanotiolato de sodio (NaSCH3) 1.67 a) ¿Cuál es el ácido más fuerte: (CH3)3NH⩽ o (CH3)3PH⩽? b) ¿Cuál es la base más fuerte: (CH3)3N: o (CH3)3P:? www.FreeLibros.com 57 La estructura determina las propiedades CAPÍTULO UNO 1.68 Escriba una ecuación para la reacción ácido-base de Brønsted que ocurre cuando cada uno de los siguientes ácidos reacciona con agua. Muestre todos los pares electrónicos no compartidos y las cargas formales, y use flechas curvas para mostrar el movimiento de los electrones. ⩽ œ O±H c) H3C±C b) ± a) H±CPN O±CH3 ⩽ N H H 1.69 Escriba una ecuación para la reacción ácido-base de Brønsted que ocurre cuando cada una de las siguientes bases reacciona con agua. Muestre todos los pares electrónicos no compartidos y las cargas formales, y use flechas curvas para mostrar el movimiento de los electrones. N±H œ 58 ⩾ a) H3C±CPC ± c) H3C±C H b) N⩾ 1.70 Todas las sustancias mostradas en las siguientes reacciones ácido-base se enumeran en la tabla 1.8 y el equilibrio en cada caso está desplazado hacia la derecha. Complete cada ecuación y dibuje las fórmulas estructurales de forma que se muestren todos los pares electrónicos no compartidos. Identifique el ácido, la base, el ácido conjugado y la base conjugada. Muestre el movimiento de los electrones con flechas curvas. Calcule la constante de equilibrio para cada reacción. a) (CH3)3COJ b) O B CH3COH c) [(CH3)2CH]2NJ CH3SH ⩽ CO32J ⩽ ⩽ (CH3)2CHOH 1.71 Cada una de las siguientes reacciones ácido-base implica sustancias que se encuentran en la tabla 1.8. Utilice los valores de la pKa de la tabla para predecir los productos de las reacciones. Use flechas curvas para mostrar el movimiento de los electrones. Prediga si el equilibrio se encuentra desplazado a la izquierda o a la derecha y calcule la constante de equilibrio para cada reacción. L a) HCqCH ⩽ b) HCqCH ⩽ c) O O B B CH3CCH2CCH3 d) O B CH3CH2CH2COCH3 ⩽ e) O B CH3CH2CH2COCH3 ⩽ NH2 L OOCH3 ⩽ L OOCH3 L L OOCH3 N[CH(CH3)2]2 www.FreeLibros.com www.FreeLibros.com Estructura de hidrocarburos. Alcanos Esbozo del capítulo

2.1 CLASES DE HIDROCARBUROS 61
2.2 LOS ELECTRONES COMO ONDA Y EL ENLACE QUÍMICO 62
2.3 ENLACE EN EL H2: MODELO DEL ENLACE DE VALENCIA 63
2.4 ENLACE EN EL H2: MODELO DEL ORBITAL MOLECULAR. 65
2.5 INTRODUCCIÓN A LOS ALCANOS: METANO, ETANO Y PROPANO 66
2.6 HIBRIDACIÓN sp3 Y ENLACES EN EL METANO 67
■ El metano y la biosfera 68
2.7 ENLACES EN EL ETANO. 70
2.8 ALCANOS ISOMÉRICOS: LOS BUTANOS. 71
2.9 n-ALCANOS SUPERIORES 71
2.10 LOS ISÓMEROS C5H12 72
2.11 NOMENCLATURA DE LA IUPAC DE LOS ALCANOS NO RAMIFICADOS 74
■ Una breve historia de la nomenclatura orgánica sistemática 75
2.12 APLICACIÓN DE LAS REGLAS DE LA IUPAC: LOS NOMBRES DE LOS ISÓMEROS C6H14 75
2.13 GRUPOS ALQUILO. 77
2.14 NOMBRES DE LA IUPAC DE LOS ALCANOS ALTAMENTE RAMIFICADOS 79
2.15 NOMENCLATURA DE LOS CICLOALCANOS . . . . 81 60 www.FreeLibros.com CAPÍTULO
2.16 FUENTES DE ALCANOS Y CICLOALCANOS 82
2.17 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALCANOS Y LOS CICLOALCANOS 83
2.18 PROPIEDADES QUÍMICAS: COMBUSTIÓN DE LOS ALCANOS 86
2.19 OXIDACIÓN-REDUCCIÓN EN LA QUÍMICA ORGÁNICA 88
■ Termoquímica 89
2.20 HIBRIDACIÓN sp2 Y ENLACES EN EL ETILENO 91
2.21 HIBRIDACIÓN sp Y ENLACES EN EL ACETILENO. 93
2.22 ¿CUÁL TEORÍA DEL ENLACE QUÍMICO ES MEJOR? 95
2.23 RESUMEN 96
PROBLEMAS 100

E n este capítulo se continúa con la relación entre estructura y propiedades comenzada en el capítulo 1. En él se estudian los compuestos orgánicos más simples, aquellos que sólo contienen carbono e hidrógeno, llamados hidrocarburos. Estos compuestos ocupan una posición clave en el panorama de la química orgánica. Su estructura de enlaces carbono-carbono proporciona un soporte sobre el que se unen grupos más reactivos, llamados grupos funcionales. Se hablará más de los grupos funcionales al principio del capítulo 4; por ahora se explorarán aspectos de estructura y enlaces en los hidrocarburos, en especial los alcanos. Se expandirá el panorama del enlace con la introducción de dos enfoques que surgieron de la idea de que los electrones pueden describirse como ondas: el modelo del enlace de valencia y el modelo del orbital molecular. En particular, se destacará un aspecto del modelo del enlace de valencia, llamado hibridación orbital. Una gran parte de este capítulo trata de la forma como se nombran los compuestos orgánicos. El sistema usado en todo el mundo se basa en un conjunto de reglas para nombrar los hidrocarburos, extendiendo luego estas reglas para abarcar otras familias de compuestos orgánicos. 2.1 CLASES DE HIDROCARBUROS Los hidrocarburos se dividen en dos clases principales: alifáticos y aromáticos. Esta clasificación data del siglo XIX, cuando la química orgánica estaba dedicada casi por completo al estudio de los materiales de fuentes naturales, y se acuñaron términos que reflejaban el origen de una sustancia. Dos fuentes eran las grasas y los aceites, y la palabra alifático se deriva de la palabra griega aleiphar que significa “grasa”. Los hidrocarburos aromáticos, independientemente de su propio olor, por lo común se obtenían por el tratamiento químico de extractos de plantas de olor agradable. www.FreeLibros.com 61 62 CAPÍTULO DOS Estructura de hidrocarburos. Alcanos Los hidrocarburos alifáticos incluyen tres grupos importantes: alcanos, alquenos y alquinos. Los alcanos son hidrocarburos en los que todos los enlaces son sencillos, los alquenos contienen al menos un enlace doble carbono-carbono, y los alquinos contienen al menos un enlace triple carbono-carbono. Ejemplos de estas tres clases de hidrocarburos alifáticos son los compuestos de dos carbonos etano, etileno y acetileno. H H H C C H H H H C H C H H C H H Etileno (alqueno) Etano (alcano) C Acetileno (alquino) Otro nombre para los hidrocarburos aromáticos es arenos. Los arenos tienen propiedades que son muy diferentes de los alcanos, alquenos y alquinos. El hidrocarburo aromático más importante es el benceno. H H C H C C C C H C H H Benceno (areno) Se comenzará la exposición de los hidrocarburos introduciendo dos teorías adicionales del enlace covalente: el modelo del enlace de valencia y el modelo del orbital molecular. 2.2 LOS ELECTRONES COMO ONDA Y EL ENLACE QUÍMICO Las contribuciones de De Broglie y Schrödinger a la comprensión actual de los electrones se describieron en la sección 1.1. Todas las fuerzas en química, excepto para la química nuclear, son eléctricas. Cargas opuestas se atraen; cargas iguales se repelen. Este hecho simple puede llevar muy lejos. G. N. Lewis propuso su modelo de enlace de pares electrónicos compartidos en 1916, casi una década antes de la teoría de Louis de Broglie de la dualidad onda-partícula. La perspectiva radicalmente diferente de De Broglie de un electrón y el éxito de Erwin Schrödinger al usar ecuaciones de onda para calcular la energía de un electrón en un átomo de hidrógeno, apoyaron la creencia de que los enlaces en las moléculas podían explicarse con base en interacciones entre las ondas electrónicas. Este pensamiento produjo dos teorías del enlace químico usadas en forma amplia: una es llamada modelo del enlace de valencia, la otra, modelo del orbital molecular. Antes de describir estas teorías hay que pensar primero en los términos más fundamentales, en el enlace entre dos átomos de hidrógeno. Se comenzará con dos átomos de hidrógeno que están muy alejados y se verá lo que sucede conforme disminuye la distancia entre ellos. Las fuerzas implicadas son repulsiones electrón-electrón ( ), repulsiones núcleo-núcleo () y atracciones electrón-núcleo (). Las tres fuerzas aumentan conforme disminuye la distancia entre los dos hidrógenos. Debido a que los electrones se mueven tan rápido, efectúan sus movimientos de modo que minimizan su repulsión mutua mientras maximizan sus fuerzas de atracción con los protones. Por tanto, como se muestra en la figura 2.1, existe una fuerza de atracción neta, aunque débil, entre los dos hidrógenos, aun cuando los átomos estén muy apartados. Esta interacción se vuelve más fuerte conforme se aproximan entre sí los dos átomos; el electrón de cada hidrógeno siente cada vez más la fuerza de atracción de dos protones en lugar de uno, disminuye la energía total y el sistema se vuelve más estable. Se alcanza un mínimo de energía potencial cuando la separación entre los núcleos alcanza 74 pm, lo cual corresponde a la longitud del enlace HOH en H2. A distancias menores que esto, domina la repulsión núcleonúcleo y electrón-electrón, y el sistema se vuelve menos estable. La teoría del enlace de valencia y la del orbital molecular incorporan la descripción de onda de los electrones de un átomo de esta descripción del H2, pero en formas un tanto dife- www.FreeLibros.com Energía potencial 2.3 Enlace en el H2: modelo del enlace de valencia 74 pm Distancia internuclear 0 H• H• H----------H H---------H H-----H 436 kJ/mol (104 kcal/mol) H±H rentes. Ambas suponen que las ondas electrónicas se comportan como las ondas más familiares, como las ondas sonoras y las ondas luminosas. En física, una propiedad importante de las ondas se llama interferencia. La interferencia constructiva ocurre cuando se combinan dos ondas de modo que se refuerzan entre sí (en fase); la interferencia destructiva ocurre cuando se oponen entre sí (fuera de fase) (figura 2.2). De la sección 1.1 se recordará que las ondas electrónicas en los átomos se caracterizan por su función de onda, la cual es igual a un orbital. Para un electrón en el estado más estable de un átomo de hidrógeno, por ejemplo, este estado queda definido por la función de onda 1s y con frecuencia se llama orbital 1s. El modelo del enlace de valencia basa la unión entre dos átomos en el traslape entre orbitales medio llenos de los dos átomos. El modelo del orbital molecular genera un conjunto de orbitales moleculares al combinar los orbitales atómicos de todos los átomos en la molécula. Para una molécula tan simple como H2, la teoría del enlace de valencia y la del orbital molecular producen representaciones muy similares. Las siguientes dos secciones describen estos dos enfoques. 2.3 ENLACE EN EL H2: MODELO DEL ENLACE DE VALENCIA El aspecto característico de la teoría del enlace de valencia es que describe un enlace covalente entre dos átomos en términos de una superposición en fase de un orbital medio lleno de un átomo con un orbital medio lleno del otro, ilustrado por el caso de H2 en la figura 2.3. Dos átomos de hidrógeno, cada uno conteniendo un electrón en un orbital 1s, se combinan de tal mo- Se refuerzan las ondas ꞁɿ ꞁɿ 0 Se cancelan las ondas Núcleos Distancia ꞁɿ Distancia 0 ꞁɿ Nodo a) Las amplitudes de las funciones de onda se suman b) Las amplitudes de las funciones de onda se restan FIGURA 2.2 Interferencia entre ondas. a) La interferencia constructiva ocurre cuando dos ondas en fase se combinan entre sí. La amplitud de la onda resultante en cada punto es la suma de las amplitudes de las ondas originales. b) La interferencia destructiva disminuye la amplitud cuando dos ondas están fuera de fase entre sí. www.FreeLibros.com 63 FIGURA 2.1 Gráfica de la energía potencial contra la distancia para dos átomos de hidrógeno. En distancias grandes hay una fuerza de atracción débil. Conforme disminuye la distancia, la energía potencial disminuye y el sistema se vuelve más estable debido a que cada electrón ahora “siente” la fuerza de atracción de dos protones en lugar de uno. El estado de menor energía corresponde a una separación de 74 pm, lo cual es la distancia del enlace normal en el H2. En distancias más cortas, las repulsiones núcleo-núcleo y electrónelectrón son mayores que las atracciones electrón-núcleo, y el sistema se vuelve menos estable. 64 CAPÍTULO DOS Estructura de hidrocarburos. Alcanos + + Orbitales 1s de dos átomos de hidrógeno El traslape de dos orbitales 1s en fase forma un orbital nuevo que abarca ambos átomos de hidrógeno FIGURA 2.3 Descripción del enlace de valencia del enlace en H2. El traslape de orbitales 1s medio llenos de dos átomos de hidrógeno forma un orbital nuevo que abarca ambos átomos y contiene ambos electrones. La densidad electrónica (probabilidad de encontrar los electrones) es mayor en la región entre los dos átomos. Los núcleos se muestran como puntos negros. Cuando las funciones de onda son del mismo signo (ambas en este caso), la interferencia constructiva aumenta la probabilidad de encontrar un electrón en la región donde se superponen los dos orbitales. do que sus orbitales se traslapan para formar un orbital nuevo asociado con ambos. El traslape de los orbitales en fase (interferencia constructiva) aumenta la probabilidad de encontrar un electrón en la región entre los dos núcleos, en donde siente la fuerza de atracción de ambos. La figura 2.4 usa mapas del potencial electrostático para mostrar la acumulación de densidad de electrones en la región entre dos átomos de hidrógeno conforme se aproximan entre sí lo suficiente para que sus orbitales se traslapen. FIGURA 2.4 Representación del enlace de valencia del enlace en H2 ilustrada con mapas del potencial electrostático. Los orbitales 1s de dos átomos de hidrógeno se traslapan para formar un orbital que contiene ambos electrones de la molécula de H2. (Vea sección a color, p. C-4.) a) Los orbitales 1s de dos átomos de hidrógeno separados, lo bastante alejados para que en esencia no haya ninguna interacción entre ellos. Cada electrón está asociado sólo con un protón. b) Conforme se aproximan los átomos de hidrógeno entre sí, sus orbitales 1s comienzan a traslaparse y cada electrón empieza a sentir la fuerza de atracción de ambos protones. c) Los átomos de hidrógeno están lo bastante cerca para que ocurra un traslape de los dos orbitales 1s. La concentración de la densidad electrónica en la región entre los dos protones es más evidente. d) Una molécula de H2. La distancia centro a centro entre los átomos de hidrógeno es 74 pm. Los dos orbitales 1s individuales han sido reemplazados por un orbital nuevo que abarca ambos hidrógenos y contiene ambos electrones. La densidad de electrones es mayor en la región entre los dos hidrógenos. www.FreeLibros.com 2.4 Enlace en el H2: modelo del orbital molecular 65 Un enlace en el que los orbitales se traslapan a lo largo de una línea que conecta a los átomos (el eje internuclear) se llama enlace sigma (). La distribución electrónica en un enlace es cilíndricamente simétrica; en cualquier parte que se haga un corte transversal de un enlace perpendicular al eje internuclear aparecerá como un círculo. Otra forma de ver la distribución electrónica es analizando la molécula desde un extremo. giro de 90° Los orbitales se traslapan a lo largo de una línea que conecta los dos átomos La distribución electrónica es circular cuando se ve hacia abajo el enlace H—H En este texto se usará el enfoque del enlace de valencia en forma extensa en el estudio de las moléculas orgánicas. Sin embargo, primero se introducirá el método del orbital molecular para ver cómo se combinan los orbitales 1s de los dos átomos de hidrógeno para generar los orbitales de una molécula de H2. 2.4 ENLACE EN EL H2: MODELO DEL ORBITAL MOLECULAR El enfoque del orbital molecular para el enlace químico se basa en la noción de que, así como los electrones en los átomos ocupan orbitales atómicos, en las moléculas ocupan orbitales moleculares. Del mismo modo que para escribir la configuración electrónica de un átomo lo primero es identificar los orbitales atómicos disponibles, también se debe analizar primero los orbitales disponibles para una molécula. En el método del orbital molecular esto se hace representando los orbitales moleculares como combinaciones de orbitales atómicos: el método de la combinación lineal de orbitales atómicos-orbitales moleculares (CLOA-OM). Al combinar los orbitales atómicos (OA) 1s de dos átomos de hidrógeno se generan dos orbitales moleculares (OM) para el H2. En una combinación, las dos funciones de onda se suman; en la otra se restan. Los dos orbitales nuevos que se producen se describen en la figura 2.5. La combinación aditiva genera un orbital de enlace; la combinación sustractiva genera un orbital de antienlace. Tanto el orbital de enlace como el de antienlace tienen simetría . Los dos a) Se suman las funciones de onda 1s de dos átomos de hidrógeno para generar un orbital molecular de enlace () para el H2. Hay una probabilidad alta de encontrar ambos electrones en la región entre los dos núcleos. ꞁɿ se suman las funciones de onda 1s orbital (de enlace) b) Se resta la función de onda 1s de un átomo de hidrógeno del otro para generar un orbital molecular de antienlace (*) para el H2. Hay una superficie nodal donde existe una probabilidad de cero de encontrar los electrones en la región entre los dos núcleos nodo ꞁɿ se restan las funciones de onda 1s orbital * (de antienlace) www.FreeLibros.com FIGURA 2.5 Generación de orbitales moleculares y * para el H2 al combinar orbitales 1s de dos átomos de hidrógeno. FIGURA 2.6 Al combinar los orbitales atómicos (OA) 1s de dos hidrógenos se generan dos orbitales moleculares (OM). El OM de enlace tiene menor energía que cualquiera de los OA que se combinan para producirlo. El OM de antienlace tiene mayor energía que cualquiera de los OA. Cada flecha indica un electrón, y el espín de cada electrón es de signo opuesto. Ambos electrones del H2 ocupan el OM de enlace. CAPÍTULO DOS Estructura de hidrocarburos. Alcanos Antienlace Aumento de energía 66 1s 1s Enlace Orbital atómico 1s del hidrógeno Orbitales moleculares de H2 Orbital atómico 1s del hidrógeno se diferencian llamando al orbital de enlace y al orbital de antienlace * (“sigma asterisco”). El orbital de enlace se caracteriza por representar una región de alta probabilidad electrónica entre los dos átomos, mientras el orbital de antienlace tiene una superficie nodal entre ellos. En la figura 2.6 se muestra un diagrama del orbital molecular para el H2. El formato habitual muestra los OA iniciales en los lados izquierdo y derecho y el OM enmedio. Siempre debe cumplirse que el número de OM sea el mismo que el número de OA que se combinan para producirlos. Por tanto, cuando se combinan los OA 1s de dos átomos de hidrógeno, resultan dos OM. El OM de enlace () tiene menor energía, y el OM de antienlace (*) mayor energía que cualquiera de los orbitales 1s originales. Cuando se asignan electrones a los OM, se aplican las mismas reglas que para escribir las configuraciones electrónicas de los átomos. Los electrones llenan los OM en orden de energía orbital creciente, y el número máximo de electrones en cualquier orbital es dos. Ambos electrones del H2 ocupan el orbital de enlace, tienen espines opuestos y ambos se mantienen unidos con más fuerza que en los átomos de hidrógeno separados. No hay electrones en el orbital de antienlace. Para una molécula tan sencilla como el H2, es difícil ver mucha diferencia entre el método del enlace de valencia y el del orbital molecular. Las diferencias más importantes aparecen en moléculas con más de dos átomos. En tales casos, el método del enlace de valencia continúa viendo una molécula como una colección de enlaces entre los átomos unidos. El método del orbital molecular, sin embargo, conduce a una representación en la que un mismo electrón puede asociarse con muchos, o incluso todos, los átomos de una molécula. Se hablará más sobre las semejanzas y diferencias en las teorías del enlace de valencia y del orbital molecular conforme se continúen desarrollando sus principios, comenzando con los alcanos más simples: metano, etano y propano. 2.5 INTRODUCCIÓN A LOS ALCANOS: METANO, ETANO Y PROPANO Los alcanos tienen la fórmula molecular general CnH2n2. El más sencillo, metano (CH4), también es el más abundante. Está presente en grandes cantidades en la atmósfera, en el suelo y en los océanos. Se ha encontrado metano en Júpiter, Saturno, Urano, Neptuno y Plutón e, incluso, en el cometa Halley. Alrededor de 2 a 8% de la atmósfera de Titán, la luna más grande de Saturno, es metano. Cuando llueve en Titán, llueve metano. El etano (C2H6: CH3CH3) y el propano (C3H8: CH3CH2CH3) son el segundo y el tercero, respectivamente, después del metano, por muchas razones. El etano es el alcano que sigue del metano en simplicidad estructural, seguido por el propano. El etano (⬇ 10%) es el segundo y el propano (⬇ 5%) el tercer componente más abundante del gas natural, el cual es ⬇ 75% metano. El gas natural es incoloro y casi inodoro, como el metano, el etano y el propano. El olor característico del gas natural que se usa para calentar los hogares y cocinar proviene de www.FreeLibros.com 2.6 Hibridación sp3 y enlaces en el metano 67 153 pm 111 pm 111 pm 111 112 109.5 153 pm 109 pm Etano Metano FIGURA 2.7 Propano Estructuras del metano, etano y propano que muestran las distancias y los ángulos de enlace. cantidades insignificantes de compuestos de olor desagradable que contienen azufre, que se agregan de manera deliberada para advertir de fugas potencialmente peligrosas. El metano es el alcano que tiene el punto de ebullición más bajo, seguido por el etano y luego por el propano. Punto de ebullición: CH4 CH3CH3 CH3CH2CH3 Metano 160°C Etano 89°C Propano 42°C Esto por lo general se cumplirá conforme se proceda a ver otros alcanos; conforme aumenta el número de átomos de carbono, también aumenta el punto de ebullición. Todos los alcanos con cuatro carbonos o menos son gases a temperatura ambiente y presión atmosférica. Con el punto de ebullición más alto de los tres, el propano es el más fácil de licuar. Son muy comunes los “tanques de propano”. Son recipientes de acero en los que una mezcla de hidrocarburos rica en propano llamada gas licuado de petróleo (GLP) se mantiene en estado líquido bajo condiciones de presión elevada y se usa como combustible limpio y conveniente. Las características estructurales del metano, etano y propano se resumen en la figura 2.7. Todos los átomos de carbono tienen cuatro enlaces, todos los enlaces son sencillos y los ángulos de enlace son cercanos al tetraédrico. En la siguiente sección se verá cómo adaptar el modelo del enlace de valencia para las estructuras observadas. 2.6 HIBRIDACIÓN sp3 Y ENLACES EN EL METANO Antes de describir los enlaces en el metano, es importante destacar que las teorías del enlace intentan describir una molécula con base en los átomos que la forman; las teorías del enlace no intentan explicar cómo se forman los enlaces. El metano del mundo no proviene de la reacción de átomos de carbono con átomos de hidrógeno; proviene de procesos biológicos. El ensayo El metano y la biosfera abunda sobre los orígenes del metano y otros compuestos orgánicos. Se comenzará con la estructura tridimensional, determinada en forma experimental, de una molécula, proponiéndose luego modelos de enlace consistentes con la estructura. No se afirma que la estructura observada es resultado del modelo de enlace. De hecho, puede haber dos o más modelos igualmente satisfactorios. Las estructuras son hechos; los modelos de enlace son teorías que se usan para tratar de entender los hechos. Un enigma difícil en los inicios de la teoría del enlace de valencia se refería al hecho de que el metano es CH4 y que los cuatro enlaces con el carbono están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro. La teoría del enlace de valencia se basa en el traslape en fase de orbitales medio llenos de los átomos unidos, pero con una configuración electrónica de 1s22s22px12py1 el carbono sólo tiene dos orbitales medio llenos (figura 2.9a). ¿Cómo, entonces, puede tener cuatro enlaces? En la década de 1930, Linus Pauling propuso una solución ingeniosa a este enigma. Sugirió que la configuración electrónica de un carbono enlazado a otros átomos no necesitaba ser igual a la de un átomo de carbono libre. Al mezclar (“hibridar”) los orbitales 2s, 2px, 2py y 2pz se obtie- www.FreeLibros.com Los puntos de ebullición citados en este texto son a 1 atm (760 mmHg), a menos que se indique de otra manera. 68 CAPÍTULO DOS Estructura de hidrocarburos. Alcanos El metano y la biosfera U na de las tareas de los científicos ambientales es estudiar los elementos importantes en la biosfera: ¿en qué forma se encuentran normalmente estos elementos, en qué se transforman y cómo regresan a su estado natural? Estudios cuidadosos han conducido a panoramas claros, aunque complicados, del “ciclo del nitrógeno”, el “ciclo del azufre” y el “ciclo del fósforo”, por ejemplo. El “ciclo del carbono” comienza y termina con el dióxido de carbono atmosférico. Puede representarse en forma abreviada como: CO2 H2O energía fotosíntesis respiración respiración carbohidratos sustancias en estado natural de numerosos tipos El metano es, literalmente, uno de los millones de compuestos en el ciclo del carbono, pero uno de los más abundantes. Se forma cuando los compuestos que contienen carbono se descomponen en ausencia de aire (condiciones anaeróbicas). Los organismos que provocan esto se llaman methanoarchaea. Las células pueden dividirse en tres tipos: archaea, bacteria y eukarya. Los methanoarchaea son una especie del dominio archaea y pueden clasificarse entre los seres vivos más antiguos en la Tierra. Pueden convertir diversos compuestos que contienen carbono, incluyendo dióxido de carbono y ácido acético, en metano. Casi en cualquier lugar donde el agua esté en contacto con materia orgánica en ausencia de aire es adecuado para que prosperen los methanoarchaea: en el fondo de estanques, cenagales y arrozales, por ejemplo. El gas del pantano es en su mayoría metano. Los methanoarchaea viven dentro de las termitas y animales que se alimentan de pasto. Una fuente cita 20 L/día como la producción de metano de una vaca grande. La escala en la que los methanoarchaea producen metano, estimada en 1011 a 1012 lb/año, es enorme. Alrededor de 10% de esta cantidad se abre camino hasta la atmósfera, pero gran parte del resto simplemente termina completando el ciclo del carbono. Sale del ambiente anaeróbico en el que se formó y entra al mundo aeróbico donde, al final, es convertido en dióxido de carbono por una variedad de procesos. Cuando se consideran las fuentes de metano se tiene que agregar el metano “antiguo” (metano que se formó hace millones de años pero quedó atrapado bajo la superficie de la Tierra), al metano “nuevo” que se acaba de describir. El grisú, un riesgo de explosión para los mineros, se encuentra en las minas de carbón y en su mayor parte es metano. Los depósitos de petróleo, formados por descomposición microbiana de material vegetal bajo condiciones anaeróbicas, siempre van acompañados por bolsas de gas natural, el cual en su mayor parte es metano. Sucede algo interesante cuando el metano atrapado escapa de sitios bajo el lecho del océano. Si la presión es lo bastante FIGURA 2.8 Burbujas de gas escapan de un montículo de hidrato de metano en el lecho del Golfo de México. alta (50 atm) y el agua lo bastante fría (4°C), el metano simplemente no burbujea hasta la superficie. Moléculas individuales de metano quedan atrapadas dentro de grupos de 6 a 18 moléculas de agua formando caltratos de metano o hidratos de metano (figura 2.8). Agregados de estos caltratos permanecen en el fondo del océano en lo que parece una protuberancia de hielo sucio. Hielo que quema. Lejos de ser meras curiosidades, los caltratos de metano son fuentes potenciales de energía en una escala mayor que la de todas las reservas de petróleo conocidas combinadas. Sin embargo, en el presente, no es práctico desde el punto de vista económico extraer el metano.* No obstante, no toda la atención que reciben los caltratos de metano es como una fuente potencial de energía. Los científicos ambientales están estudiando la posibilidad de que la disociación del caltrato de metano haya sido responsable de un calentamiento global que ocurrió hace 55 millones de años, duró 40 000 años y elevó la temperatura de la Tierra unos 5°C. Se especula que un calentamiento modesto de los océanos fomentó la disociación de los caltratos, liberando metano, un gas invernadero potente, hacia la atmósfera. El efecto invernadero resultante elevó la temperatura de la Tierra, causando que se liberara más metano de los océanos a la atmósfera, lo que, a su vez, aumentó el calentamiento por el efecto invernadero. Con el tiempo se alcanzó un nuevo estado de equilibrio más caliente. Acudiendo al océano en sí, los biólogos sospechan que el metano en los caltratos es un nutriente clave para las bacterias y otros habitantes de los ecosistemas en las profundidades del mar, incluyendo aquellos que se encuentran bajo el lecho oceánico. *Para saber más sobre los hidratos de gas en general, y el hidrato de metano en particular, vea “Gas Hydrates: From Laboratory Curiosity to Potencial Global Powerhouse”, en el ejemplar de julio de 2001 del Journal of Chemical Education. www.FreeLibros.com Energía 2.6 2px 2py Hibridación sp3 y enlaces en el metano 69 2pz Se mezclan cuatro orbitales atómicos para producir cuatro orbitales híbridos sp3 sp3 sp3 sp3 2s a) Configuración electrónica más estable del átomo de carbono b) Estado del carbono con hibridación sp3 FIGURA 2.9 Hibridación sp3. a) Configuración electrónica del carbono en su estado más estable. b) La mezcla del orbital s con los tres orbitales p genera cuatro orbitales híbridos sp3. Los cuatro orbitales híbridos sp3 tienen la misma energía; por consiguiente, los cuatro electrones de valencia están distribuidos de manera uniforme entre ellos. Los ejes de los cuatro orbitales sp3 están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro. nen cuatro orbitales nuevos (figura 2.9b). Estos cuatro orbitales nuevos se llaman orbitales híbridos sp3 porque provienen de un orbital s y tres orbitales p. Cada orbital híbrido sp3 tiene 25% de carácter s y 75% de carácter p. Entre sus características más importantes están las siguientes: 1. Los cuatro orbitales sp3 tienen la misma energía. Por consiguiente, de acuerdo con la regla de Hund (sección 1.1) los cuatro electrones de valencia del carbono están distribuidos por igual entre ellos, haciendo que estén disponibles para el enlace cuatro orbitales medio llenos. 2. Los ejes de los orbitales sp3 apuntan hacia los vértices de un tetraedro. Por consiguiente, la hibridación sp3 del carbono es consistente con la estructura tetraédrica del metano. Cada enlace COH es un enlace en el que un orbital 1s medio lleno del hidrógeno se traslapa con un orbital sp3 medio lleno del carbono a lo largo de un eje trazado entre ellos. 3. Los enlaces que implican orbitales híbridos sp3 del carbono son más fuertes que los que implican orbitales 2s o 2p sin hibridar. Cada orbital híbrido sp3 tiene dos lóbulos de tamaño desigual, haciendo mayor la densidad electrónica en un lado del núcleo que en el otro. En un enlace COH, es el lóbulo mayor de un orbital sp3 del carbono el que se traslapa con un orbital 1s de un hidrógeno. Esto concentra la densidad electrónica en la región entre los dos átomos. Como se ilustra en la figura 2.10, el modelo de hibridación orbital explica que el carbono tenga cuatro enlaces en lugar de dos, que los enlaces sean más fuertes de lo que serían en ausencia de la hibridación y que el arreglo tenga forma tetraédrica alrededor del carbono. PROBLEMA 2.1 Describa los enlaces en el amoniaco, suponiendo hibridación sp3 para el nitrógeno. ¿En qué clase de orbital está el par no compartido? ¿Qué orbitales se traslapan en los enlaces NOH? www.FreeLibros.com 70 Estructura de hidrocarburos. Alcanos CAPÍTULO DOS FIGURA 2.10 Cada orbital sp3 medio lleno se traslapa con un orbital 1s medio lleno del hidrógeno a lo largo de un eje trazado entre ellos, dando un arreglo tetraédrico de cuatro enlaces . Sólo se muestra el lóbulo mayor de cada orbital sp3. Cada orbital contiene un lóbulo posterior más pequeño, el cual se ha omitido para mayor claridad. Se aleja del lector H H(1s)—C(2sp3) enlace σ H C Se acerca hacia el lector En el plano del papel H H 109.5° En el plano del papel 2.7 ENLACES EN EL ETANO H H H C H C H H FIGURA 2.11 El enlace COC en el etano, representado por el traslape de un orbital híbrido sp3 medio lleno de un carbono con un orbital híbrido sp3 medio lleno del otro. El modelo de hibridación orbital para el enlace covalente se extiende con facilidad a los enlaces carbono-carbono. Como ilustra la figura 2.11, el etano se describe en términos de un enlace carbono-carbono que une dos grupos CH3 (metilo). Cada grupo metilo consta de un carbono con hibridación sp3 unido a tres hidrógenos por enlaces sp31s. El traslape del orbital medio lleno restante de un carbono con el de otro genera un enlace entre ellos. Aquí hay una tercera clase de enlace , uno que tiene como base el traslape de dos orbitales híbridos sp3. En general, puede esperarse que el carbono tendrá hibridación sp3 cuando está enlazado en forma directa a cuatro átomos. PROBLEMA 2.2 Describa el enlace en el propano de acuerdo con el modelo de hibridación orbital. www.FreeLibros.com n-Alcanos superiores 2.9 71 Más adelante en este capítulo se regresará al modelo de hibridación orbital para estudiar el enlace en otros hidrocarburos alifáticos, alquenos y alquinos. En este punto, sin embargo, se pondrá atención en los alcanos para examinarlos como una clase con más detalle. 2.8 ALCANOS ISOMÉRICOS: LOS BUTANOS El metano es el único alcano de fórmula molecular CH4, el etano es el único C2H6, y el propano el único C3H8. Sin embargo, comenzando con C4H10, son posibles los isómeros constitucionales (sección 1.6); dos alcanos tienen esta fórmula molecular particular. En uno, llamado n-butano, cuatro carbonos se unen en una cadena continua. La n en n-butano indica “normal” y significa que la cadena de carbonos no está ramificada. El segundo isómero tiene una cadena de carbonos ramificada y se llama isobutano. CH3CH2CH2CH3 n-Butano Punto de ebullición: 0.4°C Punto de fusión: 139°C CH3CHCH3 W CH3 o (CH3)3CH Isobutano 10.2°C 160.9°C Como se acaba de señalar (sección 2.7), el CH3 se llama grupo metilo. Además de tener grupos metilo en ambos extremos, el n-butano contiene dos CH2, o grupos metileno. El isobutano contiene tres grupos metilo enlazados a una unidad CH. La unidad CH se llama grupo metino. El n-butano y el isobutano tienen la misma fórmula molecular pero difieren en conectividad. Son isómeros constitucionales entre sí (vea la sección 1.6) y tienen propiedades diferentes. Ambos son gases a temperatura ambiente, pero el n-butano hierve a casi 10°C más que el isobutano y tiene un punto de fusión casi 20°C mayor. Los enlaces en el n-butano y el isobutano son del mismo tipo que los del metano, el etano y el propano. Todos los átomos de carbono tienen hibridación sp3, todos los enlaces son y los ángulos de enlace en el carbono están cerca de ser tetraédricos. Esta generalización se cumple para todos los alcanos sin importar el número de carbonos que tengan. 2.9 n-ALCANOS SUPERIORES Los n-alcanos tienen una cadena de carbono no ramificada. El n-pentano y el n-hexano son n-alcanos que poseen cinco y seis átomos de carbono, respectivamente. CH3CH2CH2CH2CH3 CH3CH2CH2CH2CH2CH3 n-Pentano n-Hexano Estas fórmulas condensadas pueden abreviarse aún más indicando dentro de un paréntesis el número de grupos metileno en la cadena. Por tanto, n-pentano puede escribirse como CH3(CH2)3CH3 y el n-hexano como CH3(CH2)4CH3. Esta forma abreviada es conveniente, en especial, con alcanos de cadena más grande. La síntesis en laboratorio del alcano “ultralargo” CH3(CH2)388CH3 se logró en 1985; ¡es imposible tratar de escribir una fórmula estructural para este compuesto en cualquier otra forma que no sea abreviada! PROBLEMA 2.3 Se ha aislado un n-alcano de fórmula molecular C28H58 de cierta planta fósil. Escriba una fórmula estructural condensada para este alcano. www.FreeLibros.com Los encendedores de “butano” contienen alrededor de 5% de n-butano y 95% de isobutano en un recipiente sellado. La presión producida por los dos compuestos (alrededor de 3 atm) es suficiente para mantenerlos en estado líquido hasta que la apertura de una válvula pequeña emite un chorro fino de la mezcla vaporizada a través de una chispa, la cual la enciende. 72 CAPÍTULO DOS Estructura de hidrocarburos. Alcanos Los n-alcanos tienen la fórmula general CH3(CH2)xCH3 y constituyen una serie homóloga de compuestos. Una serie homóloga es aquélla en la que los miembros sucesivos difieren por un grupo OCH2O. Los alcanos no ramificados en ocasiones se conocen como “alcanos de cadena lineal”, pero, como se verá en el capítulo 3, sus cadenas no son rectas sino que tienden a adoptar la forma de “zigzag” que se usa en las fórmulas de enlace con líneas. Fórmula de enlace con líneas de n-pentano Fórmula de enlace con líneas de n-hexano PROBLEMA 2.4 Mucha de la comunicación entre los insectos implica mensajeros químicos llamados feromonas. Una especie de cucaracha secreta una sustancia de sus glándulas mandibulares que alerta a otras cucarachas de su presencia y causa que se congreguen. Uno de los principales componentes de esta feromona de atracción es el alcano que se muestra. Proporcione la fórmula molecular de esta sustancia y represéntela con una fórmula condensada. 2.10 LOS ISÓMEROS C5H12 Tres alcanos isoméricos tienen la fórmula molecular C5H12. El isómero no ramificado es n-pentano. El isómero con un solo metilo como ramificación se llama isopentano. El tercer isómero tiene una cadena de tres carbonos con dos ramificaciones metilo. Se llama neopentano. n-Pentano: CH3CH2CH2CH2CH3 o CH3(CH2)3CH3 o Isopentano: CH3CHCH2CH3 o (CH3)2CHCH2CH3 o o (CH3)4C o CH3 CH3 Neopentano: CH3CCH3 CH3 Se ha calculado el número de isómeros CnH2n2 para valores de n desde 1 hasta 400 y se ha comunicado que el número de isómeros de C167H336 excede el número de partículas en el universo conocido (1080). Estas observaciones y los antecedentes históricos del cálculo de isómeros se describen en un artículo en el ejemplar de abril de 1989 del Journal of Chemical Education (pp. 278-281). La tabla 2.1 presenta el número de alcanos isoméricos posibles como una función del número de átomos de carbono que contienen. Como muestra la tabla, el número de isómeros aumenta enormemente con el número de átomos de carbono y conduce a dos preguntas importantes: 1. ¿Cómo puede saberse cuándo se han escrito todos los isómeros posibles correspondientes a una fórmula molecular particular? 2. ¿Cómo se pueden nombrar los alcanos de manera que cada uno tenga un nombre único? La respuesta a la primera pregunta es que no se puede calcular con facilidad el número de isómeros. Los datos en la tabla 2.1 fueron determinados por un matemático que concluyó que ninguna expresión simple puede calcular el número de isómeros. La mejor forma de asegurar que se han escrito todos los isómeros de una fórmula molecular particular es trabajar de manera sistemática, comenzando con la cadena no ramificada y, luego, reduciéndola mientras se agregan las ramificaciones una por una. Es esencial ser capaz de reconocer cuando dos fórmulas estructurales de apariencia diferente en realidad son la misma molécula escrita en formas diferentes. El punto clave es la conectividad de la cadena de carbonos. Por ejemplo, las siguientes fórmulas estructurales no representan compuestos diferentes; sólo son algunas de las muchas formas en que podría escribirse una fórmula estructural para el isopentano. Cada una tiene una cadena continua de cuatro carbonos con un metilo como ramificación, localizada un carbono antes del final de la cadena. www.FreeLibros.com 2.10 TABLA 2.1 Los isómeros C5H12 El número de isómeros constitucionales de alcanos con fórmulas moleculares particulares Fórmula molecular Número de isómeros constitucionales CH4 C2H6 C3H8 C4H10 C5H12 C6H14 C7H16 C8H18 C9H20 C10H22 C15H32 C20H42 C40H82 1 1 1 2 3 5 9 18 35 75 4 347 366 319 62 491 178 805 831 Todas estas estructuras C5H12 son el mismo compuesto. CH3CHCH2CH3 W CH3 CH3 W CH3CHCH2CH3 CH3 W CH3CH2CHCH3 CH3CH2CHCH3 W CH3 CH3 W CHCH2CH3 W CH3 PROBLEMA 2.5 Escriba fórmulas condensadas y de enlace con líneas para los cinco alcanos isoméricos C6H14. SOLUCIÓN MUESTRA con el isómero no ramificado. Cuando se escriben alcanos isoméricos, es mejor comenzar CH3CH2CH2CH2CH2CH3 o A continuación, se remueve un carbono de la cadena y se usa como una ramificación de un carbono (metilo) en el átomo de carbono junto al del extremo de la cadena. CH3CHCH2CH2CH3 o CH3 Ahora se escriben las fórmulas estructurales para los tres isómeros restantes. Asegurar que cada uno sea un compuesto único y no simplemente una representación diferente de uno escrito con anterioridad. La respuesta a la segunda pregunta, cómo proporcionar un nombre que sea único para una estructura particular, se presenta en la siguiente sección. Vale la pena señalar que tener la capacidad de nombrar compuestos en una forma sistemática es de gran ayuda para decidir si dos fórmulas estructurales representan isómeros distintos o son el mismo compuesto escrito en dos formas diferentes. Al seguir un conjunto de reglas precisas, siempre se obtendrá el mismo nombre sistemático para un compuesto, sin tener en cuenta cómo esté escrito. A la inversa, dos compuestos diferentes siempre tendrán nombres diferentes. www.FreeLibros.com 73 74 Estructura de hidrocarburos. Alcanos CAPÍTULO DOS 2.11 NOMENCLATURA DE LA IUPAC DE LOS ALCANOS NO RAMIFICADOS Puede encontrarse una explicación más detallada de la historia de la nomenclatura orgánica en el artículo “The Centennial of Systematic Organic Nomenclature” en el ejemplar de noviembre de 1992 del Journal of Chemical Education (pp. 863-865). La nomenclatura en la química orgánica es de dos tipos: común (o “trivial”) y sistemática. Algunos nombres comunes existían mucho antes de que la química orgánica se convirtiera en una rama organizada de las ciencias químicas. Metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano y neopentano son nombres comunes. Tan sólo se memoriza el nombre que va con un compuesto de la misma forma en que se relacionan los nombres con los rostros. En tanto haya sólo unos cuantos nombres y unos cuantos compuestos, la tarea es posible. Pero hay millones de compuestos orgánicos ya conocidos, ¡y la lista sigue creciendo! Un sistema basado en nombres comunes no es adecuado para la tarea de comunicar información estructural. A principios de 1892, los químicos elaboraron un conjunto de reglas para nombrar compuestos orgánicos con base en sus estructuras. Se les ha llamado reglas de la IUPAC; IUPAC son las siglas en inglés de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry). (Vea el ensayo Una breve historia de la nomenclatura orgánica sistemática.) Las reglas de la IUPAC asignan nombres a los alcanos no ramificados, como se muestra en la tabla 2.2. Metano, etano, propano y butano se conservan para CH4, CH3CH3, CH3CH2CH3 y CH3CH2CH2CH3, respectivamente. A partir de ahí, el número de átomos de carbono en la cadena se especifica por un prefijo griego que precede al sufijo -ano, el cual identifica al compuesto como un miembro de la familia de los alcanos. Se notará que el prefijo nno es parte del sistema de la IUPAC. El nombre de la IUPAC para CH3CH2CH2CH3 es butano, no n-butano. PROBLEMA 2.6 Consulte la tabla 2.2 cuando sea necesario para resolver los siguientes problemas: a) La cera de abeja contiene de 8 a 9% de hentriacontano. Escriba una fórmula estructural condensada para este compuesto. b) Se ha encontrado que el octacosano está presente en una cierta planta fósil. Escriba una fórmula estructural condensada para éste. c) ¿Cuál es el nombre de la IUPAC para el alcano descrito en el problema 2.4 como un componente de la feromona de atracción de la cucaracha? SOLUCIÓN MUESTRA a) En la tabla 2.2 se observa que el hentriacontano tiene 31 átomos de carbono. Todos los alcanos de la tabla 2.2 tienen cadenas de carbono no ramificadas. El hentriacontano tiene la fórmula estructural condensada CH3(CH2)29CH3. TABLA 2.2 Número de átomos de carbono 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Nombres de la IUPAC de alcanos no ramificados Nombre Número de átomos de carbono Metano Etano Propano Butano Pentano Hexano Heptano Octano Nonano Decano 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 Nombre Número de átomos de carbono Undecano Dodecano Tridecano Tetradecano Pentadecano Hexadecano Heptadecano Octadecano Nonadecano Icosano* *Antes de la versión de 1979 de las reglas de la IUPAC, se escribía “eicosano”. www.FreeLibros.com 21 22 23 24 30 31 32 40 50 100 Nombre Henicosano Docosano Tricosano Tetracosano Triacontano Hentriacontano Dotriacontano Tetracontano Pentacontano Hectano 2.12 Aplicación de las reglas de la IUPAC: los nombres de los isómeros C6H14 Una breve historia de la nomenclatura orgánica sistemática E l primer sistema formal exitoso de nomenclatura química se propuso en Francia en 1787 para reemplazar la babel de nombres comunes que plagaba entonces a la ciencia. Hidrógeno (en lugar de “aire inflamable”) y oxígeno (en lugar de “aire vital”) son sólo dos de las sustancias cuyos nombres modernos se deben a las propuestas descritas en Méthode de nomenclature chimique. Fue entonces que se les dio nombre a compuestos importantes como los ácidos sulfúrico, fosfórico y carbónico y sus sales. Los lineamientos eran más apropiados para los compuestos inorgánicos; no fue sino hasta la década de 1830 que comenzaron a aparecer nombres que reflejaban la composición química en la química orgánica. En 1889 se organizó un grupo con el imponente nombre de Comisión Internacional para la Reforma de la Nomenclatura Química, y este grupo, a su vez, patrocinó, en 1892, una reunión de 34 prominentes químicos europeos en Suiza. De esa reunión surgió un sistema de nomenclatura orgánica conocido como reglas de Ginebra. Los principios sobre los cuales se basan las reglas de Ginebra son los antecedentes del sistema actual. Una segunda conferencia internacional se llevó a cabo en 1911, pero la intrusión de la Primera Guerra Mundial impidió cualquier revisión de las reglas de Ginebra. La Unión Internacional de Química se estableció en 1930 y emprendió la revisión necesaria que llevó a la publicación, en 1930, de lo que llegó a conocerse como reglas de Lieja. Después de la Segunda Guerra Mundial, la Unión Internacional de Química se convirtió en la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (conocida en la comunidad química como IUPAC). Desde 1949, la IUPAC ha emitido informes sobre nomenclatura química en forma regular. Las reglas de la IUPAC más recientes para la química orgánica se publicaron en 1993. Las reglas de la IUPAC con frecuencia ofrecen formas diferentes para nombrar un solo compuesto. Por tanto, aunque es verdad que dos compuestos no pueden tener el mismo nombre, es incorrecto creer que hay un nombre único de la IUPAC para un compuesto particular. Las recomendaciones de 1993 de la IUPAC y sus predecesoras de 1979 usadas en forma más extensa pueden encontrarse en el mismo sitio web: www.acdlabs.com/iupac/nomenclature Las reglas de la IUPAC no son el único sistema de nomenclatura actualmente en uso. Chemical Abstracts Service examina las principales revistas científicas del mundo que publican artículos relacionados con la química, de los que hace y publica resúmenes breves. La publicación Chemical Abstracts y sus índices son absolutamente esenciales para la práctica de la química. Durante muchos años la nomenclatura de Chemical Abstracts era muy parecida a la nomenclatura de la IUPAC, pero la tremenda explosión de conocimiento químico ha requerido que Chemical Abstracts modifique su nomenclatura, de modo que sus índices se adapten mejor a la búsqueda computarizada. Esto significa que siempre que sea factible, un compuesto tiene un nombre único en Chemical Abstracts. Por desgracia, este nombre de Chemical Abstracts puede ser diferente de cualquiera de los varios nombres de la IUPAC. En general, es más fácil hacer la conexión mental entre una estructura química y su nombre de la IUPAC que con su nombre en Chemical Abstracts. El nombre genérico de un fármaco no se deriva en forma directa de la nomenclatura sistemática. Además, diferentes compañías farmacéuticas llamarán al mismo fármaco por su propio nombre comercial, el cual es diferente de su nombre genérico. Los nombres genéricos son propuestos por el Consejo de Nombres Adoptados de Estados Unidos (USAN, siglas en inglés de U.S. Adopted Names Council), una organización privada fundada por la Asociación Médica Estadounidense, la Asociación de Farmacéuticos Estadounidenses y la Convención de Farmacopea de Estados Unidos. El nombre USAN es reconocido como el oficial por la Administración de Alimentos y Fármacos de Estados Unidos (FDA, siglas en inglés de Food and Drug Administration). En el problema 2.5 se pidió escribir fórmulas estructurales para los cinco alcanos isoméricos de fórmula molecular C6H14. En la siguiente sección se verá cómo las reglas de la IUPAC generan un nombre único para cada isómero. 2.12 APLICACIÓN DE LAS REGLAS DE LA IUPAC: LOS NOMBRES DE LOS ISÓMEROS C6H14 Se pueden presentar e ilustrar las reglas de la IUPAC más importantes para la nomenclatura de los alcanos al nombrar los cinco isómeros C6H14. Por definición (vea la tabla 2.2), el isómero C6H14 no ramificado es hexano. CH3CH2CH2CH2CH2CH3 Nombre de la IUPAC: hexano www.FreeLibros.com 75 76 Estructura de hidrocarburos. Alcanos CAPÍTULO DOS Las reglas de la IUPAC nombran los alcanos ramificados como derivados sustituidos de los alcanos no ramificados enumerados en la tabla 2.2. Considerar el isómero C6H14 representado por la estructura CH3CHCH2CH2CH3 W CH3 Paso 1 Seleccione la cadena de carbonos continua más larga y encontrar en la tabla 2.2 el nombre de la IUPAC que corresponda al alcano no ramificado que tenga ese número de carbonos. Éste es el alcano base del que se deriva el nombre dado por la IUPAC. En este caso, la cadena continua más larga tiene cinco átomos de carbono; el compuesto se nombra como un derivado del pentano. La palabra clave aquí es cadena continua. No importa si el esqueleto de carbonos se traza en una forma de cadena lineal horizontal o con muchos ángulos y vueltas. Lo importante es el número de carbonos unidos en una secuencia ininterrumpida. Paso 2 Identifique los grupos sustituyentes unidos a la cadena base. La cadena base de pentano lleva un grupo metilo (CH3) como sustituyente. Paso 3 Numere la cadena continua más larga en la dirección que da el número más bajo al grupo sustituyente en el primer punto de ramificación. El esquema de numeración 1 2 3 4 5 2 CH3CHCH2CH2CH3 W CH3 es equivalente a 3 4 5 CH3CHCH2CH2CH3 W 1 CH3 Ambos esquemas cuentan con cinco átomos de carbono en su cadena continua más larga y llevan un grupo metilo como sustituyente en el segundo carbono. La secuencia de numeración alternativa que comienza en el otro extremo de la cadena es incorrecta: 5 4 3 2 1 CH3CHCH2CH2CH3 W CH3 (grupo metilo unido a C-4) Paso 4 Escriba el nombre del compuesto. El alcano base es la última parte del nombre y es precedido por los nombres de los grupos sustituyentes y su localización numérica (localizadores). Se usan guiones para separar los localizadores de las palabras. CH3CHCH2CH2CH3 W CH3 Nombre de la IUPAC: 2-metilpentano La misma secuencia de cuatro pasos conduce al nombre de la IUPAC para el isómero que tiene el grupo metilo unido al carbono central de la cadena de cinco carbonos. CH3CH2CHCH2CH3 W CH3 Nombre de la IUPAC: 3-metilpentano Los dos isómeros C6H14 restantes tienen dos grupos metilo como sustituyentes en una cadena de cuatro carbonos. Por tanto, la cadena base es butano. Cuando el mismo sustituyente www.FreeLibros.com 2.13 Grupos alquilo aparece más de una vez, se usan los prefijos multiplicadores di-, tri-, tetra-, etc. Se usa un localizador para cada sustituyente, y los localizadores se separan entre sí por comas y de las palabras por guiones. CH3 W CH3CCH2CH3 W CH3 CH3 W CH3CHCHCH3 W CH3 Nombre de la IUPAC: 2,2-dimetilbutano Nombre de la IUPAC: 2,3-dimetilbutano PROBLEMA 2.7 Fitano es el nombre común de un alcano de origen natural, producido por el alga Spirogyra y es un constituyente del petróleo. El nombre de la IUPAC para el fitano es 2,6,10,14-tetrametilhexadecano. Escriba una fórmula estructural para el fitano. PROBLEMA 2.8 Derive los nombres de la IUPAC para a) Los isómeros de C4H10 c) b) Los isómeros de C5H12 d) (CH3)3CC(CH3)3 (CH3)3CCH2CH(CH3)2 SOLUCIÓN MUESTRA a) Hay dos isómeros C4H10. Butano (vea la tabla 2.2) es el nombre de la IUPAC para el isómero que tiene una cadena de carbonos no ramificada. El otro isómero tiene tres carbonos en su cadena continua más larga con un metilo como ramificación en el carbono central; el nombre dado por la IUPAC es 2-metilpropano. CH3CH2CH2CH3 CH3CHCH3 CH3 Nombre de la IUPAC: butano Nombre de la IUPAC: 2-metilpropano Hasta ahora, los únicos alcanos ramificados que se han nombrado tienen grupos metilo unidos a la cadena principal. ¿Qué pasa con grupos distintos a CH3? ¿Cómo se nombran estos grupos y cómo se nombra a los alcanos que los contienen? 2.13 GRUPOS ALQUILO Un grupo alquilo carece de uno de los hidrógenos de un alcano. Un grupo metilo (OCH3) es un grupo alquilo derivado del metano (CH4). Los grupos alquilo no ramificados en los que el punto de unión está en un extremo de la cadena, en la nomenclatura de la IUPAC, se nombran reemplazando la terminación -ano de la tabla 2.2 por -ilo. CH3CH2± CH3(CH2)5CH2± CH3(CH2)16CH2± Grupo etilo Grupo heptilo Grupo octadecilo La línea al final de la cadena representa un punto potencial de unión para algún otro átomo o grupo. Los átomos de carbono se clasifican de acuerdo con su grado de sustitución con otros carbonos. Un carbono primario está unido en forma directa a un carbono. Del mismo modo, un carbono secundario está unido en forma directa a dos carbonos, un carbono terciario a tres y www.FreeLibros.com 77 78 Estructura de hidrocarburos. Alcanos CAPÍTULO DOS un carbono cuaternario a cuatro. Los grupos alquilo se designan como primarios, secundarios o terciarios de acuerdo con el grado de sustitución del carbono en el punto potencial de unión. H C C Carbono primario C C C Carbono secundario C C C C H H Grupo alquilo primario Carbono terciario Grupo alquilo secundario Grupo alquilo terciario El etilo (CH3CH2O), el heptilo [CH3(CH2)5CH2O] y el octadecilo [CH3(CH2)16CH2O] son ejemplos de grupos alquilo primarios. Los grupos alquilo ramificados se nombran buscando la cadena continua más larga que comienza en el punto de unión, lo que da el nombre base. Por tanto, los nombres sistemáticos de los dos grupos alquilo C3H7 son propilo y 1-metiletilo. Ambos son más conocidos por sus nombres comunes, n-propilo e isopropilo, respectivamente. CH3CH2CH2± CH3 W CH3CH± 2 Grupo propilo (nombre común: n-propilo) o (CH3)2CH± 1 Grupo 1-metiletilo (nombre común: isopropilo) Un grupo isopropilo es un grupo alquilo secundario. Su punto de unión es un átomo de carbono secundario, que está enlazado en forma directa con otros dos carbonos. Los grupos alquilo C4H9 pueden derivarse ya sea del esqueleto de carbono no ramificado del butano o del esqueleto de carbono ramificado del isobutano. Aquellos derivados del butano son el grupo butilo (n-butilo) y el grupo 1-metilpropilo (sec-butilo). CH3CH2CH2CH2± CH3 W CH3CH2CH± Grupo butilo (nombre común: n-butilo) Grupo 1-metilpropilo (nombre común: sec-butilo) 3 2 1 Aquellos derivados del isobutano son el grupo 2-metilpropilo (isobutilo) y el grupo 1,1-dimetiletilo (ter-butilo). El isobutilo es un grupo alquilo primario, debido a que su punto de unión potencial es un carbono primario. El ter-butilo es un grupo alquilo terciario, ya que su punto de unión potencial es un carbono terciario. CH3 W CH3CHCH2± 3 2 o 1 (CH3)2CHCH2± Grupo 2-metilpropilo (nombre común: isobutilo) CH3 W CH3C± 2 W1 CH3 o (CH3)3C± Grupo 1,1-dimetiletilo (nombre común: ter-butilo) PROBLEMA 2.9 Proporcione las estructuras y los nombres de la IUPAC para todos los grupos alquilo C5H11, e identifíquelos como grupos alquilo primarios, secundarios o terciarios, según les corresponda. SOLUCIÓN MUESTRA Considere el grupo alquilo que tiene el mismo esqueleto de carbono que (CH3)4C. Todos los hidrógenos son equivalentes; reemplazar uno de ellos por un punto de unión potencial es lo mismo que reemplazar a cualquiera de los otros. www.FreeLibros.com Nombres de la IUPAC de los alcanos altamente ramificados 2.14 79 CH3 3 2 C H3C CH2 o 1 (CH3)3CCH2 CH3 La numeración siempre comienza en el punto de unión y continúa a lo largo de la cadena continua más larga. En este caso la cadena tiene tres carbonos y hay dos grupos metilo en C-2. El nombre de la IUPAC de este grupo alquilo es 2,2-dimetilpropilo. (El nombre común para este grupo es neopentilo.) Es un grupo alquilo primario porque el carbono del punto de unión potencial (C-1) está enlazado en forma directa a un carbono. Además de los grupos metilo y etilo, los grupos n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, ter-butilo y neopentilo aparecerán con frecuencia a lo largo de este texto. Aunque éstos son nombres comunes, se han integrado al sistema de la IUPAC y se han aceptado en la nomenclatura sistemática. Se debe ser capaz de reconocer estos grupos al verlos y escribir sus estructuras cuando sea necesario. 2.14 NOMBRES DE LA IUPAC DE LOS ALCANOS ALTAMENTE RAMIFICADOS Al combinar los principios básicos de la notación de la IUPAC con los nombres de los diversos grupos alquilo se pueden desarrollar nombres sistemáticos para alcanos altamente ramificados. Se comenzará con el siguiente alcano, se nombrará y luego se incrementará su complejidad agregando en forma sucesiva grupos metilo en diversas posiciones. CH2CH3 W CH3CH2CH2CHCH2CH2CH2CH3 1 2 3 4 5 6 7 8 Cuando se numera la fórmula estructural, la cadena continua más larga contiene ocho carbonos y, por tanto, el compuesto se nombra como un derivado del octano. La numeración comienza en el extremo más cercano a la ramificación, por lo que el sustituyente etilo se localiza en C-4 y el nombre del alcano es 4-etiloctano. ¿Qué sucede con el nombre de la IUPAC cuando un grupo metilo reemplaza a uno de los hidrógenos en C-3? CH2CH3 W CH3CH2CHCHCH2CH2CH2CH3 W 4 5 6 7 8 CH3 1 2 3 El compuesto se vuelve un derivado del octano que contiene un grupo metilo en C-3 y un grupo etilo en C-4. Cuando dos o más sustituyentes diferentes están presentes, se presentan en orden alfabético al escribir el nombre. El nombre de la IUPAC para este compuesto es 4-etil-3-metiloctano. Los prefijos multiplicadores como di-, tri- y tetra- (vea la sección 2.12) se usan conforme sea necesario, pero se ignoran cuando se ordenan en forma alfabética. Al agregar un segundo grupo metilo a la estructura, en C-5, por ejemplo, lo convierte en 4-etil-3,5-dimetiloctano. CH2CH3 W CH3CH2CHCHCHCH2CH2CH3 W 4 W5 6 7 8 CH3 CH3 1 2 3 www.FreeLibros.com Los nombres y estructuras de los grupos alquilo que se encuentran con más frecuencia se proporcionan en la tercera de forros. 80 Estructura de hidrocarburos. Alcanos CAPÍTULO DOS Los prefijos en cursivas como sec- y ter- se ignoran cuando se ordenan en forma alfabética, excepto cuando se comparan entre sí. El ter-butilo precede al isobutilo, y el sec-butilo precede al ter-butilo. PROBLEMA 2.10 Proporcione un nombre de la IUPAC aceptable para cada uno de los siguientes alcanos: CH2CH3 a) CH3CH2CHCHCHCH2CHCH3 CH3 CH3 CH3 b) (CH3CH2)2CHCH2CH(CH3)2 CH3 c) CH3CH2CHCH2CHCH2CHCH(CH3)2 CH2CH3 CH2CH(CH3)2 SOLUCIÓN MUESTRA a) Este problema amplía la exposición anterior al agregar un tercer grupo metilo al 4-etil-3,5-dimetiloctano, el compuesto que se acaba de describir. Por consiguiente, es un etiltrimetiloctano. Sin embargo, se debe observar que es necesario cambiar la numeración de la secuencia para cumplir con la regla de numerar desde el extremo de la cadena más cercano a la primera ramificación. Cuando se numera en forma apropiada, este compuesto tiene un grupo metilo en C-2 como el primer sustituyente. CH2CH3 8 7 6 4 3 2 1 CH3CH2CHCHCHCH2CHCH3 5 CH3 CH3 CH3 5-Etil-2,4,6-trimetiloctano Una característica adicional de la nomenclatura de la IUPAC que se refiere a la dirección de la numeración es la regla del “primer punto de diferencia”. Considere las dos direcciones en las que puede ser numerado el siguiente alcano: 8 7 6 5 4 3 2 4 1 1 2 2,2,6,6,7-Pentametiloctano (correcto) En las páginas 98-99 aparecen tablas con resúmenes de las reglas de la IUPAC para la nomenclatura de los alcanos y los grupos alquilo. 2 6 3 7 8 5 2,3,3,7,7-Pentametiloctano (¡incorrecto!) Cuando se decide la dirección apropiada, se encuentra un punto de diferencia cuando el orden tiene un localizador inferior que otro. Por tanto, aunque 2 es el primer localizador en ambos esquemas de numeración, el vínculo se rompe en el segundo localizador, y la regla favorece a 2,2,6,6,7, la cual tiene 2 como su segundo localizador, mientras 3 es el segundo localizador en 2,3,3,7,7. Observe que los localizadores no se analizan juntos, sino que se examinan uno por uno. Por último, cuando se generan localizadores iguales en dos direcciones de numeración diferentes, se escoge la dirección que da el número menor al sustituyente que aparece primero en el nombre. (Se recordará que los sustituyentes se presentan en orden alfabético.) El sistema de nomenclatura de la IUPAC es lógico de manera inherente e incorpora elementos de sentido común en sus reglas, a pesar de que se pueden generar algunos nombres largos, de apariencia extraña y difíciles de pronunciar. Sin embargo, una vez que se conoce el código (reglas gramaticales), se vuelve una cuestión simple convertir esos nombres largos en fórmulas estructurales únicas. www.FreeLibros.com Nomenclatura de los cicloalcanos 2.15 81 2.15 NOMENCLATURA DE LOS CICLOALCANOS Los cicloalcanos son alcanos que contienen un anillo de tres o más carbonos. Con frecuencia se encuentran en la química orgánica y se caracterizan por la fórmula molecular CnH2n. Algunos ejemplos incluyen: H2C CH2 CH2 por lo general se representa como Los cicloalcanos son una clase de hidrocarburos alicíclicos (ali fáticos y cíclicos). Ciclopropano H 2C H2C H2 C C H2 CH2 CH2 por lo general se representa como Ciclohexano Como puede verse, los cicloalcanos son nombrados, bajo el sistema de la IUPAC, agregando el prefijo ciclo- al nombre del alcano no ramificado que tiene el mismo número de carbonos que el anillo. Los grupos sustituyentes se identifican en la forma usual. Sus posiciones se especifican al numerar los átomos de carbono del anillo en la dirección en la que se obtenga el número más bajo para los sustituyentes en el primer punto de diferencia. H3C CH3 CH2CH3 6 1 5 3 4 Etilciclopentano 2 CH2CH3 3-Etil-1,1-dimetilciclohexano (no 1-etil-3,3-dimetilciclohexano, debido a que la regla del primer punto de diferencia requiere el patrón de sustitución 1,1,3 en lugar de 1,3,3) Cuando el anillo contiene menos átomos de carbono que un grupo alquilo unido a él, el compuesto se nombra como un alcano, y el anillo se trata como un sustituyente cicloalquilo: CH3CH2CHCH2CH3 3-Ciclobutilpentano PROBLEMA 2.11 Nombre cada uno de los siguientes compuestos: C(CH3)3 a) b) (CH3)2CH H3C c) CH3 www.FreeLibros.com 82 Estructura de hidrocarburos. Alcanos CAPÍTULO DOS SOLUCIÓN MUESTRA a) La molécula tiene un grupo ter-butilo unido a un cicloalcano de nueve miembros. Es ter-butilciclononano. De manera alternativa, el grupo ter-butilo podría nombrarse en forma sistemática como un grupo 1,1-dimetiletilo, y entonces el compuesto se nombraría (1,1-dimetiletil)ciclononano. (Se usan paréntesis cuando es necesario evitar ambigüedad. En este caso el paréntesis alerta al lector de que los localizadores 1,1 se refieren a sustituyentes en el grupo alquilo y no a posiciones en el anillo.) 2.16 FUENTES DE ALCANOS Y CICLOALCANOS La palabra petróleo se deriva de las palabras latinas petra, “roca”, y oleum, “aceite”. Como se señaló antes, el componente principal del gas natural es el metano, aunque también contiene etano y propano, junto con cantidades más pequeñas de otros alcanos de bajo peso molecular. El gas natural con frecuencia se encuentra asociado con depósitos de petróleo. El petróleo es una mezcla líquida que contiene cientos de sustancias, incluyendo aproximadamente 150 hidrocarburos, más o menos la mitad de los cuales son alcanos o cicloalcanos. La destilación del petróleo crudo produce diversas fracciones, las cuales por costumbre tienen los nombres que se muestran en la figura 2.12. Las fracciones con alto punto de ebullición, como el queroseno y el gasóleo, tienen un amplio uso como combustibles para motores diesel y hornos, y el residuo no volátil puede procesarse para producir aceite lubricante, grasas, vaselina, parafina y asfalto. Aunque ambas se vinculan en forma estrecha en nuestras mentes y por nuestra propia experiencia, la industria petrolera precede a la industria automotriz por medio siglo. El primer pozo petrolero, perforado en Titusville, Pensilvania, por Edwin Drake en 1859, proporcionó “aceite de roca”, como fue llamado entonces, a gran escala. Esto fue seguido con rapidez por el desarrollo de un proceso para “refinarlo” a fin de producir queroseno. Como combustible para las lámparas de aceite, el queroseno se quemaba con una flama brillante y limpia, y pronto reemplazó al aceite de ballena, más caro entonces. Se descubrieron otros campos petroleros y se encontraron usos para otros productos del petróleo: para iluminar las calles de las ciudades con lámparas de gas, calentar los hogares con petróleo y propulsar locomotoras. Hubo refinerías de petróleo mucho antes de que hubiera automóviles. Para la época en que el primer Modelo T saliera de la fábrica de Henry Ford, en 1908, la Standard Oil de John D. Rockefeller ya lo había convertido en una de las seis personas más ricas del mundo. Sin embargo, la refinación moderna del petróleo implica más que una destilación, e incluye dos operaciones adicionales importantes: 1. Craqueo. Los hidrocarburos de menor peso molecular, más volátiles, son útiles como combustibles automotrices y como fuente de petroquímicos. El craqueo aumenta la proporción de estos hidrocarburos, a expensas de los de peso molecular más alto, mediante procesos que implican la ruptura de los enlaces carbono-carbono, inducida por calentamiento (craqueo térmico) o con la ayuda de ciertos catalizadores (craqueo catalítico). 2. Reformación. Las propiedades físicas de las fracciones del petróleo crudo, conocidas como gasolina ligera y nafta (figura 2.12), son apropiadas para usarlas como combustible para motores, pero sus características de ignición en motores de automóviles de alta compresión son deficientes y dan lugar a la preignición o “golpeteo”. La reformación FIGURA 2.12 La destilación del petróleo crudo produce una serie de fracciones volátiles que tienen los nombres que se indican, junto con un residuo no volátil. El número de átomos de carbono que caracteriza a los hidrocarburos de cada fracción es aproximado. C1– C4 C5 – C12 C12 –C15 C15– C25 Gas refinado Gasolina ligera Nafta Queroseno Gasóleo 25 C 25 – 95 C 95–150 C 150–230 C 230–340 C Destilación Petróleo crudo www.FreeLibros.com Residuo Propiedades físicas de los alcanos y los cicloalcanos 2.17 convierte los hidrocarburos del petróleo en hidrocarburos aromáticos y alcanos altamente ramificados, los cuales muestran menos tendencia al golpeteo que los alcanos y cicloalcanos no ramificados. Las hojas y los frutos de muchas plantas tienen un recubrimiento ceroso hecho de alcanos que evitan la pérdida de agua. Además de estar presente en la cera de abeja (vea el problema 2.6), el hentriacontano, CH3(CH2)29CH3, es un componente de la cera de las hojas de tabaco. El ciclopentano y el ciclohexano están presentes en el petróleo, pero, como regla, los cicloalcanos no sustituidos se encuentran pocas veces en fuentes naturales. Sin embargo, los compuestos que contienen anillos de varios tipos son bastante abundantes. O H3C H3C C CH3 CH3 H3C CH3 Limoneno (presente en los limones y las naranjas) La tendencia de una gasolina a causar “golpeteo” en un motor se determina por su número de octano (octanaje). Cuanto menor es el número de octano, aumenta la tendencia. Los dos estándares son el heptano (al que se le asigna un valor de 0) y el “isooctano” (2,2,4-trimetilpentano, al cual se le asigna un valor de 100). El número de octano de una gasolina es igual al porcentaje de isooctano en una mezcla de isooctano y heptano que tiene la misma tendencia a causar golpeteo que esa muestra de gasolina. COH O CH2 83 C H Muscona (responsable del olor del almizcle; usado en perfumería) C CH3 Ácido crisantémico (obtenido de las flores del crisantemo) 2.17 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALCANOS Y LOS CICLOALCANOS Punto de ebullición. Como se ha visto antes en este capítulo, el metano, el etano, el propano y el butano son gases a temperatura ambiente. Los alcanos no ramificados del pentano (C5H12) al heptadecano (C17H36) son líquidos, mientras los homólogos superiores son sólidos. Como se muestra en la figura 2.13, los puntos de ebullición de los alcanos no ramificados aumentan con el número de átomos de carbono. La figura 2.13 también muestra que los puntos de ebullición para los alcanos 2-metilramificados son inferiores a los del isómero no ramificado. Al analizar a nivel molecular las razones para el aumento en el punto de ebullición con el número de carbonos y la diferencia en el punto de ebullición entre los alcanos ramificados y los no ramificados, puede continuarse con la relación entre la estructura y las propiedades. Una sustancia existe en forma líquida en lugar de gaseosa debido a que las fuerzas de atracción entre moléculas (fuerzas de atracción intermoleculares) son mayores en la fase lí180 FIGURA 2.13 Puntos de ebullición de alcanos no ramificados y sus isómeros 2-metilramificados. (En este texto las temperaturas se expresan en grados Celsius, °C. La unidad del SI de temperatura es el kelvin, K. Para convertir grados Celsius a kelvin sumar 273.15.) Punto de ebullición, C (1 atm) 160 140 120 100 80 60 40 = Alcano no ramificado = Alcano 2-metilramificado 20 0 20 En el apéndice 1 se muestran las propiedades físicas seleccionadas para alcanos representativos, al igual que para miembros de otras familias de compuestos orgánicos. 4 5 6 7 8 9 Número de átomos de carbono en el alcano 10 www.FreeLibros.com 84 Estructura de hidrocarburos. Alcanos CAPÍTULO DOS quida que en la fase gaseosa. Las fuerzas de atracción entre especies neutras (átomos o moléculas, pero no iones) se conocen como fuerzas de van der Waals y pueden ser de tres tipos: Las fuerzas de atracción dipolo inducido-dipolo inducido con frecuencia se llaman fuerzas de London o fuerzas de dispersión. 1. dipolo-dipolo (incluyen el puente de hidrógeno) 2. dipolo-dipolo inducido 3. dipolo inducido-dipolo inducido Estas fuerzas son de naturaleza eléctrica y, a fin de vaporizar una sustancia, debe suministrarse suficiente energía para vencerlas. La mayoría de los alcanos no tienen un momento dipolar mensurable y, por consiguiente, las únicas fuerzas de van der Waals que se consideran son las fuerzas de atracción dipolo inducido-dipolo inducido. Podría parecer que dos moléculas cercanas A y B de la misma sustancia no polar no se afectarían entre sí. + – + – A B Sin embargo, el campo eléctrico de una molécula no es estático, sino que fluctúa con rapidez. Aunque, en promedio, los centros de carga positiva y negativa de un alcano casi coinciden, en cualquier instante pueden no hacerlo, y puede considerarse que la molécula A tiene un momento dipolar temporal. + – + – A B La molécula B vecina “siente” el campo eléctrico dipolar de A y experimenta un ajuste espontáneo en la posición de sus electrones, dándole un momento dipolar temporal que es complementario al de A. + – + – A B Los campos eléctricos de A y B fluctúan, pero siempre en una forma que resulta en una atracción débil entre ellos. + – + – A B – + – + A B Puede extenderse la acumulación de atracciones dipolo inducido-dipolo inducido para que fuerzas de atracción intermoleculares sean considerables. Un alcano con un peso molecular alto tiene más átomos y electrones y, por consiguiente, más oportunidades para atracciones intermoleculares y un punto de ebullición más alto, que uno con un peso molecular inferior. Como se señaló antes en esta sección, los alcanos ramificados tienen puntos de ebullición inferiores a los de sus isómeros no ramificados. Los isómeros tienen, por supuesto, el mismo número de átomos y electrones, pero una molécula de un alcano ramificado tiene un área de superficie más pequeña que uno no ramificado. La forma lineal de un alcano no ramificado permite más puntos de contacto para asociaciones intermoleculares. Compare los puntos de ebullición del pentano y sus isómeros: CH3CH2CH2CH2CH3 CH3CHCH2CH3 W CH3 CH3 W CH3CCH3 W CH3 Pentano (p. eb. 36°C) 2-Metilbutano (p. eb. 28°C) 2,2-Dimetilpropano (p. eb. 9°C) www.FreeLibros.com 2.17 Propiedades físicas de los alcanos y los cicloalcanos 85 FIGURA 2.14 Modelos de tubo (arriba) y espaciales (abajo) de a) pentano, b) 2-metilbutano, y c) 2,2-dimetilpropano. El isómero más ramificado, 2,2-dimetilpropano, tiene la forma tridimensional más compacta y más esférica. a) Pentano: CH3CH2CH2CH2CH3 b) 2-Metilbutano: (CH3)2CHCH2CH3 c) 2,2-Dimetilpropano: (CH3)4C Las formas de estos isómeros son evidentes con los modelos espaciales mostrados en la figura 2.14. El pentano tiene la estructura más extendida y el área de superficie más larga disponible para “unirse” a otras moléculas por medio de fuerzas de atracción dipolo inducido-dipolo inducido; tiene el punto de ebullición más alto. El 2,2-dimetilpropano tiene la estructura más compacta, más esférica, establece menos atracciones dipolo inducido-dipolo inducido y tiene el punto de ebullición más bajo. Las atracciones dipolo inducido-dipolo inducido son fuerzas muy débiles en forma individual, pero una sustancia orgánica típica puede participar en tantas de ellas que en forma colectiva son las más importantes de todos los contribuyentes en la atracción intermolecular en el estado líquido. Son las únicas fuerzas de atracción posibles entre moléculas no polares como los alcanos. PROBLEMA 2.12 Relacione los puntos de ebullición con los alcanos apropiados. Alcanos: octano, 2-metilheptano, 2,2,3,3-tetrametilbutano, nonano Puntos de ebullición (°C, 1 atm): 106, 116, 126, 151 Punto de fusión. Los alcanos sólidos son materiales suaves, que por lo general tienen bajos puntos de fusión. Las fuerzas responsables de mantener el sólido unido son las mismas interacciones dipolo inducido-dipolo inducido que operan entre moléculas en el líquido, pero el grado de organización es mayor en la fase sólida. Al medir las distancias entre los átomos de una molécula y su vecina en el sólido, es posible especificar una distancia de mayor cercanía, característica de un átomo llamada radio de van der Waals. En modelos moleculares espaciales, como los del pentano, 2-metilbutano y 2,2-dimetilpropano mostrados en la figura 2.14, el radio de cada esfera corresponde al radio de van der Waals del átomo que representa. El radio de van der Waals para el hidrógeno es 120 pm. Cuando dos moléculas de alcano se acercan, de modo que un hidrógeno de una molécula está a una distancia de 240 pm de un hidrógeno de otra, el balance entre las atracciones electrón-núcleo contra las repulsiones electrón-electrón y núcleo-núcleo es más favorable. Una aproximación mayor no es posible por el aumento intenso en las fuerzas de repulsión. Solubilidad en agua. Una propiedad física familiar de los alcanos está contenida en el refrán “el aceite y el agua no se mezclan”. Los alcanos, de hecho todos los hidrocarburos, son insolubles en agua. Para que un hidrocarburo se disuelva en agua, la estructura de los puentes de hidrógeno con las moléculas de agua debería ser más ordenada en la región alrededor de cada molécula del hidrocarburo disuelto. Este aumento en el orden, el cual corresponde a una dis- www.FreeLibros.com 86 Estructura de hidrocarburos. Alcanos CAPÍTULO DOS minución en la entropía, muestra un proceso que sólo puede ser favorable si es razonablemente exotérmico. Éste no es el caso aquí. Al ser insolubles, y con densidades en un intervalo de 0.6 a 0.8 g/mL, los alcanos flotan en la superficie del agua. La exclusión de moléculas no polares del agua, como los alcanos, se llama efecto hidrofóbico. Más adelante se encontrará nuevamente en varios puntos del texto. 2.18 PROPIEDADES QUÍMICAS: COMBUSTIÓN DE LOS ALCANOS Los alcanos son tan poco reactivos que George A. Olah, de la Universidad del Sur de California, obtuvo el premio Nobel de Química de 1994, en parte, por desarrollar sustancias nuevas que reaccionan con los alcanos. Un nombre más antiguo para los alcanos es hidrocarburos parafínicos. Parafina se deriva de las palabras latinas parum affinis (“con poca afinidad”) y explica el bajo nivel de reactividad de los alcanos. La tabla 1.8 muestra que los hidrocarburos son ácidos muy débiles. Entre las clases de hidrocarburos, el acetileno es un ácido más fuerte que el metano, el etano, el etileno o el benceno, pero aun así su Ka es 1010 más pequeña que la del agua. H HC CH H H H pKa: 26 H2C H CH2 CH4 CH3CH3 60 62 H 43 45 Aunque en esencia los alcanos son inertes en las reacciones ácido-base, participan en reacciones de oxidación-reducción como el compuesto que se oxida. Quemarse en el aire (combustión) es el ejemplo mejor conocido y el más importante. La combustión de los hidrocarburos es exotérmica y forma los productos dióxido de carbono y agua. CH4 2O2 Metano CO2 2H2O Oxígeno Dióxido de carbono (CH3)2CHCH2CH3 8O2 2-Metilbutano H 890 kJ (212.8 kcal) Agua 5CO2 6H2O Oxígeno Dióxido de carbono H 3 529 kJ (843.4 kcal) Agua PROBLEMA 2.13 Escriba una ecuación química balanceada para la combustión del ciclohexano. El calor liberado en la combustión de una sustancia es su calor de combustión. El calor de combustión es igual a OH° para la reacción escrita en la dirección mostrada. Por convenio H° H°productos H°reactivos donde H° es el contenido de calor, o entalpía, de un compuesto en su estado estándar; es decir, el gas, líquido puro o sólido cristalino a una presión de 1 atm. En un proceso exotérmico la entalpía de los productos es menor que la de los materiales iniciales, y H° es un número negativo. La tabla 2.3 muestra los calores de combustión de varios alcanos. Los alcanos no ramificados tienen calores de combustión ligeramente superiores que sus isómeros 2-metilramificados, pero el factor más importante es el número de carbonos. Los alcanos no ramificados y los alcanos 2-metilramificados constituyen dos series homólogas separadas (vea la sección 2.9) en las que hay un aumento regular de alrededor de 653 kJ/mol (156 kcal/mol) en el calor de combustión para cada grupo CH2 adicional. www.FreeLibros.com Propiedades químicas: combustión de los alcanos 2.18 TABLA 2.3 Calores de combustión (H°) de alcanos representativos ɥ©H° Compuesto Fórmula kJ/mol CH3(CH2)4CH3 CH3(CH2)5CH3 CH3(CH2)6CH3 CH3(CH2)7CH3 CH3(CH2)8CH3 CH3(CH2)9CH3 CH3(CH2)10CH3 CH3(CH2)14CH3 4 163 4 817 kcal/mol Alcanos no ramificados Hexano Heptano Octano Nonano Decano Undecano Dodecano Hexadecano 5 6 6 7 8 10 471 125 778 431 086 701 1 1 1 1 1 1 2 995.0 151.3 307.5 463.9 620.1 776.1 932.7 557.6 Alcanos 2-metilramificados (CH3)2CHCH2CH2CH3 (CH3)2CH(CH2)3CH3 (CH3)2CH(CH2)4CH3 2-Metilpentano 2-Metilhexano 2-Metilheptano 4 157 4 812 993.6 1 150.0 1 306.3 PROBLEMA 2.14 Use los datos de la tabla 2.3 para estimar el calor de combustión de a) 2-Metilnonano (en kcal/mol) b) Icosano (en kJ/mol) SOLUCIÓN MUESTRA a) La última entrada para el grupo 2-metilalcanos en la tabla es 2-metilheptano. Su calor de combustión es 1 306 kcal/mol. Debido a que el 2-metilnonano tiene dos grupos metileno más que el 2-metilheptano, su calor de combustión es 2 156 kcal/mol más alto. Calor de combustión del 2-metilnonano 1 306 2(156) 1 618 kcal/mol Los calores de combustión pueden usarse para medir la estabilidad relativa de los hidrocarburos isoméricos. No sólo indican cuál isómero es más estable que otro, sino por cuánto. Considere un grupo de alcanos C8H18: CH3(CH2)6CH3 (CH3)2CHCH2CH2CH2CH2CH3 Octano 2-Metilheptano (CH3)3CCH2CH2CH2CH3 (CH3)3CC(CH3)3 2,2-Dimetilhexano 2,2,3,3-Tetrametilbutano La figura 2.15 compara los calores de combustión de estos isómeros C8H18 en un diagrama de energía potencial. La energía potencial es comparable con la entalpía; es la energía que una molécula tiene independientemente de su energía cinética. Una molécula con más energía potencial es menos estable que un isómero con menos energía potencial. Todos estos isómeros C8H18 experimentan combustión hasta el mismo estado final de acuerdo con la ecuación: C8H 18 25 2 O2 JH 8CO2 9H 2O por consiguiente, las diferencias en sus calores de combustión se traducen en forma directa en diferencias en sus energías potenciales. Cuando se comparan isómeros, el que tiene la menor energía potencial (en este caso, el menor calor de combustión) es el más estable. Entre los alcanos C8H18, el isómero más ramificado, 2,2,3,3-tetrametilbutano, es el más estable, y el isómero no ramificado, el octano, es el menos estable. Por lo general, para los alcanos un isómero más ramificado es más estable que uno menos ramificado. www.FreeLibros.com 87 88 CAPÍTULO DOS FIGURA 2.15 Diagrama de energía comparando los calores de combustión de los alcanos isoméricos C8H18. Estructura de hidrocarburos. Alcanos 252 O2 252 O2 Calor de combustión 252 O2 252 O2 5 471 kJ 1 307.5 kcal 5 466 kJ 1 306.3 kcal 5 458 kJ 1 304.6 kcal 5 452 kJ 1 303.0 kcal 8CO2 + 9H2O Las pequeñas diferencias en la estabilidad entre alcanos ramificados y no ramificados resultan de la interacción entre las fuerzas de atracción y de repulsión dentro de una molécula (fuerzas intramoleculares). Estas fuerzas son repulsiones núcleo-núcleo, repulsiones electrón-electrón y atracciones núcleo-electrón, el mismo conjunto de fuerzas fundamentales que se encontraron cuando se habló sobre enlaces químicos (sección 2.2) y fuerzas de van der Waals entre moléculas (sección 2.17). Cuando se calcula la energía asociada con estas interacciones para todos los núcleos y los electrones dentro de una molécula, se encuentra que las fuerzas de atracción aumentan más que las fuerzas de repulsión conforme la estructura se vuelve más compacta. Sin embargo, a veces, dos átomos en una molécula se mantienen demasiado cercanos. Se estudiarán las consecuencias de esto en el capítulo 3. PROBLEMA 2.15 Sin consultar la tabla 2.3, ordene los siguientes compuestos en orden de calor de combustión decreciente: pentano, isopentano, neopentano, hexano. 2.19 OXIDACIÓN-REDUCCIÓN EN LA QUÍMICA ORGÁNICA Como se acaba de ver, la reacción de los alcanos con el oxígeno para formar dióxido de carbono y agua se llama combustión. Una clasificación más fundamental de tipos de reacción la coloca en la categoría oxidación-reducción. Para entender por qué, se revisarán algunos principios de oxidación-reducción, comenzando con el número de oxidación (también conocido como estado de oxidación). Hay una variedad de métodos para calcular los números de oxidación. En compuestos que contienen un solo carbono, como el metano (CH4) y el dióxido de carbono (CO2), el número de oxidación del carbono puede calcularse a partir de la fórmula molecular. Ambas moléculas son neutras y, por tanto, la suma algebraica de todos los números de oxidación debe ser igual a cero. Suponiendo, como es usual, que el estado de oxidación del hidrógeno es 1, se calcula que el estado de oxidación del carbono en el CH4 es 4. Del mismo modo, suponiendo un estado de oxidación de 2 para el oxígeno, el del carbono es 4 en el CO2. Esta clase de cálculo proporciona una forma fácil de desarrollar una lista de compuestos con un solo carbono en orden de estado de oxidación creciente, como se muestra en la tabla 2.4. www.FreeLibros.com 2.19 Oxidación-reducción en la química orgánica 89 Termoquímica L a termoquímica es el estudio de los cambios de calor en los procesos químicos. Tiene una larga historia que se remonta al trabajo del químico francés Antoine Laurent Lavoisier a finales del siglo XVIII. La termoquímica proporciona información cuantitativa que complementa la descripción cualitativa de una reacción química y puede ayudar a comprender por qué algunas reacciones ocurren y otras no. Es de obvia importancia cuando se evalúa el valor relativo de varios materiales, como combustibles, cuando se compara la estabilidad de isómeros o cuando se determina la factibilidad de una reacción particular. En el campo de la bioenergética, la información termoquímica se aplica a la tarea de clasificar la forma en que los sistemas vivientes usan las reacciones químicas para almacenar y usar la energía que se origina en el Sol. Al permitir que los compuestos reaccionen en un calorímetro, es posible medir el calor desprendido en una reacción exotérmica o el calor absorbido en una endotérmica. Se han estudiado miles de reacciones para producir una biblioteca rica de datos termoquímicos. Estos datos adoptan la forma de calores de reacción y corresponden al valor del cambio de entalpía H° para una reacción particular de una sustancia particular. En esta sección se ha visto cómo pueden usarse los calores de combustión para determinar las estabilidades relativas de los alcanos isoméricos. En secciones posteriores se expandirá el alcance para incluir los calores determinados en forma experimental de otras reacciones, como las energías de disociación de enlace (sección 4.16) y los calores de hidrogenación (sección 6.2), para ver cómo los valores H° de varias fuentes pueden ayudar a comprender la estructura y la reactividad. El calor de formación (H°f), el cambio de entalpía para la formación de un compuesto en forma directa a partir de los elementos, es un tipo de calor de reacción. En casos como la formación de CO2 o H2O a partir de la combustión de carbono o hidrógeno, respectivamente, puede medirse el calor de formación de una sustancia en forma directa. En la mayoría de los otros casos, los calores de formación no se miden de manera ex- perimental, sino que se calculan a partir de los calores medidos de otras reacciones. Considerar, por ejemplo, el calor de formación del metano. La reacción que define la formación de metano a partir de los elementos, C (grafito) 2H2(g) Carbono CH4(g) Hidrógeno Metano puede expresarse como la suma de tres reacciones: (1) C (grafito) O2(g) (2) 2H2(g) O2(g) (3) CO2(g) 2H2O(l) C (grafito) 2H2 CO2(g) H 393 kJ 2H2O(l) H 572 kJ CH4(g) 2O2(g) H 890 kJ CH4 H 75 kJ Las ecuaciones (1) y (2) son los calores de formación del dióxido de carbono y el agua, respectivamente. La ecuación (3) es la inversa de la combustión del metano y, por tanto, el calor de reacción es igual al calor de combustión pero con signo opuesto. El calor de formación molar de una sustancia es el cambio de entalpía para la formación de un mol de la sustancia a partir de los elementos. Para el metano, H°f 75 kJ/mol. Los calores de formación de la mayor parte de los compuestos orgánicos se derivan de los calores de reacción por manipulaciones aritméticas similares a las que se muestran. Los químicos encuentran conveniente una tabla de valores H°f porque reemplaza muchas tablas separadas de valores H° para tipos de reacciones individuales y permite calcular H° para cualquier reacción, real o imaginaria, para la que se disponga de los calores de formación de reactivos y productos. Es más apropiado, sin embargo, conectar los datos termoquímicos con los procesos químicos en la forma más directa posible y, por consiguiente, se citarán los calores de reacciones particulares, como los calores de combustión y los calores de hidrogenación, en lugar de los calores de formación. El carbono en el metano tiene el número de oxidación más bajo (4) de cualquiera de los compuestos en la tabla 2.4. El metano contiene carbono en su forma más reducida. El dióxido de carbono y el ácido carbónico tienen los números de oxidación más altos (4) para el carbono, lo que corresponde a su estado más oxidado. Cuando el metano o cualquier alcano experimentan combustión para formar dióxido de carbono, el carbono se oxida y el oxígeno se reduce. Una generalización útil de la tabla 2.4 es la siguiente: La oxidación del carbono corresponde a un aumento en el número de enlaces entre carbono y oxígeno o a una disminución en el número de enlaces carbono-hidrógeno. A la inversa, la reducción corresponde a un aumento en el número de enlaces carbonohidrógeno o a una disminución en el número de enlaces carbono-oxígeno. A partir de la tabla 2.4 puede verse que cada incremento sucesivo en el estado de oxidación aumenta el número de enlaces entre el carbono y el oxígeno y disminuye el número de enlaces carbono-hidrógeno. El metano tiene cuatro enlaces COH y ningún enlace COO; el dióxido de carbono tiene cuatro enlaces COO y ningún enlace COH. www.FreeLibros.com 90 Estructura de hidrocarburos. Alcanos CAPÍTULO DOS TABLA 2.4 Número de oxidación del carbono en compuestos de un carbono Fórmula estructural Fórmula molecular CH4 CH4O CH2O 4 2 0 CH2O2 2 Ácido carbónico CH4 CH3OH H2CPO O X HCOH O X HOCOH H2CO3 4 Dióxido de carbono OPCPO CO2 4 Compuesto Metano Metanol Formaldehído Ácido fórmico Número de oxidación Entre las diversas clases de hidrocarburos, los alcanos contienen carbono en su estado más reducido, y los alquinos contienen carbono en su estado más oxidado. Estado de oxidación creciente del carbono (disminución del contenido de hidrógeno) CH3CH3 H2CœCH2 HCPCH Etano (6 enlaces C±H) Etileno (4 enlaces C±H) Acetileno (2 enlaces C±H) Muchos compuestos orgánicos, de hecho la mayoría, contienen carbono en más de un estado de oxidación. Considere el etanol (CH3CH2OH), por ejemplo. Un carbono está unido a tres hidrógenos, el otro a dos hidrógenos y a un oxígeno. Aunque es un asunto fácil asociar más enlaces COO con un mayor estado de oxidación y más enlaces COH con un menor estado de oxidación para concluir en forma correcta que el estado de oxidación del carbono en CH2OH es mayor que en CH3, ¿cómo se calculan los números de oxidación reales? La tabla 2.5 describe un método. PROBLEMA 2.16 ¿Se puede calcular el número de oxidación del carbono sólo a partir de la fórmula molecular del etanol (C2H6O)? Explique. ¿Cómo se compara el número de oxidación calculado a partir de la fórmula molecular con los valores obtenidos en la tabla 2.5? En muchas ocasiones sólo interesa si una reacción particular es una oxidación o reducción en lugar de determinar el cambio preciso en el número de oxidación. En general: la oxidación del carbono ocurre cuando un enlace entre el carbono y un átomo que es menos electronegativo que el carbono es reemplazado por un enlace con un átomo que es más electronegativo que el carbono. El proceso inverso es reducción. C X oxidación reducción X es menos electronegativo que el carbono C Y Y es más electronegativo que el carbono Observe que esta generalización se deriva de manera natural del método para calcular los números de oxidación, que se presenta en la tabla 2.5. En un enlace COC, un electrón es asignado a un carbono, el segundo electrón al otro. En un enlace entre carbono y algún otro elemento, www.FreeLibros.com 2.20 TABLA 2.5 Hibridación sp2 y enlaces en el etileno Números de oxidación en compuestos con más de un carbono Paso Ilustración del paso para el caso del etanol 1. Se escribe la estructura de Lewis y se incluyen los pares de electrones no compartidos. H H W W H±C±C±O±H W W H H 2. Se asignan los electrones de un enlace covalente entre dos átomos al elemento más electronegativo. El oxígeno es el átomo más electronegativo en el etanol; el hidrógeno es el menos electronegativo. H H 3. Para un enlace entre dos átomos del mismo elemento, se asignan los electrones del enlace por igual. H C±C H O H H A cada carbono en el enlace C±C se le asigna un electrón. H 4. Se cuenta el número de electrones asignados a cada átomo y se resta ese número del número de electrones en el átomo neutro; el resultado es el número de oxidación. H H C C H H O H Un átomo de carbono neutro tiene cuatro electrones de valencia. Cinco electrones son asignados al carbono CH2OH; por consiguiente, tiene un número de oxidación de 1. Al carbono CH3 se le asignan siete electrones; por consiguiente, tiene un número de oxidación de 3. Como se esperaba, este método da un número de oxidación de 2 para el oxígeno y 1 para cada hidrógeno. ninguno de los electrones en ese enlace es asignado al carbono cuando el elemento es más electronegativo que éste; ambos son asignados al carbono cuando el elemento es menos electronegativo que el carbono. PROBLEMA 2.17 Las siguientes reacciones se encontrarán en el capítulo 4. Una es oxidación-reducción, la otra no. ¿Cuál es cuál? £ (CH3)3CCl H2O (CH3)3COH HCl ± (CH3)3CH 91 Br2 ± £ (CH3)3CBr HBr La capacidad para reconocer cuando ocurre una oxidación o una reducción es de valor cuando se decide la clase de reactivo con el que debe ser tratada una molécula orgánica para convertirla en algún producto deseado. Muchas de las reacciones que se expondrán en capítulos subsiguientes implican oxidación-reducción. 2.20 HIBRIDACIÓN sp2 Y ENLACES EN EL ETILENO Se concluirá esta introducción a los hidrocarburos describiendo el modelo de hibridación orbital del enlace en el etileno y el acetileno, bases de las familias de alquenos y alquinos, respectivamente. El etileno es plano con ángulos de enlace cercanos a los 120° (figura 2.16); por consiguiente, se requiere una hibridación diferente a sp3. El esquema de hibridación se determina por el número de átomos a los que se une el carbono en forma directa. En la hibridación sp3, cuatro átomos están unidos al carbono mediante enlaces y, por tanto, se requieren cuatro or- www.FreeLibros.com Un enfoque similar se expone en la edición de enero de 1997 del Journal of Chemical Education, pp. 69-72. 92 CAPÍTULO DOS FIGURA 2.16 a) Todos los átomos del etileno se encuentran en el mismo plano, los ángulos de enlace son cercanos a 120° y la distancia del enlace carbonocarbono es significativamente más corta que la del etano. b) Un modelo espacial del etileno. Estructura de hidrocarburos. Alcanos 134 pm 117.2 H CœC H 110 pm H 121.4 b) a) bitales híbridos sp3 equivalentes. En el etileno, tres átomos están unidos a cada carbono, así que se necesitan tres orbitales híbridos equivalentes. Como se muestra en la figura 2.17, estos tres orbitales son generados al mezclar el orbital 2s del carbono con dos de los orbitales 2p y se llaman orbitales híbridos sp2. Uno de los orbitales 2p se queda sin hibridar. Los tres orbitales sp2 tienen la misma energía; cada uno tiene un tercio de carácter s y dos tercios de carácter p. Sus ejes son coplanares, y cada uno tiene una forma muy parecida a la de un orbital sp3. Los tres orbitales sp2 y el orbital p no hibridado contienen un electrón. Cada carbono del etileno usa dos de sus orbitales híbridos sp2 para formar enlaces con dos átomos de hidrógeno, como se ilustra en la primera parte de la figura 2.18. Los restantes orbitales sp2, uno de cada carbono, se traslapan a lo largo del eje internuclear para dar un enlace que une los dos carbonos. Cada átomo de carbono tiene todavía, en este punto, un orbital 2p no hibridado disponible para un enlace. Estos dos orbitales 2p medio llenos tienen sus ejes perpendiculares a la estructura de enlaces de la molécula y se traslapan de manera paralela para dar un enlace pi (). El enlace doble carbono-carbono del etileno se ve como una combinación de un enlace y un enlace . El incremento adicional de enlaces hace que un enlace doble carbono-carbono sea más fuerte y más corto que un enlace sencillo carbono-carbono. Los electrones en un enlace se llaman electrones . La probabilidad de encontrar un electrón es mayor en la región por encima y por debajo del plano de la molécula. El pla- Energía Este orbital no está hibridado 2px 2py 2pz 2pz 2s a) Configuración electrónica más estable del átomo de carbono Se mezclan los orbitales 2s, 2px y 2py para producir tres orbitales híbridos sp2 sp2 sp2 sp2 b) Estado del carbono con hibridación sp2 FIGURA 2.17 Hibridación sp2. a) Configuración electrónica del carbono en su estado más estable. b) La mezcla del orbital s con dos de los tres orbitales p genera tres orbitales híbridos sp2 y deja uno de los orbitales 2p sin tocar. Los ejes de los tres orbitales sp2 se encuentran en el mismo plano y forman ángulos de 120° entre sí. www.FreeLibros.com Hibridación sp y enlaces en el acetileno 2.21 Se comienza con dos átomos de carbono con hibridación sp2 y cuatro átomos de hidrógeno: Orbital 2p medio lleno H H sp2 sp2 sp2 En el plano del papel sp2 H sp2 sp2 H Los orbitales híbridos sp2 del carbono se traslapan para formar enlaces σ con hidrógenos y entre sí enlace σ C(2sp2)—H(1s) enlace σ C(2sp2)—C(2sp2) Los orbitales p que quedan en los carbonos se traslapan para formar un enlace π enlace π C(2p)—C(2p) no de la molécula corresponde a un plano nodal, donde la probabilidad de encontrar un electrón es cero. En general, puede esperarse que el carbono tenga hibridación sp2 cuando se enlaza en forma directa a tres átomos en una molécula neutra. PROBLEMA 2.18 Identifique el traslape de orbitales implicado en el enlace indicado en el compuesto que se muestra (propeno). ¿Es un enlace o un enlace ? H2 C CH CH3 2.21 HIBRIDACIÓN sp Y ENLACES EN EL ACETILENO Es importante un esquema más de hibridación en la química orgánica. Se llama hibridación sp y se aplica cuando el carbono está enlazado en forma directa a dos átomos, como en el acetileno. La estructura del acetileno se muestra en la figura 2.19 junto con sus distancias de enlace y ángulos de enlace. Su característica más prominente es su geometría lineal. www.FreeLibros.com 93 FIGURA 2.18 El enlace doble carbono-carbono en el etileno tiene un componente y un componente . El componente surge del traslape de orbitales híbridos sp2 a lo largo del eje internuclear. El componente resulta de un traslape lateral de los orbitales 2p. 94 CAPÍTULO DOS Estructura de hidrocarburos. Alcanos 180 180 FIGURA 2.19 El acetileno es una molécula lineal como se indica en a) la fórmula estructural, y b) un modelo espacial. H±CPC±H 106 120 106 pm pm pm a) b) Debido a que cada carbono en el acetileno está enlazado a otros dos átomos, el modelo de hibridación orbital requiere que cada carbono tenga dos orbitales equivalentes disponibles para enlaces como se esboza en la figura 2.20. De acuerdo con este modelo, el orbital 2s del carbono y uno de sus orbitales 2p se combinan para generar dos orbitales híbridos sp, cada uno de los cuales tiene 50% de carácter s y 50% de carácter p. Estos dos orbitales sp comparten un eje común, pero sus lóbulos principales están orientados en un ángulo de 180° entre sí. Dos de los orbitales 2p originales permanecen no hibridados. Como se describe en la figura 2.21, los dos carbonos de acetileno están unidos entre sí por un enlace 2sp-2sp, y cada uno está unido a un hidrógeno por un enlace 2sp-1s. Los orbitales 2p no hibridados de un carbono se traslapan con sus contrapartes del otro carbono para formar dos enlaces . El enlace triple carbono-carbono en el acetileno se ve como un enlace múltiple del tipo . En general, puede esperarse que el carbono tenga hibridación sp cuando está enlazado en forma directa a dos átomos en una molécula neutra. Energía Estos dos orbitales no están hibridados 2px 2py 2pz 2py Se mezclan los orbitales 2s y 2px para producir dos orbitales híbridos sp sp 2pz 2p 2s a) Configuración electrónica más estable del átomo de carbono b) Estado del carbono con hibridación sp FIGURA 2.20 Hibridación sp. a) Configuración electrónica del carbono en su estado más estable. b) La mezcla del orbital s con uno de los tres orbitales p genera dos orbitales híbridos sp y deja dos de los orbitales 2p sin tocar. Los ejes de los dos orbitales sp forman un ángulo de 180° entre sí. www.FreeLibros.com ¿Cuál teoría del enlace químico es mejor? 2.22 2 z 2p 2 z 2p FIGURA 2.21 Enlaces en el acetileno basados en la hibridación sp del carbono. El enlace triple carbono-carbono se ve como consistente de un enlace y dos enlaces . están unidos σ p) 2 z) z) — C(2p enl PROBLEMA 2.19 El hidrocarburo mostrado, llamado vinilacetileno, se usa en la síntesis de neopreno, un hule sintético. Identifique el traslape de orbitales implicado en el enlace indicado. ¿Cuántos enlaces hay en el vinilacetileno? ¿Cuántos enlaces ? H2 C CH C 95 CH 2.22 ¿CUÁL TEORÍA DEL ENLACE QUÍMICO ES MEJOR? Se han introducido tres enfoques del enlace químico: 1. El modelo de Lewis 2. El modelo de hibridación orbital (el cual es un tipo de modelo del enlace de valencia) 3. El modelo del orbital molecular ¿Cuál debería aprenderse? En general, los tres modelos ofrecen información complementaria. Los químicos orgánicos usan los tres, destacando cualquiera que se adapte mejor a una característica particular de la estructura o reactividad. Hasta fechas recientes, los modelos de Lewis y de hibridación orbital se usaban mucho más que el modelo del orbital molecular. Pero eso está cambiando. Las reglas de Lewis son relativamente sencillas, fáciles de dominar y las más conocidas. Se encontrará que su capacidad para escribir fórmulas de Lewis aumenta con rapidez con la experiencia. Se debe practicar lo más que pueda desde el principio del curso. El éxito en la química orgánica depende de escribir estructuras de Lewis correctas. www.FreeLibros.com 96 CAPÍTULO DOS Estructura de hidrocarburos. Alcanos Las descripciones de hibridación orbital, debido a que se basan en el enlace por pares electrónicos compartidos, mejoran el contenido de la información de las fórmulas de Lewis al distinguir entre varios tipos de átomos, electrones y enlaces. Conforme se familiarice con una variedad de tipos estructurales, se encontrará que el término carbono con hibridación sp3 conduce a asociaciones de ideas que son diferentes de las de otros términos, como carbono con hibridación sp2, por ejemplo. La teoría del orbital molecular puede proporcionar ideas sobre la estructura y reactividad que no pueden brindar los modelos de Lewis y de hibridación orbital. Sin embargo, es el menos intuitivo de los tres métodos y el que requiere más entrenamiento, información previa y conocimiento de química para ser aplicado. Hasta ahora se ha expuesto la teoría del orbital molecular sólo en el contexto del enlace en el H2. Sin embargo, se han usado los resultados de la teoría del orbital molecular varias veces sin reconocerlo hasta ahora. Los mapas del potencial electrostático se obtienen por cálculos de orbitales moleculares. Cuatro cálculos de orbitales moleculares proporcionaron los dibujos que se usaron en la figura 2.4 para ilustrar la forma en que se distribuye la densidad electrónica entre los átomos en el modelo del enlace de valencia del H2. La teoría del orbital molecular es adecuada para aplicaciones cuantitativas y cada vez está más disponible para uso rutinario por medio de software como Spartan que se ejecuta en computadoras personales. Con frecuencia en este texto se verán los resultados de la teoría del orbital molecular, pero la teoría en sí sólo se desarrollará en un nivel introductorio. 2.23 RESUMEN Sección 2.1 Las clases de hidrocarburos son alcanos, alquenos, alquinos y arenos. Los alcanos son hidrocarburos en los que todos los enlaces son sencillos y se caracterizan por la fórmula molecular CnH2n2. Sección 2.2 Dos teorías del enlace, la teoría del enlace de valencia y la teoría del orbital molecular, se basan en la naturaleza de onda de un electrón. La interferencia constructiva entre la onda del electrón de un átomo y la de otro produce una región entre los dos átomos en la que la probabilidad de compartir un electrón, un enlace, es alta. Sección 2.3 En la teoría del enlace de valencia un enlace covalente se describe en términos del traslape, en fase, de un orbital medio lleno de un átomo con un orbital medio lleno de otro. Cuando se aplica el enlace en H2, los orbitales implicados son los orbitales 1s de dos átomos de hidrógeno y el enlace es . 1s 1s Sección 2.4 En la teoría del orbital molecular, los orbitales moleculares (OM) se forman al combinarse los orbitales atómicos (OA) de todos los átomos de una molécula. El número de OM debe ser igual al número de OA que se combinan. Sección 2.5 Los primeros tres alcanos son metano (CH4), etano (CH3CH3) y propano (CH3CH2CH3). Sección 2.6 El enlace en el metano se describe con más frecuencia con un modelo de hibridación orbital, el cual es una forma modificada de la teoría del enlace de valencia. Se generan cuatro orbitales híbridos sp3 equivalentes del carbono al mezclar los orbitales 2s, 2px, 2py y 2pz. El traslape en fase de cada orbital híbrido sp3 medio lleno con un orbital 1s del hidrógeno medio lleno forma un enlace . www.FreeLibros.com 2.23 Resumen Orbital sp3 Orbital s Sección 2.7 Traslape en fase de s y sp3 El enlace carbono-carbono en el etano es un enlace en el que un orbital híbrido sp3 de un carbono se traslapa con un orbital híbrido sp3 del otro. Orbital sp3 Orbital sp3 Traslape en fase de dos orbitales sp3 Sección 2.8 Dos alcanos, isómeros constitucionales, tienen la fórmula molecular C4H10. Uno tiene una cadena no ramificada (CH3CH2CH2CH3) y se llama n-butano; el otro tiene una cadena ramificada [(CH3)3CH] y se llama isobutano. Tanto n-butano como isobutano son nombres comunes. Sección 2.9 Con cierta frecuencia se hace referencia a los alcanos no ramificados del tipo CH3(CH2)xCH3 como n-alcanos y se dice que pertenecen a una serie homóloga. Sección 2.10 Hay tres isómeros constitucionales de C5H12: n-pentano (CH3CH2CH2CH2CH3), isopentano [(CH3)2CHCH2CH3] y neopentano [(CH3)4C]. Secciones 2.11 a 2.15 Un solo alcano puede tener varios nombres diferentes; un nombre puede ser un nombre común, o puede ser un nombre sistemático desarrollado por un conjunto bien definido de reglas. El sistema usado en forma más extensa es la nomenclatura de la IUPAC. La tabla 2.6 resume las reglas para los alcanos y los cicloalcanos. La tabla 2.7 proporciona las reglas para nombrar los grupos alquilo. Sección 2.16 El gas natural es una fuente abundante de metano, etano y propano. El petróleo es una mezcla líquida de muchos hidrocarburos, incluyendo alcanos. Los alcanos también se encuentran en forma natural en el recubrimiento ceroso de hojas y frutos. Sección 2.17 Los alcanos y los cicloalcanos son no polares e insolubles en agua. Las fuerzas de atracción entre las moléculas de los alcanos son fuerzas de atracción dipolo inducido-dipolo inducido. Los puntos de ebullición de los alcanos se incrementan conforme aumenta el número de átomos de carbono. Los alcanos ramificados tienen puntos de ebullición inferiores que sus isómeros no ramificados. Hay un límite en la distancia a la que pueden aproximarse dos moléculas entre sí, el cual está dado por la suma de sus radios de van der Waals. Sección 2.18 Los alcanos y los cicloalcanos se queman en el aire para generar dióxido de carbono, agua y calor. Este proceso se llama combustión. (CH3)2CHCH2CH3 8O2 2-Metilbutano Oxígeno 5CO2 6H2O Dióxido de carbono Agua H 3 529 kJ (843.4 kcal) El calor desprendido al quemar un alcano aumenta con el número de átomos de carbono. La estabilidad relativa de los isómeros puede determinarse al comparar sus calores de combustión respectivos. El más estable entre dos isómeros tiene el menor calor de combustión. www.FreeLibros.com 97 98 TABLA 2.6 CAPÍTULO DOS Estructura de hidrocarburos. Alcanos Resumen de la nomenclatura de la IUPAC de los alcanos y los cicloalcanos Ejemplo Regla A. Alcanos 1. Se encuentra la cadena continua más larga de átomos de carbono y se asigna un nombre base al compuesto correspondiente al nombre de la IUPAC del alcano no ramificado que tenga el mismo número de carbonos. La cadena continua más larga en el alcano mostrado es de seis carbonos. Este alcano se nombra como un derivado del hexano. 2. Se escriben los sustituyentes unidos a la cadena continua más larga en orden alfabético. Se usan los prefijos di-, tri-, tetra-, etc., cuando el mismo sustituyente aparece más de una vez. Se ignoran estos prefijos cuando se ordenan en forma alfabética. El alcano tiene dos grupos metilo y un grupo etilo. Es un etildimetilhexano. Etilo Metilo 3. Se numera la cadena en la dirección que proporcione el localizador menor al sustituyente en el primer punto de diferencia. Metilo Cuando se numera de izquierda a derecha, los sustituyentes aparecen en los carbonos 3, 3 y 4. Cuando se numera de derecha a izquierda, los localizadores son 3, 4 y 4; por consiguiente, se numera de izquierda a derecha. 2 1 3 4 5 6 4 6 5 Correcto 1 3 2 Incorrecto El nombre correcto es 4-etil-3,3-dimetilhexano. 4. Cuando dos esquemas de numeración diferentes dan conjuntos de localizadores equivalentes, se escoge la dirección que dé el localizador inferior al grupo que aparece primero en el nombre. En el siguiente ejemplo, los sustituyentes se localizan en los carbonos 3 y 4 sin tener en cuenta la dirección en la que se numera la cadena. 2 1 3 4 5 6 5 4 6 Correcto 1 3 2 Incorrecto El etilo precede al metilo en el nombre; por consiguiente, 3-etil-4-metilhexano es correcto. 5. Cuando dos cadenas son de la misma longitud, se escoge la que tiene el mayor número de sustituyentes como base. (Aunque esto requiere nombrar más sustituyentes, éstos tienen nombres más simples.) Dos cadenas diferentes contienen cinco carbonos en el alcano: 4 2 3 1 5 2 Correcto 3 4 5 1 Incorrecto El nombre correcto es 3-etil-2-metilpentano (cadena disustituida), en lugar de 3-isopropilpentano (cadena monosustituida). www.FreeLibros.com (continúa) Resumen 2.23 TABLA 2.6 Resumen de la nomenclatura de la IUPAC de los alcanos y los cicloalcanos (continuación) Ejemplo Regla B. Cicloalcanos 1. Se cuenta el número de carbonos en el anillo y se asigna un nombre base al cicloalcano correspondiente al nombre de la IUPAC del cicloalcano no ramificado que tiene el mismo número de carbonos. El compuesto que se muestra contiene cinco carbonos en su anillo. 2. Se nombra el grupo alquilo y se añade como prefijo al cicloalcano. No se necesita ningún localizador si el compuesto es un cicloalcano monosustituido. Se entiende que el grupo alquilo está unido a C-1. El compuesto anterior es isopropilciclopentano. De manera alternativa, el grupo alquilo puede nombrarse de acuerdo con las reglas resumidas en la tabla 2.7, con lo cual el nombre se convierte en (1-metiletil)ciclopentano. Se usan los paréntesis para abarcar el nombre del grupo alquilo cuando sea necesario evitar ambigüedad. 3. Cuando dos o más sustituyentes diferentes están presentes, se escriben en orden alfabético, y se numera el anillo en la dirección que da el número menor en el primer punto de diferencia. El compuesto que se muestra es 1,1-dietil4-hexilciclooctano. OCH(CH3)2 Se nombra como un derivado del ciclopentano. 7 6 8 CH3CH2 4. Se nombra el compuesto como un alcano sustituido con un cicloalquilo si el sustituyente tiene más carbonos que el anillo. 5 4 1 CH3CH2 2 3 CH2CH2CH2CH2CH2CH3 OCH2CH2CH2CH2CH3 es pentilciclopentano pero OCH2CH2CH2CH2CH2CH3 es 1-ciclopentilhexano TABLA 2.7 Resumen de la nomenclatura de la IUPAC de grupos alquilo Regla Ejemplo 1. Se numeran los átomos de carbono comenzando en el punto de unión, procediendo en la dirección que sigue la cadena continua más larga. La cadena continua más larga que comienza en el punto de unión del grupo mostrado contiene seis carbonos. 1A 2 3 4 5 6 CH3CH2CH2CCH2CHCH2CH2CH3 A A CH3 CH3 2. Se asigna un nombre base de acuerdo con el número de carbonos en el correspondiente alcano no ramificado. Se reemplaza la terminación -ano por -ilo. El grupo alquilo que se muestra en el paso 1 se nombra como un grupo hexilo sustituyente. 3. Se escriben los sustituyentes unidos al grupo base en orden alfabético usando prefijos multiplicadores cuando sea necesario. El grupo alquilo en el paso 1 es un grupo dimetilpropilhexilo. 4. Se localizan los sustituyentes acorde con la numeración de la cadena principal descrita en el paso 1. El grupo alquilo es un grupo 1,3-dimetil-1-propilhexilo www.FreeLibros.com 99 100 Estructura de hidrocarburos. Alcanos CAPÍTULO DOS Sección 2.19 La combustión de los alcanos es un ejemplo de oxidación-reducción. Aunque es posible calcular los números de oxidación del carbono en moléculas orgánicas, es más conveniente considerar la oxidación de una sustancia orgánica como un aumento en su contenido de oxígeno o una disminución en su contenido de hidrógeno. Sección 2.20 El carbono tiene hibridación sp2 en el etileno, y el enlace doble tiene un componente y un componente . El estado de hibridación sp2 se deriva al mezclar el orbital 2s y dos de los tres orbitales 2p. Resultan tres orbitales sp2 equivalentes y sus ejes son coplanares. El traslape de un orbital sp2 de un carbono con un orbital sp2 de otro produce un enlace entre ellos. Cada carbono aún tiene un orbital p no hibridado disponible para un enlace, y el traslape “lateral” de los orbitales p de los carbonos adyacentes forma un enlace entre ellos. El enlace en el etileno es generado por el traslape de orbitales p de carbonos adyacentes. Sección 2.21 El carbono tiene hibridación sp en el acetileno, y el enlace triple es del tipo . El orbital 2s y uno de los orbitales 2p se combinan para formar dos orbitales sp equivalentes que tienen sus ejes en una línea recta. Un enlace entre los dos carbonos es complementado por dos enlaces formados por el traslape de los restantes orbitales p medio llenos. El enlace triple del acetileno tiene un componente de enlace y dos enlaces ; los dos enlaces se muestran aquí y son perpendiculares entre sí. Sección 2.22 Las estructuras de Lewis, la hibridación orbital y las descripciones de orbitales moleculares de los enlaces se usan en química orgánica. Las estructuras de Lewis son las que se usan más, las descripciones del OM son las que se usan menos. Todas se usarán en este texto. PROBLEMAS 2.20 La fórmula molecular general para los alcanos es CnH2n2. ¿Cuál es la fórmula molecular general para: a) Cicloalcanos b) Alquenos c) Alquinos d) Hidrocarburos cíclicos que contienen un enlace doble www.FreeLibros.com Problemas 2.21 Cierto hidrocarburo tiene una fórmula molecular de C5H8. ¿Cuál de los siguientes no es una posibilidad estructural para este hidrocarburo? a) Es un cicloalcano. b) Contiene un anillo y un enlace doble. c) Contiene dos enlaces dobles y no tiene anillos. d) Es un alquino. 2.22 ¿Qué hidrocarburos, en cada uno de los siguientes grupos, son isómeros? (CH3)3CH a) CH3 W b) CH3CCH3 W CH3 c) ±CH3 œCH2 HCPCCH2CH2CPCCH3 2.23 Escriba fórmulas estructurales y proporcione los nombres de la IUPAC para los nueve alcanos que tienen la fórmula molecular C7H16. 2.24 Entre los 18 isómeros constitucionales de C8H18, escriba fórmulas estructurales y proporcione los nombres de la IUPAC para aquellos que son nombrados como derivados del a) Heptano c) Pentano b) Hexano d) Butano 2.25 El pristano es un alcano que está presente alrededor de 14% en el aceite de hígado de tiburón. El nombre de la IUPAC es 2,6,10,14-tetrametilpentadecano. Escriba su fórmula estructural. 2.26 Todas las partes de este problema se refieren al alcano que tiene el esqueleto de carbono que se muestra. a) b) c) d) 2.27 ¿Cuál es la fórmula molecular de este alcano? ¿Cuál es su nombre de la IUPAC? ¿Cuántos grupos metilo están presentes en este alcano? ¿Grupos metileno? ¿Grupos metino? ¿Cuántos átomos de carbono son primarios? ¿Secundarios? ¿Terciarios? ¿Cuaternarios? Proporcione el nombre de la IUPAC para cada uno de los siguientes compuestos: a) CH3(CH2)25CH3 e) b) (CH3)2CHCH2(CH2)14CH3 c) (CH3CH2)3CCH(CH2CH3)2 d) 2.28 f) Escriba una fórmula estructural para cada uno de los siguientes compuestos: a) 6-Isopropil-2,3-dimetilnonano d) sec-Butilcicloheptano b) 4-ter-Butil-3-metilheptano e) Ciclobutilciclopentano c) 4-Isobutil-1,1-dimetilciclohexano www.FreeLibros.com 101 102 CAPÍTULO DOS Estructura de hidrocarburos. Alcanos 2.29 Proporcione el nombre de la IUPAC para cada uno de los siguientes grupos alquilo y clasifíquelos como primario, secundario o terciario: d) ±CHCH2CH2CH3 a) CH3(CH2)10CH2O 2.30 b) ±CH2CH2CHCH2CH2CH3 W CH2CH3 e) ±CH2CH2± c) OC(CH2CH3)3 f) ±CH± W CH3 Escriba la fórmula estructural de un compuesto de fórmula molecular C4H8Cl2 en el que a) Todos los carbonos sean grupos metileno b) Ninguno de los carbonos sea un grupo metileno 2.31 Las polillas tigre hembra dan a conocer su presencia a las polillas macho despidiendo un atrayente sexual (feromona). El atrayente sexual ha sido aislado y se encontró que es un alcano 2-metilramificado que tiene un peso molecular de 254. ¿Qué es este material? 2.32 Escriba una ecuación química balanceada para la combustión de cada uno de los siguientes compuestos: a) Decano c) Metilciclononano b) Ciclodecano d) Ciclopentilciclopentano 2.33 Los calores de combustión del metano y el butano son 890 kJ/mol (212.8 kcal/mol) y 2 876 kJ/mol (687.4 kcal/mol), respectivamente. Cuando se usan como combustible, ¿el metano o el butano generarían más calor para la misma masa de gas? ¿Cuál generaría más calor para el mismo volumen de gas? 2.34 En cada uno de los siguientes grupos de compuestos, identifique el de mayor y el de menor calor de combustión. (Trate de resolver este problema sin consultar la tabla 2.3.) a) Hexano, heptano, octano b) Isobutano, pentano, isopentano c) Isopentano, 2-metilpentano, neopentano d) Pentano, 3-metilpentano, 3,3-dimetilpentano e) Etilciclopentano, etilciclohexano, etilcicloheptano 2.35 a) Dado el H° para la reacción H2(g) 21O2(g) ± £ H2O(l) H° 286 kJ junto con la información de que el calor de combustión del etano es 1 560 kJ/mol y que el del etileno es 1 410 kJ/mol, calcule H° para la hidrogenación del etileno: £ CH3CH3(g) H2CPCH2(g) H2(g) ± b) Si el calor de combustión del acetileno es 1 300 kJ/mol, ¿cuál es el valor de H° para su hidrogenación hasta etileno? ¿Hasta etano? c) ¿Cuál es el valor de H° para la reacción hipotética £ CH3CH3(g) HCPCH(g) 2H2CPCH2(g) ± 2.36 Se ha visto en este capítulo que, entre los alcanos isoméricos, el isómero no ramificado es el menos estable y tiene el punto de ebullición más alto; el isómero más ramificado es el más estable y tiene el punto de ebullición más bajo. ¿Esto significa que un alcano hierve en un punto más bajo que otro porque es más estable? Explique. www.FreeLibros.com Problemas 2.37 La gasolina de alto octanaje generalmente contiene una mayor proporción de alcanos ramificados en relación con los no ramificados. ¿Los alcanos ramificados son mejores combustibles porque emiten más energía en la combustión? Explique. 2.38 La reacción mostrada es importante en la preparación industrial del diclorodimetilsilano para su conversión final en polímeros de silicona. £ (CH3)2SiCl2 2CH3Cl Si ± a) ¿El carbono se oxida, se reduce o no experimenta cambio en esta reacción? b) Con base en el modelo molecular del (CH3)2SiCl2, deduzca la hibridación del silicio en este compuesto. ¿Cuál es el número cuántico principal n de los orbitales s y p del silicio que están hibridados? 2.39 Los alcanos estallan en llamas de manera espontánea en presencia del flúor elemental. La reacción que tiene lugar entre el pentano y F2 forma CF4 y HF como los únicos productos. a) Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. b) ¿El carbono se oxida, se reduce o no experimenta cambio en el estado de oxidación en esta reacción? 2.40 En la siguiente reacción, qué átomos experimentan cambios en su estado de oxidación. ¿Cuál átomo se oxida? ¿Cuál se reduce? 2CH3CH2OH 2Na ± £ 2CH3CH2ONa H2 2.41 El compuesto A experimenta las siguientes reacciones: O X CH3COC(CH3)3 O X CH3CC(CH3)3 CH3CH2C(CH3)3 Compuesto A CH3CHC(CH3)3 W OH a) ¿Cuál(es) de las reacciones mostradas requiere(n) un agente oxidante? b) ¿Cuál(es) de las reacciones mostradas requiere(n) un agente reductor? 2.42 Cada una de las siguientes reacciones se encontrará en algún punto en este texto. Clasifique cada una atendiendo si el sustrato orgánico se oxida o se reduce en el proceso. £ CH3CHœCH2 2NaNH2 a) CH3CPCH 2Na 2NH3 ± b) 3 冢 OH 冣 Cr2O72 8H 3 冢 O 冣 2Cr3 7H2O c) HOCH2CH2OH HIO4 ± £ 2H2CœO HIO3 H2O d) ±NO2 2Fe 7H ±NH3 2Fe3 2H2O www.FreeLibros.com 103 104 CAPÍTULO DOS Estructura de hidrocarburos. Alcanos 2.43 De los traslapes entre un orbital s y uno p, como se muestran en la ilustración, uno es enlace, uno es antienlace y el tercero no es enlace (ni enlace ni antienlace). ¿Cuál traslape de orbitales corresponde a cuál interacción? ¿Por qué? ¿El traslape de dos orbitales p en la forma mostrada corresponde a un enlace o a un enlace ? Explique. 2.44 www.FreeLibros.com www.FreeLibros.com Conformaciones de alcanos y cicloalcanos Esbozo del capítulo 3.1 ANÁLISIS CONFORMACIONAL DEL ETANO . . . . 108 3.2 ANÁLISIS CONFORMACIONAL DEL BUTANO. . . . . 111 ■ Mecánica molecular aplicada a los alcanos y los cicloalcanos . . . . 113 3.3 CONFORMACIONES DE ALCANOS SUPERIORES . . . . 114 3.4 LA FORMA DE LOS CICLOALCANOS: ¿PLANA O NO PLANA? . . . . 114 3.5 ANILLOS PEQUEÑOS: CICLOPROPANO Y CICLOBUTANO . . . . 116 3.6 CICLOPENTANO . . . . 117 3.7 CONFORMACIONES DEL CICLOHEXANO. . . . . 117 3.8 ENLACES AXIALES Y ECUATORIALES EN EL CICLOHEXANO . . . . 118 3.9 INVERSIÓN DE LA CONFORMACIÓN EN EL CICLOHEXANO (MOVILIDAD DEL ANILLO) . . . . 120 3.10 ANÁLISIS CONFORMACIONAL DE LOS CICLOHEXANOS MONOSUSTITUIDOS . . . . 121 3.11 CICLOHEXANOS DISUSTITUIDOS: ESTEREOISÓMEROS . . . . 124 ■ 3.12 106 Entalpía, energía libre y constante de equilibrio . . . . 125 ANÁLISIS CONFORMACIONAL DE LOS CICLOHEXANOS DISUSTITUIDOS . . . . 127 www.FreeLibros.com CAPÍTULO 3.13 ANILLOS MEDIANOS Y GRANDES . . . . 130 3.14 SISTEMAS DE ANILLOS POLICÍCLICOS . . . . 130 3.15 COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS . . . . 134 3.16 RESUMEN . . . . 135 PROBLEMAS . . . . 138 E l peróxido de hidrógeno se forma en las células de plantas y animales, pero es tóxico para ellos. En consecuencia, los sistemas vivos han desarrollado mecanismos para deshacerse del peróxido de hidrógeno, por lo general, por reducción hasta agua, catalizada por enzimas. Para comprender cómo suceden las reacciones, sean reacciones en sistemas vivos o reacciones en probetas, es necesario, primero, un conocimiento a fondo de la estructura de los reactivos, los productos y los catalizadores. Incluso una molécula simple como la del peróxido de hidrógeno (¡cuatro átomos!) puede ser más complicada de lo que se piensa, desde el punto de vista estructural. Suponga que se desea escribir la fórmula estructural del H2O2 con suficiente detalle para mostrar las posiciones de los átomos en relación unos con otros. Se podrían escribir dos geometrías planas diferentes, A y B, que difieren por una rotación de 180° en torno al enlace OOO. También se podría escribir un número infinito de estructuras no planas, de las cuales C sólo es un ejemplo, que difieren entre sí por incrementos diminutos de rotación en torno al enlace OOO. Las estructuras A, B y C representan conformaciones diferentes del peróxido de hidrógeno. Las conformaciones son ordenamientos espaciales diferentes de una molécula que se generan por rotación en torno a enlaces sencillos. Aunque no se puede saber con sólo ver estas estructuras, ahora, por estudios experimentales, se sabe que C es la conformación más estable. A B www.FreeLibros.com C 107 108 CAPÍTULO TRES Conformaciones de alcanos y cicloalcanos En este capítulo se examinarán las conformaciones de varios alcanos y cicloalcanos, enfocando la atención, principalmente, en tres de ellos: etano, butano y ciclohexano. Incluso un estudio detallado de estos tres compuestos significa un largo camino hacia la comprensión de las principales ideas del análisis conformacional. El análisis conformacional es el estudio de la forma en que los factores conformacionales afectan la estructura de una molécula y sus propiedades físicas, químicas y biológicas. 3.1 ANÁLISIS CONFORMACIONAL DEL ETANO Las diferentes conformaciones del mismo compuesto en ocasiones se llaman rotámeros. Las proyecciones de Newman fueron diseñadas por el profesor Melvin S. Newman, de la Universidad Estatal de Ohio. FIGURA 3.1 Las conformaciones escalonada y eclipsada del etano se muestran con modelos de esferas y barras (izquierda) y con modelos espaciales (derecha). El etano es el hidrocarburo más simple que puede tener conformaciones distintas. Dos de ellas, la conformación escalonada y la conformación eclipsada, merecen mención especial y se ilustran con modelos moleculares en la figura 3.1. En la conformación escalonada, cada enlace COH de un carbono biseca un ángulo HOCOH del otro carbono. En la conformación eclipsada, cada enlace COH de un carbono está alineado con un enlace COH del otro carbono. Las conformaciones escalonada y eclipsada se interconvierten por rotación en torno al enlace COC, y lo hacen con mucha rapidez. Más adelante, en esta sección, se verá qué tan rápido. Entre las diversas formas en que se representan las formas escalonada y eclipsada son útiles en especial las representaciones de cuñas y líneas, de caballete y la proyección de Newman. Éstas se muestran para la conformación escalonada del etano en la figura 3.2 y para la conformación eclipsada en la figura 3.3. Ya se usaron representaciones de cuñas y líneas en capítulos anteriores, por lo que las figuras 3.2a y 3.3a ya resultan familiares. Una representación de caballete (figuras 3.2b y 3.3b) muestra la conformación de una molécula sin tener que recurrir a diferentes estilos de enlaces. En una proyección de Newman (figuras 3.2c y 3.3c), se mira de frente el enlace COC, el carbono frontal se representa con un punto y el carbono posterior con un círculo. Cada carbono tiene otros tres enlaces que se colocan en forma simétrica alrededor de él. Conformación escalonada del etano Conformación eclipsada del etano www.FreeLibros.com 3.1 Análisis conformacional del etano H H H H ≥ H H H H ≥ ≥ ≥ H H H H a) Cuñas y líneas a) Cuñas y líneas H H H H H H HH H H b) Caballete HH H H H b) Caballete H H H H HH H H H c) Proyección de Newman c) Proyección de Newman FIGURA 3.2 Algunas representaciones comunes de la conformación escalonada del etano. FIGURA 3.3 Algunas representaciones comunes de la conformación eclipsada del etano. La característica estructural que ilustran las figuras 3.2 y 3.3 es la relación espacial entre enlaces de carbonos adyacentes. Cada unidad HOCOCOH en el etano se caracteriza por un ángulo de torsión o ángulo diedro, que es el ángulo entre el plano de HOCOC y el plano de COCOH. El ángulo de torsión se observa con facilidad en una proyección de Newman del etano como el ángulo entre los enlaces COH de carbonos adyacentes. 0° HH H 60° H H 180° H Ángulo de torsión 0° Ángulo de torsión 60° Ángulo de torsión 180° Eclipsada Oblicua Anti Los enlaces eclipsados se caracterizan por un ángulo de torsión de 0°. Cuando el ángulo de torsión es aproximadamente de 60°, se dice que la relación espacial es oblicua; y cuando es de 180° se dice que es anti. Las conformaciones escalonadas sólo tienen relaciones oblicua o anti entre enlaces de átomos adyacentes. De las dos conformaciones del etano, la escalonada es 12 kJ/mol (2.9 kcal/mol) más estable que la eclipsada. La conformación escalonada es la más estable; la eclipsada es la menos estable. Se ha explicado en dos formas principales la diferencia en estabilidad entre las dos www.FreeLibros.com 109 Conformaciones de alcanos y cicloalcanos 3 12 2 8 kcal/ 1 kJ/m 4 0 0 0 60 120 180 240 300 Energía potencial, kJ/mol FIGURA 3.4 Diagrama de energía potencial para la rotación en torno al enlace carbono-carbono en el etano. Dos de los hidrógenos se muestran en rojo y cuatro en verde para indicar con más claridad la rotación del enlace. (Vea sección a color, p. C-4.) CAPÍTULO TRES Energía potencial, kcal/mol 110 360 Ángulo de torsión, Estérico se deriva de la palabra griega stereos: “sólido”, y se refiere a los aspectos tridimensionales o espaciales de la química. conformaciones. Una explicación sostiene que las repulsiones entre los enlaces de átomos adyacentes desestabilizan la conformación eclipsada. La otra sugiere que una mejor deslocalización electrónica estabiliza la conformación escalonada. Actualmente se cree que la última de estas dos explicaciones es la correcta. Se dice que las conformaciones en que los ángulos de torsión entre enlaces adyacentes son distintos a 60° tienen tensión torsional. Los enlaces eclipsados producen la mayor tensión torsional; los enlaces escalonados ninguna. Debido a que tres pares de enlaces eclipsados son responsables de 12 kJ/mol (2.9 kcal/mol) de la tensión torsional en el etano, es razonable asignar un “costo de energía” de 4 kJ/mol (1 kcal/mol) a cada par. En este capítulo se estudiarán causas adicionales de tensión en las moléculas, las cuales, junto con la tensión torsional, comprenden la tensión estérica. En principio, el etano tiene un número infinito de conformaciones que difieren sólo por incrementos diminutos en sus ángulos de torsión. La conformación escalonada no sólo es más estable que la eclipsada, además, es la más estable de todas las conformaciones; la eclipsada es la menos estable. La figura 3.4 muestra cómo cambia la energía potencial del etano en una rotación de 360° en torno al enlace carbono-carbono. Tres conformaciones eclipsadas equivalentes y tres conformaciones escalonadas equivalentes ocurren durante la rotación de 360°; las conformaciones eclipsadas aparecen en los puntos más altos en la curva (máxima energía potencial), las escalonadas en los más bajos (mínima energía potencial). En cualquier instante, casi todas las moléculas están en conformaciones escalonadas; casi ninguna está en conformaciones eclipsadas. PROBLEMA 3.1 Encontrar en la figura 3.4 las conformaciones en que los círculos rojos están a) oblicuos y b) anti. Diagramas como los de la figura 3.4 ayudan a entender cómo cambia la energía potencial de un sistema durante un proceso. El proceso puede ser uno simple, como el que se describe aquí: rotación en torno a un enlace carbono-carbono. O podría ser más complicado; una reacción química, por ejemplo. Se verán a lo largo del texto aplicaciones de los diagramas de energía potencial en una variedad de procesos. Enfoquemos la atención en una parte de la figura 3.4. La región que se encuentra entre el ángulo de torsión de 60° y el de 180° sigue la trayectoria de la conversión de una conformación escalonada de etano a la siguiente. Ambas conformaciones escalonadas son equivalentes e iguales en energía, pero para que una conformación escalonada llegue a la siguiente, prime- www.FreeLibros.com 3.2 Análisis conformacional del butano Fracción de moléculas que tienen una energía particular Temperatura baja (T1) Temperatura alta (T2) 111 FIGURA 3.5 Distribución de energías. El número de moléculas con energía mayor que Eact a la temperatura T1 se muestra como el área más oscura. A temperatura más alta T2, la curva es más plana, y más moléculas tienen energía mayor que Eact. Eact Energía ro debe pasar por una conformación eclipsada y necesita ganar 12 kJ/mol (2.9 kcal/mol) de energía para alcanzarlo. Esta cantidad de energía es la energía de activación (Eact) para el proceso. Las moléculas deben ganar energía a fin de experimentar una reacción química o, como en este caso, experimentar rotación en torno a un enlace carbono-carbono. La energía cinética (térmica) es absorbida por una molécula de las colisiones con otras moléculas y es transformada en energía potencial. Cuando la energía potencial excede la Eact, el arreglo inestable de átomos que existe en ese instante puede relajarse en una estructura más estable, liberando su exceso de energía potencial en colisiones con otras moléculas o con las paredes del recipiente. El punto de energía potencial máxima encontrado por los reactivos conforme avanzan a productos, se llama estado de transición. La conformación eclipsada es el estado de transición para la conversión de una conformación escalonada del etano a otra. La rotación en torno a enlaces carbono-carbono es uno de los procesos más rápidos en química. Una de las formas en que puede describirse la velocidad de un proceso es considerando su vida media, que es el tiempo que tarda en reaccionar la mitad de las moléculas. Le toma menos de 106 s a la mitad de las moléculas en una muestra de etano pasar de una conformación escalonada a otra a 25°C. Como en todos los procesos químicos, la velocidad de rotación en torno al enlace carbono-carbono aumenta con la temperatura. La razón de esto es evidente en la figura 3.5, donde puede verse que la mayoría de las moléculas en una muestra tiene energías que se agrupan alrededor de algún valor promedio; algunas tienen menos energía, y muy pocas tienen más. Sin embargo, sólo las moléculas con una energía potencial mayor que Eact pueden pasar por el estado de transición y continuar. El número de estas moléculas está representado por las áreas sombreadas bajo la curva en la figura 3.5. La curva de distribución de energía se aplana a temperaturas más altas, y una mayor proporción de moléculas tiene energías en que exceden la Eact a T2 (más alta) que a T1 (más baja). El efecto de la temperatura es bastante pronunciado; un incremento de sólo 10°C produce un aumento del doble o triple en la velocidad de un proceso químico típico. 3.2 ANÁLISIS CONFORMACIONAL DEL BUTANO El siguiente alcano que se examinará es el butano. En particular, se consideran las conformaciones relacionadas con la rotación en torno al enlace entre los dos carbonos centrales (CH3CH2OCH2CH3). A diferencia del etano, en el que las conformaciones escalonadas son equivalentes, en el butano se observan dos conformaciones escalonadas diferentes, que se muestran en la figura 3.6. Los grupos metilo son oblicuos entre sí en una, y anti en la otra. Ambas conformaciones son escalonadas, así que están libres de tensión torsional, pero dos de los hidrógenos del metilo de la conformación oblicua se encuentran a una distancia de 210 pm entre sí. Esta distancia es menor que la suma de sus radios de van der Waals (240 pm) y hay una fuerza de repulsión entre ellos. La desestabilización de una molécula que resulta cuando dos de sus átomos están demasiado cercanos uno del otro se llama tensión de van der Waals, o impedimento estérico, y contribuye a la tensión estérica total. En el caso del butano, la tensión www.FreeLibros.com En ocasiones se hace referencia a la estructura que existe en el estado de transición como estructura de transición o complejo activado. 112 Conformaciones de alcanos y cicloalcanos CAPÍTULO TRES FIGURA 3.6 Las conformaciones oblicua y anti del butano mostradas con modelos de esferas y barras (izquierda) y con proyecciones de Newman (derecha). La conformación oblicua es menos estable que la anti debido a la tensión de van der Waals entre los grupos metilo. CH3 Conformación oblicua H CH3 H H H CH3 H Conformación anti H H H CH3 de van der Waals hace a la conformación oblicua aproximadamente 3.3 kJ/mol (0.8 kcal/mol) menos estable que la anti. La figura 3.7 ilustra las relaciones de energía potencial entre las diversas conformaciones del butano. Las conformaciones escalonadas son más estables que las eclipsadas. En cualquier instante, casi todas las moléculas existen en conformaciones escalonadas, y están presentes más en la conformación anti que en la oblicua. El punto de energía potencial máxima se encuentra unos 25 kJ/mol (6.1 kcal/mol) sobre la conformación anti. La tensión total en esta estructura se divide aproximadamente por igual entre la tensión torsional asociada con tres pares de enla- 6 25 5 20 4 15 3 10 14 kJ/mol 2 5 1 0 0 0 60 120 180 240 Ángulo de torsión, www.FreeLibros.com 300 360 Energía potencial, kJ/mol Energía potencial, kcal/mol FIGURA 3.7 Diagrama de energía potencial para la rotación en torno al enlace central carbono-carbono en el butano. 3.2 Análisis conformacional del butano 113 ces eclipsados (12 kJ/mol; 2.9 kcal/mol) y la tensión de van der Waals entre los grupos metilo eclipsados. PROBLEMA 3.2 Esboce un diagrama de energía potencial para la rotación en torno a un enlace carbono-carbono en el propano. Identifique cada máximo y mínimo de energía potencial con una fórmula estructural que muestre la conformación del propano en ese punto. ¿El diagrama se parece más al del etano o al del butano? ¿Puede esperar que la energía de activación para la rotación del enlace en el propano sea mayor o menor que la del etano?, ¿que la del butano? Mecánica molecular aplicada a los alcanos y los cicloalcanos D e las numerosas aplicaciones de la tecnología de cómputo en la química, una que ha sido recibida con entusiasmo por los químicos orgánicos examina la estructura molecular desde una perspectiva similar a la de manipular modelos moleculares, pero con una dimensión cuantitativa adicional. La mecánica molecular es un método computacional que permite evaluar la estabilidad de una molécula al comparar características seleccionadas de su estructura con las de estándares ideales “sin tensión”. La mecánica molecular no intenta explicar por qué el radio de van der Waals del hidrógeno es 120 pm, por qué los ángulos de enlace en el metano son 109.5°, por qué la distancia del enlace COC en el etano es 153 pm o por qué la conformación escalonada del etano es 12 kJ/mol más estable que la eclipsada, pero en cambio usa éstas y otras observaciones experimentales como puntos de referencia para comparar las características correspondientes de otras sustancias. Si se supone que hay ciertos valores “ideales” para los ángulos de enlace, las distancias de enlace, etc., resulta que las desviaciones de estos valores ideales desestabilizarán una estructura particular e incrementarán su energía potencial. Este incremento en la energía potencial se conoce como energía de tensión de la estructura. Otros términos para este incremento incluyen energía estérica y tensión estérica. Desde el punto de vista aritmético, la energía de tensión total (Es) de un alcano o cicloalcano puede considerarse como Es Edistorsión del enlace Eángulo de flexión Etorsional Evan der Waals donde Edistorsión del enlace es la tensión que resulta cuando las distancias de los enlaces COC y COH están distorsionadas de sus valores ideales de 153 pm y 111 pm, respectivamente. Eángulo de flexión es la tensión que resulta de la expansión o contracción de ángulos de enlace respecto de los valores normales de 109.5° para el carbono con hibridación sp3. Etorsional es la tensión que resulta de la desviación de los ángulos de torsión de su relación escalonada estable. Evan der Waals es la tensión que resulta de “interacciones no enlazadas”. Las interacciones no enlazadas son las fuerzas entre átomos que no están unidos entre sí; pueden ser de atracción o de repulsión. Con frecuencia sucede que la forma de una molécula puede causar que dos átomos estén cerca en el espacio aun cuando estén separados entre sí por muchos enlaces. Las interacciones dipolo inducido-dipolo inducido hacen que las fuerzas de van der Waals en los alcanos sean débilmente atractivas en la mayoría de las distancias, pero cuando dos átomos están más cerca entre sí que la suma de sus radios de van der Waals, las fuerzas de repulsión núcleo-núcleo y electrón-electrón entre las moléculas dominan el término Evan der Waals. La desestabilización resultante se llama tensión de van der Waals. En su nivel más básico, separar la tensión total de una estructura en sus componentes es un ejercicio cualitativo. Por ejemplo, un modelo trazado en computadora de la conformación eclipsada del butano usando ángulos de enlace y distancias de enlace ideales (figura 3.8) revela que dos pares de hidrógenos están separados por una distancia de sólo 175 pm, un valor considerablemente menor que la suma de sus radios de van der Waals (2 120 pm 240 pm). Por tanto, esta conformación está desestabilizada no sólo por la tensión torsional asociada con sus enlaces eclipsados, sino también por tensión de van der Waals. En niveles superiores, la mecánica molecular se aplica en forma cuantitativa en cálculos de energía de tensión. Cada componente de tensión se describe por separado por una expresión matemática desarrollada y refinada de modo que dé soluciones que correspondan a observaciones experimentales para moléculas de referencia. Estas expresiones derivadas y probadas en forma empírica se usan luego para calcular la estructura más estable de una sustancia. Las diversas características estructurales son interdependientes; la tensión de van der Waals, por ejemplo, podría disminuirse a expensas de introducir algo de tensión angular, tensión torsional, o ambas. El programa de computadora busca la combinación de ángulos de enlace, distancias, ángulos de torsión e interacciones no enlazadas que dan a la molécula la menor tensión total. Este procedimiento se llama minimización de energía de tensión y se basa en la noción de sentido común de que la estructura más estable es la que tiene la menor tensión. El primer programa de mecánica molecular usado en forma amplia fue desarrollado por el profesor N. L. Allinger de la Uni- www.FreeLibros.com (continúa) 114 CAPÍTULO TRES Conformaciones de alcanos y cicloalcanos (continuación) FIGURA 3.8 Modelos de esferas y barras, y espacial de la conformación metilo-metilo eclipsada del butano. versidad de Georgia, y era conocido en sus diversas versiones como MM2, MM3, etc. Se han perfeccionado al grado que muchas características estructurales pueden calcularse con más facilidad y más precisión de lo que pueden medirse de manera experimental. En otro tiempo se requerían minicomputadoras y estaciones de trabajo, ahora se dispone de muchos programas de mecáni- ca molecular para computadoras personales. La información que pueden proporcionar los cálculos de energía de tensión es tan útil que la mecánica molecular ya no se considera como una novedad, sino más bien como una herramienta más para ser usada por el químico orgánico profesional. Se les han unido programas que calculan las energías de las conformaciones por métodos de orbitales moleculares. 3.3 CONFORMACIONES DE ALCANOS SUPERIORES Los alcanos superiores que tienen cadenas de carbono no ramificadas son, como el butano, más estables en sus conformaciones todo anti. La diferencia de energía entre las conformaciones oblicua y anti es similar a la del butano, y cantidades considerables de la conformación oblicua están presentes en alcanos líquidos a 25°C. Al describir las conformaciones de alcanos superiores, con frecuencia es más útil observarlas de perfil que por el extremo, como en la proyección de Newman. Vistas desde esta perspectiva, las conformaciones más estables del pentano y el hexano tienen su “esqueleto” de carbonos ordenados en zigzag, como se muestra en la figura 3.9. Todos los enlaces están escalonados y las cadenas se caracterizan por arreglos anti de las unidades COCOCOC. 3.4 LA FORMA DE LOS CICLOALCANOS: ¿PLANA O NO PLANA? Durante el siglo XIX se creía en forma extensa, de manera incorrecta como se verá pronto, que los anillos de los cicloalcanos eran planos. Uno de los principales defensores de esta opinión fue el químico alemán Adolf von Baeyer, quien señaló que los compuestos que contienen ani- FIGURA 3.9 Modelos de esferas y barras del pentano y el hexano en sus conformaciones todo anti (zigzag). Pentano www.FreeLibros.com Hexano 3.4 La forma de los cicloalcanos: ¿plana o no plana? llos diferentes a los basados en el ciclopentano y el ciclohexano rara vez se encuentran en la naturaleza y son difíciles de sintetizar. Baeyer vinculó ambas observaciones con la estabilidad de los cicloalcanos, y sugirió que se relacionaba con la cercanía de los ángulos de los anillos planos con el valor tetraédrico de 109.5°. Por ejemplo, el ángulo de enlace de 60° del ciclopropano y los ángulos de enlace de 90° de un anillo plano de ciclobutano son mucho más pequeños que el ángulo tetraédrico de 109.5°. Baeyer sugirió que los anillos de tres y cuatro miembros sufrían lo que ahora se conoce como tensión angular. La tensión angular es aquella que tiene una molécula debido a que uno o más de sus ángulos de enlace se desvían del valor ideal; en el caso de los alcanos, el valor ideal es 109.5°. De acuerdo con Baeyer, el ciclopentano debería ser el más estable de todos los cicloalcanos porque los ángulos del anillo de un pentágono plano, 108°, están más cerca del ángulo tetraédrico que los de cualquier otro cicloalcano. Una predicción de la teoría de las tensiones de Baeyer es que los cicloalcanos mayores que el ciclopentano deberían tener cada vez más tensión y ser en forma correspondiente menos estables. Los ángulos de un hexágono regular son 120°, y los ángulos de polígonos más grandes se desvían cada vez más del ángulo tetraédrico ideal. Algunas de las inconsistencias en la teoría de las tensiones de Baeyer se hacen evidentes cuando se usan los calores de combustión (tabla 3.1) para demostrar las energías relativas de los cicloalcanos. La columna más importante en la tabla es el calor de combustión por grupo metileno (CH2). Debido a que todos los cicloalcanos tienen fórmulas moleculares del tipo CnH2n, dividir el calor de combustión entre n permite la comparación directa del tamaño del anillo y la energía potencial. El ciclopropano tiene el calor de combustión más alto por grupo metileno, lo cual es consistente con la idea de que su energía potencial es elevada por la tensión angular. El ciclobutano tiene menor tensión angular en cada uno de sus átomos de carbono y un calor de combustión inferior por grupo metileno. El ciclopentano, como se esperaba, tiene un valor aun menor. Observe, sin embargo, que contrario a la predicción de la teoría de las tensiones de Baeyer, el ciclohexano tiene un calor de combustión menor por grupo metileno que el ciclopentano. Si la tensión angular fuera mayor en el ciclohexano que en el ciclopentano, se habría observado lo opuesto. Además, los calores de combustión por grupo metileno de anillos muy grandes son todos más o menos iguales al del ciclohexano. En lugar de elevarse debido a un incremento en la tensión angular en anillos grandes, el calor de combustión por grupo metileno permanece constante a aproximadamente 653 kJ/mol (156 kcal/mol), el valor citado en la sección 2.18 como la diferencia entre miembros sucesivos de la serie homóloga de los alcanos. Se concluye, por con- TABLA 3.1 Cicloalcano Ciclopropano Ciclobutano Ciclopentano Ciclohexano Cicloheptano Ciclooctano Ciclononano Ciclodecano Cicloundecano Ciclododecano Ciclotetradecano Ciclohexadecano Calores de combustión (©H °) de los cicloalcanos Número de grupos CH2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 14 16 Calor de combustión kJ/mol 2 2 3 3 4 5 5 6 7 7 9 10 091 721 291 920 599 267 933 587 237 845 139 466 Calor de combustión por grupo CH2 (kcal/mol) kJ/mol (kcal/mol) (499.8) (650.3) (786.6) (936.8) (1 099.2) (1 258.8) (1 418.0) (1 574.3) (1 729.8) (1 875.1) (2 184.2) (2 501.4) 697 681 658 653 657 658 659 659 658 654 653 654 (166.6) (162.7) (157.3) (156.0) (157.0) (157.3) (157.5) (157.5) (157.3) (156.3) (156.0) (156.3) www.FreeLibros.com 115 Mejor conocido ahora por su teoría incorrecta de que los cicloalcanos eran planos, Baeyer también logró avances notables en la química de los colorantes orgánicos, como el índigo, y se le otorgó el premio Nobel de Química en 1905 por su trabajo en esa área. 116 Conformaciones de alcanos y cicloalcanos CAPÍTULO TRES siguiente, que los ángulos de enlace de los cicloalcanos grandes no son muy diferentes de los ángulos de enlace de los alcanos en sí. La predicción de la teoría de las tensiones de Baeyer de que la tensión angular aumenta en forma constante con el tamaño del anillo ha sido objetada por los datos experimentales. La teoría de las tensiones de Baeyer es útil en la identificación de la tensión angular como un efecto desestabilizador; no obstante, su defecto fundamental es suponer que los anillos de los cicloalcanos son planos. Con la excepción del ciclopropano, los cicloalcanos no son planos. Las secciones 3.5-3.13 describen las formas de los cicloalcanos. Se comenzará con el ciclopropano. 3.5 ANILLOS PEQUEÑOS: CICLOPROPANO Y CICLOBUTANO Conforme a la descripción del “enlace curvo” de la figura 3.10, la distancia del enlace carbonocarbono en el ciclopropano (151 pm) es ligeramente más corta que la del etano (153 pm) y el ciclohexano (154 pm). Los valores calculados con modelos moleculares reproducen estos valores experimentales. El análisis conformacional es mucho más simple en el ciclopropano que en cualquier otro cicloalcano. Los tres átomos de carbono del ciclopropano forman, por necesidad geométrica, un plano, y la rotación alrededor de sus enlaces carbono-carbono es imposible. Se vio en la sección 3.4, cómo la tensión angular en el ciclopropano conduce a un calor de combustión anormalmente grande. Ahora se estudiará el ciclopropano con más detalle para ver cómo el modelo de enlace de hibridación orbital puede adaptarse a moléculas de geometría inusual. Los fuertes enlaces sp3-sp3 no son posibles para el ciclopropano, debido a que los ángulos de enlace de 60° del anillo no permiten que los orbitales queden alineados en forma apropiada para un traslape efectivo (figura 3.10). El traslape menos efectivo que ocurre conduce a lo que los químicos conocen como enlaces “curvos”. La densidad electrónica en los enlaces carbono-carbono de ciclopropano no se encuentra a lo largo del eje internuclear sino que se distribuye a lo largo de un arco entre los dos átomos de carbono. Los enlaces del anillo del ciclopropano son más débiles que otros enlaces carbono-carbono. Además de la tensión angular, el ciclopropano está desestabilizado por la tensión torsional. Cada enlace COH del ciclopropano es eclipsado con otros dos. Todos los pares de enlaces adyacentes están eclipsados El ciclobutano tiene menos tensión angular que el ciclopropano y puede reducir la tensión torsional de la geometría plana adoptando la conformación “plegada” no plana mostrada en la figura 3.11. PROBLEMA 3.3 Los calores de combustión del etilciclopropano y el metilciclobutano se han medido como 3 352 y 3 384 kJ/mol (801.2 y 808.8 kcal/mol). Asigne el calor de combustión correcto a cada isómero. FIGURA 3.10 “Enlaces curvos” en el ciclopropano. a) Los orbitales implicados en la formación del enlace carbono-carbono se traslapan en una región que está desplazada del eje internuclear. b) Las tres áreas de mayor potencial electrostático negativo (rojo) corresponden a las predichas por la descripción del enlace curvo. (Vea sección a color, p. C-5.) H H C H C C H H H a) www.FreeLibros.com b) 3.7 Conformaciones del ciclohexano 117 FIGURA 3.11 Conformación no plana (“plegada”) del ciclobutano. La conformación no plana evita el eclipsamiento de enlaces en carbonos adyacentes que caracterizan a la conformación plana. 3.6 CICLOPENTANO La tensión angular en la conformación plana del ciclopentano es relativamente pequeña porque los ángulos de 108° en un pentágono regular no son muy diferentes de los ángulos de enlace normales de 109.5° del carbono con hibridación sp3. La tensión torsional, sin embargo, es considerable, debido a que cinco enlaces están eclipsados en la cara superior del anillo, y otro conjunto de cinco están eclipsados en la cara inferior (figura 3.12a). Algo de esta tensión torsional, pero no toda, es liberada en conformaciones no planas. Dos conformaciones no planas del ciclopentano, la de sobre (figura 3.12b) y la de semisilla (figura 3.12c) tienen energía similar. En la conformación de sobre, cuatro de los átomos de carbono están en el mismo plano. El quinto carbono está fuera del plano de los otros cuatro. Hay tres carbonos en el mismo plano en la conformación de semisilla, con un átomo de carbono desplazado por encima del plano y otro debajo de él. Tanto en la conformación de sobre como en la de semisilla, los carbonos en el plano y fuera del plano intercambian las posiciones con rapidez. El equilibrio entre las conformaciones de ciclopentano es muy rápido y ocurre a velocidades similares a las de rotación en torno al enlace carbono-carbono del etano. Los enlaces COH vecinos están eclipsados en cualquier cicloalcano plano. Por tanto, todas las conformaciones planas están desestabilizadas por la tensión torsional. 3.7 CONFORMACIONES DEL CICLOHEXANO La evidencia experimental que indicaba que los anillos de seis miembros no son planos comenzó a acumularse en la década de 1920. Con el tiempo, Odd Hassel, de la Universidad de Oslo estableció que la conformación más estable del ciclohexano tiene la forma que se muestra en la figura 3.13. Ésta se llama conformación de silla. Con ángulos de enlace COCOC de 111°, la conformación de silla está casi libre de tensión angular. Todos sus enlaces están escalonados, lo que la hace también libre de tensión torsional. El arreglo escalonado de enlaces en la conformación de silla del ciclohexano es evidente en una proyección estilo Newman. H H CH2 H H H H CH2 H Hassel compartió el premio Nobel de Química en 1969 con sir Derek Barton del Colegio Imperial (Londres). Barton demostró cómo los resultados estructurales de Hassel podían extenderse a un análisis de los efectos conformacionales en la reactividad química. Arreglo escalonado de enlaces en la conformación de silla del ciclohexano H FIGURA 3.12 Las conformaciones a) plana, b) de sobre y c) de semisilla del ciclopentano. a) Plana b) Sobre c) Semisilla www.FreeLibros.com 118 CAPÍTULO TRES Conformaciones de alcanos y cicloalcanos FIGURA 3.13 a) Modelo de esferas y barras, y b) modelo espacial de la conformación de silla del ciclohexano. a) Las fuentes de tensión en la conformación de bote se exponen con detalle en el ejemplar de marzo de 2000 del Journal of Chemical Education, p. 332. b) Una segunda conformación no plana, pero mucho menos estable, llamada de bote se muestra en la figura 3.14. Como la de silla, la conformación en bote tiene ángulos de enlace que son aproximadamente tetraédricos y está relativamente libre de tensión angular. Sin embargo, está desestabilizada por la tensión torsional asociada con los enlaces eclipsados de cuatro de sus carbonos. La cercanía de los dos hidrógenos en “asta de bandera”, que se muestran en la figura 3.14, contribuye también con una pequeña cantidad de tensión de van der Waals. Ambas fuentes de tensión son reducidas por rotación en torno al enlace carbono-carbono para lograr la conformación ligeramente más estable de bote torcido, o bote sesgado (figura 3.15). Las diversas conformaciones del ciclohexano están en equilibrio rápido entre sí, pero en cualquier momento casi todas las moléculas existen en la conformación de silla. Menos de cinco moléculas por 100 000 están presentes en la conformación en bote torcido a 25°C. Por tanto, la siguiente exposición del análisis conformacional del ciclohexano se centra en forma exclusiva en la conformación de silla. 3.8 ENLACES AXIALES Y ECUATORIALES EN EL CICLOHEXANO Uno de los hallazgos más importantes que provino de los estudios conformacionales del ciclohexano es que sus 12 átomos de hidrógeno pueden dividirse en dos grupos, como se muestra en la figura 3.16. Seis de los hidrógenos, llamados hidrógenos axiales, tienen sus enlaces paralelos a un eje vertical que pasa por el centro del anillo. Estos enlaces axiales se dirigen en forma alternada hacia arriba y hacia abajo en carbonos adyacentes. El segundo conjunto de seis hidrógenos, llamados hidrógenos ecuatoriales, se localizan aproximadamente hacia el ecuador de la molécula. Observe que los cuatro enlaces para cada carbono están ordenados en forma tetraédrica, consistente con una hibridación sp3 del carbono. Las características conformacionales de los anillos de seis miembros son fundamentales para la química orgánica, así que es esencial tener una comprensión clara de las propiedades FIGURA 3.14 a) Modelo de esferas y barras, y b) modelo espacial de la conformación de bote del ciclohexano. La tensión torsional de los enlaces eclipsados y la tensión de van der Waals que implica a los hidrógenos en “asta de bandera” (señalados) hacen que el bote sea menos estable que la silla. H H H H a) www.FreeLibros.com b) Enlaces axiales y ecuatoriales en el ciclohexano 3.8 119 FIGURA 3.15 Conformaciones a) de bote y b) de bote sesgado del ciclohexano. Parte de la tensión torsional en el bote es liberada por la rotación en torno a los enlaces COC al pasar al bote sesgado. Este movimiento también provoca que los hidrógenos en asta de bandera se alejen entre sí, reduciendo la tensión de van der Waals entre ellos. a) b) direccionales de los enlaces axiales y ecuatoriales y poder representarlas con precisión. La figura 3.17 ofrece una guía para el dibujo de los anillos del ciclohexano en forma de silla. No es accidental que las secciones de los dibujos del ciclohexano en forma de silla se parezcan a las proyecciones en caballete de las conformaciones escalonadas de los alcanos. Las mismas relaciones espaciales vistas en los alcanos se conservan en los sustituyentes de un anillo de seis miembros. En la estructura A A X Y (Los carbonos sustituidos tienen el arreglo espacial que se muestra) B X Y B los sustituyentes A y B son anti entre sí, y las otras relaciones, A y Y; X y Y; lo mismo que X y B, son oblicuas. PROBLEMA 3.4 Dada la siguiente estructura parcial, agregue un sustituyente X en C-1 de modo que satisfaga el requerimiento estereoquímico indicado. Puede resultarle útil construir un modelo molecular como referencia. 3 1 a) Anti a A b) Oblicua a A c) Anti a C-3 d) Oblicua a C-3 A SOLUCIÓN MUESTRA a) Para que sea anti a A, el sustituyente X debe ser axial. Las líneas grises en el dibujo muestran que el ángulo de torsión AOCOCOX es de 180°. X 1 A H H H H H H H Enlaces C±H axiales H H H H H H H H Enlaces C±H ecuatoriales FIGURA 3.16 Enlaces axiales y ecuatoriales en el ciclohexano. H H H H H H H H H H Enlaces axiales y ecuatoriales juntos www.FreeLibros.com H 120 FIGURA 3.17 Una guía para representar las orientaciones de los enlaces en la conformación de silla del ciclohexano. CAPÍTULO TRES Conformaciones de alcanos y cicloalcanos 1. Se comienza con la conformación de silla del ciclohexano. 2. Se dibujan los enlaces axiales antes que los ecuatoriales, alternando su dirección en átomos adyacentes. Se debe empezar siempre por colocar un enlace axial “hacia arriba” en el carbono que apunta hacia arriba o “hacia abajo” en el carbono que apunta hacia abajo. Se empieza aquí o se empieza aquí Luego se alterna para formar en el que todos los enlaces axiales son paralelos entre sí 3. Se colocan los enlaces ecuatoriales de modo que se aproximen a un arreglo tetraédrico de los enlaces a cada carbono. El enlace ecuatorial de cada carbono deberá ser paralelo a los enlaces del anillo de sus dos carbonos vecinos más cercanos. Se coloca el enlace ecuatorial en C-1 de 1 5 5 6 6 1 modo que sea paralelo a los enlaces entre C-2 3 3 2 2 4 4 y C-3 y entre C-5 y C-6. Seguir este patrón da el conjunto completo de enlaces ecuatoriales. 4. Practicar el dibujo de las sillas del ciclohexano orientadas en cualquier dirección. y 3.9 INVERSIÓN DE LA CONFORMACIÓN EN EL CICLOHEXANO (MOVILIDAD DEL ANILLO) Se ha visto que los alcanos no están fijos en una sola conformación. La rotación en torno al enlace carbono-carbono central en el butano ocurre con rapidez, interconvirtiendo las conformaciones anti y oblicua. El ciclohexano, también, tiene movilidad desde el punto de vista con- www.FreeLibros.com Análisis conformacional de los ciclohexanos monosustituidos 3.10 Semisilla Semisilla Energía Bote torcido 121 FIGURA 3.18 Diagrama de energía que muestra la interconversión de varias conformaciones de ciclohexano. 45 kJ/mol 23 kJ/mol Silla Silla formacional. A través de un proceso conocido como inversión del anillo, interconversión silla-silla o, de manera más simple, movilidad del anillo, una conformación de silla se convierte en la otra silla. 6 2 1 4 5 1 3 5 6 3 2 4 La energía de activación para la inversión del anillo de ciclohexano es 45 kJ/mol (10.8 kcal/mol). Es un proceso muy rápido con una vida media de alrededor de 105 s a 25°C. En la figura 3.18 se muestra un diagrama de energía potencial para la inversión del anillo de ciclohexano. En el primer paso la conformación de silla se convierte en una de bote torcido, la cual luego conduce a la silla invertida en el segundo paso. La conformación en bote torcido es un intermediario en el proceso de inversión del anillo. A diferencia de un estado de transición, un intermediario no es un máximo de energía potencial sino un mínimo local en el perfil de energía potencial. El resultado más importante de la inversión del anillo es que cualquier sustituyente que sea axial en la conformación de silla original se vuelve ecuatorial en la otra forma de silla y viceversa. X 5 4 3 Y muy rápido 1 6 2 Y X axial; Y ecuatorial 5 4 3 6 2 1 X X ecuatorial; Y axial Las consecuencias de este punto se desarrollan para diversos derivados del ciclohexano monosustituidos en la siguiente sección, comenzando con el metilciclohexano. 3.10 ANÁLISIS CONFORMACIONAL DE LOS CICLOHEXANOS MONOSUSTITUIDOS La inversión del anillo en el metilciclohexano difiere de la del ciclohexano en que las dos conformaciones de silla no son equivalentes. En una silla el grupo metilo es axial; en la otra es ecuatorial. A temperatura ambiente, aproximadamente 95% de las moléculas de metilciclohe- www.FreeLibros.com Puede encontrarse una exposición más detallada de la inversión del anillo de ciclohexano en el ejemplar de julio de 1997 del Journal of Chemical Education, pp. 813814. 122 CAPÍTULO TRES Conformaciones de alcanos y cicloalcanos xano están en la conformación de silla que tiene el grupo metilo ecuatorial, mientras sólo 5% de las moléculas tiene el grupo metilo axial. CH3 H muy rápido CH3 H 5% Para una exposición de estas relaciones vea en esta sección el recuadro titulado Entalpía, energía libre y constante de equilibrio. 95% Cuando dos conformaciones de una molécula están en equilibrio entre sí, predomina la de menor energía libre. ¿Por qué el metilciclohexano ecuatorial es más estable que el metilciclohexano axial? Un grupo metilo está menos impedido cuando es ecuatorial que cuando es axial. Uno de los hidrógenos de un grupo metilo axial está a una distancia de 190-200 pm de los hidrógenos axiales en C-3 y C-5. Esta distancia es menor que la suma de los radios de van der Waals de dos hidrógenos (240 pm) y causa tensión de van der Waals en la conformación axial. Cuando el grupo metilo es ecuatorial, no experimenta impedimento significativo. H H H 5 C H 1 6 H 3 4 H 4 H 3 H Tensión de van der Waals entre el hidrógeno del CH3 axial y los hidrógenos axiales en C-3 y C-5 2 H H 6 5 H 2 H H C 1 H H H Tensión de van der Waals menor entre el hidrógeno en C-1 y los hidrógenos axiales en C-3 y C-5 La mayor estabilidad de un grupo metilo ecuatorial, comparada con uno axial, es otro ejemplo de un efecto estérico (sección 3.2). Se dice que un sustituyente axial está impedido debido a las repulsiones 1,3-diaxiales entre él y los otros dos sustituyentes axiales que están localizadas en el mismo lado del anillo. PROBLEMA 3.5 Las siguientes preguntas se relacionan con el anillo de ciclohexano descrito en la conformación de silla mostrada. 5 4 6 3 1 2 a) ¿Un grupo metilo en C-6 que está “hacia abajo” es axial o ecuatorial? b) ¿Un grupo metilo que está “hacia arriba” en C-1 es más o menos estable que un grupo metilo que está hacia arriba en C-4? c) Coloque un grupo metilo en C-3 en su orientación más estable. ¿Está hacia arriba o hacia abajo? SOLUCIÓN MUESTRA a) Primero se indican las propiedades direccionales de los enlaces de los carbonos del anillo. Un sustituyente está hacia abajo si está debajo del otro sustituyente del mismo átomo de carbono. Por tanto, un grupo metilo que está hacia abajo en C-6 es axial. hacia arriba 5 4 1 6 3 6 H hacia abajo 2 CH3 www.FreeLibros.com 3.10 Análisis conformacional de los ciclohexanos monosustituidos 123 Se puede relacionar la preferencia conformacional de un grupo metilo ecuatorial en el metilciclohexano con la conformación de un hidrocarburo acíclico que se comentó antes, el butano. Los enlaces con líneas más gruesas en las siguientes fórmulas estructurales trazan los patrones a través de cuatro carbonos, comenzando con un grupo metilo ecuatorial. El arreglo en zigzag descrito por cada patrón se parece a la conformación anti del butano. H H CH3 CH3 Cuando el grupo metilo es axial, cada patrón se parece a la conformación oblicua del butano. CH3 CH3 H H Por tanto, desde el punto de vista cualitativo, la preferencia por un grupo metilo ecuatorial en el metilciclohexano es análoga a la preferencia por la conformación anti en el butano. Desde el punto de vista cuantitativo, dos unidades estructurales oblicuas parecidas al butano están presentes en el metilciclohexano axial que están ausentes en el metilciclohexano ecuatorial. Como se vio antes en la figura 3.7, la conformación anti del butano es 3.3 kJ/mol (0.8 kcal/mol) menor en energía que la oblicua. Por consiguiente, la diferencia de energía calculada entre las conformaciones ecuatorial y axial del metilciclohexano deberá ser el doble de eso, o 6.6 kJ/mol (1.6 kcal/mol). La diferencia, medida en forma experimental, de 7.1 kJ/mol (1.7 kcal/mol) está cerca de esta estimación. Esto permite ver que los mismos factores que rigen las conformaciones de los compuestos acíclicos también se aplican a los cíclicos. Lo que se conoce como repulsiones 1,3-diaxiales en los ciclohexanos sustituidos, en realidad son lo mismo que la tensión de van der Waals en las conformaciones oblicuas de los alcanos. Otros ciclohexanos sustituidos son similares al metilciclohexano. Existen dos conformaciones de silla en equilibrio rápido, y aquella en que el sustituyente es ecuatorial es más estable. Las cantidades relativas de las dos conformaciones dependen del tamaño del sustituyente. El tamaño de un sustituyente, en el contexto de las conformaciones de ciclohexano, se relaciona con el grado de ramificación en el átomo unido al anillo. Un átomo sencillo, como un halógeno, no ocupa mucho espacio, y su preferencia por una orientación ecuatorial es menor que la de un grupo metilo. F H F H 40% 60% Un grupo alquilo ramificado como el isopropilo exhibe una mayor preferencia por la orientación ecuatorial que el metilo. CH(CH3)2 H CH(CH3)2 H 3% 97% www.FreeLibros.com Los halógenos F, Cl, Br e I no difieren mucho en su preferencia por la posición ecuatorial. Conforme aumenta el radio atómico en el orden F Cl Br I, también aumenta la distancia del enlace carbono-halógeno, y los dos efectos tienden a cancelarse. 124 Los grupos muy ramificados, como el ter-butilo, comúnmente se describen como “voluminosos”. CAPÍTULO TRES Conformaciones de alcanos y cicloalcanos Un grupo ter-butilo es tan grande que el ter-butilciclohexano existe casi por completo en la conformación en que el grupo ter-butilo es ecuatorial. La cantidad de ter-butilciclohexano axial presente es demasiado pequeña para poder medirse. CH3 H3C H H CH3 C H C(CH3)3 H Menor que 0.01% (Repulsiones 1,3-diaxiales serias que implican un grupo ter-butilo) Mayor que 99.99% (Disminución de la tensión de van der Waals) PROBLEMA 3.6 Dibujar o construir un modelo molecular de la conformación más estable del 1-ter-butil-1-metilciclohexano. 3.11 CICLOHEXANOS DISUSTITUIDOS: ESTEREOISÓMEROS Cuando un cicloalcano tiene dos sustituyentes en carbonos diferentes, grupos metilo, por ejemplo, estos sustituyentes pueden estar hacia el mismo lado o hacia lados opuestos del anillo. Cuando los sustituyentes están hacia el mismo lado, se dice que son cis entre sí; si están hacia lados opuestos, son trans entre sí. Ambos términos provienen del latín, cis significa “en este lado” y trans “a través”. H3C H CH3 H3C H cis-1,2-Dimetilciclopropano H H CH3 trans-1,2-Dimetilciclopropano www.FreeLibros.com Ciclohexanos disustituidos: estereoisómeros 3.11 125 Entalpía, energía libre y constante de equilibrio U na de las ecuaciones fundamentales de la termodinámica se refiere a los sistemas en equilibrio y relaciona la constante de equilibrio K con la diferencia en la energía libre estándar (G°) entre los productos y los reactivos. G G producto G reactivos RT lnK donde T es la temperatura absoluta en kelvin y la constante R es igual a 8.314 J/mol K (1.99 cal/mol K). Para el equilibrio entre las conformaciones axial y ecuatorial de un ciclohexano monosustituido, X K X la constante de equilibrio está dada por la expresión K [productos] [reactivos] Sustituyente X Porcentaje axial OF OCH3 OCH(CH3)2 OC(CH3)3 40 5 3 0.01 Porcentaje ecuatorial 60 95 97 99.99 Al insertar los valores apropiados para R, T (298 K) y K se obtienen los valores de G° enlistados en la siguiente tabla para los diversos sustituyentes expuestos en la sección 3.10. La relación entre G° y K se ilustra con el gráfico de la figura 3.19. Un valor más grande de K se asocia con una G° más negativa. La energía libre y la entalpía se relacionan por la expresión G H T S donde S° es la diferencia en entropía entre los productos y los reactivos. Un valor positivo de S° se acompaña por un incremento en el desorden del sistema. Un término T S° positivo conduce a una G° que es más negativa que H° y una K más grande de lo esperado con base sólo en consideraciones de entalpía. A la inversa, un valor negativo de S° da una K más pequeña de lo esperado. En el caso del equilibrio conformacional entre las formas de silla de un ciclohexano sustituido, S° está cerca de cero y G° y H° son aproximadamente iguales. ©G °298 K K 1.5 19 32.3 9 999 kJ/mol (kcal/mol) 1.0 7.3 8.6 22.8 (0.24) (1.7) (2.1) (5.5) Porcentaje del componente principal en equilibrio, 25°C Diferencia de energía libre estándar (G°), kcal/mol FIGURA 3.19 tre ellos. Diferencia de energía libre estándar (G°), kJ/mol Distribución de dos productos en equilibrio a 25°C como una función de la diferencia de energía libre estándar (G°) en- www.FreeLibros.com 126 CAPÍTULO TRES Conformaciones de alcanos y cicloalcanos PROBLEMA 3.7 Excluyendo los compuestos con enlaces dobles, cuatro hidrocarburos son isómeros constitucionales de cis- y trans-1,2-dimetilciclopropano. Identifique estos compuestos. El prefijo estereo- se deriva de la palabra griega stereos, que significa “sólido”. Estereoquímica es el término aplicado a los aspectos tridimensionales de la estructura molecular y la reactividad. FIGURA 3.20 La diferencia de entalpía entre el cis- y el trans1,2-dimetilciclopropano puede determinarse por sus calores de combustión. La tensión de van der Waals entre los grupos metilo del mismo lado del anillo hacen que el isómero cis sea menos estable que el trans. Las formas cis y trans del 1,2-dimetilciclopropano son estereoisómeros. Los estereoisómeros son isómeros que tienen sus átomos unidos en el mismo orden; es decir, tienen la misma constitución, pero difieren en el arreglo espacial de los átomos. En ocasiones se hace referencia a los estereoisómeros del tipo cis-trans como isómeros geométricos. En la sección 2.18 se estudió que los isómeros constitucionales podían diferir en estabilidad. ¿Qué hay de los estereoisómeros? Puede medirse la diferencia de energía ente el cis- y el trans-1,2-dimetilciclopropano al comparar sus calores de combustión. Como se ilustra en la figura 3.20, los dos compuestos son isómeros; por tanto, la diferencia en sus calores de combustión es una medida directa de la diferencia en sus energías. Debido a que el calor de combustión del trans-1,2-dimetilciclopropano es 5 kJ/mol (1.2 kcal/mol) menor que el de su estereoisómero cis, resulta que el trans-1,2-dimetilciclopropano es 5 kJ/mol (1.2 kcal/mol) más estable que el cis-1,2-dimetilciclopropano. En este caso, la relación entre estabilidad y estereoquímica se explica con facilidad con base en la tensión de van der Waals. Los grupos metilo que están en el mismo lado del anillo en el cis-1,2-dimetilciclopropano interfieren entre sí y aumentan la energía potencial de este estereoisómero. El impedimento estérico entre los grupos metilo está ausente en el trans-1,2-dimetilciclopropano. Los ciclopropanos disustituidos ejemplifican uno de los casos más simples que implican diferencias de estabilidad entre estereoisómeros. Un anillo de tres miembros no tiene movilidad conformacional; por consiguiente, el anillo no puede reducir la tensión de van der Waals entre los sustituyentes cis en carbonos adyacentes sin introducir otra tensión. La situación es diferente en los derivados disustituidos del ciclohexano. Dimetilciclopropano www.FreeLibros.com Dimetilciclopropano 3.12 Análisis conformacional de los ciclohexanos disustituidos 127 3.12 ANÁLISIS CONFORMACIONAL DE LOS CICLOHEXANOS DISUSTITUIDOS Se comenzará con el cis- y el trans-1,4-dimetilciclohexano. Un método convencional usa el modelo de cuñas y líneas para representar los estereoisómeros cis y trans en sistemas cíclicos. H3C CH3 H H3C H cis-1,4-Dimetilciclohexano H CH3 H trans-1,4-Dimetilciclohexano Los dibujos de cuñas y líneas no muestran la conformación, y es importante recordar que los anillos de cis- y trans-1,2-dimetilciclohexano existen en una conformación de silla. Este hecho debe considerarse cuando se evalúan las estabilidades relativas de los estereoisómeros. Los calores de combustión (tabla 3.2) revelan que el trans-1,4-dimetilciclohexano es 7 kJ/mol (1.7 kcal/mol) más estable que el estereoisómero cis. Es poco realista creer que la tensión de van der Waals entre los sustituyentes cis es la responsable porque los grupos metilo están demasiado alejados entre sí. Para entender por qué el trans-1,4-dimetilciclohexano es más estable que el cis-1,4-dimetilciclohexano es necesario examinar cada estereoisómero en su conformación más estable. El cis-1,4-dimetilciclohexano puede adoptar cualquiera de dos conformaciones de silla equivalentes, teniendo cada una un grupo metilo axial y un grupo metilo ecuatorial. Las dos están en equilibrio rápido entre sí por la movilidad del anillo. El grupo metilo ecuatorial se vuelve axial, y el grupo metilo axial se vuelve ecuatorial. CH3 CH3 H H3C H CH3 H H (Un grupo metilo es axial, el otro ecuatorial) (Un grupo metilo es axial, el otro ecuatorial) (Ambos grupos metilo están hacia arriba) cis-1,4-Dimetilciclohexano TABLA 3.2 Calores de combustión de dimetilciclohexanos isoméricos Calor de combustión Diferencia en el calor de combustión Compuesto Orientación de los grupos metilo en la conformación más estable kJ/mol (kcal/mol) kJ/mol (kcal/mol) Estereoisómero más estable cis-1,2-Dimetilciclohexano trans-1,2-Dimetilciclohexano Axial-ecuatorial Diecuatorial 5 223 5 217 (1 248.3) (1 246.8) 6 (1.5) trans cis-1,3-Dimetilciclohexano trans-1,3-Dimetilciclohexano Diecuatorial Axial-ecuatorial 5 212 5 219 (1 245.7) (1 247.4) 7 (1.7) cis cis-1,4-Dimetilciclohexano trans-1,4-Dimetilciclohexano Axial-ecuatorial Diecuatorial 5 219 5 212 (1 247.4) (1 245.7) 7 (1.7) trans www.FreeLibros.com 128 CAPÍTULO TRES Conformaciones de alcanos y cicloalcanos Los grupos metilo se describen como cis porque ambos están hacia arriba con relación al hidrógeno presente en cada carbono. Si ambos grupos metilo estuvieran hacia abajo, aún serían cis entre sí. Observe que el movimiento del anillo no altera la relación cis entre los grupos metilo. Ni altera su cualidad hacia arriba versus hacia abajo; los sustituyentes que están hacia arriba en una conformación permanecen hacia arriba en la otra conformación del anillo. La conformación más estable del trans-1,4-dimetilciclohexano tiene ambos grupos metilo en orientaciones ecuatoriales. Las dos conformaciones de silla del trans-1,4-dimetilciclohexano no son equivalentes entre sí. Una tiene dos grupos metilo ecuatoriales; la otra, dos grupos metilo axiales. CH3 H H H H3C CH3 CH3 H (Ambos grupos metilo (Ambos grupos metilo son son axiales: conformación ecuatoriales: conformación de silla menos estable) de silla más estable) (Un grupo metilo está hacia arriba, el otro hacia abajo) trans-1,4-Dimetilciclohexano Recuerde, de la sección 3.10, que la conformación ecuatorial del metilciclohexano es 7 kJ/mol (1.7 kcal/mol) menor en energía que la conformación con un grupo metilo axial. La conformación de silla más estable, aquélla con ambos grupos metilo ecuatoriales, es la conformación adoptada por la mayoría de las moléculas del trans-1,4-dimetilciclohexano. El trans-1,4-dimetilciclohexano es más estable que el cis-1,4-dimetilciclohexano debido a que ambos grupos metilo son ecuatoriales en su conformación más estable. Un grupo metilo debe ser axial en el estereoisómero cis. Recuerde como una regla general que cualquier sustituyente es más estable en una orientación ecuatorial que en una axial. Vale la pena señalar que la diferencia de energía de 7 kJ/mol (1.7 kcal/mol) entre el cis- y el trans-1,4-dimetilciclohexano, es la misma que la diferencia de energía entre las conformaciones axial y ecuatorial del metilciclohexano. Hay una razón simple: en ambos casos la estructura menos estable tiene un grupo metilo axial, y la diferencia de energía de 7 kJ/mol (1.7 kcal/mol) puede considerarse el “costo energético” de tener un grupo metilo en una orientación axial en lugar de una ecuatorial. Como los derivados 1,4-dimetilo, el trans-1,2-dimetilciclohexano tiene un calor de combustión inferior (vea la tabla 3.2) y es más estable que el cis-1,2-dimetilciclohexano. El estereoisómero cis tiene dos conformaciones de silla de energía igual, cada una tiene un grupo metilo axial y uno ecuatorial. CH3 CH3 H CH3 CH3 H H H cis-1,2-Dimetilciclohexano Ambos grupos metilo son ecuatoriales en la conformación más estable del trans-1,2-dimetilciclohexano. CH3 H H CH3 CH3 H3C H (Ambos grupos metilo (Ambos grupos metilo son ecuatoriales: conformación son axiales: conformación de silla más estable) de silla menos estable) trans-1,2-Dimetilciclohexano www.FreeLibros.com Análisis conformacional de los ciclohexanos disustituidos 3.12 Como en los 1,4-dimetilciclohexanos, la diferencia de energía de 6 kJ/mol (1.5 kcal/mol) entre el estereoisómero más estable (trans) y el menos estable (cis) se atribuye a la tensión asociada con la presencia de un grupo metilo axial en el isómero cis. Es probable que la observación más interesante en la tabla 3.2 se refiera a los 1,3-dimetilciclohexanos. A diferencia de los 1,2- y 1,4-dimetilciclohexanos, en los cuales el estereoisómero trans es más estable que el cis, se encuentra que el cis-1,3-dimetilciclohexano es 7 kJ/mol (1.7 kcal/mol) más estable que el trans-1,3-dimetilciclohexano. ¿Por qué? La conformación más estable del cis-1,3-dimetilciclohexano tiene ambos grupos metilo ecuatoriales. CH3 CH3 H CH3 H3C H H H (Ambos grupos metilo (Ambos grupos metilo son axiales: conformación son ecuatoriales: conformación de silla menos estable) de silla más estable) cis-1,3-Dimetilciclohexano Las dos conformaciones de silla del trans-1,3-dimetilciclohexano son equivalentes entre sí. Ambos contienen un grupo metilo axial y uno ecuatorial. H CH3 H CH3 H CH3 CH3 H (Un grupo metilo es axial, (Un grupo metilo es axial, el otro ecuatorial) el otro ecuatorial) trans-1,3-Dimetilciclohexano Por tanto, el estereoisómero trans, con un grupo metilo axial, es menos estable que el cis-1,3dimetilciclohexano, donde ambos grupos metilo son ecuatoriales. PROBLEMA 3.8 Con base en los conocimientos que se tienen sobre ciclohexanos disustituidos, ¿cuál de los siguientes dos 1,3,5-trimetilciclohexanos estereoisoméricos se esperaría que fuera más estable? H3C H H H CH3 H3C H H3C CH3 cis-1,3,5-Trimetilciclohexano H CH3 H trans-1,3,5-Trimetilciclohexano Si un ciclohexano disustituido tiene dos sustituyentes diferentes, entonces la conformación más estable es la de silla que tiene el sustituyente mayor en una orientación ecuatorial. Esto es más evidente cuando uno de los sustituyentes es un grupo voluminoso como el ter-butilo. Por tanto, la conformación más estable del cis-1-ter-butil-2-metilciclohexano tiene un grupo ter-butilo ecuatorial y un grupo metilo axial. www.FreeLibros.com 129 130 CAPÍTULO TRES Conformaciones de alcanos y cicloalcanos C(CH3)3 CH3 H CH3 C(CH3)3 H H H (Conformación más estable: (Conformación menos estable: el grupo más grande es ecuatorial) el grupo más grande es axial) cis-1-ter-Butil-2-metilciclohexano PROBLEMA 3.9 Escriba las fórmulas estructurales o haga modelos moleculares para la conformación más estable de cada uno de los siguientes compuestos: a) b) c) d) trans-1-ter-Butil-3-metilciclohexano cis-1-ter-Butil-3-metilciclohexano trans-1-ter-Butil-4-metilciclohexano cis-1-ter-Butil-4-metilciclohexano SOLUCIÓN MUESTRA a) La conformación más estable es aquella que tiene el sustituyente más grande, el grupo ter-butilo, ecuatorial. Se dibuja una conformación de silla del ciclohexano y se coloca el grupo ter-butilo ecuatorial en uno de sus carbonos. Se agrega un grupo metilo en C-3 de modo que sea trans al grupo ter-butilo. H C(CH3)3 Grupo ter-butilo ecuatorial en un anillo de seis miembros Se agrega un grupo metilo a la posición axial en C-3 de modo que sea trans al grupo ter-butilo CH3 H C(CH3)3 H trans-1-ter-Butilo-3metilciclohexano Los anillos de ciclohexano que tienen sustituyentes ter-butilo son ejemplos de moléculas con cierta preferencia conformacional. El grupo ter-butilo tiene una preferencia tan pronunciada por la orientación ecuatorial, que sesgará con fuerza el equilibrio para favorecer tales conformaciones. Sin embargo, esto no significa que no ocurra la inversión del anillo. La inversión del anillo ocurre, pero en cualquier instante sólo una fracción diminuta de las moléculas existe en conformaciones que tienen los grupos ter-butilo axiales. No es correcto, en forma estricta, decir que el ter-butilciclohexano y sus derivados están “anclados” en una sola conformación; las conformaciones relacionadas por la movilidad del anillo están en un equilibrio rápido entre sí, pero la distribución entre ellas favorece con fuerza a aquella en la que el grupo ter-butilo es ecuatorial. 3.13 ANILLOS MEDIANOS Y GRANDES En 1978, un equipo germano-suizo de químicos orgánicos reportó la síntesis de un cicloalcano con 96 carbonos en su anillo (ciclo$C_{96}H_{192}$). Si se comienza con el cicloheptano, el cual tiene cuatro conformaciones de energía similar, el análisis conformacional de los cicloalcanos se hace más complicado. Se aplican los mismos principios fundamentales a los anillos medianos y grandes como se aplican a los más pequeños, pero hay más átomos y más enlaces a considerar y más posibilidades conformacionales. 3.14 SISTEMAS DE ANILLOS POLICÍCLICOS Los compuestos policíclicos son aquellos que contienen más de un anillo. La IUPAC clasifica las estructuras policíclicas con base en el número mínimo de rupturas de enlaces requeridas para generar una estructura acíclica. La estructura es bicíclica si dos desconexiones de enlaces www.FreeLibros.com Sistemas de anillos policíclicos 3.14 producen una estructura de cadena abierta, tricíclica si son tres desconexiones, tetracíclica si son cuatro, etc. Por ejemplo, el adamantano, un hidrocarburo de origen natural y que se encuentra en el petróleo, es tricíclico debido a que es necesario romper tres enlaces para que resulte una estructura de cadena abierta. ±£ ±£ ±£ Adamantano El número correcto de anillos puede determinarse por diferentes conjuntos de desconexiones, y la estructura de cadena abierta final no necesita ser la misma para diferentes conjuntos. Todo lo que importa es encontrar el número mínimo de desconexiones. PROBLEMA 3.10 Los geohopanoides, compuestos basados en el nivel de carbono mostrado para el hopano, se han encontrado en todos los sedimentos geológicos que se han examinado en busca de su presencia, y se encuentran entre los productos naturales más abundantes en la Tierra. Es bastante fácil ver que el hopano contiene cinco anillos. Verificar que el hopano es pentacíclico aplicando la regla de la desconexión de enlaces. H_3C H_3C $CH(CH_3)_2$ CH_3 CH_3 H_3 C CH_3 Hopano ($C_{30}H_{52}$) Además de clasificar los compuestos policíclicos de acuerdo con el número de anillos que contienen, también se clasifican con respecto a la forma en que se unen los anillos. En un compuesto espiro, un átomo es común a dos anillos. En un compuesto puenteado, dos átomos son comunes a dos (o más) anillos. El alcano espiro más simple es el espiro[2.2]pentano, un producto de síntesis de laboratorio. Se han preparado muchos otros hidrocarburos espiro, y muchos otros se han aislado de fuentes naturales. Por ejemplo, el -alaskeno se encuentra en la fragancia oleosa liberada por las agujas del cedro amarillo de Alaska; uno de sus átomos de carbono es común tanto para un anillo de seis miembros como para un anillo de cinco miembros. CH_3 H_3C H_3C Espiro[2.2]pentano CH_3 -Alaskeno PROBLEMA 3.11 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son isómeros del espiro[2.2]pentano? ±CHœCH2 ± œCH2 www.FreeLibros.com 131 132 CAPÍTULO TRES Conformaciones de alcanos y cicloalcanos Un modelo molecular del espiro[2.2]pentano muestra una característica estructural interesante de los compuestos espiro. Los dos anillos de un compuesto espiro se encuentran en ángulos rectos entre sí. Como lo indica el nombre de esta clase de compuestos, la orientación de los anillos traza una ruta espiral al ir de uno al siguiente. Espiro[2.2]pentano Los nombres de la IUPAC de los alcanos espiro adoptan la forma espiro[número.número]alcano. El sufijo alcano tan sólo es el nombre del alcano no ramificado que tiene el mismo número de carbonos que aquellos en los dos anillos. Los números dentro de los corchetes representan, en orden ascendente, el número de carbonos único para cada anillo. Por tanto, ocho carbonos forman los dos anillos del espiro[3.4]octano; el carbono espiro está como puente por tres carbonos de un anillo y cuatro carbonos del otro. 5 1 6 2 4 3 7 8 Espiro[3.4]octano Cuando están presentes sustituyentes, la numeración comienza en el anillo más pequeño, en el carbono adyacente al carbono espiro y continúa en forma consecutiva alrededor del anillo más pequeño alejándose del carbono espiro, luego a través de él y después alrededor del anillo más grande. La dirección se elige a modo que el carbono sustituido tenga el localizador más pequeño. El canfeno, un hidrocarburo de origen natural y que se obtiene del aceite de pino, es un hidrocarburo bicíclico puenteado. Es conveniente considerar al canfeno como un anillo de seis miembros (indicado por los enlaces grises en la siguiente estructura) en el que los dos carbonos designados por asteriscos (*) están puenteados con un grupo CH_2. Los dos carbonos designados se conocen como carbonos cabeza de puente. * CH_3 CH_3 * CH_2 Canfeno PROBLEMA 3.12 Usar el criterio de ruptura de enlaces para verificar que el canfeno es bicíclico. Los alcanos bicíclicos puenteados se nombran de la siguiente manera: biciclo[número. número.número]alcano. Como se ilustra para el biciclo[3.2.1]octano, el alcano base es aquel con el mismo número de carbonos que el total en el esqueleto bicíclico. www.FreeLibros.com 3.14 Sistemas de anillos policíclicos 6 7 5 8 3 4 1 2 Biciclo[3.2.1]octano Los números entre corchetes identifican el número de carbonos en los tres puentes en orden descendente. La numeración comienza en la posición de una cabeza de puente y procede en forma consecutiva en la dirección del puente más grande y continúa a través del siguiente más grande. Los átomos en el puente más pequeño se numeran al último. PROBLEMA 3.13 Escriba las fórmulas estructurales de cada uno de los siguientes hidrocarburos bicíclicos: a) Biciclo[2.2.1]heptano b) 1,7,7-Trimetilbiciclo[2.2.1]heptano c) Biciclo[3.1.1]heptano SOLUCIÓN MUESTRA a) El sistema de anillo del biciclo[2.2.1]heptano es uno de los tipos estructurales bicíclicos que se encuentran con más frecuencia. Contiene siete átomos de carbono, como lo indica el sufijo -heptano. Los grupos puente contienen dos, dos y un carbono, respectivamente. Puente de un carbono Puente de dos carbonos Puente de dos carbonos Biciclo[2.2.1]heptano Muchos compuestos contienen anillos que comparten un lado común. Tales compuestos se conocen por lo general como compuestos de anillo fusionado, pero para propósitos de clasificación y nomenclatura se colocan en la categoría de "puente". El puente en estos casos es el lado común y se le da un valor de cero átomos. Los dos biciclo[4.4.0]decanos estereoisoméricos, llamados cis- y trans-decalina, son ejemplos importantes. H H ⬅ H H H H ⬅ H cis-Biciclo[4.4.0]decano (cis-decalina) H trans-Biciclo[4.4.0]decano (trans-decalina) Los átomos de hidrógeno en las fusiones de los anillos están hacia el mismo lado en la cis-decalina y hacia lados opuestos en la trans-decalina. Ambos anillos adoptan la conformación de silla en cada estereoisómero. Los sistemas de anillo de la decalina aparecen como unidades estructurales en un gran número de sustancias de origen natural, en particular los esteroides. El ácido cólico, por ejemplo, un esteroide presente en la bilis que promueve la digestión, incorpora unidades de cis-decalina y trans-decalina en una estructura tetracíclica bastante compleja. www.FreeLibros.com 133 134 CAPÍTULO TRES Conformaciones de alcanos y cicloalcanos HO H_3C H H H HO CH_3 CH_3 W $CHCH_2CH_2CO_2H$ OH H Ácido cólico 3.15 COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS No todos los compuestos cíclicos son hidrocarburos. Muchas sustancias incluyen un átomo distinto del carbono, llamado heteroátomo (sección 1.6), como parte de un anillo. Un anillo que contiene al menos un heteroátomo se llama heterociclo, y una sustancia basada en un anillo heterocíclico es un compuesto heterocíclico. Cada uno de los siguientes sistemas de anillos heterocíclico se encontrará en este texto: O O N H N H Óxido de etileno Tetrahidrofurano Pirrolidina Piperidina Los citados son nombres comunes que se han usado en forma extensa por largo tiempo y son aceptados en la nomenclatura de la IUPAC. Se introducirá la nomenclatura sistemática de estos sistemas de anillo cuando sea necesario en capítulos posteriores. Las formas de los anillos heterocíclicos son muy parecidas a las de sus análogos de carbono. Por tanto, los heterociclos de seis miembros, como la piperidina, existen en una conformación de silla análoga a la del ciclohexano. H W N H± N El hidrógeno unido al nitrógeno puede ser axial o ecuatorial, y ambas conformaciones de silla son aproximadamente iguales en estabilidad. PROBLEMA 3.14 Dibujar o construir un modelo molecular de la que se esperaría que fuera la conformación más estable del derivado de la piperidina, en la que el hidrógeno unido al nitrógeno ha sido reemplazado por un metilo. Los heterociclos que contienen azufre también son comunes. Los compuestos en los que el azufre es el heteroátomo en anillos de tres, cuatro, cinco y seis miembros, al igual que en anillos más grandes, son todos muy conocidos. Dos compuestos heterocíclicos interesantes que contienen enlaces azufre-azufre son el ácido lipoico y la lentionina. www.FreeLibros.com 3.16 S S O X $CH_2CH_2CH_2CH_2COH$ Ácido lipoico: un factor de crecimiento requerido por una variedad de organismos diferentes S S Resumen S S S Lentionina: contribuye al olor de los hongos shiitake Muchos sistemas heterocíclicos contienen enlaces dobles y se relacionan con los arenos. Los representantes más importantes de esta clase se introducen en las secciones 11.22 y 11.23. 3.16 RESUMEN En este capítulo se exploraron las formas tridimensionales de los alcanos y los cicloalcanos. El punto más importante que se debe tomar del capítulo es que una molécula adopta la forma que minimiza su tensión total. Las fuentes de tensión en los alcanos y los cicloalcanos son: 1. Distorsión de la longitud del enlace: desestabilización de una molécula que resulta cuando una o más de sus distancias de enlace son diferentes de los valores normales. 2. Tensión angular: desestabilización que resulta de la distorsión de los ángulos de enlace de sus valores normales. 3. Tensión torsional: desestabilización que resulta cuando átomos adyacentes no están escalonados. 4. Tensión de van der Waals: desestabilización que resulta cuando átomos o grupos en átomos no adyacentes están demasiado cerca entre sí. Los diversos arreglos espaciales disponibles para una molécula por rotación en torno a enlaces sencillos se llaman conformaciones, y el análisis conformacional es el estudio de las diferencias en la estabilidad y propiedades de las conformaciones individuales. La rotación en torno a enlaces sencillos carbono-carbono por lo general es muy rápida, ocurriendo cientos de miles de veces por segundo a temperatura ambiente. Las moléculas rara vez se congelan en una sola conformación, sino que participan en un equilibrio rápido entre las conformaciones que son energéticamente accesibles. Sección 3.1 La conformación más estable del etano es la conformación escalonada. Es aproximadamente 12 kJ/mol (3 kcal/mol) más estable que la eclipsada, que es la conformación menos estable. Conformación escalonada del etano (conformación más estable) Conformación eclipsada del etano (conformación menos estable) La diferencia en energía entre las formas escalonada y eclipsada se debe casi por completo a la tensión torsional en la conformación eclipsada. En cualquier instante, casi todas las moléculas del etano se encuentran en la conformación escalonada. www.FreeLibros.com 135 136 CAPÍTULO TRES Sección 3.2 Conformaciones de alcanos y cicloalcanos Las dos conformaciones escalonadas del butano no son equivalentes. La conformación anti es más estable que la oblicua. Conformación anti del butano Conformación oblicua del butano Ninguna conformación experimenta tensión torsional, porque cada una tiene un arreglo escalonado de enlaces. La conformación oblicua es menos estable debido a la tensión de van der Waals que implica a los grupos metilo. Sección 3.3 Los alcanos superiores adoptan una conformación en zigzag de la cadena de carbono en la que todos los enlaces son escalonados. Octano Sección 3.4 En otro tiempo se creía que todos los cicloalcanos eran planos. Se esperaba que el ciclopentano fuera el cicloalcano con menos tensión debido a que los ángulos de un pentágono regular (108°) están más cerca del ángulo tetraédrico de 109.5°. Con los calores de combustión quedó establecido que esto no es así. Con excepción del ciclopropano, los anillos de todos los cicloalcanos no son planos. Sección 3.5 El ciclopropano es plano y está desestabilizado por tensión angular y tensión torsional. El ciclobutano no es plano y tiene menos tensión que el ciclopropano. Ciclopropano www.FreeLibros.com Ciclobutano 3.16 Sección 3.6 El ciclopentano tiene dos conformaciones no planas que son de estabilidad similar: la de sobre y la de semisilla. Conformación de sobre del ciclopentano Sección 3.7 Conformación de semisilla del ciclopentano Tres conformaciones del ciclohexano tienen ángulos aproximadamente tetraédricos en el carbono:la de silla, de bote y de bote torcido. La de silla es por mucho la más estable; está libre de tensión torsional, pero la de bote y la de bote torcido no lo están. Cuando un anillo de ciclohexano está presente en un compuesto, casi siempre adopta una conformación de silla. Silla Sección 3.8 Resumen Bote torcido Bote Los enlaces COH en la conformación de silla del ciclohexano no son todos equivalentes sino que están divididos en dos conjuntos de seis cada uno, llamados axiales y ecuatoriales. Enlaces con H axiales en el ciclohexano Enlaces con H ecuatoriales en el ciclohexano Sección 3.9 La inversión conformacional (movilidad del anillo) es rápida en el ciclohexano y ocasiona que todos los enlaces axiales se vuelvan ecuatoriales y viceversa. Como resultado, un derivado monosustituido del ciclohexano adopta la conformación de silla en la que el sustituyente es ecuatorial (vea la siguiente sección). No se forman ni se rompen enlaces en este proceso. Sección 3.10 Un sustituyente tiene menos interferencias y es más estable en un anillo de ciclohexano cuando es ecuatorial que cuando es axial. La movilidad de anillo de un ciclohexano monosustituido permite al sustituyente volverse ecuatorial. movilidad del anillo Grupo metilo axial (menos estable) Grupo metilo ecuatorial (más estable) www.FreeLibros.com 137 Conformaciones de alcanos y cicloalcanos CAPÍTULO TRES Los sustituyentes ramificados, en especial el ter-butilo, tienen una preferencia mayor por la posición ecuatorial. Los estereoisómeros son isómeros que tienen la misma constitución pero difieren en el arreglo espacial de los átomos. El cis- y el trans-1,3-dimetilciclohexano son estereoisómeros. El isómero cis es más estable que el trans. Secciones 3.11-312 H CH_3 H H_3C H H CH_3 CH_3 Conformación más estable del cis-1,3-dimetilciclohexano (no hay grupos metilo axiales) Conformación más estable del trans-1,3-dimetilciclohexano (un grupo metilo axial) Sección 3.13 Los ángulos de los carbonos de los cicloalcanos superiores están cerca de ser tetraédricos y son lo bastante flexibles para adoptar conformaciones que reducen su tensión torsional. Tienden a presentar varias conformaciones diferentes de estabilidad similar. Sección 3.14 Los hidrocarburos cíclicos pueden contener más de un anillo. Los hidrocarburos espiro se caracterizan por la presencia de un solo carbono que es común a dos anillos. Los alcanos bicíclicos contienen dos anillos que comparten dos o más átomos. Sección 3.15 Las sustancias que contienen uno o más átomos diferentes al carbono como parte de un anillo se llaman compuestos heterocíclicos. Los anillos en que el heteroátomo es oxígeno, nitrógeno o azufre, son los más comunes y los más importantes. H_2N S ± O N ± œ 138 CH_3 ± CH_3 CO_2H Ácido 6-aminopenicilánico (heterocíclico y bicíclico) PROBLEMAS 3.15 Dar los nombres de la IUPAC de cada uno de los siguientes alcanos. CH_3 CH_3 H H_3C 3.16 H H CH_3 H CH_3 H $CH_2CH(CH_3)_2$ H H a) b) CH_2CH_3 H H H $C(CH_3)_3$ c) Mire de frente el enlace C-2OC-3 y dibuje fórmulas de proyección de Newman para a) La conformación más estable del 2,2-dimetilbutano b) Las dos conformaciones más estables del 2-metilbutano c) Las dos conformaciones más estables del 2,3-dimetilbutano www.FreeLibros.com Problemas Una de las conformaciones escalonadas del 2-metilbutano en el problema 3.16b es más estable que la otra. ¿Cuál es? ¿Por qué? 3.17 3.18 Dibujar un diagrama de energía potencial aproximado, similar a los que se muestran en las figuras 3.4 y 3.7 para la rotación en torno al enlace carbono-carbono del 2,2-dimetilpropano. ¿La forma de la curva de energía potencial del 2,2-dimetilpropano se parece más a la del etano o a la del butano? 3.19 Repetir el problema 3.18 para el caso del 2-metilbutano. Identificar todos los átomos que están a) anti y b) oblicuos con relación al bromo en la conformación mostrada para $CH_3CH_2CH_2Br$. 3.20 3.21 Aun cuando el grupo metilo ocupa una posición ecuatorial, la conformación mostrada no es la más estable para el metilciclohexano. Explique por qué. 3.22 ¿Cuál se espera que sea la conformación más estable del cis-1,3-dimetilciclobutano, A o B? CH_3 CH_3 H H H_3C CH_3 H A H B 3.23 Determinar si las dos estructuras en cada uno de los siguientes pares representan isómeros constitucionales, conformaciones diferentes del mismo compuesto o estereoisómeros que no pueden interconvertirse por rotación alrededor de enlaces sencillos. CH_3 CH_3 H H H a) H y CH_3 H_3C H_3C H H b) CH_3 y www.FreeLibros.com 139 140 Conformaciones de alcanos y cicloalcanos CAPÍTULO TRES CH_3 H c) H_3C H 3C CH_3 H y H_3C H 3C CH_3 H H CH_3 d) cis-1,2-Dimetilciclopentano y trans-1,3-dimetilciclopentano CH_3 e) CH_2CH_3 y CH_3CH_2 H_3C CH_3 f) y CH_3CH_2 CH_3 CH_3 H H g) CH_3CH_2 CH_3 y 3.24 Excluyendo compuestos que contengan grupos metilo o etilo, escriba fórmulas estructurales para todos los isómeros bicíclicos de a) C_5H_8 y b) C_6H_{10}. 3.25 En cada uno de los siguientes grupos de compuestos, identificar el que tiene el mayor calor de combustión y el que tiene el menor. ¿En cuáles casos puede usarse una comparación de calores de combustión para evaluar la estabilidad relativa? a) Ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano b) cis-1,2-Dimetilciclopentano, metilciclohexano, 1,1,2,2-tetrametilciclopropano c) H H H H H H d) 3.26 Escriba una fórmula estructural para la conformación más estable de cada uno de los siguientes compuestos: a) 2,2,5,5-Tetrametilhexano (proyección de Newman de la conformación en torno al enlace C-3OC-4) b) 2,2,5,5-Tetrametilhexano (conformación en zigzag de la molécula completa) c) cis-1-Isopropil-3-metilciclohexano d) trans-1-Isopropil-3-metilciclohexano e) cis-1-ter-Butil-4-etilciclohexano f) cis-1,1,3,4-Tetrametilciclohexano H CH_3 g) H_3C H H CH_3 www.FreeLibros.com Problemas 3.27 Identificar el estereoisómero más estable en cada uno de los siguientes pares, y dar la razón de su elección: a) cis- o trans-1-Isopropil-2-metilciclohexano b) cis- o trans-1-Isopropil-3-metilciclohexano c) cis- o trans-1-Isopropil-4-metilciclohexano H_3C H_3C CH_3 d) CH_3 o CH_3 H_3C CH_3 H_3C CH_3 e) CH_3 o CH_3 CH_3 CH_3 f) o H_3C CH_3 CH_3 3.28 Un estereoisómero del 1,1,3,5-tetrametilciclohexano es 15 kJ/mol (3.7 kcal/mol) menos estable que el otro. Indicar cuál isómero es el menos estable e identificar la razón de la disminución de la estabilidad. 3.29 A continuación se muestran los valores del calor de combustión de los estereoisómeros más y menos estables de los isómeros 1,2-, 1,3- y 1,4-dimetilciclohexanos. Los valores son más altos para los 1,2dimetilciclohexanos que para los isómeros 1,3- y 1,4-. Sugerir una explicación. Dimetilciclohexano Calores de combustión (kJ/mol): Estereoisómero más estable Estereoisómero menos estable 1,2 1,3 1,4 5 217 5 223 5 212 5 219 5 212 5 219 3.30 Uno de los dos siguientes estereoisómeros es 20 kJ/mol (4.9 kcal/mol) menos estable que el otro. Indicar cuál isómero es el menos estable e identificar la razón de la disminución de su estabilidad. a) b) www.FreeLibros.com 141 142 CAPÍTULO TRES Conformaciones de alcanos y cicloalcanos Cubano (C_8H_8) es el nombre común de un hidrocarburo policíclico que fue sintetizado por primera vez a principios de la década de 1960. Como su nombre lo indica, su estructura es la de un cubo. ¿Cuántos anillos están presentes en el cubano? 3.31 Cubano 3.32 Las siguientes son representaciones de dos formas de glucosa. Se sabe que el anillo de seis miembros existe en una conformación de silla en cada forma. Dibujar representaciones claras de la conformación más estable de cada una. ¿Son dos conformaciones diferentes de la misma molécula o son estereoisómeros que no pueden interconvertirse por rotación alrededor de enlaces sencillos? ¿Cuáles sustituyentes (si es que alguno) ocupan posiciones axiales? $HOCH_2$ $HOCH_2$ O O HO OH HO HO OH OH HO OH 3.33 Se muestra un esqueleto esteroidal típico junto con el esquema de numeración usado para esta clase de compuestos. Especificar en cada caso si el sustituyente designado es axial o ecuatorial. CH_3 H CH_3 11 12 1 4 a) b) c) d) e) H 7 H H Un sustituyente en C-1 cis a los grupos metilo Un sustituyente en C-4 cis a los grupos metilo Un sustituyente en C-7 trans a los grupos metilo Un sustituyente en C-11 trans a los grupos metilo Un sustituyente en C-12 cis a los grupos metilo 3.34 Repetir el problema 3.33 para el esqueleto esteroidal estereoisomérico que tiene una fusión de anillo cis entre los primeros dos anillos. CH_3 H CH_3 H 11 12 1 7 H H 4 3.35 a) Dibuje las proyecciones de Newman para las conformaciones oblicua y anti del 1,2-dicloroetano ($ClCH_2CH_2Cl$). b) El momento dipolar medido del $ClCH_2CH_2Cl$ es 1.12 D. ¿Cuál de las siguientes afirmaciones sobre el 1,2-dicloroetano es falsa? 1) Puede existir por completo en la conformación anti. 2) Puede existir por completo en la conformación oblicua. 3) Puede existir como una mezcla de conformaciones anti y oblicua. www.FreeLibros.com Alcoholes y halogenuros de alquilo Esbozo del capítulo

4.1 GRUPOS FUNCIONALES. . . . . 146 4.2 NOMENCLATURA DE LA IUPAC DE LOS HALOGENUROS DE ALQUILO. . . . . 147 4.3 NOMENCLATURA DE LA IUPAC DE LOS ALCOHOLES . . . . 148 4.4 CLASES DE ALCOHOLES Y DE HALOGENUROS DE ALQUILO . . . . 149 4.5 ENLACES EN LOS ALCOHOLES Y EN LOS HALOGENUROS DE ALQUILO . . . . 149 4.6 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALCOHOLES Y LOS HALOGENUROS DE ALQUILO: FUERZAS INTERMOLECULARES . . . . 150 4.7 PREPARACIÓN DE HALOGENUROS DE ALQUILO A PARTIR DE ALCOHOLES Y HALOGENUROS DE HIDRÓGENO . . . . 154 4.8 MECANISMO DE LA REACCIÓN DE LOS ALCOHOLES CON HALOGENUROS DE ALQUILO. . . . . 156 4.9 DIAGRAMAS DE ENERGÍA POTENCIAL PARA REACCIONES DE PASOS MÚLTIPLES: EL MECANISMO SN1 . . . . . 161 4.10 ESTRUCTURA, ENLACES Y ESTABILIDAD DE LOS CARBOCATIONES . . . . 163 4.11 EFECTO DE LA ESTRUCTURA DE LOS ALCOHOLES EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN . . . . 165 4.12 REACCIÓN DEL ALCOHOL METÍLICO Y ALCOHOLES PRIMARIOS CON HALOGENUROS DE HIDRÓGENO: EL MECANISMO SN2. . . . . 167 4.13 OTROS MÉTODOS PARA CONVERTIR ALCOHOLES EN HALOGENUROS DE ALQUILO . . . . 168 4.14 HALOGENACIÓN DE ALCANOS . . . . 169 4.15 CLORACIÓN DEL METANO . . . . 169 4.16 ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE LOS RADICALES LIBRES . . . . 170 4.17 MECANISMO DE LA CLORACIÓN DEL METANO . . . . 175 ■ 144 De las energías de enlace a los calores de reacción . . . . 177 www.FreeLibros.com CAPÍTULO 4.18 HALOGENACIÓN DE ALCANOS SUPERIORES . . . . 178 4.19 RESUMEN . . . . 181 PROBLEMAS . . . . 185 Mecanismos 4.1 Formación de cloruro de ter-butilo a partir de alcohol ter-butílico y cloruro de hidrógeno . . . . 157 4.2 Formación de 1-bromoheptano a partir de 1-heptanol y bromuro de hidrógeno . . 167 4.3 Cloración del metano por radicales libres 175

E n los primeros tres capítulos se establecieron algunos principios fundamentales relacionados con la estructura de moléculas orgánicas y se introdujo la conexión entre estructura y reactividad con una revisión de reacciones ácido-base. En este capítulo se explora la estructura y la reactividad con más detalle al desarrollar dos conceptos: grupos funcionales y mecanismos de reacción. Un grupo funcional es el átomo o grupo de átomos en la molécula que es el responsable principal de las reacciones que experimenta el compuesto bajo un conjunto de condiciones. Cómo se transforma la estructura del reactivo en la del producto, se conoce como mecanismo de reacción. Los compuestos orgánicos se agrupan en familias con base en los grupos funcionales que contienen. Dos de las familias más importantes son los alcoholes y los halogenuros de alquilo. Los alcoholes y los halogenuros de alquilo son útiles en especial porque son materias primas versátiles para preparar otros numerosos grupos de familias. En efecto, los alcoholes o los halogenuros de alquilo, con frecuencia ambos, aparecerán en casi todos los capítulos restantes de este texto. La parte principal de este capítulo se refiere a la conversión de alcoholes en halogenuros de alquilo, por reacción con halogenuros de hidrógeno: R±OH H±X Alcohol Halogenuro de hidrógeno R±X H±OH Halogenuro de Agua alquilo Es conveniente en ecuaciones como ésta representar los alcoholes y halogenuros de alquilo en general como ROH y RX, respectivamente, donde "R" representa un grupo alquilo. Además de conveniente, esta notación permite observar con más claridad la transformación: el grupo funcional OH de un alcohol es reemplazado por un halógeno, por lo general cloro (X Cl) o bromo (X Br). Mientras se desarrollan las conexiones entre estructura, reacción y mecanismo, también se extenderán los fundamentos de la nomenclatura de la IUPAC para las familias de los grupos funcionales, comenzando con los alcoholes y los halogenuros de alquilo. www.FreeLibros.com 145 146 Alcoholes y halogenuros de alquilo CAPÍTULO CUATRO 4.1 GRUPOS FUNCIONALES Las familias de hidrocarburos, alcanos, alquenos, alquinos y arenos, se introdujeron en la sección 2.1. El enlace doble es un grupo funcional en un alqueno, el enlace triple un grupo funcional en un alquino y el anillo de benceno en sí es un grupo funcional en un areno. No se considera que los alcanos (RH) tengan un grupo funcional, aunque como se verá más adelante en este capítulo, pueden tener lugar reacciones que reemplazan un átomo de hidrógeno. Sin embargo, en general, los átomos de hidrógeno de los alcanos son relativamente poco reactivos y cualquier otro grupo unido a la estructura del hidrocarburo (R) será el grupo funcional. En la tabla 4.1 se enlistan las principales familias de compuestos orgánicos que se estudian en este texto y sus grupos funcionales. TABLA 4.1 Grupos funcionales en algunas clases importantes de compuestos orgánicos Abreviatura generalizada* Ejemplo representativo Alcohol Halogenuro de alquilo Amina‡ Epóxido ROH RCl RNH_2 R_2COCR_2 i f O CH_3CH_2OH CH_3CH_2Cl $CH_3CH_2NH_2$ H_2COCH_2 i f O Etanol Cloroetano Etanamina Oxirano Éter Nitrilo Nitroalcano Sulfuro Tiol ROR RCqN RNO_2 RSR RSH O X RCH O X RCR O X RCOH $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ CH_3CH_2CqN $CH_3CH_2NO_2$ CH_3SCH_3 CH_3CH_2SH O X CH_3CH O X CH_3CCH_3 O X CH_3COH Éter dietílico Propanonitrilo Nitroetano Sulfuro de dimetilo Etanotiol Clase Aldehído Cetona Ácido carboxílico Derivados de los ácidos carboxílicos O X Halogenuro de acilo RCX O O X X Anhídrido de ácido RCOCR O X Éster RCOR O X Amida $RCNR_2$ O X CH_3CCl O O X X CH_3COCCH_3 O X $CH_3COCH_2CH_3$ O X CH_3CNH_2 Nombre de ejemplo† Etanal 2-Propanona Ácido etanoico Cloruro de etanoílo Anhídrido etanoico Etanoato de etilo Etanamida *Cuando está presente más de un grupo R, los grupos pueden ser iguales o diferentes. †La mayor parte de los compuestos tienen más de un nombre aceptado. ‡El ejemplo dado es una amina primaria (RNH). Las aminas secundarias tienen la estructura general R NH; 2 2 las aminas terciarias son R3N. www.FreeLibros.com 4.2 Nomenclatura de la IUPAC de los halogenuros de alquilo 147 PROBLEMA 4.1 a) Escriba una fórmula estructural para un sulfuro que tenga la fórmula molecular C_3H_8S. b) Dos tioles tienen la fórmula molecular C_3H_8S. ¿Cuáles son? SOLUCIÓN MUESTRA a) De acuerdo con la tabla 4.1, los sulfuros tienen la fórmula general RSR y las R pueden ser iguales o diferentes. La única conectividad posible para un sulfuro con tres carbonos es COSOCOC. Por consiguiente, el sulfuro es $CH_3SCH_2CH_3$. Ya se vieron algunas de estas familias de grupos funcionales en la exposición de ácidos y bases. Se ha visto que los alcoholes se parecen al agua en su acidez y que los ácidos carboxílicos, aunque son ácidos débiles, son más fuertes que los alcoholes. Los ácidos carboxílicos pertenecen a uno de los grupos más importantes de compuestos orgánicos, aquellos que contienen grupos carbonilo (CPO). Éstos y otros compuestos que contienen grupos carbonilo se clasifican entre las clases más abundantes y biológicamente significativas de las sustancias de origen natural. La química del grupo carbonilo se expone en un bloque de cinco capítulos (capítulos 17-21). PROBLEMA 4.2 Muchos compuestos contienen más de un grupo funcional. La prostaglandina E1, una hormona que regula la relajación de los músculos blandos, contiene dos clases diferentes de grupos carbonilo. Clasifique cada uno (aldehído, cetona, ácido carboxílico, éster, amida, cloruro de acilo o anhídrido de ácido). Identifique el protón más ácido en la prostaglandina E1 y use la tabla 1.8 para estimar su valor de pKa. O O OH HO OH Prostaglandina E1 4.2 NOMENCLATURA DE LA IUPAC DE LOS HALOGENUROS DE ALQUILO Las reglas de la IUPAC permiten que los halogenuros de alquilo se nombren en dos formas diferentes: nomenclatura de clase funcional y nomenclatura sustitutiva. En la nomenclatura de clase funcional el grupo alquilo y el halogenuro (fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro) son designados como palabras separadas. El grupo alquilo se nombra con base en su cadena continua más larga comenzando en el carbono al que está unido el halógeno. CH_3F Fluoruro de metilo $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$ Cloruro de pentilo 1 2 3 H 4 $CH_3CH_2CHCH_2CH_2CH_3$ W Br Bromuro de 1-etilbutil I Yoduro de ciclohexilo La nomenclatura sustitutiva de los halogenuros de alquilo trata al halógeno como un sustituyente halo—(fluoro-, cloro-, bromo- o yodo-) en una cadena de alcano. La cadena de carbono se numera en la dirección que da al carbono sustituido el número menor. www.FreeLibros.com Las reglas de la IUPAC permiten que se usen los nombres comunes de algunos grupos alquilo. Éstos incluyen n-propilo, isopropilo, nbutilo, sec-butilo, isobutilo, ter-butilo y neopentilo (sección 2.13). 148 Alcoholes y halogenuros de alquilo CAPÍTULO CUATRO 5 4 3 2 1 1 2 3 4 5 1 2 3 4 5 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2F$ $CH_3CHCH_2CH_2CH_3$ W Br $CH_3CH_2CHCH_2CH_3$ W I 1-Fluoropentano 2-Bromopentano 3-Yodopentano Cuando la cadena de carbono lleva tanto un sustituyente halógeno como uno alquilo, los dos se consideran de igual importancia, y la cadena se numera de modo que se le dé el número menor al sustituyente más cercano al extremo de la cadena. 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 $CH_3CHCH_2CH_2CHCH_2CH_3$ W W CH_3 Cl $CH_3CHCH_2CH_2CHCH_2CH_3$ W W Cl CH_3 5-Cloro-2-metilheptano 2-Cloro-5-metilheptano PROBLEMA 4.3 Escriba las fórmulas estructurales o construya modelos moleculares, y asigne la nomenclatura de clase funcional y la sustitutiva de todos los cloruros de alquilo isoméricos que tienen la fórmula molecular C_4H_9Cl. Los nombres de clase funcional son parte del sistema de la IUPAC; no son "nombres comunes". Se prefiere la nomenclatura sustitutiva, pero los nombres de clase funcional en ocasiones son más convenientes o más familiares y se encuentran con frecuencia en la química orgánica. 4.3 NOMENCLATURA DE LA IUPAC DE LOS ALCOHOLES Los nombres de clase funcional de los alcoholes se derivan anteponiendo la palabra alcohol al nombre del grupo alquilo que lleva el sustituyente hidroxilo (OOH) y la terminación ílico, como palabras separadas. La cadena siempre se numera comenzando con el carbono al que está unido el grupo hidroxilo. La nomenclatura sustitutiva de los alcoholes se desarrolla al identificar la cadena continua más larga que lleva al grupo hidroxilo y reemplazando la terminación -o del alcano correspondiente por el sufijo -ol. La posición del grupo hidroxilo se indica con un número, eligiendo la secuencia que asigna el localizador inferior al carbono que lleva al grupo hidroxilo. Varios alcoholes son sustancias comunes, muy conocidos por sus nombres comunes que reflejan su origen (alcohol de madera, alcohol de grano) o uso (alcohol para frotar). El alcohol de madera es metanol (alcohol metílico, CH_3OH), el alcohol de grano es etanol (alcohol etílico, CH_3CH_2OH) y el alcohol para frotar es 2-propanol [alcohol isopropílico $(CH_3)_2CHOH$]. CH_3CH_2OH Nomenclatura de clase funcional: Alcohol etílico Nomenclatura Etanol sustitutiva: $CH_3CHCH_2CH_2CH_2CH_3$ W OH CH_3 W $CH_3CCH_2CH_2CH_3$ W OH Alcohol 1-metilpentílico Alcohol 1,1-dimetilbutílico 2-Hexanol 2-Metil-2-pentanol Los grupos hidroxilo tienen prioridad sobre los grupos alquilo y los halógenos para determinar la dirección de la numeración de una cadena de carbonos. Se supone que el grupo OH está unido a C-1 de un alcohol cíclico y no se numera. 3 7 6 5 4 3 2 1 $CH_3CHCH_2CH_2CHCH_2CH_3$ W W CH_3 OH 6-Metil-3-heptanol (no 2-metil-5-heptanol) 2 CH_3 3 2 1 $FCH_2CH_2CH_2OH$ 4 5 1 OH trans-2-Metilciclopentanol www.FreeLibros.com 3-Fluoro-1-propanol 4.5 Enlaces en los alcoholes y en los halogenuros de alquilo 149 PROBLEMA 4.4 Escriba las fórmulas estructurales o construya modelos moleculares, y proporcione los nombres de clase funcional y la nomenclatura sustitutiva de todos los alcoholes isoméricos que tienen la fórmula molecular $C_4H_{10}O$. 4.4 CLASES DE ALCOHOLES Y DE HALOGENUROS DE ALQUILO Los alcoholes y los halogenuros de alquilo se clasifican en primarios, secundarios o terciarios con base en el grado de sustitución del carbono que lleva al grupo funcional (sección 2.13). Por tanto, los alcoholes primarios y los halogenuros de alquilo primarios son compuestos del tipo RCH_2G (donde G es el grupo funcional), los alcoholes secundarios y los halogenuros de alquilo secundarios son compuestos del tipo R_2CHG, y los alcoholes terciarios y halogenuros de alquilo terciarios son compuestos del tipo R_3CG. CH_3 W CH_3CCH_2OH W CH_3 CH_3 W CH_3C $CCH_2CH_2CH_3$ W Cl CH_3 $CH_3CH_2CHCH_3$ W Br 2,2-Dimetil-1-propanol (un alcohol primario) 2-Bromobutano (un halogenuro de alquilo secundario) OH 1-Metilciclohexanol (un alcohol terciario) 2-Cloro-2-metilpentano (un halogenuro de alquilo terciario) PROBLEMA 4.5 Clasifique los alcoholes isoméricos $C_4H_{10}O$ en primarios, secundarios y terciarios. Muchas de las propiedades de los alcoholes y de los halogenuros de alquilo se ven afectadas si sus grupos funcionales están unidos a carbonos primarios, secundarios o terciarios. Se verán varios casos en que un grupo funcional unido a un carbono primario es más reactivo que uno unido a un carbono secundario o terciario, así como otros en que sucede lo contrario. 4.5 ENLACES EN LOS ALCOHOLES Y EN LOS HALOGENUROS DE ALQUILO El carbono que lleva al grupo funcional en los alcoholes y en los halogenuros de alquilo tiene hibridación sp^3. La figura 4.1 ilustra los enlaces en el metanol. Los ángulos de enlace en el carbono son aproximadamente tetraédricos, lo mismo que el ángulo COOOH. Un modelo de hibridación orbital similar se aplica a los halogenuros de alquilo, con el halógeno unido por un enlace al carbono con hibridación sp^3. Las distancias del enlace carbono-halógeno en los ha- H Orbitales con pares solitarios C H O H ≥ C H H H H a) O Enlace σ H Ángulo C—O—H = 108.5° Distancia del enlace C—O = 142 pm b) www.FreeLibros.com FIGURA 4.1 Modelo de hibridación orbital de los enlaces en el metanol. a) Los orbitales usados en el enlace son el orbital 1s del hidrógeno y los orbitales híbridos sp^3 del carbono y el oxígeno. b) Los ángulos de enlace en el carbono y el oxígeno están cerca de ser tetraédricos, y el enlace carbono-oxígeno es, aproximadamente, 10 pm más corto que un enlace sencillo carbono-carbono. 150 CAPÍTULO CUATRO Alcoholes y halogenuros de alquilo FIGURA 4.2 Mapas del potencial electrostático del metanol y el clorometano. El potencial electrostático es más negativo cerca del oxígeno en el metanol y cerca del cloro en el clorometano. La región más positiva está cerca del protón del OOH en el metanol y cerca del grupo metilo en el clorometano. (Vea sección a color, p. C-5.) Metanol (CH_3OH) Clorometano (CH_3Cl) logenuros de alquilo aumentan en el orden COF (140 pm) COCl (179 pm) COBr (197 pm) COI (216 pm). Los enlaces carbono-oxígeno y carbono-halógeno son enlaces covalentes polares, y el carbono lleva una carga parcial positiva en los alcoholes (COO) y en los halogenuros de alquilo (COX). Los alcoholes y los halogenuros de alquilo son moléculas polares. Los momentos dipolares del metanol y el clorometano son muy similares entre sí y al del agua. O H O H Agua (= 1.8 D) H_3C H Metanol (= 1.7 D) H_3C Cl Clorometano (= 1.9 D) PROBLEMA 4.6 El bromo es menos electronegativo que el cloro, pero el bromuro de metilo y el cloruro de metilo tienen momentos dipolares muy similares. ¿Por qué? En la figura 4.2 se muestra un mapa del potencial electrostático del metanol y del clorometano. Ambos son similares en que los sitios de mayor potencial negativo (rojo) están cerca de los átomos electronegativos: oxígeno y cloro. La polarización de los enlaces hacia el oxígeno y el cloro, al igual que sus pares electrónicos no compartidos, contribuyen a la concentración de la carga negativa en estos átomos. Nociones relativamente simples de fuerzas de atracción entre cargas opuestas son suficientes para explicar muchas de las propiedades de las sustancias químicas. Se encontrará de utilidad mantener en mente la polaridad de los enlaces carbono-oxígeno y carbono-halógeno mientras se exponen las propiedades de los alcoholes y de los halogenuros de alquilo en secciones posteriores. 4.6 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALCOHOLES Y DE LOS HALOGENUROS DE ALQUILO: FUERZAS INTERMOLECULARES Punto de ebullición. Cuando se describió el efecto de la estructura de los alcanos en el punto de ebullición en la sección 2.17, se señaló que las fuerzas de atracción de van der Waals entre moléculas neutras son de tres tipos. 1. Fuerzas dipolo inducido-dipolo inducido (fuerzas de dispersión; fuerzas de London) 2. Fuerzas dipolo-dipolo inducido 3. Fuerzas dipolo-dipolo Las fuerzas dipolo inducido-dipolo inducido son las únicas fuerzas de atracción intermoleculares disponibles entre moléculas no polares como los alcanos, y son importantes también en las moléculas polares. Además, las moléculas polares también participan en atracciones di- www.FreeLibros.com 4.6 Propiedades físicas de los alcoholes y de los halogenuros de alquilo polo-dipolo y dipolo-dipolo inducido. Las fuerzas de atracción dipolo-dipolo son más fáciles de visualizar y se ilustran en la figura 4.3. Dos moléculas de una sustancia polar experimentan una atracción mutua entre la región polarizada en forma positiva de una molécula y la región polarizada en forma negativa de la otra. Como su nombre lo indica, las fuerzas dipolo-dipolo inducido combinan características tanto de las fuerzas de atracción dipolo inducido-dipolo inducido como de las atracciones dipolo-dipolo. Una región polar de una molécula altera la distribución electrónica en una región no polar de otra en una dirección que produce una fuerza atractiva entre ellas. Debido a que son tantos los factores que contribuyen a las fuerzas de atracción intramoleculares, no siempre es posible predecir cuál de dos compuestos tendrá el punto de ebullición más alto. Sin embargo, se puede usar el comportamiento del punto de ebullición de moléculas seleccionadas para obtener información de la importancia relativa de varias fuerzas intermoleculares y de las características estructurales que influyen en ellas. Considere tres compuestos similares en tamaño y forma: el alcano propano, el halogenuro de alquilo fluoroetano y el alcohol etanol. Los dos compuestos polares, el etanol y el fluoroetano, tienen puntos de ebullición más altos que el no polar, propano. Esto se atribuye a una combinación de fuerzas de atracción dipolo-dipolo inducido y dipolo-dipolo que están presentes en los estados líquidos del etanol y el fluoroetano, pero ausentes en el propano. CH_3 Punto de ebullición: 2 CH_3 3 0 D) 2F CH_3 + – + – FIGURA 4.3 Fuerzas de atracción dipolo-dipolo. Dos moléculas de una sustancia polar se asocian de modo que la región polarizada en forma positiva de una y la región polarizada en forma negativa de la otra se atraen entre sí. 2OH 1.7 D) 78 C 32 C 151 La diferencia más sorprendente, sin embargo, es que a pesar de la semejanza en sus momentos dipolares, el etanol tiene un punto de ebullición mucho más alto que el fluoroetano. Esto sugiere que las fuerzas de atracción en el etanol son excepcionalmente fuertes. Son un ejemplo de un tipo especial de atracción dipolo-dipolo llamada puente de hidrógeno e implica, en este caso, al protón polarizado en forma positiva del grupo OOH de una molécula de etanol, con el oxígeno polarizado en forma negativa de otra. CH_3CH_2 O H H O CH_2CH_3 La figura 4.4 muestra la asociación de dos moléculas de etanol para formar un complejo de puente de hidrógeno. El protón en el puente de hidrógeno (OOH---O) no se comparte en forma igual entre los dos oxígenos, está más cerca y unido con más fuerza a un oxígeno que al otro. Las fuerzas del puente de hidrógeno típico son del orden de 20 kJ/mol (alrededor de 5 kcal/mol), lo que las hace 15-20 veces más débiles que la mayoría de los enlaces covalentes. Las redes extendidas de puentes de hidrógeno se rompen cuando algunas moléculas de etanol individuales escapan del líquido a la fase de vapor, pero los enlaces covalentes permanecen intactos. Entre los compuestos orgánicos, el puente de hidrógeno implica sólo protones de OH o de NH, como en: O H O O H N N H O N H N El hidrógeno debe estar unido a un elemento fuertemente electronegativo a fin de que el enlace sea lo bastante polar para formar puentes de hidrógeno. Por consiguiente, los grupos COH no participan en los enlaces de hidrógeno. www.FreeLibros.com Los puentes de hidrógeno entre grupos OOH son más fuertes que aquellos entre grupos ONH, como lo demuestra una comparación de los puntos de ebullición del agua (H_2O, 100°C) y el amoniaco (NH_3, 33°C). 152 CAPÍTULO CUATRO Alcoholes y halogenuros de alquilo Un protón del OH de una molécula de etanol FIGURA 4.4 El puente de hidrógeno en el etanol implica al oxígeno de una molécula y al protón del grupo OOH de otra. Una red compleja de puentes de hidrógeno compuesta por muchas moléculas caracteriza a la fase líquida del etanol. (Vea sección a color, p. C-5.) interacciona con el oxígeno de un segundo etanol δ+ δ- para formar un puente de hidrógeno entre las dos moléculas. Este oxígeno está disponible para formar un puente de hidrógeno con el protón del OH de una tercera molécula de etanol. Este protón del OH está disponible para formar un puente de hidrógeno con el oxígeno de una cuarta molécula de etanol. PROBLEMA 4.7 El isómero constitucional del etanol, éter dimetílico (CH_3OCH_3), es un gas a temperatura ambiente. Sugiera una explicación de esta observación. Más que otras atracciones dipolo-dipolo, los enlaces de hidrógeno intermoleculares son lo bastante fuertes como para imponer un grado relativamente alto de orden estructural en los sistemas en que ocurren. Se verá, en los capítulos 27 y 28, que las estructuras tridimensionales adoptadas por las proteínas y los ácidos nucleicos, las sustancias químicas orgánicas de la vida, están muy influenciadas por los puentes de hidrógeno. En la tabla 4.2 se enlistan los puntos de ebullición de algunos halogenuros de alquilo y alcoholes representativos. Cuando se comparan los puntos de ebullición de compuestos relacionados como una función del grupo alquilo, se encuentra que el punto de ebullición aumenta con el número de átomos de carbono, como lo hace con los alcanos. TABLA 4.2 Punto de ebullición de algunos halogenuros de alquilo y alcoholes Sustituyente X y punto de ebullición, °C (1 atm) Nombre del grupo alquilo Fórmula XgF X g Cl X g Br XgI X g OH Metilo Etilo Propilo Pentilo Hexilo CH_3X CH_3CH_2X $CH_3CH_2CH_2X$ $CH_3(CH_2)_3CH_2X$ $CH_3(CH_2)_4CH_2X$ 78 32 3 65 92 24 12 47 108 134 3 38 71 129 155 42 72 103 157 180 65 78 97 138 157 www.FreeLibros.com 4.6 Propiedades físicas de los alcoholes y de los halogenuros de alquilo La importancia del puente de hidrógeno en los alcoholes es evidente en la última columna de la tabla donde puede verse que los puntos de ebullición de los alcoholes son, en forma consistente, mayores que los correspondientes fluoruros, cloruros o bromuros de alquilo. Entre los halogenuros de alquilo, el punto de ebullición aumenta con el incremento de tamaño del halógeno; los fluoruros de alquilo tienen los puntos de ebullición menores, los yoduros de alquilo los mayores. Las fuerzas de dispersión son las principales responsables. Las atracciones dipolo inducido-dipolo inducido son favorecidas cuando la nube electrónica alrededor de un átomo se distorsiona con facilidad. Esta propiedad de un átomo es su polarizabilidad y es más pronunciada cuando los electrones están más lejos del núcleo (yodo) que cuando están más cerca (flúor). Por tanto, las atracciones dipolo inducido-dipolo inducido son más fuertes en los yoduros de alquilo y más débiles en los fluoruros de alquilo, y los puntos de ebullición de los halogenuros de alquilo reflejan esto. Los puntos de ebullición de los derivados clorados del metano aumentan con el número de átomos de cloro debido a que las fuerzas de atracción dipolo inducido-dipolo inducido aumentan con cada reemplazo de hidrógeno por cloro. Punto de ebullición: CH_3Cl CH_2Cl_2 24 C 40 C $CHCl_3$ Triclorometano 61 C 153 Para una exposición relacionada con el comportamiento del punto de ebullición de los halogenuros de alquilo, véase el ejemplar de enero de 1988 del Journal of Chemical Education, pp. 62-64. CCl_4 Tetraclorometano 77 C El flúor es único entre los halógenos en que el número creciente de átomos de flúor no conduce a puntos de ebullición cada vez más altos. CH_3CH_2F Punto de ebullición: Fluoroetano 32 C CH_2CHF_2 1,1-Difluoroetano 25 C CH_3CF_3 1,1,1-Trifluoroetano 47 C Por tanto, aunque el difluoruro CH_3CHF_2 hierve a una temperatura mayor que el CH_3CH_2F, el trifluoruro CH_3CF_3 hierve a una temperatura menor que cualquiera de ellos. Es aún más sorprendente la observación de que el hexafluoruro CF_3CF_3 tiene el menor punto de ebullición de cualquiera de los derivados fluorados del etano. El punto de ebullición del CF_3CF_3 es, de hecho, sólo 11°C mayor que el del etano en sí. La razón de este comportamiento está relacionada con la polarizabilidad muy baja del flúor y la disminución en las fuerzas dipolo inducido-dipolo inducido que acompañan a la incorporación de los sustituyentes flúor en una molécula. Sus débiles fuerzas de atracción molecular les dan a los hidrocarburos fluorados (fluorocarbonos) ciertas propiedades físicas deseables como en el recubrimiento "antiadherente" teflón de los sartenes. El teflón es un polímero (sección 6.22) formado por cadenas largas de unidades OCF_2CF_2O. Solubilidad en agua. Los halogenuros de alquilo y los alcoholes difieren en forma marcada entre sí en su solubilidad en agua. Todos los halogenuros de alquilo son insolubles en agua, pero los alcoholes de peso molecular bajo (metílico, etílico, n-propílico e isopropílico) son solubles en agua en todas proporciones. Su capacidad para participar en puentes de hidrógeno intermoleculares no sólo afecta a los puntos de ebullición de los alcoholes, sino también au- www.FreeLibros.com CF_3CF_3 Hexafluoroetano 78 C Estos puntos de ebullición ilustran por qué se debería desechar la idea de que los puntos de ebullición siempre aumentan con el aumento del peso molecular. 154 CAPÍTULO CUATRO Alcoholes y halogenuros de alquilo FIGURA 4.5 Puentes de hidrógeno entre moléculas de etanol y agua. (Vea sección a color, p. C-6.) menta su solubilidad en agua. Las redes de puentes de hidrógeno del tipo mostrado en la figura 4.5, en el que moléculas de alcohol y agua se asocian entre sí, reemplazan a las redes de puentes de hidrógeno alcohol-alcohol y agua-agua presentes en las sustancias puras. Los alcoholes superiores se vuelven más "parecidos a los hidrocarburos" y menos solubles en agua. El 1-octanol, por ejemplo, se disuelve hasta el punto de sólo 1 mL en 2 000 mL de agua. Conforme se hace más larga la cadena del alquilo, el efecto hidrofóbico (sección 2.17) se vuelve más importante, hasta el punto que rige la solubilidad de los alcoholes, más que los puentes de hidrógeno,. Densidad. Los fluoruros y cloruros de alquilo son menos densos, y los bromuros y yoduros de alquilo más densos que el agua. Densidad (20°C): $CH_3(CH_2)_6CH_2F$ $CH_3(CH_2)_6CH_2Cl$ $CH_3(CH_2)_6CH_2Br$ $CH_3(CH_2)_6CH_2I$ 0.80 g/mL 0.89 g/mL 1.12 g/mL 1.34 g/mL Debido a que los halogenuros de alquilo son insolubles en agua, una mezcla de un halogenuro de alquilo y agua se separa en dos capas. Cuando el halogenuro de alquilo es un fluoruro o un cloruro, se encuentra en la capa superior y el agua en la inferior. La situación se invierte cuando el halogenuro de alquilo es un bromuro o un yoduro. En estos casos el halogenuro de alquilo se encuentra en la capa inferior. La polihalogenación aumenta la densidad. Los compuestos CH_2Cl_2, $CHCl_3$ y CCl_4, por ejemplo, son todos más densos que el agua. Todos los alcoholes líquidos tienen densidades de aproximadamente 0.8 g/mL y son, por consiguiente, menos densos que el agua. 4.7 PREPARACIÓN DE HALOGENUROS DE ALQUILO A PARTIR DE ALCOHOLES Y HALOGENUROS DE HIDRÓGENO Gran parte de lo que hacen los químicos orgánicos tiene como objetivo metas prácticas. Los químicos en la industria farmacéutica sintetizan compuestos nuevos como fármacos potenciales para el tratamiento de enfermedades. Las sustancias químicas agrícolas diseñadas para incrementar la producción de cosechas incluyen compuestos orgánicos usados para el control de malezas, insecticidas y fungicidas. Entre los "bloques estructurales" usados como materias primas para preparar sustancias nuevas, los alcoholes y los halogenuros de alquilo son valiosos en especial. www.FreeLibros.com 4.7 Preparación de halogenuros de alquilo a partir de alcoholes y halogenuros de hidrógeno 155 Las reacciones que se describen en el resto de este capítulo usan ya sea un alcano o un alcohol como materias primas para preparar un halogenuro de alquilo. Al saber cómo preparar halogenuros de alquilo, se podrán entender los capítulos posteriores, donde los halogenuros de alquilo tienen un papel importante en las transformaciones de los grupos funcionales clave. De igual importancia, la preparación de halogenuros de alquilo servirá como punto focal cuando se examinen los principios de los mecanismos de reacción. Se comenzará con la preparación de halogenuros de alquilo a partir de alcoholes por reacción con halogenuros de hidrógeno. R±OH Alcohol H±X R±X H±OH Halogenuro de hidrógeno Halogenuro de alquilo Agua El orden de reactividad de los halogenuros de alquilo es paralela a su acidez: HI HBr HCl HF. Sin embargo, el yoduro de hidrógeno se usa con poca frecuencia, y la reacción de los alcoholes con el fluoruro de hidrógeno no es un método útil para la preparación de fluoruros de alquilo. Entre las diversas clases de alcoholes, se observa que los alcoholes terciarios son los más reactivos y los alcoholes primarios los menos reactivos. (Vea sección a color, p. C-6.) Reactividad creciente de los alcoholes hacia los halogenuros de hidrógeno RCH_2OH R_2CHOH Primario Menos reactivo Secundario R_3COH Terciario Más reactivo En minutos, los alcoholes terciarios se convierten en cloruros de alquilo con un alto rendimiento al reaccionar con cloruro de hidrógeno a temperatura ambiente e incluso menor. $(CH_3)_3COH$ 2-Metil-2-propanol (alcohol ter-butílico) 25°C HCl $(CH_3)_3CCl$ H_2O 2-Cloro-2-metilpropano (cloruro de ter-butilo) (78-88%) Cloruro de hidrógeno Agua Los alcoholes secundarios y primarios no reaccionan con HCl a velocidades lo bastante rápidas para hacer de la preparación de los cloruros de alquilo correspondientes un método de valor práctico. Por consiguiente, se usa el halogenuro de hidrógeno más reactivo HBr; aun entonces, se requieren temperaturas elevadas para aumentar la velocidad de reacción. OH Ciclohexanol 80-100°C HBr 1-Heptanol 120°C HBr H_2O Bromociclohexano (73%) Bromuro de hidrógeno $CH_3(CH_2)_5CH_2OH$ Br Bromuro de hidrógeno Agua $CH_3(CH_2)_5CH_2Br$ H_2O 1-Bromoheptano (87-90%) Agua Puede llevarse a cabo la misma clase de transformación calentando un alcohol con bromuro de sodio y ácido sulfúrico. $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ 1-Butanol (alcohol n-butílico) NaBr, H_2SO_4 calor $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ 1-Bromobutano (70-83%) (bromuro de n-butilo) Con frecuencia, se escribirán ecuaciones químicas en la forma abreviada mostrada aquí, en la cual los reactivos, en especial los inorgánicos, no se incluyen en el cuerpo de la ecuación sino www.FreeLibros.com La eficiencia de una transformación sintética se expresa por lo normal como un porcentaje de rendimiento, o porcentaje de rendimiento teórico. El rendimiento teórico es la cantidad de producto que podría formarse si la reacción procediera hasta completarse y no condujera a ningún otro producto que no sean aquellos dados en la ecuación. 156 CAPÍTULO CUATRO Alcoholes y halogenuros de alquilo que están indicados sobre la flecha. Los productos inorgánicos, en este caso agua, por lo general se omiten. PROBLEMA 4.8 Escriba ecuaciones químicas para la reacción que tiene lugar entre cada uno de los siguientes pares de reactivos: a) 2-Butanol y bromuro de hidrógeno b) 3-Etil-3-pentanol y cloruro de hidrógeno c) 1-Tetradecanol y bromuro de hidrógeno SOLUCIÓN MUESTRA a) Un alcohol y un halogenuro de hidrógeno reaccionan para formar un halogenuro de alquilo y agua. En este caso se aisló 2-bromobutano con un rendimiento de 73%. $CH_3CHCH_2CH_3$ HBr OH $CH_3CHCH_2CH_3$ H_2O Br 2-Butanol Bromuro de hidrógeno 2-Bromobutano Agua 4.8 MECANISMO DE LA REACCIÓN DE LOS ALCOHOLES CON HALOGENUROS DE ALQUILO La reacción de un alcohol con un halogenuro de hidrógeno es una sustitución. Un halógeno, por lo general cloro o bromo, reemplaza a un grupo hidroxilo como sustituyente del carbono. Llamar sustitución a la reacción indica la relación entre el reactivo orgánico y el producto, pero no revela el mecanismo. Al desarrollar un mecanismo para una reacción particular, se combinan algunos principios básicos de reactividad química con observaciones experimentales para deducir la secuencia de pasos más probable. Considere la reacción del alcohol ter-butílico con cloruro de hidrógeno: $(CH_3)_3COH$ Alcohol ter-butílico HCl Cloruro de hidrógeno $(CH_3)_3CCl$ H_2O Cloruro de ter-butilo Agua El mecanismo aceptado por lo general para esta reacción se presenta como una serie de tres ecuaciones en el mecanismo 4.1. Se dice "aceptado por lo general" debido a que un mecanismo de reacción nunca puede demostrar ser el correcto. Un mecanismo es la mejor evaluación de cómo procede una reacción y debe explicar todas las observaciones experimentales. Si aparecen datos experimentales nuevos que están en conflicto con el mecanismo, el mecanismo debe modificarse para explicarlos. Si los datos nuevos son consistentes con el mecanismo propuesto, aumenta la confianza en que es probable que el mecanismo sea correcto. Cada ecuación en el mecanismo 4.1 representa un paso elemental individual. Un paso elemental es aquel que implica sólo un estado de transición. Una reacción particular podría proceder por un camino de un solo paso elemental, en cuyo caso se describe como una reacción concertada, o por una serie de pasos elementales como en el mecanismo 4.1. Para ser válido un mecanismo propuesto debe satisfacer diversos criterios, uno de los cuales es que la suma de las ecuaciones de los pasos elementales debe corresponder con la ecuación para la reacción total. Antes de examinar cada paso en detalle, deberá verificarse que el proceso en el mecanismo 4.1 satisface este requisito. Paso 1: Transferencia de protones Se vio en el capítulo 1, en especial en la tabla 1.8, que los alcoholes se parecen al agua con respecto a su acidez de Brønsted (la capacidad para donar un protón del oxígeno). También se parecen al agua en su basicidad de Brønsted (la capacidad para aceptar un protón en el oxígeno). Del mismo modo en que la transferencia de protones a una molécula de agua forma un ion www.FreeLibros.com Mecanismo de la reacción de los alcoholes con halogenuros de alquilo 4.8 MECANISMO 4.1 Formación de cloruro de terr-butilo a partir de alcohol terr-butílico y cloruro de hidrógeno Reacción total: $(CH_3)_3COH$ Alcohol ter-butílico Paso 1: HCl 3)3CCl ±£ Cloruro de hidrógeno Cloruro de ter-butilo Agua Protonación del alcohol ter-butílico para formar un ion alquiloxonio: $(CH_3)_3C$ $(CH_3)_3C$ O rápido H± Cl ±H Cl – H H Alcohol ter-butílico Paso 2: HOH Cloruro de hidrógeno Ion ter-butiloxonio Ion cloruro Disociación del ion ter-butiloxonio para formar un carbocatión: (CH3 3C ±H lento $(CH_3)_3C$ H H Catión ter-butilo Ion ter-butiloxonio Paso 3: O ±H Agua Captura del catión ter-butilo por el ion cloruro: $(CH_3)_3C$ Catión ter-butilo rápido ± £ Cl Ion cloruro 3)3C± Cl Cloruro de ter-butilo oxonio (ion hidronio, H_3O), la transferencia de protones a un alcohol forma un ion alquiloxonio (ROH_2). H± Cl $(CH_3)_3C$±O Cl H H Alcohol ter-butílico ± ± $(CH_3)_3C$±O ± H rápido Cloruro de hidrógeno Ion ter-butiloxonio Ion cloruro Además, un ácido fuerte como HCl, que se ioniza por completo cuando se disuelve en agua, también se ioniza por completo cuando se disuelve en un alcohol. Muchas reacciones importantes de alcoholes implican ácidos fuertes ya sea como reactivos o como catalizadores. En todas estas reacciones el primer paso es la formación de un ion alquiloxonio por transferencia de un protón del ácido al alcohol. La molecularidad de un paso elemental está dada por el número de especies que experimentan un cambio químico en ese paso. La transferencia de un protón del cloruro de hidrógeno al alcohol ter-butílico es bimolecular debido a que dos moléculas [HCl y $(CH_3)_3COH$] experimentan cambio químico. El ion ter-butiloxonio formado en el paso 1 es un intermediario. No fue uno de los reactivos iniciales, ni se formó como uno de los productos finales. Más bien se forma en un paso www.FreeLibros.com 157 CAPÍTULO CUATRO Alcoholes y halogenuros de alquilo $(CH_3)_3C$ FIGURA 4.6 Diagrama de energía potencial para la transferencia de un protón del cloruro de hidrógeno al alcohol ter-butílico (paso 1 del mecanismo 4.1). O H Cl H Estado de transición Energía potencial $(CH_3)_3C$ Eact O H± Cl H $(CH_3)_3C$ O H± 158 Cl H Coordenada de reacción elemental, se consume en otro y se encuentra en el camino de la transformación de los reactivos en los productos. Los diagramas de energía potencial son útiles en especial cuando se aplican a los mecanismos de reacción. En la figura 4.6 se muestra un diagrama de energía potencial para la transferencia de un protón del cloruro de hidrógeno al alcohol ter-butílico. La energía potencial del sistema se grafica contra la "coordenada de reacción" que es una medida del grado en que las moléculas que reaccionan han progresado en su camino hacia los productos. Vale la pena resaltar tres aspectos del diagrama: El premio Nobel de Química de 1967 fue compartido por Manfred Eigen, un químico alemán que desarrolló métodos nuevos para medir las velocidades de reacciones muy rápidas como las transferencias de protones. Las líneas punteadas en las estructuras del estado de transición representan enlaces parciales; es decir, enlaces en el proceso de formarse o romperse. Hammond formuló su propuesta en 1955 mientras estaba en la Universidad Estatal de Iowa. Más tarde realizó un trabajo pionero en fotoquímica orgánica en CalTech. • Debido a que éste es un paso elemental, implica un solo estado de transición. • Se sabe que el paso es exotérmico, así que los productos se colocan más bajos en energía que los reactivos. • Las transferencias de protones de ácidos fuertes a agua y alcoholes se clasifican entre los procesos químicos más rápidos y ocurren casi tan rápido como las moléculas colisionan entre sí. Por tanto, la altura de la barrera energética, la energía de activación (Eact) para la transferencia de protones, debe ser bastante baja. La naturaleza concertada de la transferencia de protones contribuye a su velocidad rápida. El costo de energía de la ruptura del enlace HOCl es compensado en parte por la energía liberada al formar el nuevo enlace entre el protón transferido y el oxígeno del alcohol. Por tanto, la energía de activación es mucho menor de lo que sería para un proceso hipotético de dos pasos en el que el enlace HOCl se rompe primero, seguido por la formación de un enlace entre el H y el alcohol. La especie presente en el estado de transición no es una estructura estable y no puede aislarse ni examinarse en forma directa. Se supone que su estructura es una en la que el protón que se está transfiriendo está unido en forma parcial al cloro y al oxígeno en forma simultánea, aunque no necesariamente en la misma extensión. $(CH_3)_3C$ O H Cl H Inferir la estructura de un estado de transición con base en los reactivos y productos del paso elemental en el que está implicada, es una práctica consagrada en la química orgánica. Hablando en forma específica de estados de transición, George S. Hammond sugirió que si dos estados son similares en energía, son similares en estructura. Esta lógica se conoce como postulado de Hammond. Uno de sus corolarios es que la estructura de un estado de transición se parece más al estado inmediato precedente o al siguiente, al que esté más cerca en energía. En www.FreeLibros.com Mecanismo de la reacción de los alcoholes con halogenuros de alquilo 4.8 159 el caso de la transferencia exotérmica de protones en la figura 4.6, el estado de transición está más cerca en energía a los reactivos y por tanto se parece más a ellos que a los productos en este paso. Con frecuencia se llama a esto estado de transición "temprano". El siguiente paso de este mecanismo proporciona un ejemplo de un estado de transición "tardío". Paso 2: Formación del carbocatión En el segundo paso del proceso descrito en el mecanismo 4.1, el ion alquiloxonio se disocia en una molécula de agua y un carbocatión, un ion que contiene un carbono con carga positiva. H $(CH_3)_3C$ H H Ion ter-butiloxonio Una forma de nombrar a los carbocationes en el sistema de la IUPAC es anteponer la palabra "catión" al nombre del grupo alquilo. O ± ± $(CH_3)_3C$±O lento ± ± H Catión ter-butilo Agua Sólo una especie, el ion ter-butiloxonio, experimenta un cambio químico en este paso. Por consiguiente, el paso es unimolecular. Como el ion ter-butiloxonio, el catión ter-butilo es un intermediario en el camino de la reacción. Sin embargo, es una especie relativamente inestable y su formación por disociación del ion alquiloxonio es endotérmica. El paso 2 es el más lento en el mecanismo y tiene la energía de activación más alta. La figura 4.7 muestra un diagrama de energía potencial para este paso. • Debido a que este paso es endotérmico, los productos de él se colocan más altos en energía que los reactivos. • El estado de transición está más cerca en energía del carbocatión (catión ter-butilo); así, de acuerdo con el postulado de Hammond, su estructura se parece más al carboca- $(CH_3)_3C$ H± O FIGURA 4.7 Diagrama de energía potencial para la disociación del ion ter-butiloxonio a catión ter-butilo (paso 2 del mecanismo 4.1). Cl H $(CH_3)_3C$ H_2O Cl Energía potencial Eact $(CH_3)_3C$ H± O Cl H Coordenada de reacción www.FreeLibros.com 160 FIGURA 4.8 Catión ter-butilo. a) El carbono con carga positiva tiene hibridación sp^2. Cada grupo metilo está unido al carbono con carga positiva por un enlace , y estos tres enlaces se encuentran en el mismo plano. b) El carbono con hibridación sp^2 tiene un orbital 2p vacío, el eje del cual es perpendicular al plano de los átomos de carbono. CAPÍTULO CUATRO Alcoholes y halogenuros de alquilo + C H_3C CH_3 CH_3 a) b) tión que al ion ter-butiloxonio. El estado de transición tiene un considerable "carácter de carbocatión", lo que quiere decir que en el carbono se ha desarrollado un grado significativo de carga positiva. H $(CH_3)_3C$ O H Hay una amplia evidencia de una variedad de fuentes de que los carbocationes son intermediarios en algunas reacciones químicas, pero casi siempre son demasiado inestables para aislarse. La razón más simple que explica la inestabilidad de los carbocationes es que el carbono con carga positiva sólo tiene seis electrones en su capa de valencia; la regla del octeto no se satisface para el carbono con carga positiva. Las propiedades del catión ter-butilo pueden entenderse al analizar su estructura, la cual se muestra en la figura 4.8. Con sólo seis electrones de valencia, los cuales están distribuidos entre tres enlaces que están en el mismo plano, el carbono con carga positiva tiene hibridación sp^2. El orbital 2p no hibridado que permanece en el carbono que tiene carga positiva no contiene electrones; su eje es perpendicular al plano de los enlaces que unen al carbono con los tres grupos metilo. La carga positiva en el carbono y el orbital p vacío se combinan para hacer que los carbocationes sean fuertemente electrofílicos ("afines a los electrones" o "buscadores de electrones"). Los electrófilos son ácidos de Lewis (sección 1.17). Aceptan pares de electrones y reaccionan con bases de Lewis (donadoras de pares de electrones). El paso 3, el cual sigue y completa el mecanismo, es una reacción ácido de Lewis/base de Lewis. Se volverá a los carbocationes y se describirán con más detalle en la sección 4.10. Paso 3: Reacción del catión ter-butilo con el ion cloruro Las bases de Lewis que reaccionan con electrófilos se llaman nucleófilos ("buscadores de núcleos"). Tienen un par de electrones no compartido que pueden usar en la formación de un enlace covalente. En el paso 3 del mecanismo 4.1 el nucleófilo es el ion cloruro. $(CH_3)_3C$ Catión ter-butilo (electrófilo) Cl rápido Ion cloruro (nucleófilo) $(CH_3)_3C$± Cl Cloruro de ter-butilo El paso 3 es bimolecular debido a que dos especies, el carbocatión y el ion cloruro, reaccionan juntas. La figura 4.9 muestra un diagrama de energía potencial para este paso. • El paso es exotérmico; conduce del carbocatión intermediario a los productos estables que se aíslan de la reacción. • La energía de activación para este paso es pequeña, y la formación del enlace entre el ion positivo y el ion negativo ocurre con rapidez. www.FreeLibros.com 4.9 Diagramas de energía potencial para reacciones de pasos múltiples δ– δ+ $(CH_3)_3C$ FIGURA 4.9 Diagrama de energía potencial para la reacción del catión ter-butilo con el anión cloruro (paso 3 del mecanismo 4.1). Cl Eact $(CH_3)_3C$ 161 + – Energía potencial + H_2O + Cl $(CH_3)_3C$ Cl + H_2O Coordenada de reacción • El estado de transición para este paso implica la formación de un enlace parcial entre el catión ter-butilo y el ion cloruro. $(CH_3)_3C$ Cl Como se muestra en la figura 4.10, la interacción electrónica crucial sucede entre un par electrónico no compartido del Cl y el orbital 2p vacío del carbono con carga positiva del $(CH_3)_3C$. 4.9 DIAGRAMAS DE ENERGÍA POTENCIAL PARA REACCIONES DE PASOS MÚLTIPLES: EL MECANISMO SN1 Se acaba de ver cómo la reacción del alcohol ter-butílico con cloruro de hidrógeno, escrita como una serie de pasos elementales en el mecanismo 4.1, puede complementarse con diagramas de energía potencial (figuras 4.6, 4.7 y 4.9). Se completará el panorama de la energía al com- FIGURA 4.10 Combinación del catión ter-butilo y el anión cloruro para formar cloruro de ter-butilo. El traslape en fase entre el orbital p vacío del $(CH_3)_3C$ y un orbital p lleno de Cl forma un enlace COCl. $(CH_3)_3C$ Cl $(CH_3)_3CCl$ www.FreeLibros.com 162 Alcoholes y halogenuros de alquilo CAPÍTULO CUATRO $(CH_3)_3C$ H± O Cl H $(CH_3)_3C$ Cl $(CH_3)_3C$ H_2O Cl $(CH_3)_3C$ O H Energía potencial Eact Cl H $(CH_3)_3C$ Cl $(CH_3)_3C$ O H± H ±H O Cl H $(CH_3)_3COCl$ + H_2O Coordenada de reacción FIGURA 4.11 Diagrama de energía potencial para la reacción del alcohol ter-butílico y cloruro de hidrógeno de acuerdo con el mecanismo SN1 (mecanismo 4.1). binar los tres diagramas separados en uno que abarque el proceso entero. Este diagrama combinado (figura 4.11) tiene tres crestas y dos valles. Las crestas corresponden a estados de transición, uno por cada uno de los tres pasos elementales. Los valles corresponden a las especies intermediarias reactivas, el ion ter-butiloxonio y el catión ter-butilo, formadas en un paso y consumidas en otro. Con las energías potenciales mostradas en una escala común, se ve que el estado de transición para la formación del $(CH_3)_3C$ es el punto de energía más alto en el diagrama. Una reacción no puede proceder más rápido que su paso más lento, al cual se hace referencia como paso determinante de la velocidad. En la reacción del alcohol ter-butílico con cloruro de hidrógeno, la formación del carbocatión por disociación del ion alquiloxonio es el paso determinante de la velocidad. Las reacciones de sustitución, de las cuales la reacción de los alcoholes con halogenuros de hidrógeno no es más que un ejemplo, se expondrán con más detalle en el capítulo 8. Ahí, se usará en forma extensa una notación introducida originalmente por sir Christopher Ingold. Ingold propuso el símbolo SN para representar la sustitución nucleofílica, seguido por el número 1 o 2 según sea que el paso determinante de la velocidad sea unimolecular o bimolecular. Se dice que la reacción del alcohol ter-butílico con cloruro de hidrógeno, por ejemplo, sigue un mecanismo SN1 debido a que su paso lento (disociación del ion ter-butiloxonio) es unimolecular. Sólo el ion alquiloxonio experimenta un cambio químico en este paso. www.FreeLibros.com 4.10 Estructura, enlaces y estabilidad de los carbocationes 163 4.10 ESTRUCTURA, ENLACES Y ESTABILIDAD DE LOS CARBOCATIONES Como se acaba de ver, el paso determinante de la velocidad en la reacción del alcohol ter-butílico con cloruro de hidrógeno es la formación del carbocatión $(CH_3)_3C$. Evidencia convincente de una variedad de fuentes indica que los carbocationes pueden existir, pero son relativamente inestables. Cuando los carbocationes están implicados en reacciones químicas, como intermediarios reactivos, son formados despacio en un paso y consumidos con rapidez en el siguiente. Otros numerosos estudios han mostrado que los grupos alquilo unidos en forma directa al carbono con carga positiva estabilizan al carbocatión. La figura 4.12 ilustra esta generalización para el CH_3, CH_3CH_2, $(CH_3)_2CH$ y $(CH_3)_3C$. Entre este grupo, el CH_3 es el menos estable y el $(CH_3)_3C$ el más estable. Los carbocationes se clasifican con base en el grado de sustitución del carbono con carga positiva. La carga positiva está en un carbono primario en CH_3CH_2, en un carbono secundario en $(CH_3)_2CH$ y en un carbono terciario en $(CH_3)_3C$. El catión etilo es un carbocatión primario, el catión isopropilo es un carbocatión secundario y el catión ter-butilo es un carbocatión terciario. En lo que se refiere a los carbocationes, el CH_3 es inestable en particular, y su existencia como un intermediario en reacciones químicas nunca se ha demostrado. Los carbocationes primarios, aunque más estables que el CH_3, aún son demasiado inestables para estar implicados como intermediarios en reacciones químicas. El umbral de estabilidad se alcanza con los carbocationes secundarios. Se cree que muchas reacciones, incluyendo la reacción de alcoholes secundarios con halogenuros de hidrógeno, implican carbocationes secundarios. La evidencia en apoyo de los intermediarios carbocationes terciarios es la más fuerte hasta la fecha. PROBLEMA 4.9 De los carbocationes isoméricos C_5H_{11}, ¿cuál es el más estable? Los grupos alquilo estabilizan los carbocationes al ceder densidad electrónica al carbono con carga positiva, dispersando por ello la carga positiva. La figura 4.13 ilustra esta dispersión de la carga al comparar los mapas del potencial electrostático del CH_3, CH_3CH_2, $(CH_3)_2CH$ y $(CH_3)_3C$. La intensidad del azul a la izquierda refleja la mayor dispersión de carga positiva conforme aumenta el número de grupos metilo en el carbono con carga positiva. La dispersión de la carga positiva va de la mano con la deslocalización electrónica. La redistribución de la carga negativa, los electrones, es responsable de la dispersión de la carga Estabilidad creciente de los carbocationes H + C H H3 C + C H H3 C C CH3 H H H Catión metilo Menos estable Catión etilo (primario) Catión isopropilo (secundario) FIGURA 4.12 El orden de estabilidad de los carbocationes es metilo primario secundario terciario. Los grupos alquilo que están unidos en forma directa al carbono con carga positiva estabilizan los carbocationes. (Vea sección a color, p. C-6.) H3 + C H3 C H3 CH3 Catión ter-butilo Más estable www.FreeLibros.com 164 Catión metilo (CH3+) CAPÍTULO CUATRO Catión etilo (CH3CH2+) Alcoholes y halogenuros de alquilo Catión isopropilo [(CH3)2CH+] Catión ter-butilo [(CH3)3C+] FIGURA 4.13 Mapas del potencial electrostático de carbocationes. La carga positiva (azul) está más concentrada en el CH3 y más dispersa en el (CH3)3C. (Los potenciales electrostáticos fueron representados con la misma escala para permitir una comparación directa.) (Vea sección a color, p. C-7.) positiva. Hay dos formas principales en que el metilo y otros grupos alquilo actúan como fuentes de electrones para estabilizar carbocationes: • Efecto inductivo (por polarización de enlaces) • Hiperconjugación (deslocalización electrónica por traslape de orbitales) PROBLEMA 4.10 ¿Cuál se esperaría que fuera más estable: (CH3)3C o (CF3)3C? ¿Por qué? La hiperconjugación se refiere a la deslocalización electrónica de un enlace por medio de un sistema de traslape de orbitales. De nuevo considere el CH3CH2, esta vez dirigiendo la atención a los electrones en los enlaces COH del grupo CH3. La figura 4.15a ilustra cómo un orbital asociado con el grupo CH3 del CH3CH2 puede traslaparse con el orbital p vacío del carbono con carga positiva para formar un orbital extendido que abarque ambos. Esto permite que los electrones de los enlaces COH del grupo CH3 sean compartidos por ambos carbonos y dispersa la carga positiva. El enfoque de enlace de valencia para la hiperconjugación representada en la figura 4.15a encuentra un paralelo en la representación de orbitales moleculares del CH3CH2. Uno de los OM de enlace llenos del CH3CH2 (figura 4.15b) es en esencia una combinación del orbital p del carbono con carga positiva y orbitales asociados con el grupo CH3. El par de electrones de este orbital es compartido por el grupo CH3 y el carbono con carga positiva. Cuando se aplica la hiperconjugación a carbocationes más complicados que el CH3CH2, es útil analizar varios de los enlaces. Se comienza con el carbono con carga positiva y se marcan los tres enlaces que se originan de él con la letra griega . Se continúa hacia la cadena, marcando los enlaces del siguiente carbono con la letra , aquéllos del siguiente carbono , y así en forma sucesiva. W W ±C±C±C W W ± FIGURA 4.14 La carga en el catión etilo es estabilizada por polarización de la distribución electrónica de los enlaces hacia el átomo de carbono con carga positiva. Los grupos alquilo liberan electrones mejor que el hidrógeno. Se recordará de la sección 1.15 que el efecto inductivo es un efecto de un sustituyente que cede o retira electrones que es transmitido por la polarización de enlaces . Como se ilustra para el CH3CH2 en la figura 4.14, el carbono con carga positiva atrae los electrones en sus enlaces hacia sí mismo y los retira de los átomos unidos a él. Los electrones en un enlace COC son más polarizables que los de un enlace COH, de modo que al reemplazar los hidrógenos por grupos alquilo se reduce la carga neta en el carbono con carga positiva. Los grupos alquilo son sustituyentes que ceden de electrones por efecto inductivo. Cuantos más grupos alquilo estén unidos en forma directa al carbono con carga positiva, será más estable el carbocatión. ± www.FreeLibros.com 4.11 Efecto de la estructura de los alcoholes en la velocidad de reacción H H H C C + H H H a) Enlace de valencia b) Orbital molecular FIGURA 4.15 Dos vistas de la estabilización del CH3CH2 por hiperconjugación. a) Enlace de valencia: el traslape del orbital 2p vacío del carbono con carga positiva con el orbital de un enlace COH deslocaliza los electrones y dispersa la carga positiva. b) Orbital molecular: uno de los orbitales moleculares del CH3CH2 abarca tanto al grupo CH3 como al carbono con carga positiva; es un OM de enlace y contiene dos electrones. Sólo los electrones en enlaces al carbono con carga positiva pueden estabilizar un carbocatión por hiperconjugación. Es más, no importa si un H u otro carbono está en el extremo del enlace ; la estabilización por hiperconjugación todavía operará. El punto clave es que los electrones en los enlaces respecto al carbono con carga positiva, son más estabilizadores que los electrones en un enlace COH. Por tanto, el reemplazo sucesivo de primero uno, luego dos, luego tres hidrógenos del CH3 por grupos alquilo aumenta las oportunidades para la hiperconjugación, la cual es consistente con el orden observado de estabilidad de los carbocationes: CH3 CH3CH2 (CH3)2CH (CH3)3C. PROBLEMA 4.11 Para el caso general de R cualquier grupo alquilo, ¿cuántos pares electrónicos enlazados están implicados en la estabilización de R3C por hiperconjugación? ¿Cuántos en R2CH? ¿En RCH2? En resumen, el factor más importante a considerar al evaluar la estabilidad de un carbocatión es el grado de sustitución en el carbono con carga positiva. CH3 Metilo Menos estable RCH2 R2CH Primario Secundario R3C Terciario Más estable Se verán numerosas reacciones que implican carbocationes como intermediarios conforme se avance en el texto, así que es importante entender cómo su estructura determina su estabilidad. 4.11 EFECTO DE LA ESTRUCTURA DE LOS ALCOHOLES EN LA VELOCIDAD DE REACCIÓN Para que sea válido un mecanismo de reacción propuesto, la suma de sus pasos elementales debe ser igual a la ecuación para la reacción total y el mecanismo debe ser consistente con todas las observaciones experimentales. El proceso SN1 establecido en el mecanismo 4.1 satisface el primer criterio. ¿Qué hay del segundo? Un hecho experimental importante es que la velocidad de reacción de los alcoholes con halogenuros de hidrógeno aumenta en el orden primario secundario terciario. Este orden de reactividad es paralelo al orden de estabilidad de los carbocationes y se explica con facilidad por el mecanismo que se ha esbozado. www.FreeLibros.com 165 166 Alcoholes y halogenuros de alquilo CAPÍTULO CUATRO El paso determinante de la velocidad en el mecanismo SN1 es la disociación del ion alquiloxonio al carbocatión. H C O H C H C O H H Ion alquiloxonio Estado de transición O H Carbocatión Agua La velocidad de este paso es proporcional a la concentración del ion alquiloxonio: Velocidad k[ion alquiloxonio] donde k es una constante de proporcionalidad llamada constante de velocidad. El valor de k se relaciona con la energía de activación para la disociación del ion alquiloxonio y es diferente para diferentes iones alquiloxonio. Una energía de activación baja implica un valor grande de k y una velocidad rápida de disociación del ion alquiloxonio. A la inversa, una energía de activación grande se caracteriza por una k pequeña para la disociación y una velocidad lenta. El estado de transición está más cerca en energía al carbocatión y, de acuerdo con el postulado de Hammond, se parece más a él que al ion alquiloxonio. Por tanto, las características estructurales que estabilizan a los carbocationes estabilizan a los estados de transición que conducen a ellos. Se desprende, por consiguiente, que los iones alquiloxonio derivados de alcoholes terciarios tienen una energía de activación menor para la disociación y son convertidos en sus correspondientes carbocationes más rápido que aquellos derivados de alcoholes secundarios y primarios. Dicho en forma sencilla: los carbocationes más estables se forman más rápido que los menos estables. La figura 4.16 expresa este principio por medio de un diagrama de energía potencial. Por lo general, se acepta que el mecanismo SN1 es correcto para la reacción de alcoholes terciarios y secundarios con halogenuros de hidrógeno. Es casi seguro que no sea correcto para el alcohol metílico y los alcoholes primarios debido a que se cree que los carbocationes metilo y primarios son demasiado inestables y las energías de activación para su formación de- Energía La velocidad de cualquier reacción química aumenta con el incremento de la temperatura. Por tanto, el valor de k para una reacción no es constante, sino que aumenta conforme se incrementa la temperatura. Ion metiloxonio Un ion alquiloxonio primario Un ion alquiloxonio secundario Un ion alquiloxonio terciario FIGURA 4.16 Energías de activación para la formación de carbocationes a partir de iones alquiloxonio de alcohol metílico, alcoholes primarios, secundarios y terciarios. www.FreeLibros.com Reacción del alcohol metílico y alcoholes primarios con halogenuros de hidrógeno 4.12 masiado altas, para que estén implicados de manera razonable. La siguiente sección describe cómo se convierten el alcohol metílico y los alcoholes primarios en sus correspondientes halogenuros por un mecanismo relacionado con el SN1, pero diferente. 4.12 REACCIÓN DEL ALCOHOL METÍLICO Y ALCOHOLES PRIMARIOS CON HALOGENUROS DE HIDRÓGENO: EL MECANISMO SN2 A diferencia de los carbocationes terciarios y secundarios, el carbocatión metilo y los carbocationes primarios tienen una energía demasiado alta para ser intermediarios en reacciones químicas. Sin embargo, el alcohol metílico y los alcoholes primarios son convertidos, aunque bastante despacio, en halogenuros de alquilo por tratamiento con halogenuros de hidrógeno. Por consiguiente, deben seguir algún otro mecanismo que evite los intermediarios carbocationes. Este proceso alternativo se expone en el mecanismo 4.2 para la reacción del 1-heptanol con bromuro de hidrógeno. El primer paso de este nuevo mecanismo es exactamente el mismo que se vio antes para la reacción del alcohol ter-butílico con cloruro de hidrógeno: la formación de un ion alquiloxonio por transferencia de un protón del halogenuro de hidrógeno al alcohol. Como en el ejemplo anterior, ésta es una reacción ácido-base de Brønsted rápida y reversible. La diferencia principal entre los dos mecanismos está en el segundo paso. El segundo paso en la reacción del alcohol ter-butílico con cloruro de hidrógeno es la disociación unimolecular del ion ter-butiloxonio en el catión ter-butilo y agua. Sin embargo, el ion heptiloxonio, en vez de disociarse a un carbocatión primario inestable, reacciona en forma diferente. Es atacado por el ion bromuro, el cual actúa como un nucleófilo. Se puede representar el paso 2 y su estado de transición como: ±£ Br — CH2 O – H O – – CH2 H – Br ±£ CH3(CH2)5 H – CH2 — O – – Br CH3(CH2)5 H – – CH3(CH2)5 H H Estado de transición MECANISMO 4.2 Formación de 1-bromoheptano a partir de 1-heptanol y bromuro de hidrógeno Reacción general: CH3(CH2)5CH2OH 1-Heptanol Paso 1: HBr ±£ Bromuro de hidrógeno CH3(CH2)5CH2Br H2O 1-Bromoheptano Agua Protonación del 1-heptanol para formar el ion alquiloxonio correspondiente: H±Br BA CH3(CH2)5CH2±O ± ± CH3(CH2)5CH2±O H 1-Heptanol ± H rápido H Bromuro de hidrógeno Ion heptiloxonio Ion bromuro Paso 2: Ataque nucleofílico al ion alquiloxonio por el ion bromuro: O ± Ion heptiloxonio ± ± H Ion bromuro H ± CH3(CH2)5 H W lento Br CH2±O ±£ CH3(CH2)5CH2±Br Br H 1-Bromoheptano Agua www.FreeLibros.com 167 168 CAPÍTULO CUATRO Alcoholes y halogenuros de alquilo El ion bromuro forma un enlace con el carbono primario “desplazando” una molécula de agua. Este paso es bimolecular porque implica tanto al ion bromuro como al ion heptiloxonio. El paso 2 es más lento que la transferencia del protón en el paso 1, así que es determinante de la velocidad. Usando la terminología de Ingold, se clasifican las sustituciones nucleofílicas, cuyo paso determinante de la velocidad es bimolecular, por el símbolo de mecanismo SN2. PROBLEMA 4.12 Dibuje un diagrama de energía potencial para la reacción del 1-heptanol con bromuro de hidrógeno, poniendo mucha atención en la posición y estructuras de los intermediarios y estados de transición. PROBLEMA 4.13 El 1-butanol y el 2-butanol se convierten en sus correspondientes bromuros al ser calentados con bromuro de hidrógeno. Escriba un mecanismo adecuado para cada reacción, y asigne a cada uno el símbolo apropiado (SN1 o SN2). Es importante señalar que aunque el alcohol metílico y los alcoholes primarios reaccionan con halogenuros de hidrógeno por un mecanismo que implica menos pasos que las correspondientes reacciones de los alcoholes secundarios y terciarios, menos pasos no se traducen en velocidades de reacción más rápidas. Recuerde que el orden de reactividad de los alcoholes con halogenuros de hidrógeno es terciario secundario primario. La velocidad de reacción está regida por la energía de activación del paso más lento, sin importar cuántos pasos haya. Los mecanismos SN1 y SN2 están entre los mecanismos fundamentales y más importantes en la química orgánica. Hay mucho más que decir sobre ellos en el capítulo 8. 4.13 OTROS MÉTODOS PARA CONVERTIR ALCOHOLES EN HALOGENUROS DE ALQUILO Los halogenuros de alquilo son materias primas tan útiles para preparar otros tipos de grupos funcionales que los químicos han desarrollado varios métodos diferentes para convertir los alcoholes en halogenuros de alquilo. Dos métodos, basados en los reactivos inorgánicos cloruro de tionilo y tribromuro de fósforo, merecen mención especial. El cloruro de tionilo reacciona con los alcoholes para formar cloruros de alquilo. Los productos secundarios inorgánicos en la reacción, dióxido de azufre y cloruro de hidrógeno, son gases a temperatura ambiente y se eliminan con facilidad, lo que facilita aislar el cloruro de alquilo. ROH SOCl2 Alcohol Cloruro de tionilo RCl SO2 HCl Cloruro Dióxido Cloruro de alquilo de azufre de hidrógeno Debido a que los alcoholes terciarios se convierten fácilmente en cloruros con el cloruro de hidrógeno, el cloruro de tionilo se usa principalmente para preparar cloruros de alquilo primarios y secundarios. Las reacciones con cloruro de tionilo por lo normal se llevan a cabo en presencia de carbonato de potasio o de piridina, una base orgánica débil. CH3CH(CH2)5CH3 W OH SOCl2 K2CO3 CH3CH(CH2)5CH3 W Cl 2-Octanol (CH3CH2)2CHCH2OH 2-Clorooctano (81%) SOCl2 piridina (CH3CH2)2CHCH2Cl 2-Etil-1-butanol www.FreeLibros.com 1-Cloro-2-etilbutano (82%) 4.15 Cloración del metano 169 El tribromuro de fósforo reacciona con alcoholes para formar bromuros de alquilo y ácido fosforoso. 3ROH Alcohol PBr3 3RBr Tribromuro de fósforo H3PO3 Ácido fosforoso Bromuro de alquilo El ácido fosforoso es soluble en agua y puede eliminarse lavando el halogenuro de alquilo con agua o con una base acuosa diluida. (CH3)2CHCH2OH Alcohol isobutílico PBr3 (CH3)2CHCH2Br Bromuro de isobutilo (55-60%) PBr3 H OH H Ciclopentanol Br Bromuro de ciclopentilo (78-84%) El cloruro de tionilo y el tribromuro de fósforo son reactivos especializados usados para lograr transformaciones de grupos funcionales particulares. Por esta razón, no se presentarán los mecanismos por los que convierten los alcoholes en halogenuros de alquilo; en cambio, se presentarán aquellos mecanismos que tengan una aplicabilidad amplia y refuercen el conocimiento de los principios fundamentales. En estos casos se encontrará que una comprensión de los mecanismos es de gran ayuda para organizar los tipos de reacciones de la química orgánica. 4.14 HALOGENACIÓN DE ALCANOS El resto de este capítulo describe un método diferente por completo para preparar halogenuros de alquilo, que usa alcanos como reactivos. Implica la sustitución de uno de los hidrógenos del alcano por un átomo de halógeno. R±H Alcano X2 R±X Halógeno Halogenuro H±X Halogenuro Se dice que el alcano experimenta fluoración, cloración, bromación o yodación si X2 es F2, Cl2, Br2 o I2, respectivamente. El término general es halogenación. La cloración y la bromación son las más usadas. La reactividad de los halógenos disminuye en el orden F2 Cl2 Br2 I2. El flúor es un agente oxidante agresivo en extremo, y su reacción con los alcanos es fuertemente exotérmica y difícil de controlar. La fluoración directa de los alcanos requiere equipo y técnicas especiales, no es una reacción de aplicabilidad general, y no se comentará más. La cloración de alcanos es menos exotérmica que la fluoración, y la bromación es menos exotérmica que la cloración. El yodo es único entre los halógenos porque su reacción con alcanos es endotérmica y los yoduros de alquilo nunca se preparan por yodación de alcanos. 4.15 CLORACIÓN DEL METANO La cloración del metano en fase gaseosa es una reacción de importancia industrial y conduce a una mezcla de clorometano (CH3Cl), diclorometano (CH2Cl2), triclorometano (CHCl3) y tetraclorometano (CCl4) por sustitución secuencial de los hidrógenos. www.FreeLibros.com El volumen II de Organic Reactions, una serie anual que revisa reacciones de interés para los químicos orgánicos, contiene la declaración: “La mayor parte de los compuestos orgánicos se queman o explotan cuando entran en contacto con el flúor.” 170 La cloración del metano proporciona, aproximadamente, un tercio de la producción estadounidense anual de clorometano. La reacción del metanol con cloruro de hidrógeno es el principal método sintético para la preparación de clorometano. CAPÍTULO CUATRO Alcoholes y halogenuros de alquilo CH4 Cl2 Metano Cloro CH3Cl Cl2 Clorometano CH2Cl2 Cl2 CHCl3 Triclorometano 400-440°C Cl2 Cloro CH2Cl2 400-440°C CHCl3 CCl4 HCl Cloruro de hidrógeno Triclorometano (bp 61°C) 400-440°C HCl Cloruro de hidrógeno Diclorometano (bp 40°C) Cloro CH3Cl Clorometano (bp 24°C) Cloro Diclorometano El diclorometano, triclorometano, tetraclorometano son conocidos en forma amplia por sus nombres comunes cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono, respectivamente. 400-440°C HCl Cloruro de hidrógeno HCl Tetraclorometano Cloruro (bp 77°C) de hidrógeno Uno de los usos principales que se le da al clorometano es como materia prima para los polímeros de silicio. El diclorometano se usa en forma amplia como un removedor de pintura. El triclorometano se usó alguna vez como anestésico por inhalación, pero su toxicidad hizo que se reemplazara por materiales más seguros hace muchos años. El tetraclorometano es la materia prima para la preparación de varios clorofluorocarbonos (CFC), en una época usados en forma amplia como gases refrigerantes. La mayoría de las naciones industrializadas del mundo ha acordado retirar en forma progresiva todos los usos de los CFC debido a que estos compuestos han sido identificados en procesos atmosféricos que degradan la capa de ozono de la Tierra. La cloración del metano se lleva a cabo a temperaturas bastante altas (400-440°C), aun cuando cada sustitución en la serie es exotérmica. La temperatura alta proporciona la energía para iniciar la reacción. El término paso de iniciación tiene un significado específico en química orgánica, que se relaciona con el mecanismo de la reacción. Este mecanismo, que se presenta en la sección 4.17, es fundamentalmente diferente del mecanismo por el que los alcoholes reaccionan con los halogenuros de hidrógeno. Los alcoholes se convierten en halogenuros de alquilo en reacciones que implican intermediarios iónicos (o “polares”): iones alquiloxonio y carbocationes. Los intermediarios en la cloración del metano y otros alcanos son bastante diferentes; son especies neutras (“no polares”) llamadas radicales libres. 4.16 ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE LOS RADICALES LIBRES Los radicales libres son especies que contienen electrones desapareados. A pesar de la regla del octeto, no todos los compuestos tienen todos sus electrones apareados. El oxígeno (O2) es el ejemplo más familiar de un compuesto con electrones desapareados; tiene dos electrones desapareados. Los compuestos que tienen un número non de electrones, como el dióxido de nitrógeno (NO2), deben tener al menos un electrón desapareado. Para más información sobre el papel del NO en la fisiología, vea el ensayo en el recuadro ¡Oh NO! ¡Es inorgánico! en el capítulo 27. O±O OœN±O NœO Oxígeno Dióxido de nitrógeno Monóxido de nitrógeno El monóxido de nitrógeno (“óxido nítrico”) es otro radical libre estable. Aunque conocido hace cientos de años, sólo en fechas recientes se ha descubierto que el NO es un mensajero bioquímico importante en extremo y moderador de tantos procesos biológicos que podría preguntarse mejor “¿En cuáles no está implicado?” Los radicales libres, que por lo general se ven en la química del carbono, son mucho menos estables que éstos. Los radicales alquilo simples, por ejemplo, requieren procedimientos especiales para su aislamiento y estudio. Aquí se encontrarán sólo como intermediarios activos, formados en un paso de un mecanismo de reacción y consumidos en el siguiente. Los radica- www.FreeLibros.com 4.16 Estructura y estabilidad de los radicales libres 171 FIGURA 4.17 Enlaces en el radical metilo. El modelo a) es más consistente con las observaciones experimentales. b) CH3 piramidal El carbono tiene hibridación sp3 (ángulos de enlace 109.5°). El electrón no apareado está en un orbital híbrido sp3. a) CH3 plano El carbono tiene hibridación sp2 (ángulos de enlace 120°). El electrón no apareado está en el orbital 2p. les alquilo se clasifican en primarios, secundarios o terciarios con base en el número de átomos de carbono unidos en forma directa al carbono que lleva el electrón no apareado. H H C H R H Radical metilo H R C H Radical primario R R C C R Radical secundario R Radical terciario Un radical alquilo es neutro y tiene un electrón más que el carbocatión correspondiente. Por tanto, los enlaces en el radical metilo pueden formarse con sólo agregar un electrón al orbital 2p vacío del carbono con hibridación sp2 del catión metilo (figura 4.17a). De manera alternativa, podría suponerse que el carbono tiene hibridación sp3 y colocar el electrón no apareado en un orbital sp3 (figura 4.17b). De los dos extremos, estudios experimentales indican que el modelo sp2 plano describe mejor los enlaces en los radicales alquilo que el modelo sp3 piramidal. El radical metilo es plano y los radicales más sustituidos como el radical ter-butilo son pirámides aplanadas más cercanas en forma a la esperada para el carbono con hibridación sp2 que sp3. Los radicales libres, como los carbocationes, tienen un orbital 2p no lleno y son estabilizados por sustituyentes, como los grupos alquilo, que pueden ceder electrones por efecto inductivo y por hiperconjugación. Se puede ilustrar la estabilización de los radicales libres por hiperconjugación al comparar la densidad del espín en el radical metilo y el radical etilo. La densidad del espín es una medida de la densidad de electrones desapareados en un punto particular de una molécula; indica dónde es más probable que esté el electrón desapareado. Como muestra la figura 4.18, la densidad del espín en el radical metilo se localiza en el carbono con hibridación sp2, pero en el radical etilo es compartido por el carbono con hibridación sp2 y los FIGURA 4.18 Densidad del espín en el radical metilo y etilo. a) El electrón no apareado en el radical metilo se localiza en un orbital p del carbono con hibridación sp2. b) El electrón no apareado en el radical etilo es compartido por el carbono con hibridación sp2 y por los hidrógenos del grupo CH3. a) • CH3 • b) H3C—CH2 www.FreeLibros.com 172 Alcoholes y halogenuros de alquilo CAPÍTULO CUATRO hidrógenos del metilo. Los radicales más sustituidos son más estables que los menos sustituidos, y el orden de estabilidad de los radicales libres es paralelo al de los carbocationes. Estabilidad creciente de los radicales libres H H C H R C R H Radical metilo (menos estable) R H C R H R Radical primario Radical secundario C R Radical terciario (más estable) PROBLEMA 4.14 Escriba una fórmula estructural para el más estable de los radicales libres que tienen la fórmula C5H11. Una evidencia de que los sustituyentes alquilo estabilizan a los radicales libres la proporcionan las energías de enlace. La fuerza de un enlace se mide por la energía requerida para romperlo. Un enlace covalente puede romperse de dos formas. En una ruptura homolítica se rompe un enlace entre dos átomos de modo que cada uno retiene uno de los electrones del enlace. Una flecha curva, como un anzuelo con una sola punta significa el movimiento de un electrón. Las flechas curvas “normales” indican el movimiento de un par de electrones. X Y X Y Ruptura homolítica del enlace En contraste, en una ruptura heterolítica un fragmento retiene ambos electrones. X Y X Y Ruptura heterolítica del enlace Se evalúa la estabilidad relativa de los radicales alquilo midiendo el cambio de entalpía (ΔH°) para la ruptura homolítica de un enlace COH en un alcano: R H R H Cuanto más estable es el radical, menos energía se requiere para generarlo por ruptura homolítica de un enlace COH. La energía requerida para la ruptura homolítica de un enlace se llama energía de disociación de enlace (EDE). En la tabla 4.3 se muestra una lista de algunas energías de disociación de enlace. Como lo indica la tabla, las energías de disociación de un enlace COH en los alcanos son, aproximadamente, 380-435 kJ/mol (91-104 kcal/mol). La ruptura del enlace HOCH3 en el metano forma el radical metilo y requiere 435 kJ/mol (104 kcal/mol). La energía de disociación del enlace HOCH2CH3 en el etano, el cual forma un radical primario, es algo menor (410 kJ/mol o 98 kcal/mol) y es consistente con la noción de que el radical etilo (primario) es más estable que el radical metilo. La energía de disociación del enlace COH terminal en el propano es exactamente la misma que en el etano. El radical libre resultante es primario (RCH2) en ambos casos. CH3CH2CH2 Propano H CH3CH2CH2 Radical n-propilo (primario) www.FreeLibros.com H Átomo de hidrógeno H° 410 kJ (98 kcal) 4.16 Estructura y estabilidad de los radicales libres Energías de disociación de enlace de algunos compuestos representativos* TABLA 4.3 Energía de disociación de enlace Enlace Energía de disociación de enlace (kcal/mol) Enlace kJ/mol 435 159 242 192 150 (104) (38) (58) (46) (36) HOF HOCl HOBr HOI 568 431 366 297 (136) (103) (87.5) (71) 435 410 410 397 410 380 (104) (98) (98) (95) (98) (91) CH3OCH3 CH3CH2OCH3 368 355 (88) (85) (CH3)2CHOCH3 (CH3)3COCH3 351 334 (84) (80) 451 349 293 234 338 343 (108) (83.5) (70) (56) (81) (82) (CH3)2CHOF (CH3)2CHOCl (CH3)2CHOBr (CH3)3COCl (CH3)3CHOBr 439 339 284 330 263 (105) (81) (68) (79) (63) 497 426 380 (119) (102) (91) CH3CH2OOH (CH3)2CHOOH (CH3)3COOH 380 385 380 (91) (92) (91) kJ/mol (kcal/mol) Moléculas diatómicas HOH FOF ClOCl BrOBr IOI Alcanos CH3OH CH3CH2OH CH3CH2CH2OH (CH3)2CHOH (CH3)2CHCH2OH (CH3)3COH Halogenuros de alquilo CH3OF CH3OCl CH3OBr CH3OI CH3CH2OCl CH3CH2CH2OCl Agua y alcoholes HOOH CH3OOH CH3OOH *Las energías de disociación de enlace se refieren al enlace indicado en la fórmula estructural para cada sustancia. Observe, sin embargo, que la tabla 4.3 incluye dos entradas para el propano. La segunda entrada corresponde a la ruptura de un enlace de uno de los hidrógenos del grupo metileno (CH2). Requiere ligeramente menos energía romper un enlace COH del grupo metileno que del grupo metilo. CH3CHCH3 CH3CHCH3 H H Propano Radical isopropilo (secundario) H° 397 kJ (95 kcal) Átomo de hidrógeno Debido a que el material inicial (propano) y uno de los productos (H) son los mismos en ambos procesos, la diferencia en energías de disociación de enlace es igual a la diferencia de energía entre un radical n-propilo (primario) y un radical isopropilo (secundario). Como se describe en la figura 4.19, el radical secundario es 13 kJ/mol (3 kcal/mol) más estable que el radical primario. www.FreeLibros.com 173 174 Alcoholes y halogenuros de alquilo CAPÍTULO CUATRO Radical propilo (primario) FIGURA 4.19 Las energías de disociación de enlace COH del metileno y del metilo en el propano revelan la diferencia en estabilidades entre los dos radicales libres isoméricos. El radical secundario es más estable que el primario. Energía Radical isopropilo (secundario) Propano Del mismo modo, al comparar las energías de disociación de enlace de los dos tipos diferentes de enlaces COH en el 2-metilpropano, se ve que un radical terciario es 30 kJ/mol (7 kcal/mol) más estable que un radical primario. CH3CHCH2 H H CH3CHCH2 CH3 H° 410 kJ (98 kcal) CH3 2-Metilpropano Átomo de hidrógeno Radical isobutilo (primario) H CH3CCH3 H CH3CCH3 CH3 H° 380 kJ (91 kcal) CH3 Radical ter-butilo (terciario) 2-Metilpropano Átomo de hidrógeno PROBLEMA 4.15 Se han medido las energías de disociación de enlace carbono-carbono para muchos alcanos. Sin referirse a la tabla 4.3, identifique el alcano en cada uno de los siguientes pares que tiene la energía de disociación de enlace carbono-carbono menor, y explique la razón de su elección. a) Etano o propano b) Propano o 2-metilpropano c) 2-Metilpropano o 2,2-dimetilpropano SOLUCIÓN MUESTRA a) Primero se escriben las ecuaciones que describen la ruptura homolítica del enlace carbono-carbono en cada alcano. CH3 CH3 Etano CH3CH2 Propano CH3 CH3 CH3 Dos radicales metilo CH3CH2 Radical etilo www.FreeLibros.com CH3 Radical metilo Cleavage of the carbon–carbon bond in ethane yields two methyl radicals, whereas propane 4.17 Mecanismo de la cloración del metano 175 La ruptura del enlace carbono-carbono en el etano produce dos radicales metilo, mientras que el propano produce un radical etilo y un radical metilo. El radical etilo es más estable que el metilo, y por tanto se requiere menos energía para romper el enlace carbono-carbono en el propano que en el etano. La energía de disociación de enlace carbono-carbono medida en el etano es 368 kJ/mol (88 kcal/mol), y en el propano es 355 kJ/mol (85 kcal/mol). Como los carbocationes, en su mayoría los radicales libres son especies extremadamente reactivas, demasiado reactivas para ser aisladas pero capaces de ser formadas como intermediarios transitorios en reacciones químicas. El radical metilo, como se verá en la siguiente sección, es un intermediario en la cloración del metano. 4.17 MECANISMO DE LA CLORACIÓN DEL METANO El proceso aceptado para la cloración del metano se presenta en el mecanismo 4.3. Como se señaló antes (sección 4.15), la reacción se lleva a cabo normalmente en fase gaseosa a temperatura alta. La reacción en sí es fuertemente exotérmica, pero debe suministrarse energía al sistema para que continúe. Esta energía romperá el enlace más débil en el sistema, el cual, como se ve por los datos de energías de disociación de enlace en la tabla 4.3, es el enlace ClOCl con MECANISMO 4.3 Cloración del metano por radicales libres a) Iniciación Paso 1: Disociación de una molécula de cloro en dos átomos de cloro: Cl 2[Cl] Cl Molécula de cloro Dos átomos de cloro b) Propagación de cadena Paso 2: Sustracción del átomo de hidrógeno del metano por un átomo de cloro: Cl H Átomo de cloro CH3 Cl H Metano CH3 Cloruro de hidrógeno Radical metilo Paso 3: Reacción del radical metilo con cloro molecular: Cl Cl CH3 Molécula de cloro Cl ±£ Radical metilo Cl CH3 Átomo de cloro Clorometano c) Suma de los pasos 2 y 3 CH4 Metano Cl2 Cloro ±£ CH3Cl Clorometano HCl Cloruro de hidrógeno www.FreeLibros.com La energía de disociación de enlace del otro reactivo, metano, es mucho más alta. Es de 435 kJ/mol (104 kcal/mol). 176 CAPÍTULO CUATRO Alcoholes y halogenuros de alquilo una energía de disociación de enlace de 242 kJ/mol (58 kcal/mol). El paso en que ocurre la homólisis del enlace ClOCl se llama paso de iniciación. Cada átomo de cloro formado en el paso de iniciación tiene siete electrones de valencia y es muy reactivo. Una vez formado, un átomo de cloro sustrae un átomo de hidrógeno del metano como se muestra en el paso 2 del mecanismo 4.3. El cloruro de hidrógeno, uno de los productos aislados de la reacción total, se forma en este paso. También se forma un radical metilo, el cual ataca luego a una molécula de Cl2 en el paso 3. El ataque del radical metilo al Cl2 produce clorometano, el otro producto de la reacción total, junto con un átomo de cloro que luego se recicla en el paso 2, repitiendo el proceso. Los pasos 2 y 3 se llaman pasos de propagación de la reacción y, cuando se suman, se obtiene la ecuación general para la reacción. Debido a que un paso de iniciación puede resultar en un gran número de ciclos de propagación, el proceso total se llama reacción en cadena por radicales libres. PROBLEMA 4.16 Escriba las ecuaciones para los pasos de iniciación y propagación para formar diclorometano por cloración del clorometano por radicales libres. En la práctica, intervienen reacciones laterales que reducen la eficiencia de los pasos de propagación. La secuencia en cadena se interrumpe siempre que dos especies con un número non de electrones se combinan para formar un producto con un número par de electrones. Reacciones de este tipo se llaman pasos terminadores de la cadena. Algunos pasos terminadores de la cadena que se observan por lo común en la cloración del metano se muestran en las siguientes ecuaciones. Combinación de un radical metilo con un átomo de cloro: CH3 Cl Radical metilo Átomo de cloro CH3Cl Clorometano Combinación de dos radicales metilo: CH3 CH3 Dos radicales metilo www.FreeLibros.com CH3CH3 Etano 4.17 Mecanismo de la cloración del metano 177 Combinación de dos átomos de cloro: Cl Cl Dos átomos de cloro Cl2 Molécula de cloro En general, es menos probable que ocurran los pasos de terminación que los pasos de propagación. Cada uno de los pasos de terminación requiere que dos radicales libres se encuentren en un medio que contenga cantidades mucho mayores de otros materiales (moléculas de metano y cloro) con los que pueden reaccionar. Aunque sin duda algo de clorometano surge mediante la combinación directa de radicales metilo con átomos de cloro, la mayor parte de éste se forma por la secuencia de propagación mostrada en el mecanismo 4.3. De las energías de enlace a los calores de reacción S e ha visto que las mediciones de los calores de reacción, como los calores de combustión, pueden proporcionar información cuantitativa concerniente a la estabilidad relativa de isómeros constitucionales (sección 2.18) y estereoisómeros (sección 3.11). En el recuadro de la sección 2.18 se describió cómo pueden manipularse los calores de reacción en forma aritmética para generar calores de formación (H f) para muchas moléculas. El siguiente material muestra cómo dos fuentes diferentes de información termoquímica, los calores de formación y las energías de disociación de enlace (vea la tabla 4.3), pueden revelar si una reacción particular es exotérmica o endotérmica y por cuánto. Considere la cloración del metano a clorometano. Los calores de formación de los reactivos y productos aparecen debajo de la ecuación. Estos calores de formación para los compuestos químicos son tomados de tabulaciones publicadas; el calor de formación del cloro, como para todos los elementos, es cero. CH4 Cl2 H°f : (kJ/mol) 74.8 CH3Cl HCl 0 81.9 92.3 El calor de reacción total está dado por H 冱(calores de formación de los productos) 冱(calores de formación de los reactivos) H (81.9 kJ 92.3 kJ) (74.8 kJ) 99.4 kJ Por tanto, se calcula que la cloración del metano es una reacción exotérmica con base en los datos del calor de formación. Se llega a la misma conclusión usando las energías de disociación de enlace. La siguiente ecuación muestra las energías de disociación de enlace de los reactivos y productos tomadas de la tabla 4.3: CH4 Cl2 EDE: (kJ/mol) 435 242 CH3Cl HCl 349 431 Debido a que se forman enlaces más fuertes a expensas de los más débiles, la reacción es exotérmica y H 冱(EDE de los enlaces rotos) 冱(EDE de los enlaces formados) H (435 kJ 242 kJ) (349 kJ 431 kJ) 103 kJ Este valor está en concordancia con el obtenido de los datos del calor de formación. Compare la cloración del metano con la yodación. Las energías de disociación de enlace relevantes están dadas en la ecuación. CH4 I2 EDE: (kJ/mol) H 435 150 CH3I HI 234 297 冱(EDE de los enlaces rotos) 冱(EDE de los enlaces formados) H (435 kJ 150 kJ) (234 kJ 297 kJ) 54 kJ Un valor positivo para ΔH° significa una reacción endotérmica. Los reactivos son más estables que los productos; por tanto, la yodación de los alcanos no es una reacción factible. No se desearía intentar la preparación de yodometano por yodación de metano. Un análisis similar para la fluoración del metano da H 426 kJ para su calor de reacción. La fluoración del metano es alrededor de cuatro veces más exotérmica que la cloración. Una reacción así de exotérmica, si bien ocurre también a una velocidad rápida, puede proceder con violencia explosiva. La bromación del metano es exotérmica, pero menos exotérmica que la cloración. El valor calculado de las energías de disociación de enlace es H 30 kJ. Aunque la bromación del metano es favorable desde el punto de vista energético, consideraciones económicas hacen que la mayor parte del bromuro de metilo preparado en forma comercial se haga a partir de metanol por reacción con bromuro de hidrógeno. www.FreeLibros.com 178 Alcoholes y halogenuros de alquilo CAPÍTULO CUATRO 4.18 HALOGENACIÓN DE ALCANOS SUPERIORES Como la cloración del metano, la cloración del etano se lleva a cabo a escala industrial como una reacción en fase gaseosa a alta temperatura. CH3CH3 420°C Cl2 Etano CH3CH2Cl Cloro HCl Cloroetano (78%) (cloruro de etilo) Cloruro de hidrógeno Como en la cloración del metano, con frecuencia es difícil limitar la reacción a la monocloración, y también se forman derivados que tienen más de un átomo de cloro. PROBLEMA 4.17 La cloración del etano produce, además del cloruro de etilo, una mezcla de dos dicloruros isoméricos. ¿Cuáles son las estructuras de estos dos dicloruros? En el laboratorio es más conveniente usar luz, ya sea visible o ultravioleta, como fuente de energía para iniciar la reacción. Las reacciones que ocurren cuando la energía lumínica es absorbida por una molécula se llaman reacciones fotoquímicas. Las técnicas fotoquímicas permiten que la reacción de alcanos con cloro se lleve a cabo a temperatura ambiente. La energía fotoquímica se indica al escribir “luz” o ”hv” sobre o debajo de la flecha. El símbolo hv es igual a la energía de un fotón de luz y se expondrá con más detalle en la sección 13.1. Ciclobutano h Cl2 Cloro Cl HCl Clorociclobutano (73%) (cloruro de ciclobutilo) Cloruro de hidrógeno El metano, el etano y el ciclobutano tienen la característica común de que cada uno sólo puede dar un derivado monoclorado único. Todos los hidrógenos del ciclobutano, por ejemplo, son equivalentes, y la sustitución de uno forma el mismo producto que la sustitución de cualquier otro. La cloración de alcanos en los que los hidrógenos no son todos equivalentes es más complicada pues se forma una mezcla de todos los derivados monoclorados posibles, como lo ilustra la cloración del butano: CH3CH2CH2CH3 Cl2 ±±£ h, 35 C Butano Los porcentajes citados en la ecuación anterior reflejan la composición de la fracción de monocloruros de la mezcla de productos más que la producción aislada de cada componente. CH3CH2CH2CH2Cl 1-Clorobutano (28%) (cloruro de n-butilo) CH3CHCH C 2CH3 W Cl 2-Clorobutano (72%) (cloruro de sec-butilo) Estos dos productos surgen debido a que en uno de los pasos de propagación un átomo de cloro puede sustraer un átomo de hidrógeno ya sea de un grupo metilo o de un grupo metileno del butano. CH3CH2CH2CH2 H Cl CH3CH2CH2CH2 HCl Butano CH3CHCH2CH3 Cl Radical n-butilo CH3CHCH2CH3 HCl H Butano Radical sec-butilo www.FreeLibros.com Halogenación de alcanos superiores 4.18 Los radicales libres resultantes reaccionan con cloro para formar los correspondientes cloruros de alquilo. El radical butilo forma sólo 1-clorobutano; el radical sec-butilo forma sólo 2-clorobutano. CH3CH2CH2CH2 Cl2 CH3CH2CH2CH2Cl Cl Radical n-butilo 1-Clorobutano (cloruro de n-butilo) CH3CHCH2CH3 Cl2 CH3CHCH2CH3 Cl Cl Radical sec-butilo 2-Clorobutano (cloruro de sec-butilo) Si toda colisión de un átomo de cloro con una molécula de butano resultara en la sustracción de un hidrógeno, la relación radical n-butilo/radical sec-butilo y, por consiguiente, la relación 1-cloro/2-clorobutano, estaría dada por los números relativos de hidrógenos de los dos grupos metilo equivalentes del CH3CH2CH2CH3 (seis) comparados con aquellos de los dos grupos metileno equivalentes (cuatro). La distribución del producto esperada con una base estadística sería 60% 1-clorobutano y 40% 2-clorobutano. Sin embargo, la distribución del producto observada en forma experimental es 28% 1-clorobutano y 72% 2-clorobutano. El radical sec-butilo se forma, por tanto, en cantidades mayores, y el radical n-butilo en cantidades menores de las esperadas estadísticamente. Este comportamiento es el resultado de la mayor estabilidad de los radicales libres secundarios en comparación con los primarios. El estado de transición para el paso en que un átomo de cloro sustrae un hidrógeno del carbono tiene carácter de radical libre en el carbono. CH3 Cl H CH2CH2CH2CH3 Estado de transición para la sustracción de un hidrógeno primario Cl H CHCH2CH3 Estado de transición para la sustracción de un hidrógeno secundario Un hidrógeno secundario es sustraído más rápido que un hidrógeno primario debido a que el estado de transición con carácter de radical libre secundario es más estable que aquel con carácter de radical libre primario. Los mismos factores que estabilizan un radical libre secundario estabilizan un estado de transición con carácter de radical libre secundario más que uno con carácter de radical libre primario. La sustracción del átomo de hidrógeno de un grupo CH2 ocurre más rápido que la de un grupo CH3. Se puede calcular cuánto más rápido se sustrae un solo hidrógeno secundario en comparación con un solo hidrógeno primario a partir de la distribución del producto observada en forma experimental. 72% 2-clorobutano velocidad de sustracción de un H secundario 4 hidrógenos secundarios 28% 1-clorobutano velocidad de sustracción de un H primario 6 hidrógenos primarios Velocidad de sustracción de un H secundario 72 6 3.9 Velocidad de sustracción de un H primario 28 4 1 Un solo hidrógeno secundario en el butano es sustraído por un átomo de cloro 3.9 veces más rápido que un solo hidrógeno primario. PROBLEMA 4.18 Suponiendo que la velocidad relativa de sustracción de un átomo de hidrógeno secundario a uno primario sea la misma en la cloración del propano que en la del butano, calcule las cantidades relativas de cloruro de propilo y cloruro de isopropilo obtenidas en la cloración del propano por radicales libres. Un estudio similar de la cloración de 2-metilpropano estableció que un hidrógeno terciario es sustraído 5.2 veces más rápido que cada hidrógeno primario. www.FreeLibros.com 179 180 Alcoholes y halogenuros de alquilo CAPÍTULO CUATRO H H W CH3CCH3 W CH3 Cl2 ±±£ h, 35 C 2-Metilpropano W CH3CCH C 2Cl W CH3 Cl W CH3CCH C 3 W CH3 1-Cloro-2-metilpropano (63%) (cloruro de isobutilo) 2-Cloro-2-metilpropano (37%) (cloruro de ter-butilo) En resumen, la cloración de los alcanos no es muy selectiva. Las diversas clases de hidrógenos presentes en una molécula (terciarios, secundarios y primarios) difieren sólo por un factor de 5 en la velocidad relativa a la que reacciona cada uno con un átomo de cloro. R3CH Velocidad relativa (cloración) R2CH2 (terciario) (secundario) 3.9 5.2 RCH3 (primario) 1 El bromo reacciona con los alcanos por un mecanismo en cadena por radicales libres análoga a la del cloro. Sin embargo, hay una diferencia importante entre la cloración y la bromación. La bromación es muy selectiva para la sustitución de hidrógenos terciarios. La velocidad de la reactividad entre hidrógenos primarios, secundarios y terciarios es mayor que 103. R3CH R2CH2 (terciario) (secundario) 82 Velocidad relativa (bromación) 1 640 RCH3 (primario) 1 En la práctica, esto significa que cuando un alcano contiene hidrógenos primarios, secundarios y terciarios, por lo general sólo es el hidrógeno terciario el que es reemplazado por el bromo. El rendimiento citado en esta reacción es el rendimiento de producto aislado y purificado. Los bromuros isoméricos sólo constituyen una fracción mínima del producto. H W CH3CCH2CH2CH3 W CH3 2-Metilpentano Br2 Bromo Br W CH3CCH2CH2CH3 W CH3 h ±±£ 60 C 2-Bromo-2-metilpentano (aislado, 76% de rendimiento) HBr Bromuro de hidrógeno Puede entenderse por qué la bromación es más selectiva que la cloración al examinar los cambios de energía para el paso de propagación en el que cada átomo de halógeno sustrae un hidrógeno del etano. www.FreeLibros.com 4.19 CH3CH3 Etano CH3CH3 Etano Cl CH2CH3 Átomo de cloro Radical etilo Br CH2CH3 Átomo de bromo Radical etilo H Cl Resumen H° 21 kJ (5 kcal) Cloruro de hidrógeno H Br H° 44 kJ (10.5 kcal) Bromuro de hidrógeno El paso de formación del radical alquilo es exotérmico para la cloración, endotérmico para la bromación. Aplicando el postulado de Hammond a estos pasos elementales, se concluye que el carácter de radical alquilo se desarrolla más en el estado de transición para la sustracción de hidrógeno por un átomo de bromo que por un átomo de cloro. Por tanto, la bromación es más sensible a la estabilidad del radical libre intermediario que la cloración, y más selectiva. PROBLEMA 4.19 Dé la estructura del producto orgánico principal formado por la bromación por radicales libres de cada uno de los siguientes compuestos: a) Metilciclopentano b) 1-Isopropil-1-metilciclopentano c) 2,2,4-trimetilpentano SOLUCIÓN MUESTRA a) Se escribe la estructura del hidrocarburo inicial y se identifican los hidrógenos terciarios que estén presentes. El único hidrógeno terciario en el metilciclopentano es el que está unido a C-1. Éste es el que es reemplazado por el bromo. CH3 H Metilciclopentano Br2 luz CH3 Br 1-Bromo-1-metilciclopentano Esta diferencia en selectividad entre cloración y bromación de alcanos debe tenerse en cuenta cuando se desea preparar un halogenuro de alquilo a partir de un alcano: 1. Debido a que la cloración de un alcano produce todos los monocloruros posibles, sólo se usa cuando todos los hidrógenos en un alcano son equivalentes. 2. La bromación de alcanos se usa principalmente para preparar bromuros de alquilo terciarios. La selectividad no es de importancia en la conversión de alcoholes en halogenuros de alquilo. Excepto por ciertas limitaciones que se expondrán en la sección 8.13, la localización del halógeno sustituyente en el producto corresponde a la del grupo hidroxilo en el alcohol inicial. 4.19 RESUMEN La reactividad química y las transformaciones de grupo funcional que implican la preparación de halogenuros de alquilo a partir de alcoholes y alcanos son los temas principales de este capítulo. Aunque tanto las conversiones de un alcohol como de un alcano en un halogenuro de alquilo se clasifican como sustituciones, proceden por mecanismos muy diferentes. Sección 4.1 Los grupos funcionales son las unidades estructurales responsables de las reacciones características de una molécula. La cadena de hidrocarburo a la que está unido un grupo funcional con frecuencia puede considerarse tan sólo como una estructu- www.FreeLibros.com 181 182 CAPÍTULO CUATRO Alcoholes y halogenuros de alquilo ra de soporte. Los grupos funcionales más comunes caracterizan a las familias de compuestos orgánicos, enlistadas en la segunda de forros del libro. Sección 4.2 Los alcoholes y los halogenuros de alquilo pueden nombrarse usando ya sea una nomenclatura sustitutiva de la IUPAC o una de clase funcional. En la nomenclatura sustitutiva los halogenuros de alquilo son nombrados como derivados halogenados de los alcanos. La base es la cadena continua más larga que lleva el halógeno como sustituyente, y, en ausencia de otros sustituyentes, la cadena se numera a partir de la dirección que dé el número más bajo al carbono que lleva el halógeno. Los nombres de clase funcional de los halogenuros de alquilo comienzan con el nombre del halógeno terminado en uro, luego la preposición de y terminan con el nombre del grupo alquilo como palabras separadas. CH3CHCH2CH2CH2CH3 W Br Sección 4.3 La nomenclatura sustitutiva de los alcoholes se deriva al reemplazar la terminación -o de un alcano por -ol. La cadena más larga que contenga al grupo OH se vuelve la base para el nombre. Los nombres de clase funcional de los alcoholes comienzan con la palabra alcohol y terminan con el nombre del grupo alquilo terminado en ílico. CH3CHCH2CH2CH2CH3 W OH Sección 4.4 Nomenclatura sustitutiva: 2-Bromohexano Nomenclatura de clase funcional: Bromuro de 1-metilpentilo Nomenclatura sustitutiva: 2-Hexanol Nomenclatura de clase funcional: Alcohol 1-metilpentílico Los alcoholes (X OH) y los halogenuros de alquilo (X F, Cl, Br o I) se clasifican como primarios, secundarios o terciarios con base en el grado de sustitución del carbono que lleva al grupo funcional. RCH2X RCHR W X R W RCR W X Primario Secundario Terciario Sección 4.5 Los halógenos (en especial el flúor y el cloro) y el oxígeno son más electronegativos que el carbono, y el enlace carbono-halógeno en los halogenuros de alquilo y el enlace carbono-oxígeno en los alcoholes son polares. El carbono es el extremo positivo del dipolo y el halógeno o el oxígeno el extremo negativo. Sección 4.6 Las fuerzas de atracción dipolo-dipolo inducido y dipolo-dipolo hacen que los alcoholes tengan puntos de ebullición más altos que los alcanos de peso molecular similar. La fuerza de atracción entre grupos OOH se llama puente de hidrógeno. R R O H O H El puente de hidrógeno entre el grupo hidroxilo de un alcohol y el agua hace que la solubilidad de los alcoholes en agua sea mayor que la de los hidrocarburos. Los alcoholes de peso molecular bajo [CH3OH, CH3CH2OH, CH3CH2CH2OH y (CH3)2CHOH] son solubles en agua en todas proporciones. Los halogenuros de alquilo son insolubles en agua. Sección 4.7 Vea la tabla 4.4. www.FreeLibros.com Resumen 4.19 TABLA 4.4 183 Conversiones de alcoholes y de alcanos en halogenuros de alquilo Ecuación general y ejemplo(s) específico(s) Reacción (sección) y comentarios Reacciones de alcoholes con halogenuros de hidrógeno (sección 4.7) Los alcoholes reaccionan con los halogenuros de hidrógeno para producir halogenuros de alquilo. La reacción es útil como una síntesis de halogenuros de alquilo. La reactividad de los halogenuros de hidrógeno disminuye en el orden HI HBr HCl HF. La reactividad de los alcoholes disminuye en el orden terciario secundario primario. Reacción de alcoholes con cloruro de tionilo (sección 4.13) El cloruro de tionilo es un reactivo sintético usado para convertir alcoholes en cloruros de alquilo. ROH HX Alcohol CH3 Alcohol SOCl2 CH3 Cl 1-Cloro-1metilciclopentano (96%) RCl ±£ Cloruro de tionilo SOCl 2 ±±£ piridina Alcohol PBr2 3RBr ±£ Tribromuro de fósforo Alcano Bromuro de alquilo PBr3 CH3CHCH2CH2CH3 W OH RH Dióxido de azufre Cloruro de hidrógeno 1-Cloropentano (80%) ±£ 2-Pentanol Halogenación de alcanos por radicales libres (secciones 4.14 a 4.18) Los alcanos reaccionan con los halógenos por sustitución de un hidrógeno por un halógeno en el alcano. La reactividad de los halógenos disminuye en el orden F2 Cl2 Br2 I2. La facilidad de reemplazar un hidrógeno disminuye en el orden terciario secundario primario metilo. La cloración no es muy selectiva y por tanto sólo se usa cuando todos los hidrógenos del alcano son equivalentes. La bromación es muy selectiva, reemplazando hidrógenos terciarios con mucha mayor facilidad que los secundarios o primarios. HCl CH3CH2CH2CH2CH2Cl 1-Pentanol 3ROH SO2 Cloruro de alquilo CH3CH2CH2CH2CH2OH Reacción de alcoholes con tribromuro de fósforo (sección 4.13) Como una alternativa para convertir alcoholes en bromuros de alquilo con bromuro de hidrógeno, se usa a veces el reactivo inorgánico tribromuro de fósforo. Agua HCl 1-Metilciclopentanol H2O Halogenuro de alquilo ±£ OH ROH RX ±£ Halogenuro de hidrógeno H3PO3 Ácido fosforoso CH3CHCH2CH2CH3 W Br 2-Bromopentano (67%) X2 ±£ Halógeno RX HX Halogenuro Halogenuro de alquilo de hidrógeno Cl Cl2 ±£ h Ciclodecano (CH3)2CHC(CH3)3 2,2,3-Trimetilbutano www.FreeLibros.com Cloruro de ciclodecilo (64%) Br2 ±£ h (CH3)2CC(CH3)3 W Br 2-Bromo-2,3,3trimetilbutano (80%) 184 CAPÍTULO CUATRO Sección 4.8 Alcoholes y halogenuros de alquilo Los alcoholes secundarios y terciarios reaccionan con los halogenuros de hidrógeno por un mecanismo que implica la formación de un intermediario carbocatión en el paso determinante de la velocidad. 1. ROH Alcohol 2. Halogenuro de hidrógeno R Carbocatión ROH2 X Ion Anión alquiloxonio halogenuro lento ROH2 Ion alquiloxonio 3. rápido HX R H2O Carbocatión X rápido Ion halogenuro Agua RX Halogenuro de alquilo Sección 4.9 Los diagramas de energía potencial para pasos elementales separados pueden combinarse en un diagrama para el proceso total. El diagrama para la reacción de un alcohol secundario o terciario con un halogenuro de hidrógeno se caracteriza por dos intermediarios y tres estados de transición. La reacción se clasifica como una sustitución nucleofílica unimolecular, abreviada como SN1. Sección 4.10 Los carbocationes contienen un carbono con carga positiva con sólo tres átomos o grupos unidos a él. Este carbono tiene hibridación sp2 y tiene un orbital 2p vacío. Los carbocationes son estabilizados por sustituyentes alquilo unidos en forma directa al carbono con carga positiva. Los grupos alquilo son sustituyentes que liberan electrones. La estabilidad aumenta en el orden: (menos estable) CH3 RCH2 R2CH R3C (más estable) Los carbocationes son fuertemente electrofílicos (ácidos de Lewis) y reaccionan con nucleófilos (bases de Lewis). Sección 4.11 La velocidad con que los alcoholes son convertidos en halogenuros de alquilo depende de la velocidad de formación del carbocatión: los alcoholes terciarios son más reactivos; los alcoholes primarios son menos reactivos. Sección 4.12 Los alcoholes primarios y el metanol no reaccionan con halogenuros de hidrógeno por medio de intermediarios carbocationes. Las especies nucleofílicas (Br, por ejemplo) atacan al ion alquiloxonio y “desplazan” una molécula de agua del carbono en un paso bimolecular. Este paso es determinante de la velocidad, y el mecanismo es SN2. Sección 4.13 Vea la tabla 4.4. Sección 4.14 Vea la tabla 4.4. Sección 4.15 El metano reacciona con Cl2 para formar clorometano, diclorometano, triclorometano y tetraclorometano. www.FreeLibros.com Problemas Sección 4.16 La cloración del metano, y la halogenación de los alcanos en general, procede por medio de intermediarios radicales libres. Los radicales alquilo son neutros y tienen un electrón no apareado en el carbono. Como los carbocationes, los radicales libres son estabilizados por sustituyentes alquilo. El orden de estabilidad de los radicales libres es paralelo a la estabilidad de los carbocationes. Sección 4.17 Los pasos elementales 1) a 3) describen un mecanismo en cadena por radicales libres para la reacción de un alcano con un halógeno. 1. X2 (paso de iniciación) 2X Molécula de halógeno Dos átomos de halógeno (paso de propagación) 2. RH Alcano 3. R (paso de propagación) Radical alquilo Sección 4.18 X R Átomo de halógeno Radical alquilo HX Halogenuro de hidrógeno X2 RX Molécula de halógeno Halogenuro de alquilo X Átomo de halógeno Vea la tabla 4.4. PROBLEMAS 4.20 Escriba fórmulas estructurales para cada uno de los siguientes alcoholes y halogenuros de alquilo: a) Ciclobutanol e) 2,6-Dicloro-4-metil-4-octanol b) Alcohol sec-butílico f) trans-4-ter-Butilciclohexanol c) 3-Heptanol g) 1-Ciclopropiletanol d) trans-2-Clorociclopentanol h) 2-Ciclopropiletanol 4.21 Nombre cada uno de los siguientes compuestos de acuerdo con la nomenclatura sustitutiva de la IUPAC: g) a) (CH3)2CHCH2CH2CH2Br CH3 OH b) (CH3)2CHCH2CH2CH2OH CH 3 c) Cl3CCH2Br d) Cl2CHCHBr W Cl h) e) CF3CH2OH Br f) i) OH OH www.FreeLibros.com 185 186 CAPÍTULO CUATRO Alcoholes y halogenuros de alquilo 4.22 Los manuales se caracterizan por enlistar compuestos de acuerdo con sus nombres comunes. Uno de ellos da el nombre “alcohol sec-isoamílico” para un compuesto que podría ser llamado alcohol 1,2-dimetilpropílico de acuerdo con las reglas de la IUPAC de clase funcional. La mejor forma de nombrar este compuesto es con la nomenclatura sustitutiva de la IUPAC. ¿Cuál es? 4.23 Escriba las fórmulas estructurales o construya modelos moleculares para todos los alcoholes isómeros constitucionales de fórmula molecular C5H12O. Asigne la nomenclatura sustitutiva y la de clase funcional a cada uno, y especifique si es un alcohol primario, secundario o terciario. 4.24 Un grupo hidroxilo es un sustituyente algo “más pequeño” en un anillo de seis miembros que un grupo metilo. Es decir, la preferencia de un grupo hidroxilo por la orientación ecuatorial es menos pronunciada que la de un grupo metilo. Dada esta información, escriba las fórmulas estructurales o construya modelos moleculares para todos los metilciclohexanoles isoméricos, mostrando cada uno en su conformación más estable. Dé la nomenclatura sustitutiva de la IUPAC para cada isómero. 4.25 Al suponer que el calor de combustión del isómero cis era mayor que el trans, se hicieron asignaciones estructurales hace muchos años para los 2-, 3- y 4-metilciclohexanoles estereoisoméricos. Esta suposición es válida para dos de los pares estereoisoméricos pero es incorrecta para el otro. ¿Para cuál par de estereoisómeros es incorrecta la suposición? ¿Por qué? 4.26 a) El mentol, usado para dar sabor a algunos alimentos y al tabaco, es el estereoisómero más estable del 2-isopropil-5-metilciclohexanol. Dibuje o haga un modelo molecular en su conformación más estable. ¿El grupo hidroxilo es cis o trans al grupo isopropilo? ¿Al grupo metilo? b) El neomentol es un estereoisómero del mentol. Es decir, tiene la misma constitución pero difiere en el arreglo de sus átomos en el espacio. El neomentol es el segundo estereoisómero más estable del 2-isopropil-5-metilciclohexanol; es menos estable que el mentol pero más estable que cualquier otro estereoisómero. Escriba la estructura o haga un modelo molecular del neomentol en su conformación más estable. Epiclorhidrina es el nombre común de una sustancia química industrial usada como un componente en el cemento epóxico. La fórmula molecular de la epiclorhidrina es C3H5ClO. La epiclorhidrina tiene un grupo funcional epóxido; no tiene grupo metilo. Escriba una fórmula estructural para la epiclorhidrina. 4.27 4.28 a) Completar la estructura del fármaco analgésico ibuprofeno con base en el hecho de que el ibuprofeno es un ácido carboxílico que tiene la fórmula molecular C13H18O2, X es un grupo isobutilo y Y es un grupo metilo. Y CH X Z b) El mandelonitrilo puede obtenerse de las flores de durazno. Derivar su estructura del esquema en la parte a) dado que X es hidrógeno, Y es el grupo funcional que caracteriza a los alcoholes y Z caracteriza a los nitrilos. 4.29 Acetato de isoamilo es el nombre común de la sustancia que produce el olor característico de los plátanos. Escriba una fórmula estructural para el acetato de isoamilo, dada la información de que es un éster en el que el grupo carbonilo lleva un sustituyente metilo y hay un grupo 3-metilbutilo unido a uno de los oxígenos. 4.30 n-butilmercaptano es el nombre común de una sustancia de olor fétido obtenida de la orina de las mofetas. Es un tiol del tipo RX, donde R es un grupo n-butilo y X es el grupo funcional que caracteriza a un tiol. Escriba una fórmula estructural para esta sustancia. 4.31 Algunos de los compuestos orgánicos más importantes en bioquímica son los -aminoácidos, representados por la fórmula general mostrada. O RCHCO NH3 www.FreeLibros.com Problemas Escriba las fórmulas estructurales para los siguientes -aminoácidos. a) Alanina (R metilo) b) Valina (R isopropilo) c) Leucina (R isobutilo) d) Isoleucina (R sec-butilo) e) Serina (R XCH2, donde X es el grupo funcional que caracteriza a los alcoholes) f) Cisteína (R XCH2, donde X es el grupo funcional que caracteriza a los tioles) g) Ácido aspártico (R XCH2, donde X es el grupo funcional que caracteriza a los ácidos carboxílicos) 4.32 El compuesto zoapatanol fue aislado de las hojas de una planta mexicana. Clasifique cada oxígeno del zoapatanol con base en el grupo funcional al que pertenece. Si un oxígeno es parte de un alcohol, clasifique el alcohol como primario, secundario o terciario. CH2OH HO H3C H CH3 CH3 O H3C 4.33 Clasifique cada grupo funcional que contiene nitrógeno en el anestésico lidocaína de acuerdo a si es una amida, o una amina primaria, secundaria o terciaria. CH3 O ±NHCCH2N(CH2CH3)2 CH3 4.34 Uscaridina es el nombre común de un producto natural venenoso que tiene la estructura mostrada. Localice lo siguiente en la uscaridina: O O O CH3 O OH O H CH H H H3C O H O H OH H a) Grupos funcionales alcohol, aldehído, cetona y éster b) Grupos metileno c) Carbonos primarios 4.35 Escriba una ecuación química para la reacción de 1-butanol con cada uno de los siguientes reac- tivos: d) Tribromuro de fósforo a) Amida de sodio (NaNH2) b) Bromuro de hidrógeno, calor e) Cloruro de tionilo c) Bromuro de sodio, ácido sulfúrico, calor 4.36 Cada una de las siguientes reacciones se ha descrito en la literatura química e implica un material inicial orgánico algo más complejo que los encontrados hasta ahora. No obstante, con base en los temas vistos en este capítulo, el lector debería ser capaz de escribir la estructura del producto orgánico principal de cada reacción. www.FreeLibros.com 187 188 Alcoholes y halogenuros de alquilo CAPÍTULO CUATRO CH2CH2OH a) PBr3 piridina CH3 O b) COCH2CH3 OH Br c) SOCl2 piridina CH3 COH HCl CH3 d) e) CH2CH2OH 2HBr HOCH2CH2 Br2, luz 100°C calor C10H15Br 4.37 Seleccione el compuesto en cada uno de los siguientes pares que será convertido en el bromuro de alquilo correspondiente más rápido al ser tratado con bromuro de hidrógeno. Explique la razón de su elección. a) 1-Butanol o 2-butanol b) 2-Metil-1-butanol o 2-butanol c) 2-Metil-2-butanol o 2-butanol d) 2-Metilbutano o 2-butanol e) 1-Metilciclopentanol o ciclohexanol f) 1-Metilciclopentanol o trans-2-metilciclopentanol g) 1-Ciclopentiletanol o 1-etilciclopentanol 4.38 Suponiendo que el paso determinante de la velocidad en la reacción del ciclohexanol con bromuro de hidrógeno para formar bromuro de ciclohexilo es unimolecular, escriba una ecuación para este paso. Use flechas curvas para mostrar el movimiento de los electrones. 4.39 Suponiendo que el paso determinante de la velocidad en la reacción de 1-hexanol con bromuro de hidrógeno para formar 1-bromohexano es un ataque por un nucleófilo en un ion alquiloxonio, escriba una ecuación para este paso. Use flechas curvas para mostrar el movimiento de los electrones. 4.40 Aunque útil en la agricultura como fumigante de suelos, el bromuro de metilo es una sustancia química que agota la capa de ozono y su producción se está retirando en forma paulatina. La preparación industrial del bromuro de metilo es a partir de metanol, por reacción con bromuro de hidrógeno. Escriba un mecanismo para esta reacción y clasifíquela como SN1 o SN2. 4.41 Dos estereoisómeros del 1-bromo-4-metilciclohexano se forman cuando el trans-4-metilciclohexanol reacciona con bromuro de hidrógeno. Escriba las fórmulas estructurales o haga modelos moleculares de: a) trans-4-Metilciclohexanol b) El carbocatión intermediario en esta reacción c) Los dos estereoisómeros del 1-bromo-4-metilciclohexano 4.42 a) Use los datos de energía de disociación de enlace de la tabla 4.3 para calcular ΔH° para el paso de propagación CH4 Br ±£ CH3 H–Br b) La energía de activación para este paso es 76 kJ/mol (18.3 kcal/mol). Dibuje un diagrama de energía potencial para este paso, señalando la posición de reactivos, productos y estado de transición. c) ¿La estructura del estado de transición se parece más a los reactivos o a los productos? ¿Por qué? www.FreeLibros.com Problemas 4.43 Basando sus respuestas en las energías de disociación de enlace de la tabla 4.3, calcule cuáles de las siguientes reacciones son endotérmicas y cuáles exotérmicas. ¿Su mecanismo determina si la reacción es exotérmica o endotérmica? a) (CH3)2CHOH HF n (CH3)2CHF H2O b) (CH3)2CHOH HCl n (CH3)2CHCl H2O c) CH3CH2CH3 HCl n (CH3)2CHCl H2 Al llevar a cabo la reacción a 78°C es posible fluorar el 2,2-dimetilpropano para producir (CF3)4C. Escriba una ecuación química balanceada para esta reacción. 4.44 4.45 En una búsqueda de fluorocarbonos que tengan propiedades anestésicas, el 1,2-dicloro-1,1-difluoropropano fue sometido a cloración fotoquímica. Se obtuvieron dos productos isoméricos, uno de los cuales fue identificado como 1,2,3-tricloro-1,1-difluoropropano. ¿Cuál es la estructura del segundo compuesto? Entre los alcanos isoméricos de fórmula molecular C5H12, identifique aquel que con cloración fotoquímica produce a) Un solo monocloruro c) Cuatro monocloruros isoméricos b) Tres monocloruros isoméricos d) Dos dicloruros isoméricos 4.46 4.47 En los ejercicios siguientes, suponga que todos los grupos metileno en el alcano son igual de reactivos como sitios de cloración por radicales libres. a) La cloración fotoquímica del heptano forma una mezcla de monocloruros que contienen 15% de 1-cloroheptano. ¿Qué otros monocloruros están presentes? Estime el porcentaje de cada uno de estos isómeros C7H15Cl adicionales en la fracción de los monocloruros. b) La cloración fotoquímica del dodecano forma una fracción de monocloruros que contiene 19% de 2-clorododecano. Estime el porcentaje de 1-clorododecano presente en esa fracción. 4.48 La cloración fotoquímica del 2,2,4-trimetilpentano forma cuatro monocloruros isoméricos. a) Escriba las fórmulas estructurales para estos cuatro isómeros. b) Los dos cloruros primarios forman el 65% de la fracción de los monocloruros. Suponiendo que todos los hidrógenos primarios en el 2,2,4-trimetilpentano son igual de reactivos, estime el porcentaje de cada uno de los dos cloruros primarios en la mezcla de producto. 4.49 La cloración fotoquímica del pentano forma una mezcla de tres monocloruros isoméricos. El monocloruro principal constituyó 46% del total, y el restante 54% fue aproximadamente una mezcla 1:1 de los otros dos isómeros. Escriba las fórmulas estructurales para los tres isómeros monoclorados y especifique cuál se formó en mayor cantidad. (Recuerde que un hidrógeno secundario es sustraído tres veces más rápido por un átomo de cloro que un hidrógeno primario.) 4.50 Se ha preparado cloruro de ciclopropilo por la cloración del ciclopropano por radicales libres. Escriba un mecanismo por pasos para esta reacción. El óxido de deuterio (D2O) es agua en la que los protones (1H) han sido reemplazados por su isótopo más pesado deuterio (2H). Está disponible con facilidad y se usa en una variedad de estudios de mecanismos de reacción en química orgánica y bioquímica. Cuando se agrega D2O a un alcohol (ROH), el deuterio reemplaza al protón del grupo hidroxilo. 4.51 4 ROD DOH ROH D2O 3 La reacción tiene lugar en forma rápida en extremo, y si D2O está presente en exceso, todo el alcohol es convertido en ROD. Este intercambio hidrógeno-deuterio puede ser catalizado por ácidos o bases. Si D3O es el catalizador en solución ácida y DO el catalizador en solución básica, escriba mecanismos de reacción razonables para la conversión de ROH en ROD bajo condiciones de a) catálisis ácida y b) catálisis básica. www.FreeLibros.com 189 Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación Esbozo del capítulo NOMENCLATURA DE LOS ALQUENOS . . . . 192 5.1 ■ Etileno . . . . 194 5.2 ESTRUCTURA Y ENLACES EN LOS ALQUENOS. . . . . 194 5.3 ISOMERISMO EN LOS ALQUENOS. . . . . 196 5.4 NOMENCLATURA DE ALQUENOS ESTEREOISOMÉRICOS CON EL SISTEMA DE NOTACIÓN E-Z . . . . 197 5.5 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALQUENOS. . . . . 198 5.6 ESTABILIDADES RELATIVAS DE LOS ALQUENOS . . . . 200 5.7 CICLOALQUENOS . . . . 204 5.8 PREPARACIÓN DE ALQUENOS: REACCIONES DE ELIMINACIÓN . . . . 205 5.9 DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES . . . . 206 5.10 REGIOSELECTIVIDAD EN LA DESHIDRATACIÓN DE LOS ALCOHOLES: LA REGLA DE ZAITSEV . . . . 207 5.11 ESTEREOSELECTIVIDAD EN LA DESHIDRATACIÓN DE LOS ALCOHOLES . . . . 209 5.12 MECANISMOS E1 Y E2 DE LA DESHIDRATACIÓN DE LOS ALCOHOLES . . . . 209 5.13 REARREGLOS EN LA DESHIDRATACIÓN DE LOS ALCOHOLES . . . . 211 5.14 DESHIDROHALOGENACIÓN DE LOS HALOGENUROS DE ALQUILO . . . . 214 5.15 EL MECANISMO E2 DE LA DESHIDROHALOGENACIÓN DE LOS HALOGENUROS DE ALQUILO . . . . 216 190 www.FreeLibros.com CAPÍTULO 5.16 ELIMINACIÓN ANTI EN REACCIONES E2: EFECTOS ESTEREOELECTRÓNICOS . . . . 219 5.17 LOS EFECTOS ISOTÓPICOS Y EL MECANISMO E2 . . . . 220 5.18 EL MECANISMO E1 DE LA DESHIDROHALOGENACIÓN DE LOS HALOGENUROS DE ALQUILO . . . . 221 5.19 RESUMEN . . . . 224 PROBLEMAS . . . . 227 Mecanismos 5.1 El mecanismo E1 para la deshidratación catalizada por ácido del alcohol ter-butílico . . . . 210 5.2 Rearreglo del carbocatión en la deshidratación del 3,3-dimetil-2-butanol . . . . . . 212 5.3 Desplazamiento de hidruro en la deshidratación del 1-butanol . . . . 214 5.4 Eliminación E2 de un halogenuro de alquilo . . . . 218 5.5 El mecanismo E1 para la deshidrohalogenación del 2-bromo-2-metilbutano en etanol . . . . 222 L os alquenos son hidrocarburos que contienen un enlace doble carbono-carbono. Un enlace doble carbono-carbono es una unidad estructural y un grupo funcional importantes en la química orgánica. Este enlace influye en la forma de una molécula orgánica, y además, en él ocurren la mayoría de las reacciones químicas que experimentan los alquenos. Algunos alquenos representativos son el isobutileno (una sustancia química de uso industrial), el -pineno (un líquido fragante obtenido de los árboles de pino) y el farneseno (un alqueno de origen natural con tres enlaces dobles). H3C (CH3)2C CH2 CH3 H CH3 Isobutileno (se usa en la producción de hule sintético) -Pineno (es un constituyente importante de la trementina) -Farneseno (se encuentra en el recubrimiento ceroso de las cáscaras de manzana) Este capítulo es el primero de dos que tratan de los alquenos; en él se describe su estructura, enlaces y preparación; en el capítulo 6 se estudian sus reacciones químicas. www.FreeLibros.com 191 192 CAPÍTULO CINCO Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación 5.1 NOMENCLATURA DE LOS ALQUENOS Se nombra a los alquenos con la nomenclatura de la IUPAC reemplazando la terminación -ano del alcano correspondiente por la terminación -eno. Los dos alquenos más simples son el eteno y el propeno. Ambos son muy conocidos también por sus nombres comunes etileno y propileno. H2CœCH2 CH3CHœCH2 Nombre de la IUPAC: eteno Nombre común: etileno Nombre de la IUPAC: propeno Nombre común: propileno Etileno es un sinónimo aceptado para el eteno en el sistema de la IUPAC. Propileno, isobutileno y otros nombres comunes que terminan en -ileno no son nombres aceptados por la IUPAC. La cadena continua más larga que incluye el enlace doble forma el nombre base del alqueno, y la cadena se numera en la dirección que le da a los carbonos con enlaces dobles los números más bajos. En el nombre se especifica sólo el localizador (o posición numérica) de uno de los carbonos con enlace doble; se entiende que el otro carbono con enlace doble debe seguir en la secuencia. 1 2 3 4 6 5 4 3 2 1 H2CœCHCH2CH3 CH3CH2CH2CHœCHCH3 1-Buteno (no 1,2-buteno) 2-Hexeno (no 4-hexeno) Los enlaces dobles carbono-carbono tienen prioridad sobre los grupos alquilo y los halógenos en la selección de la cadena principal de carbonos y en la dirección de la numeración. 4 3 2 1 6 5 4 3 CH3CHCHœCH2 W CH3 BrCH2CH2CH2CHCH2CH2CH3 2W 1 CHœCH2 3-Metil-1-buteno (no 2-metil-3-buteno) 6-Bromo-

3-propil-1-hexeno (la cadena más larga que contiene enlace doble es de seis carbonos) Los grupos hidroxilo, sin embargo, tienen prioridad sobre el enlace doble. En los compuestos que contienen tanto un enlace doble como un grupo hidroxilo se usa el sufijo combinado -en -ol para indicar que ambos grupos funcionales están presentes. 6 H CH3 4 C 1 2 3 HOCH2CH2CH2 5 5-Metil-4-hexen-1-ol (no 2-metil-2-hexen-6-ol) C CH3 PROBLEMA 5.1 Nombre cada uno de los siguientes compuestos usando la nomenclatura de la IUPAC: a) (CH3)2CPC(CH3)2 b) (CH3)3CCHPCH2 c) (CH3)2CPCHCH2CH2CH3 d) H2CœCHCH2CHCH3 W Cl e) H2CœCHCH2CHCH3 W OH www.FreeLibros.com Nomenclatura de los alquenos 5.1 193 SOLUCIÓN MUESTRA a) La cadena continua más larga en este alqueno contiene cuatro átomos de carbono. El enlace doble está entre C-2 y C-3, por tanto, se nombra como un derivado del 2-buteno. 4 1 H3C 2 C 3 CH3 C H3C 2,3-Dimetil-2-buteno CH3 Identificar el alqueno como un derivado del 2-buteno deja dos grupos metilo como sustituyentes unidos a la cadena principal. Este alqueno es 2,3-dimetil-2-buteno. Se dijo en la sección 2.13 que los nombres comunes de ciertos grupos alquilo encontrados con frecuencia, como el isopropilo y el ter-butilo, son aceptados en el sistema de la IUPAC. Tres grupos alquenilo: vinilo, alilo e isopropenilo, son tratados en la misma forma. H2CœCH± como en Vinilo H2CœCHCl El cloruro de vinilo es una sustancia química de uso industrial producida en grandes cantidades (1010 lb/año en Estados Unidos) y se usa en la preparación de cloruro de polivinilo. El cloruro de polivinilo, llamado con frecuencia tan sólo vinilo, tiene muchas aplicaciones, incluyendo su uso como impermeabilizante para casas, recubrimientos de paredes y en tuberías de PVC. Cloruro de vinilo H2CœCHCH2± como en H2CœCHCH2OH Alilo Alcohol alílico H2CœC± W CH3 como en Isopropenilo H2CœCCl W CH3 Cloruro de isopropenilo Cuando un grupo CH2 tiene un enlace doble en un anillo, se agrega el prefijo metileno al nombre del anillo. CH2 Metilenociclohexano Los cicloalquenos y sus derivados se nombran adaptando la terminología de los cicloalcanos a los principios de la nomenclatura de los alquenos. 2 2 CH3 1 3 6 4 Ciclopenteno 4 7 6 5 1-Metilciclohexeno Cl 3 1 5 3-Clorociclohepteno (no 1-cloro-2-ciclohepteno) No son necesarios localizadores en ausencia de sustituyentes; se entiende que el enlace doble conecta C-1 y C-2. Los cicloalquenos sustituidos se numeran comenzando con el enlace doble, procediendo a través de él y continuando la secuencia alrededor del anillo. La dirección se elige a modo de dar el menor de dos números posibles al sustituyente. PROBLEMA 5.2 Escriba las fórmulas estructurales o construya modelos moleculares y dé los nombres de la IUPAC de todos los derivados monocloro sustituidos del ciclopenteno. www.FreeLibros.com 194 CAPÍTULO CINCO Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación Etileno E l etileno ya era conocido por los químicos en el siglo XVIII y se aisló en forma pura en 1795. Un nombre antiguo del etileno fue gaz oléfiant ("gas formador de aceite", en francés), para describir la formación de un producto líquido oleoso cuando dos gases, etileno y cloro, reaccionan entre sí. H2CœCH2 Cl2 Etileno Cloro (p. eb.: 104°C) (p. eb.: 34°C) ClCH2CH2Cl CH3CH3 1,2-Dicloroetano (p. eb.: 83°C) Etano El término gaz oléfiant fue el antecedente del término general olefina, usado antes como el nombre de la clase de compuestos que ahora se llaman alquenos. El etileno se encuentra en la naturaleza en pequeñas cantidades como hormona vegetal. Las hormonas son sustancias que actúan como mensajeros en la regulación de procesos biológicos. El etileno es importante en el proceso de maduración de muchos frutos, en los que se forma mediante una serie de pasos complejos a partir de un compuesto que contiene un anillo de ciclopropano: NH3 varios pasos CO2 Ácido 1-aminociclopropanocarboxílico H2C El etileno es la piedra angular de la descomunal industria petroquímica del mundo y se produce en grandes cantidades. En un año típico la cantidad de etileno producida en Estados Unidos (5 1010 lb) excede el peso total de todos sus habitantes. Mediante un proceso, el etano del gas natural es calentado para causar su disociación en etileno e hidrógeno: CH2 otros productos Etileno Incluso en cantidades diminutas el etileno puede estimular la maduración; es decir, la velocidad de ésta aumenta con la concentración de etileno. Esta propiedad es de mucha utilidad en la comercialización del plátano. Los plátanos se cosechan verdes en los trópicos, y así se mantienen al ser almacenados con ventilación adecuada que limita la cantidad de etileno presente, y luego, ya en su destino, se induce su maduración con etileno.* 750°C H2CœCH2 Etileno H2 Hidrógeno Esta reacción se conoce como deshidrogenación, y es tanto una fuente de etileno como uno de los métodos mediante los que se prepara hidrógeno a escala industrial. La mayor parte del hidrógeno generado así se usa después para reducir nitrógeno a amoniaco para la preparación de fertilizantes. Del mismo modo, la deshidrogenación del propano forma propeno: CH3CH2CH3 Propano 750°C CH3CHœCH2 Propeno H2 Hidrógeno El propeno es el segundo petroquímico en importancia y se produce en cantidades que representan más o menos la mitad del etileno. Casi cualquier hidrocarburo puede servir como material inicial en la producción de etileno y propeno. El craqueo del petróleo (sección 2.16) forma etileno y propeno por procesos que implican la ruptura de los enlaces carbono-carbono de hidrocarburos de peso molecular más alto. El etileno y el propeno se usan principalmente como materias primas para la preparación de plásticos, fibras y películas de polietileno y polipropileno. Éstas y otras aplicaciones se describirán en el capítulo 6. *Para una revisión, vea "Ethylene—An Unusual Plant Hormone" en el ejemplar de abril de 1992 de Journal of Chemical Education (pp. 315-318). 5.2 ESTRUCTURA Y ENLACES EN LOS ALQUENOS La estructura del etileno y el modelo de hibridación orbital para su enlace doble se presentaron en la sección 2.20 y se repasan en forma breve en la figura 5.1. El etileno es plano, cada carbono tiene hibridación sp2 y se considera que el enlace doble tiene un componente y un componente . El componente surge del traslape de orbitales híbridos sp2 a lo largo de una línea que conecta los dos carbonos, el componente vía un traslape "paralelo" de dos orbitales p. Arriba y abajo del plano de la molécula aparecen regiones de alta densidad electrónica, atribuidas a los electrones , y son evidentes en el mapa del potencial electrostático. La mayoría de las reacciones del etileno y otros alquenos implican a estos electrones. El enlace doble en el etileno es más fuerte que el enlace sencillo COC en el etano, pero no es el doble de fuerte. Los químicos no están de acuerdo respecto a cómo se reparte con exac- www.FreeLibros.com 5.2 Estructura y enlaces en los alquenos 195 134 pm 117.2 110 pm 121.4 a) b) c) d) FIGURA 5.1 a) Estructura plana de los enlaces en el etileno mostrando distancias y ángulos de enlace. b) y c) Los orbitales p de los dos carbonos con hibridación sp2 se traslapan para producir un enlace . d) El mapa del potencial electrostático muestra una región de potencial negativo alto encima y debajo del plano de los átomos, debido a los electrones . (Vea sección a color, p. C-7.) titud la energía total del enlace CPC entre sus componentes y , pero todos convienen en que el enlace es más débil que el enlace . Hay dos tipos diferentes de enlaces carbono-carbono en el propeno, CH3CHPCH2. El enlace doble es del tipo , y el enlace con el grupo metilo es un enlace formado por un traslape sp3-sp2. H H Carbono con hibridación sp3 H C H C Longitud del enlace C Longitud del enlace C C H C 150 pm C 134 pm H Carbono con hibridación sp2 PROBLEMA 5.3 Se pueden usar fórmulas de enlace con líneas para representar alquenos en forma muy parecida a la que se usa para representar alcanos. Considere el siguiente alqueno: a) ¿Cuál es la fórmula molecular de este alqueno? b) ¿Cuál es su nombre de la IUPAC? c) ¿Cuántos átomos de carbono tienen hibridación sp2 en este alqueno? ¿Cuántos tienen hibridación sp3? d) ¿Cuántos enlaces son del tipo sp2-sp3? ¿Cuántos son del tipo sp3-sp2? SOLUCIÓN MUESTRA a) Al escribir fórmulas de enlace con líneas para los hidrocarburos, se debe recordar que hay un carbono en cada extremo y en cada ángulo de una cadena de carbonos. Se pone el número apropiado de hidrógenos de modo que cada carbono tenga cuatro enlaces. Por tanto, el compuesto mostrado es CH3CH2CHœC(CH2CH3)2 La fórmula molecular general de un alqueno es CnH2n, la del etileno es C2H4 y la del propeno C3H6. Los carbonos e hidrógenos del compuesto mostrado (C8H16) revelan que también corresponde a CnH2n. www.FreeLibros.com El enfoque aritmético más simple resta la energía del enlace COC del etano (368 kJ/mol; 88 kcal/mol) de la energía de enlace CPC del etileno (605 kJ/mol; 144.5 kcal/mol). Esto da un valor de 237 kJ/mol (56.5 kcal/mol) para la energía de enlace . 196 Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación CAPÍTULO CINCO 5.3 ISOMERISMO EN LOS ALQUENOS Aunque el etileno es el único alqueno de dos carbonos, y el propeno el único alqueno de tres carbonos, hay cuatro alquenos isoméricos de fórmula molecular C4H8: H CH2CH3 C H C H C H En ocasiones se hace referencia a los alquenos estereoisoméricos como isómeros geométricos. C H 1-Buteno H3C CH3 C C H CH3 C C H H cis-2-Buteno 2-Metilpropeno H H3C CH3 CH3 trans-2-Buteno El 1-buteno tiene una cadena de carbonos no ramificada con un enlace doble entre C-1 y C-2. Es un isómero constitucional de los otros tres. Del mismo modo, el 2-metilpropeno, con una cadena de carbonos ramificada, es un isómero constitucional de los otros tres. Los isómeros designados cis- y trans-2-buteno tienen la misma constitución; ambos tienen una cadena de carbonos no ramificada con un enlace doble que conecta C-2 y C-3. Difieren entre sí, sin embargo, en que el isómero cis tiene sus dos grupos metilo en el mismo lado del enlace doble, pero los grupos metilo en el isómero trans están en lados opuestos del enlace doble. Se ha de recordar de la sección 3.11 que los isómeros que tienen la misma constitución pero difieren en el arreglo espacial de sus átomos, se clasifican como estereoisómeros. Son estereoisómeros el cis-2-buteno y el trans-2-buteno, y los términos cis y trans especifican la configuración del enlace doble. El estereoisomerismo cis-trans en los alquenos no es posible cuando uno de los carbonos del enlace doble tiene dos sustituyentes idénticos. Esto significa que ni el 1-buteno ni el 2-metilpropeno pueden tener estereoisómeros. H C Idéntico H CH2CH3 C H C Idéntico H H 1-Buteno (no son posibles estereoisómeros) CH3 C Idéntico CH3 2-Metilpropeno (no son posibles estereoisómeros) PROBLEMA 5.4 La energía de activación para la rotación en torno a un enlace doble carbono-carbono típico es muy alta, del orden de 250 kJ/mol (alrededor de 60 kcal/mol). Esta cantidad puede considerarse como parte de la contribución del enlace a la fuerza total del enlace CœC de 605 kJ/mol (144.5 kcal/mol) en el etileno, y se compara en forma cercana al valor estimado por manipulación de los datos termoquímicos en la página 195. ¿Cuántos alquenos tienen la fórmula molecular C5H10? Escriba sus estructuras y dé sus nombres de la IUPAC. Especifique la configuración de los estereoisómeros como cis o trans según corresponda. En principio, el cis-2-buteno y el trans-2-buteno pueden interconvertirse por rotación del enlace doble C-2PC-3. Sin embargo, a diferencia de la rotación en torno al enlace sencillo C-2OC-3 en el butano, que es bastante rápida, la interconversión de los 2-butenos estereoisoméricos no ocurre bajo circunstancias normales. En ocasiones, se dice que la rotación alrededor de un enlace doble carbono-carbono está restringida, pero esto es un eufemismo. Las fuentes de calor de laboratorio convencionales no proporcionan suficiente energía para la rotación alrededor del enlace doble en los alquenos. Como se muestra en la figura 5.2, la rotación www.FreeLibros.com 5.4 Nomenclatura de alquenos estereoisoméricos con el sistema de notación E-Z 197 Orbitales p perpendiculares: La peor geometría para la formación del enlace π Orbitales p alineados: Orbitales p alineados: Geometría óptima para la formación del enlace π Geometría óptima para la formación del enlace π cis-2-Buteno trans-2-Buteno FIGURA 5.2 La interconversión del cis- y trans-2-buteno procede por ruptura del componente del enlace doble. Las esferas gris claro representan grupos metilo. en torno a un enlace doble requiere que los orbitales p de C-2 y C-3 se tuerzan de su alineación paralela estable; en efecto, el componente del enlace doble debe romperse en el estado de transición. 5.4 NOMENCLATURA DE ALQUENOS ESTEREOISOMÉRICOS CON EL SISTEMA DE NOTACIÓN E-Z Cuando los grupos en los dos extremos de un enlace doble son iguales o son similares entre sí desde la perspectiva estructural, es simple describir la configuración del enlace doble como cis o trans. El ácido oleico, por ejemplo, un compuesto que puede obtenerse del aceite de oliva, tiene un enlace doble cis. El cinamaldehído, que origina el olor característico de la canela, tiene un enlace doble trans. CH3(CH2)6CH2 CH2(CH2)6CO2H C H C6H5 C H C H H C CH O Ácido oleico Cinamaldehído PROBLEMA 5.5 Las hembras de la mosca común atraen a los machos enviando una señal química conocida como feromona. La sustancia emitida por la mosca hembra que atrae al macho se ha identificado como cis-9-tricoseno, C23H46. Escriba una fórmula estructural, incluyendo la estereoquímica, para este compuesto. Los términos cis y trans son ambiguos, sin embargo, cuando no es obvio cuál sustituyente en un carbono es "similar" o "análogo" un sustituyente es referencia en el otro. Por suerte, se ha desarrollado un sistema sin ambigüedad para especificar la estereoquímica del enlace doble basado en el criterio del número atómico para clasificar los sustituyentes en los carbonos www.FreeLibros.com 198 Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación CAPÍTULO CINCO con enlace doble. Cuando los átomos de número atómico más alto están en el mismo lado del enlace doble, se dice que el enlace doble tiene la configuración Z, donde Z representa la palabra alemana zusammen, que significa "juntos". Cuando los átomos de número atómico más alto están en lados opuestos del enlace doble, se dice que la configuración es E. El símbolo E representa la palabra alemana entgegen, que significa "opuestos". Br Cl Superior C C F F Inferior Br Superior C H Inferior Inferior Configuración Z Los sustituyentes que se clasifican más alto (Cl y Br) están en el mismo lado del enlace doble Las reglas de prioridad en la tabla 5.1 fueron elaboradas por R. S. Cahn y sir Christopher Ingold (Inglaterra) y Vladimir Prelog (Suiza) en el contexto de un aspecto diferente de la estereoquímica orgánica; aparecerán de nuevo en el capítulo 7. Cl Superior C H Inferior Superior Configuración E Los sustituyentes que se clasifican más alto (Cl y Br) están en lados opuestos del enlace doble Con frecuencia, los grupos en los enlaces dobles de la mayoría de los alquenos son, por supuesto, más complicados que en este ejemplo. Las reglas para clasificar sustituyentes, en especial grupos alquilo, se describen en la tabla 5.1. PROBLEMA 5.6 Determine la configuración de cada uno de los siguientes alquenos como Z o E según corresponda: CH2OH H3C C a) C H C H C(CH3)3 CH2CH2F C H C c) CH3 H3C b) CH2CH2OH H3C H C C d) CH2CH2CH2CH3 CH3CH2 C CH3 SOLUCIÓN MUESTRA a) Uno de los carbonos con enlace doble lleva un grupo metilo y un hidrógeno. De acuerdo con las reglas de la tabla 5.1, el metilo es superior al hidrógeno. El otro átomo de carbono del enlace doble lleva un metilo y un grupo OCH2OH. El grupo OCH2OH tiene mayor prioridad que el metilo. Superior (C) H3C C Inferior (H) H CH2OH Superior ±C(O,H,H) CH3 Inferior ±C(H,H,H) C Los grupos clasificados como de mayor prioridad están en el mismo lado del enlace doble; la configuración es Z. Una tabla en la tercera de forros de este libro lista algunos de los átomos y grupos que se encuentran con más frecuencia, en orden de prioridad creciente. No deberá intentar memorizar esta tabla, pero sí deberá ser capaz de derivar la colocación relativa de un grupo frente a otro. 5.5 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALQUENOS Las propiedades físicas de algunos alquenos seleccionados se recopilan en el apéndice 1. Los alquenos se parecen a los alcanos en la mayoría de sus propiedades físicas. Los alquenos de peso molecular bajo, hasta C4H8, son gases a temperatura ambiente y presión atmosférica. Los momentos dipolares de la mayoría de los alquenos son bastante pequeños. Entre los isómeros C4H8, el 1-buteno, el cis-2-buteno y el 2-metilpropeno tienen momentos dipolares en el intervalo 0.3-0.5 D; el trans-2-buteno no tiene momento dipolar. No obstante, se pueden aprender algunas cosas sobre los alquenos observando el efecto de los sustituyentes en los momentos dipolares. www.FreeLibros.com 5.5 TABLA 5.1 Propiedades físicas de los alquenos 199 Reglas de prioridad de Cahn-Ingold-Prelog Regla Ejemplo 1. El número atómico superior tiene prioridad sobre el inferior. El bromo (número atómico 35) supera al cloro (número atómico 17). El metilo (C, número atómico 6) supera al hidrógeno (número atómico 1). El compuesto Superior Inferior Br i CH3 f CPC f i Cl H Superior Inferior tiene la configuración Z. Los átomos que se clasifican como más alto (Br y C de CH3) están en el mismo lado del enlace doble. 2. Cuando dos átomos unidos en forma directa al enlace doble son idénticos, se comparan los átomos unidos con estos dos con base en sus números atómicos. La prioridad se determina en el primer punto de diferencia: Etilo [OC(C,H,H)] supera al metilo [OC(H,H,H)] Del mismo modo, el ter-butilo supera al isopropilo, y el isopropilo supera al etilo: OC(CH3)3 OCH(CH3)2 OCH2CH3 OC(C,C,C) OC(C,C,H) OC(C,H,H) 3. Se trabaja hacia fuera desde el punto de unión, comparando todos los átomos unidos con un átomo particular antes de proceder más adelante en la cadena: OCH(CH3)2 [OC(C,C,H)] El compuesto Superior Inferior CH3 f CPC f i Cl CH2CH3 Inferior Superior tiene la configuración E. El compuesto Superior supera al OCH2CH2OH [OC(C,H,H)] Br i Inferior CH2CH2OH f P C C f i Cl CH(CH3)2 Br i Inferior Superior tiene la configuración E. 4. Cuando se trabaja hacia fuera desde el punto de unión, siempre se evalúan los átomos sustituyentes uno por uno, nunca como grupo. Debido a que el oxígeno tiene un número atómico más alto que el carbono, OCH2OH [OC(O,H,H)] supera al OC(CH3)3 [OC(C,C,C)] 5. Cuando un átomo está unido en forma múltiple a otro átomo se considera que se repite como sustituyente en ese átomo: O X OCH OC(O,O,H) es tratado como si fuera El grupo OCHPO [OC(O,O,H)] supera al El compuesto Superior Inferior Br i CH2OH f CPC f i Cl C(CH3)3 Superior Inferior tiene la configuración Z. El compuesto Superior Inferior CH2OH f CPC f i Cl CHPO Br i tiene la configuración E. OCH2OH [OC(O,H,H)] Las mediciones experimentales de los momentos dipolares reportan la magnitud, pero no la dirección. Normalmente se deduce la dirección general examinando las direcciones de los dipolos de los enlaces individuales. Con los alquenos la cuestión básica se refiere a los grupos alquilo unidos a CPC. ¿Un grupo alquilo dona electrones o retira electrones de un enlace do- www.FreeLibros.com Inferior Superior 200 CAPÍTULO CINCO Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación Los carbonos con hibridación sp2 de un alqueno son más electronegativos que los carbonos con hibridación sp3 y son estabilizados por sustituyentes donadores de electrones. FIGURA 5.3 Los grupos alquilo donan electrones a los carbonos con hibridación sp2 de un alqueno. H3C El grupo metilo es un mejor sustituyente donador de electrones que el hidrógeno. C C H ble? Esta cuestión puede enfocarse comparando el efecto de un grupo alquilo, metilo por ejemplo, con otros sustituyentes. H H C H C H C H Etileno 0D H H H3C C C Cl Cloruro de vinilo 1.4 D H 3C H C H Propeno 0.3 D H C H H C Cl trans-1-Cloropropeno 1.7 D El etileno, por supuesto, no tiene momento dipolar. Reemplazar uno de sus hidrógenos por cloro forma cloruro de vinilo, el cual tiene un momento dipolar de 1.4 D. El efecto es mucho menor cuando uno de los hidrógenos es reemplazado por un metilo; el propeno tiene un momento dipolar de sólo 0.3 D. Ahora coloque un CH3 y un Cl trans entre sí en el enlace doble. Si el metilo libera electrones mejor que el H, entonces el momento dipolar del trans-CH3CHPCHCl debería ser mayor que el del H2CPCHCl debido a que los efectos del CH3 y el Cl se refuerzan entre sí. Si el metilo atrae electrones, debería ocurrir lo opuesto, y el momento dipolar del trans-CH3CHPCHCl sería menor que 1.4 D. De hecho, el momento dipolar del transCH3CHPCHCl es mayor que el del H2CPCHCl, lo que indica que un grupo metilo es un sustituyente donador de electrones hacia el enlace doble. Un grupo metilo libera electrones a un enlace doble en forma muy parecida a como libera electrones al carbono con carga positiva de un carbocatión, por un efecto inductivo y por hiperconjugación (figura 5.3). Otros grupos alquilo se comportan de manera similar y, a medida que se avance, se verán varias formas en las que los efectos liberadores de electrones de los sustituyentes alquilo influyen en las propiedades de los alquenos. La primera se describe en la siguiente sección. 5.6 ESTABILIDADES RELATIVAS DE LOS ALQUENOS Antes se vio (secciones 2.18, 3.11) cómo usar los calores de combustión para comparar las estabilidades de alcanos isoméricos. Se puede hacer lo mismo con los alquenos isoméricos. Con- www.FreeLibros.com Estabilidades relativas de los alquenos 5.6 201 sidere los calores de la combustión de los cuatro alquenos isoméricos de fórmula molecular C4H8. Todos experimentan combustión de acuerdo con la ecuación C4H8 6O2 £ 4CO2 4H2O Cuando los calores de combustión de los isómeros se representan gráficamente en una escala común como en la figura 5.4, se puede observar que el isómero de mayor energía (el menos estable) es el 1-buteno, H2CPCHCH2CH3. El isómero de menor energía (el más estable) es el 2-metilpropeno (CH3)2CPCH2. Datos análogos de muchos alquenos indican que los factores más importantes que rigen la estabilidad de los alquenos son: 1. Grado de sustitución (los sustituyentes alquilo estabilizan un enlace doble). 2. Tensión de van der Waals (desestabiliza cuando los grupos alquilo son cis entre sí). Grado de sustitución. Se clasifican los enlaces dobles como monosustituidos, disustituidos, trisustituidos o tetrasustituidos de acuerdo con el número de átomos de carbono unidos en forma directa a la unidad estructural CPC. Alquenos monosustituidos: RCHœCH2 como en CH3CH2CHœCH2 (1-buteno) Alquenos disustituidos: (R y R pueden ser iguales o diferentes) RCH como en CHR R CH3CH (cis- o trans-2-buteno) H C (CH3)2C como en C R CH2 (2-metilpropeno) H C H2CœCHCH2CH3 2 710 3 2 707 ΔH ΔH 2-Metilpropeno 7 ΔH 6O2 4CO2 CH2 H3C 2 700 Energía 7 CH3 trans-2-Buteno cis-2-Buteno 1-Buteno C C H H H 2 717 C C H3C H H3C CH3 H3C Alqueno CHCH3 4H2O www.FreeLibros.com ΔH FIGURA 5.4 Calores de combustión de los alquenos isoméricos C4H8. Todas las energías están en kilojoules. (Una diferencia de energía de 3 kJ es equivalente a 0.7 kcal, 7 kJ es equivalente a 1.7 kcal.) 202 Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación CAPÍTULO CINCO Alquenos trisustituidos: (R, R y R pueden ser iguales o diferentes) R R C como en C R (CH3)2C CHCH2CH3 (2-metil-2-penteno) H Alquenos tetrasustituidos: (R, R , R y R pueden ser iguales o diferentes) R 6 R C como en C R 1 5 CH3 (1,2-dimetilciclohexeno) 4 2 R 3 CH3 En el ejemplo mostrado, los carbonos 3 y 6 del anillo cuentan como sustituyentes en el enlace doble. PROBLEMA 5.7 Escriba fórmulas estructurales o construya modelos moleculares y dé los nombres de la IUPAC para todos los alquenos de fórmula molecular C6H12 que contienen un enlace doble trisustituido. (No olvide incluir los estereoisómeros.) En los calores de combustión de los alquenos C4H8 que se muestran en la figura 5.4, se observa que los alquenos disustituidos H3C H C H3C C H3C H C 2-Metilpropeno C H H H3C CH3 C CH3 trans-2-Buteno H C H cis-2-Buteno son más estables que el alqueno monosustituido H CH2CH3 C H C H 1-Buteno En general, los alquenos con enlaces dobles más sustituidos son más estables que los isómeros con enlaces dobles menos sustituidos. PROBLEMA 5.8 Dé la estructura o haga un modelo molecular del alqueno C6H12 más estable. Al igual que los carbonos con hibridación sp2 de los carbocationes y radicales libres, los carbonos con hibridación sp2 de los enlaces dobles atraen electrones, y los alquenos son estabilizados por sustituyentes que liberan electrones a esos carbonos. Como se vio en la sección anterior, los grupos alquilo son mejores sustituyentes liberadores de electrones que los hidrógenos y, por consiguiente, son más capaces de estabilizar un alqueno. Un efecto que resulta cuando dos o más átomos o grupos interaccionan de modo que alteran la distribución electrónica en un sistema se llama efecto electrónico. La mayor estabilidad de los alquenos más sustituidos es un ejemplo de un efecto electrónico. www.FreeLibros.com 5.6 Estabilidades relativas de los alquenos 203 FIGURA 5.5 Modelos de esferas y barras, y modelos espaciales del cis- y trans-2-buteno. El modelo espacial muestra la gran tensión de van der Waals entre dos de los hidrógenos en el cis-2-buteno. La molécula se ajusta al expandir aquellos ángulos de enlace que aumentan la separación entre los átomos muy voluminosos. La combinación de la tensión angular y la tensión de van der Waals hace al cis-2-buteno menos estable que el trans-2-buteno. cis-2 Buteno trans-2 Buteno Tensión de van der Waals. Los alquenos son más estables cuando los sustituyentes voluminosos son trans entre sí que cuando son cis. Como se vio en la figura 5.4, el trans-2-buteno tiene un calor de combustión menor y es más estable que el cis-2-buteno. La diferencia de energía entre los dos es 3 kJ/mol (0.7 kcal/mol). La fuente de esta diferencia de energía se ilustra en la figura 5.5 donde, en especial en los modelos espaciales, puede verse que los grupos metilo se aproximan mucho entre sí en el cis-2-buteno, pero el isómero trans está libre de tensión. Un efecto que resulta cuando dos o más átomos están lo bastante cerca en el espacio de modo que ocurre una repulsión entre ellos es un tipo de efecto estérico. La mayor estabilidad de los alquenos trans en comparación con sus contrapartes cis es un ejemplo de un efecto estérico. PROBLEMA 5.9 Un efecto estérico similar se vio en la sección 3.11, donde la tensión de van der Waals entre grupos metilo en el mismo lado del anillo hacen que el cis-1,2-dimetilciclopropano sea menos estable que su estereoisómero trans. Acomode los siguientes alquenos en orden de estabilidad decreciente: 1-penteno; (E)-2-penteno; (Z)-2-penteno; 2-metil-2-buteno. La diferencia en estabilidad entre alquenos estereoisoméricos es aún más pronunciada con grupos alquilo más grandes en el enlace doble. Un ejemplo notable en particular compara cis- y trans-2,2,5,5-tetrametil-3-hexeno, en el que el calor de combustión del estereoisómero cis es 44 kJ/mol (10.5 kcal/mol) mayor que el del trans. El isómero cis está desestabilizado por la gran tensión de van der Waals entre los voluminosos grupos ter-butilo en el mismo lado del enlace doble. H3C H 3C CH3 CH3 CH3 C C CH3 C C H H CH3 H 3C Diferencia de energía H 3C 44 kJ/mol (10.5 kcal/mol) C H C C C H H 3C cis-2,2,5,5-Tetrametil-3-hexeno (menos estable) CH3 CH3 trans-2,2,5,5-Tetrametil-3-hexeno (más estable) www.FreeLibros.com Los nombres comunes de estos alquenos son cis- y trans-diter-butiletileno. En casos como éste los nombres comunes son más convenientes que los de la IUPAC porque se asocian con más facilidad con la estructura molecular. 204 CAPÍTULO CINCO Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación PROBLEMA 5.10 A pesar de numerosos intentos, el alqueno 3,4-diter-butil-2,2,5,5-tetrametil-3-hexeno nunca se ha sintetizado. ¿Puede explicar por qué? 5.7 CICLOALQUENOS Los enlaces dobles son acomodados por anillos de todos tamaños. El cicloalqueno más pequeño, el ciclopropeno, fue sintetizado por primera vez en 1922. Un anillo de ciclopropeno está presente en el ácido estercúlico, una sustancia derivada de uno de los componentes del aceite de las semillas de un árbol (Sterculia foelida) que crece en Filipinas e Indonesia. El ácido estercúlico y sustancias relacionadas son el tema de un artículo en el ejemplar de julio de 1982 de Journal of Chemical Education (pp. 539-543). H H H H Ciclopropeno CH3(CH2)7 (CH2)7CO2H H H Ácido estercúlico Como se vio en la sección 3.5, el ciclopropano está desestabilizado por la tensión angular debido a que sus ángulos de enlace de 60° son mucho más pequeños que los ángulos normales de 109.5° asociados con los carbonos con hibridación sp3. El ciclopropeno tiene aún más tensión debido a la distorsión de los ángulos de enlace en sus carbonos con enlace doble con respecto a su valor normal de hibridación sp2 de 120°. El ciclobuteno tiene, por supuesto, menos tensión angular que el ciclopropeno, y la tensión angular en el ciclopenteno, ciclohexeno y cicloalquenos superiores es insignificante. Hasta ahora se han representado los cicloalquenos por fórmulas estructurales en las que los enlaces dobles son de la configuración cis. Sin embargo, si el anillo es lo bastante grande, también es posible un estereoisómero trans. El cicloalqueno trans más pequeño que es lo bastante estable para ser aislado y almacenado en una forma normal es el trans-cicloocteno. H Diferencia de energía 39 kJ/mol (9.2 kcal/mol) H H H (Z)-Cicloocteno (cis-cicloocteno) Más estable (E)-Cicloocteno (trans-cicloocteno) Menos estable El trans-ciclohepteno ha sido preparado y estudiado a temperatura baja (90°C), pero es demasiado reactivo para ser aislado y almacenado a temperatura ambiente. También se ha presentado evidencia de la existencia efímera del trans-ciclohexeno con aún más tensión como un intermediario reactivo en ciertas reacciones. PROBLEMA 5.11 Ponga un enlace doble en el esqueleto de carbonos mostrado de modo que represente a) (Z)-1-Metilciclodeceno b) (E)-1-Metilciclodeceno c) (Z)-3-Metilciclodeceno d) (E)-3-Metilciclodeceno e) (Z)-5-Metilciclodeceno f) (E)-5-Metilciclodeceno www.FreeLibros.com Preparación de alquenos: reacciones de eliminación 5.8 CH3 SOLUCIÓN MUESTRA a) y b) Debido a que el grupo metilo debe estar en C-1, sólo hay dos lugares posibles para poner el enlace doble: H 2 H 1 2 1 CH3 CH3 (Z)-1-Metilciclodeceno (E)-1-Metilciclodeceno En el estereoisómero Z los dos sustituyentes de menor prioridad, el grupo metilo y el hidrógeno, están en el mismo lado del enlace doble. En el estereoisómero E estos sustituyentes están en lados opuestos del enlace doble. Los carbonos del anillo son los sustituyentes de mayor prioridad en los carbonos del enlace doble. Debido a que los anillos más grandes tienen más carbonos con los que extender los extremos de un enlace doble, la tensión asociada con un cicloalqueno trans disminuye al aumentar el tamaño del anillo. La tensión desaparece al fin cuando se alcanza un anillo de 12 miembros, y el cis- y el trans-ciclododeceno son de estabilidad aproximadamente igual. Cuando los anillos tienen más de 12 miembros, los trans cicloalquenos son más estables que los cis. En estos casos, el anillo es lo bastante grande y flexible para ser similar en energía a un alqueno no cíclico. Al igual que en los alquenos cis no cíclicos, la tensión de van der Waals entre carbonos en el mismo lado del enlace doble desestabiliza a un cicloalqueno cis. 5.8 PREPARACIÓN DE ALQUENOS: REACCIONES DE ELIMINACIÓN En el resto de este capítulo se describe cómo se preparan los alquenos por eliminación; es decir, reacciones del tipo: X C C Y C C X Y La formación de alquenos requiere que X y Y sean sustituyentes en átomos de carbono adyacentes. Al ser X el átomo de referencia e identificar el carbono unido a él como el carbono , se observa que el átomo Y es un sustituyente en el carbono . En seguida, los carbonos más remotos del átomo de referencia se designan , , etc. En este capítulo sólo se expondrán las reacciones de eliminación . [Las reacciones de eliminación beta () también se conocen como eliminaciones 1,2.] El lector ya está familiarizado con un tipo de eliminación , habiendo visto en la sección 5.1 que el etileno y el propeno se preparan a escala industrial por deshidrogenación de etano y propano a alta temperatura. Ambas reacciones implican la eliminación de H2. CH3CH3 750°C Etano CH3CH2CH3 Propano H2CœCH2 Etileno 750°C H2 Hidrógeno CH3CHœCH2 Propeno H2 Hidrógeno www.FreeLibros.com 205 206 CAPÍTULO CINCO Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación Muchas reacciones clasificadas como deshidrogenaciones ocurren dentro de las células de sistemas vivientes a 25°C. Sin embargo, el H2 no es uno de los productos. En cambio, los hidrógenos se pierden en pasos separados de un proceso catalizado por enzimas. La enzima indicada en la reacción: Aquí resulta instructiva una cita de un texto de bioquímica: "Ésta no es una reacción fácil en química orgánica. Sin embargo, es un tipo de reacción muy importante en la química metabólica y un paso integral en la oxidación de carbohidratos, grasas y varios aminoácidos." G.L. Zubay, Biochemistry, 4a. ed., William C. Brown Publishers, 1996, p. 333. O O X X HOCCH2CH2COH O X HOC succinato deshidrogenasa H C C H Ácido succínico COH X O Ácido fumárico es de una clase especial, conocida como flavoproteína. La deshidrogenación de alcanos no es una síntesis de laboratorio práctica para la gran mayoría de los alquenos. Los métodos principales por los que se preparan los alquenos en el laboratorio son otras dos eliminaciones : la deshidratación de alcoholes y la deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo. Una exposición de estos dos métodos constituye el resto de este capítulo. 5.9 DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES En la deshidratación de alcoholes, el H y el OH se pierden de carbonos adyacentes. Es necesario un catalizador ácido. H C C OH Alcohol H C C H2O Alqueno Agua Antes de que la deshidrogenación del etano se convirtiera en el método dominante, el etileno se preparaba calentando alcohol etílico con ácido sulfúrico. CH3CH2OH H2SO4 160°C Alcohol etílico H2CœCH2 H2O Agua Etileno Otros alcoholes se comportan del mismo modo. Los alcoholes secundarios experimentan eliminación a temperaturas inferiores respecto a los alcoholes primarios. OH H2SO4 H2O 140°C Ciclohexeno (79-87%) Ciclohexanol Agua y los alcoholes terciarios se deshidratan a temperaturas inferiores respecto a los alcoholes secundarios. CH3 H3C C H3C CH3 OH 2-Metil-2-propanol El HSO4 y el H3PO4 son muy similares en fuerza ácida. Ambos son mucho más débiles que el H2SO4, el cual es un ácido fuerte. H2SO4 C calor CH2 H2O H3C 2-Metilpropeno (82%) Agua El ácido sulfúrico (H2SO4) y el ácido fosfórico (H3PO4) son los ácidos usados con más frecuencia en las deshidrataciones de los alcoholes. También se usa con frecuencia el hidrógeno sulfato de potasio (KHSO4). www.FreeLibros.com Regioselectividad en la deshidratación de los alcoholes: la regla de Zaitsev 5.10 PROBLEMA 5.12 Identifique el alqueno obtenido por la deshidratación de cada uno de los siguientes alcoholes: a) 3-Etil-3-pentanol b) 1-Propanol c) 2-Propanol d) 2,3,3-Trimetil-2-butanol SOLUCIÓN MUESTRA a) El hidrógeno y el hidroxilo se pierden de carbonos adyacentes en la deshidratación del 3-etil-3-pentanol. CH2CH3 CH3CH2 CH3CH2 C CH2CH3 H C CHCH3 H2O CH3CH2 OH 3-Etil-3-pentanol 3-Etil-2-penteno Agua El grupo hidroxilo se pierde del carbono que tiene tres sustituyentes etilo equivalentes. La eliminación puede ocurrir en cualquiera de tres direcciones equivalentes para formar el mismo alqueno, 3-etil-2-penteno. Algunos procesos bioquímicos implican la deshidratación de un alcohol como un paso clave. Un ejemplo es la conversión de un compuesto llamado ácido 3-deshidroquínico en ácido 3-deshidroshikímico. CO2H HO CO2H 3-deshidroquinato deshidratasa O H2O OH O OH OH OH Ácido 3-deshidroquínico Ácido 3-deshidroshikímico Agua Esta reacción es catalizada por una enzima llamada deshidratasa y es un paso en el proceso mediante el cual las plantas convierten la glucosa en ciertos aminoácidos. 5.10 REGIOSELECTIVIDAD EN LA DESHIDRATACIÓN DE LOS ALCOHOLES: LA REGLA DE ZAITSEV Excepto para el ejemplo bioquímico que se acaba de citar, las estructuras de todos los alcoholes en la sección 5.9 (incluyendo los del problema 5.12) fueron tales que cada una sólo podría formar un alqueno sencillo por eliminación . ¿Qué sucede con la eliminación en alcoholes como el 2-metil-2-butanol, en el que la deshidratación puede ocurrir en dos direcciones diferentes para formar alquenos que son isómeros constitucionales? Aquí puede generarse un enlace doble entre C-1 y C-2 o entre C-2 y C-3. Ambos procesos ocurren pero no en la misma extensión. Bajo las condiciones de reacción usuales el 2-metil-2-buteno es el producto principal y el 2-metil-1-buteno el menor. OH 1 H 3C 2 C CH2CH3 3 4 CH2CH3 1 CH3 2-Metil-2-butanol H2SO4 80°C H2C C H3C C CH3 2-Metil-1-buteno (10%) CHCH3 H3C 2-Metil-2-buteno (90%) La deshidratación de este alcohol es selectiva con respecto a su dirección. La eliminación ocurre en la dirección que conduce al enlace doble entre C-2 y C-3 más que entre C-2 y C-1. www.FreeLibros.com 207 208 El término regioselectivo fue acuñado por Alfred Hassner, en aquel entonces en la Universidad de Colorado, en un artículo publicado en Journal of Organic Chemistry en 1968. Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación CAPÍTULO CINCO Se dice que las reacciones que pueden proceder en más de una dirección, pero en las que se prefiere una, son regioselectivas. Como un segundo ejemplo, considere la deshidratación regioselectiva del 2-metilciclohexanol para producir una mezcla de 1-metilciclohexeno (principal) y 3-metilciclohexeno (menor). CH3 CH3 H3PO4 CH3 calor OH 2-Metilciclohexanol Aunque ruso, Zaitsev publicó la mayor parte de su obra en revistas científicas alemanas, donde su nombre fue transliterado como Saytzeff. La grafía usada aquí (Zaitsev) corresponde al estilo preferido en la actualidad. 1-Metilciclohexeno (84%) 3-Metilciclohexeno (16%) En 1875, Alexander M. Zaitsev, de la Universidad de Kazan (Rusia), enunció una descripción general de la regioselectividad de las eliminaciones . La regla de Zaitsev resume los resultados de numerosos experimentos en los que se produjeron mezclas de alquenos por eliminación . En su forma original, la regla de Zaitsev establecía que el alqueno formado en mayor cantidad es aquel que corresponde a la eliminación del hidrógeno del carbono que tiene menos hidrógenos. OH R2CH CH2R C H2O CH2R R2C C CH3 CH3 El hidrógeno se pierde del carbono que tiene menos hidrógenos unidos Alqueno presente en mayor cantidad en el producto La regla de Zaitsev tal como se aplica a la deshidratación de los alcoholes catalizada por ácidos, ahora se expresa con más frecuencia en forma diferente: las reacciones de eliminación de los alcoholes producen el alqueno más sustituido como el producto principal. Debido a que, como se expuso en la sección 5.6, el alqueno más sustituido también es por lo normal el más estable. La regla de Zaitsev se expresa a veces como una preferencia por la formación predominante del alqueno más estable que podría surgir por eliminación . PROBLEMA 5.13 Cada uno de los siguientes alcoholes ha sido sometido a deshidratación catalizada por ácido y produce una mezcla de dos alquenos isoméricos. Identifique los dos alquenos en cada caso, y prediga cuál es el producto principal con base en la regla de Zaitsev. b) H3C OH a) (CH3)2CCH(CH3)2 c) OH OH H SOLUCIÓN MUESTRA a) La deshidratación del 2,3-dimetil-2-butanol puede conducir ya sea a 2,3-dimetil-1-buteno por eliminación de un hidrógeno de C-1 o a 2,3-dimetil-2-buteno por eliminación de un hidrógeno de C-3. CH3 1 H3C 2 C 3 CH(CH3)2 OH 2,3-Dimetil-2-butanol CH3 H2O H2C C C CH(CH3)2 2,3-Dimetil-1-buteno (producto menor) www.FreeLibros.com CH3 H 3C H3C C CH3 2,3-Dimetil-2-buteno (producto principal) 5.12 Mecanismos E1 y E2 de la deshidratación de los alcoholes 209 El producto principal es 2,3-dimetil-2-buteno. Tiene un enlace doble tetrasustituido y es más estable que el 2,3-dimetil-1-buteno, el cual tiene un enlace doble disustituido. El alqueno principal surge por pérdida de un hidrógeno del carbono que tiene menos hidrógenos unidos (C-3), en lugar del carbono que tiene el mayor número de hidrógenos (C-1). 5.11 ESTEREOSELECTIVIDAD EN LA DESHIDRATACIÓN DE LOS ALCOHOLES Además de ser regioselectivas, las deshidrataciones de los alcoholes son estereoselectivas. Una reacción estereoselectiva es aquella en que una sola materia prima puede producir dos o más productos estereoisoméricos, pero produce uno de ellos en mayor cantidad que cualquier otro. La deshidratación de los alcoholes tiende a producir el estereoisómero más estable de un alqueno. La deshidratación del 3-pentanol, por ejemplo, produce una mezcla de trans-2-penteno y cis-2-penteno en los que predomina el estereoisómero trans, más estable. H3C CH3CH2CHCH2CH3 H2SO4 C calor OH 3-Pentanol H H3C CH2CH3 C C H cis-2-Penteno (25%) (producto menor) H C H CH2CH3 trans-2-Penteno (75%) (producto principal) PROBLEMA 5.14 Tres alquenos se forman en la deshidratación catalizada por ácido del 2-pentanol. ¿Cuáles son? La deshidrogenación biológica del ácido succínico descrita en la sección 5.8 es 100% estereoselectiva. Sólo se forma ácido fumárico, el cual tiene un enlace doble trans. Los niveles elevados de estereoselectividad son característicos de las reacciones catalizadas por enzimas. 5.12 MECANISMOS E1 Y E2 DE LA DESHIDRATACIÓN DE LOS ALCOHOLES La deshidratación de los alcoholes se parece a la reacción de los alcoholes con halogenuros de hidrógeno (sección 4.7) en dos aspectos importantes. 1. Ambas reacciones son promovidas por ácidos. 2. La reactividad relativa de los alcoholes aumenta en el orden primario secundario terciario. Estas características comunes sugieren que los carbocationes son intermediarios clave en la deshidratación de los alcoholes, del mismo modo en que lo son en la reacción de los alcoholes con halogenuros de hidrógeno. El mecanismo 5.1 describe un proceso de tres pasos para la deshidratación catalizada por ácido del alcohol ter-butílico. Los pasos 1 y 2 describen la generación del catión ter-butilo por un proceso similar al que condujo a su formación como un intermediario en la reacción de alcohol ter-butílico con cloruro de hidrógeno. Como la reacción del alcohol ter-butílico con cloruro de hidrógeno, el paso 2, en el que el ion ter-butiloxonio se disocia en (CH3)3C y agua, es determinante de la velocidad. Debido a que el paso determinante de la velocidad es unimolecular, se hace referencia al proceso de deshidratación total como una eliminación unimolecular y se le asigna el símbolo E1. El paso 3 es nuevo. Es una reacción ácido-base en la cual el carbocatión actúa como un ácido de Brønsted, transfiriendo un protón a una base de Brønsted (agua). Ésta es la propiedad de los carbocationes que es de mayor significación para las reacciones de eliminación. Los carbocationes son ácidos fuertes; son los ácidos conjugados de los alquenos y pierden con facilidad un protón para formar alquenos. Aun bases débiles como el agua son suficientemente básicas para sustraer un protón de un carbocatión. www.FreeLibros.com El paso 3 en el mecanismo 5.1 muestra al agua como la base que sustrae un protón del carbocatión. Otras bases de Brønsted presentes en la mezcla de reacción que pueden funcionar en la misma forma incluyen al alcohol ter-butílico y al ion hidrógeno sulfato. 210 Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación CAPÍTULO CINCO MECANISMO 5.1 El mecanismo E1 para la deshidratación catalizada por ácido del alcohol ter-butílico La reacción total: H SO 2 4 (CH3)3COH ±±£ calor (CH3)2C Alcohol ter-butílico Paso 1: CH2 H2O 2-Metilpropeno Protonación del alcohol ter-butílico. H (CH3)3C±O H±O H H rápido H BA (CH3)3C±O H Alcohol ter-butílico Paso 2: Agua H H Ion ter-butiloxonio Ion hidronio Agua Disociación del ion ter-butiloxonio. H H lento (CH3)3C±O (CH3)3C O BA H H Ion ter-butiloxonio Paso 3: O Catión ter-butilo Agua Desprotonación del catión ter-butilo. H3C H3C H C±CH2±H rápido O Catión ter-butilo C BA H H3C H CH2 H±O H3C Agua H 2-Metilpropeno Ion hidronio PROBLEMA 5.15 Escriba una fórmula estructural para el carbocatión intermediario formado en la deshidratación de cada uno de los alcoholes en el problema 5.13 (sección 5.10). Usando flechas curvas, muestre cómo cada carbocatión es desprotonado por el agua para formar una mezcla de alquenos. SOLUCIÓN MUESTRA a) El carbono que lleva al grupo hidroxilo en el alcohol inicial es el que queda con carga positiva en el carbocatión. (CH3)2CCH(CH3)2 H H2O (CH3)2CCH(CH3)2 OH El agua puede eliminar un protón, ya sea de C-1 o C-3 de este carbocatión. La pérdida de un protón de C-1 produce el producto menor 2,3-dimetil-1-buteno. (Este alqueno tiene un enlace doble disustituido.) H2O H 1 CH2 2 CH3 H 2O C CH3 3 CH(CH3)2 H H2C C CH(CH3)2 2,3-Dimetil-1-buteno www.FreeLibros.com Rearreglos en la deshidratación de los alcoholes 5.13 211 La pérdida de un protón de C-3 produce el producto principal 2,3-dimetil-2-buteno. (Este alqueno tiene un enlace doble tetrasustituido.) 1 H3C 2C C C(CH3)2 H3C CH3 H3C 3 C H3C H H OH2 CH3 OH2 2,3-Dimetil-2-buteno Como ya se dijo antes (sección 4.10), los carbocationes primarios tienen una energía demasiado alta para ser intermediarios en la mayoría de las reacciones químicas. Si los alcoholes primarios no forman carbocationes primarios, entonces ¿cómo experimentan eliminación? Una modificación del mecanismo general para la deshidratación de los alcoholes ofrece una explicación razonable. Para los alcoholes primarios se cree que se pierde un protón del ion alquiloxonio en el mismo paso en que tiene lugar la ruptura del enlace carbono-oxígeno. Por ejemplo, el paso determinante de la velocidad en la deshidratación catalizada por ácido sulfúrico del etanol puede representarse como: H H2O H CH2 O CH2 H lento H2O H H2C CH2 O H Agua Ion etiloxonio H Etileno Ion hidronio Agua Debido a que el paso determinante de la velocidad implica dos moléculas, el ion alquiloxonio y el agua, la reacción total se clasifica como una eliminación bimolecular y se le asigna el símbolo E2. Al igual que los alcoholes terciarios, los alcoholes secundarios por lo general experimentan deshidratación por medio de carbocationes intermediarios. En el capítulo 4 se aprendió que los carbocationes podrían ser capturados por aniones halogenuro para formar halogenuros de alquilo. En el presente capítulo se ha introducido un segundo tipo de reacción de los carbocationes: un carbocatión puede perder un protón para formar un alqueno. En la siguiente sección se describirá un tercer aspecto del comportamiento de los carbocationes, el rearreglo de un carbocatión en otro. 5.13 REARREGLOS EN LA DESHIDRATACIÓN DE LOS ALCOHOLES Algunos alcoholes experimentan deshidratación para producir alquenos que tienen esqueletos de carbono diferentes de los alcoholes iniciales. No sólo ha tenido lugar la eliminación, sino que el arreglo de los átomos en el alqueno es diferente del que tiene el alcohol. Se dice que ha ocurrido un rearreglo. Un ejemplo de la deshidratación de un alcohol que es acompañada por un rearreglo es el caso del 3,3-dimetil-2-butanol. Éste es uno de muchos experimentos realizados por F. C. Whitmore y sus estudiantes en la Universidad Estatal de Pennsylvania en la década de 1930 como parte de un estudio general de reacciones con rearreglos. CH3 H 3C C CH3 CH CH3 OH 3,3-Dimetil2-butanol CH3 H3PO4 calor H3C C H3C CH CH3 3,3-Dimetil1-buteno (3%) CH2 C H3C H2C CH3 C C CH3 2,3-Dimetil2-buteno (64%) www.FreeLibros.com H3C CH CH3 CH3 2,3-Dimetil1-buteno (33%) 212 Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación CAPÍTULO CINCO MECANISMO 5.2 Rearreglo del carbocatión en la deshidratación del 3,3-dimetil-2-butanol CH3 CH3 (CH3)3CCHCH3 H3O lento H3C OH 3,3-Dimetil-2-butanol C CHCH3 desplazamiento de metilo H3C CH3 CHCH3 Catión 1,1,2-trimetilpropilo (un carbocatión terciario) pérdida de protón CH3 C CH3 Catión 1,2,2-trimetilpropilo (un carbocatión secundario) H3C C pérdida de protón CH3 H3C CH CH2 C 3,3-Dimetil-1-buteno (3%) H2C C H3C CH3 CH3 2,3-Dimetil-2-buteno (64%) C CH(CH3)2 2,3-Dimetil-1-buteno (33%) Se obtuvo una mezcla de tres alquenos con un rendimiento de 80%, que tiene la composición mostrada. El alqueno que tiene el mismo esqueleto de carbonos que el alcohol inicial, 3,3-dimetil-1-buteno, constituyó sólo 3% de la mezcla de alquenos. Los dos alquenos presentes en mayor cantidad, 2,3-dimetil-2-buteno y 2,3-dimetil-1-buteno, tienen esqueleto de carbonos diferente del que tiene el alcohol inicial. Whitmore propuso que el rearreglo del esqueleto de carbonos ocurrió en un paso separado después de la formación del carbocatión. Una vez que el alcohol es convertido en el carbocatión correspondiente, ese carbocatión puede perder un protón para formar un alqueno que tenga el mismo esqueleto de carbonos o rearreglarse en un carbocatión diferente, como se muestra en el mecanismo 5.2. Los alquenos de transposición surgen por pérdida de un protón del carbocatión rearreglado. ¿Por qué se rearreglan los carbocationes? La respuesta es sencilla una vez que se recuerda que los carbocationes terciarios son más estables que los carbocationes secundarios (sección 4.10). Por tanto, el rearreglo de un carbocatión secundario a terciario es energéticamente favorable. Como se muestra en el mecanismo 5.2, el carbocatión que se forma primero en la deshidratación de 3,3-dimetil-2-butanol es secundario; el carbocatión rearreglado es terciario. El rearreglo ocurre, y casi todos los productos alquenos provienen del carbocatión terciario. ¿Cómo se rearreglan los carbocationes? Para entender esto es necesario examinar el cambio estructural que tiene lugar en el estado de transición. Remitiéndose al carbocatión inicial (secundario) intermediario en el mecanismo 5.2, el rearreglo ocurre cuando un grupo metilo se desplaza desde C-2 del carbocatión al carbono con carga positiva. El grupo metilo migra con el par de electrones que forman su enlace original en C-2. En la notación de flechas curvas para esta migración del metilo, la flecha muestra el movimiento de ambos, el grupo metilo y los electrones del enlace . CH3 H 3C 3 C 2 CHCH3 1 CH3 Catión 1,2,2-trimetilpropilo (secundario, menos estable) CH3 CH3 H3C C CHCH3 CH3 H3C C CHCH3 CH3 Estado de transición para Catión 1,1,2-trimetilpropilo la migración del metilo (terciario, más estable) (las líneas punteadas indican enlaces parciales) www.FreeLibros.com 5.13 Rearreglos en la deshidratación de los alcoholes H3 C H3C C C La hibridación H3C cambia de sp3 a sp2 H 213 La hibridación cambia de sp2 a sp3 CH3 b) H3 C Enlace σ H3C H3C Orbital p C C H CH3 sp3 sp2 H3 C Orbital p a) Catión 1,2,2-trimetilpropilo (secundario) H3C C C H H3C sp3 sp2 Enlace σ CH3 c) Catión 1,2,2-trimetilpropilo (terciario) FIGURA 5.6 Migración del metilo en el catión 1,2,2-trimetilpropilo. La estructura a) es el carbocatión secundario inicial, la estructura b) es el estado de transición para la migración del metilo y la estructura c) es el carbocatión terciario final. En el estado de transición para el rearreglo, el grupo metilo queda unido en forma parcial tanto con su punto de origen como con el carbono que será su destino. Este rearreglo se muestra en términos de orbitales en la figura 5.6. Los orbitales relevantes del carbocatión secundario se muestran en la estructura a), los del estado de transición para el rearreglo en b) y los del carbocatión terciario en c). La deslocalización de los electrones del enlace COCH3 en el orbital p vacío del carbono con carga positiva, por hiperconjugación, está presente tanto en a) como en c), no requiere energía de activación y estabiliza los dos carbocationes. Sin embargo, la migración de los átomos del grupo metilo ocurre sólo cuando es absorbida suficiente energía por a) para lograr el estado de transición b). La energía de activación es pequeña, y los rearreglos del carbocatión por lo general son bastante rápidos. PROBLEMA 5.16 La mezcla de alqueno obtenida por deshidratación de 2,2-dimetilciclohexanol contiene cantidades considerables de 1,2-dimetilciclohexeno. Proponga un mecanismo que explique la formación de este producto. Los grupos alquilo distintos del metilo también pueden migrar a un carbono con carga positiva. Muchos rearreglos de carbocationes implican la migración de un hidrógeno. Éstos se llaman desplazamientos de hidruro. Se aplican los mismos requerimientos a los desplazamientos de hidruro que a las migraciones de grupos alquilo; proceden en la dirección que conduce a un carbocatión más estable; el origen y destino del hidrógeno que migra son los carbonos adyacentes, uno de los cuales debe tener carga positiva; el hidrógeno migra con un par de electrones. www.FreeLibros.com Una vez que se forma el carbocatión, cualquier cosa que suceda después ocurre con rapidez. 214 Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación CAPÍTULO CINCO MECANISMO 5.3 Desplazamiento de hidruro en la deshidratación del 1-butanol 3 2 1 CH3CH2CH2CH2OH 1-Butanol H3O, lento 3 2 CH3CH2CH 1 CH2 desplazamiento de hidruro H concertado con la disociación O H2O lento H H CH3CH2CHCH3 pérdida de protón rápido CH3CH2CH CH2 1-Buteno (12%) CH3CH CHCH3 cis- y trans-2-Buteno (32% cis; 56% trans) H A H C C B Y X A C C B Y X Desplazamiento de hidruro Los desplazamientos de hidruro ocurren con frecuencia durante la deshidratación de alcoholes primarios. Por tanto, aunque se esperaría que el 1-buteno fuera el único alqueno formado por deshidratación del 1-butanol, de hecho sólo es un producto menor. El producto principal es una mezcla de cis- y trans-2-buteno. CH3CH2CH2CH2OH H2SO4 140-170°C CH3CH2CHœCH2 CH3CHœCHCH3 Mezcla de cis-2-buteno (32%) y trans-2-buteno (56%) 1-Buteno (12%) Un proceso para la formación de estos tres alquenos se muestra en el mecanismo 5.3. La disociación del ion alquiloxonio primario es acompañada por un desplazamiento de hidruro de C-2 a C-1. Esto evita la formación de un carbocatión primario, lo que lleva en cambio a un carbocatión secundario en el que la carga positiva está en C-2. La desprotonación de este carbocatión produce los productos observados. (También puede obtenerse algo de 1-buteno en forma directa del ion alquiloxonio primario.) Con esto termina la exposición de la segunda transformación del grupo funcional que implica alcoholes: la primera fue la conversión de alcoholes en halogenuros de alquilo (capítulo 4) y la segunda la conversión de alcoholes en alquenos. En las secciones restantes del capítulo se describe la conversión de los halogenuros de alquilo en alquenos por deshidrohalogenación. 5.14 DESHIDROHALOGENACIÓN DE LOS HALOGENUROS DE ALQUILO La deshidrohalogenación es la pérdida de un hidrógeno y un halógeno de un halogenuro de alquilo. Es uno de los métodos más útiles para preparar alquenos por eliminación . H C C X Halogenuro de alquilo C C Alqueno www.FreeLibros.com HX Halogenuro de hidrógeno Deshidrohalogenación de los halogenuros de alquilo 5.14 Cuando se aplica a la preparación de alquenos, la reacción se realiza en presencia de una base fuerte, como etóxido de sodio (NaOCH2CH3) en alcohol etílico como disolvente. H C C X NaOCH2CH3 Halogenuro de alquilo C Etóxido de sodio Cl C 215 El etóxido de sodio se prepara por la reacción de sodio metálico con etanol. CH3CH2OH NaX Alcohol etílico Alqueno Halogenuro de sodio H H NaOCH2CH3 CH3CH2OH, 55°C H H H Cloruro de ciclohexilo Ciclohexeno (100%) Del mismo modo, el metóxido de sodio (NaOCH3) es una base apropiada y se usa con alcohol metílico. El hidróxido de potasio en alcohol etílico es otra combinación base-disolvente empleada con frecuencia en la deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo. El ter-butóxido de potasio [KOC(CH3)3] es la base preferida cuando el halogenuro de alquilo es primario; se usa en alcohol ter-butílico o sulfóxido de dimetilo como disolvente. CH3(CH2)15CH2CH2Cl KOC(CH3)3 DMSO, 25°C CH3(CH2)15CHœCH2 1-Clorooctadecano 1-Octadeceno (86%) La regioselectividad de la deshidrohalogenación de los halogenuros de alquilo sigue la regla de Zaitsev; la eliminación predomina en la dirección que conduce al alqueno más sustituido. Br H3C CH2CH3 KOCH2CH3 CH3CCH2CH3 CH3CH2OH, 70°C H 2C C CH3 CH3 2-Bromo-2-metilbutano C 2-Metil-1-buteno (29%) CHCH3 H3C 2-Metil-2-buteno (71%) PROBLEMA 5.17 Escriba las estructuras de todos los alquenos que pueden formarse por deshidrohalogenación de cada uno de los siguientes halogenuros de alquilo. Aplique la regla de Zaitsev para predecir el alqueno formado en la mayor cantidad en cada caso. a) 2-Bromo-2,3-dimetilbutano b) Cloruro de ter-butilo c) 3-Bromo-3-etilpentano d) 2-Bromo-3-metilbutano e) 1-Bromo-3-metilbutano f) 1-Yodo-1-metilciclohexano SOLUCIÓN MUESTRA a) Primero se analiza la estructura del 2-bromo-2,3-dimetilbutano con respecto al número de posibles rutas de eliminación . 1 CH3 2W 3 4 H3C±C±CHCH3 W W Br CH3 El bromo debe perderse de C-2; el hidrógeno puede perderse de C-1 o de C-3 www.FreeLibros.com El sulfóxido de dimetilo tiene la estructura (CH3)2S O y por lo común se conoce como DMSO. Es un disolvente relativamente barato, obtenido como producto secundario en la manufactura del papel. 216 Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación CAPÍTULO CINCO Los dos alquenos posibles son CH3 H2C CH3 H 3C y C C C H3C CH(CH3)2 2,3-Dimetil-1-buteno (producto menor) CH3 2,3-Dimetil-2-buteno (producto principal) El producto principal, predicho con base en la regla de Zaitsev, es 2,3-dimetil-2-buteno. Tiene un enlace doble tetrasustituido. El alqueno que se obtiene en menor cantidad tiene un enlace doble disustituido. Además de ser regioselectiva, la deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo es estereoselectiva y favorece la formación del estereoisómero más estable. Por lo general, como en el caso del 5-bromononano, el alqueno trans (o E) se forma en cantidades mayores que su estereoisómero cis (o Z). CH3CH2CH2CH2CHCH2CH2CH2CH3 Br 5-Bromononano KOCH2CH3, CH3CH2OH CH2CH2CH2CH3 CH3CH2CH2 C H C H CH3CH2CH2 C C H H CH2CH2CH2CH3 trans-4-Noneno (77%) cis-4-Noneno (23%) PROBLEMA 5.18 Escriba fórmulas estructurales para todos los alquenos que pueden formarse en la reacción de 2-bromobutano con etóxido de potasio. La deshidrohalogenación de halogenuros de cicloalquilo conduce exclusivamente a cicloalquenos cis cuando el anillo tiene menos de diez carbonos. Conforme el anillo se hace más grande, puede acomodar ya sea un enlace doble cis o uno trans, y los halogenuros de cicloalquilo de anillos grande forman mezclas de cicloalquenos cis y trans. Br H H H H KOCH2CH3 CH3CH2OH Bromociclodecano cis-Ciclodeceno [(Z)-ciclodeceno] (85%) H trans-Ciclodeceno [(E)-ciclodeceno] (15%) 5.15 EL MECANISMO E2 DE LA DESHIDROHALOGENACIÓN DE LOS HALOGENUROS DE ALQUILO En la década de 1920, sir Christopher Ingold propuso un mecanismo para la deshidrohalogenación que aún es aceptado como la mejor descripción de cómo ocurren estas reacciones. Parte de la información en que basó Ingold su mecanismo incluye estos factores: www.FreeLibros.com El mecanismo E2 de la deshidrohalogenación de los halogenuros de alquilo 5.15 1. La reacción exhibe cinética de segundo orden; es de primer orden con respecto al halogenuro de alquilo y de primer orden con respecto a la base. Velocidad k[halogenuro de alquilo][base] Duplicar la concentración del halogenuro de alquilo o de la base duplica la velocidad de la reacción. Duplicar la concentración de ambos reactivos aumenta la velocidad por un factor de 4. 2. La velocidad de la eliminación depende del halógeno, la reactividad de los halogenuros de alquilo aumenta con la disminución de la fuerza del enlace carbono-halógeno. Velocidad creciente de deshidrohalogenación RF RCl RBr Fluoruro de alquilo (velocidad más lenta de eliminación; enlace carbono-halógeno más fuerte) RI Yoduro de alquilo (velocidad más rápida de eliminación; enlace carbono-halógeno más débil) El bromuro de ciclohexilo, por ejemplo, es convertido en ciclohexeno por etóxido de sodio en etanol más de 60 veces más rápido que el cloruro de ciclohexilo. El yoduro es el mejor grupo saliente en una reacción de deshidrohalogenación, el fluoruro es el peor. El fluoruro es un grupo saliente tan malo que los fluoruros de alquilo rara vez se usan como materia prima en la preparación de alquenos. ¿Cuáles son las implicaciones de la cinética de segundo orden? Ingold razonó que la cinética de segundo orden sugiere un paso bimolecular determinante de velocidad que implica tanto una molécula del halogenuro de alquilo como una molécula de base. Concluyó que la eliminación del protón del carbono por la base ocurre durante el paso determinante de la velocidad en lugar de que ocurra en un paso separado después del paso determinante de la velocidad. ¿Cuáles son las implicaciones de los efectos de los diversos grupos salientes halogenuro? Debido a que el halógeno con el enlace más débil al carbono reacciona más rápido, Ingold concluyó que el enlace carbono-halógeno se rompe en el paso determinante de velocidad. Cuanto más débil sea el enlace carbono-halógeno, más fácil se rompe. Con base en estas observaciones, Ingold propuso un mecanismo bimolecular E2 de un solo paso para la deshidrohalogenación. B H B C C H C X C B X H C C X Estado de transición para eliminación bimolecular En el mecanismo E2 los cuatro elementos clave 1. 2. 3. 4. Formación del enlace BOH Ruptura del enlace COH Formación de enlace CPC Ruptura del enlace COX todos tienen lugar en el mismo estado de transición, en un proceso concertado. Los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-halógeno están en el proceso de romperse, la base se está uniendo con el hidrógeno, un enlace se está formando y la hibridación del carbono está cambiando de sp3 a sp2. En el mecanismo 5.4 se muestra un diagrama de energía para el mecanismo E2. El mecanismo E2 se sigue siempre que un halogenuro de alquilo, sea primario, secundario o terciario, experimenta eliminación en presencia de una base fuerte. www.FreeLibros.com 217 218 CAPÍTULO CINCO Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación PROBLEMA 5.19 Use flechas curvas para mostrar el movimiento de los electrones en la deshidrohalogenación del cloruro de ter-butilo con metóxido de sodio por el mecanismo E2. La regioselectividad de la eliminación se explica en el mecanismo E2 al señalar que se desarrolla un enlace doble parcial en el estado de transición. Debido a que los grupos alquilo estabilizan enlaces dobles, también estabilizan un enlace parcialmente formado en el estado de transición. Por consiguiente, el alqueno más estable requiere una energía de activación me- www.FreeLibros.com 5.16 Eliminación anti en reacciones E2: efectos estereoelectrónicos nor para su formación y predomina en la mezcla del producto debido a que se forma más rápido que uno menos estable. Ingold fue un pionero en la aplicación de mediciones cuantitativas de las velocidades de reacción para la comprensión de mecanismos de reacción orgánicos. Muchas de las reacciones que se describen en este texto fueron estudiadas por él y sus estudiantes durante el periodo de 1920 a 1950. Los hechos dados a conocer por los experimentos de Ingold se han verificado muchas veces. Sus interpretaciones, aunque considerablemente refinadas durante las décadas que siguieron a sus informes originales, aún sirven como punto de partida para comprender la forma en que tienen lugar procesos fundamentales de la química orgánica. La eliminación de los halogenuros de alquilo por el mecanismo E2 es uno de esos procesos fundamentales. 5.16 ELIMINACIÓN ANTI EN REACCIONES E2: EFECTOS ESTEREOELECTRÓNICOS Un mayor conocimiento sobre el mecanismo E2 proviene de estudios estereoquímicos. Uno de dichos experimentos compara las velocidades de eliminación de los isómeros cis y trans del bromuro de 4-ter-butilciclohexilo. Br Br Bromuro de trans-4-ter-butilciclohexilo Bromuro de cis-4-ter-butilciclohexilo KOC(CH3)3 (CH3)3COH KOC(CH3)3 (CH3)3COH 4-ter-Butilciclohexeno Aunque ambos estereoisómeros producen 4-ter-butilciclohexeno como el único alqueno, lo hacen a velocidades bastante diferentes. El isómero cis reacciona más de 500 veces más rápido que el trans. La diferencia en la velocidad de reacción resulta de diferentes grados de formación del enlace en el estado de transición E2. En vista de que el traslape de los orbitales p requiere que sus ejes sean paralelos, la formación del enlace se logra mejor cuando los cuatro átomos de la unidad HOCOCOX se encuentran en el mismo plano en el estado de transición. Las dos conformaciones que permiten esto se denominan syn-coplanar y anti-coplanar. Syn-coplanar; orbitales alineados, pero los enlaces están eclipsados Oblicua; orbitales no alineados para la formación del enlace doble Anti-coplanar; orbitales alineados y los enlaces están escalonados Debido a que los enlaces adyacentes están eclipsados cuando la unidad HOCOCOX es syncoplanar, un estado de transición con esta geometría es menos estable que uno que tiene una relación anti-coplanar entre el protón y el grupo saliente. www.FreeLibros.com 219 220 CAPÍTULO CINCO Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación FIGURA 5.7 Conformaciones del bromuro de cis- y trans-4-terbutilciclohexilo y su relación con la preferencia por un acomodo anti-coplanar del protón y el grupo saliente. Bromuro de cis-4-ter-butilciclohexilo Bromuro de trans-4-ter-butilciclohexilo El halogenuro axial está en una orientación apropiada para la eliminación anti con respecto a los hidrógenos axiales en átomos de carbono adyacentes. La deshidrobromación es rápida. El halogenuro ecuatorial es oblicuo a los hidrógenos axiales y ecuatoriales en los carbonos adyacentes; no puede experimentar eliminación anti en esta conformación. La deshidrobromación es lenta. Como se muestra en la figura 5.7, el bromo es axial en la conformación más estable del bromuro de cis-4-ter-butilciclohexilo, pero es ecuatorial en el estereoisómero trans. Un bromo axial es anti-coplanar con respecto a los hidrógenos axiales en C-2 y C-6, y así la geometría apropiada entre el protón y el grupo saliente ya está presente en el bromuro cis, el cual experimenta rápidamente eliminación E2. El estereoisómero menos reactivo, el bromuro trans, tiene el bromo ecuatorial en su conformación más estable. Un bromo ecuatorial no es anti-coplanar con respecto a alguno de los hidrógenos que son respecto a él. La relación entre un grupo saliente ecuatorial y todos los hidrógenos C-2 y C-6 es oblicua. Para experimentar eliminación E2, el bromuro trans debe adoptar una geometría en la que el anillo está tensionado. El estado de transición para su eliminación tiene, por tanto, mayor energía y la reacción es más lenta. PROBLEMA 5.20 Use flechas curvas para mostrar los cambios de los enlaces en la reacción del bromuro de cis-4ter-butilciclohexilo con ter-butóxido de potasio. Asegúrese de que su dibujo representa en forma correcta la relación espacial entre el grupo saliente y el protón que se pierde. El peri- en periplanar significa "casi". La distinción coplanar/periplanar se comenta en el ejemplar de octubre de 2000 de Journal of Chemical Education, p. 1366. Los efectos que surgen debido a que un arreglo espacial de electrones (orbitales o enlaces) es más estable que otro se llaman efectos estereoelectrónicos. Hay una preferencia estereoelectrónica por el arreglo anti-coplanar del protón y el grupo saliente en las reacciones E2. Aunque la coplanaridad de los orbitales p es la mejor geometría para el proceso E2, las pequeñas desviaciones de este ideal pueden tolerarse. En tales casos, el término usado es anti-periplanar. 5.17 LOS EFECTOS ISOTÓPICOS Y EL MECANISMO E2 El mecanismo E2, como se esbozó en las dos secciones anteriores, recibe apoyo de estudios de la deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo que contienen deuterio (D 2H) en lugar de protio (1H) en el carbono . Las clases fundamentales de reacciones que experimenta una sustancia son las mismas sin tener en cuenta cuál isótopo esté presente, pero las velocidades de reacción pueden ser diferentes. Un enlace COD es 艘 12 kJ/mol más fuerte que un enlace COH, lo que hace que la energía de activación para romper un enlace COD sea ligeramente mayor que la de un enlace COH análogo. En consecuencia, la constante de velocidad k para un paso elemental en el que un enlace COD se rompe es menor que para un enlace COH. Esta diferencia en velocidad es expresada como una razón de las constantes de velocidad respectivas (kH/kD) y es un tipo de efecto isotópico cinético. Debido a que compara 2H con 1H, también se conoce como efecto isotópico de deuterio. www.FreeLibros.com El mecanismo E1 de la deshidrohalogenación de los halogenuros de alquilo 5.18 Los efectos isotópicos de deuterio típicos para reacciones en que la ruptura del enlace COH es determinante de la velocidad se encuentran en el intervalo kH/kD 3-8. Si el enlace COH se rompe después que ha pasado el paso determinante de la velocidad, la velocidad de la reacción total sólo es afectada en forma ligera y kH/kD 1-2. Por tanto, medir el efecto isotópico de deuterio puede indicar si un enlace COH se rompe en el paso determinante de la velocidad. Según el mecanismo E2 para la deshidrohalogenación, una base elimina un protón del carbono en el mismo paso en que se pierde el halogenuro. Este paso, de hecho el único en el mecanismo, es determinante de la velocidad. Por consiguiente, la eliminación por el mecanismo E2 debería exhibir un efecto isotópico de deuterio. Esta predicción fue probada al comparar la velocidad de eliminación en la reacción D3CCHCD3 NaOCH2CH3 CH3CH2OH D2C CHCD3 Br con la de (CH3)2CHBr. El valor medido fue kH/kD 6.7, consistente con la idea de que el hidrógeno es eliminado por la base en el paso determinante de la velocidad, no después de él. PROBLEMA 5.21 Elija el compuesto en los siguientes pares que experimenta eliminación E2 a la velocidad más rápida. a) CH3CH2CH2CD2Br o CH3 b) CH3CCH2Br CH3 o CH3CCD2Br H D CD3 c) CH3CH2CD2CH2Br CD3CD2CCH2Br H CH3 o CH3CH2CCH2Br D SOLUCIÓN MUESTRA a) Se forma un enlace doble entre C-1 y C-2 cuando cualquiera de los dos compuestos experimenta eliminación. El bromo se pierde de C-1, y el H (o D) se pierde de C-2. Un enlace COH se rompe más rápido que un enlace COD; por consiguiente, la eliminación E2 es más rápida en CH3CH2CH2CD2Br que en CH3CH2CD2CH2Br. La magnitud del efecto isotópico depende de la razón de las masas atómicas de los isótopos; por tanto, aquellos que resultan de reemplazar 1H por 2H o 3H (tritio) son más fáciles de medir. Esto, más los hechos adicionales de que la mayoría de los compuestos orgánicos contienen hidrógeno y muchas reacciones implican la ruptura de enlaces COH, han hecho que los estudios de velocidad que implican isótopos de hidrógeno sean mucho más comunes que los de otros elementos. En capítulos posteriores se verán diversos ejemplos adicionales de reacciones en las que los efectos isotópicos de deuterio fueron medidos a fin de probar los mecanismos propuestos. 5.18 EL MECANISMO E1 DE LA DESHIDROHALOGENACIÓN DE LOS HALOGENUROS DE ALQUILO El mecanismo E2 es un proceso concertado en el que los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-halógeno se rompen en el mismo paso elemental. ¿Qué pasa si estos enlaces se rompen en pasos separados? www.FreeLibros.com 221 222 Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación CAPÍTULO CINCO MECANISMO 5.5 El mecanismo E1 para la deshidrohalogenación del 2-bromo-2-metilbutano en etanol La reacción: CH3CH2OH ±£ H2C (CH3)2CCH2CH3 ±±± calor CCH2CH3 (CH3)2C Br CHCH3 CH3 2-Bromo-2-metilbutano 2-Metil-1-buteno (25%) 2-Metil-2-buteno (75%) El mecanismo: Paso 1: El halogenuro de alquilo se disocia por ruptura heterolítica del enlace carbono-halógeno. (Paso de ionización) CH3 H3C lento CH3CCH2CH3 BA Br C CH2CH3 Br CH3 2-Bromo-2-metilbutano Catión 1,1-dimetilpropilo Ion bromuro Paso 2: El etanol actúa como una base para eliminar un protón del carbocatión y formar como productos los alquenos. (Paso de desprotonación) CH2CH3 H CH3CH2O H rápido H±CH2±C ±£ CH3CH2O CH3 Etanol CH3CH2O CH3 ±£ CH3 Etanol Catión 1,1-dimetilpropilo 2-Metil-

2-buteno H rápido H±CH±C C CH3 Ion etiloxonio CH3 H 2C H Catión 1,1-dimetilpropilo H CH2CH3 CH3CH2O CH3 CH3CH C H Ion etiloxonio CH3 2-Metil-2-buteno Una posibilidad es el proceso de dos pasos del mecanismo 5.5, en el cual el enlace carbono-halógeno se rompe primero para formar un carbocatión intermediario, seguido por la desprotonación del carbocatión en un segundo paso. El halogenuro de alquilo, en este caso 2-bromo-2-metilbutano, se ioniza a un carbocatión y un anión halogenuro por una ruptura heterolítica del enlace carbono-halógeno. Al igual que la disociación de un ion alquiloxonio a un carbocatión, este paso es determinante de la velocidad. Debido a que el paso determinante de la velocidad es unimolecular, implica sólo al halogenuro de alquilo y no a la base, es un mecanismo E1. Por lo común, la eliminación por el mecanismo E1 sólo se observa en halogenuros de alquilo terciarios y en algunos secundarios, y sólo cuando la base es débil o está en concentración baja. A diferencia de las eliminaciones que siguen el camino E2 y exhiben comportamiento cinético de segundo orden: Velocidad k[halogenuro de alquilo][base] aquellas que siguen un mecanismo E1 obedecen a una ley de velocidad de primer orden. Velocidad k[halogenuro de alquilo] www.FreeLibros.com El mecanismo E1 de la deshidrohalogenación de los halogenuros de alquilo 5.18 El orden de reactividad es paralelo a la facilidad de la formación de los carbocationes. Velocidad creciente de eliminación por el mecanismo E1 RCH2X R2CHX Halogenuro de alquilo primario Menor velocidad de eliminación E1 R3CX Halogenuro de alquilo terciario Mayor velocidad de eliminación E1 Debido a que el enlace carbono-halógeno se rompe en el paso lento, la velocidad de la reacción depende del grupo saliente. Los yoduros de alquilo tienen el enlace carbono-halógeno más débil y son los más reactivos; los fluoruros de alquilo tienen el enlace carbono-halógeno más fuerte y son los menos reactivos. PROBLEMA 5.22 Con base en el proceso E1 mostrado para el 2-bromo-2-metilbutano en el mecanismo 5.5, ¿esperaría que la eliminación del 2-bromo-2-metilbutano exhibiera un efecto isotópico cinético? Los mejores ejemplos de eliminaciones E1 son los que se llevan a cabo en ausencia de la base. En el ejemplo citado en el mecanismo 5.5, la base que sustrae al protón del carbocatión intermediario es una base muy débil; se trata de una molécula del disolvente, alcohol etílico. Incluso en concentraciones pequeñas de una base fuerte, la eliminación por el mecanismo E2 es mucho más rápida que la eliminación E1. Hay una gran semejanza entre el proceso mostrado en el mecanismo 5.5 y el mostrado para la deshidratación de alcoholes en el mecanismo 5.1. La diferencia principal entre la deshidratación del 2-metil-2-butanol y la deshidrohalogenación del 2-bromo-2-metilbutano es la fuente del carbocatión. Cuando el alcohol es el sustrato, el ion alquiloxonio correspondiente es el que se disocia para formar el carbocatión. El halogenuro de alquilo se ioniza en forma directa al carbocatión. CH3 CH3CCH2CH3 CH3 C CH2CH3 Br CH3CCH2CH3 H3C O H CH3 H3C H2O Br H Ion alquiloxonio Carbocatión Halogenuro de alquilo Al igual que la deshidratación de los alcoholes, las reacciones E1 de los halogenuros de alquilo pueden acompañarse por rearreglos de los carbocationes. Las eliminaciones por el mecanismo E1 de los halogenuros de alquilo son las menos utilizadas. En consecuencia, si se desea preparar un alqueno a partir de un halogenuro de alquilo, se elegirían condiciones favorables para la eliminación E2. En la práctica esto tan sólo significa llevar a cabo la reacción en presencia de una base fuerte. www.FreeLibros.com 223 224 Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación CAPÍTULO CINCO 5.19 RESUMEN Sección 5.1 Los alquenos y cicloalquenos contienen enlaces dobles carbono-carbono. De acuerdo con la nomenclatura de la IUPAC, los alquenos se nombran sustituyendo el sufijo -ano por el sufijo -eno del alcano que tiene el mismo número de átomos de carbono como la cadena continua más larga que incluye al enlace doble. La cadena es numerada en la dirección que da el número menor al carbono del enlace doble que aparece primero. El enlace doble tiene prioridad sobre los grupos alquilo y los halógenos al determinar la dirección de numeración, pero es superado por un grupo hidroxilo. 4 1 H3C 2 C H 3 5 CH2CH3 1 2 3 5 CH2CH3 3-Etil-2-penteno H 5 H2C 2 1 CHCH2CH2OH 4 3-Bromociclopenteno 3-Butén-1-ol Sección 5.2 Los enlaces en los alquenos se describen de acuerdo con un modelo de hibridación orbital sp2. El enlace doble une dos átomos de carbono con hibridación sp2 y está formado por un componente y un componente . El enlace surge por el traslape de orbitales híbridos sp2 a lo largo del eje carbono-carbono. El enlace es más débil que el enlace y resulta de un traslape paralelo de orbitales p. Secciones 5.3-5.4 Los alquenos isoméricos pueden ser isómeros constitucionales o estereoisómeros. Hay una barrera considerable para la rotación en torno a un enlace doble carbonocarbono, la cual corresponde a la energía requerida para romper el componente del enlace doble. Los alquenos estereoisoméricos son configuracionalmente estables bajo condiciones normales. Las configuraciones de los alquenos estereoisoméricos se describen de acuerdo con dos sistemas notacionales. Un sistema añade el prefijo cis- al nombre del alqueno cuando los sustituyentes similares están en el mismo lado del enlace doble, y el prefijo trans- cuando están en lados opuestos. El otro clasifica los sustituyentes de acuerdo con un sistema de reglas basado en el número atómico. Se usa el prefijo Z para alquenos que tienen sustituyentes clasificados como más altos en el mismo lado del enlace doble; se usa el prefijo E cuando los sustituyentes de clasificación más alta están en lados opuestos. H3C CH2CH3 C H H3C C H C H cis-2-Penteno [(Z)-2-penteno] H C CH2CH3 trans-2-Penteno [(E)-2-penteno] Sección 5.5 Los alquenos son relativamente no polares. Los sustituyentes alquilo donan electrones a un carbono con hibridación sp2, el cual es atractor de electrones y aumenta el momento dipolar. Sección 5.6 La liberación de electrones de los sustituyentes alquilo estabiliza un enlace doble. En general, el orden de estabilidad de los alquenos es: 1. Los alquenos tetrasustituidos (R2CPCR2) son los más estables. www.FreeLibros.com 5.19 Resumen 2. Los alquenos trisustituidos (R2CPCHR) son los siguientes. 3. Entre los alquenos disustituidos, el trans-RCHPCHR por lo general es más estable que el cis-RCHPCHR. Las excepciones son los cicloalquenos, siendo los cis cicloalquenos más estables que los trans cuando el anillo contiene menos de 12 carbonos. 4. Los alquenos monosustituidos (RCHPCH2) tienen un enlace doble más estabilizado que el etileno (no sustituido), pero son menos estables que los alquenos disustituidos. La mayor estabilidad de los enlaces dobles más sustituidos es un ejemplo del efecto electrónico. La disminución de la estabilidad que resulta de la tensión de van der Waals entre los sustituyentes cis es un ejemplo del efecto estérico. Sección 5.7 Los cicloalquenos que tienen enlaces dobles trans en anillos más pequeños que 12 miembros son menos estables que sus estereoisómeros cis. El trans-ciclooctenos puede aislarse y almacenarse a temperatura ambiente, pero el trans-cicloheptene no es estable por encima de 30°C. H H H H H H Ciclopropeno Ciclobuteno Ciclopenteno Ciclohexeno trans-Ciclooctreno Sección 5.8 Los alquenos son preparados por eliminación β de alcoholes y halogenuros de alquilo. Estas reacciones se resumen con ejemplos en la tabla 5.2. En ambos casos, la eliminación procede en la dirección que produce el enlace doble más sustituido (regla de Zaitsev). Secciones 5.9-5.11 Vea la tabla 5.2. Sección 5.12 Los alcoholes secundarios y terciarios experimentan deshidratación por un mecanismo E1 implicando carbocationes intermediarios. Paso 1 R2CH CR2 H3O rápido R2CH CR2 OH O H Alcohol Paso 2 R2CH H Ion alquiloxonio lento CR2 R2CH CR2 H2O O H H Ion alquiloxonio Paso 3 H2O R2C Carbocatión CR2 rápido R2C Agua CR2 H3O H Agua Carbocatión Alqueno Ion hidronio Los alcoholes primarios no se deshidratan tan fácilmente como los alcoholes secundarios o terciarios, y su deshidratación no implica un carbocatión primario. Se pierde un protón del carbono en el mismo paso en el que ocurre la ruptura del enlace carbono-oxígeno. El mecanismo es E2. Sección 5.13 La síntesis de alquenos por la deshidratación de alcoholes es complicada por rearreglos de los carbocationes. Un carbocatión menos estable puede rearreglarse a www.FreeLibros.com 225 226 TABLA 5.2 CAPÍTULO CINCO Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación Preparación de alquenos por reacciones de eliminación de alcoholes y halogenuros de alquilo Reacción (sección) y comentarios Ecuación general y ejemplo específico Deshidratación de alcoholes (secciones 5.9-5.13) La deshidratación requiere un ácido como catalizador; el orden de reactividad de los alcoholes es terciario > secundario > primario. La eliminación es regioselectiva y procede en la dirección que produce el enlace doble más sustituido. Cuando son posibles alquenos estereoisoméricos, el isómero más estable se forma en mayores cantidades. Se sigue un mecanismo E1 (eliminación unimolecular) vía un carbocatión intermediario con alcoholes secundarios y terciarios. Los alcoholes primarios reaccionan por un mecanismo E2 (eliminación bimolecular). En ocasiones, la eliminación está acompañada por rearreglos. R2CHCR2 W OH H R2CPCR2 ±£ Alcohol H2O Alqueno Agua HO 2-Metil-2-hexanol ±±£ H2SO4, 80°C 2-Metil-1-hexeno (19%) 2-Metil-2-hexeno (81%) R2CHCR2 X R2C±CR2 HOB X W X Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo (secciones 5.14-5.16) Las bases fuertes causan que un protón y un halogenuro se pierdan de carbonos adyacentes de un halogenuro de alquilo para producir un alqueno. La regioselectividad está de acuerdo con la regla de Zaitsev. El orden de reactividad del halogenuro es I > Br > Cl > F. Se sigue un mecanismo de reacción E2 concertado, no están implicados carbocationes y no ocurren rearreglos. Un arreglo anti-coplanar del protón que es eliminado y el halogenuro que se pierde, caracteriza al estado de transición. Halogenuro de alquilo Base Alqueno CH3 Cl Ácido Halogenuro conjugado de la base 1-Cloro-1-metilciclohexano ±±£ KOCH2CH3, CH3CH2OH, 100°C CH2 CH3 Metilenociclohexano (6%) 1-Metilciclohexeno (94%) uno más estable por una migración de un grupo alquilo o por un desplazamiento de hidruro, abriendo la posibilidad a la formación de alquenos a partir de dos carbocationes diferentes. G R G C C R H R R C R H R Carbocatión secundario Carbocatión terciario (G es un grupo migrante; puede ser un hidrógeno o un grupo alquilo) Sección 5.14 Vea la tabla 5.2. Sección 5.15 La deshidrohalogenación de los halogenuros de alquilo por bases alcóxido no se ve complicada por rearreglos debido a que los carbocationes no son intermediarios. El mecanismo es E2. Es un proceso concertado en el que la base sustrae un protón del carbono mientras el enlace entre el halógeno y el carbono experimenta una ruptura heterolítica. www.FreeLibros.com Problemas H B C H C X X Base Halogenuro de alquilo Ácido conjugado Alqueno Ion de la base Halogenuro Sección 5.16 El protón que se pierde y el halógeno X en la reacción anti-coplanar que se requiere para la eliminación por el mecanismo E2. Sección 5.17 El ion encima COD se rompe más despacio en la deshidrohalogenación E2 de halogenuros de alquilo que un enlace C±H. La razón de las constantes de velocidad kH/kD es una medida del efecto isotópico de deuterio y tiene un valor en el intervalo 3-8 cuando un enlace carbono-hidrógeno se rompe en el paso determinante de la velocidad de una reacción. Sección 5.18 En ausencia de una base fuerte, los halogenuros de alquilo se eliminan por un mecanismo E1. La ionización del halogenuro de alquilo a un carbocatión, determinante de la velocidad es seguida por la desprotonación del carbocatión. Paso 1 R2CH CR2 X R2CH lento CR2 X Halogenuro de alquilo Paso 2 R2C CR2 H rápido Carbocatión R2C CR2 Alqueno PROBLEMAS 5.23 Escriba fórmulas estructurales para cada uno de los siguientes compuestos: a) 1-Hepteno g) 1-Bromo-3-metilciclohexeno b) 3-Etil-2-penteno h) 1-Bromo-6-metilciclohexeno c) cis-3-Octeno i) 4-Metil-4-pentén-2-ol d) trans-1,4-Dicloro-2-buteno j) Vinilciclohepteno e) (Z)-3-Metil-2-hexeno k) 1,1-Dialilciclopropano f) (E)-3-Cloro-2-hexeno l) trans-1-Isopropenil-3-metilciclohexeno 5.24 Escriba una fórmula estructural y el nombre correcto de la IUPAC para cada alqueno de fórmula molecular C7H14 que tiene un enlace doble tetrasustituido. 5.25 Dé los nombres de la IUPAC para cada uno de los siguientes compuestos: a) (CH3CH2)2CPCHCH3 e) b) (CH3CH2)2CPC(CH2CH3)2 c) (CH3)3CCHPCCl2 H3C H3C g) H3C f) H H www.FreeLibros.com 227 228 CAPÍTULO CINCO 5.26 Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación a) Un hidrocarburo aislado del aceite de pescado y del plancton fue identificado como 2,6,10,14tetrametil-2-pentadeceno. Escriba su estructura. b) Los isotiocianatos de alquilo son compuestos del tipo RNPCPS. Escriba una fórmula estructural para el isotiocianato de alilo, un compuesto de olor acre aislado de la mostaza. c) El grandisol es un componente del atrayente sexual del insecto plaga de las plantas de algodón. Escriba una fórmula estructural para el grandisol dado que R en la estructura mostrada es un grupo isopropenilo. HOCH2CH2 H3C 5.27 R H a) El atrayente sexual de la mosca de la fruta del Mediterráneo es (E)-6-nonen-1-ol. Escriba una fórmula estructural para este compuesto, mostrando la estereoquímica del enlace doble. b) El geraniol es una sustancia que se encuentra en la naturaleza y está presente en el aceite fragante de muchas plantas. Tiene un olor agradable, como a rosas. El geraniol es el isómero E de (CH3)2CœCHCH2CH2CœCHCH2OH W CH3 Escriba una fórmula estructural para el geraniol, mostrando su estereoquímica. c) El nerol es una sustancia de origen natural y es un estereoisómero del geraniol. Escriba su estructura. d) El atrayente sexual de la palomilla de la manzana es el estereoisómero 2Z,6E de CH3CH2CH2CœCHCH2CH2CœCHCH2OH W CH2CH3 CH3 Escriba la estructura de esta sustancia de una manera que muestre con claridad su estereoquímica. e) La feromona sexual de las abejas es el estereoisómero E del compuesto mostrado. Escriba una fórmula estructural para este compuesto. O X CH3C(CH2)4CH2CHœCHCO2H f) Una hormona del crecimiento de la mariposa de la seda tiene la estructura mostrada. Exprese la estereoquímica de los enlaces dobles de acuerdo con el sistema E-Z. CH3CH2 CH3CH2 7 H3C 6 CH3 O 3 2 COCH3 O 5.28 Relacione cada alqueno con el calor de combustión apropiado: Calores de combustión (kJ/mol): 5 293; 4 658; 4 650; 4 638; 4 632 Calores de combustión (kcal/mol): 1 264.9; 1 113.4; 1 111.4; 1 108.6; 1 107.1 a) 1-Hepteno d) (Z)-4,4-Dimetil-2-penteno b) 2,4-Dimetil-1-penteno e) 2,4,4-Trimetil-2-penteno c) 2,4-Dimetil-2-penteno 5.29 Escoja el alqueno más estable en cada uno de los siguientes pares. Explique su razonamiento. a) 1-Metilciclohexeno o 3-metilciclohexeno b) Isopropenilciclopentano o alilciclopentano c) Biciclo[4.2.0]oct-7-eno Biciclo[4.2.0]oct-3-eno www.FreeLibros.com Problemas d) (Z)-Ciclononeno o (E)-ciclononeno e) (Z)-Ciclooctadeceno o (E)-ciclooctadeceno 5.30 a) Sugiera una explicación para el hecho de que el 1-metilciclopropeno es unos 42 kJ/mol (10 kcal/ mol) menos estable que el metilenociclopropano. CH3 CH2 es menos estable que 1-Metilciclopropeno Metilenociclopropano b) Con base en su respuesta a la parte a), compare la estabilidad esperada de 3-metilciclopropeno y la del metilenociclopropano. 5.31 ¿Cuántos alquenos esperaría que se formen a partir de cada uno de los bromuros de alquilo bajo condiciones de eliminación E2? Identifique los alquenos en cada caso. a) 1-Bromohexano e) 2-Bromo-3-metilpentano b) 2-Bromohexano f) 3-Bromo-2-metilpentano c) 3-Bromohexano g) 3-Bromo-3-metilpentano d) 2-Bromo-2-metilpentano h) 3-Bromo-2,2-dimetilbutano 5.32 Escriba fórmulas estructurales para todos los alquenos que pudieran formarse de manera razonable a partir de cada uno de los siguientes compuestos bajo las condiciones de reacción indicadas. Cuando se obtiene más de un alqueno, especifique cuál es el producto principal. a) 1-Bromo-3,3-dimetilbutano (ter-butóxido de potasio, alcohol ter-butílico, 100°C). b) Cloruro de 1-metilciclopentilo (etóxido de sodio, etanol, 70°C) c) 3-Metil-3-pentanol (ácido sulfúrico, 80°C) d) 2,3-Dimetil-2-butanol (ácido fosfórico, 120°C) e) 3-Yodo-2,4-dimetilpentano (etóxido de sodio, etanol, 70°C) f) 2,4-Dimetil-3-pentanol (ácido sulfúrico, 120°C) 5.33 Escoja el compuesto de fórmula molecular C7H13Br que forma cada alqueno mostrado como el producto exclusivo de eliminación E2. a) b) CH2 c) CH3 CH CH2 CH(CH3)2 e) f) (CH3)3 5.34 De las estructuras de los bromuros de alquilo diferentes, de los cuales ambos producirían el alqueno indicado como el producto exclusivo de eliminación E2. a) (CH3)CHPCH2 b) (CH3)2CPCH2 c) BrCH2CBr2 CH3 CH3 5.35 a) Escriba las estructuras de todos los bromuros de alquilo isoméricos que tienen la fórmula molecular C5H11Br. b) ¿Cuál experimenta eliminación E1 a la velocidad más rápida? c) ¿Cuál es incapaz de reaccionar por el mecanismo E2? d) ¿Cuáles pueden producir sólo un alqueno por eliminación E2? www.FreeLibros.com 229 230 Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación CAPÍTULO CINCO e) ¿Para cuál isómero la eliminación E2 forma dos alquenos que no son isómeros constitucionales? f) 5.36 ¿Cuál produce la mezcla más compleja de alquenos por eliminación E2? a) Escriba las estructuras de todos los alcoholes isoméricos que tienen la fórmula molecular C5H12O. b) ¿Cuál experimentará deshidratación catalizada por ácido con más facilidad? c) Escriba la estructura del carbocatión C5H11 más estable. d) ¿Cuáles alquenos pueden derivarse del carbocatión en la parte c)? e) ¿Cuáles alcoholes pueden producir el carbocatión en la parte c) por un proceso que implica un desplazamiento de hidruro? f) ¿Cuáles alcoholes pueden producir el carbocatión en la parte c) por un proceso que implica un desplazamiento de metilo? 5.37 Prediga el producto orgánico principal de cada una de las siguientes reacciones. A pesar de la complejidad estructural de algunas de las materias primas, las transformaciones de grupo funcional son todas del tipo descrito en este capítulo. Br KHSO4 CHCH2CH3 a) calor OH b) ICH2CHCH2CH3 ICH2CH2CH3 H CH3 c) KOCH2CH3 CH3CH2OH, calor NaOCH2CH3 CH3CH2OH, calor H3C Br KOC(CH3)3 d) (CH3)3COH, calor (CH3)2CCl HO CN KHSO4 e) 130-150°C (C12H11NO) CH3O f) HOC(CH2CO2H)2 H2SO4 140-145°C (C6H6O6) CO2H Ácido cítrico H3C CH3 KOC(CH3)3 g) DMSO, 70°C Cl (C10H14) CH3 Cl www.FreeLibros.com Problemas O O h) Br Br KOC(CH3)3 DMSO O (C14H16O4) O CH3OCH2 i) KOH O CH3O CH3O CH3O calor (C10H18O5) Br Cl CH3 NaOCH3 j) CH3OH, calor (CH3)3C H 5.38 Se ha reportado evidencia en la literatura química de que la reacción (CH3CH2)2CHCH2Br KNH2 n (CH3CH2)2CPCH2 NH3 KBr procede por el mecanismo E2. Use la notación de flechas curvas para representar el movimiento de los electrones para este proceso. 5.39 La velocidad de la reacción (CH3)3CCl NaSCH2CH3 n (CH3)2CPCH2 CH3CH2SH NaCl es de primer orden con respecto a (CH3)3CCl y de primer orden con respecto a NaSCH2CH3. Dé el símbolo (E1 o E2) para el mecanismo más razonable, y use la notación de flechas curvas para representar el flujo de electrones. 5.40 El cloruro de mentilo y el cloruro de neomentilo tienen las estructuras mostradas. Uno de estos estereoisómeros experimenta eliminación por tratamiento con etóxido de sodio en etanol con mucha más facilidad que el otro. ¿Cuál reacciona más rápido, el cloruro de mentilo o el cloruro de neomentilo? ¿Por qué? CH(CH3)2 H3C CH(CH3)2 H3C Cl Cloruro de mentilo Cl Cloruro de neomentilo 5.41 La estereoselectividad de la eliminación del 5-bromononano por tratamiento con etóxido de potasio se describió en la sección 5.14. Dibuje proyecciones de Newman del 5-bromononano mostrando las conformaciones que conducen al cis-4-noneno y al trans-4-noneno, respectivamente. Identifique el protón que se pierde en cada caso y sugiera un mecanismo que explique la estereoselectividad observada. 5.42 Usted dispone de 2,2-dimetilciclopentanol (A) y 2-bromo-1,1-dimetilciclopentano (B) y desea preparar 3,3-dimetilciclopenteno (C). ¿Cuál escogería como el reactivo más adecuado, A o B, y con qué lo haría reaccionar? CH3 H3C CH3 OH A CH3 H3C Br B C 5.43 En la deshidratación catalizada con ácido del 2-metil-1-propanol, ¿cuál carbocatión se forma si se despliega un desplazamiento de hidruro acompaña a la ruptura del enlace carbono-oxígeno en el ion alquiloxonio? www.FreeLibros.com 231 232 Estructura y preparación de alquenos: reacciones de eliminación CAPÍTULO CINCO ¿Cuál ion se formaría como resultado de un desplazamiento de metilo? ¿Cuál camino piensa que predominará?, ¿un desplazamiento de hidruro o de metilo? 5.44 Cada uno de los siguientes carbocationes puede rearreglarse a uno más estable. Escriba la estructura del carbocatión rearreglado. a) CH3CH2CH2 d) CH3CH2 b) (CH3)2CHCHCH3 CH3 e) CH3 c) (CH3)3CHCH2 CH3 c) CH3 5.45 Escriba una secuencia de pasos que describa los mecanismos de cada una de las siguientes reacciones: a) H CH3 C(CH3)3 H2SO4 calor OH CH3 KHSO4 c) CH3 H CH3 170°C CH3 CH3 CH3 5.46 En el problema 5.16 (sección 5.13) se vio que la deshidratación catalizada por ácido del 2,2-dimetilciclohexanol forma 1,2-dimetilciclohexeno. Para explicar este producto se debe escribir un mecanismo de reacción en el que un desplazamiento de metilo transforme un carbocatión secundario en uno terciario. Otro producto de la deshidratación del 2,2-dimetilciclohexanol es el isopropilidenociclopentano. Escriba un mecanismo que explique su formación. H OH CH3 CH3 H C H3C CH3 calor CH3 2,2-Dimetilciclohexanol 1,2-Dimetilciclohexeno Isopropilidenociclopentano 5.47 La deshidratación catalizada con ácido del 2,2-dimetil-1-hexanol forma varios alquenos isoméricos, incluido el 2-metil-2-hepteno, como se muestra en la siguiente fórmula. CH3 CH3CH2CH2CH2CCH2OH H2SO4 calor CH3 CH3CH2CH2CH2CH CCH3 a) Escriba un mecanismo paso por paso para la formación del 2-metil-2-hepteno. b) ¿Qué otros alquenos piensa que se forman en esta reacción? 5.48 El compuesto A (C4H10) forma dos monocloruros diferentes por cloración fotoquímica. El tratamiento de cualquiera de estos monocloruros con ter-butóxido de potasio en sulfóxido de dimetilo forma el mismo alqueno B (C4H8) como el único producto. ¿Cuáles son las estructuras del compuesto A, de los dos monocloruros y del alqueno B? 5.48 www.FreeLibros.com Problemas El compuesto A (C6H14) forma tres monocloruros diferentes por cloración fotoquímica. Uno de estos monocloruros es inerte a la eliminación E2. Los otros dos monocloruros producen el mismo alqueno B (C6H12) al ser calentados con ter-butóxido de potasio en alcohol ter-butílico. Identifique el compuesto A, los tres monocloruros y el alqueno B. 5.49 www.FreeLibros.com 233 Reacciones de los alquenos: reacciones de adición Esbozo del capítulo 6.1 HIDROGENACIÓN DE ALQUENOS . . . . 235 6.2 CALORES DE HIDROGENACIÓN . . . . 236 6.3 ESTEREOQUÍMICA DE LA HIDROGENACIÓN DE ALQUENOS . . . . 239 6.4 ADICIÓN ELECTROFÍLICA DE HALOGENUROS DE HIDRÓGENO A LOS ALQUENOS . . . . 240 6.10 HIDRATACIÓN DE ALQUENOS CATALIZADA POR ÁCIDO . . . . 252 6.11 TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO ADICIÓN-ELIMINACIÓN . . . . 254 6.12 ADICIÓN ELECTROFÍLICA DE HALOGENUROS DE HIDRÓGENO: REGLA DE MARKOVNIKOV . . . . 242 ESTEREOQUÍMICA DE LA HIDROBORACIÓN-OXIDACIÓN . . . . 259 6.14 MECANISMO DE LA HIDROBORACIÓN-OXIDACIÓN . . . . 259 BASES DEL MECANISMO PARA LA REGLA DE MARKOVNIKOV . . . . 243 6.15 ADICIÓN DE HALÓGENOS A LOS ALQUENOS . . . . 262 Reglas, leyes, teorías y el método científico . . . . 246 6.16 ESTEREOQUÍMICA DE LA ADICIÓN DE LOS HALÓGENOS . . . . 262 6.7 REARREGLOS DE LOS CARBOCATIONES EN LA ADICIÓN DE HALOGENUROS DE HIDRÓGENO A ALQUENOS . . . . 246 6.17 MECANISMO DE LA ADICIÓN DE HALÓGENOS A LOS ALQUENOS: IONES HALOGENONIO . . . . 263 6.8 ADICIÓN POR RADICALES LIBRES DE BROMURO DE HIDRÓGENO A ALQUENOS . . . . 247 6.18 CONVERSIÓN DE ALQUENOS A HALOHIDRINAS VECINALES . . . . 265 6.9 ADICIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO A ALQUENOS . . . . 250 6.19 EPOXIDACIÓN DE ALQUENOS . . . . 266 6.20 OZONÓLISIS DE ALQUENOS . . . . 268 6.5 6.6 ■ 234 www.FreeLibros.com CAPÍTULO 6.21 INTRODUCCIÓN A LA SÍNTESIS EN QUÍMICA ORGÁNICA . . . . 270 6.22 REACCIONES DE ALQUENOS CON ALQUENOS: POLIMERIZACIÓN . . . . 272 ■ 6.23 Etileno y propeno: las sustancias químicas industriales más importantes . . . . 276 RESUMEN . . . . 277 PROBLEMAS . . . . 280 Mecanismos 6.1 Hidrogenación de alquenos . . . . 237 6.2 Adición electrofílica de un halogenuro de hidrógeno a un alqueno . . . . 241 6.3 Adición electrofílica de bromuro de hidrógeno a 1-buteno . . . . 249 6.4 Adición de ácido sulfúrico al propeno. . . . . 251 6.5 Hidratación del 2-metilpropeno catalizada por ácido. . . . . 253 6.6 Hidroboración del 1-metilciclopenteno . . . . 260 6.7 Oxidación de un organoborano . . . . 261 6.8 Adición electrofílica del bromo al etileno . . . . 264 6.9 Formación de una bromohidrina . . . . 265 6.10 Epoxidación de alquenos . . . . 266 6.11 Dimerización del 2-metilpropeno catalizada por ácidos . . . . 273 6.12 Polimerización del etileno por radicales libres . . . . 274 Y a que el lector está familiarizado con la estructura y preparación de los alquenos, ahora se estudiarán sus reacciones químicas. La reacción característica de los alquenos es la adición al enlace doble de acuerdo con la ecuación general: A B C C A C C B La cantidad de compuestos representados como AOB en esta ecuación es bastante grande, y su variedad ofrece abundantes oportunidades para convertir los alquenos en una gran cantidad de otros tipos estructurales. Los alquenos por lo común se describen como hidrocarburos insaturados porque tienen la capacidad de reaccionar con sustancias que se adicionan a ellos. Los alcanos, por otra parte, son hidrocarburos saturados y son incapaces de experimentar reacciones de adición. 6.1 HIDROGENACIÓN DE ALQUENOS La relación entre reactivos y productos en reacciones de adición puede ilustrarse por la hidrogenación de alquenos para producir alcanos. La hidrogenación es la adición de H2 a un enlace múltiple. Un ejemplo es la reacción de hidrógeno con etileno para formar etano. www.FreeLibros.com 235 236 Reacciones de los alquenos: reacciones de adición CAPÍTULO SEIS H H C C H H H H Pt, Pd, Ni o Rh H H Etileno El alemán químico francés Paul Sabatier recibió el premio Nobel de Química en 1912 por describir que el níquel finamente dividido es un catalizador de hidrogenación efectivo. Hidrógeno H H C C H H H° ∆136 kJ (∆32.6 kcal) Etano Los enlaces en el producto son más fuertes que los enlaces en los reactivos: dos enlaces COH de un alcano se forman a expensas del enlace HOH y del componente del enlace doble del alqueno. La reacción es exotérmica y se caracteriza por un signo negativo para el ∆H°. En efecto, la hidrogenación de todos los alquenos es exotérmica. El calor desprendido se llama calor de hidrogenación y se cita sin signo. En otras palabras, calor de hidrogenación ∆H°. La adición no catalizada de hidrógeno a un alqueno, aunque exotérmica, es muy lenta. Sin embargo, la velocidad de hidrogenación aumenta en forma considerable en presencia de ciertos catalizadores metálicos finamente divididos. El platino es el catalizador de hidrogenación usado con más frecuencia, aunque el paladio, níquel y rodio también son efectivos. La adición de hidrógeno catalizada por un metal normalmente es rápida a temperatura ambiente, y el alcano es producido con gran rendimiento, por lo general, como el único producto. (CH3)2C CHCH3 H2 2-Metil-2-buteno H2 Pt CH3 CH3 Hidrógeno (CH3)2CHCH2CH3 2-Metilbutano (100%) CH3 Pt H H3C CH3 CH3 5,5-Dimetil(metilen)ciclononano (CH3)2CHCH2CH3 Hidrógeno Hidrógeno 1,1,5-Trimetilciclononano (73%) PROBLEMA 6.1 Tres alquenos producen 2-metilbutano por hidrogenación catalítica. ¿Cuáles son? El disolvente usado en la hidrogenación catalítica por lo general es un alcohol, hexano o ácido acético. Los catalizadores metálicos son insolubles en estos disolventes (o, de hecho, en cualquier disolvente). Están presentes dos fases, la solución y el metal, y la reacción tiene lugar en la interfaz entre ellas. Las reacciones que implican una sustancia en una fase con una sustancia diferente en una segunda fase se llaman reacciones heterogéneas. Se cree que la hidrogenación catalítica de un alqueno procede por una serie de pasos que se muestran en el mecanismo 6.1. Como ya se señaló, la adición de hidrógeno a un alqueno es muy lenta en ausencia de un catalizador metálico, lo que significa que cualquier mecanismo no catalizado debe tener una energía de activación muy alta. El catalizador metálico acelera la velocidad de hidrogenación al proporcionar una ruta alternativa que implica una secuencia de varios pasos de energía de activación baja. 6.2 CALORES DE HIDROGENACIÓN Recuerde que un catalizador afecta la velocidad de una reacción pero no las relaciones de energía entre reactivos y productos. Por tanto, el calor de hidrogenación de un alqueno particular es el mismo sin tener en cuenta cuál catalizador se use. En forma muy parecida a la de los calores de combustión, los calores de hidrogenación se usan para comparar las estabilidades relativas de los alquenos isoméricos, siempre que ellos se conviertan en un producto o productos comunes a todos. La hidrogenación catalítica del 1-buteno, cis-2-buteno o trans-2-buteno forma el mismo producto: butano. Como se muestra en la figura 6.1, los calores de hidrogenación medidos revelan que el trans-2-buteno es 4 kJ/mol (1.0 kcal/mol) menor en energía que el cis-2-buteno, y que el cis-2-buteno es 7 kJ/mol (1.7 kcal/mol) menor en energía que el 1-buteno. www.FreeLibros.com H3C Alqueno H2C CHCH2CH3 C 6.2 Calores de hidrogenación CH3 H3C C H C C H CH3 H H cis-2-Buteno 1-Buteno H trans-2-Buteno 126 7 Energía potencial 119 ∆H ∆H 4 115 ∆H H2 Catalizador H Etileno H2C CH2 136 32.6 H2C H2C H2C CHCH3 CHCH2CH3 CHCH2CH2CH2CH3 125 126 126 29.9 30.1 30 2 119 28.4 117 28.1 115 27.4 114 27.2 Alquenos monosustituidos Propeno 1-Buteno 1-Hexeno Alquenos cis-disustituidos CH3 H3C cis-2-Buteno C H H CH2CH3 C 2 H C H 112 26.7 trans-2-Penteno C C H CH3 H3C trans-2-Buteno CH3 C H C CH3(H3C)2 CH3 2-metil-2-buteno Energía potencial 2 H3C H C C CH2CH3 2-Metil-2-buteno 2,3-Dimetil-2-buteno Los calores de hidrogenación pueden usarse para estimar la estabilidad de los enlaces dobles como unidades estructurales, incluso en alquenos que no son isómeros. En la tabla 6.1 se enlistan los calores de hidrogenación para una colección representativa de alquenos. El patrón de estabilidad de los alquenos determinado por los calores de hidrogenación es paralelo de manera exacta al patrón deducido de los calores de combustión. Calor de hidrogenación decreciente y estabilidad creciente del enlace doble H2CœCH2 RCHœCHR R2CœCHR R2CœCR2 Etileno Monosustituido Disustituido Trisustituido Tetrasustituido www.FreeLibros.com 6.3 Estereoquímica de la hidrogenación de alquenos 239 El etileno, que no tiene sustituyentes alquilo para estabilizar su enlace doble, tiene el calor de hidrogenación más alto. Los alquenos que son similares en estructura entre sí tienen calores de hidrogenación similares. Por ejemplo, los calores de hidrogenación de los alquenos monosustituidos (terminales) propeno, 1-buteno y 1-hexeno son casi idénticos. Los alquenos cis-disustituidos tienen calores de hidrogenación menores que los alquenos monosustituidos, pero tienen calores de hidrogenación mayores que sus estereoisómeros trans más estables. Los alquenos con enlaces dobles trisustituidos, y los alquenos tetrasustituidos, son los que tienen calores de hidrogenación más bajos. PROBLEMA 6.2 Relacione cada alqueno del problema 6.1 con su calor de hidrogenación correcto. Calores de hidrogenación en kJ/mol (kcal/mol): 112 (26.7); 118 (28.2); 126 (30.2) 6.3 ESTEREOQUÍMICA DE LA HIDROGENACIÓN DE ALQUENOS En el proceso de hidrogenación de alquenos mostrado en el mecanismo 6.1, dos átomos de hidrógeno son transferidos de la superficie del catalizador al alqueno. Aunque los dos hidrógenos no son transferidos en forma simultánea, ambos se adicionan a la misma cara del enlace doble. H CO2CH3 H2 CO2CH3 Pt CO2CH3 cis-Ciclohexano-1,2-dicarboxilato de dimetilo CO2CH3 Pt CO2CH3 cis-Ciclohexeno-1,2-dicarboxilato de dimetilo (100%) El término adición syn describe la estereoquímica de reacciones como la hidrogenación en la que dos átomos o grupos se adicionan a la misma cara del enlace doble. Cuando los átomos o grupos se adicionan a caras opuestas del enlace doble, el proceso se llama adición anti. adición syn adición anti Un segundo aspecto estereoquímico de la hidrogenación de alquenos se refiere a su estereoselectividad. Se dice que una reacción en la que un sólo material inicial puede formar dos o más productos estereoisoméricos pero produce uno de ellos en cantidades mayores que el otro (o incluso con la exclusión de los otros), es estereoselectiva. La hidrogenación catalítica del ␣-pineno (un constituyente de la trementina) es un ejemplo de una reacción estereoselectiva. La adición syn del hidrógeno puede en principio ya sea a la cara del enlace doble que está de la cara de la adición o la cara superior o la cara inferior, dependiendo de cuál cara del enlace doble se aproxima a la superficie del catalizador. www.FreeLibros.com La estereoselectividad fue definida e introducida en conexión con la formación de alquenos estereoisoméricos en las reacciones de eliminación (sección 5.11). 240 Reacciones de los alquenos: reacciones de adición CAPÍTULO SEIS Este grupo metilo bloquea la aproximación de la cara superior del enlace doble a la superficie del catalizador FIGURA 6.2 El grupo metilo que se encuentra en la parte superior del enlace doble del ␣-pineno protege una cara de él, y evita que se aproxime a la superficie del catalizador. La hidrogenación de ␣-pineno ocurre de manera preferencial desde la cara inferior del enlace doble; éste es el "lado menos impedido" H 3C CH3 H H2 Ni CH3 Ni cis-pinano y trans-pinano son nombres comunes que denotan la relación entre el par de grupos metilo en el puente y el tercer grupo metilo. H 3C CH3 H H 3C CH3 H H CH3 H cis-Pinano (producto único) ␣-Pineno H3C CH3 trans-Pinano (no se forma) H3C En la práctica, se observa que la hidrogenación del ␣-pineno es 100% estereoselectiva. El único producto es cis-pinano. No se forma trans-pinano. La estereoselectividad de esta reacción depende de cómo se aproxime el alqueno a la superficie del catalizador. Como muestra el modelo molecular en la figura 6.2, uno de los grupos metilo en el puente de carbono se encuentra directamente por encima del enlace doble y bloquea a esa cara de un acceso fácil al catalizador. La cara inferior del enlace doble está más expuesta, y ambos hidrógenos son transferidos de la superficie del catalizador a esa cara. Las reacciones, como la hidrogenación catalítica que tienen lugar en el lado "menos impedido" de un reactivo, son comunes en química orgánica y son ejemplos de efectos estéricos en la reactividad química. Antes se vieron los efectos estéricos en la estructura y la estabilidad en el caso de los estereoisómeros cis y trans así como en la preferencia por sustituyentes en posiciones ecuatoriales en los anillos de ciclohexano. 6.4 ADICIÓN ELECTROFÍLICA DE HALOGENUROS DE HIDRÓGENO A ALQUENOS En muchas reacciones de adición, el reactivo atacante, a diferencia del H2, es una molécula polar. Los halogenuros de hidrógeno están entre las sustancias más simples de sustancias polares que se adicionan a los alquenos. C C Alqueno ␦ H X␦ H Halogenuro de hidrógeno C C X Halogenuro de alquilo La adición ocurre con rapidez en una variedad de disolventes, incluyendo pentano, benceno, diclorometano, cloroformo y ácido acético. CH3CH2 CH2CH3 C H C H HBr ␣30°C CHCl3 H Cis-3-Hexeno CH3CH2CH2CHCH2CH3 Br Bromuro de hidrógeno www.FreeLibros.com 3-Bromohexano (76%) 6.4 Adición electrofílica de halogenuros de hidrógeno a alquenos PROBLEMA 6.3 Se midieron los calores de reacción para la adición de HBr a cis- y al trans-2-buteno. CH3CHPCHCH3 ␤ HBr ±£ CH3CH2CHCH3 A Br cis-2-buteno: ∆H° ␥ ␥77 kJ (␥18.4 kcal) trans-2-buteno: ∆H° ␥ ␥72 kJ (␥17.3 kcal) Use estos datos para calcular la diferencia de energía entre el cis- y el trans-2-buteno. ¿Cómo se compara esta diferencia de energía con la que se basa en los calores de hidrogenación (tabla 6.1) y en los calores de combustión (figura 5.4)? La secuencia de pasos para la adición de halogenuros de hidrógeno a alquenos se muestra en el mecanismo 6.2, e implica dos pasos. El primero es una reacción ácido-base en la que el halogenuro de hidrógeno dona un protón al alqueno, formando un carbocatión. A diferencia de otras reacciones ácido-base que se han visto en las que un protón es transferido al oxígeno, en ésta la transferencia del protón al carbono casi siempre es lenta. Entre los halogenuros de hidrógeno, la reactividad es paralela a la fuerza del ácido. El yoduro de hidrógeno reacciona con los alquenos a la velocidad más rápida, el fluoruro de hidrógeno a la más lenta. Reactividad creciente de los halogenuros de hidrógeno en la adición a alquenos HF ⬍⬍ HCl ⬍ HBr ⬍ HI Velocidad de adición menor; ácido más débil Velocidad de adición mayor; ácido más fuerte MECANISMO 6.2 Adición electrofílica de un halogenuro de hidrógeno a un alqueno La reacción total: ⬍ HX ±£ X Alqueno Halogenuro de hidrógeno ±? (CPC [¥COC Halogenuro de alquilo El mecanismo: Paso 1: Protonación del enlace doble carbono-carbono por el halogenuro de hidrógeno: H ⬍ HOX BA ⬍COC ≈ ⬍ X ⬍ ? (CPC lento Alqueno Halogenuro de hidrógeno Catión halogenuro Ion halogenuro (base) (ácido) (ácido conjugado) (base conjugada) Combinación carbocatión-anión: X ⬍ ⬍ C OC rápido ≈ Ion halogenuro Carbocatión ±£ [¥CO C X H ≈ ?(H ⬍ ?(Paso 2: Halogenuro de alquilo www.FreeLibros.com 241 242 Reacciones de los alquenos: reacciones de adición CAPÍTULO SEIS El segundo paso del mecanismo es la misma clase de combinación carbocatión-anión rápida que se vio antes como el último paso en el mecanismo de la reacción de alcoholes con halogenuros de hidrógeno (sección 4.8). Este mecanismo general se llama adición electrofílica. Es desencadenado por el ácido que actúa como un electrófilo hacia los electrones del enlace doble. La figura 6.3 muestra la distribución de carga complementaria en un alqueno y un halogenuro de hidrógeno. El protón del halogenuro de hidrógeno está polarizado de manera positiva (electrofílico) y la región de mayor carácter negativo en el alqueno es donde están los electrones, por arriba y por abajo del plano de los enlaces con los carbonos con hibridación sp2. La propiedad química característica de una unidad estructural CPC es la susceptibilidad al ataque por electrófilos. Los electrones fluyen del componente del enlace doble hacia el electrófilo y finalmente se convierte en el par de electrones compartido de un enlace covalente. Se verán otros numerosos ejemplos de adición electrofílica a alquenos en este capítulo. Sin embargo, primero es necesario ampliar la exposición sobre la adición de halogenuros de hidrógeno a alquenos de varios tipos. Un artículo en el ejemplar de diciembre de 1988 del Journal of Chemical Education trata sobre el desarrollo histórico de la regla de Markovnikov. En ese artículo el nombre Markovnikov se escribe Markownikoff, que es la forma en que apareció en su artículo original escrito en alemán. 6.5 REGIOSELECTIVIDAD DE LA ADICIÓN DE HALOGENUROS DE HIDRÓGENO: REGLA DE MARKOVNIKOV En principio un halogenuro de hidrógeno puede adicionarse a un alqueno no simétrico (uno en el que los dos carbonos del enlace doble no están sustituidos en forma equivalente) en cualquiera de dos direcciones. En la práctica, la adición es tan regioselectiva que puede considerarse regioespecífica. RCHœCH2 H±X RCH±CH2 W W X H en lugar de RCH±CH2 W W H X R2CœCH2 H±X R2C±CH2 W W X H en lugar de R2C±CH2 W W H X R2CœCHR ⬍ H±X R2C±CHR W W X H en lugar de R2C±CHR W W H X En 1870, Vladimir Markovnikov, un colega de Alexander Zaitsev en la Universidad de Kazan, notó un patrón en la adición de halogenuros de hidrógeno a alquenos, de lo cual organizó sus observaciones en un enunciado sencillo. La regla de Markovnikov establece que cuando un alqueno sustituido en forma asimétrica reacciona con un halogenuro de hidrógeno, el hidrógeno se adiciona al carbono que tiene el mayor número de hidrógenos y el halógeno se adiciona al carbono que tiene menos hidrógenos. Las ecuaciones generales precedentes ilustran la adición regioselectiva de acuerdo con la regla de Markovnikov, y las ecuaciones que siguen proporcionan algunos ejemplos. CH3CH2CH CH2 ⬍ HBr ácido acético CH3CH2CHCH3 Br 1-Buteno Bromuro de hidrógeno H3C O FIGURA 6.3 Mapas del potencial electrostático del HCl y el etileno. Cuando los dos reaccionan, la interacción sucede entre el sitio rico en electrones (rojo claro) del etileno y la región pobre en electrones (azul) del HCl. La región rica en electrones del etileno se asocia con los electrones del enlace doble y H es el átomo pobre en electrones del HCl. (Vea sección a color, p. C-7.) O C CH2 ⬍ HBr ácido acético H3C 2-Bromobutano (80%) CH3 CH3 2-Metilpropeno CH3 1-Metilciclopenteno Bromuro de hidrógeno ⬍ HCl Cloruro de hidrógeno 0°C www.FreeLibros.com 6.5 Regioselectividad de la adición de halogenuros de hidrógeno: regla de Markovnikov 6.6 PROBLEMA 6.4 Escriba la fórmula estructural del producto orgánico principal formado en la reacción de cloruro de hidrógeno con cada uno de los siguientes: a) 2-Metil-2-buteno c) cis-2-Buteno b) 2-Metil-1-buteno d) CH3CH SOLUCIÓN MUESTRA a) El cloruro de hidrógeno se adiciona al enlace doble del 2-metil-2-buteno de acuerdo con la regla de Markovnikov. El protón se adiciona al carbono que tiene un hidrógeno, el cloro al carbono que no tiene ninguno. H C O O C O H3C CH3 C 2-Metil-2-buteno El cloro se une a este carbono CH3 H3C C Cl 2-Cloro-2-metilbutano (producto principal de adición Markovnikov del cloruro de hidrógeno al 2-metil-2-buteno) La regla de Markovnikov, como la de Zaitsev, organiza observaciones experimentales en una forma adecuada para predecir el producto principal de una reacción. Las razones por las que funciona se expondrán cuando se examine el mecanismo de la adición electrofílica con más detalle. 6.6 BASES DEL MECANISMO PARA LA REGLA DE MARKOVNIKOV Se compararán los carbocationes intermediarios para adición de un halogenuro de hidrógeno (HX) con un alqueno asimétrico del tipo RCHPCH2 a) de acuerdo con la regla de Markovnikov y b) en oposición a la regla de Markovnikov. a) Adición de acuerdo con la regla de Markovnikov: ⬍ RCH RCH CH2 H X CH2 ⬍ X ⬍ H Carbocatión secundario RCHCH3 X Halogenuro Producto Producto observado b) Adición opuesta a la regla de Markovnikov: ⬍ RCH X H CH2 H X RCH2CH2 ⬍ X Carbocatión primario No se forma www.FreeLibros.com 243 FIGURA 6.4 Diagramas de energía comparando la adición de un halogenuro de hidrógeno H2CPCHR de acuerdo con la regla de Markovnikov (línea sólida) y opuesta a la regla de Markovnikov (línea punteada). La energía de activación es menor y la reacción es más rápida para la reacción que procede a través del carbocatión secundario. CAPÍTULO SEIS Reacciones de los alquenos: reacciones de adición – H,,X + " H2C , OCHR El estado de transición de mayor energía forma un carbocatión primario - X,,H + " H2C , OCHR El estado de transición de menor energía forma un carbocatión secundario + + H2COCH2R X– Energía potencial 244 H2COCHR + HX Coordenada de reacción H3COCHR X XCH2CH2R Según el postulado de Hammond, el estado de transición para la protonación del enlace doble tiene mucho del carácter de un carbocatión, y la energía de activación para la formación del más estable (secundario) es menor que para la formación del menos estable (primario). En la figura 6.4 se ilustran estos dos modos de adición. Ambos carbocationes son capaces de reaccionar para formar un halogenuro de alquilo, el producto principal es el que deriva del carbocatión que se forma más rápido. La diferencia de energía entre un carbocatión primario y uno secundario es tan grande y sus velocidades de formación son tan diferentes que, en esencia, todo el producto se deriva del carbocatión secundario. Reglas, leyes, teorías y el método científico Como se ha visto, la regla de Markovnikov puede expresarse en dos formas: 1. Cuando un halogenuro de hidrógeno se adiciona a un alqueno, el hidrógeno se adiciona al carbono que tiene el mayor número de hidrógenos unidos a él, y el halógeno al carbono que tiene menos hidrógenos. 2. Cuando un halogenuro de hidrógeno se adiciona a un alqueno, ocurre la protonación del enlace doble en la dirección que forma el carbocatión más estable. El primero de estos enunciados se aproxima a la forma en que Vladimir Markovnikov la enunció en 1870; la segunda es la forma en que se enuncia por lo general en la actualidad. Estos dos enunciados difieren en una forma importante, que se relaciona con el método científico. El método científico es un enfoque que tiene cuatro elementos principales: observación, ley, teoría y hipótesis. Observación Ley Hipótesis Teoría La mayoría de las observaciones en química provienen de experimentos. Si se realizan suficientes experimentos se puede observar un patrón que se repite. Una ley es una descripción matemática (la ley de gravedad) o verbal (la ley de disminución de beneficios) de ese patrón. Establecer una ley puede conducir a el establecimiento de una regla que permite predecir los resultados de experimentos futuros. Esto es la versión de 1870 de la regla de Markovnikov: un enunciado basado en observaciones experimentales que tiene valor predictivo. Una teoría es la mejor interpretación de por qué suceden las cosas en la forma como se presentan. La versión moderna de la regla de Markovnikov, la cual se basa en el razonamiento del mecanismo y en la estabilidad del carbocatión, recasta la regla en términos de ideas teóricas. Los mecanismos, y las explicaciones basadas en ellos, pertenecen a la parte teórica del método científico. Es importante recordar que nunca se puede demostrar que una teoría es correcta. Sólo puede demostrarse que es incorrecta, incompleta o inadecuada. Por eso, las teorías siempre se están probando y refinando. Tan importante como cualquier otra parte del método científico es la hipótesis comprobable. Una vez que se propone una teoría, se diseñan experimentos para probar su validez. Si los resultados son consistentes con la teoría, se fortalece la validez de ésta. Si los resultados son conflictivos, la teoría es defectuosa y debe modificarse. En la sección 6.7 se describen algunos experimentos que apoyan la teoría de que los carbocationes son intermediarios en la adición de halogenuros de hidrógeno a los alquenos. En general, los sustituyentes alquilo incrementan la reactividad de un enlace doble hacia la adición electrofílica. Los grupos alquilo son liberadores de electrones, y mientras más sustituido está un enlace doble, mayor conducción hay de electrones hacia el componente sustituyentes son electrones en su conjunto. Esto en su conjunto, la regioselectividad observada de la adición, la idea de que la formación de carbocationes, más que la captura del carbocatión, determinante de la velocidad. www.FreeLibros.com 6.7 REARREGLOS DE LOS CARBOCATIONES EN LA ADICIÓN DE HALOGENUROS DE HIDRÓGENO A ALQUENOS La idea de que los carbocationes son intermediarios en la adición de halogenuros de hidrógeno a alquenos se fortalece por el hecho de que en ocasiones ocurren rearreglos. Por ejemplo, se espera que la reacción de cloruro de hidrógeno con 3-metil-1-buteno produzca 2-cloro-3-metilbutano. En cambio, resulta una mezcla de 2-cloro-3-metilbutano y 2-cloro-2-metilbutano. H2C CHCH(CH3)2 HCl 0°C CH3CHCH(CH3)2 Cl 3-Metil-1-buteno 2-Cloro-3-metilbutano (40%) www.FreeLibros.com ⬍ CH3CH2C(CH3)2 Cl 2-Cloro-2-metilbutano (60%) 6 Adición por radicales libres de bromuro de hidrógeno a alquenos La adición comienza en la forma usual, por la protonación del enlace doble para formar, en este caso, un carbocatión secundario. Este carbocatión puede ser capturado por el cloruro para formar 2-cloro-3-metilbutano (40%) o puede rearreglarse por medio de un desplazamiento de hidruro para formar un carbocatión terciario. El carbocatión terciario reacciona con el ion cloruro para formar 2-cloro-2-metilbutano (60%). ⬍ CH3CH–C(CH3)2 W H 3 Catión 1,2 desplazamiento de hidruro ±±±±±±£ ⬍ CH3CH–C(CH3)2 W H Catión 1,1-dimetilpropilo (terciario) Los rendimientos similares de los dos productos de cloruro de alquilo indican que la velocidad de ataque por el cloruro al carbocatión secundario y la velocidad de rearreglo deben ser muy similares. PROBLEMA 6.6 La adición de cloruro de hidrógeno al 3,3-dimetil-1-buteno forma una mezcla de dos cloruros de alquilo isoméricos en cantidades aproximadamente iguales. Sugiera estructuras razonables para estos dos compuestos y proponga un mecanismo que explique su formación. 6.8 ADICIÓN POR RADICALES LIBRES DE BROMURO DE HIDRÓGENO A ALQUENOS Durante mucho tiempo la regioselectividad de la adición de bromuro de hidrógeno a alquenos fue problemática. A veces, la adición ocurría de acuerdo con la regla de Markovnikov, pero en otras ocasiones, al parecer bajo las mismas condiciones, ocurría lo opuesto a la regla de Mar- www.FreeLibros.com 247 248 La adición opuesta a la regla de Markovnikov a veces se denomina "adición antiMarkovnikov". CAPÍTULO SEIS Reacciones de los alquenos: reacciones de adición kovnikov. En 1929, Morris S. Kharasch inició una investigación sistemática de este misterio. Después de cientos de experimentos, Kharasch concluyó que la adición opuesta a la regla de Markovnikov ocurría cuando había peróxidos, es decir, compuestos orgánicos del tipo ROOR, estaban presentes en la mezcla de reacción. Él y sus colegas encontraron, por ejemplo, que el 1-buteno purificado con cuidado reaccionaba con bromuro de hidrógeno para formar sólo 2-bromobutano, el producto esperado con base en la regla de Markovnikov. H2C CHCH2CH3 ⬍ HBr sin peróxidos CH3CHCH2CH3 Br 1-Buteno Bromuro de hidrógeno 2-Bromobutano (producto único; rendimiento 90%) Por otra parte, cuando se realizaba la misma reacción en presencia de un peróxido agregado, sólo se formaba 1-bromobutano. H2C CHCH2CH3 ⬍ HBr peróxidos BrCH2CH2CH2CH3 1-Bromobutano (producto único; rendimiento 95%) Kharasch llamó a esto el efecto peróxido y demostró que podía ocurrir aun si los peróxidos no se agregaban en forma deliberada a la mezcla de reacción. A menos que los alquenos sean protegidos del oxígeno atmosférico, se contaminan con pequeñas cantidades de hidroperóxidos de alquilo, compuestos del tipo ROOH. Estos hidroperóxidos de alquilo actúan en la misma forma que los peróxidos agregados en forma deliberada, promoviendo la adición en la dirección opuesta a la predicha por la regla de Markovnikov. PROBLEMA 6.7 Los primeros estudios de Kharasch en esta área los llevó a cabo en colaboración con el estudiante graduado Frank R. Mayo. Mayo realizó más de 400 experimentos en los que el bromuro de alilo (3-bromo-1-propeno) fue tratado con bromuro de hidrógeno bajo una variedad de condiciones, y determinó la distribución de los productos "normales" y "anormales" formados durante la reacción. Dos productos se formaron. ¿Cuáles fueron? ¿Cuál es el producto de la adición de acuerdo con la regla de Markovnikov? ¿Cuál corresponde a la adición opuesta a la regla? Kharasch propuso que puede adicionarse el bromuro de hidrógeno a los alquenos por dos mecanismos diferentes, ambos regioespecíficos. El primer mecanismo es la adición electrofílica y sigue la regla de Markovnikov. El segundo mecanismo se sigue cuando la adición ocurre opuesta a la regla de Markovnikov. A diferencia de la adición electrofílica por medio de un carbocatión intermediario, este mecanismo alternativo es una reacción en cadena que implica intermediarios radicales libres. Se presenta en el mecanismo 6.3. Los peróxidos son iniciadores; no son incorporados en el producto, pero actúan como una fuente de radicales necesaria para conseguir que se inicie la reacción en cadena. El enlace oxígeno-oxígeno de un peróxido es relativamente débil, y la adición por radicales libres del bromuro de hidrógeno a los alquenos comienza cuando una molécula de peróxido experimenta homólisis a dos radicales alcoxi. Esto se describe en el paso 1 del mecanismo 6.3. Un átomo de bromo se genera en el paso 2 cuando uno de estos radicales alcoxi sustrae un átomo de hidrógeno del bromuro de hidrógeno. Una vez que un átomo de bromo está disponible, comienza la fase de propagación de la reacción en cadena. En la fase de propagación, como se muestra en el paso 3, el átomo de bromo se adiciona al alqueno en la dirección que produce el radical alquilo más estable. www.FreeLibros.com Adición por radicales libres de bromuro de hidrógeno a alquenos 6.8 MECANISMO 6.3 249 Adición por radicales libres de bromuro de hidrógeno al 1-buteno La reacción total: CH3CH2CHPCH2 ROOR HBr ⬍ ±£ luz o calor Bromuro de hidrógeno 1-Bromobutano El mecanismo: a) Iniciación Paso 1: Disociación de un peróxido en dos radicales alcoxi: RO luz o OR – ±£ calor Peróxido Paso 2: RO OR ⬍ Dos radicales alcoxi Sustracción del átomo de hidrógeno del bromuro de hidrógeno por el radical alcoxi: RO H Radical alcoxi Br –±£ Bromuro de hidrógeno ROH ⬍ Br Alcohol Átomo de bromo – ⬍ CH3CH2CHCH2Br b) Propagación en cadena Paso 3: Adición de un átomo de bromo al alqueno: CH3CH2CH CH2 ⬍ 1-Buteno Paso 4: ±£ Br Átomo de bromo Radical 1-(bromometil)propilo Sustracción de un átomo de hidrógeno del bromuro de hidrógeno por el radical libre formado en el paso 3: CH3CH2CHCH2Br Radical 1-(bromometil)propilo Br –±£ CH3CH2CH2CH2Br Bromuro de hidrógeno La adición de un átomo de bromo a C-1 forma un radical alquilo secundario. 4 3 2 1 CH3CH2CH CH2 Br CH2 Br Radical alquilo secundario ⬍ 1-Bromobutano Br Átomo de bromo La adición de un átomo de bromo a C-2 forma un radical alquilo primario. 4 3 2 1 CH3CH2CH Br CH2 CH2 Br Radical alquilo primario Un radical alquilo secundario es más estable que un radical primario y se forma más rápido. El bromo se adiciona al C-1 1-buteno más rápido de lo que se adiciona al C-2. Una vez que el átomo de bromo se ha adicionado al enlace doble, la regioselectividad de la adición está establecida. Entonces el radical alquilo sustrae un átomo de hidrógeno del bromuro de hidrógeno para formar el producto bromuro de alquilo, como se muestra en el paso 4. www.FreeLibros.com 250 CAPÍTULO SEIS Reacciones de los alquenos: reacciones de adición La regioselectividad de la adición del HBr a alquenos bajo condiciones normales (adición electrofílica) es controlada por la tendencia de un protón a adicionarse al enlace doble para formar el carbocatión más estable. Bajo condiciones de radicales libres la regioselectividad es gobernada por la adición de un átomo de bromo para formar el radical alquilo más estable. La adición por radicales libres de bromuro de hidrógeno al enlace doble también puede iniciarse en forma fotoquímica, ya sea con o sin peróxidos agregados. CH2 H h HBr ⬍ Metilenociclopentano CH2Br (Bromometil)ciclopentano (60%) Bromuro de hidrógeno Entre los halogenuros de hidrógeno, sólo el bromuro de hidrógeno reacciona con alquenos por ambos mecanismos de adición, electrofílica y por radicales libres. El yoduro de hidrógeno y el cloruro de hidrógeno siempre se adicionan a los alquenos por adición electrofílica y siguen la regla de Markovnikov. El bromuro de hidrógeno por lo normal reacciona por adición electrofílica, pero si están presentes peróxidos o si la reacción es iniciada en forma fotoquímica, se sigue el mecanismo por radicales libres. PROBLEMA 6.8 Dé el producto orgánico principal que se forma cuando el bromuro de hidrógeno reacciona con cada uno de los alquenos del problema 6.4 en ausencia y presencia de peróxidos. SOLUCIÓN MUESTRA a) La adición de bromuro de hidrógeno en ausencia de peróxidos sigue la regla de Markovnikov igual que la adición de cloruro de hidrógeno. H3C CH3 H3C C C CH3 HBr ⬍ sin peróxidos CH3 Br H 2-Metil-2-buteno 2-Bromo-2-metilbutano En presencia de peróxidos, la adición tiene lugar con una regioselectividad opuesta a la de la regla de Markovnikov. H3C CH3 H C C H C ⬍ HBr peróxidos H3C CH3 H3C CH3 2-Metil-2-buteno H Br 2-Bromo-3-metilbutano Aunque la posibilidad de tener disponibles dos rutas de reacción diferentes para un alqueno y bromuro de hidrógeno puede parecer complicado, es una ventaja en la síntesis orgánica. A partir de un alqueno sencillo puede prepararse cualquiera de dos bromuros de alquilo diferentes, con control de la regioselectividad, con sólo elegir las condiciones de reacción que favorecen la adición electrofílica o la adición por radicales libres de bromuro de hidrógeno. 6.9 ADICIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO A ALQUENOS Otros ácidos diferentes a los halogenuros de hidrógeno también se adicionan al enlace carbono-carbono de los alquenos. El ácido sulfúrico concentrado, por ejemplo, reacciona con ciertos alquenos para formar sulfatos ácidos de alquilo. CH3CH CH2 ⬍ HOSO2OH Propeno Ácido sulfúrico CH3CHCH3 OSO2OH Hidrogenosulfato de isopropilo www.FreeLibros.com 6.9 Adición de ácido sulfúrico a alquenos 6.9 MECANISMO 6.4 251 Adición de ácido sulfúrico al propeno La reacción total: CH3CHPCH2 ⬍ HOSO2OH ±£ CH3CHCH3 W OSO2OH Propeno Ácido sulfúrico Hidrogenosulfato de isopropilo El mecanismo: Paso 1: Protonación del enlace doble carbono-carbono en la dirección que conduce al carbocatión más estable: CH3CHPCH2 Propeno Paso 2: lento HOOSO2OH ⬍ ⬍ CH3CHCH3 BA Ácido sulfúrico ⬍ Catión isopropilo OSO2OH ⬍ ⬍ Catión isopropilo OSO2OH ±£ Ion hidrógeno sulfato CH3CHCH3 W OSO2OH Hidrógeno sulfato de isopropilo Observe en el ejemplo que un protón se adiciona al carbono que tiene el mayor número de hidrógenos, y el anión hidrógeno sulfato (OSO2OH) se adiciona al carbono que tiene menos hidrógenos. CH3CH CH2 ⬍ HOSO2OH CH3CHCH3 OSO2OH Propeno Ácido sulfúrico Hidrógeno sulfato de isopropilo El mecanismo que se muestra en el mecanismo 6.4, es análogo al descrito antes para la adición electrofílica de los halogenuros de hidrógeno a los alquenos. Es un mecanismo de adición electrofílica en dos pasos. Los hidrógenos sulfatos de alquilo pueden convertirse en alcoholes al calentarlos con agua. Esto se llama hidrólisis, debido a que un enlace se rompe por acción del agua. Es el enlace oxígeno-azufre el que se rompe cuando un hidrógeno sulfato de alquilo experimenta la hidrólisis. La ruptura ocurre al final durante la hidrólisis C O O SO2OH ⬍ H2O Hidrógeno sulfato de alquilo Agua calor C O H Alcohol ⬍ HOSO2OH Ácido sulfúrico La combinación de adición de ácido sulfúrico a propeno, seguida por la hidrólisis del hidrógeno sulfato de isopropilo resultante, es la principal forma en que se prepara más de 109 lb de alcohol isopropílico cada año en Estados Unidos. CH3CH CH2 H2SO4 CH3CHCH3 OSO2OH Propeno H2O calor CH3CHCH3 OH Hidrógeno sulfato de isopropilo Alcohol isopropílico www.FreeLibros.com Combinación carbocatión-anión: CH3CHCH3 H ⬍ 252 CAPÍTULO SEIS Reacciones de los alquenos: reacciones de adición Se dice que el propeno ha experimentado hidratación. En general, un H y un OH se han adicionado al enlace doble carbono-carbono. De la misma manera, se ha preparado ciclohexanol por la hidratación de ciclohexeno: OH Es conveniente en transformaciones sintéticas que implican más de un paso enlistar todos los reactivos en una sola flecha. Los pasos sintéticos individuales se indican con números. La numeración de los pasos significa que los reactivos indicados se agregan en ese orden. Ciclohexeno Ciclohexanol (75%) PROBLEMA 6.9 Escriba una fórmula estructural para el compuesto que se forma por la reacción (paso 1 en la transformación de dos pasos mostrada antes). En otro ejemplo, la hidratación de alquenos por este método está limitada a los monosustituidos y alquenos disustituidos del tipo RCHPCHR. Los alquenos disustituidos del tipo R2CPCH2, junto con los alquenos trisustituidos y tetrasustituidos, no forman hidrógeno sulfatos de alquilo bajo estas condiciones, pero, en cambio, reaccionan en una forma más complicada con ácido sulfúrico concentrado (lo que se expondrá en la sección 6.22). 6.10 HIDRATACIÓN DE ALQUENOS CATALIZADA POR ÁCIDOS Otro método para la hidratación de alquenos es por reacción con agua bajo condiciones de catálisis ácida. O O C O C Alqueno ⬍ HOH H ⬍ H C OH Alcohol A diferencia de la adición de ácido sulfúrico concentrado para formar hidrógeno sulfatos de alquilo, esta reacción se lleva a cabo en un medio de ácido diluido. Con frecuencia se usa una solución de agua/ácido sulfúrico al 50%, produciendo el alcohol en forma directa sin la necesidad de un paso de hidrólisis separado. Se sigue la regla de Markovnikov. H3C C H3C CH3 H 50% H2SO4 H2O CH3 C CH2CH3 OH 2-Metil-2-buteno 2-Metil-2-butanol (90%) 50% H2SO4/H2O 2-Metilbutano CH3 OH 1-Metilciclohexanol (80%) En la página 396 del ejemplar de marzo de 2000 del Journal of Chemical Education se esbozan algunos ejercicios de modelado molecular concernientes a la regioselectividad de la hidratación de alquenos. H3C C H3C CH3 H 50% H2SO4 H2O Otro ejemplo en este el mecanismo 6.5 extiende los principios generales de la adición electrofílica a la hidratación catalizada por ácido. En el primer paso del mecanismo, el protón se transfiere al 2-metilpropeno para formar un catión ter-butilo. Éste es seguido en el paso 2 por la reacción del carbocatión con una molécula de agua que actúa como nucleófilo. El ion alquiloxonio formado en este paso es desprotonado por agua en el paso 3 y produce el alcohol y regenera el catalizador ácido. www.FreeLibros.com Hidratación de alquenos catalizada por ácidos 6.10 MECANISMO 6.5 Hidratación del 2-metilpropeno catalizada por ácido La reacción total: (CH3)2CPCH2 H O⬍ 3 ±£ H2O ⬍ 2-Metilpropeno (CH3)3COH Alcohol ter-butílico Agua El mecanismo: Paso 1: Protonación del enlace doble carbono-carbono en la dirección que conduce al carbocatión más estable: H3C H3C CPCH2 H ⬍ H ⬍ COCH3 H O H3C Catión ter-butilo H Agua H3C H3C Ion hidronio El agua actúa como una base de Brønsted: CH3 H W ⬍ H3COCOO W CH3 H Agua H Ion ter-butiloxonio H ⬍ C-CH3 rápido O H3C Catión ter-butilo Paso 3: H3C BA 2-Metilpropeno Paso 2: lento ⬍ BA Desprotonación del ion ter-butiloxonio. El agua actúa como una base de Brønsted: CH3 H W ⬍ H3COCOO W CH3 H Agua H Ion ter-butiloxonio rápido BA CH3 H W ⬍ H3COCOH H W CH3 Alcohol ter-butílico H Ion hidronio PROBLEMA 6.10 En lugar del proceso de tres pasos del mecanismo 6.5, considere el siguiente de dos pasos: 1) (CH3)2C CH2 ⬍ H3O⬍ 2. (CH3)3C⬍ ⬍ HO⬍ rápido lento H3C CH3 H W ⬍ H3COCOH H W CH3 ¿Este mecanismo es puede ser correcto? ¿Cuál es el error fundamental? La noción de que la hidratación está de la misma manera que el equilibrio se explica por la combinación de experiencias previas y de observar cómo es afectada la velocidad de la reacción por la estructura del alqueno. La tabla 6.2 contiene algunos datos que muestran que los alquenos que producen carbocationes relativamente estables reaccionan más rápido que los alquenos que producen carbocationes menos estables. La protonación del etileno, el alqueno menos reactivo en la tabla, produce un carbocatión primario. La protonación del 2-metilpropeno, el más reactivo en la tabla, produce un carbocatión terciario. Como se ha visto en ocasiones anteriores, mientras más estable es el carbocatión, más rápido se forma. www.FreeLibros.com 253 254 CAPÍTULO SEIS TABLA 6.2 Velocidades relativas de la hidratación de alquenos catalizada por ácidos Reacciones de los alquenos: reacciones de adición Alqueno Fórmula estructural Etileno Propeno 2-Metilpropeno H2C CH2 CH3CH CH2 (CH3)2C CH2 Velocidad relativa de la hidratación catalizada por ácidos* 1.0 1.6 106 2.5 1011 *En agua, 25°C. PROBLEMA 6.11 Las velocidades de hidratación de los dos alquenos mostrados difieren por un factor de más de 7 000 a 25°C. ¿Cuál isómero es el más reactivo? ¿Por qué? CH3 trans- CH CHCH3 y CH3 C CH2 Puede parecer extraño que la hidratación del 2-metilpropeno, que es el alqueno más reactivo en la tabla, sea catalizada por ácidos. Sin embargo, esto no es así, cuanto más estables sean sus carbocationes intermediarios entre sí. Por ejemplo: (CH3)2C CH2 ⬍ H2O 2-Metilpropeno (CH3)3COH Alcohol ter-butílico Agua Un principio importante, llamado reversibilidad microscópica, conecta los mecanismos de las reacciones hacia adelante e inversa. Establece que en cualquier equilibrio, la secuencia de intermediarios y estados de transición conforme los reactivos se convierten en productos en la reacción hacia adelante, y en dirección precisamente inversa, en la dirección opuesta. Una vez que se conoce el mecanismo de la reacción hacia adelante, también se conoce el mecanismo de la reacción inversa. Cualquier equilibrio, también se conocen los intermediarios y estados de transición implicados en la dirección inversa. En el progreso de la ruta del mecanismo de la reacción del 2-metilpropeno catalizada por ácido mostrada en el mecanismo 6.5 es el inverso del mecanismo de la deshidratación catalizada por ácido del alcohol ter-butílico mostrado en el mecanismo 5.1. PROBLEMA 6.12 ¿La adición electrofílica del agua al 2-metilpropeno es la inversa de la eliminación E1 o E2 del alcohol ter-butílico? Los mecanismos de la regla de Markovnikov y del "cómo" de la reacción ayudan a entender el "cómo" de las reacciones reversibles, pero no el "cuánto". Para evaluar los factores que influyen en el equilibrio en las reacciones de adición, es necesario expandir algunas ideas que fueron introducidas cuando se expusieron las reacciones ácido-base en el capítulo 1 y el equilibrio conformacional en el capítulo 3. 6.11 TERMODINÁMICA DEL EQUILIBRIO ADICIÓN-ELIMINACIÓN O Se ha visto que las reacciones hacia adelante y hacia atrás son inversas por reversibilidad microscópica por el equilibrio hidratación-deshidratación son métodos sintéticos útiles. O Es conveniente verificar la afirmación del último enunciado en ese de este párrafo revisando los mecanismos 5.1 (p. 210) y 6.5. H⬍ ⬍ HO ⬍ CPC Agua A ⬍ HOCOCOOH A A Alcohol Se puede preparar alcoholes a partir de alquenos, y alquenos a partir de alcoholes, pero ¿cómo se controla la posición de equilibrio a fin de maximizar el compuesto que se desea? El razonamiento cualitativo expresado en el principio de Le Châtelier es una guía útil: un sistema en equilibrio se ajusta a modo de minimizar cualquier tensión aplicada a él. Para los equilibrios hidratación-deshidratación, el factor de tensión clave es la concentración de agua. www.FreeLibros.com 6.11 Termodinámica del equilibrio adición-eliminación 255 Agregar agua a una mezcla de reacción que contiene el equilibrio hacia la formación de más alcohol. Más agua en su estado de equilibrio, el equilibrio se desplaza a la derecha. Cuando se prepara un alcohol a partir de un alqueno, se usa un medio de reacción en el que la concentración molar del agua es alta; ácido sulfúrico diluido, por ejemplo. Por otra parte, se favorece la formación de alquenos cuando la concentración de agua se mantiene baja. El sistema responde a la ausencia de agua causando que más moléculas de alcohol se deshidraten, formando más alqueno. La cantidad de agua en la mezcla de reacción se mantiene baja usando ácidos concentrados como catalizadores. Destilar la mezcla de reacción es un medio efectivo de eliminar agua a medida que se forma, causando que el equilibrio se desplace a la izquierda. Si el alqueno hierve a temperatura baja, éste también puede eliminarse por destilación. Esto ofrece el beneficio adicional de proteger el alqueno de la isomerización catalizada por ácidos después que se forma. PROBLEMA 6.13 Se estudió la fase hacia adelante de la reacción (CH3)3COH ⩽ HCl E (CH3)3CCl ⩽ H2O D en la sección 4.8 y se estudiará su inversa en la sección 8.6. ¿Cuál proporcionaría una conversión más completa de un mol de alcohol ter-butílico en cloruro de ter-butilo, una solución concentrada o una diluida que contenga 1 mol de HCl en agua? Explique. El principio de Le Châtelier ayuda a predecir de manera cualitativa cómo responderá un equilibrio a cambios en las condiciones experimentales. Para una comprensión cuantitativa, es necesario examinar las reacciones desde la perspectiva de la termodinámica. A temperatura y presión constante, la dirección en que procede una reacción, es decir, la dirección en que es espontánea, es aquella que conduce a una disminución en la energía libre (G) ⌬G Gproductos ⩾ Greactivos espontánea cuando ⌬G ⬇ 0 La energía libre de los reactivos y productos depende de cuáles son y cuánto de cada uno está presente. El signo de G siempre es positivo, pero ⌬G puede ser positivo o negativo. Si sólo los reactivos están presentes al principio, Greactivos tiene algún valor pero Gproductos es cero; por consiguiente, ⌬G es negativo y la reacción es espontánea en la dirección escrita. Conforme procede la reacción, Greactivos disminuye mientras Gproductos aumenta hasta que ambos son iguales y ⌬G 0. En este punto el sistema está en equilibrio. Tanto las reacciones hacia adelante como las inversas continúan teniendo lugar, pero a velocidades iguales. Debido a que las reacciones se realizan bajo una variedad de condiciones, es conveniente definir un estado estándar para las sustancias y las condiciones experimentales. El estado estándar es la forma (sólido, líquido o gas) de la sustancia pura a una presión de 1 atm. Para sustancias en solución acuosa, la concentración del estado estándar es 1 M. Los valores del estado estándar son designados por un superíndice ° que sigue al símbolo termodinámico como en ⌬G°. Para una reacción reversible la relación entre ⌬G y ⌬G° es aA ⩽ bB E cC ⩽ dD D [C]c[D]d ⌬G ⌬G° ⩽ RT ln OOOO [A]a[B]b donde R 8.314 J/(molK) o 1.99 cal/(molK) y T es la temperatura kelvin. En el equilibrio [C]c[D]d ⌬G 0 y se vuelve la constante de equilibrio K. Sustituyendo estos valores en la [A]a[B]b ecuación anterior y rearreglándola, se obtiene www.FreeLibros.com La energía libre también se llama “energía libre Gibbs”. El término oficial es energía de Gibbs, en honor al físico estadounidense del siglo XIX J. Willard Gibbs. 256 CAPÍTULO SEIS Reacciones de los alquenos: reacciones de adición ⌬G⬚ ⩾RT ln K Las reacciones para las que el signo de ⌬G° es negativo son exergónicas; aquellas para las que ⌬G° es positivo son endergónicas. Las reacciones exergónicas tienen una constante de equilibrio mayor que 1; las reacciones endergónicas tienen constantes de equilibrio menores que 1. La energía libre tiene tanto un componente de entalpía (H) como uno de entropía (S). G H ⩾ TS A temperatura constante, ⌬G⬚ ⌬H⬚ ⩾ T⌬S⬚ Para la hidratación del 2-metilpropeno, los valores termodinámicos del estado estándar se dan al lado de la ecuación. (CH3)2CPCH2(g) ⩽ H2O(ᐉ) E (CH3)3COH(ᐉ) D ⌬G° ⩾5.4 kJ (⩾1.3 kcal) Exergónica ⌬H° ⩾52.7 kJ (⩾12.6 kcal) Exotérmica ⌬S° ⩾0.16 kJ/K (⩾0.038 kcal/K) La entropía disminuye El signo negativo para ⌬G° indica que la reacción es exergónica. De la relación ⌬G⬚ ⩾RT ln K se puede calcular la constante de equilibrio a 25°C como K 9. PROBLEMA 6.14 Se puede calcular la constante de equilibrio para la deshidratación de (CH3)3COH (la inversa de la reacción anterior) invirtiendo el signo de ⌬G° en la expresión ⌬G° ⩾RT In K, pero hay una forma más fácil. ¿Sabe cuál es? ¿Cuál es K para la deshidratación de (CH3)3COH? El término ⌬H° está dominado por la fuerza del enlace. Un signo negativo para ⌬H° casi siempre significa que los enlaces son más fuertes en los productos que en los reactivos. Los enlaces más fuertes reducen la energía libre del producto y contribuyen a un ⌬G° más negativo. Tal es el caso normal para las reacciones de adición. La hidrogenación, la hidratación y las adiciones de halogenuros de hidrógeno a alquenos, por ejemplo, se caracterizan todas por tener valores negativos de ⌬H°. El término ⌬S° es una medida del aumento o disminución en el orden de un sistema. Un sistema más ordenado tiene menos entropía y es menos probable que uno desordenado. Los factores principales que influyen en ⌬S° en una reacción química son el número de moles de materia en cada lado de la ecuación balanceada y su estado físico. La fase líquida de una sustancia tiene más entropía (menos orden) que la sólida, y la fase gaseosa tiene mucha más entropía que la líquida. La entropía aumenta cuando más moléculas se forman a expensas de menos, como por ejemplo en las reacciones de eliminación. A la inversa, las reacciones de adición convierten más moléculas en menos y se caracterizan por un signo negativo para ⌬S°. Los signos negativos para ⌬H° y ⌬S° en reacciones de adición típicas de alquenos causan que la competencia entre adición y eliminación sea en gran medida dependiente de la temperatura. La adición se favorece a temperaturas bajas, la eliminación a temperaturas altas. El equilibrio hidrogenación-deshidrogenación económicamente importante que relaciona al etileno y el etano ilustran esto. H2CPCH2(g) ⩽ H2(g) E CH3CH3(g) D Etileno Hidrógeno www.FreeLibros.com Etano Hidroboración-oxidación de alquenos 6.12 257 La hidrogenación de etileno convierte dos moléculas de gas a la izquierda en una molécula de gas a la derecha, lo que lleva a una disminución en la entropía. La hidrogenación es lo bastante exotérmica y ⌬H°, sin embargo, lo bastante negativo para que el equilibrio se encuentre muy a la derecha a lo largo de un intervalo de temperatura relativamente amplio. Temperaturas muy altas, superiores a 750°C, invierten el equilibrio. A estas temperaturas, el término ⩾T⌬S° en ⌬G ⬚ ⌬H⬚ ⩾ T⌬S⬚ se convierte en tan positivo que al final supera a ⌬H° en magnitud, y el equilibrio cambia a la izquierda. A pesar del hecho de que la deshidrogenación es muy endotérmica, miles de millones de libras de etileno se producen cada año por este proceso. PROBLEMA 6.15 ¿La presencia o ausencia de un catalizador como el platino, paladio o níquel finamente divididos afectan a la constante de equilibrio para la conversión etileno-etano? 6.12 HIDROBORACIÓN-OXIDACIÓN DE ALQUENOS La hidratación catalizada por ácidos convierte los alquenos en alcoholes de acuerdo con la regla de Markovnikov. Con frecuencia, sin embargo, se necesita un alcohol que tenga una estructura que corresponda a la hidratación de un alqueno con una regioselectividad opuesta a la de la regla de Markovnikov. La conversión de 1-deceno a 1-decanol es un ejemplo de dicha transformación. CH3(CH2)7CH CH2 CH3(CH2)7CH2CH2OH 1-Deceno 1-Decanol C R2B ⩽ O O C O O El método sintético usado para lograr esto es uno indirecto conocido como hidroboración-oxidación. Fue desarrollado por el profesor Herbert C. Brown y sus colaboradores en la Universidad Purdue como parte de un programa amplio diseñado a la aplicación de reactivos que contienen boro a la síntesis en química orgánica. El número de aplicaciones es tan grande (la hidroboración-oxidación es sólo una de ellas) y el trabajo tan novedoso que Brown recibió en forma conjunta el premio Nobel de Química en 1979. La hidroboración es una reacción en la cual un hidruro de boro, un compuesto del tipo R2BH, se adiciona a un enlace carbono-carbono. Resultan un enlace carbono-hidrógeno y un enlace carbono-boro. Alqueno H H Hidruro de boro C C BR2 Organoborano Siguiendo la hidroboración, el organoborano se oxida por tratamiento con peróxido de hidrógeno en base acuosa. Ésta es la etapa de oxidación de la secuencia; el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante, y el organoborano es convertido en un alcohol. H C C BR2 ⩽ 3H2O2 ⩽ Organoborano Peróxido de hidrógeno HO⩾ Ion hidróxido H C C Alcohol OH ⩽ 2ROH ⩽ B(OH)4⩾ Alcohol Ion borato La hidroboración-oxidación conduce a la hidratación general de un alqueno. Se notará, sin embargo, que el agua no es un reactivo. El hidrógeno que se une al carbono proviene del organoborano, y el grupo hidroxilo del peróxido de hidrógeno. www.FreeLibros.com Con hidróxido de sodio como la base, el boro del alquilborano es convertido en la sal de sodio del ácido bórico soluble en agua y que se elimina con facilidad. 258 Reacciones de los alquenos: reacciones de adición CAPÍTULO SEIS Con esto como introducción, ahora se estudiarán con más detalle los pasos individuales de la hidroboración-oxidación del 1-deceno. Un hidruro de boro que se usa con frecuencia es el diborano (B2H6). El diborano se adiciona al 1-deceno para formar tridecilborano de acuerdo con la ecuación balanceada: La diglima, mostrada sobre la flecha en la ecuación, es el disolvente en este ejemplo. Diglima proviene de un acrónimo del nombre en inglés del éter dimetílico del dietilenglicol (diethylene glycol dimethyl ether) y su estructura es CH3OCH2CH2OCH2CH2OCH3. 6CH3(CH2)7CH CH2 ⩽ 1-Deceno diglima B2H6 2[CH3(CH2)7CH2CH2]3B Tridecilborano Diborano Hay una gran tendencia para que el boro se una al carbono menos sustituido del enlace doble. Por tanto, los átomos de hidrógeno del diborano se adicionan a C-2 del 1-deceno, y el boro a C-1. Se cree que esto se debe sobre todo a un efecto estérico, pero la regioselectividad de la adición corresponde a la regla de Markovnikov en el sentido de que el hidrógeno es el átomo polarizado negativamente en un enlace BOH y el boro el polarizado en forma positiva. La oxidación del tridecilborano forma 1-decanol. El resultado neto es la conversión de un alqueno en un alcohol con una regioselectividad opuesta a la de la hidratación catalizada por ácidos. [CH3(CH2)7CH2CH2]3B H2O2 NaOH CH3(CH2)7CH2CH2OH Tridecilborano 1-Decanol Se acostumbra combinar las dos etapas, hidroboración y oxidación, en una sola ecuación con las operaciones numeradas en secuencia arriba y abajo de la flecha. CH3(CH2)7CH 1. B2H6, diglima 2. H2O2, HO⩾ CH2 CH3(CH2)7CH2CH2OH 1-Deceno ⩾ H3B ⩽ O Complejo borano-tetrahidrofurano 1-Decanol (93%) Un agente de hidroboración más conveniente es el complejo borano-tetrahidrofurano (H3BTHF). Es muy reactivo, se adiciona a los alquenos en minutos a 0°C, y se usa el tetrahidrofurano como el disolvente. (CH3)2C CHCH3 1. H3BᏅTHF 2. H2O2, HO⩾ (CH3)2CHCHCH3 OH 2-Metil-2-buteno 3-Metil-2-butanol (98%) Los intermediarios carbocationes no están implicados en la hidroboración-oxidación. La hidratación de enlaces dobles tiene lugar sin rearreglos, incluso en alquenos tan altamente ramificados como el siguiente: OH 1. B2H6, diglima 2. H2O2, HO⩾ (E)-2,2,5,5-Tetrametil3-hexeno 2,2,5,5-Tetrametil3-hexanol (82%) PROBLEMA 6.16 Escriba la estructura del producto orgánico principal obtenido por hidroboración-oxidación de cada uno de los siguientes alquenos: a) 2-Metilpropeno d) Ciclopenteno b) cis-2-Buteno e) 3-Etil-2-penteno c) CH2 f) 3-Etil-1-penteno www.FreeLibros.com 6.14 Mecanismo de la hidroboración-oxidación 259 SOLUCIÓN MUESTRA a) En la hidroboración-oxidación el H y el OH son introducidos con una regioselectividad opuesta a la de la regla de Markovnikov. En el caso del 2-metilpropeno, esto conduce a 2-metil-1-propanol como el producto. (CH3)2C CH2 1. hidroboración 2. oxidación (CH3)2CH CH2OH 2-Metil-1-propanol 2-Metilpropeno El hidrógeno se une al carbono que tiene menos hidrógenos, el hidroxilo al carbono que tiene el mayor número de hidrógenos. 6.13 ESTEREOQUÍMICA DE LA HIDROBORACIÓN-OXIDACIÓN Un segundo aspecto de la hidroboración-oxidación tiene relación con su estereoquímica. Como lo ilustra el caso del 1-metilciclopenteno, el H y el OH se adicionan a la misma cara del enlace doble. CH3 H 1-Metilciclopenteno CH3 H OH 1. B2H6, diglima 2. H2O2, HO H trans-2-Metilciclopentanol (producto único, rendimiento 86%) En conjunto, la reacción conduce a la adición syn de H y OH al enlace doble. Este hecho tiene una trascendencia importante en el mecanismo del proceso. PROBLEMA 6.17 La hidroboración-oxidación del ␣-pineno (página 240), como la hidrogenación catalítica, es estereoselectiva. La adición tiene lugar en la cara menos impedida del enlace doble, y se produce un solo alcohol con rendimiento alto (89%). Sugiera una estructura razonable para este alcohol. 6.14 MECANISMO DE LA HIDROBORACIÓN-OXIDACIÓN La regioselectividad y la estereoquímica syn de la hidroboración-oxidación, aunadas a un conocimiento de las propiedades químicas de alquenos y boranos, contribuyen a la comprensión del mecanismo de reacción. Se puede considerar el paso de hidroboración como si implicara al borano (BH3) para simplificar el análisis del mecanismo. El borano es electrófilo; tiene un orbital 2p vacío disponible para aceptar un par de electrones. La fuente de este par de electrones es el enlace de un alqueno. Se cree, como se muestra en el mecanismo 6.6 para el ejemplo de la hidroboración del 1-metilciclopenteno, que el primer paso produce un intermediario inestable llamado complejo . En este complejo el boro y los dos átomos de carbono del enlace doble se unen por un enlace de tres centros-dos electrones, con lo que se quiere dar a entender que tres átomos comparten dos electrones. Los enlaces de tres centros-dos electrones se encuentran con frecuencia en la química del boro. El complejo se forma por una transferencia de densidad electrónica del orbital del alqueno al orbital 2p del boro. Esto deja a cada carbono del complejo con una carga positiva pequeña, mientras el boro es ligeramente negativo. El carácter negativo del boro en este intermediario facilita que uno de sus hidrógenos migre con un par de electrones (un desplazamiento de hidruro) del boro al carbono. El estado de transición para este proceso se muestra en el paso 2a del mecanismo 6.6; la culminación de la migración en el paso 2b produce el alquilborano. De acuerdo con este mecanismo, el enlace carbono-boro y el enlace carbono-hidrógeno se forman en el mismo lado del alqueno. La hidroboración es una adición syn. www.FreeLibros.com El borano (BH3) no existe como tal bajo condiciones normales de temperatura y presión atmosférica. Dos moléculas de BH3 se combinan para formar diborano (B2H6), el cual es la forma más estable. 260 Reacciones de los alquenos: reacciones de adición CAPÍTULO SEIS Hidroboración del 1-metilciclopenteno MECANISMO 6.6 Paso 1: Una molécula de borano (BH3) ataca al alqueno. Los electrones fluyen del orbital π del alqueno 2p del boro. Se forma un complejo π. H H B H H H CH3 H B H H H δ− CH3 δ+ H δ+ ≡ δ− B H CH3 δ+ H δ+ Representaciones alternativas del complejo π intermediario Paso 2: El complejo π se rearregla a un organoborano. El hidrógeno migra del boro al carbono, llevando con él los dos electrones en su enlace al boro. H H H δ+ H δ− B H CH3 δ+ H B H H2B a) H b) H CH3 H Estado de transición para la migración de hidruro en el complejo π intermediario CH3 Producto de la adición del borano (BH3) al 1-metilciclopenteno La regioselectividad de la adición es consistente con la distribución electrónica en el complejo. El hidrógeno es transferido con un par de electrones al átomo de carbono que puede soportar mejor una carga positiva, es decir, aquel que tiene al grupo metilo. Los efectos estéricos pueden ser un factor aún más importante en el control de la regioselectividad de la adición. El boro, con sus sustituyentes unidos, es mucho más grande que un átomo de hidrógeno y se une al carbono menos impedido del enlace doble, mientras el hidrógeno se une al carbono más impedido. El carácter electrofílico del boro es evidente de nuevo cuando se considera la oxidación de los organoboranos. En la fase de oxidación de la secuencia hidroboración-oxidación, como se presenta en el mecanismo 6.7, la base conjugada del peróxido de hidrógeno ataca al boro. Se forma un ion hidroperóxido en la reacción ácido-base en el paso 1 que ataca al boro en el paso 2. El orbital 2p vacío del boro hace que sea electrofílico y permite que reactivos nucleofílicos como el HOO se adicionen a él. La combinación de una carga negativa en el boro y el enlace oxígeno-oxígeno débil causa que un grupo alquilo migre del boro al oxígeno en el paso 3. Esta migración del grupo alquilo ocurre con pérdida de un ion hidróxido y es el paso en que se forma el enlace crítico carbono-oxígeno. Lo que es significativo, en especial respecto a la migración del grupo alquilo, es que la orientación estereoquímica del nuevo enlace carbono-oxígeno es la misma que en el enlace carbono-boro original. Esto es crucial para la estereoquímica syn general de la secuencia hidroboración-oxidación. Se dice que la migración del grupo alquilo del boro al oxígeno ha ocurrido con retención de la configuración en el carbono. El alcoxiborano intermedia- www.FreeLibros.com Mecanismo de la hidroboración-oxidación 6.14 MECANISMO 6.7 261 Oxidación de un organoborano Paso 1: El peróxido de hidrógeno se convierte en su anión en solución básica: HOOOOOH ⩾ OH ⩽ Peróxido de hidrógeno ⩾ HOOOO BA Ion hidróxido HOOOH ⩽ Ion hidroperóxido Agua Paso 2: El anión del peróxido de hidrógeno actúa como un nucleófilo, atacando al boro y formando un enlace oxígeno-boro: ⩾ OOOH OOOH ⩾ H2B H2B H H H H CH3 CH3 Organoborano intermediario de la hidroboración del 1-metilciclopenteno Paso 3: El carbono migra del boro al oxígeno, desplazando al ion hidróxido. El carbono migra con el par de electrones del enlace carbono-boro; éstos se convierten en los electrones del enlace carbono-oxígeno: ⩾ ⩾ H2B ⩾ H2B H H OH OOOH O H2BOO H H CH3 OH H CH3 Estado de transición para la migración del carbono del boro al oxígeno H CH3 Alcoxiborano Paso 4: La hidrólisis rompe el enlace boro-oxígeno, produciendo el alcohol: HOOH H2BOO H HO H ⩽ H Alcoxiborano CH3 H H2BO OH CH3 trans-2-Metilciclopentanol rio formado en el paso 3 experimenta la subsiguiente ruptura del enlace oxígeno-boro promovida por una base en el paso 4 para formar como producto el alcohol. La complejidad del mecanismo de la hidroboración-oxidación contrasta con la simplicidad con que estas reacciones se realizan en forma experimental. Tanto el paso de hidroboración como el de oxidación son reacciones rápidas en extremo y se llevan a cabo a temperatura ambiente con equipo de laboratorio convencional. La facilidad de operación, junto con el hecho www.FreeLibros.com 262 Reacciones de los alquenos: reacciones de adición CAPÍTULO SEIS de que la hidroboración-oxidación conduce a la hidratación syn de los alquenos y ocurre con una regioselectividad opuesta a la regla de Markovnikov, hace que este procedimiento sea de gran valor para los químicos sintéticos. 6.15 ADICIÓN DE HALÓGENOS A ALQUENOS C X Halógeno Alqueno Al igual que la palabra vecindad, vecinal se deriva del latín vicinalis, y significa “vecino”. X2 ⩽ O O C O O En contraste con la sustitución por radicales libres observada cuando los halógenos reaccionan con alcanos, los halógenos por lo normal reaccionan con alquenos por adición electrofílica. C C X Dihalogenuro vecinal Los productos de estas reacciones se llaman dihalogenuros vecinales. Dos sustituyentes, en este caso los halógenos, son vecinales si están unidos a carbonos adyacentes. El halógeno puede ser cloro (Cl2) o bromo (Br2), y la adición tiene lugar con rapidez a temperatura ambiente y por debajo de ella, en una variedad de disolventes, incluyendo ácido acético, tetracloruro de carbono, cloroformo y diclorometano. CH3CH CHCl3 0°C Br2 CHCH(CH3)2 ⩽ CHCH(CH3)2 CH3CH Br 4-Metil-2-penteno Br 2,3-Dibromo-4-metilpentano (100%) Bromo Por lo general no ocurren rearreglos, lo cual puede significar cualquiera de dos cosas: los carbocationes no son intermediarios o, si lo son, son capturados por un nucleófilo más rápido de lo que se rearreglan. Se verá en la sección 6.17 que el primero de estos enunciados, se cree, es el caso. La adición de flúor a alquenos es una reacción violenta, difícil de controlar y va acompañada por la sustitución de hidrógenos por flúor. Los diyoduros vecinales, por otra parte, tienden a perder I2 y volver a formar alquenos, lo que los hace una clase de compuestos que se encuentra con poca frecuencia. 6.16 ESTEREOQUÍMICA DE LA ADICIÓN DE LOS HALÓGENOS La reacción de cloro y bromo con cicloalquenos ilustra una característica estereoquímica importante de la adición de los halógenos. Se observa adición anti; los dos átomos de bromo del Br2 o los dos cloros del Cl2 se adicionan a caras opuestas del enlace doble. ⩽ Br2 Br CHCl3 Br Ciclopenteno trans-1,2-Dibromociclopentano (rendimiento 80%; no se forma nada del isómero cis) Bromo Cl ⩽ Cl2 CHCl3 ⩾60°C Cl Ciclookteno Cloro trans-1,2-Diclorociclooctano (rendimiento 73%; no se forma nada del isómero cis) Estas observaciones deben tomarse en cuenta cuando se considera el mecanismo de la adición de halógenos. Llevan a la conclusión de que un proceso simple en un solo paso de “in- www.FreeLibros.com 6.17 Mecanismo de la adición de halógenos a alquenos: iones halogenonio 263 tercambio de enlaces” no puede ser correcto. Un proceso de este tipo requiere adición syn; no es consistente con la adición anti que se observa en realidad. X X C C X X C C PROBLEMA 6.18 El isótopo de masa 82 del bromo (82Br) es radiactivo y se usa como un trazador para identificar el origen y destino de átomos individuales en reacciones químicas y transformaciones biológicas. Una muestra de 1,1,2-tribromociclohexano se preparó agregando 82BrO82Br al 1-bromociclohexeno ordinario (no radiactivo). ¿Cuántos de los átomos de bromo en el 1,1,2-tribromociclohexano producido son radiactivos? ¿Cuáles son? 6.17 MECANISMO DE LA ADICIÓN DE HALÓGENOS A ALQUENOS: IONES HALOGENONIO Muchas de las características del mecanismo aceptado por lo general para la adición de halógenos a alquenos, pueden introducirse al referirse a la reacción del etileno con bromo: H2C CH2 ⩽ Etileno Br2 BrCH2CH2Br Bromo 1,2-Dibromoetano Ni el bromo ni el etileno son moléculas polares, pero ambos son polarizables, y una fuerza dipolo inducido-dipolo inducido causa que se atraigan mutuamente. Esta atracción dipolo inducido-dipolo inducido prepara el escenario en el que el Br2 actúa como un electrófilo. Los electrones fluyen del sistema del etileno al Br2, causando que se rompa el enlace débil bromo-bromo. Por analogía con los mecanismos habituales para la adición electrofílica, podría presentarse esto con la formación de un carbocatión en un paso elemental bimolecular. ⩽ H2C CH2 ⩽ Etileno (nucleófilo) Br Br H2C Bromo (electrófilo) CH2 Br ⩾ Br ⩽ Catión 2-bromoetilo Ion bromuro (grupo saliente) Sin embargo, se ha demostrado que dicho carbocatión es menos estable que una estructura alternativa llamada ion bromonio cíclico, en el que la carga positiva reside en el bromo, no en el carbono. H2C CH2 Br ⩽ Ion etilenbromonio La razón principal por la que el ion etilenbromonio, a pesar de su anillo tensionado de tres miembros, es más estable que el catión 2-bromoetilo, es que ambos carbonos y el bromo tienen octetos de electrones, mientras que un carbono sólo tiene seis electrones en el carbocatión. El mecanismo 6.8 para la adición electrofílica del Br2 al etileno se caracteriza por la formación directa de un ion bromonio cíclico como su primer paso elemental mediante el estado de transición: Estado de transición para la formación del ion bromonio de un alqueno y bromo ⩽ C ⩽ C ⩾ Br Br El paso 2 es la conversión del ion bromonio en 1,2-dibromoetano por reacción con el ion bromuro (Br⩾). www.FreeLibros.com Hasta su prohibición en Estados Unidos en 1984, el 1,2-dibromoetano (dibromuro de etileno o EDB) se producía a gran escala y era usado como pesticida y fumigante de suelos. 264 Reacciones de los alquenos: reacciones de adición CAPÍTULO SEIS MECANISMO 6.8 Adición electrofílica de bromo al etileno La reacción total: H2CPCH2 ⩽ Etileno Br2 –±£ Bromo BrCH2CH2Br 1,2-Dibromoetano El mecanismo: Paso 1: Reacción del etileno y el bromo para formar un ion bromonio intermediario: H2CPCH2 ⩽ BrOBr –±£ H2COCH2 Br ⩽ ⩾ Br ⩽ Etileno Paso 2: Bromo Ion etilenbromonio Ion bromuro Ataque nucleofílico del anión bromuro al ion bromonio: Br ⩾ H2COCH2 –±£ Br OCH2OCH2OBr Br ⩽ Ion bromuro Ion etilenbromonio 1,2-Dibromoetano En la tabla 6.3 se muestra que el efecto de los sustituyentes en la velocidad de la adición del bromo a los alquenos es considerable y consistente con un paso determinante de la velocidad en el que los electrones se mueven del alqueno al halógeno. Los grupos alquilo en el enlace doble carbono-carbono liberan electrones, estabilizan el estado de transición para la formación del ion bromonio y aumentan la velocidad de la reacción. PROBLEMA 6.19 Acomode los compuestos 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno y 3-metil-1-buteno en orden de reactividad decreciente hacia el bromo. El paso 2 del mecanismo 6.8 es un ataque nucleofílico del Br⩾ a uno de los carbonos del ion bromonio cíclico. Por razones que se explicarán en el capítulo 8, las reacciones de este tipo normalmente tienen lugar por medio de un estado de transición en el que el nucleófilo se aproxima al carbono por el lado opuesto del enlace que se va a romper. Recordando que el dibromuro vecinal formado del ciclopenteno es en forma exclusiva el estereoisómero trans, se observa que el ataque del Br⩾ por el lado opuesto del enlace COBr del ion bromonio interme- TABLA 6.3 Velocidades de reacción relativas de algunos alquenos representativos con bromo Alqueno Fórmula estructural Etileno Propeno 2-Metilpropeno 2,3-Dimetil-2-buteno H2C CH2 CH3CH CH2 (CH3)2C CH2 (CH3)2C C(CH3)2 *En metanol, 25°C. www.FreeLibros.com Velocidad de reacción relativa con bromo* 1.0 61 5 400 920 000 Conversión de alquenos a halohidrinas vecinales 6.18 265 diario puede formar sólo trans-1,2-dibromociclopentano de acuerdo con las observaciones experimentales. Br ⩾ Br Br Br ⩽ trans-1,2-Dibromociclopentano Ion bromonio intermediario La idea de que un ion bromonio cíclico era un intermediario, fue un concepto novedoso cuando se propuso por primera vez. Desde entonces se han acumulado evidencias adicionales, incluyendo el aislamiento de un ion bromonio cíclico estable, que apoyan su validez. Del mismo modo, se cree que los iones cloronio cíclicos están implicados en la adición de cloro a alquenos. En la siguiente sección se estudiará cómo los iones cíclicos cloronio y bromonio (iones halogenonio) son intermediarios en una segunda reacción que implica alquenos y halógenos. Alguna evidencia de apoyo se describe en el artículo “The Bromonium Ion”, en el ejemplar de agosto de 1963 de Journal of Chemical Education (pp. 392-395). 6.18 CONVERSIÓN DE ALQUENOS A HALOHIDRINAS VECINALES En solución acuosa el cloro y el bromo reaccionan con los alquenos para formar halohidrinas vecinales, compuestos que tienen un halógeno y un grupo hidroxilo en carbonos adyacentes. C C ⩽X2 Alqueno ⩽ H2O Halógeno HO Agua C X ⩽ HX Halohidrina Halogenuro de hidrógeno H2CœCH2 ⩽ Br2 Etileno C H2O HOCH2CH2Br 2-Bromoetanol (70%) Bromo Ocurre adición anti. El halógeno y el grupo hidroxilo se adicionan a caras opuestas del enlace doble. ⩽ OH H2O Cl2 Cl Ciclopenteno trans-2-Clorociclopentanol (rendimiento 52-56%; no se forma el isómero cis) Cloro La formación de halohidrinas, como se describe en el mecanismo 6.9, se relaciona con el mecanismo de la adición de halógenos a alquenos. Se forma un ion halogenonio intermediario, el cual es atacado por agua en solución acuosa. MECANISMO 6.9 Formación de una bromohidrina H H O H H ⩽ OH O H Br2 H2O Br⩽ OH2 H Br H Br trans-2-Bromociclopentanol Ciclopenteno www.FreeLibros.com 266 CAPÍTULO SEIS Reacciones de los alquenos: reacciones de adición La regioselectividad de la adición se establece cuando el agua ataca a uno de los carbonos del ion halogenonio. En el siguiente ejemplo, la estructura del producto indica que el agua ataca al carbono más sustituido. (CH3)2C CH2 Br2 H2O (CH3)2C CH2Br OH 1-Bromo-2-metil2-propanol (77%) 2-Metilpropeno Esto sugiere que, cuando el agua ataca al ion bromonio, se desarrolla una carga positiva en el carbono del que se aparta el bromo. El estado de transición tiene algo del carácter de un carbocatión. Se sabe que los carbocationes más sustituidos son más estables que los menos sustituidos; por consiguiente, cuando se abre el anillo del ion bromonio, lo hace rompiendo el enlace entre el bromo y el carbono más sustituido. H H O H3C H3C ⩽ ⩽ C H H H3C H3C CH2 O ⩽ ⩽ C CH2 Br ⩽ Br ⩽ Estado de transición más estable; tiene algo del carácter de carbocatión terciario Estado de transición menos estable; tiene algo del carácter de carbocatión primario PROBLEMA 6.20 Dé la estructura del producto formado cuando cada uno de los siguientes alquenos reacciona con bromo en agua: a) 2-Metil-1-buteno b) 2-Metil-2-buteno c) 3-Metil-1-buteno d) 1-Metilciclopenteno SOLUCIÓN MUESTRA a) El grupo hidroxilo se une al carbono más sustituido del enlace doble, y el bromo se une al menos sustituido. OH CH3CH2C CH2 ⩽ Br2 H2O CH3CH2C CH2Br CH3 CH3 2-Metil-1-buteno 1-Bromo-2-metil-2-butanol Bromo 6.19 EPOXIDACIÓN DE ALQUENOS Se acaba de ver que los iones halogenonio cíclicos intermediarios se forman cuando fuentes de halógeno electrofílico atacan a un enlace doble. Del mismo modo, se forman anillos de tres miembros que contienen oxígeno, por la reacción de alquenos con fuentes de oxígeno electrofílico. Los anillos de tres miembros que contienen oxígeno se llaman epóxidos. En un tiempo, los epóxidos eran nombrados como óxidos de los alquenos. El óxido de etileno y el óxido de propileno, por ejemplo, son los nombres comunes de dos epóxidos importantes para la industria. H2C CH2 H2C O Óxido de etileno CHCH3 O Óxido de propileno www.FreeLibros.com Epoxidación de alquenos 6.19 La nomenclatura sustitutiva de la IUPAC nombra a los epóxidos como derivados epoxi de los alcanos. De acuerdo con este sistema, el óxido de etileno se convierte en epoxietano y el óxido de propileno se vuelve 1,2-epoxipropano. El prefijo epoxi- se enlista en orden alfabético como otros sustituyentes. H3C O H3C 1,2-Epoxiciclohexano CH3 H O 2,3-Epoxi-2-metilbutano Las transformaciones del grupo funcional de los epóxidos se clasifican entre las reacciones fundamentales de la química orgánica; los epóxidos son productos naturales comunes. La palomilla gitana hembra, por ejemplo, atrae al macho emitiendo un epóxido conocido como disparlure. Al detectar la presencia de esta feromona, el macho sigue el aroma hasta su origen y se aparea con la hembra. H H O Disparlure En una estrategia diseñada para controlar la diseminación de la palomilla gitana, las áreas infestadas son rociadas con disparlure sintético. Con el atrayente sexual diseminado por todas partes, las palomillas gitanas macho se confunden y no pueden localizar a las hembras individuales. Debido a ello, muchas palomillas gitanas hembras fértiles pasan su vida sin producir las hambrientas orugas de palomilla gitana. PROBLEMA 6.21 Dé la nomenclatura sustitutiva de la IUPAC, incluyendo la estereoquímica, para el disparlure. C O O C O O Los epóxidos son muy fáciles de preparar por medio de la reacción de un alqueno con un peroxiácido. Este proceso se conoce como epoxidación. O O ⩽ RCOOH C C ⩽ RCOH O Alqueno Peroxiácido Epóxido Ácido carboxílico Un peroxiácido usado por lo común es el ácido peroxiacético (CH3CO2OH). El ácido peroxiacético se usa por lo normal en ácido acético como el disolvente, pero las reacciones de epoxidación toleran una variedad de disolventes y con frecuencia se llevan a cabo en diclorometano o cloroformo. O O H2CœCH(CH2)9CH3 ⩽ CH3COOH CH(CH2)9CH3 ⩽ CH3COH H 2C O 1-Dodeceno Ácido peroxiacético 1,2-Epoxidodecano (52%) O O ⩽ CH3COOH Cicloocteno Ácido peroxiacético Ácido acético O 1,2-Epoxiciclooctano (86%) ⩽ CH3COH Ácido acético www.FreeLibros.com 267 Un segundo método para nombrar epóxidos en el sistema de la IUPAC se describe en la sección 16.1. 268 Reacciones de los alquenos: reacciones de adición CAPÍTULO SEIS Velocidades relativas de epoxidación de algunos alquenos representativos con ácido peroxiacético TABLA 6.4 Alqueno Fórmula estructural Etileno Propeno 2-Metilpropeno 2-Metil-2-buteno H2C CH2 CH3CH CH2 (CH3)2C CH2 (CH3)2C CHCH3 Velocidad relativa de epoxidación* 1.0 22 484 6 526 *En ácido acético, 26°C. La epoxidación de alquenos con peroxiácidos es una adición syn al enlace doble. Los sustituyentes que son cis entre sí en el alqueno permanecen cis en el epóxido; los sustituyentes que son trans en el alqueno permanecen trans en el epóxido. PROBLEMA 6.22 La estructura del disparlure se muestra en la página 267. Dé la estructura del alqueno, incluyendo la estereoquímica, que escogería como materia prima para la preparación de disparlure sintético. Como se muestra en la tabla 6.4, los grupos alquilo liberadores de electrones al enlace doble aumentan la velocidad de la epoxidación. Esto sugiere que el peroxiácido actúa como un reactivo electrofílico hacia el alqueno. Se cree que la epoxidación de alquenos ocurre por medio de un solo paso elemental bimolecular, como se muestra en el mecanismo 6.10. 6.20 OZONÓLISIS DE ALQUENOS El ozono (O3) es la forma triatómica del oxígeno. Es una molécula neutra pero polar que puede representarse como un híbrido de sus dos estructuras de Lewis más estables. O O ⩽ O ⩾ O ⩾ O ⩽ O MECANISMO 6.10 Epoxidación de un alqueno O H3C C O O H O C C Peroxiácido y alqueno H3C C O O H O C H3C C Estado de transición para la transferencia de oxígeno del grupo OH del peroxiácido al alqueno www.FreeLibros.com C O H O C C Ácido acético y epóxido Ozonólisis de alquenos 6.20 El ozono es un electrófilo poderoso y experimenta una reacción notable con alquenos en los que tanto el componente como el del enlace doble carbono-carbono se rompen para formar un producto conocido como ozónido. O O C O O C C O3 ⩽ O C O O Alqueno Ozono Ozónido C Agua Ozónido O ⩽ O O ⩽ H2O O O C O C O O C O Los ozónidos experimentan hidrólisis en agua, formando compuestos carbonílicos. ⩽ Dos compuestos carbonílicos H2O2 Peróxido de hidrógeno Pueden formarse dos aldehídos, dos cetonas o un aldehído y una cetona. Recuerde las clases de compuestos carbonílicos de la tabla 4.1. Los aldehídos tienen al menos un hidrógeno en el grupo carbonilo; las cetonas tienen dos sustituyentes carbono, grupos alquilo, por ejemplo, en el carbonilo. Los ácidos carboxílicos tienen un sustituyente hidroxilo unido al grupo carbonilo. O O C H R H Formaldehído O C H Aldehído O C R R⬙ Cetona R C OH Ácido carboxílico Los aldehídos se oxidan con facilidad a ácidos carboxílicos en las condiciones de la hidrólisis del ozónido. Cuando se desea aislar el aldehído en sí, se incluye un agente reductor como el cinc durante el paso de la hidrólisis. El cinc reduce el ozónido y reacciona con cualquier oxidante presente (el exceso de ozono y el peróxido de hidrógeno) para impedir que oxiden cualquier aldehído formado. Una técnica alternativa, más moderna, usa el tratamiento del alqueno con ozono en metanol y la posterior reducción con sulfuro de dimetilo (CH3SCH3). La secuencia de reacción en dos etapas se llama ozonólisis y se representa por la ecuación general R⬙ Alqueno O C O ⩽ O C O O O H R⬙ O C 1. O3; 2. H2O, Zn o 1. O3, CH3OH; 2. (CH3)2S O O C R R⬙ O R R⬙ H Aldehído Cetona Cada carbono del enlace doble se convierte en el carbono de un grupo carbonilo. La ozonólisis tiene aplicaciones tanto sintéticas como analíticas en la química orgánica. En síntesis, la ozonólisis de alquenos proporciona un método para la preparación de aldehídos y cetonas. O CH3(CH2)5CH 1. O3, CH3OH CH2 2. (CH) S 3 2 1-Octeno O CH3(CH2)5CH ⩽ Heptanal (75%) HCH Formaldehído O O CH3CH2CH2CH2C CH2 1. O3 2. H2O, Zn HCH CH3CH2CH2CH2CCH3 ⩽ CH3 2-Metil-1-hexeno 2-Hexanona (60%) Formaldehído www.FreeLibros.com 269 270 CAPÍTULO SEIS Reacciones de los alquenos: reacciones de adición FIGURA 6.6 Ozonólisis del 2,4,4-trimetil-2-penteno. En la ruptura, cada uno de los carbonos con enlace doble se convierte en el carbono de un grupo carbonilo (CPO). H3C C(CH3)3 C C 2,4,4-Trimetil-2-penteno H H3C Aquí ocurre ruptura por ozonólisis; cada carbono con enlace doble se convierte en el carbono de una unidad C O 1. O3 2. H2O, Zn C(CH3)3 H3C C O ⩽ O C H H3C Cuando el objetivo es analítico, los productos de ozonólisis se aíslan e identifican, permitiendo con ello que se deduzca la estructura del alqueno. En un ejemplo así, un alqueno que tiene la fórmula molecular C8H16 se obtiene de una reacción química y es sometido a ozonólisis, formando acetona y 2,2-dimetilpropanal como productos. O O CH3CCH3 (CH3)3CCH Acetona 2,2-Dimetilpropanal Juntos, estos dos productos contienen los ocho carbonos del alqueno inicial. Los dos carbonos carbonílicos corresponden a aquellos que tenían el enlace doble en el alqueno original. Uno de los carbonos del enlace doble lleva por consiguiente dos sustituyentes metilo; el otro lleva un hidrógeno y un grupo ter-butilo. El alqueno es identificado como 2,4,4-trimetil-2-penteno, (CH3)2CPCHC(CH3)3, como se muestra en la figura 6.6. PROBLEMA 6.23 La misma reacción que formó 2,4,4-trimetil-2-penteno también produjo un alqueno isomérico. Este segundo alqueno produjo formaldehído y 4,4-dimetil-2-pentanona por ozonólisis. Identifique este alqueno. O CH3CCH2C(CH3)3 4,4-Dimetil-2-pentanona 6.21 INTRODUCCIÓN A LA SÍNTESIS EN QUÍMICA ORGÁNICA Una preocupación importante de los químicos es la síntesis, el desafío de preparar un compuesto particular en una forma económica, confiando en que el método elegido conducirá a la estructura deseada. En esta sección se introducirá el tema de la síntesis, resaltando la necesidad de una planeación sistemática para determinar cuál es la mejor secuencia de pasos para convertir una materia prima especificada en un producto deseado (la molécula objetivo). www.FreeLibros.com 6.21 Introducción a la síntesis en química orgánica Una característica primordial de la planeación sintética es razonar de manera inversa desde la molécula objetivo hasta la materia prima. Una segunda es siempre usar reacciones que se sabe que funcionarán. Se comenzará con un ejemplo simple. Suponga que se desea preparar ciclohexano, con ciclohexanol como materia prima. Hasta ahora no se ha encontrado ninguna reacción que permita realizar esta conversión en un solo paso. OH Ciclohexano Ciclohexanol Razonando de manera inversa, sin embargo, se sabe que se puede preparar ciclohexano por hidrogenación de ciclohexeno. Por consiguiente, se usa esta reacción como el último paso en la síntesis propuesta. hidrogenación catalítica Ciclohexeno Ciclohexano Al reconocer que el ciclohexeno puede prepararse por deshidratación de ciclohexanol, se hace evidente una síntesis práctica de ciclohexano a partir de ciclohexanol. OH H2SO4 H2 Pt calor Ciclohexeno Ciclohexanol Ciclohexano Como un segundo ejemplo, considere la preparación de 1-bromo-2-metil-2-propanol a partir del alcohol ter-butílico. (CH3)3COH (CH3)2CCH2Br OH Alcohol ter-butílico 1-Bromo-2-metil-2-propanol Comenzando con la pregunta: “¿Qué clase de compuesto es la molécula objetivo y qué métodos pueden usarse para preparar esa clase de compuestos?” El producto deseado tiene un bromo y un hidroxilo en carbonos adyacentes; es una bromohidrina vecinal. El único método que se ha aprendido hasta ahora para la preparación de bromohidrinas vecinales implica la reacción de alquenos con Br2 en agua. Por tanto, un último paso razonable es: (CH3)2C CH2 Br2 H2O (CH3)2CCH2Br OH 1-Bromo-2-metil-2-propanol 2-Metilpropeno Ahora se tiene un problema nuevo: ¿De dónde proviene el alqueno necesario? Los alquenos se preparan a partir de alcoholes por deshidratación catalizada por ácidos (sección 5.9) o a partir de halogenuros de alquilo por deshidrohalogenación (sección 5.14). Debido a que el material inicial designado es alcohol ter-butílico, se puede combinar su deshidratación con la formación de la bromohidrina para dar la secuencia correcta de pasos: (CH3)3COH H2SO4 calor (CH3)2C CH2 Br2 H2O (CH3)2CCH2Br OH Alcohol ter-butílico 2-Metilpropeno 1-Bromo-2-metil-2-propanol www.FreeLibros.com 271 272 Reacciones de los alquenos: reacciones de adición CAPÍTULO SEIS PROBLEMA 6.24 Escriba una serie de ecuaciones que describan una síntesis de 1-bromo-2-metil-2-propanol a partir de bromuro de ter-butilo. Con frecuencia puede disponerse de más de una ruta sintética para preparar un compuesto particular. En efecto, es normal encontrar en la literatura química que el mismo compuesto se ha sintetizado en un número de formas diferentes. Conforme se proceda a través del texto y se desarrolle un inventario más grande de transformaciones de grupos funcionales, aumentará la capacidad para evaluar planes sintéticos alternativos. En la mayoría de los casos el mejor plan sintético es el que tiene menos pasos. 6.22 REACCIONES DE ALQUENOS CON ALQUENOS: POLIMERIZACIÓN El capítulo 29 se dedica por completo a los polímeros. Aunque el 2-metilpropeno experimenta hidratación catalizada por ácidos en ácido sulfúrico diluido para formar alcohol ter-butílico (sección 6.10), ocurre una reacción diferente en soluciones de ácido sulfúrico más concentradas. En lugar de formar el hidrógeno sulfato de alquilo esperado (vea la sección 6.9), el 2-metilpropeno es convertido en una mezcla de dos alquenos isoméricos C8H16. 2(CH3)2C CH2 65% H2SO4 H 2C CCH2C(CH3)3 ⩽ (CH3)2C CHC(CH3)3 CH3 2-Metilpropeno 2,4,4-Trimetil-1-penteno 2,4,4-Trimetil-2-penteno Con fórmulas moleculares correspondientes al doble de la del alqueno inicial, los productos de esta reacción se denominan dímeros del 2-metilpropeno, el cual, a su vez, se llama monómero. El sufijo -mero se deriva del griego meros, que significa “parte”. Tres unidades monoméricas producen un trímero, cuatro un tetrámero, etc. Un material de peso molecular alto que comprende un gran número de subunidades de monómero se llama polímero. PROBLEMA 6.25 Los dos dímeros del 2-metilpropeno mostrados en la ecuación pueden convertirse en 2,2,4-trimetilpentano (conocido por su nombre común isooctano) para usarlos como aditivo para la gasolina. ¿Puede sugerir un método para esta conversión? Los usos que se le dan al etileno y sus derivados se resumen en un artículo titulado “Alkenes and Their Derivatives: The Alchemists’ Dream Come True”, en el ejemplar de agosto de 1989 de Journal of Chemical Education (pp. 670672). Los dos dímeros de (CH3)2CPCH2 se forman por el proceso mostrado en el mecanismo 6.11. En el paso 1 la protonación del enlace doble genera una cantidad pequeña de catión terbutilo en equilibrio con el alqueno. El carbocatión es un electrófilo y ataca a una segunda molécula de 2-metilpropeno en el paso 2, formando un nuevo enlace carbono-carbono y generando un carbocatión C8. Este nuevo carbocatión pierde un protón en el paso 3 para formar una mezcla de 2,4,4-trimetil-1-penteno y 2,4,4-trimetil-2-penteno. La dimerización en ácido sulfúrico concentrado ocurre sobre todo con aquellos alquenos que forman carbocationes terciarios. En algunos casos pueden desarrollarse condiciones de reacción que favorecen la formación de polímeros de peso molecular más alto. Debido a que estas reacciones proceden por medio de carbocationes intermediarios, el proceso se conoce como polimerización catiónica. Se hace mención especial en la sección 5.1 del enorme volumen de la producción de etileno y propeno en la industria petroquímica. El recuadro acompañante resume los usos principales de estos alquenos. La mayor parte del etileno se convierte en polietileno, un polímero del etileno de peso molecular alto. El polietileno no puede prepararse por polimerización catiónica, pero es el ejemplo más simple de un polímero que se produce a gran escala por polimerización por radicales libres. En la polimerización del etileno por radicales libres, el etileno se calienta a presión alta en presencia de oxígeno o de un peróxido. www.FreeLibros.com 6.22 Reacciones de alquenos con alquenos: polimerización 273 MECANISMO 6.11 Dimerización del 2-metilpropeno catalizada por ácidos El mecanismo: Paso 1: Protonación del enlace doble carbono-carbono en la dirección que conduce al carbocatión más estable: H3C H3C CPCH2 H–OSO2OH ⩽ ⩽ H3C Ácido sulfúrico Catión ter-butilo CH3 ⩽ COCH3 H2CPC ⩽ H3C ±£ CH3 Catión ter-butilo Ion hidrógeno sulfato CH3 CH3 W ⩽ H3COCOCH2OC W CH3 CH3 2-Metilpropeno Catión 1,1,3,3-tetrametilbutilo La pérdida de un protón de este carbocatión puede producir ya sea 2,4,4-trimetil-1-penteno o 2,4,4-trimetil-2-penteno: CH2 CH2OH ⩽ (CH3)3CCH2OC ⩽ ⩾ OSO2OH ±£ (CH3)3CCH2OC ⩽ Catión 1,1,3,3-tetrametilbutilo Ion hidrógeno sulfato 2,4,4-Trimetil-1-penteno HOSO2O ⩽ ⩽ (CH3)3CCHOC W CH3 H Ion hidrógeno sulfato nH2CNCH2 200⬚C, 2 000 atm ±± ±±±±£ O o peróxidos 2 Ácido sulfúrico CH3 CH3 ⩾ HOSO2OH CH3 CH3 Etileno OSO2OH El carbocatión actúa como un electrófilo hacia el alqueno. Se forma un enlace carbono-carbono, resultando en un carbocatión nuevo, que tiene ocho carbonos: H3C Paso 3: ⩾ ⩽ H3C 2-Metilpropeno Paso 2: COCH3 ±£ ±£ (CH3)3CCHPC ⩽ HOSO2OH CH3 Catión 1,1,3,3-tetrametilbutilo 2,4,4-Trimetil-2-penteno –CH2–CH2–(CH2–CH2)n2–CH2–CH2– Polietileno En esta reacción, n puede tener un valor de miles. El mecanismo 6.12 muestra los pasos en la polimerización del etileno por radicales libres. La disociación de un peróxido inicia el proceso en el paso 1. El radical peroxi resultante se adiciona al enlace doble carbono-carbono en el paso 2, formando un nuevo radical, el cual luego se adiciona a una segunda molécula de etileno en el paso 3. El proceso formador del enlace carbono-carbono en el paso 3 puede repetirse miles de veces para formar cadenas de carbono largas. www.FreeLibros.com Ácido sulfúrico 274 MECANISMO 6.12 Paso 1: Reacciones de los alquenos: reacciones de adición CAPÍTULO SEIS Polimerización del etileno por radicales libres La disociación homolítica de un peróxido produce radicales alcoxi que actúan como iniciadores de radicales libres: RO OR RO –±£ Peróxido Paso 2: OR Un radical alcoxi se adiciona al enlace doble carbono-carbono: RO H2CPCH2 ⩽ Radical alcoxi Paso 3: ⩽ Dos radicales alcoxi –±£ Etileno ROOCH2OP CH2 Radical 2-alcoxietilo El radical producido en el paso 2 se adiciona a una segunda molécula de etileno: CH2 ROOCH2OP ⩽ H2CPCH2 Radical 2-alcoxietilo –±£ ROOCH2OCH2OCH2OP CH2 Etileno Radical 4-alcoxibutilo El radical formado en el paso 3 se adiciona luego a una tercera molécula de etileno, y el proceso continúa, formando una cadena larga de grupos metileno. A pesar de la terminación -eno en su nombre, el polietileno se relaciona mucho más con los alcanos que con los alquenos. Es tan sólo una cadena larga de grupos CH2 que llevan en sus extremos un grupo alcoxi (del iniciador) o un enlace doble carbono-carbono. Las propiedades que hacen tan útil al polietileno provienen de su estructura tipo alcano. Con excepción de los extremos de la cadena, los cuales forman sólo una porción diminuta de la molécula, el polietileno no tiene grupos funcionales, de modo que es inerte casi por completo a la mayoría de las sustancias con que entra en contacto. El teflón se hace en una forma similar por polimerización del tetrafluoroeteno por radicales libres. Los enlaces carbono-flúor son bastante fuertes (ligeramente más fuertes que los enlaces COH) y, como el polietileno, el teflón es un material inerte muy estable. Existe una familiaridad muy común con la propiedad más característica del teflón, su superficie “antiadherente”. Esto puede comprenderse al comparar el teflón y el polietileno. La alta electronegatividad del flúor hace que los enlaces COF sean menos polarizables que los enlaces COH, lo que causa que las fuerzas de dispersión en el teflón sean menores que las del polietileno. Por tanto, la superficie del teflón es aún menos “pegajosa” que la superficie ya lisa del polietileno. nF2CNCF2 80⬚C, 40–100 atm ±± ±±±£ peróxidos –CF2–CF2–(CF2–CF2)n2–CF2–CF2– Tetrafluoroeteno La polimerización por coordinación se describe con más detalle en las secciones 7.15, 14.17 y 29.7. Teflón Un gran número de compuestos con enlaces dobles carbono-carbono se han polimerizado para producir materiales que tienen propiedades útiles. Algunos de los más importantes o conocidos de éstos se enlistan en la tabla 6.5. No todos estos monómeros se polimerizan de manera efectiva bajo condiciones de radicales libres, y se han llevado a cabo muchas investigaciones para desarrollar técnicas de polimerización alternativas. Una de éstas, la polimerización por coordinación, emplea novedosos catalizadores de metales de transición. El polietileno producido por polimerización por coordinación tiene una densidad mayor que el producido por polimerización por radicales libres y propiedades un tanto diferentes y, en muchas aplicaciones, más deseables. www.FreeLibros.com 6.22 TABLA 6.5 Reacciones de alquenos con alquenos: polimerización Algunos compuestos con enlaces dobles carbono-carbono usados para preparar polímeros A. Alquenos del tipo H2C CH X usados para formar polímeros del tipo (CH2 CH)n X Aplicación Compuesto Estructura X en el polímero Etileno H 2C CH2 H Películas de polietileno como material de empaque; las botellas de “plástico” flexibles son moldeadas con polietileno de alta densidad. Propeno H2C CH CH3 Fibras de polipropileno para usarse en alfombras y llantas de automóviles; artículos de consumo (maletas, aparatos eléctricos, etc.); material de empaque. Estireno H 2C CH Cloruro de vinilo H2C CH Cl Acrilonitrilo H2C CH C CH3 Empaques de poliestireno, artículos para el hogar, maletas, gabinetes de radio y televisores. Cl El cloruro de polivinilo (PVC) ha reemplazado al cuero en muchas de sus aplicaciones; los tubos y conductos de PVC con frecuencia se usan en lugar del cobre. C N N Sustituto de la lana en suéteres, frazadas, etc. CX2usados para formar polímeros del tipo (CH2 B. Alquenos del tipo H2C Compuesto X en el polímero Estructura CX2)n Aplicación 1,1-dicloroeteno (cloruro de vinilideno) H 2C CCl2 Cl Saran usado como película de empaque hermético al aire y al agua. 2-metilpropeno H 2C C(CH3)2 CH3 El poliisobuteno es un componente del “hule de butilo”, uno de los primeros sustitutos sintéticos del hule. C. Otros Compuesto Estructura Polímero Aplicación Tetrafluoroeteno F2C (CF2 CF2 CF2)n (teflón) CO2CH3 Metacrilato de metilo H 2C CCO2CH3 (CH2 H2C CCH CH3 Cuando se funde en láminas, es transparente; usado como sustituto del vidrio (Lucite, Plexiglás). CH3 CH3 2-metil-1,3-butadieno C)n CH2 (CH2C CH Recubrimiento antiadherente para utensilios de cocina; cojinetes, juntas y accesorios. CH2)n Hule sintético. CH3 (Poliisopreno) Fuente: R.C. Atkins y F.A. Carey, Organic Chemistry: A Brief Course, 3a. ed., McGraw-Hill, Nueva York, 2002, p. 237. La polimerización del etileno por coordinación fue desarrollada en forma independiente por Karl Ziegler en Alemania y aplicada al propeno por Giulio Natta en Italia. Ambos compartieron el premio Nobel de Química en 1963 por su trabajo. La polimerización por coordinación produce una forma de polipropileno adecuado para plásticos y fibras. Cuando el propeno es polimerizado bajo condiciones de radicales libres, el polipropileno tiene propiedades físicas (como un punto de fusión bajo) que lo hacen inútil en la mayoría de las aplicaciones. www.FreeLibros.com 275 276 Reacciones de los alquenos: reacciones de adición CAPÍTULO SEIS Etileno y propeno: las sustancias químicas industriales más importantes H abiendo examinado las propiedades de los alquenos e introducido los elementos de los polímeros y la polimerización, ahora se verán algunas aplicaciones comerciales del etileno y el propeno. ETILENO Se expuso la producción del etileno en un recuadro anterior (sección 5.1), donde se señaló que la producción de la industria petroquímica estadounidense sobrepasa las 5 1010 lb/año. Aproximadamente 90% de este material se usa para la preparación de cuatro compuestos (polietileno, óxido de etileno, cloruro de vinilo y estireno), con la polimerización a polietileno dando cuenta de la mitad del total. Tanto el cloruro de vinilo como el estireno se polimerizan para formar cloruro de polivinilo y poliestireno, respectivamente (vea la tabla 6.5). El óxido de etileno es la materia prima para la preparación de etilenglicol para su uso como un anticongelante en radiadores automotrices y en la producción de fibras de poliéster. H2CPCH2 PROPENO El uso principal del propeno es en la producción de polipropileno. Otras dos sustancias químicas orgánicas derivadas del propeno, acrilonitrilo y óxido de propileno, también son materias primas para la síntesis de polímeros. El acrilonitrilo se usa para hacer fibras acrílicas (vea la tabla 6.5), y el óxido de propileno es un componente en la preparación de polímeros de poliuretano. El cumeno en sí no tiene usos directos sino más bien se usa como la materia prima en un proceso que produce dos sustancias químicas industriales valiosas: acetona y fenol. No se han indicado los reactivos empleados en las reacciones por las cuales el etileno y el propeno se convierten en los compuestos mostrados. Debido a requisitos de las patentes, diferentes compañías con frecuencia usan procesos diferentes. Aunque los procesos pueden ser diferentes, comparten la característica común de ser eficientes en extremo. El químico industrial enfrenta el desafío de producir materiales valiosos a bajo costo. El éxito en el ambiente industrial requiere tanto una com- (CH2CH2)n Polietileno (50%) H2COCH2 GD O Óxido de etileno (20%) H2CPCHCl Cloruro de vinilo (15%) Etileno OCHPCH2 Estireno Otras sustancias químicas Entre otros “productos químicos” que se obtienen a partir del etileno están el etanol y el acetaldehído. (5%) (10%) prensión de la química como una apreciación de la economía asociada con procedimientos alternativos. O B CH3CH CH3CH2OH Etanol (disolvente industrial; usado en la preparación de acetato de etilo; aditivo para la gasolina sin plomo) Acetaldehído (usado en la preparación de ácido acético) CH3 A (CH2 OCH2)n CH3CHPCH2 Propeno Polipropileno (35%) H2CPCHOCqN Acrilonitrilo (20%) H2COCHCH3 Óxido de propileno (10%) O OCH(CH3)2 Cumeno Otras sustancias químicas www.FreeLibros.com (10%) (25%) Resumen 6.23 277 6.23 RESUMEN Los alquenos son hidrocarburos insaturados y reaccionan con sustancias que se adicionan al enlace doble. Sección 6.1 Vea la tabla 6.6. Sección 6.2 La hidrogenación de alquenos es exotérmica. Los calores de hidrogenación pueden medirse y usarse para evaluar la estabilidad de varios tipos de enlaces dobles. La información es paralela a la obtenida de los calores de combustión. TABLA 6.6 Reacciones de adición de los alquenos Reacción (sección) y comentarios Ecuación general y ejemplo específico Hidrogenación catalítica (secciones 6.1-6.3) Los alquenos reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador de platino, paladio, rodio o níquel para formar el correspondiente alcano. R 2C Alqueno Pt, Pd, Rh o Ni H2 CR2 ⩽ R2CHCHR2 Hidrógeno Alcano H2 Pt cis-Ciclododeceno Adición de halogenuros de hidrógeno (secciones 6.4-6.7) Un protón y un halógeno se adicionan al enlace doble de un alqueno para producir un halogenuro de alquilo. La adición procede de acuerdo con la regla de Markovnikov; el hidrógeno se adiciona al carbono que tiene el mayor número de hidrógenos, el halogenuro al carbono que tiene menos hidrógenos. RCH Adición de ácido sulfúrico (sección 6.9) Los alquenos reaccionan con ácido sulfúrico para formar hidrógeno sulfatos de alquilo. Un protón y un ion hidrógeno sulfato se adicionan al enlace doble de acuerdo con la regla de Markovnikov. Los alquenos que producen carbocationes terciarios en la protonación tienden a polimerizarse en ácido sulfúrico concentrado (sección 6.22). RCH Hidratación catalizada por ácido (sección 6.10) La adición de agua al enlace doble de un alqueno tiene lugar en ácido acuoso. La adición ocurre de acuerdo con la regla de Markovnikov. Un carbocatión es un intermediario y es capturado por una molécula de agua que actúa como un nucleófilo. RCH CR⬙2 ⩽ Ciclododecano (100%) HX RCH2 CR⬙2 X Alqueno Halogenuro de hidrógeno CH3 HCl CH2 ⩽ Metilenociclohexano Halogenuro de alquilo Cl Cloruro de hidrógeno 1-Cloro-1metilciclohexano (75-80%) CR⬙2 ⩽ HOSO2OH RCH2 CR⬙2 OSO2OH Alqueno H2C Ácido sulfúrico Hidrógeno sulfato de alquilo CHCH2CH3 ⩽ HOSO2OH H 3C CHCH2CH3 OSO2OH 1-Buteno Ácido sulfúrico CR⬙2 ⩽ H2O H Hidrógeno sulfato de sec-butilo ⩽ RCH2CR⬙2 OH Alqueno H2C Agua C(CH3)2 Alcohol 50% H2SO4/H2O 2-Metilpropeno (CH3)3COH Alcohol ter-butílico (55-58%) (continúa) www.FreeLibros.com 278 TABLA 6.6 CAPÍTULO SEIS Reacciones de los alquenos: reacciones de adición Reacciones de adición de alquenos (continuación) Reacción (sección) y comentarios Ecuación general y ejemplo específico Hidroboración-oxidación (secciones 6.12-6.14) Esta secuencia de dos pasos logra la hidratación de los alquenos en una manera syn estereoespecífica, con una regioselectividad opuesta a la regla de Markovnikov. Un organoborano se forma por la adición electrofílica de diborano a un alqueno. La oxidación del organobo-rano intermediario con peróxido de hidrógeno completa el proceso. No ocurren rearreglos. RCH Adición de halógenos (secciones 6.15-6.17) El bromo y el cloro se adicionan a los alquenos para formar dihalogenuros vecinales. Un ion halogenonio cíclico es un intermediario. Se observa adición anti estereoespecífica. 1. B2H6, diglima CR⬙2 RCHCHR⬙2 2. H2O2, HO⩾ OH Alqueno Alcohol (CH3)2CHCH2CH CH2 1. H3BᏅTHF (CH3)2CHCH2CH2CH2OH 2. H2O2, HO⩾ 4-Metil-1-penteno R 2C X2 CR2 ⩽ Alqueno H2C 4-Metil-1-pentanol (80%) X Halógeno R R C C R R X Dihalogenuro vecinal CHCH2CH2CH2CH3 ⩽ Br2 CHCH2CH2CH2CH3 BrCH2 Br 1-Hexeno Bromo 1,2-Dibromohexano (100%) R⬙ Formación de halohidrina (sección 6.18) Cuando se tratan con bromo o cloro en solución acuosa, los alquenos son convertidos en halohidrinas vecinales. Un ion halogenonio es un intermediario. El halógeno se adiciona al carbono que tiene el mayor número de hidrógenos. La adición es anti. RCH CR⬙2 ⩽ Alqueno ⩽ H2O X2 Halógeno X Agua CH C R R⬙ Halohidrina vecinal H2O (1-Bromometil)ciclohexanol (89%) O R 2C Halogenuro de hidrógeno OH Metilenociclohexano Epoxidación (sección 6.19) Los peroxiácidos transfieren oxígeno al enlace doble de los alquenos para producir epóxidos. La reacción es una adición syn estereoespecífica. HX CH2Br Br2 CH2 OH ⩽ O CR2 ⩽ R⬙COOH R 2C CR2 ⩽ R⬙COH O Alqueno Peroxiácido CH3 Epóxido O ⩽ CH3COOH 1-Metilciclohepteno Ácido peroxiacético www.FreeLibros.com Ácido carboxílico CH3 O 1,2-Epoxi-1metilcicloheptano (65%) O ⩽ CH3COH Ácido acético Resumen 6.23 Secciones 6.4-6.7 Vea la tabla 6.6. La adición de halogenuro de hidrógeno a alquenos procede por un ataque electrofílico del reactivo hacia los electrones del enlace doble. Los carbocationes son intermediarios. La adición a alquenos no simétricos es regioselectiva. O O C Alqueno ⩽ H X ⩽C C O O C O La hidrogenación de los alquenos es una adición syn. O Sección 6.3 H ⩽ X⩾ Carbocatión Halogenuro de hidrógeno X Ion halogenuro C C H Halogenuro de alquilo La protonación del enlace doble ocurre en la dirección que forma el más estable de los dos carbocationes posibles. Sección 6.8 El bromuro de hidrógeno es único entre los halogenuros de hidrógeno porque puede adicionarse a los alquenos ya sea por adición electrofílica o por radicales libres. Bajo condiciones fotoquímicas o en presencia de peróxidos se observa la adición por radicales libres, y el HBr se adiciona al enlace doble con una regioselectividad opuesta a la de la regla de Markovnikov. CH2Br HBr h CH2 H (Bromometil)cicloheptano (61%) Metilenocicloheptano Secciones 6.9-6.10 Vea la tabla 6.6. Sección 6.11 Las reacciones de adición y eliminación con frecuencia son reversibles, y proceden de manera espontánea en la dirección en que la energía libre G disminuye. La reacción está en equilibrio cuando ⌬G 0. La energía libre se relaciona con la entalpía (H) y la entropía (S) por las ecuaciones G H ⩾ TS y ⌬G ⌬H ⩾ T⌬S El cambio de energía libre estándar ⌬G° se relaciona con la constante de equilibrio K por la ⌬G⬚ ⩾RT ln K Secciones 6.12-6.20 Vea la tabla 6.6. Sección 6.20 Los alquenos se rompen a compuestos carbonílicos por ozonólisis. Esta reacción es útil tanto para la síntesis (preparación de aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos) como para el análisis. Cuando se aplican al análisis, los compuestos carbonílicos son aislados e identificados, lo que permite deducir los sustituyentes unidos al enlace doble. O O CH3CH 1. O3 C(CH2CH3)2 2. Zn, H O 2 3-Etil-2-penteno Sección 6.21 CH3CH Acetaldehído ⩽ CH3CH2CCH2CH3 3-Pentanona Las reacciones descritas hasta ahora pueden realizarse de manera secuencial para preparar compuestos de estructura determinada a partir de alguna materia prima indicada. La mejor forma de enfocar una síntesis es razonar hacia atrás a partir de la molécula objetivo y usar siempre reacciones de las que se tenga seguridad que funcionarán. Los 11 ejercicios que forman el problema 6.36 al final de este capítulo proporcionan algunas oportunidades para practicar. www.FreeLibros.com 279 280 Reacciones de los alquenos: reacciones de adición CAPÍTULO SEIS En su polimerización, muchas moléculas de alqueno individuales se combinan para formar un producto de peso molecular alto. Entre los métodos para la polimerización de alquenos, la polimerización catiónica, la polimerización por coordinación y la polimerización por radicales libres son las más importantes. Un ejemplo de polimerización catiónica es Sección 6.22 CH3 CH3 2n(CH3)2C CH2 H⩽ (C CH2 CH3 2-Metilpropeno C CH2)n CH3 Poliisobutileno PROBLEMAS 6.26 Escriba la estructura del producto orgánico principal formado en la reacción de 1-penteno con cada uno de los siguientes: a) Cloruro de hidrógeno b) Bromuro de hidrógeno c) Bromuro de hidrógeno en presencia de peróxidos d) Yoduro de hidrógeno e) Ácido sulfúrico diluido f) Diborano en diglima, seguido por peróxido de hidrógeno en medio básico g) Bromo en tetracloruro de carbono h) Bromo en agua i) Ácido peroxiacético j) Ozono k) Producto de la parte j) tratado con cinc y agua l) Producto de la parte j) tratado con sulfuro de dimetilo (CH3)2S. 6.27 Repita el problema 6.26 para 2-metil-2-buteno 6.28 Repita el problema 6.26 para 1-metilciclohexeno 6.29 Relacione los siguientes alquenos con los calores de hidrogenación apropiados: a) 1-Penteno b) (E)-4,4-Dimetil-2-penteno c) (Z)-4-Metil-2-penteno d) (Z)-2,2,5,5-Tetrametil-3-hexeno e) 2,4-Dimetil-2-penteno Calores de hidrogenación en kJ/mol (kcal/mol): 151 (36.2); 122 (29.3); 114 (27.3); 111 (26.5); 105 (25.1). 6.30 a) ¿Cuántos alquenos producen 2,2,3,4,4-pentametilpentano por hidrogenación catalítica? b) ¿Cuántos producen 2,3-dimetilbutano? c) ¿Cuántos producen metilciclobutano? Dos alquenos experimentan hidrogenación para producir una mezcla de cis- y trans-1,4-dimetilciclohexano. ¿Cuáles son éstos? Un tercero, sin embargo, forma sólo cis-1,4-dimetilciclohexano. ¿Cuál compuesto es éste? 6.31 6.32 Especifique los reactivos adecuados para convertir 3-etil-2-penteno a cada uno de los siguientes compuestos: a) 2,3-Dibromo-3-etilpentano b) 3-Cloro-3-etilpentano c) 2-Bromo-3-etilpentano www.FreeLibros.com Problemas d) e) f) g) 6.33 3-Etil-3-pentanol 3-Etil-2-pentanol 2,3-Epoxi-3-etilpentano 3-Etilpentano a) ¿Cuál alcohol primario de fórmula molecular C5H12O no puede prepararse a partir de un alqueno por hidroboración-oxidación? ¿Por qué? b) Escriba las ecuaciones que describan la preparación de tres alcoholes primarios isoméricos de fórmula molecular C5H12O a partir de alquenos. c) Escriba las ecuaciones que describan la preparación del alcohol terciario de fórmula molecular C5H12O por la hidratación catalizada por ácido de dos alquenos diferentes. 6.34 Todas las reacciones siguientes se han reportado en la literatura química. Dé la estructura del producto orgánico principal en cada caso. a) CH3CH2CH b) (CH3)2CHCH2CH2CH2CH c) 2-ter-butil-3,3-dimetil-1-buteno CH3 d) CH3 e) H2C sin peróxidos CHCH2CH3 ⩽ HBr HBr peróxidos CH2 1. B2H6 2. H2O2, HO⩾ 1. B2H6 2. H2O2, HO⩾ CCH2CH2CH3 ⩽ Br2 CHCl3 CH3 f) (CH3)2C g) CHCH3 ⩽ Br2 CH3 H2O Cl2 H2O O h) i) (CH3)2C C(CH3)2 ⩽ CH3COOH 1. O3 2. H2O 6.35 Se aisló un solo epóxido con un rendimiento de 79-84% en la siguiente reacción. ¿Este epóxido fue A o B? Explique su razonamiento. O X CH3COOH O O A B 6.36 Sugiera una secuencia de reacciones adecuada para preparar cada uno de los siguientes compuestos a partir de la materia prima indicada. Puede usar cualesquiera reactivos orgánicos o inorgánicos necesarios. a) 1-Propanol a partir de 2-propanol b) 1-Bromopropano a partir de 2-bromopropano c) 1,2-Dibromopropano a partir de 2-bromopropano d) 1-Bromo-2-propanol a partir de 2-propanol e) 1,2-Epoxipropano a partir de 2-propanol f) Alcohol ter-butílico a partir de alcohol isobutílico g) Yoduro de ter-butilo a partir de yoduro de isobutilo www.FreeLibros.com 281 282 CAPÍTULO SEIS Reacciones de los alquenos: reacciones de adición h) trans-2-Clorociclohexanol a partir de cloruro de ciclohexilo i) Yoduro de ciclopentilo a partir de ciclopentano j) trans-1,2-Diclorociclopentano a partir de ciclopentano O O k) HCCH2CH2CH2CH a partir de ciclopentanol 6.37 Dos compuestos diferentes que tienen la fórmula molecular C8H15Br se forman cuando el 1,6-dimetilciclohexeno reacciona con bromuro de hidrógeno en la oscuridad y en ausencia de peróxidos. Los mismos dos compuestos se forman a partir de 1,2-dimetilciclohexeno. ¿Cuáles son estos dos compuestos? 6.38 En la hidrogenación catalítica con un catalizador de rodio, el compuesto mostrado forma una mezcla que contiene cis-1-ter-butil-4-metilciclohexano (88%) y trans-1-ter-butil-4-metilciclohexano (12%). Con este resultado estereoquímico en mente, considere la reacción en a) y b). (CH3)3C CH2 4-ter-Butil(metileno)ciclohexano a) ¿Cuáles dos productos se forman en la epoxidación de 4-ter-butil(metileno)ciclohexano? b) ¿Cuáles dos productos se forman en la hidroboración-oxidación de 4-ter-butil(metileno)ciclohexano? ¿Cuál piensa que predominará? 6.39 El compuesto A experimenta hidrogenación catalítica mucho más rápido que el compuesto B. ¿Por qué? H3C H3C H A H B 6.40 La hidrogenación catalítica del 1,4-dimetilciclopenteno produce una mezcla de dos productos. Identifíquelos. Uno de ellos se forma en cantidades mucho mayores que el otro (razón observada 10:1). ¿Cuál es el producto principal? 6.41 Hay dos productos que pueden formarse por la adición syn de hidrógeno al 2,3-dimetilbiciclo[2.2.1]-2-hepteno. Escriba sus estructuras moleculares. CH3 CH3 2,3-Dimetilbiciclo[2.2.1]-2-hepteno 6.42 La hidrogenación de 3-careno es, en principio, capaz de formar dos productos estereoisoméricos. Escriba sus estructuras. Sólo uno de ellos fue obtenido en realidad por hidrogenación catalítica sobre platino. ¿Cuál piensa que se formó? Explique su razonamiento con la ayuda de un dibujo. CH3 H H3C CH3 H 3-Careno www.FreeLibros.com Problemas 6.43 Complete la siguiente tabla agregando signos ⩽ y – a las columnas ⌬H° y ⌬S° de modo que correspondan al efecto de la temperatura en una reacción reversible. Signo de La reacción es a) b) c) d) 6.44 ⌬H ° ⌬S° Exergónica en todas las temperaturas Exergónica a temperatura baja; endergónica a temperatura alta Endergónica en todas las temperaturas Endergónica a temperatura baja; exergónica a temperatura alta La yodación de etileno a 25°C se caracteriza por los valores termodinámicos mostrados. H2CPCH2(g) ⩽ I2(g) E ICH2CH2I(g) D ⌬H⬚ ⩾48 kJ ⌬S⬚ ⩾0.13 kJ/K a) Calcule ⌬G° y K a 25°C. b) ¿La reacción es exergónica o endergónica a 25°C? c) ¿Qué le sucede a K conforme aumenta la temperatura? 6.45 En un proceso industrial usado en forma amplia, la mezcla de etileno y propeno que se obtiene por deshidrogenación de gas natural se pasa por ácido sulfúrico concentrado. Se agrega agua, y la solución se calienta para hidrolizar el hidrógeno sulfato de alquilo. El producto es casi exclusivamente un alcohol único. ¿Este alcohol es etanol, 1-propanol o 2-propanol? ¿Por qué se forma este particular en forma casi exclusiva? 6.46 Con base en el mecanismo de la hidratación catalizada por ácidos, ¿puede sugerir una razón por la que es probable que la reacción H2C CHCH(CH3)2 H2SO4 H2O CH3CHCH(CH3)2 OH no sería un buen método para la síntesis de 3-metil-2-butanol? 6.47 Como un método para la preparación de alquenos, un punto débil en la deshidratación de los alcoholes catalizada por ácidos es que el alqueno (o mezcla de alquenos) formado inicialmente a veces se isomeriza bajo las condiciones de su formación. Escriba un mecanismo por pasos que muestre cómo el 2-metil-1-buteno podría isomerizarse a 2-metil-2-buteno en presencia de ácido sulfúrico. 6.48 Cuando se agrega bromo a una solución de 1-hexeno en metanol, los productos principales de la reacción son como se muestra: H2C CHCH2CH2CH2CH3 Br2 CH3OH BrCH2CHCH2CH2CH2CH3 ⩽ BrCH2CHCH2CH2CH2CH3 Br 1-Hexeno OCH3 1,2-Dibromohexano 1-Bromo-2-methoxihexano el 1,2-dibromohexano no se convierte a 1-bromo-2-metoxihexano bajo las condiciones de la reacción. Sugiera un mecanismo razonable para la formación del 1-bromo-2-metoxihexano. 6.49 La reacción del tiocianógeno (NqCS—SCqN) con cis-cicloocteno procede por adición anti. NCSSCN SCN SCN Se presume que un ion sulfonio en puente es un intermediario. Escriba un mecanismo por pasos para esta reacción. www.FreeLibros.com 283 284 CAPÍTULO SEIS Reacciones de los alquenos: reacciones de adición 6.50 Con base en el mecanismo de polimerización catiónica, prediga los alquenos de fórmula molecular C12H24 que pueden formarse de manera más razonable cuando el 2-metilpropeno [(CH3)2CPCH2] es tratado con ácido sulfúrico. 6.51 Al ser calentado con una solución de etóxido de sodio en etanol, el compuesto A (C7H15Br) produce una mezcla de dos alquenos B y C, cada uno de los cuales tiene la fórmula molecular C7H14. La hidrogenación catalítica del isómero principal B o el isómero menor C sólo produce 3-etilpentano. Sugiera estructuras para los compuestos A, B y C consistentes con estas observaciones. 6.52 El compuesto A (C7H15Br) no es un bromuro de alquilo primario. Produce un solo alqueno (compuesto B) al ser calentado con etóxido de sodio en etanol. La hidrogenación del compuesto B produce 2,4-dimetilpentano. Identifique los compuestos A y B. 6.53 Los compuestos A y B son isómeros de fórmula molecular C9H19Br. Ambos producen el mismo alqueno C como el producto exclusivo de eliminación al ser tratados con ter-butóxido de potasio en sulfóxido de dimetilo. La hidrogenación del alqueno C forma 2,3,3,4-tetrametilpentano. ¿Cuáles son las estructuras de los compuestos A y B y del alqueno C? El alcohol A (C10H18O) es convertido en una mezcla de alquenos B y C al ser calentado con hidrógeno sulfato de potasio (KHSO4). La hidrogenación catalítica de B y C forma el mismo producto. Suponiendo que la hidrogenación del alcohol A procede sin rearreglos, deduzca las estructuras del alcohol A y el alqueno C. 6.54 Compuesto B 6.55 Se obtuvo una mezcla de tres alquenos (A, B y C) por la deshidratación del 1,2-dimetilciclohexanol. La composición de la mezcla fue A (3%), B (31%) y C (66%). La hidrogenación catalítica de A, B o C forma 1,2-dimetilciclohexano. Los tres alquenos pueden equilibrarse calentándolos con ácido sulfúrico para formar una mezcla que contiene A (0%), B (15%) y C (85%). Identifique A, B y C. 6.56 La reacción del 3,3-dimetil-1-buteno con yoduro de hidrógeno produce dos compuestos A y B, cada uno de los cuales tiene la fórmula molecular C6H13I, en la proporción A:B 90:10. El compuesto A, al ser calentado con hidróxido de potasio en alcohol n-propílico, forma sólo 3,3-dimetil-1-buteno. El compuesto B experimenta eliminación bajo estas condiciones para formar 2,3-dimetil-2-buteno como el producto principal. Sugiera estructuras para los compuestos A y B, y escriba un mecanismo razonable para la formación de cada uno. 6.57 La deshidratación de 2,2,3,4,4-pentametil-3-pentanol forma dos alquenos, A y B. La ozonólisis del alqueno A con punto de ebullición más bajo forma formaldehído (H2CPO) y 2,2,4,4-tetrametil-3-pentanona. La ozonólisis de B produce formaldehído y 3,3,4,4-tetrametil-2-pentanona. Identifique A y B, y sugiera una explicación para la formación de B en la reacción de deshidratación. O OCH3 (CH3)3CCC(CH3)3 CH3CCC(CH3)3 CH3 2,2,4,4-Tetrametil-3-pentanona 3,3,4,4-Tetrametil-2-pentanona 6.58 El compuesto A (C7H13Br) es un bromuro terciario. Por tratamiento con etóxido de sodio en etanol, A se convierte en B (C7H12). La ozonólisis de B da C como el único producto. Deduzca las estructuras de A y B. ¿Cuál es el símbolo para el mecanismo de reacción por el que A se convierte en B bajo las condiciones de reacción? O O CH3CCH2CH2CH2CH2CH Compuesto C www.FreeLibros.com Problemas 6.59 El aceite de sándalo de las Indias Orientales contiene un hidrocarburo al que se le da el nombre de santeno (C9H14). La ozonólisis del santeno seguida por hidrólisis forma el compuesto A. ¿Cuál es la estructura del santeno? O O CCH3 CH3C H H Compuesto A El sabineno y el ◌3-careno son productos naturales isoméricos con la fórmula molecular C10H16. a) La ozonólisis del sabineno seguida por hidrólisis en presencia de cinc da el compuesto A. ¿Cuál es la estructura del sabineno? ¿Qué otro compuesto se forma en la ozonólisis? b) La ozonólisis del ◌3-careno seguida por hidrólisis en presencia de cinc da el compuesto B. ¿Cuál es la estructura del ◌3-careno? 6.60 O O O CH2CH CH3CCH2 H H CH(CH3)2 H3C CH3 Compuesto A Compuesto B 6.61 El atrayente sexual por el que la mosca común hembra atrae al macho tiene la fórmula molecular C23H46. La hidrogenación catalítica produce un alcano de fórmula molecular C23H48. La ozonólisis produce O O CH3(CH2)7CH y CH3(CH2)12CH ¿Cuál es la estructura del atrayente sexual de la mosca común? 6.62 Un cierto compuesto de fórmula molecular C19H38 fue aislado del aceite de pescado y del plancton. Por hidrogenación forma 2,6,10,14-tetrametilpentadecano. La ozonólisis da (CH3)2CPO y un aldehído de 16 carbonos. ¿Cuál es la estructura del producto natural? ¿Cuál es la estructura del aldehído? 6.63 El atrayente sexual del gusano perforador del duraznero hembra contiene, entre otros componentes, un compuesto de fórmula molecular C21H40 que produce O CH3(CH2)10CH O CH3(CH2)4CH O y O HCCH2CH por ozonólisis. ¿Cuál es la constitución de este material? www.FreeLibros.com 285 Estereoquímica Esbozo del capítulo 7.1 QUIRALIDAD MOLECULAR: ENANTIÓMEROS. . . . . 288 7.2 EL CENTRO DE QUIRALIDAD . . . . 290 7.3 SIMETRÍA EN ESTRUCTURAS AQUIRALES . . . . 292 7.4 ACTIVIDAD ÓPTICA . . . . 293 7.5 CONFIGURACIÓN ABSOLUTA Y RELATIVA . . . . 295 7.6 EL SISTEMA DE NOTACIÓN R-S DE CAHN-INGOLD-PRELOG . . . . 296 7.7 PROYECCIONES DE FISCHER . . . . 298 7.8 PROPIEDADES DE LOS ENANTIÓMEROS . . . . 300 ■ Fármacos quirales . . . . 301 7.9 REACCIONES QUE CREAN UN CENTRO DE QUIRALIDAD . . . . 303 7.10 MOLÉCULAS QUIRALES CON DOS CENTROS DE QUIRALIDAD . . . . 306 7.11 MOLÉCULAS AQUIRALES CON DOS CENTROS DE QUIRALIDAD . . . . 308 7.12 MOLÉCULAS CON MÚLTIPLES CENTROS DE QUIRALIDAD . . . . 310 ■ Quiralidad de ciclohexanos disustituidos . . . . 311 7.13 REACCIONES QUE PRODUCEN DIASTERÓMEROS . . . . 312 7.14 RESOLUCIÓN DE ENANTIÓMEROS . . . . 314 286 www.FreeLibros.com CAPÍTULO 7.15 POLÍMEROS ESTEREORREGULARES . . . . 317 7.16 CENTROS DE QUIRALIDAD DISTINTOS DEL CARBONO . . . . 318 7.17 RESUMEN . . . . 319 PROBLEMAS . . . . 322 L a estereoquímica es la química en tres dimensiones. Sus fundamentos fueron establecidos por Jacobus van't Hoff* y Joseph Achille Le Bel en 1874. Van't Hoff y Le Bel propusieron de manera independiente que los cuatro enlaces al carbono estaban dirigidos hacia los vértices de un tetraedro. Una consecuencia de un arreglo tetraédrico de los enlaces del carbono es que dos compuestos pueden ser diferentes debido a que el arreglo de sus átomos en el espacio es diferente. Los isómeros que tienen la misma constitución pero difieren en el arreglo espacial de sus átomos son llamados estereoisómeros. Ya se tiene experiencia considerable con ciertos tipos de estereoisómeros, aquellos que implican patrones de sustitución cis y trans en alquenos y en cicloalcanos. Los objetivos principales de este capítulo son desarrollar un conocimiento acerca de las moléculas como objetos tridimensionales y familiarizarse con los principios, los términos y la notación de la estereoquímica. Para comprender plenamente la química orgánica y biológica es necesario conocer los requerimientos espaciales para las interacciones entre moléculas; en este capítulo se proporciona la base para esa comprensión. *Van't Hoff recibió el primer premio Nobel de Química en 1901 por su trabajo en dinámica química y presión osmótica, dos temas muy alejados de la estereoquímica. www.FreeLibros.com 287 288 CAPÍTULO SIETE Estereoquímica 7.1 QUIRALIDAD MOLECULAR: ENANTIÓMEROS Todo tiene una imagen especular, pero no todas las cosas son superponibles con ella. La superponibilidad caracteriza a muchos objetos que se usan en forma cotidiana. Tazas y platos, tenedores y cucharas, sillas y camas son todos idénticos a sus imágenes especulares. Sin embargo, muchos otros objetos, y esto es lo más interesante, no lo son. Su mano izquierda y su mano derecha, por ejemplo, son imágenes especulares entre sí pero no pueden hacerse coincidir punto por punto, palma a palma, nudillo a nudillo, en tres dimensiones. En 1894, William Thomson (lord Kelvin) acuñó una palabra para esta propiedad. Estableció que un objeto es quiral si no es superponible con su imagen especular. Aplicando el término de Thomson a la química, se dice que una molécula es quiral si sus dos formas de imagen especular no son superponibles en tres dimensiones. La palabra quiral se deriva de la palabra griega cheir, que significa "mano", y es apropiada para hablar de la "lateralidad" de las moléculas. Lo opuesto de quiral es aquiral. Una molécula que es superponible en su imagen especular es aquiral. En química orgánica, la quiralidad ocurre con más frecuencia en moléculas que contienen un carbono unido a cuatro grupos diferentes. Un ejemplo es el bromoclorofluorometano (BrClFCH). H W Cl±C±Br W F Bromoclorofluorometano El bromoclorofluorometano es un compuesto conocido, y se han descrito muestras enriquecidas de manera selectiva con cada enantiómero en la literatura química. En 1989, en la Universidad Politécnica (Brooklyn, Nueva York), dos químicos describieron un método para la preparación de BrClFCH, que es de manera predominante un enantiómero. Como se muestra en la figura 7.1, las dos imágenes especulares del bromoclorofluorometano no pueden superponerse entre sí. Debido a que las dos imágenes especulares del bromoclorofluorometano no son superponibles, el BrClFCH es quiral. Las imágenes especulares del bromoclorofluorometano tienen la misma constitución. Es decir, los átomos están conectados en el mismo orden, pero difieren en el arreglo de sus átomos en el espacio; son estereoisómeros. Los estereoisómeros que se relacionan como un objeto y su imagen especular no superponible se clasifican como enantiómeros. La palabra enantiómero describe una relación particular entre dos objetos. No puede observarse una sola molécula aislada y preguntar si es un enantiómero, de la misma manera en que no se puede observar a una persona y preguntar: "¿Esta persona es un primo?" Además, del mismo modo que un objeto tiene una imagen especular, y sólo una, una molécula quiral puede tener un enantiómero, y sólo uno. Observe en la figura 7.1c, donde los dos enantiómeros del bromoclorofluorometano tienen una orientación similar, que la diferencia entre ellos corresponde a un intercambio de las posiciones del bromo y el cloro. Por lo general, es así para especies del tipo C(w, x, y, z), donde w, x, y y z son átomos o grupos diferentes, en los que un intercambio de dos de ellos convierte una estructura en su enantiómero, pero un intercambio de tres regresa a la estructura original, aunque en una orientación diferente. Considere a continuación una molécula como el clorodifluorometano (ClF2CH), en la que dos de los átomos unidos al carbono son iguales. En la figura 7.2 se muestran dos modelos moleculares del ClF2CH dibujados de modo que sean imágenes especulares. Como es evidente en estas ilustraciones, es sólo cuestión de unir los dos modelos de manera que todos los átomos correspondan. Debido a que las representaciones de imágenes especulares del clorodifluorometano son superponibles entre sí, el ClF2CH es aquiral. La prueba de quiralidad más segura es un examen cuidadoso de las imágenes especulares para determinar su superponibilidad. Trabajar con modelos proporciona la mejor práctica para tratar a las moléculas como objetos tridimensionales, por lo que se recomienda con insistencia. www.FreeLibros.com 7.1 Quiralidad molecular: enantiómeros a) Las estructuras A y B son representaciones de imágenes especulares del bromoclorofluorometano (BrClFCH). Cl Cl Br Br H 289 FIGURA 7.1 Una molécula con cuatro grupos diferentes unidos al mismo carbono es quiral. Sus dos formas de imagen especular no son superponibles. H F F A B b) Para probar la superponibilidad, reoriente B, girándolo 180°. Br Cl Br Cl giro de 180° H H F F B⬘ B c) Compare A y B⬘. Los dos no corresponden. A y B⬘ no pueden superponerse entre sí. Por consiguiente, el bromoclorofluorometano es una molécula quiral. Las dos formas de imagen especular son enantiómeros entre sí. Br Cl Cl Br H H F F A B⬘ Cl F Cl F H FIGURA 7.2 Las formas de imagen especular del clorodifluorometano son superponibles entre sí. El clorodifluorometano es aquiral. F F H www.FreeLibros.com 290 Estereoquímica CAPÍTULO SIETE 7.2 EL CENTRO DE QUIRALIDAD Como se acaba de ver, las moléculas del tipo general x w C y z Las recomendaciones de la IUPAC de 1996 para términos estereoquímicos pueden verse en son quirales cuando w, x, y y z son diferentes. En 1996, la IUPAC recomendó que un átomo de carbono tetraédrico que lleva cuatro átomos o grupos diferentes fuera llamado centro de quiralidad, término que aquí se usará. Varios términos anteriores, incluyendo centro asimétrico, carbono asimétrico, centro quiral, centro estereogénico y estereocentro, aún se usan en forma amplia. Notar la presencia de un centro de quiralidad (pero no más de uno) es una forma simple y rápida de determinar si una molécula es quiral. Por ejemplo, C-2 es un centro de quiralidad en el 2-butanol; está unido a H, OH, CH3 y CH3CH2 como sus cuatro grupos diferentes. De forma contrastante, ninguno de los átomos de carbono tiene cuatro grupos diferentes en el alcohol 2-propanol, que es aquiral. H H3C C H CH2CH3 H3C OH C CH3 OH 2-Butanol Quiral: cuatro grupos diferentes en C-2 2-Propanol Aquiral: dos de los grupos en C-2 son iguales PROBLEMA 7.1 Examine los siguientes compuestos en busca de centros de quiralidad: a) 2-Bromopentano c) 1-Bromo-2-metilbutano b) 3-Bromopentano d) 2-Bromo-2-metilbutano SOLUCIÓN MUESTRA Un carbono con cuatro grupos diferentes unidos a él es un centro de quiralidad. a) En el 2-bromopentano, C-2 satisface este requisito. b) Ninguno de los carbonos en el 3-bromopentano tiene cuatro sustituyentes diferentes, por tanto, ninguno de sus átomos es un centro de quiralidad. H H H3C C CH2CH2CH3 CH3CH2 C CH2CH3 Br Br 2-Bromopentano 3-Bromopentano Las moléculas con centros de quiralidad son muy comunes, tanto como sustancias de origen natural como en los productos de síntesis química. (Los carbonos que son parte de un enlace doble o un enlace triple no pueden ser centros de quiralidad.) CH3 CH3CH2CH2 C CH3 CH2CH2CH2CH3 (CH3)2C CH2CH3 4-Etil-4-metiloctano (un alcano quiral) www.FreeLibros.com CHCH2CH2 C CH OH Linalool (un aceite de olor agradable obtenido de las flores de naranjo) CH2 El centro de quiralidad 7.2 Un átomo de carbono en un anillo puede ser un centro de quiralidad si tiene dos grupos diferentes, y si la ruta trazada alrededor del anillo, a partir de ese carbono, en una dirección es diferente de la trazada en la otra. El átomo de carbono que tiene el grupo metilo en el 1,2-epoxipropano, por ejemplo, es un centro de quiralidad. La secuencia de grupos es OOCH2 conforme se procede en dirección de las manecillas del reloj alrededor del anillo a partir de ese átomo, pero es H2COO en dirección contraria a la de las manecillas del reloj. Del mismo modo, C-4 es un centro de quiralidad en el limoneno. CH3 1 6 H2C CHCH3 2 3 5 O H 4 C CH2 CH3 1,2-Epoxipropano (producto de la epoxidación del propeno) Limoneno (un constituyente del aceite del limón) PROBLEMA 7.2 Identifique los centros de quiralidad, si hay alguno, en a) 2-Ciclopentenol y 3-ciclopentenol b) 1,1,2-Trimetilciclobutano y 1,1,3-trimetilciclobutano SOLUCIÓN MUESTRA a) El carbono que tiene el hidroxilo en el 2-ciclopentenol es un centro de quiralidad. No hay centro de quiralidad en el 3-ciclopentenol debido a que la secuencia de átomos 1 n 2 n 3 n 4 n 5 es equivalente sin importar si se procede en el sentido de las manecillas del reloj o en sentido contrario a ellas. 4 43 3 5 34 52 2 1 25 1 H OH H OH 2-Ciclopentenol 3-Ciclopentenol (no tiene centro de quiralidad) Incluso los isótopos califican como sustituyentes diferentes en un centro de quiralidad. La estereoquímica de la oxidación biológica de un derivado del etano, que es quiral debido a los átomos de deuterio (D 2H) y tritio (T 3H) en el carbono, se ha estudiado y se ha demostrado que procede como sigue: DT C H CH3 oxidación biológica DT C CH3 HO La relación estereoquímica entre el reactivo y el producto, revelada por el marcado isotópico, muestra que el oxígeno se une al carbono en el mismo lado en que se pierde el H. Como se verá en éste y en los capítulos siguientes, determinar los aspectos tridimensionales de una transformación química o bioquímica puede ser una herramienta sutil, pero poderosa, para comprender mejor la forma en que ocurren estas reacciones. Un punto final muy importante: Todo lo que se ha dicho en esta sección es concerniente a moléculas que tienen sólo un centro de quiralidad; las moléculas con más de un centro de quiralidad pueden ser quirales o no. Las moléculas que tienen más de un centro de quiralidad se expondrán en las secciones 7.10 a 7.13. www.FreeLibros.com 291 292 CAPÍTULO SIETE Estereoquímica 7.3 SIMETRÍA EN ESTRUCTURAS AQUIRALES En ocasiones, ciertas características estructurales pueden ayudar a determinar por inspección si una molécula es quiral o aquiral. Por ejemplo, una molécula que tiene un plano de simetría o un centro de simetría es superponible en su imagen especular y es aquiral. Un plano de simetría diseca una molécula de modo que una mitad de la molécula es la imagen especular de la otra mitad. La molécula aquiral clorodifluorometano, por ejemplo, tiene un plano de simetría, como se muestra en la figura 7.3. PROBLEMA 7.3 Localice cualquier plano de simetría en cada uno de los siguientes compuestos. ¿Cuáles de los compuestos son quirales? ¿Cuáles son aquirales? a) (E)-1,2-Dicloroeteno b) (Z)-1,2-Dicloroeteno c) cis-1,2-Diclorociclopropano d) trans-1,2-Diclorociclopropano SOLUCIÓN MUESTRA a) (E)-1,2-Dicloroeteno es plano. El plano molecular es un plano de simetría. Identificar un plano de simetría indica que la molécula es aquiral. Entre los compuestos del problema 7.3, sólo el (E)-1,2-dicloroeteno tiene un centro de simetría. Un punto en el centro de una molécula es un centro de simetría si cualquier línea trazada a partir de él hasta algún elemento de la estructura encuentra un elemento idéntico cuando se extiende una distancia igual en la dirección opuesta. El (E)-1,2-dicloroeteno, por ejemplo, tiene un centro de simetría además del plano de simetría descrito en el problema 7.3. Ambos carbonos son equidistantes del centro de la molécula y se encuentran en la línea (línea punteada horizontal izquierda) que pasa por el centro. Del mismo modo, ambos hidrógenos tienen una distancia igual hacia el centro y se encuentran en la línea punteada diagonal (centro), y ambos cloros tienen una distancia igual y se encuentran en la línea punteada diagonal (derecha). H Cl H * Cl Cl H * H Cl * Cl H Cl H Los planos de simetría son más fáciles de identificar y más comunes que los centros de simetría. Debido a que cualquiera es suficiente para hacer aquiral una molécula, tiene sentido buscar primero un plano de simetría. Una molécula que carece de plano o centro de simetría es probable que sea quiral, pero deberá aplicarse la prueba de la superponibilidad para asegurarse de que así sea. FIGURA 7.3 Un plano de simetría definido por los átomos H—C—Cl divide al clorodifluorometano en dos mitades que son imágenes especulares. F Cl H F www.FreeLibros.com Actividad óptica 7.4 293 7.4 ACTIVIDAD ÓPTICA Los hechos experimentales que llevaron a van't Hoff y Le Bel a proponer que las moléculas que tienen la misma constitución podían diferir en el arreglo de sus átomos en el espacio, conciernen a la propiedad física de la actividad óptica. La actividad óptica es la capacidad de una sustancia quiral para rotar el plano de la luz polarizada, y se mide usando un instrumento llamado polarímetro (figura 7.4). La luz usada para medir la actividad óptica tiene dos propiedades: consta de una sola longitud de onda y está polarizada en un plano. La longitud de onda usada con más frecuencia es 589 nm (llamada línea D), la cual corresponde a la luz amarilla producida por una lámpara de sodio. A excepción de emitir luz de una sola longitud de onda, una lámpara de sodio es como cualquier otra, en la que su luz no está polarizada, lo que significa que el plano de su vector de campo eléctrico puede tener cualquier orientación a lo largo de la línea de su trayectoria. Un rayo de luz no polarizada es transformado en luz polarizada en un plano, pasándolo a través de un filtro polarizador que elimina todas las ondas, excepto aquellas que tienen su vector de campo eléctrico en el mismo plano. Esta luz polarizada en un plano pasa ahora a través del tubo de muestra que contiene la sustancia que se va a examinar, ya sea en fase líquida o como una solución en un disolvente adecuado (por lo general, agua, etanol o cloroformo). La muestra es "ópticamente activa" si rota el plano de la luz polarizada. La dirección y la magnitud de la rotación se miden usando un segundo filtro polarizador (el "analizador"), y la rotación observada se cita como ␣. Para ser ópticamente activa, la muestra debe contener una sustancia quiral y un enantiómero debe estar presente en exceso en relación con el otro. Se dice que una sustancia que no rota el plano de la luz polarizada es ópticamente inactiva. Todas las sustancias aquirales son ópticamente inactivas. ¿Qué causa la rotación óptica? El plano de polarización de una onda luminosa experimenta una rotación diminuta cuando encuentra una molécula quiral. Las formas enantioméricas de una molécula quiral causan una rotación del plano de polarización en cantidades exactamente iguales pero en direcciones opuestas. Por consiguiente, una solución que contiene cantidades iguales de un par de enantiómeros no exhibe rotación neta, debido a que todos los incrementos diminutos de la rotación en el sentido de las manecillas del reloj producida por moléculas de una "lateralidad" son cancelados por un número igual de incrementos de rotación en sentido contrario producidos por moléculas de la lateralidad opuesta. Las mezclas que contienen cantidades iguales de enantiómeros se llaman mezclas racémicas. Éstas son ópticamente inactivas. A la inversa, cuando un enantiómero está presente en exceso, se observa una rotación neta del plano de polarización. En el límite, donde todas las Fuente de luz Filtro polarizador Tubo de muestra con una solución de una sustancia ópticamente activa Ángulo de rotación α La luz no polarizada vibra en todos los planos Analizador 0° ⩽90° La luz polarizada vibra en un solo plano Luz polarizada rotada ⩾90° 180° FIGURA 7.4 La lámpara de sodio emite luz que vibra en todos los planos. Cuando la luz pasa a través del primer filtro polarizador, sólo emerge un plano de vibración. El rayo polarizado en un plano entra en el compartimiento de la muestra, el cual contiene una solución enriquecida con uno de los enantiómeros de una sustancia quiral. El plano rota a medida que pasa a través de la solución. Un segundo filtro polarizador (llamado analizador) está unido a un anillo movible, calibrado en grados, que se usa para medir el ángulo de rotación ␣. (Adaptado de M. Silberberg, Chemistry, 3a. ed., McGraw-Hill Higher Education, Nueva York, 2003, p. 618.) www.FreeLibros.com El fenómeno de actividad óptica fue descubierto por el físico francés Jean-Baptiste Biot en 1815. 294 CAPÍTULO SIETE Estereoquímica moléculas son de la misma lateralidad, se dice que la sustancia es ópticamente pura. La pureza óptica, o porcentaje de exceso enantiomérico, se define como: Pureza óptica = porcentaje de exceso enantiomérico = porcentaje de un enantiómero ⩾ porcentaje del otro enantiómero Por tanto, un material que tiene 50% de pureza óptica contiene 75% de un enantiómero y 25% del otro. La rotación del plano de la luz polarizada en el sentido de las manecillas del reloj es tomada como positiva (+), y la rotación en sentido contrario es tomada como negativa (–). Los términos que se usaban antes para las rotaciones positiva y negativa eran dextrógiro y levógiro, de los prefijos latinos dextro- ("a la derecha") y levo- ("a la izquierda"), respectivamente. En otro tiempo se usaron los símbolos d y l para distinguir entre las formas enantioméricas de una sustancia. Por tanto, el enantiómero dextrógiro del 2-butanol se llamaba d-2-butanol y la forma levógira, l-2-butanol; una mezcla racémica de los dos se conocía como dl-2-butanol. La costumbre actual favorece el uso de signos algebraicos, como en (+)-2-butanol, (–)-2-butanol y (±)-2-butanol, respectivamente. La rotación ␣ observada de una sustancia ópticamente pura depende de cuántas moléculas encuentre el rayo de luz. Un tubo de un polarímetro lleno, del doble de largo de otro, produce el doble de la rotación observada, al igual que lo hace una solución doblemente concentrada. Para relacionar los efectos de la longitud y la concentración, los químicos han definido el término rotación específica, dándole el símbolo [␣]. La rotación específica se calcula a partir de la rotación observada de acuerdo con la expresión Si la concentración se expresa en gramos por mililitro de solución en lugar de gramos por 100 mL, una expresión equivalente es ␣ [␣] = --- cl 100␣ [␣] = --- cl donde c es la concentración de la muestra en gramos por 100 mL de solución y l es la longitud del tubo del polarímetro en decímetros. (Un decímetro es igual a 10 cm.) La rotación específica es una propiedad física de una sustancia, igual que el punto de fusión, el punto de ebullición, la densidad y la solubilidad. Por ejemplo, el ácido láctico obtenido de la leche es, exclusivamente, un solo enantiómero. Se cita su rotación específica en la forma [␣]25 D = +3.8°. La temperatura en grados Celsius y la longitud de onda de la luz en la que se hace la medición se indican como superíndice y subíndice, respectivamente. PROBLEMA 7.4 El colesterol, cuando se aísla de fuentes naturales, se obtiene como un solo enantiómero. La rotación ␣ observada de una muestra de 0.3 g de colesterol en una solución de 15 ml de cloroformo contenida en un tubo de polarímetro de 10 cm es ⩾0.78°. Calcule la rotación específica del colesterol. PROBLEMA 7.5 Se preparó una muestra de colesterol sintético que consta por completo de (+)-colesterol. Este (+)-colesterol sintético fue mezclado con algo de (–)-colesterol natural. La mezcla mostró una rotación específica [␣]20 D de –13°. ¿Qué fracción de la mezcla era (+)-colesterol? (Nota: Debe usar la solución al problema 7.4 para la rotación específica del (–)-colesterol.) Para distinguir entre enantiómeros es conveniente poner como prefijo el signo de rotación al nombre de la sustancia. Por ejemplo, se hace referencia a uno de los enantiómeros del 2-butanol como (+)-2-butanol y al otro como (⩾)-2-butanol. El (+)-2-butanol ópticamente puro tiene una rotación específica [␣]27 D de +13.5°; el (⩾)-2-butanol ópticamente puro tiene una rotación específica [␣]27 de ⩾13.5°, exactamente opuesta. D www.FreeLibros.com Configuración absoluta y relativa 7.5 295 7.5 CONFIGURACIÓN ABSOLUTA Y RELATIVA El arreglo espacial tridimensional exacto de los sustituyentes en un centro de quiralidad es su configuración absoluta. Ni el signo ni la magnitud de la rotación por sí solos pueden indicar la configuración absoluta de una sustancia. Por tanto, una de las siguientes estructuras es (+)-2-butanol y la otra es (–)-2-butanol, pero sin información adicional no se pueden distinguir una de otra. CH3CH2 En diversos lugares de este capítulo se utilizarán recuadros para llamar la atención sobre estructuras que son enantiómeros. CH2CH3 C OH HO C H3C CH3 Aunque no se conocía ninguna configuración absoluta para sustancia alguna hasta mediados del siglo XX, los químicos orgánicos habían determinado en forma experimental las configuraciones de miles de compuestos relacionados entre sí (sus configuraciones relativas) mediante interconversiones químicas. Para ilustrar, considere el (+)-3-buten-2-ol. La hidrogenación de este compuesto produce (+)-2-butanol. CH3CHCH CH2 ⩽ H2 Pd CH3CHCH2CH3 OH OH 3-Buten-2-ol [␣]D27 ⩽33.2° Hidrógeno 2-Butanol [␣]D27 ⩽13.5° Debido a que la hidrogenación del enlace doble no implica ninguno de los enlaces del centro de quiralidad, el arreglo espacial de los sustituyentes en el (+)-3-buten-2-ol debe ser igual que el de los sustituyentes en el (+)-2-butanol. El hecho de que estos dos compuestos tengan el mismo signo de rotación cuando tienen la misma configuración relativa se establece por el experimento de hidrogenación; no podía haberse predicho antes del experimento. Los compuestos que tienen la misma configuración relativa con frecuencia tienen rotaciones ópticas de signo opuesto. Por ejemplo, el tratamiento del (–)-2-metil-1-butanol con bromuro de hidrógeno lo convierte en (+)-1-bromo-2-metilbutano. CH3CH2CHCH2OH ⩽ HBr CH3CH2CHCH2Br CH3 ⩽ H2O CH3 2-Metil-1-butanol [␣]D25 ⩾5.8° Bromuro de hidrógeno 1-Bromo-2-metilbutano [␣]D25 ⩽4.0° Agua Esta reacción no implica ninguno de los enlaces del centro de quiralidad, por tanto, el alcohol inicial (–) y el bromuro producto (+) tienen la misma configuración relativa. Se desarrolló una base de datos detallada conectando signos de rotación y configuraciones relativas que incluía los compuestos más importantes de la química orgánica y biológica. Cuando en 1951 se determinó la configuración absoluta de una sal del ácido (+)-tartárico, también se revelaron las configuraciones absolutas de todos los compuestos cuyas configuraciones se habían relacionado con el ácido (+)-tartárico. Por tanto, regresando al par de enantiómeros del 2-butanol con que inició esta sección, ahora se sabe que sus configuraciones absolutas son como se muestra. CH3CH2 H C OH H3C (+)-2-Butanol HO H CH CH 2 3 C CH3 (⩾)-2-Butanol www.FreeLibros.com 296 Estereoquímica CAPÍTULO SIETE PROBLEMA 7.6 ¿El modelo molecular mostrado representa al (+)-2-butanol o al (–)-2-butanol? 7.6 EL SISTEMA DE NOTACIÓN R-S DE CAHN-INGOLD-PRELOG El ejemplar de enero de 1994 del Journal of Chemical Education contiene un artículo que describe cómo usar las manos para asignar las configuraciones R y S. Del mismo modo en que es útil tener un sistema de nomenclatura con el que se pueda especificar la constitución de una molécula con palabras en lugar de hacerlo con dibujos, así también es útil tener un sistema que permita describir la estereoquímica. Esto ya se ha visto cuando se distinguió entre los estereoisómeros E y Z de los alquenos. En el sistema E-Z, los sustituyentes se clasifican por número atómico de acuerdo con un conjunto de reglas ideado por R. S. Cahn, sir Christopher Ingold y Vladimir Prelog (sección 5.4). En realidad, Cahn, Ingold y Prelog desarrollaron primero su sistema de clasificación para abordar el problema de la configuración absoluta en un centro de quiralidad, y esta es la aplicación principal del sistema. En la tabla 7.1 se muestra cómo se usa el sistema de Cahn-IngoldPrelog, llamado reglas de secuencias, para especificar la configuración absoluta en el centro de quiralidad en el (+)-2-butanol. Como se muestra en la tabla 7.1, el (+)-2-butanol tiene la configuración S. Su imagen especular es (–)-2-butanol, que tiene la configuración R. CH3CH2 H C OH y HO H3C H CH CH 2 3 C CH3 (S)-2-Butanol (R)-2-Butanol Con frecuencia, la configuración R o S y el signo de rotación se incorporan en el nombre del compuesto, como en (R)-(–)-2-butanol y (S)-(+)-2-butanol. PROBLEMA 7.7 Asigne la configuración absoluta, R o S, a cada uno de los siguientes compuestos: H3C H C a) H CH2OH C c) CH3CH2 (+)-2-Metil-1-butanol H3C CH3CH2 H3C H C CH2F CH3CH2 (⩽)-1-Fluoro-2-metilbutano CH2Br (⩽)-1-Bromo-2-metilbutano H C b) CH3 d) CH CH2 HO (+)-3-Buten-2-ol www.FreeLibros.com 7.6 El sistema de notación R-S de Cahn-Ingold-Prelog 297 SOLUCIÓN MUESTRA a) El sustituyente de mayor prioridad en el centro de quiralidad del 2-metil-1-butanol es CH2OH; el de menor prioridad es H. De los dos restantes, el etilo supera al metilo. Orden de prioridad: CH2OH ¬ CH3CH2 ¬ CH3 ¬ H El grupo de menor prioridad (hidrógeno) se aleja de usted en el dibujo. Los tres grupos de mayor prioridad siguen el sentido de las manecillas del reloj al analizar la secuencia CH2OH n CH3CH2 n CH3. H3C CH2OH CH3CH2 Este compuesto tiene, por consiguiente, la configuración R. Esto es (R)-(+)-2-metil-1-butanol. TABLA 7.1 Configuración absoluta de acuerdo con el sistema de notación de Cahn-Ingold-Prelog Número de paso Ejemplo Dado que la configuración absoluta del (+)-2-butanol es CH3CH2 H C OH H3C (+)-2-Butanol 1. Se identifican los sustituyentes en el centro de quiralidad y se clasifican en orden de prioridad decreciente de acuerdo con el sistema descrito en la sección 5.4. La prioridad está determinada por el número atómico, trabajando hacia afuera desde el punto de unión en el centro de quiralidad. 2. Se orienta la molécula de modo que el átomo o grupo de menor prioridad apunte alejándose de usted. 3. Se dibujan los tres sustituyentes de mayor prioridad como aparecen cuando la molécula está orientada de modo que el grupo de menor prioridad apunte alejándose de usted. 4. Si el orden de prioridad decreciente de los tres sustituyentes de mayor prioridad sigue el sentido de las manecillas del reloj, la configuración absoluta es R (del latín rectus, "derecho"). Si el orden de prioridad decreciente sigue el sentido contrario a las manecillas del reloj, la configuración absoluta es S (del latín sinister, "izquierdo"). En orden de prioridad decreciente, los cuatro sustituyentes unidos al centro de quiralidad del 2-butanol son HO ¬ CH3CH2 ¬ CH3 (mayor) ¬ H (menor) Como se representa en el dibujo de cuñas y líneas en la parte superior de esta tabla, la molécula ya está orientada de manera apropiada. El hidrógeno es el átomo con menor prioridad unido al centro de quiralidad y apunta alejándose de usted. OH CH3CH2 CH3 El orden de prioridad decreciente sigue el sentido contrario a las manecillas del reloj. La configuración en el centro de quiralidad es S. CH3CH2 OH (mayor prioridad) (segundo en prioridad) CH3 (tercero en prioridad) www.FreeLibros.com 298 Estereoquímica CAPÍTULO SIETE Los compuestos en que un centro de quiralidad es parte de un anillo se manejan de una manera análoga. Para determinar, por ejemplo, si la configuración del (+)-4-metilciclohexeno es R o S, se tratan los grupos a la izquierda y a la derecha alrededor del anillo como si fueran grupos independientes. H3C H3C H se trata como Menor prioridad H H H H2C CH2 H2C C C C Mayor prioridad H C (⩽)-4-Metilciclohexeno Con el grupo de menor prioridad (hidrógeno) que apunta alejándose de usted, se observa que el orden decreciente de prioridad según la regla de secuencia sigue el sentido de las manecillas del reloj. La configuración absoluta es R. PROBLEMA 7.8 Dibuje representaciones tridimensionales o construya modelos moleculares de a) El enantiómero R de b) El enantiómero S de H3C Br H 3C F H F O SOLUCIÓN MUESTRA a) El centro de quiralidad es el que tiene el bromo. En orden de prioridad decreciente, los sustituyentes unidos al centro de quiralidad son O Br ¬ C ¬ CH2C ¬ CH3 Cuando el sustituyente de menor prioridad (el grupo metilo) se aleja de usted en el dibujo, el orden de prioridad decreciente de los grupos restantes debe aparecer en el sentido de las manecillas del reloj en el enantiómero R. Br Br H2C C O CH3 O lo cual conduce a la estructura (R)-2-Bromo-2-metilciclohexanona El sistema de Cahn-Ingold-Prelog es el método estándar de notación de la estereoquímica. Reemplazó un sistema más antiguo basado en analogías con compuestos de referencia especificados que usaban los prefijos D y L. En tanto la sustancia en cuestión sea estructuralmente similar a la de referencia, el sistema D,L es adecuado. Sin embargo, es ambiguo cuando se aplica a estructuras que son muy diferentes de las de referencia; y como un método general para especificar la configuración, el sistema D,L es obsoleto en gran medida. No obstante, cuando se limita a carbohidratos y aminoácidos, la notación D,L está consolidada con firmeza y funciona muy bien. Se usará en los capítulos 25 a 28, hasta entonces no será necesaria. 7.7 PROYECCIONES DE FISCHER La estereoquímica trata del arreglo tridimensional de los átomos de una molécula, y se ha intentado mostrar la estereoquímica con dibujos de cuñas y líneas y modelos generados por computadora. www.FreeLibros.com 7.7 Proyecciones de Fischer H C Br H Br Cl Cl F 299 FIGURA 7.5 Modelos de esferas y barras (izquierda), dibujos de cuñas y líneas (centro) y proyecciones de Fischer (derecha) de los enantiómeros R y S del bromoclorofluorometano. F (R)-Bromoclorofluorometano H H C Cl Br Cl Br F F (S)-Bromoclorofluorometano Es posible, sin embargo, transmitir información estereoquímica en una forma abreviada usando un método ideado por el químico alemán Emil Fischer. Se volverá al bromoclorofluorometano como un ejemplo simple de una molécula quiral. En la figura 7.5 se muestran los dos enantiómeros del BrClFCH con modelos de esferas y barras, con dibujos de cuñas y líneas y con proyecciones de Fischer. Las proyecciones de Fischer siempre se generan de la misma manera: la molécula es orientada de modo que los enlaces verticales del centro de quiralidad están dirigidos alejándose de usted, y los enlaces horizontales apuntan hacia usted. La proyección de los enlaces en la página se dibuja como una cruz. El centro de quiralidad se encuentra en el centro de ella, pero no se muestra de manera explícita. Se acostumbra orientar la molécula de modo que la cadena de carbonos quede vertical con el carbono de número inferior en la parte superior, como se muestra para la proyección de Fischer del (R)-2-butanol. CH3 CH3 La proyección de Fischer HO corresponde a H HO CH2CH3 C H CH2CH3 (R)-2-Butanol Para verificar que la proyección de Fischer tiene la configuración R en su centro de quiralidad, rote la representación tridimensional de modo que el átomo de menor prioridad (H) apunte lejos de usted. Debe tener cuidado de mantener las relaciones estereoquímicas apropiadas durante la operación. CH3 HO CH3 rotación de 180° en torno al eje vertical H C H CH2CH3 C OH CH2CH3 Con el H apuntando lejos de usted, puede verse que el orden de prioridad decreciente OH ¬ CH2CH3 ¬ CH3 sigue el sentido de las manecillas del reloj, verificando que la configuración es R. CH3 H C H3C OH OH CH2CH3 CH2CH3 www.FreeLibros.com Fischer fue el principal químico orgánico de finales del siglo XIX. Ganó el premio Nobel de Química de 1902 por su trabajo pionero en la química de los carbohidratos y las proteínas. 300 CAPÍTULO SIETE Estereoquímica PROBLEMA 7.9 ¿Cuál es la configuración absoluta (R o S) del compuesto representado por la proyección de Fischer que se muestra aquí? CH2OH H OH CH2CH3 Al trabajar con proyecciones de Fischer puede notarse que algunos cambios estructurales de rutina conducen a resultados predecibles, resultados que pueden reducir el número de manipulaciones necesarias para resolver problemas de estereoquímica. En lugar de listar estos atajos, el problema 7.10 lo invita a descubrir por usted mismo algunos de ellos. PROBLEMA 7.10 CH3 HO H CH2CH3 Usando la proyección de Fischer del (R)-2-butanol mostrada al margen, explique cómo afecta cada uno de los siguientes cambios a la configuración del centro de quiralidad. a) Intercambiar las posiciones de H y OH. b) Intercambiar las posiciones de CH3 y CH2CH3. c) Intercambiar las posiciones de tres grupos. d) Intercambiar H con OH, y CH3 con CH2CH3. e) Rotar la proyección de Fischer 180° en torno a un eje perpendicular a la página. SOLUCIÓN MUESTRA a) Intercambiar las posiciones de H y OH en la proyección de Fischer del (R)-2-butanol lo convierte en la proyección de Fischer de la imagen especular. La configuración del centro de quiralidad cambia de R a S. CH3 HO H intercambio de posiciones de H y OH CH3 H CH2CH3 (R)-2-butanol OH CH2CH3 (S)-2-butanol Intercambiar las posiciones de dos grupos en una proyección de Fischer invierte la configuración del centro de quiralidad. Se mencionó en la sección 7.6 que el sistema de notación estereoquímica D,L, aunque anticuado para la mayoría de los propósitos, aún se usa en forma amplia para carbohidratos y aminoácidos. Del mismo modo, las proyecciones de Fischer encuentran su aplicación principal en estas mismas dos familias de compuestos. 7.8 PROPIEDADES DE LOS ENANTIÓMEROS Las propiedades físicas usuales como la densidad, el punto de fusión y el punto de ebullición son idénticas para ambos enantiómeros de un compuesto quiral. Sin embargo, los enantiómeros pueden tener diferencias notables en las propiedades que dependen del arreglo de los átomos en el espacio. Observe, por ejemplo, las formas enantioméricas de la carvona. La (R)-(–)-carvona es el componente principal del aceite de menta verde. Su enantiómero, (S)-(+)-carvona, es el componente principal del aceite de las semillas de alcaravea. Los dos enantiómeros no huelen igual; cada uno tiene su olor característico. www.FreeLibros.com 7.8 CH3 Propiedades de los enantiómeros CH3 O O C C H3C H3C CH2 (R)-(⩾)-Carvona (del aceite de menta verde) CH2 (S)-(⩽)-Carvona (del aceite de semilla de alcaravea) La diferencia en olor entre (R)- y (S)-carvona resulta de su comportamiento diferente hacia sitios receptores en la nariz. Se cree que las moléculas volátiles sólo ocupan aquellos receptores de olor que tienen la forma apropiada para acomodarlas. Debido a que los sitios receptores son quirales en sí mismos, un enantiómero puede caber en una clase de receptor mientras el otro enantiómero tiene lugar en una clase diferente. Se puede hacer una analogía con manos y guantes. La mano izquierda y la mano derecha son enantiómeros. Puede poner la mano izquierda en un guante izquierdo pero no en uno derecho. El receptor (el guante) puede acomodar a un enantiómero de un objeto quiral (la mano) pero no al otro. El término reconocimiento quiral se refiere a un proceso en el que algún receptor o reactivo quiral interacciona de manera selectiva con uno de los enantiómeros de una molécula quiral. Niveles muy altos de reconocimiento quiral son comunes en procesos biológicos. La (–)-nicotina, por ejemplo, es mucho más tóxica que la (+)-nicotina, y la (+)-adrenalina es más activa que la (–)-adrenalina como vasoconstrictor. La (–)-tiroxina, un aminoácido de la glándula tiroides que acelera el metabolismo, es uno de los fármacos de prescripción más usados; alrededor de 10 millones de personas en Estados Unidos toman diario (–)-tiroxina. Su enantiómero, (+)-tiroxina, no tiene ninguno de los efectos reguladores del metabolismo, pero antes se les administraba a los pacientes con problemas cardiacos para disminuir sus niveles de colesterol. HOCHCH2NHCH3 N N I HO HO CH2CHCO2⩾ O I Adrenalina Un artículo titulado "When Drug Molecules Look in the Mirror", en el ejemplar de junio de 1996 del Journal of Chemical Education (pp. 481-484) describe numerosos ejemplos de fármacos comunes en los que los dos enantiómeros tienen propiedades biológicas diferentes. I OH CH3 Nicotina 301 I NH3 ⩽ Tiroxina (¿Puede encontrar el centro de quiralidad en cada uno de estos compuestos?) Fármacos quirales U na estimación reciente coloca el número de fármacos comercializados en todo el mundo, que requieren receta médica y que no la requieren, en alrededor de 2 000. Aproximadamente un tercio de éstos son sustancias naturales o preparadas por modificación química de productos naturales. La mayoría de los fármacos derivados de fuentes naturales son quirales y casi siempre se obtienen como un enantiómero puro en lugar de como una mezcla racémica. No es así con las más de 500 sustancias quirales representadas entre los más de 1 300 fármacos, que son los productos de la química orgánica sintética. Hasta hace poco, tales sustancias, con pocas excepciones, eran preparadas, vendidas y administradas como mezclas racémicas aun cuando la actividad terapéutica deseada residía sólo en uno de los enantiómeros. Motivada por diversos factores que van desde la seguridad y eficacia a la metodología sintética y la economía, esta práctica está experimentando un cambio rápido conforme se dispone, cada vez, de más fármacos sintéticos quirales en forma enantioméricamente pura. www.FreeLibros.com (continúa) 302 CAPÍTULO SIETE Estereoquímica www.FreeLibros.com 7.9 Reacciones que crean un centro de quiralidad 303 7.9 REACCIONES QUE CREAN UN CENTRO DE QUIRALIDAD Muchas de las reacciones que ya se han encontrado pueden producir un producto quiral a partir de una materia prima aquiral. La epoxidación del propeno, por ejemplo, crea un centro de quiralidad por la adición de oxígeno al enlace doble. O H2C CHCH3 CH3COOH H2C CHCH3 O Propeno (aquiral) 1,2-Epoxipropano (quiral) En ésta, como en otras reacciones en las que los reactivos aquirales producen productos quirales, el producto se forma como una mezcla racémica y es ópticamente inactivo. Se recordará que para que una sustancia sea ópticamente activa no sólo debe ser quiral sino que, además, un enantiómero debe estar presente en exceso con respecto al otro. Un principio general establece que no pueden formarse productos ópticamente activos cuando sustratos ópticamente inactivos reaccionan con reactivos ópticamente inactivos. Este principio se cumple sin tomar en cuenta si la adición es syn o anti, concertada o por pasos. Sin importar cuántos pasos estén implicados en una reacción, si los reactivos son aquirales, la formación de un enantiómero es igual de probable que la del otro, y resulta una mezcla racémica. En la figura 7.6 se muestra por qué se forman cantidades iguales de (R)- y (S)-1,2-epoxipropano en la epoxidación del propeno. No hay diferencia entre la cara superior del enlace doble y la cara inferior. El ácido peroxiacético puede transferir oxígeno a cualquier cara con igual facilidad, las velocidades de formación de los enantiómeros R y S del producto son iguales, y el producto es racémico. En este ejemplo, la adición al enlace doble de un alqueno convirtió una molécula aquiral en una molécula quiral. El término general para una característica estructural, cuya alteración FIGURA 7.6 La epoxidación del propeno produce cantidades iguales de (R)- y (S)-1,2-epoxipropano. La reacción: O O O B B CH3CHœCH2 ⩽ CH3COOH ±£ CH3CHOCH2 ⩽ CH3COH La estereoquímica: 50% 50% www.FreeLibros.com (R) (S) 304 pro- en proquiral significa "antes" o "en anticipación a", más o menos de la misma forma que en "proactivo". CAPÍTULO SIETE Estereoquímica introduce un centro de quiralidad en una molécula, es proquiral. Se introduce un centro de quiralidad cuando el enlace doble del propeno reacciona con un peroxiácido. El enlace doble es una unidad estructural proquiral, y se hace referencia a las caras superior e inferior del enlace doble como caras proquirales. Debido a que el ataque en una cara proquiral forma el enantiómero del compuesto formado por el ataque en la otra cara, la relación entre las dos caras se clasifica como enantiotópica. En un segundo ejemplo, la adición de bromuro de hidrógeno convierte el 2-buteno, que es aquiral, en 2-bromobutano, que es quiral. Pero, como antes, el producto es racémico porque ambos enantiómeros se forman a velocidades iguales. Esto sucede sin importar si el alqueno inicial es cis- o trans-2-buteno, o si el mecanismo es adición electrófila o adición del HBr por radicales libres. CH3CH CHCH3 ⩽ CH3CHCH2CH3 HBr Br cis- o trans-2-Buteno Bromuro de hidrógeno (aquiral) (aquiral) 2-Bromobutano (quiral, pero racémico) Todo lo que suceda en una cara enantiotópica del enlace doble de cis- o trans-2-buteno sucede a la misma velocidad en la otra, lo que resulta en una mezcla 1:1 de (R)- y (S)-2-bromobutano. PROBLEMA 7.12 Dos alcanos estereoisoméricos se forman en la hidrogenación catalítica del (E)-3-metil-2-hexeno. ¿Cuáles son, y cuáles son las cantidades relativas de cada uno? La adición a enlaces dobles no es la única clase de reacción que convierte una molécula aquiral en una quiral. Otras posibilidades incluyen reacciones de sustitución como la formación de 2-clorobutano por cloración del butano por radicales libres. Aquí, de nuevo, el producto es quiral, pero racémico. También se forma 1-clorobutano en esta reacción. CH3CH2CH2CH3 ⩽ calor Cl2 CH3CHCH2CH3 ⩽ HCl Cl Butano Cloro 2-clorobutano (aquiral) (aquiral) (quiral, pero racémico) Cloruro de hidrógeno Se puede ver esta reacción como el reemplazo de uno u otro de los dos hidrógenos del metileno en C-2 del butano. Estos hidrógenos son átomos proquirales y, como lo indican los hidrógenos en la proyección de Newman, ocupan ambientes de imagen especular. CH3 H H H H CH3 Reemplazar uno de ellos por algún átomo o grupo diferente forma el enantiómero de la estructura obtenida por reemplazar al otro; por consiguiente, los hidrógenos del metileno en C-2 del butano son enantiotópicos. Lo mismo sucede para los hidrógenos en C-3. www.FreeLibros.com Reacciones que crean un centro de quiralidad 7.9 PROBLEMA 7.13 El ácido cítrico tiene tres grupos CO2H. ¿Cuáles de ellos, si es que alguno lo es, son enantiotópicos? OH HO2CCH2CCH2CO2H CO2H Ácido cítrico Cuando un reactivo es quiral, pero ópticamente inactivo debido a que es racémico, los productos derivados de sus reacciones con reactivos ópticamente inactivos serán ópticamente inactivos. Por ejemplo, el 2-butanol es quiral y puede convertirse con bromuro de hidrógeno en 2-bromobutano, el cual también es quiral. Si se usa 2-butanol racémico, cada enantiómero reaccionará a la misma velocidad con el reactivo aquiral. Todo lo que le suceda al (R)-(–)-2-butanol se refleja en una reacción correspondiente del (S)-(+)-2-butanol y resulta un producto racémico, ópticamente inactivo. ()-CH3CHCH2CH3 HBr ()-CH3CHCH2CH3 OH Br 2-Butanol (quiral, pero racémico) 2-Bromobutano (quiral, pero racémico) Las materias primas ópticamente inactivas pueden formar productos ópticamente activos sólo si son tratados con un reactivo ópticamente activo, o si la reacción es catalizada por una sustancia ópticamente activa. Los mejores ejemplos se encuentran en los procesos bioquímicos. La mayoría de las reacciones bioquímicas son catalizadas por enzimas. Las enzimas son quirales y enantioméricamente puras; proporcionan un ambiente asimétrico en el que puede tener lugar la reacción química. Por lo general, las reacciones catalizadas por enzimas ocurren con un nivel tan alto de estereoselectividad, que un enantiómero de una sustancia se forma de manera exclusiva aun cuando el sustrato es aquiral. La enzima fumarasa, por ejemplo, cataliza la hidratación del enlace doble del ácido fumárico a ácido málico en las manzanas y otras frutas. Sólo el enantiómero S del ácido málico se forma en esta reacción. HO2C H C H HO2C C C H ⩽ H2 O fumarasa CO2H OH HO2CCH2 Ácido (S)-(⩾)-málico Ácido fumárico La reacción es reversible, y sus requerimientos estereoquímicos son tan pronunciados que ni el isómero cis del ácido fumárico (ácido maleico) ni el enantiómero R del ácido málico pueden ser sustratos para el equilibrio hidratación-deshidratación catalizada por la fumarasa. PROBLEMA 7.14 La reducción biológica del ácido pirúvico, catalizada por la enzima lactato deshidrogenasa, forma ácido (+)-láctico, representado por la proyección de Fischer mostrada. ¿Cuál es la configuración del ácido (+)-láctico de acuerdo con el sistema de notación R-S de Cahn-Ingold-Prelog? Construya un modelo molecular de la proyección de Fischer, es de gran ayuda. O CH3CCO2H CO2H reducción biológica HO H CH3 Ácido pirúvico Ácido (⩽)-láctico www.FreeLibros.com 305 306 Estereoquímica CAPÍTULO SIETE Los detalles tridimensionales de las reacciones químicas se verán más adelante en este capítulo. Primero es necesario desarrollar algunos principios estereoquímicos adicionales concernientes a las estructuras con más de un centro de quiralidad. 7.10 MOLÉCULAS QUIRALES CON DOS CENTROS DE QUIRALIDAD Cuando una molécula contiene dos centros de quiralidad, como sucede con el ácido 2,3-dihidroxibutanoico, ¿cuántos estereoisómeros son posibles? O 4 3 2 1 CH3CHCHC HO OH OH Ácido 2,3-dihidroxibutanoico Se puede usar un razonamiento sencillo para encontrar la respuesta. La configuración absoluta en C-2 puede ser R o S. Del mismo modo, C-3 puede tener la configuración R o la S. Las cuatro combinaciones posibles de estos dos centros de quiralidad son (2R,3R) (estereoisómero I) (2R,3S) (estereoisómero III) (2S,3S) (2S,3R) (estereoisómero II) (estereoisómero IV) La figura 7.7 presenta fórmulas estructurales para estos cuatro estereoisómeros. Los estereoisómeros I y II son enantiómeros entre sí; el enantiómero de (R,R) es (S,S). Del mismo modo, los estereoisómeros III y IV son enantiómeros entre sí, el enantiómero de (R,S) es (S,R). HO CH3 H H 2 3 CO2H Enantiómeros CH3 OH 3 2 CO2H HO H H OH II (2R,3R) : [ ]D⩾9.5□ (2S,3S) : [ ]D⩽9.5□ H CH3 Diasterómeros HO OH 3 2 H Diasterómeros I Diasterómeros FIGURA 7.7 Ácidos 2,3-dihidroxibutanoicos estereoisoméricos. Los estereoisómeros I y II son enantiómeros. Los estereoisómeros III y IV son enantiómeros. Todas las otras relaciones son diasteroméricas (vea el texto). CO2H Enantiómeros OH CH3 H 3 2 CO2H HO H III IV (2R,3S) : [ ]D⩽17.8□ (2S,3R) : [ ]D⩾17.8□ www.FreeLibros.com Moléculas quirales con dos centros de quiralidad 7.10 CO2H HO H H 2 H OH 3 CO2H OH H 2 3 CO2H OH H H CH3 CH3 a) 2 3 OH OH CH3 b) c) El estereoisómero I no es imagen especular de III o IV, así que no es enantiómero de ninguno de ellos. Los estereoisómeros que no se relacionan como un objeto y su imagen especular se llaman diasterómeros; los diasterómeros son estereoisómeros que no son imagen especular. Por tanto, el estereoisómero I es un diasterómero de III y un diasterómero de IV. Del mismo modo, II es un diasterómero de III y IV. Para convertir una molécula con dos centros de quiralidad en su enantiómero, la configuración en ambos centros debe cambiarse. Invertir la configuración en un solo centro de quiralidad lo convierte en una estructura diasteromérica. Los enantiómeros deben tener rotaciones específicas iguales y opuestas. Los diasterómeros pueden tener rotaciones diferentes, con respecto al signo y a la magnitud. Por tanto, como se muestra en la figura 7.7, los enantiómeros (2R,3R) y (2S,3S) (I y II) tienen rotaciones específicas que son iguales en magnitud pero opuestas en signo. Los enantiómeros (2R,3S) y (2S,3R) (III y IV) tienen, asimismo, rotaciones específicas que son iguales entre sí pero opuestas en signo. Sin embargo, las magnitudes de rotación I y II son diferentes de las de sus diasterómeros III y IV. Al escribir proyecciones de Fischer de moléculas con dos centros de quiralidad, la molécula es arreglada en una conformación eclipsada para la proyección en la página, como se muestra en la figura 7.8. Una vez más, las líneas horizontales en la proyección representan enlaces que se acercan a usted; los enlaces verticales apuntan alejándose. Los químicos orgánicos usan un sistema de nomenclatura informal basado en las proyecciones de Fischer para distinguir entre diasterómeros. Cuando la cadena de carbono está en forma vertical y los sustituyentes semejantes están en el mismo lado de la proyección de Fischer, la molécula se describe como diasterómero eritro. Cuando los sustituyentes semejantes están en lados opuestos de la proyección de Fischer, la molécula se describe como el diasterómero treo. Por tanto, como se ve en las proyecciones de Fischer de los ácidos 2,3-dihidroxibutanoicos estereoisoméricos, los compuestos I y II son los estereoisómeros eritro, y los compuestos III y IV son treo. CO2H CO2H CO2H H OH HO H H H OH HO H HO CH3 CH3 I eritro II eritro OH H3C H H H H CH3 OH CH3 III treo IV treo H NH2 CH3 H3C HO H (2R,3R)-3-Amino-2-butanol (líquido) FIGURA 7.8 Representaciones del ácido (2R,3R)-dihidroxibutanoico. a) La conformación escalonada es la más estable, pero no está arreglada de manera apropiada para mostrar estereoquímica como una proyección de Fischer. b) La rotación en torno al enlace C-2 a C-3 conduce a la conformación eclipsada, y la proyección de la conformación eclipsada conduce a c) una proyección de Fischer correcta. CO2H HO Debido a que los diasterómeros no son imagen especular entre sí, pueden tener propiedades físicas y químicas bastante diferentes. Por ejemplo, el estereoisómero (2R,3R) del 3-amino-2-butanol es un líquido, pero el diasterómero (2R,3S) es un sólido cristalino. H2N 307 CH3 HO H (2R,3S)-3-Amino-2-butanol (sólido, p. f. 49°C) www.FreeLibros.com Eritro y treo describen la configuración relativa (sección 7.5) de dos centros de quiralidad dentro de una misma molécula. 308 Estereoquímica CAPÍTULO SIETE PROBLEMA 7.15 Dibuje las proyecciones de Fischer de los cuatro 3-amino-2-butanoles estereoisoméricos, y etiquete cada uno como eritro o treo, según sea apropiado. PROBLEMA 7.16 Otro estereoisómero del 3-amino-2-butanol es un sólido cristalino. ¿Cuál es? La situación es la misma cuando los dos centros de quiralidad están presentes en un anillo. Hay cuatro 1-bromo-2-clorociclopropanos estereoisoméricos: un par de enantiómeros en los que los halógenos son trans y un par en el que son cis. Los compuestos cis son diasterómeros de los trans. H Cl R R Br H Cl Enantiómeros H (1R,2R)-1-Bromo-2-clorociclopropano H H R S Br S S Br (1S,2S)-1-Bromo-2-clorociclopropano Enantiómeros Cl H H R S Cl (1R,2S)-1-Bromo-2-clorociclopropano H Br (1S,2R)-1-Bromo-2-clorociclopropano Algo importante que se debe recordar es que los isómeros cis y trans de un compuesto particular son diasterómeros entre sí. 7.11 MOLÉCULAS AQUIRALES CON DOS CENTROS DE QUIRALIDAD Ahora piense en una molécula, como 2,3-butanodiol, la cual tiene dos centros de quiralidad que están sustituidos de manera equivalente. CH3CHCHCH3 HO OH 2,3-Butanodiol Sólo son posibles tres, no cuatro, 2,3-butanodioles estereoisoméricos. Estos tres se muestran en la figura 7.9. Las formas (2R,3R) y (2S,3S) son enantiómeros entre sí y tienen rotaciones ópticas iguales y opuestas. Sin embargo, una tercera combinación de centros de quiralidad, (2R,3S), forma una estructura aquiral que es superponible con su imagen especular (2S,3R). Debido a que es aquiral, este tercer estereoisómero es ópticamente inactivo. A las moléculas aquirales que tienen centros de quiralidad se les llama formas meso. La forma meso en la figura 7.9 se conoce como meso-2,3-butanodiol. Una forma de demostrar que el meso-2,3-butanodiol es aquiral es reconocer que su conformación eclipsada tiene un plano de simetría que pasa a través y es perpendicular al enlace C-2 a C-3, como se ilustra en la figura 7.10a. La conformación anti también es aquiral. Como se muestra en la figura 7.10b, esta conformación se caracteriza por un centro de simetría en el punto medio del enlace C-2 a C-3. www.FreeLibros.com Moléculas aquirales con dos centros de quiralidad 7.11 309 FIGURA 7.9 2,3-butanodioles estereoisoméricos mostrados en sus conformaciones eclipsadas por conveniencia. Los estereoisómeros a) y b) son enantiómeros entre sí. La estructura c) es un diasterómero de a) y b) y es aquiral. Se llama meso-2,3-butanodiol. (2R,3R)-2,3-Butanodiol (2S,3S)-2,3-Butanodiol meso-2,3-Butanodiol a) b) c) Las fórmulas de proyección de Fischer pueden ayudar a identificar las formas meso. De los tres 2,3-butanodioles estereoisoméricos, se notará que sólo en el estereoisómero meso una línea punteada a través del centro de la proyección de Fischer divide la molécula en dos mitades que son imagen especular. CH3 HO H H CH3 CH3 H OH HO CH3 OH H OH H H OH CH3 (2R,3R)-2,3-Butanodiol En la misma forma en que una fórmula de Fischer es una proyección de la conformación eclipsada, la línea trazada a través de su centro es una proyección del plano de simetría que está presente en la conformación eclipsada del meso-2,3-butanodiol. CH3 (2S,3S)-2,3-Butanodiol meso-2,3-Butanodiol Sin embargo, cuando se usan proyecciones de Fischer para este propósito, debe recordarse que representan objetos tridimensionales. No se debería, por ejemplo, probar la superposición de los dos estereoisómeros quirales por un procedimiento que implique mover cualquier parte de una proyección de Fischer fuera del plano del papel en cualquier paso. PROBLEMA 7.17 Un estereoisómero meso es posible para uno de los siguientes compuestos. ¿Cuál es? CH3CHCHCH2CH3 Br Br CH3CHCH2CHCH3 Br Br CH3CHCHCH2CHCH3 HO Br CH3CHCH2CHCH3 OH Br Pasando a los compuestos cíclicos, se observa que hay tres, no cuatro, 1,2-dibromociclopropanos estereoisoméricos. De éstos, dos son trans-1,2-dibromociclopropanos enantioméricos. El diasterómero cis es una forma meso; tiene un plano de simetría. Plano de simetría Centro de simetría www.FreeLibros.com FIGURA 7.10 a) La conformación eclipsada del meso-2,3-butanodiol tiene un plano de simetría. b) La conformación anti del meso-2,3-butanodiol tiene un centro de simetría. 310 Estereoquímica CAPÍTULO SIETE Br H Br R R S Br H H (1R,2R)-1,2Dibromociclopropano H H H S R S Br Br Br cis-1,2Dibromociclopropano (1S,2S)-1,2Dibromociclopropano PROBLEMA 7.18 Uno de los estereoisómeros del 1,3-dimetilciclohexano es una forma meso. ¿Cuál es? 7.12 MOLÉCULAS CON MÚLTIPLES CENTROS DE QUIRALIDAD Muchos compuestos de origen natural contienen varios centros de quiralidad. Mediante un análisis similar al descrito para el caso de dos centros de quiralidad, puede mostrarse que el número máximo de estereoisómeros para una constitución particular es 2n, donde n es igual al número de centros de quiralidad. PROBLEMA 7.19 Usando descriptores R y S, escriba todas las combinaciones posibles para una molécula con tres centros de quiralidad. Cuando dos o más de los centros de quiralidad de una molécula son sustituidos en forma equivalente, son posibles formas meso, y el número de estereoisómeros es, entonces, menor que 2n. Por tanto, 2n representa el número máximo de estereoisómeros para una molécula que contiene n centros de quiralidad. Los mejores ejemplos de sustancias con múltiples centros de quiralidad son los carbohidratos. Una clase de carbohidratos, llamada aldohexosas, tiene la constitución O HOCH2CH CH CH CH OH OH OH OH C H Una aldohexosa Debido a que hay cuatro centros de quiralidad y ninguna posibilidad de formas meso, hay 24, o 16, aldohexosas estereoisoméricas. Las 16 se conocen, habiéndose aislado ya sea como productos naturales o como productos de síntesis química. PROBLEMA 7.20 Una segunda categoría de carbohidratos de seis carbonos, llamada cetohexosas, tiene la constitución mostrada. ¿Cuántas 2-cetohexosas estereoisoméricas son posibles? O HOCH2CCH CH CHCH2OH OH OH OH Una 2-cetohexosa Los esteroides son otra clase de productos naturales con múltiples centros de quiralidad. Uno de estos compuestos es el ácido cólico, el cual puede obtenerse de la bilis. Su fórmula estruc- www.FreeLibros.com Moléculas con múltiples centros de quiralidad 7.12 311 Quiralidad de ciclohexanos disustituidos L os ciclohexanos disustituidos presentan un ejercicio desafiante en la estereoquímica. Considérense los siete diclorociclohexanos posibles: 1,1-; cis- y trans1,2-; cis- y trans-1,3-; y cis- y trans-1,4-. ¿Cuáles son quirales? ¿Cuáles son aquirales? Cuatro isómeros, los que son aquirales porque tienen un plano de simetría, son relativamente fáciles de identificar: Entre todos los isómeros, el cis-1,2-diclorociclohexano es único en que el proceso de interconversión del anillo, típico de los derivados del ciclohexano, lo convierte en su enantiómero. Cl DICLOROCICLOHEXANOS AQUIRALES Cl 1 1 Cl 5 4 H H H 4 H 2 A Cl 3 H H A⬘ Cl 4 Las estructuras A y A⬘ son imágenes especulares no superponibles entre sí. Por tanto, aunque el cis-1,2-diclorociclohexano es quiral, es ópticamente inactivo cuando ocurre la interconversión silla-silla. Dicha interconversión es rápida a temperatura ambiente y convierte a A ópticamente activo en una mezcla racémica de A y A⬘. Debido a que A y A⬘ son enantiómeros interconvertibles por un cambio conformacional, en ocasiones se denominan enantiómeros conformacionales. Los tres isómeros restantes son quirales: DICLOROCICLOHEXANOS QUIRALES H 1 H cis-1,2 A⬘ Cl Cl trans-1,4 (plano de simetría a través de C-1 y C-4) Cl 2 Cl Cl H trans-1,2 H H H 1 el cual es equivalente a Cl 1 Cl cis-1,4 (plano de simetría a través de C-1 y C-4) 2 H H Cl H Cl Cl cis-1,3 (plano de simetría a través de C-2 y C-5) 1,1 (plano de simetría a través de C-1 y C-4) 1 Cl Cl H Cl 1 Cl H 3 Cl trans-1,3 H La misma clase de racemización espontánea ocurre para cualquier ciclohexano cis-1,2-disustituido en el que ambos sustituyentes son iguales. Debido a que dichos compuestos son quirales, es incorrecto hablar de ellos como compuestos meso, los cuales son moléculas aquirales que tienen centros de quiralidad. Sin embargo, la rápida interconversión silla-silla los convierte en una mezcla 1:1 de enantiómeros, y esta mezcla es ópticamente inactiva. tural se muestra en la figura 7.11. El ácido cólico tiene 11 centros de quiralidad; por tanto, un total (incluyendo el ácido cólico) de 211, o 2 048, estereoisómeros tienen esta constitución. De estos 2 048 estereoisómeros, ¿cuántos son diasterómeros del ácido cólico? ¡Recuerde!, los diasterómeros son estereoisómeros que no son enantiómeros, y cualquier objeto puede tener sólo una imagen especular. Por consiguiente, de los 2 048 estereoisómeros, uno es el ácido cólico, uno es su enantiómero y los otros 2 046 son diasterómeros del ácido cólico. Sólo una pequeña fracción de estos compuestos se conoce y el ácido (+)-cólico es el único que se ha aislado alguna vez de fuentes naturales. Once centros de quiralidad pueden parecer muchos, pero está lejos de ser una marca mundial. Es un número modesto cuando se compara con los más de 100 centros de quiralidad típicos de la mayoría de las proteínas pequeñas y los miles de centros de quiralidad presentes en los ácidos nucleicos. www.FreeLibros.com 312 CAPÍTULO SIETE H HO CH3 H HO H CH3 Estereoquímica CH3 CH2CH2CO2H H H OH FIGURA 7.11 Ácido cólico. Sus 11 centros de quiralidad son aquellos carbonos en los que la estereoquímica está indicada en el dibujo estructural a la izquierda. El modelo molecular a la derecha muestra con más claridad la forma de la molécula. n en 2n incluye enlaces dobles capaces de variación estereoquímica (E,Z) al igual que los centros de quiralidad. Una molécula que contiene tanto centros de quiralidad como enlaces dobles tiene oportunidades adicionales para el estereoisomerismo. Por ejemplo, la configuración del centro de quiralidad en el 3-penten-2-ol puede ser R o S, y el enlace doble puede ser E o Z. Por consiguiente, el 3-penten-2-ol tiene cuatro estereoisómeros aun cuando sólo tiene un centro de quiralidad. C C C C H HO CH3 H C HO OH (2S,3E)-3-Penten-2-ol H C CH3 H C H3C C H H C C H (2R,3E)-3-Penten-2-ol H H H3C H H3C CH3 C C H3C H H (2R,3Z)-3-Penten-2-ol CH3 OH (2S,3Z)-3-Penten-2-ol La relación del estereoisómero (2R,3E) con los otros es que es el enantiómero del (2S,3E)-3penten-2-ol, y es un diasterómero de los isómeros (2R,3Z) y (2S,3Z). 7.13 REACCIONES QUE PRODUCEN DIASTERÓMEROS Una vez que se capta la idea del estereoisomerismo en moléculas con dos o más centros de quiralidad, se pueden explorar más detalles de las reacciones de adición de los alquenos. Cuando el bromo se adiciona al (Z)- o (E)-2-buteno, el producto 2,3-dibromobutano contiene dos centros de quiralidad sustituidos de manera equivalente: CH3CH CHCH3 Br2 CH3CHCHCH3 Br Br (Z)- o (E)-2-Buteno 2,3-Dibromobutano Son posibles tres estereoisómeros: un par de enantiómeros y una forma meso. www.FreeLibros.com Reacciones que producen diasterómeros 7.13 313 FIGURA 7.12 La adición anti de Br2 al (E)-2-buteno forma meso-2,3-dibromobutano. CH3 CH3 S Br H H Br R Br2 50% H CH3 H E CH3 Br2 50% H Br R Br H S CH3 CH3 meso meso Dos factores se combinan para determinar cuáles estereoisómeros se forman en realidad en la reacción. 1. La configuración (E)- o (Z)- del alqueno inicial 2. La estereoquímica anti de la adición (sección 6.16) En las figuras 7.12 y 7.13 se describen las relaciones estereoquímicas asociadas con la adición anti de bromo al (E)- y (Z)-2-buteno, respectivamente. El alqueno trans (E)-2-buteno sólo produce meso-2,3-dibromobutano, pero el alqueno cis (Z)-2-buteno forma una mezcla racémica de (2R,3R)- y (2S,3S)-2,3-dibromobutano. La adición de bromo a alquenos es una reacción estereoespecífica. Una reacción estereoespecífica es aquella en la que materiales iniciales estereoisoméricos dan como resultado productos que son estereoisómeros entre sí. En este caso, los materiales iniciales en reacciones separadas, son los estereoisómeros E y Z del 2-buteno. Los dibromuros quirales que se forman a partir del (Z)-2-buteno son estereoisómeros (diasterómeros) del dibromuro meso formado a partir del (E)-2-buteno. Observe además que, consistente con el principio desarrollado en la sección 7.9, materiales iniciales ópticamente inactivos (alquenos aquirales y bromo) producen productos ópticamente inactivos (una mezcla racémica o una estructura meso) en estas reacciones. PROBLEMA 7.21 La epoxidación de los alquenos es una adición syn estereoespecífica. ¿Cuál estereoisómero del 2buteno reacciona con ácido peroxiacético para formar meso-2,3-epoxibutano? ¿Cuál forma una mezcla racémica de (2R,3R)- y (2S,3S)-2,3-epoxibutano? H Br H R R CH3 2R, 3R Br H H CH3 Br2 50% H Z CH3 CH3 FIGURA 7.13 La adición anti del Br2 al (Z)-2-buteno forma una mezcla racémica de (2R,3R)- y (2S,3S)-2,3-dibromobutano. CH3 Br2 50% H3C Br S S Br H CH3 2S, 3S www.FreeLibros.com 314 Estereoquímica CAPÍTULO SIETE Una reacción que introduce un segundo centro de quiralidad en un material inicial que ya tiene uno, no produce cantidades iguales de dos diasterómeros posibles. Considere la hidrogenación catalítica del 2-metil(metileno)ciclohexano. Como podría esperarse, se forman tanto cis- como trans-1,2-dimetilciclohexano. H H CH3 H2, Pt ácido acético CH2 2-Metil(metileno) ciclohexano H CH3 CH3 ⩽ H CH3 CH3 cis-1,2-Dimetilciclohexano trans-1,2-Dimetilciclohexano (68%) (32%) Sin embargo, las cantidades relativas de los dos productos no son iguales; se forma más cis1,2-dimetilciclohexano que trans-. La razón de esto es que la cara menos impedida del enlace doble es la que se aproxima a la superficie del catalizador y a la que se transfiere del hidrógeno. La hidrogenación del 2-metil(metileno)ciclohexano ocurre de manera preferencial por el lado del enlace doble opuesto al del grupo metilo y conduce a una velocidad más rápida de formación del estereoisómero cis del producto. PROBLEMA 7.22 ¿Podría explicar el hecho de que la hidrogenación del 2-metil(metileno)ciclohexano forme más cis-1,2-dimetilciclohexano que trans- con base en las estabilidades relativas de los dos productos estereoisoméricos? Observe que los términos regioselectivo y regioespecífico, sin embargo, se definen uno en función del otro. Una reacción regioespecífica es 100% regioselectiva. El enlace doble en el 2-metil(metileno)ciclohexano es proquiral. Las dos caras, sin embargo, no son enantiotópicas como lo eran para los alquenos que se expusieron en la sección 7.9. En esos primeros ejemplos, cuando la adición al enlace doble creaba un nuevo centro de quiralidad, el ataque a una cara formaba un enantiómero; el ataque a la otra formaba el otro enantiómero. En el caso del 2-metil(metileno)ciclohexano, que ya tiene un centro de quiralidad, el ataque a caras opuestas del enlace doble forma dos productos que son diasterómeros entre sí. Las caras proquirales de este tipo se llaman diasterotópicas. La hidrogenación de 2-metil(metileno)ciclohexano es un ejemplo de una reacción estereoselectiva, lo cual significa que es una reacción en la que los productos estereoisoméricos se forman en cantidades desiguales a partir de un solo material inicial (sección 5.11). Un concepto erróneo común es que una reacción estereoespecífica es una reacción que es 100% estereoselectiva. Sin embargo, los dos términos no son sinónimos. Una reacción estereoespecífica es aquella en la que, cuando es llevada a cabo con materiales iniciales estereoisoméricos, se forma un producto, a partir de un reactivo, que es un estereoisómero del producto que se forma a partir del otro reactivo. Una reacción estereoselectiva es aquella en que un solo material inicial forma de manera predominante un solo estereoisómero cuando son posibles dos o más. El término estereoespecífica está conectado más de cerca con las características de la reacción que con el reactivo. Por tanto, términos como adición syn y eliminación anti describen la estereoespecificidad de las reacciones. El término estereoselectiva se conecta más de cerca con los efectos estructurales del reactivo, como lo expresan los términos como adición en el lado menos impedido. Una reacción estereoespecífica también puede ser estereoselectiva. Por ejemplo, la adición syn describe la estereoespecificidad en la hidrogenación catalítica de los alquenos, mientras que la preferencia por la adición en la cara menos impedida del enlace doble describe la estereoselectividad. 7.14 RESOLUCIÓN DE ENANTIÓMEROS La separación de una mezcla racémica en sus componentes enantioméricos se denomina resolución. La primera resolución, la del ácido tartárico, fue realizada por Luis Pasteur en 1848. El www.FreeLibros.com Resolución de enantiómeros 7.14 315 ácido tartárico es un producto secundario de la elaboración del vino y casi siempre se encuentra como el estereoisómero dextrógiro 2R,3R, mostrado a continuación en un dibujo en perspectiva y en una proyección de Fischer. H HO2C OH CO2H CO2H H OH H HO OH H CO2H Ácido (2R,3R)-tartárico (p. f. 170°C, [␣]D ⩽12°) PROBLEMA 7.23 Hay otros dos ácidos tartáricos estereoisoméricos. Escriba sus proyecciones de Fischer y especifique la configuración en sus centros de quiralidad. Ocasionalmente se obtenía una muestra ópticamente inactiva de ácido tartárico. Pasteur observó que la sal sodio y amonio del ácido tartárico ópticamente inactiva era una mezcla de dos formas de cristales con relación de imagen especular. Con un microscopio y unas pinzas, Pasteur pudo separar las dos formas de cristales. Encontró que una clase de cristales (en solución acuosa) eran dextrógiros, mientras los cristales de la imagen especular rotaban el plano de la luz polarizada en cantidad igual, pero eran levógiros. Aunque Pasteur fue incapaz de dar una explicación estructural, proporcionada por van't Hoff y Le Bel un cuarto de siglo después, dedujo correctamente que la cualidad enantiomérica de los cristales era el resultado de moléculas enantioméricas. La forma poco común del ácido tartárico era ópticamente inactiva porque contenía cantidades iguales de ácido (+)-tartárico y ácido (–)-tartárico. Antes se había llamado ácido racémico (del latín racemus, que significa "racimo de uvas"), nombre que después dio origen al término actual para una mezcla de cantidades iguales de enantiómeros. PROBLEMA 7.24 ¿La forma inusual, ópticamente inactiva, del ácido tartárico estudiada por Pasteur podía haber sido ácido meso-tartárico? La técnica de Pasteur para separar los enantiómeros no sólo es laboriosa sino que requiere que los cristales de los enantiómeros sean distinguibles. Esto sucede muy rara vez. En consecuencia, se han desarrollado métodos alternativos y más generales para la resolución de enantiómeros. La mayoría se basa en una estrategia de convertir temporalmente los enantiómeros de una mezcla racémica en derivados diasteroméricos, separar estos diasterómeros y luego regenerar los materiales iniciales enantioméricos. En la figura 7.14 se ilustra esta estrategia. Digamos que se tiene una mezcla de enantiómeros, los cuales, por simplicidad, se denominarán C(+) y C(–). Suponga que C(+) y C(–) llevan algún grupo funcional que puede combinarse con un reactivo P para producir los aductos C(+)-P y C(–)-P. Ahora, si el reactivo P es quiral, y si sólo un enantiómero de P, por decir, P(+), se agrega a una mezcla racémica de C(+) y C(–), como se muestra en el primer paso de la figura 7.14, entonces, los productos de la reacción son C(+)-P(+) y C(–)-P(+). Estos productos no son imagen especular; son diasterómeros. Los diasterómeros pueden tener diferentes propiedades físicas, lo que puede servir como medio para separarlos. La mezcla de diasterómeros se separa, por lo general, por recristalización a partir de un disolvente adecuado. En el último paso, una transformación química apropiada libera los enantiómeros y restaura el agente de resolución. Siempre que sea posible, las reacciones químicas implicadas en la formación de diasterómeros y su conversión en enantiómeros separados son reacciones ácido-base simples. www.FreeLibros.com Puede encontrarse una descripción del trabajo de Pasteur, como parte de una exposición más amplia concerniente a la estructura cristalina, en el artículo "Molecules, Crystals, and Chirality", en el ejemplar de julio de 1997 del Journal of Chemical Education, pp. 800-806. 316 Estereoquímica CAPÍTULO SIETE C(ℏ) P(ℏ) Disociación del diasterómero en uno de los enantiómeros; se recupera el agente de resolución Agente de resolución (un enantiómero puro) C(ℏ) ⩽ C(ℏ)-P(ℏ) 2P(ℏ) Separación de diasterómeros C(ℏ)-P(ℏ) C(ʉ)-P(ℏ) C(ʉ) Mezcla de enantiómeros C(ʉ)-P(ℏ) Mezcla de diasterómeros Disociación del diasterómero en uno de los enantiómeros; se recupera el agente de resolución C(ʉ) ⩽ P(ℏ) FIGURA 7.14 El procedimiento general para resolver una sustancia quiral en sus enantiómeros. La reacción con un solo enantiómero de un agente de resolución quiral P(+) convierte la mezcla racémica de enantiómeros C(+) y C(–) en una mezcla de diasterómeros C(+)-P(+) y C(–)-P(+). La mezcla de diasterómeros es separada por cristalización fraccionada, por ejemplo. Entonces se lleva a cabo una reacción para convertir el diasterómero C(+)-P(+) en C(+) y el agente de resolución P(+). Del mismo modo, el diasterómero C(–)-P(+) es convertido en C(–) y P(+). C(+) se ha separado de C(–) y el agente de resolución P(+) puede recuperarse para su uso posterior. Por ejemplo, el ácido (S)-(–)-málico de origen natural con frecuencia se usa para resolver aminas. Una de las aminas que se ha resuelto de esta forma es la 1-feniletilamina. Las aminas son bases y el ácido málico es un ácido. La transferencia de un protón del ácido (S)-(–)-málico a una mezcla racémica de (R)- y (S)-1-feniletilamina forma una mezcla de sales diasteroméricas. C6H5CHNH2 ⩽ HO2CCH2CHCO2H ⩽ C6H5CHNH3 OH CH3 1-Feniletilamina (mezcla racémica) HO2CCH2CHCO2⩾ OH CH3 Ácido (S)-(⩾)-málico (agente de resolución) (S)-Malato de 1-feniletilamonio (mezcla de sales diasteroméricas) Las sales diasteroméricas se separan y los enantiómeros individuales de la amina se liberan por tratamiento con una base: ⩽ C6H5CHNH3 CH3 HO2CCH2CHCO2⩾ ⩽ 2OH⩾ OH (S)-Malato de 1-feniletilamonio (mezcla de sales diasteroméricas) Ion hidróxido C6H5CHNH2 CH3 ⩽ ⩾ O2CCH2CHCO2⩾ ⩽ 2H2O OH 1-Feniletilamina Ácido (S)-(⩾)-málico (un solo enantiómero) (agente de resolución recuperado) www.FreeLibros.com Agua 7.15 Polímeros estereorregulares 317 PROBLEMA 7.25 En la resolución de la 1-feniletilamina usando ácido (–)-málico, el compuesto obtenido por recristalización de la mezcla de sales diasteroméricas es (S)-malato de (R)-1-feniletilamonio. El otro componente de la mezcla es más soluble y permanece en solución. ¿Cuál es la configuración de la sal más soluble? Este método se usa en forma amplia para la resolución de aminas quirales y ácidos carboxílicos. Se han desarrollado métodos análogos basados en la formación y la separación de diasterómeros para otros grupos funcionales; el método preciso depende de la clase de reactividad química asociada con los grupos funcionales presentes en la molécula. Conforme las herramientas experimentales para las transformaciones bioquímicas se han vuelto más poderosas y los procedimientos para llevar a cabo estas transformaciones en el laboratorio más rutinarios, ha crecido la aplicación de procesos bioquímicos a tareas de química orgánica convencional, incluyendo la producción de moléculas quirales enantioméricamente puras. Un enfoque, llamado resolución enzimática, implica tratar una mezcla racémica con una enzima que cataliza la reacción de sólo uno de los enantiómeros. Algunas de las enzimas usadas en forma más común son las lipasas y las esterasas, enzimas que catalizan la hidrólisis de los ésteres. En un procedimiento típico, un enantiómero del acetato de un alcohol racémico experimenta hidrólisis y el otro se queda sin cambios cuando se hidroliza en presencia de una esterasa de hígado de cerdo. O O OCCH3 R H2O enzima CH3 Acetato de un alcohol racémico CH3CO H OH H ⩽ R CH3 R (S)-Alcohol CH3 Acetato de (R)-alcohol Por lo general, se logran producciones altas del alcohol enantioméricamente puro y del éster enantioméricamente puro. El interés creciente en fármacos quirales (vea el ensayo sobre este tema en el recuadro de la p. 301) ha estimulado el desarrollo de la resolución enzimática a gran escala como un proceso comercial. 7.15 POLÍMEROS ESTEREORREGULARES Antes del desarrollo de los sistemas catalizadores de Ziegler-Natta (sección 6.22), la polimerización del propeno no era una reacción de mucho valor. La razón de esto tiene una base estereoquímica. Considere una sección de polipropileno: 冢 CH3 CH3 CH3 CH3 CH3 CH3 CH2CHCH2CHCH2CHCH2CHCH2CHCH2CH 冣 La representación de la cadena del polímero en una conformación en zigzag extendida, como se muestra en la figura 7.15, revela varias posibilidades estructurales distintas que difieren con respecto a las configuraciones relativas de los carbonos que llevan los grupos metilo. Una estructura, representada en la figura 7.15a, tiene todos los grupos metilo orientados en la misma dirección con respecto a la cadena de polímero. Este arreglo estereoquímico se llama isotáctico. Otra forma llamada sindiotáctica, mostrada en la figura 7.15b, tiene sus grupos metilo alternados al frente y atrás a lo largo de la cadena. Tanto el polipropileno isotáctico como el sindiotáctico se conocen como polímeros estereorregulares debido a que cada uno se caracteriza por una estereoquímica precisa en el átomo de carbono que lleva el grupo metilo. Una www.FreeLibros.com El ejemplar de noviembre de 2002 del Journal of Chemical Education (pp. 1351-1352) describe la resolución de un alcohol por hidrólisis de su éster catalizada por lipasa, en un experimento adecuado para laboratorios introductorios. 318 FIGURA 7.15 Polímeros de propeno. La cadena principal se muestra en una conformación en zigzag. Cada tercer carbono lleva un sustituyente metilo y es un centro de quiralidad. a) Todos los grupos metilo están en el mismo lado de la cadena de carbonos en el polipropileno isotáctico. b) Los grupos metilo se alternan de un lado al otro en el polipropileno sindiotáctico. c) La orientación espacial de los grupos metilo es aleatoria en el polipropileno atáctico. CAPÍTULO SIETE Estereoquímica a) Polipropileno isotáctico b) Polipropileno sindiotáctico c) Polipropileno atáctico tercera posibilidad, mostrada en la figura 7.15c, se describe como atáctico. El polipropileno atáctico tiene una orientación aleatoria de sus grupos metilo; no es un polímero estereorregular. Las cadenas de polipropileno se asocian entre sí debido a fuerzas de atracción de van der Waals. La extensión de esta asociación es relativamente grande para los polímeros isotáctico y sindiotáctico, debido a que la estereorregularidad de las cadenas del polímero permite un empaque eficiente. El polipropileno atáctico, por otra parte, no se asocia con tanta fuerza. Tiene una menor densidad y un punto de fusión más bajo que las formas estereorregulares. Las propiedades físicas del polipropileno estereorregular son más útiles para la mayoría de los propósitos que las del polipropileno atáctico. Cuando el propeno se polimeriza bajo condiciones de radicales libres, el polipropileno que resulta es atáctico. Sin embargo, los catalizadores del tipo Ziegler-Natta permiten la preparación de polipropileno isotáctico o sindiotáctico. Se verá aquí un ejemplo de la forma en que la elección apropiada de las condiciones experimentales puede afectar el curso estereoquímico de una reacción química hasta el grado que resultan materiales nuevos por completo con propiedades únicas. 7.16 CENTROS DE QUIRALIDAD DISTINTOS DEL CARBONO La exposición hasta este punto se ha limitado a moléculas en las que el centro de quiralidad es el carbono. Átomos distintos al carbono también pueden ser centros de quiralidad. El silicio, www.FreeLibros.com 7.17 Resumen 319 como el carbono, tiene un arreglo tetraédrico de enlaces cuando lleva cuatro sustituyentes. Numerosos compuestos de organosilicio, en los que el silicio lleva cuatro grupos diferentes, se han resuelto en sus enantiómeros. Las moléculas piramidales trigonales son quirales si el átomo central lleva tres grupos diferentes. Sin embargo, si se han de resolver sustancias de este tipo, la inversión piramidal que interconvierte los enantiómeros debe ser lenta a temperatura ambiente. La inversión piramidal en el nitrógeno es tan rápida que los intentos por resolver aminas quirales fallan debido a su racemización rápida. b a N b a muy rápido N c c El fósforo está en el mismo grupo de la tabla periódica que el nitrógeno, y compuestos de fósforo tricoordinados (fosfinas), como las aminas, son piramidales trigonales. Las fosfinas, sin embargo, experimentan inversión piramidal mucho más despacio que las aminas, y se han preparado varias fosfinas ópticamente activas. Los compuestos de azufre tricoordinados son quirales cuando el azufre lleva tres grupos diferentes. La velocidad de inversión piramidal en el azufre es bastante lenta. Los compuestos más comunes en los que el azufre es un centro de quiralidad son los sulfóxidos, como: ⩾ O A⩽ CH3CH2CH2CH2SCH3 Butil metil sulfóxido (S)-(⩽)-Butil metil sulfóxido La configuración absoluta en el azufre se especifica por el método de Cahn-Ingold-Prelog, el par de electrones no compartidos se considera el sustituyente de menor prioridad. 7.17 RESUMEN La química en tres dimensiones se conoce como estereoquímica. En su nivel más fundamental, la estereoquímica trata de la estructura molecular; en otro nivel, trata de la reactividad química. En la tabla 7.2 se resumen algunas definiciones básicas relacionadas con la estructura molecular y la estereoquímica. Sección 7.1 Una molécula es quiral si no puede superponerse con su imagen especular. Las imágenes especulares no superponibles son enantiómeros entre sí. Las moléculas en que las imágenes especulares son superponibles son aquirales. CH3CHCH2CH3 Cl Cl 2-Clorobutano (quiral) Sección 7.2 CH3CHCH3 2-Cloropropano (aquiral) La clase más común de molécula quiral contiene un átomo de carbono que lleva cuatro átomos o grupos diferentes. Dicho átomo se llama centro de quiralidad. En www.FreeLibros.com Un diagrama de flujo detallado que describe un conjunto de subcategorías de isómeros divididos en forma más fina aparece en el ejemplar de febrero de 1990 del Journal of Chemical Education. 320 Estereoquímica CAPÍTULO SIETE TABLA 7.2 Clasificación de los isómeros Definición Ejemplo Los isómeros son compuestos diferentes que tienen la misma fórmula molecular. Pueden ser isómeros constitucionales o estereoisómeros. 1. Isómeros constitucionales son isómeros que difieren en el orden en que están conectados sus átomos. Tres compuestos isoméricos constitucionales tienen la fórmula molecular C3H8O: CH3CH2CH2OH CH3CHCH3 1-Propanol 2-Propanol CH3CH2OCH3 OH Éter etil metílico 2. Estereoisómeros son isómeros que tienen la misma constitución, pero difieren en el arreglo de sus átomos en el espacio. a) Enantiómeros son estereoisómeros que se relacionan como un objeto y su imagen especular no es superponible. Las dos formas enantioméricas del 2-clorobutano son H3C H C H CH 3 Cl Cl y CH2CH3 CH3CH2 (R)-(⩾)-2-Clorobutano b) Diasterómeros son estereoisómeros que no son imágenes especulares. C (S)-(⩽)-2-Clorobutano Los isómeros cis y trans del 4-metilciclohexanol son estereoisómeros, pero no se relacionan como un objeto y su imagen especular; son diasterómeros. CH3 HO CH3 HO cis-4-Metilciclohexanol trans-4-Metilciclohexanol la tabla 7.2 se muestran los enantiómeros del 2-clorobutano. C-2 es un centro de quiralidad en el 2-clorobutano. Sección 7.3 Una molécula que tiene un plano de simetría o un centro de simetría es aquiral. El cis-4-metilciclohexanol (tabla 7.2) tiene un plano de simetría que biseca a la molécula en dos mitades que son imagen especular y es aquiral. Lo mismo puede decirse para el trans-4-metilciclohexanol. Sección 7.4 La actividad óptica, o el grado en que una sustancia rota el plano de la luz polarizada, es una propiedad física usada para caracterizar las sustancias quirales. Los enantiómeros tienen rotaciones ópticas iguales y opuestas. Para ser ópticamente activa, una sustancia debe ser quiral y un enantiómero debe estar presente en exceso sobre el otro. Una mezcla racémica es ópticamente inactiva y contiene cantidades iguales de enantiómeros. Sección 7.5 La configuración relativa compara el arreglo de los átomos en el espacio con alguna referencia. El prefijo cis- en el cis-4-metilciclohexanol, por ejemplo, describe la configuración relativa al referir la orientación del grupo CH3 respecto al OH. La configuración absoluta es una descripción exacta del arreglo de átomos en el espacio. www.FreeLibros.com Resumen 7.17 Sección 7.6 La configuración absoluta en moléculas quirales se especifica mejor usando los prefijos R y S del sistema de notación de Cahn-Ingold-Prelog. Los sustituyentes en un centro de quiralidad se clasifican en orden de prioridad decreciente. Si los tres sustituyentes clasificados con prioridad más alta siguen una ruta en el sentido de las manecillas del reloj (más alta n segunda más alta n tercera más alta) cuando el sustituyente con menor prioridad se mantiene hacia atrás, alejado de usted, la configuración es R. Si la siguen en sentido contrario a las manecillas del reloj, la configuración es S. En la tabla 7.2 se muestran los enantiómeros R y S del 2-clorobutano. Sección 7.7 Una proyección de Fischer muestra cómo se vería una molécula si sus enlaces fueran proyectados en una superficie plana. Las líneas horizontales representan enlaces que se acercan a usted; los enlaces verticales se alejan de usted. Por lo general, la proyección se dibuja de modo que la cadena de carbonos esté en la vertical, con el carbono con el número más bajo en la parte superior. CH3 H C H CH 3 C CH3 Cl Cl Cl H CH2CH3 CH3CH2 CH3 H CH2CH3 (R)-2-Clorobutano Cl CH2CH3 (S)-2-Clorobutano Sección 7.8 Ambos enantiómeros de la misma sustancia son idénticos en la mayoría de sus propiedades físicas. Las diferencias más prominentes son biológicas, como el sabor y el olor, en las que la sustancia interacciona con un sitio receptor quiral en un sistema vivo. Los enantiómeros también tienen consecuencias importantes en medicina, en la que las dos formas enantioméricas de un fármaco pueden tener efectos muy diferentes en los pacientes. Sección 7.9 Una reacción química puede convertir una sustancia aquiral en una quiral. Si el producto contiene un solo centro de quiralidad, se forma como una mezcla racémica. Pueden formarse productos ópticamente activos a partir de materiales iniciales ópticamente inactivos sólo si está presente algún agente ópticamente activo. Los mejores ejemplos son los procesos biológicos en los que las enzimas catalizan la formación de un solo enantiómero. CH2CO2H H CH2CO2H oxidación biológica H HO CH2(CH2)13CH3 CH2(CH2)13CH3 Ácido esteárico Sección 7.10 H Ácido (S)-3-hidroxiesteárico Cuando una molécula tiene dos centros de quiralidad que no son equivalentes, son posibles cuatro estereoisómeros. CH3 CH3 CH3 H OH HO H H OH H Br Br H Br H CH3 CH3 Enantiómeros del eritro-3-bromo-2-butanol CH3 CH3 HO H H Br CH3 Enantiómeros del treo-3-bromo-2-butanol Los estereoisómeros que no son imágenes especulares se clasifican como diasterómeros. Cada enantiómero del eritro-3-bromo-2-butanol es un diasterómero de cada enantiómero del treo-3-bromo-2-butanol. www.FreeLibros.com 321 322 Estereoquímica CAPÍTULO SIETE Sección 7.11 Las moléculas aquirales que contienen centros de quiralidad se llaman formas meso. Éstas contienen de manera típica (pero no se limitan a ello) dos centros de quiralidad sustituidos de manera equivalente. Son ópticamente inactivos. CH3 CH3 CH3 H Br Br H H Br H Br H Br Br H CH3 CH3 meso-2,3-Dibromobutano CH3 (2R,3R)-2,3-Dibromobutano (2S,3S)-2,3-Dibromobutano Sección 7.12 Para una constitución particular, el número máximo de estereoisómeros es 2n, donde n es el número de unidades estructurales capaces de variación estereoquímica; por lo general, este es el número de centros de quiralidad, pero puede incluir también enlaces dobles E y Z. El número de estereoisómeros se reduce a menos de 2n cuando presentan formas meso. Sección 7.13 Las reacciones de adición a alquenos pueden generar uno (sección 7.9) o dos (sección 7.13) centros de quiralidad. Cuando se producen dos centros de quiralidad, su estereoquímica relativa depende de la configuración (E o Z) del alqueno, y de si la adición es syn o anti. Sección 7.14 La resolución es la separación de una mezcla racémica en sus enantiómeros. Por lo general, se lleva a cabo al convertir la mezcla de enantiómeros en una mezcla de diasterómeros, separando estos últimos y luego regenerando los enantiómeros. Sección 7.15 Ciertos polímeros, como el polipropileno, contienen centros de quiralidad y las configuraciones relativas de estos centros afectan las propiedades físicas de los polímeros. Sustituyentes semejantes aparecen en el mismo lado de una cadena de carbonos en zigzag en un polímero isotáctico, se alternan a lo largo de la cadena en un polímero sindiotáctico y aparecen de manera aleatoria en un polímero atáctico. Se hace referencia a los polímeros isotácticos y sindiotácticos como polímeros estereorregulares. Sección 7.16 Átomos distintos del carbono pueden ser centros de quiralidad. Algunos ejemplos incluyen aquellos basados en el silicio tetracoordinado y el azufre tricoordinado como centros de quiralidad. En principio, el nitrógeno tricoordinado puede ser un centro de quiralidad en compuestos del tipo N(x, y, z), donde x, y y z son diferentes, pero la inversión de la pirámide del nitrógeno es tan rápida que la racemización ocurre casi instantáneamente a temperatura ambiente. PROBLEMAS 7.26 ¿Cuáles de los alcoholes isoméricos que tienen la fórmula molecular C5H12O son quirales y cuáles son aquirales? 7.27 Escriba fórmulas estructurales o construya modelos moleculares para todos los compuestos derivados triclorados del ciclopropano. (No olvide incluir los estereoisómeros.) ¿Cuáles son quirales? ¿Cuáles son aquirales? 7.28 En cada uno de los siguientes pares de compuestos uno es quiral y el otro es aquiral. Identifique cada compuesto como quiral o aquiral, según sea apropiado. a) ClCH2CHCH2OH HOCH2CHCH2OH y OH b) CH3CH Cl CHCH2Br y CH3CHCH Br www.FreeLibros.com CH2 Problemas CH3 H2N c) H CH3 H y NH2 H NH2 H NH2 CH3 CH3 y d) Cl Cl H 7.29 Compare el 2,3-pentanodiol y el 2,4-pentanodiol con respecto al número de estereoisómeros posibles para cada constitución. ¿Cuáles estereoisómeros son quirales? ¿Cuáles son aquirales? En 1996 se determinó que la configuración absoluta del (–)-bromoclorofluorometano es R. ¿Cuál o cuáles de las siguientes estructuras representan al (–)-BrClFCH? 7.30 Cl F F Cl H F H Br Br Br C Cl F H C Cl H Br Especifique la configuración del centro de quiralidad como R o S en cada una de las siguientes estructuras. 7.31 a) (⩾)-2-Octanol b) L-Glutamato monosódico (sólo este estereoisómero es de algún valor como agente para realzar el sabor) CO2⩾ ⩽ H3N H CH2CH2CO2⩾ Na⩽ 7.32 Una subregla del sistema de Cahn-Ingold-Prelog especifica que el número de masa más alto tiene prioridad sobre los menores cuando se distingue entre isótopos. a) Determine las configuraciones absolutas del reactivo y el producto en la oxidación biológica de etano marcado isotópicamente, descrito en la sección 7.2. D T C H CH3 oxidación biológica D T C CH3 HO b) Debido a que OH se enlaza al carbono en el mismo lado del cual se pierde el H, la oxidación procede con retención de la configuración (sección 6.14). Compare este hecho con las configuraciones R y S que determinó en la parte a) y reconcilie cualesquiera conflictos evidentes. www.FreeLibros.com 323 324 Estereoquímica CAPÍTULO SIETE 7.33 Identifique la relación en cada uno de los siguientes pares. ¿Los dibujos representan isómeros constitucionales o estereoisómeros, o sólo son diferentes formas de dibujar el mismo compuesto? Si son estereoisómeros, ¿son enantiómeros o diasterómeros? H CH3 C a) CH2Br y C CH3 C b) Br y C CH3 CH3CH2 CH3 C c) Br H CH3CH2 H CH2OH Br HO H H H3 C H3C Br H y C CH3CH2 CH2CH3 Br CH3 d) y H Br CH2CH3 CH2OH e) H CH2OH OH HO y H CH2OH H3C CH2OH H y f) Cl H y g) HO H y h) HO H i) HO H H OH H OH y H OH HO j) HO CH2OH y CH2OH HO k) HO CH2OH y www.FreeLibros.com CH2OH Problemas CH3 HO H y l) H OH CH2OH H m) H OH H 3C CH3 CH3 H y H CH3 H3C H CO2H H n) CO2H y Br H CH3 CO2H H Br H Br CH3 CH3 o) H Br Br H y Br Br H H Br CO2H CH3 CO2H H p) H Br CO2H H Br y Br Br H CH3 CH3 q) CH2OH HO H y OH H 3C H3C OH I r) I (CH3)3C s) y (CH3)3C y CH3 CH3 H3C t) y CH3 H3C u) H H CH3 y www.FreeLibros.com 325 326 Estereoquímica CAPÍTULO SIETE H3C H H CH3 y v) 7.34 La degradación química de la clorofila forma diversas sustancias, incluyendo fitol. Se muestra la constitución del fitol. ¿Cuántos estereoisómeros tienen esta constitución? HOCH2CH C(CH2)3CH(CH2)3CH(CH2)3CHCH3 CH3 CH3 CH3 CH3 7.35 La muscarina es una sustancia venenosa presente en el hongo Amanita muscaria. Su estructura es representada por la constitución que se muestra aquí. HO H3C 3 ⩽ 2 O HO⩾ CH2N(CH3)3 5 a) Incluyendo la muscarina, ¿cuántos estereoisómeros tienen esta constitución? b) Uno de los sustituyentes en el anillo de la muscarina es trans a los otros dos. ¿Cuántos de los estereoisómeros satisfacen este requerimiento? c) La muscarina tiene la configuración 2S,3R,5S. Escriba una fórmula estructural de la muscarina mostrando su estereoquímica correcta. 7.36 El ectocarpeno es un material volátil atrayente de células espermáticas liberado por los óvulos del alga Ectocarpus siliculosus. Su constitución es CH3CH2CH CH Todos los enlaces dobles son cis, y la configuración absoluta del centro de quiralidad es S. Escriba una representación precisa desde el punto de vista estereoquímico del ectocarpeno. El multifideno es una sustancia atrayente de células espermáticas liberada por la hembra de una especie de alga café (Cutleria multifida). La constitución del multifideno es 7.37 CH CHCH2CH3 CH2 CH a) ¿Cuántos estereoisómeros están representados por esta constitución? b) El multifideno tiene una relación cis entre sus sustituyentes en el anillo. Dada esta información, ¿cuántos estereoisómeros son posibles? c) La cadena lateral butenilo tiene la configuración Z de su enlace doble. Con base en todos los datos, ¿cuántos estereoisómeros son posibles? d) Dibuje representaciones precisas desde el punto de vista estereoquímico de todos los estereoisómeros que satisfagan los requerimientos estructurales del multifideno. e) ¿Cómo se relacionan estos multifidenos estereoisoméricos (enantiómeros o diasterómeros)? 7.38 La estreptimidona es un antibiótico y tiene la estructura mostrada más abajo. ¿Cuántos diasterómeros de estreptimidona son posibles? ¿Cuántos enantiómeros? Usando los descriptores E,Z y R,S, especifique todos los elementos esenciales de la estereoquímica de la estreptimidona. O O H NH OH H H H3C H3C H www.FreeLibros.com H O Problemas 327 7.39 En el problema 4.26 se le pidió dibujar la conformación preferida del mentol con base en la información de que es el estereoisómero más estable del 2-isopropil-5-metilciclohexanol. Ahora se puede describir por completo de manera estructural el (–)-mentol al señalar que tiene la configuración R en el carbono sustituido con el hidroxilo. a) Dibuje la conformación preferida del (–)-mentol. b) El (+)-isomentol tiene la misma constitución que el (–)-mentol. Las configuraciones en C-1 y C-2 del (+)-isomentol son lo opuesto de los correspondientes centros de quiralidad del (–)-mentol. Escriba la conformación preferida del (+)-isomentol. 7.40 Se aisló un cierto producto natural que tiene [␣]D + 40.3°. Se han propuesto de manera independiente dos estructuras para este compuesto. ¿Cuál tiene más probabilidad de ser correcta? ¿Por qué? CH2OH H CO2H HO OH OH HO HO OH H H OH H OH CH2OH 7.41 Una de las sustancias principales obtenidas de arquea (una de las formas de vida más antiguas de la Tierra) se deriva de un diol de 40 carbonos. Dado el hecho de que este diol es ópticamente activo, ¿es el compuesto A o es el compuesto B? CH3 CH3 CH3 CH3 HO OH CH3 CH3 CH3 CH3 Compuesto A CH3 CH3 CH3 HO OH CH3 CH3 CH3 CH3 Compuesto B 7.42 CH3 a) Una solución acuosa que contiene 10 g de fructosa ópticamente pura fue diluida en 500 mL de agua y colocada en un tubo de polarímetro de 20 cm de longitud. La rotación medida fue ⩾5.20°. Calcule la rotación específica de la fructosa. b) Si esta solución fuera mezclada con 500 mL de una solución que contiene 5 g de fructosa racémica, ¿cuál sería la rotación específica de la mezcla de fructosa resultante? ¿Cuál sería su pureza óptica? 7.43 Cada una de las siguientes reacciones forma una mezcla de dos estereoisómeros. Escriba sus estructuras. ¿Son enantiómeros o diasterómeros? ¿Son quirales o aquirales? ¿Se forman en cantidades iguales? a) BrCH2CH2Br ⩽ Cl2 luz C2H3Br2Cl ⩽ HCl OH b) CH3 H3C HCl OH CH3 c) HCl H3C www.FreeLibros.com 328 CAPÍTULO SIETE Estereoquímica 7.44 Escriba los productos orgánicos de cada una de las siguientes reacciones. Si se forman dos estereoisómeros, muestre ambos. Etiquete todos los centros de quiralidad R o S según sea apropiado. a) 1-Buteno y yoduro de hidrógeno b) (E)-2-Penteno y bromo en tetracloruro de carbono c) (Z)-2-Penteno y bromo en tetracloruro de carbono d) 1-Buteno y ácido peroxiacético en diclorometano e) (Z)-2-Penteno y ácido peroxiacético en diclorometano f) 1,5,5-Trimetilciclopenteno e hidrógeno en presencia de platino g) 1,5,5-Trimetilciclopenteno y diborano en tetrahidrofurano seguido por una oxidación con peróxido de hidrógeno La enzima aconitasa cataliza la hidratación del ácido aconítico para formar dos productos: ácido cítrico y ácido isocítrico. El ácido isocítrico es ópticamente activo; el ácido cítrico no lo es. ¿Cuáles son las constituciones respectivas del ácido cítrico y el ácido isocítrico? 7.45 CO2H HO2CCH2 C C H HO2C Ácido aconítico 7.46 Considere la ozonólisis del trans-4,5-dimetilciclohexeno teniendo la constitución mostrada. H3C H3C Las estructuras A, B y C son tres formas estereoisoméricas del producto de la reacción. CH O CH CH O O H H H H H H3C H CH3 H CH3 H3C H H CH3 H H H H CH3 H H CH O CH A O B CH O C a) ¿Cuáles de los compuestos A, B y C, si es que alguno lo es, son quirales? b) ¿Qué producto se forma en la reacción? c) ¿Qué producto se formaría si los grupos metilo fueran cis entre ellos en el alqueno inicial? 7.47 a) Al ser calentado con etóxido de potasio en etanol (70 C), el bromuro de alquilo marcado con deuterio, que se muestra produce una mezcla de 1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno. Con base en su conocimiento del mecanismo E2, prediga cuál o cuáles alquenos, si es que alguno, contiene deuterio. D www.FreeLibros.com H Problemas b) El bromuro mostrado en la parte a) es el diasterómero eritro. ¿Cómo diferiría el contenido de deuterio de los alquenos formados por deshidrohalogenación del diasterómero treo de los producidos en la parte a)? Un compuesto (C6H10) contiene un anillo de cinco miembros. Cuando se adiciona Br2, se forman dos dibromuros diasteroméricos. Sugiera estructuras razonables para el compuesto y los dos dibromuros. 7.48 Cuando el 2,3-dimetil-2-pentanol ópticamente puro fue sometido a deshidratación, se obtuvo una mezcla de dos alquenos. La hidrogenación de esta mezcla de alquenos formó 2,3-dimetilpentano, con una pureza óptica de 50%. ¿Cuáles fueron los dos alquenos formados en la reacción de eliminación, y cuáles las cantidades relativas de cada uno? 7.49 7.50 Cuando el (R)-3-buten-2-ol es tratado con un peroxiácido, se forman dos epóxidos estereoisoméricos en una proporción 60:40. El estereoisómero en menor cantidad tiene la estructura mostrada. a) Escriba la estructura del estereoisómero principal. b) ¿Cuál es la relación entre los dos epóxidos? ¿Son enantiómeros o diasterómeros? c) Cuatro productos estereoisoméricos se forman cuando el 3-buten-2-ol racémico es epoxidado bajo las mismas condiciones. ¿Cuáles son? ¿Qué cantidad de cada estereoisómero se forma? www.FreeLibros.com 329 Sustitución nucleofílica Esbozo del capítulo 8.1 TRANSFORMACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES POR SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA . . . . 332 8.2 REACTIVIDAD RELATIVA DE LOS HALOGENUROS COMO GRUPOS SALIENTES . . . . 335 8.3 EL MECANISMO SN2 DE LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA . . . . 335 8.4 EFECTOS ESTÉRICOS EN LAS REACCIONES SN2. . . . . 339 8.5 NUCLEÓFILOS Y CARÁCTER NUCLEOFÍLICO . . . . 341 8.6 EL MECANISMO SN1 DE LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA . . . . 343 ■ Sustituciones nucleofílicas de halogenuros de alquilo, catalizadas por enzimas . . . . 344 8.7 ESTABILIDAD DEL CARBOCATIÓN Y LA VELOCIDAD DE REACCIÓN SN1 . . . . 346 8.8 ESTEREOQUÍMICA DE LAS REACCIONES SN1 . . . . 347 8.9 REARREGLOS DE LOS CARBOCATIONES EN LAS REACCIONES SN1 . . . . 348 8.10 EFECTO DEL DISOLVENTE EN LA VELOCIDAD DE LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA. . . . . 350 8.11 SUSTITUCIÓN Y ELIMINACIÓN COMO REACCIONES EN COMPETENCIA . . . . 353 8.12 ÉSTERES SULFONATO COMO SUSTRATOS EN LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA . . . . 355 8.13 UNA MIRADA HACIA ATRÁS: LAS REACCIONES DE LOS ALCOHOLES CON HALOGENUROS DE HIDRÓGENO . . . . 358 8.14 RESUMEN . . . . 359 PROBLEMAS . . . . 361 330 www.FreeLibros.com CAPÍTULO Mecanismos 8.1 El mecanismo SN2 de la sustitución nucleofílica . . . . 336 8.2 El mecanismo SN1 de la sustitución nucleofílica . . . . 345 8.3 Rearreglo de los carbocationes en la hidrólisis SN1 del 2-bromo-3-metilbutano . . . 349 C uando se expusieron las reacciones de eliminación en el capítulo 5, se aprendió que una base de Lewis puede reaccionar con un halogenuro de alquilo para formar un alqueno. En este capítulo se encontrará que las mismas clases de reactivos también pueden experimentar una reacción diferente, en la que la base de Lewis actúa como un nucleófilo y reemplaza el sustituyente halógeno en el carbono. R X ⩽ Halogenuro de alquilo Y Base de Lewis R Y X Anión Producto de sustitución halogenuro nucleofílica La sustitución nucleofílica se vio por primera vez en el capítulo 4, en la reacción de alcoholes con halogenuros de hidrógeno para formar halogenuros de alquilo. Ahora se verá cómo los halogenuros de alquilo pueden convertirse en otras clases de compuestos orgánicos por sustitución nucleofílica. En este capítulo se destaca un mecanismo diseñado para lograr un resultado práctico. Luego de comprender los mecanismos por los cuales los halogenuros de alquilo experimentan sustitución nucleofílica, se pueden elegir las condiciones experimentales más adecuadas para llevar a cabo una transformación de grupo funcional particular. La diferencia entre una reacción exitosa que conduce limpiamente a un producto deseado y una que falla es, con frecuencia, sutil. El análisis de los mecanismos tiene sus ventajas porque ayuda a apreciar estas sutilezas. www.FreeLibros.com 331 332 CAPÍTULO OCHO Sustitución nucleofílica 8.1 TRANSFORMACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES POR SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA Las reacciones de sustitución nucleofílica de los halogenuros de alquilo se relacionan con las reacciones de eliminación porque el halógeno actúa como un grupo saliente del carbono y se pierde como un anión. El enlace carbono-halógeno del halogenuro de alquilo se rompe en forma heterolítica: los dos electrones en ese enlace se pierden con el grupo saliente. El enlace carbono-halógeno en un halogenuro de alquilo es polar ⩽ ⩾ R y se rompe en el ataque por un nucleófilo, de modo que los dos electrones en el enlace son retenidos por el halógeno. X X I, Br, Cl, F Y R X R Y X Los nucleófilos que se encuentran con más frecuencia son aniones, los cuales se usan como sus sales de litio, sodio o potasio. Si se usa M para representar al litio, el sodio o el potasio, algunos reactivos nucleofílicos representativos son MOR (un alcóxido metálico, una fuente del anión nucleofílico RO O X MOCR O X (un carboxilato metálico, una fuente del anión nucleofílico RC±O) MSH (un hidrógeno sulfuro metálico, una fuente del anión nucleofílico HS MCN MN3 (un cianuro metálico, una fuente del anión nucleofílico (una azida metálica, una fuente del anión nucleofílico)) C PN) NœNœN) En la tabla 8.1 se ilustra una aplicación de cada uno de estos nucleófilos a una transformación de grupo funcional. La porción aniónica de la sal sustituye al halógeno de un halogenuro de alquilo. La porción del catión metálico se convierte en un halogenuro de litio, sodio o potasio. M⩽ Y Reactivo nucleofílico Los halogenuros de alquenilo también se conocen como halogenuros vinílicos. R X R Halogenuro de alquilo Y Producto de la sustitución nucleofílica M X Halogenuro metálico Se notará que todos los ejemplos que se muestran en la tabla 8.1 implican halogenuros de alquilo, es decir, compuestos en los que el halógeno está unido a un carbono con hibridación sp3. Los halogenuros de alquenilo y los halogenuros de arilo, compuestos en los que el halógeno está unido a carbonos con hibridación sp2, no son reactivos bajo estas condiciones, y los principios que se desarrollarán en este capítulo no se aplican a ellos. Carbono con hibridación sp3 C Carbono con hibridación sp2 C X Halogenuro de alquilo X C X Halogenuro de alquenilo Halogenuro de arilo Para asegurar que la reacción ocurra en una solución homogénea, se eligen sustancias que disuelven tanto el halogenuro de alquilo como la sal iónica. Los sustratos de halogenuro de alquilo www.FreeLibros.com 8.1 Transformación de grupos funcionales por sustitución nucleofílica Transformaciones de grupo funcional representativas por reacciones de sustitución nucleofílica de halogenuros de alquilo TABLA 8.1 Nucleófilo y comentarios Ecuación general y ejemplo específico Ion alcóxido (RO ʉ) El átomo de oxígeno de un alcóxido metálico es nucleofílico y reemplaza al halógeno de un halogenuro de alquilo. El producto es un éter. R⬘O ⩾ R ⩽ Ion alcóxido X Éter Halogenuro de alquilo O Ion carboxilato (RC O ʉ) Se forma un éster cuando el oxígeno con carga negativa de un carboxilato reemplaza al halógeno de un halogenuro de alquilo. R⬘CO ⩾ R ⩽ Ion carboxilato X Éster acetona agua Ion halogenuro Octadecanoato de etilo (95%) ⩾ R ⩽ RSH ⩽ X Halogenuro de alquilo ⩽ CH3CH(CH2)6CH3 KSH CH3CH2OC(CH2)16CH3 ⩽ Yoduro de etilo Ion hidrógeno sulfuro Tiol etanol agua Hidrógeno sulfuro de potasio C ⩽ Ion cianuro NaCN N X Cl ⩽ RC N ⩽ R N KBr CN RN ⩽ N ⩾ Ion halogenuro ⩽ Cianuro de ciclopentilo (70%) X Bromuro de potasio X ⩽ Cianuro de alquilo DMSO Cloruro de ciclopentilo ⩾ Ion halogenuro 2-Nonanotiol (74%) Halogenuro de alquilo Cianuro de sodio ⩽ R ⩾ SH 2-Bromononano ⩾ N X KI Yoduro de potasio CH3CH(CH2)6CH3 ⩽ Br N ⩾ O HS ⩾ ʉ X R⬘COR ⩽ O ʉ Bromuro de sodio Éter etil isobutílico (66%) Halogenuro de alquilo Octadecanoato de potasio Ion cianuro (C N) Por lo general, el átomo de carbono con carga negativa del ion cianuro es el que presenta el carácter nucleofílico. El uso del ion cianuro como nucleófilo permite la extensión de una cadena de carbonos por la formación de un enlace carbono-carbono. El producto es un cianuro de alquilo o nitrilo. (CH3)2CHCH2OCH2CH3 ⩽ NaBr O KOC(CH2)16CH3 ⩽ CH3CH2I Ion hidrógeno sulfuro (HS ʉ) El uso de hidrógeno sulfuro como nucleófilo permite la conversión de halogenuros de alquilo en compuestos del tipo RSH. Estos compuestos son los análogos con azufre de los alcoholes y se conocen como tioles. ⩾ Ion halogenuro alcohol isobutílico Bromuro de etilo Isobutóxido de sodio O X R⬘OR ⩽ (CH3)2CHCH2ONa ⩽ CH3CH2Br ʉ 333 NaCl Cloruro de sodio ⩾ N ⩽ X ⩾ ʉ Ion azida (N N N) La azida de sodio es un reactivo que se usa para la formación de enlaces carbononitrógeno. El producto es una azida de alquilo. Ion azida NaN3 Azida de sodio Halogenuro de alquilo ⩽ CH3(CH2)4I Azida de alquilo 1-propanolagua Yoduro de pentilo Ion halogenuro CH3(CH2)4N3 ⩽ Azida de pentilo (52%) NaI Yoduro de sodio (continúa) www.FreeLibros.com 334 TABLA 8.1 Sustitución nucleofílica CAPÍTULO OCHO Transformaciones de grupo funcional representativas por reacciones de sustitución nucleofílica de halogenuros de alquilo (continuación) Nucleófilo y comentarios Ecuación general y ejemplo específico Ion yoduro (I ʉ) Los cloruros y bromuros de alquilo se convierten en yoduros de alquilo por tratamiento con yoduro de sodio en acetona. El NaI es soluble en acetona, pero el NaCl y el NaBr son insolubles y se cristalizan en la mezcla de reacción, haciéndola irreversible. I ⩾ R ⩽ Ion yoduro Cloruro o bromuro de alquilo CH3CHCH3 NaI ⩽ R I acetona X ⩽ Yoduro de alquilo ⩾ Ion cloruro o bromuro CH3CHCH3 Br ⩽ NaBr (sólido) I 2-Bromopropano En la sección 5.14 se mencionó el uso de DMSO como disolvente en reacciones de eliminación . acetona X Yoduro de sodio 2-Yodopropano (63%) Bromuro de sodio son solubles en disolventes orgánicos, pero con frecuencia las sales no lo son. Las sales inorgánicas son solubles en agua, pero los halogenuros de alquilo no lo son. Con frecuencia se usan disolventes mixtos como mezclas de etanol-agua que pueden disolver suficientes cantidades tanto del sustrato como del nucleófilo para formar soluciones bastante concentradas. Muchas sales, al igual que la mayoría de los halogenuros de alquilo, poseen solubilidad significativa en dimetil sulfóxido (DMSO), lo cual hace de éste un buen medio para llevar a cabo las reacciones de sustitución nucleofílica. PROBLEMA 8.1 Escriba una fórmula estructural para el producto orgánico principal formado por la reacción de bromuro de metilo con cada uno de los siguientes compuestos: d) LiN3 (azida de litio) e) KCN (cianuro de potasio) f) NaSH (hidrógeno sulfuro de sodio) g) NaI (yoduro de sodio) a) NaOH (hidróxido de sodio) b) KOCH2CH3 (etóxido de potasio) O c) NaOC (benzoato de sodio) SOLUCIÓN MUESTRA a) El nucleófilo en el hidróxido de sodio es el ion hidróxido con carga negativa. La reacción que ocurre es una sustitución nucleofílica del bromuro por hidróxido. El producto es alcohol metílico. HO ⩾ Ion hidróxido (nucleófilo) ⩽ H3 C Br Bromuro de metilo (sustrato) H3 C OH Alcohol metílico (producto) ⩽ Br ⩾ Ion bromuro (grupo saliente) Con la tabla 8.1 como antecedente, se puede ver lo útiles que son los halogenuros de alquilo en la química orgánica sintética. Los halogenuros de alquilo pueden prepararse a partir de alcoholes por sustitución nucleofílica, a partir de alcanos por halogenación por radicales libres y a partir de alquenos por adición de halogenuros de hidrógeno. Entonces quedan disponibles como materias primas para la preparación de compuestos orgánicos con otros grupos funcionales por el reemplazo del grupo saliente halogenuro con un nucleófilo. La variedad de compuestos que pueden prepararse por reacciones de sustitución nucleofílica de halogenuros de alquilo es muy grande; los ejemplos mostrados en la tabla 8.1 ilustran sólo algunos de ellos. Otros numerosos ejemplos se agregarán a la lista en este capítulo y en los siguientes. www.FreeLibros.com 8.3 El mecanismo SN2 de la sustitución nucleofílica 335 8.2 REACTIVIDAD RELATIVA DE LOS HALOGENUROS COMO GRUPOS SALIENTES Entre los halogenuros de alquilo, los yoduros de alquilo experimentan sustitución nucleofílica a la velocidad más rápida, los fluoruros de alquilo a la más lenta. Velocidad creciente de sustitución por nucleófilos RF RCl ⬍⬍ ⬍ RBr RI ⬍ Menos reactivo Más reactivo El orden de reactividad del halogenuro de alquilo en las sustituciones nucleofílicas es el mismo que en las eliminaciones. El yodo tiene el enlace más débil con el carbono, y el yoduro es el mejor grupo saliente. Los yoduros de alquilo son varias veces más reactivos que los bromuros de alquilo, y entre 50 y 100 veces más reactivos que los cloruros de alquilo. El flúor tiene el enlace más fuerte al carbono, y el fluoruro es el peor como grupo saliente. Los fluoruros de alquilo se usan muy poco como sustratos en la sustitución nucleofílica debido a que son miles de veces menos reactivos que los cloruros de alquilo. PROBLEMA 8.2 Cuando se permitió que el 1-bromo-3-cloropropano reaccionara con un equivalente molar de cianuro de sodio en etanol acuoso, se obtuvo sólo un producto orgánico. ¿Cuál fue este producto? La capacidad del grupo saliente también se relaciona con la basicidad. Un anión fuertemente básico, por lo general, es peor como grupo saliente que un anión débilmente básico. El fluoruro es el más básico y el peor grupo saliente entre los aniones halogenuro, el yoduro el menos básico y el mejor grupo saliente. 8.3 EL MECANISMO SN2 DE LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA Los mecanismos por los que tiene lugar la sustitución nucleofílica han sido tema de muchos estudios. La investigación extensa de sir Christopher Ingold y Edward D. Hughes y sus asociados en el University College de Londres, durante la década de 1930, destacó las mediciones cinéticas y estereoquímicas para demostrar los mecanismos de estas reacciones. Cinética. Los estudios cinéticos miden la velocidad de una reacción, en especial, con respecto a la forma en que la concentración de los reactivos (y catalizadores, si es que hay alguno) afecta a la velocidad de reacción. Habiendo visto ya que la velocidad de la sustitución nucleofílica depende del grupo saliente (I ¬ Br ¬ Cl ¬¬ F), se sabe que el enlace carbono-halógeno debe romperse en el paso lento de la reacción. En consecuencia, se espera que la velocidad de la reacción también dependa de la concentración del halogenuro de alquilo. Esto es confirmado por los estudios cinéticos de la reacción CH3Br ⩽ Bromuro de metilo HO⩾ CH3OH Ion hidróxido Alcohol metílico ⩽ Br⩾ Ion bromuro la cual sigue la ley de la velocidad: Velocidad k[CH3Br][HO⩾] La velocidad de la reacción es directamente proporcional a la concentración de bromuro de metilo y de ion hidróxido. Es de primer orden en cada reactivo, o de segundo orden en general. La www.FreeLibros.com La relación entre la capacidad del grupo saliente y la basicidad se estudia con más detalle en la sección 8.12. 336 CAPÍTULO OCHO Sustitución nucleofílica MECANISMO 8.1 El mecanismo SN2 de la sustitución nucleofílica, ilustrado por la reacción de bromuro de metilo con ion hidróxido La reacción: CH3Br + Bromuro de metilo HO– CH3OH ±£ Ion hidróxido Br – + Alcohol metílico Ion bromuro El mecanismo: La reacción procede en un solo paso. El ion hidróxido actúa como nucleófilo. Mientras se rompe el enlace C-Br, se forma el enlace C-O. HOO – Ion hidróxido El estado de transición: + H3COBr ±£ HOOOCH3 Bromuro de metilo Br – + Alcohol metílico Ion bromuro El ion hidróxido ataca al carbono desde el lado opuesto al enlace COBr. H H $ ¥ – HO O ,, C ,, Br A H – O O El carbono está unido parcialmente tanto al hidróxido como al bromuro. El arreglo de enlaces O experimenta una inversión tetraédrica de CO a OC conforme progresa la reacción. O O O El mecanismo SN2 se introdujo antes en la sección 4.12. conclusión más razonable es que tanto el ion hidróxido como el bromuro de metilo reaccionan juntos en un paso elemental bimolecular y que este paso es determinante de la velocidad. El mecanismo propuesto por Hughes e Ingold, llamado por ellos sustitución nucleofílica bimolecular (SN2), se muestra como ecuación en el mecanismo 8.1, y como diagrama de energía potencial en la figura 8.1. Es un proceso de un paso en el que tanto el halogenuro de alquilo como el nucleófilo están implicados en el estado de transición. La ruptura del enlace del carbono y el grupo saliente es asistida por la formación de un enlace entre el carbono y el nucleófilo. En efecto, el nucleófilo "empuja" al grupo saliente fuera de su punto de unión con el carbono. El carbono está enlazado en forma parcial tanto al nucleófilo entrante como al halogenuro saliente en el estado de transición. Se progresa hacia el estado de transición a medida que el nucleófilo comienza a compartir un par de sus electrones con el carbono y el ion halogenuro sale, llevando consigo el par de electrones en su enlace con el carbono. PROBLEMA 8.3 ¿La secuencia de dos pasos descrita en las siguientes ecuaciones es consistente con el comportamiento cinético de segundo orden observado para la hidrólisis del bromuro de metilo? H3C H O ⩾ Br lento ⩽ CH3⩽ CH3⩽ ⩽ Br rápido www.FreeLibros.com H O ⩾ CH3 8.3 El mecanismo SN2 de la sustitución nucleofílica H H $ ¥ – HO O ,, C ,, Br A H FIGURA 8.1 Diagrama de energía potencial para la reacción de bromuro de metilo con ion hidróxido por el mecanismo SN2. Energía potencial – HO O – H + H [¥ COBr A H 337 H ¥[H + HO OOC A H Br – Coordenada de reacción Estereoquímica. El diagrama para el estado de transición en el mecanismo 8.1 y la figura 8.1 para la reacción del bromuro de metilo con hidróxido anticipan una característica estereoquímica clave del mecanismo SN2. El nucleófilo ataca al carbono desde el lado opuesto del enlace al grupo saliente. Otra forma de expresar el mismo punto, en especial cuando ocurre sustitución en un centro de quiralidad, es que las reacciones SN2 proceden con inversión de la configuración en el carbono que lleva al grupo saliente. El arreglo tetraédrico de los enlaces en el reactivo se convierte en un arreglo tetraédrico invertido en el producto. – S ⩽ ⩽ Nucleófilo Halogenuro de alquilo Producto SN2 Este hecho estereoquímico proviene de estudios de sustituciones nucleofílicas de halogenuros de alquilo ópticamente activos. En uno de dichos experimentos, Hughes e Ingold determinaron que la reacción del 2-bromooctano ópticamente activo con ion hidróxido, formó 2-octanol, teniendo la configuración opuesta en el centro de quiralidad. CH3(CH2)5 H C Br H3C (S)-(⩽)-2-Bromooctano NaOH etanol-agua HO H (CH) CH 2 5 3 C CH3 (R)-(⩾)-2-Octanol www.FreeLibros.com S – Grupo saliente Aunque el halogenuro de alquilo y el alcohol presentados en este ejemplo tienen configuraciones opuestas cuando sus signos de rotación son opuestos, no puede suponerse que esto será cierto para todos los pares halogenuro de alquilo/alcohol. 338 CAPÍTULO OCHO Sustitución nucleofílica La sustitución nucleofílica se llevó a cabo con inversión de la configuración, lo que es consistente con el siguiente estado de transición: CH3(CH2)5 H ⩾ HO ,, C ,, Br – CH3 PROBLEMA 8.4 Se muestra la proyección de Fischer para el (+)-2-bromooctano. Escriba la proyección de Fischer del (⩾)-2-octanol formado a partir de él por sustitución nucleofílica, con inversión de la configuración. CH3 H Br CH2(CH2)4CH3 PROBLEMA 8.5 ¿Esperaría que el 2-octanol formado por hidrólisis SN2 del (⩾)-2-bromooctano fuera ópticamente activo? De ser así, ¿cuál será su configuración absoluta y su signo de rotación? ¿Qué sucede con el 2-octanol formado por hidrólisis del 2-bromooctano racémico? El primer ejemplo de un efecto estereoelectrónico en este texto se refería a la eliminación anti en las reacciones E2 de los halogenuros de alquilo (sección 5.16). Innumerables experimentos han confirmado que la sustitución por el mecanismo SN2 es estereoespecífica y sugieren que existe un requerimiento estereoelectrónico para que el nucleófilo se aproxime al carbono desde el lado opuesto al enlace con el grupo saliente. Los resultados de los cálculos de orbitales moleculares ayudan a entender por qué. Cuando un nucleófilo como el ion hidróxido reacciona con bromuro de metilo, los electrones fluyen desde el orbital molecular de mayor energía que está ocupado (HOMO) del HO⩾ hacia el orbital molecular de menor energía que está desocupado (LUMO) del CH3Br. Al dirigir la atención al LUMO del CH3Br, se encuentran tres regiones principales donde el HOMO del nucleófilo puede traslaparse con el LUMO. Una de estas regiones, la que se muestra a la derecha, puede ignorarse debido a que sólo se asocia con el Br, y el ataque nucleofílico desde esa dirección no produce un enlace C—O. El nucleófilo ataca aquí Nodo La región entre el carbono y el bromo contiene una superficie nodal; por consiguiente, no resulta ningún enlace neto de su traslape con el HOMO del HO⩾. La posibilidad restante, que también es la que coincide con la observación experimental, es el traslape del HOMO del HO⩾ con el LUMO del CH3Br en la región opuesta del enlace C—Br. Implica una región mayor del LUMO, evita un nodo y forma un enlace C—O con inversión de la configuración en el carbono. Se cree que el mecanismo SN2 describe la mayoría de las sustituciones en que los halogenuros de alquilo primarios y secundarios simples reaccionan con nucleófilos con carga negativa. Todos los ejemplos que introducen el tema de la sustitución nucleofílica en la tabla 8.1 www.FreeLibros.com 8.4 Efectos estéricos en las reacciones SN2 proceden por el mecanismo SN2 (o uno muy parecido al SN2; recuerde que los mecanismos nunca pueden establecerse con certeza sino que sólo representan la mejor explicación presente de las observaciones experimentales). PROBLEMA 8.6 Proponga la estructura del estado de transición SN2 para la siguiente reacción tomada de la tabla 8.1. El Na+ es un ion espectador y puede omitirse del estado de transición. (CH3)2CHBr ⩽ NaI acetona (CH3)2CHI ⩽ NaBr En la sección 8.2 se estudió que la velocidad de la sustitución nucleofílica depende en gran medida del grupo saliente, que los yoduros de alquilo son los más reactivos, y que los fluoruros de alquilo son los menos reactivos. En la siguiente sección se estudiará que la estructura del grupo alquilo puede tener un efecto aún mayor. 8.4 EFECTOS ESTÉRICOS EN LAS REACCIONES SN2 Hay diferencias muy grandes en las velocidades a las que las diversas clases de halogenuros de alquilo, de metilo, primarios, secundarios o terciarios, experimentan la sustitución nucleofílica. Como se muestra en la tabla 8.2 para la reacción: RBr ⩽ Bromuro de alquilo acetona LiI Yoduro de litio RI ⩽ Yoduro de alquilo LiBr Bromuro de litio las velocidades de la sustitución nucleofílica de una serie de bromuros de alquilo difieren por un factor de más de 106 cuando se compara el miembro más reactivo del grupo (bromuro de metilo) y el miembro menos reactivo (bromuro de ter-butilo). La gran diferencia de velocidad entre los bromuros de metilo, etilo, isopropilo y ter-butilo refleja el impedimento estérico que ofrece cada grupo alquilo al ataque nucleofílico. El nucleófilo debe aproximarse al halogenuro de alquilo desde el lado opuesto del enlace con el grupo saliente y, como se ilustra en la figura 8.2, esta aproximación está obstaculizada por sustituyentes alquilo en el carbono que está siendo atacado. Los tres hidrógenos del bromuro de metilo ofrecen poca resistencia a la aproximación del nucleófilo, y ocurre una reacción rápida. Reemplazar uno de los hidrógenos por un grupo metilo, de alguna manera, protege al carbono del ataque del nucleófilo y causa que el bromuro de etilo sea menos reactivo que el bromuro de metilo. Reemplazar los tres hidrógenos por grupos metilo bloquea casi por completo la aproximación al carbono terciario del (CH3)3CBr y evitan la sustitución nucleofílica bimolecular. TABLA 8.2 Reactividad de algunos bromuros de alquilo hacia la sustitución por el mecanismo SN2* Bromuro de alquilo Estructura Clase Bromuro Bromuro Bromuro Bromuro CH3Br CH3CH2Br (CH3)2CHBr (CH3)3CBr No sustituido Primario Secundario Terciario de de de de metilo etilo isopropilo ter-butilo Velocidad relativa† 221 000 1 350 1 Demasiado pequeña para medirse *Sustitución del bromuro por yoduro de litio en acetona. † Relación de la constante de velocidad de segundo orden k para el bromuro de alquilo indicado con la k para el bromuro de isopropilo a 25°C. www.FreeLibros.com 339 340 FIGURA 8.2 Modelos de esferas y barras (arriba) y espaciales (abajo) de los bromuros de alquilo, que muestran cómo los sustituyentes protegen del ataque de un nucleófilo al átomo de carbono que lleva el grupo saliente. El nucleófilo debe atacar desde el lado opuesto al enlace con el grupo saliente. Sustitución nucleofílica CAPÍTULO OCHO Menos impedido, más reactivo Más impedido, menos reactivo CH3Br CH3CH2Br (CH3)2CHBr (CH3)3CBr En general, las reacciones SN2 de los halogenuros de alquilo muestran la siguiente dependencia de la velocidad con la estructura: Velocidad creciente de sustitución por el mecanismo SN2 R3CX ⬍ Terciario Menos reactivo, más impedido R2CHX ⬍ Secundario RCH2X CH3X ⬍ Primario Metilo Más reactivo, menos impedido PROBLEMA 8.7 Identifique el compuesto en cada uno de los siguientes pares que reacciona con yoduro de sodio en acetona a la velocidad más rápida: a) 1-Clorohexano o cloruro de ciclohexilo b) 1-Bromopentano o 3-bromopentano c) 2-Cloropentano o 2-fluoropentano d) 2-Bromo-2-metilhexano o 2-bromo-5-metilhexano e) 2-Bromopropano o 1-bromodecano SOLUCIÓN MUESTRA a) Se comparan las estructuras de los dos cloruros. El 1-clorohexano es un cloruro de alquilo primario; el cloruro de ciclohexilo es secundario. Los halogenuros de alquilo primarios están menos impedidos en el sitio de la sustitución que los secundarios, y reaccionan más rápido en la sustitución por el mecanismo SN2. El 1-clorohexano es más reactivo. H CH3CH2CH2CH2CH2CH2Cl 1-Clorohexano (primario, más reactivo) Cl Cloruro de ciclohexilo (secundario, menos reactivo) Los grupos alquilo en el átomo de carbono adyacente al punto de ataque nucleofílico también disminuyen la velocidad de la reacción SN2. Compare las velocidades de sustitución nu- www.FreeLibros.com Nucleófilos y carácter nucleofílico 8.5 TABLA 8.3 Efecto de la ramificación de la cadena sobre la reactividad de los bromuros de alquilo primarios hacia la sustitución bajo condiciones SN2* Bromuro de alquilo Estructura Bromuro Bromuro Bromuro Bromuro CH3CH2Br CH3CH2CH2Br (CH3)2CHCH2Br (CH3)3CCH2Br de de de de etilo propilo isobutilo neopentilo Velocidad relativa† 1.0 0.8 0.036 0.00002 *Sustitución de bromuro por yoduro de litio en acetona. † Relación de la constante de velocidad de segundo orden k para el bromuro de alquilo indicado con la k para el bromuro de etilo a 25°C. cleofílica en la serie de bromuros de alquilo primarios que se muestra en la tabla 8.3. Tomando el bromuro de etilo como el estándar y reemplazando de manera sucesiva sus hidrógenos en C-2 por grupos metilo, se observa que cada grupo metilo adicional disminuye la velocidad de desplazamiento del bromuro por yoduro. El efecto es ligeramente más pequeño para los grupos alquilo que están unidos en forma directa al carbono que lleva el grupo saliente, no obstante, aún es considerable. Cuando C-2 es sustituido por completo por grupos metilo, como en el bromuro de neopentilo [(CH3)3CCH2Br], se observa el caso inusual de un halogenuro de alquilo primario que es prácticamente inerte a la sustitución por el mecanismo SN2 debido al impedimento estérico. CH3 A H3C–C–CH2Br A CH3 Bromuro de neopentilo (1-Bromo-2,2-dimetilpropano) 8.5 NUCLEÓFILOS Y CARÁCTER NUCLEOFÍLICO La base de Lewis que actúa como el nucleófilo con frecuencia es un anión, pero no es necesario que lo sea siempre. Las bases de Lewis neutras como las aminas (R3N:), fosfinas (R3P:) y sulfuros (R2O SS) pueden actuar también como nucleófilos. H3C H3C S ⩽ CH3 ⩽ I S H3C Sulfuro de dimetilo CH3 I ⩾ H3C Yoduro de metilo Yoduro de trimetilsulfonio Otros ejemplos comunes de sustitución que implican nucleófilos neutros incluyen reacciones de solvólisis, sustituciones en las que el nucleófilo es el disolvente en que se lleva a cabo la reacción. La solvólisis en agua (hidrólisis) convierte un halogenuro de alquilo en un alcohol. RX ⩽ 2H2O Halogenuro de alquilo Agua ROH ⩽ Alcohol H3O⩽ Ion hidronio ⩽ X⩾ Ion halogenuro www.FreeLibros.com 341 342 Sustitución nucleofílica CAPÍTULO OCHO La reacción ocurre en dos etapas. Sólo la primera etapa implica una sustitución nucleofílica. Es el paso determinante de la velocidad. H H X O ⩽ R ⩽ lento R O H ⩽ X ⩾ H Ion alquiloxonio Agua Halogenuro de alquilo Ion halogenuro La segunda etapa es una reacción ácido-base de Brønsted y es rápida. H H O O ⩽ H H ⩽ R rápido O H Agua H ⩽ H ⩽ O R H Ion hidronio Ion alquiloxonio Alcohol Reacciones análogas tienen lugar en otros disolventes que, como el agua, contienen un grupo —OH. La solvólisis en metanol (metanólisis) forma un éter metílico. RX ⩽ 2CH3OH Halogenuro de alquilo Metanol ROCH3 Éter alquil metílico ⩽ ⩽ CH3OH2 Ion metiloxonio ⩽ X⩾ Ion halogenuro PROBLEMA 8.8 Adapte el mecanismo precedente para la hidrólisis de RX de modo que describa la metanólisis del bromuro de etilo. Debido a que el ataque por el nucleófilo es el paso determinante de la velocidad del mecanismo SN2, la velocidad de sustitución puede variar, y lo hace, de un nucleófilo a otro. Del mismo modo en que algunos halogenuros de alquilo son más reactivos que otros, algunos nucleófilos son más reactivos que otros. La fuerza nucleofílica, o carácter nucleofílico, es una medida de lo rápido que desplaza una base de Lewis a un grupo saliente de un sustrato adecuado. Al medir la velocidad a la que varias bases de Lewis reaccionan con yoduro de metilo en metanol, se ha compilado una lista de su carácter nucleofílico relativo al metanol como el nucleófilo estándar. Dicha lista se presenta en la tabla 8.4. Mientras el átomo nucleofílico sea el mismo, el nucleófilo más básico es el más reactivo. Un ion alcóxido (RO⩾) es más básico y más nucleofílico que un ion carboxilato (RCO2⩾). TABLA 8.4 Carácter nucleofílico de algunos nucleófilos comunes Clase de reactividad Nucleófilo Nucleófilos Nucleófilos Nucleófilos Nucleófilos Nucleófilos I , HS , RS Br⩾, HO⩾, RO⩾, CN⩾, N3⩾ NH3, Cl⩾, F⩾, RCO2⩾ H2O, ROH RCO2H muy buenos buenos regulares débiles muy débiles ⩾ ⩾ Reactividad relativa* ⩾ ¬105 104 103 1 10⩾2 *La reactividad relativa es k (nucleófilo)/k (metanol) para las reacciones SN2 típicas, y es aproximada. Los datos pertenecen al metanol como el disolvente. www.FreeLibros.com 8.6 R±O ⩾ El mecanismo SN1 de la sustitución nucleofílica O X ⩾ RC±O es más nucleofílico que Base más fuerte El ácido conjugado es ROH: pKa 16 Base más débil El ácido conjugado es RCO2H: pKa 5 La conexión entre basicidad y carácter nucleofílico se cumple cuando se comparan átomos en la misma fila de la tabla periódica. Por tanto, el HO⩾ es más básico y más nucleofílico que el F⩾, y el H3N es más básico y más nucleofílico que el H2O. No se sostiene cuando se procede hacia abajo en una columna en la tabla periódica. Por ejemplo, el I⩾ es el menos básico de los iones halogenuro, pero es el más nucleofílico. El F⩾ es el ion halogenuro más básico, pero el menos nucleofílico. Al parecer, el factor que más determina la relación inversa entre basicidad y carácter nucleofílico entre los iones halogenuro es el grado en que son solvatados por fuerzas ion-dipolo del tipo ilustrado en la figura 8.3. Los aniones más pequeños, debido a su alta proporción de carga a tamaño, son solvatados con más fuerza que los grandes. A fin de actuar como un nucleófilo, el halogenuro debe deshacerse de algunas de las moléculas del disolvente que lo rodean. Entre los aniones halogenuro, las fuerzas ion-dipolo son más fuertes para el F⩾ y más débiles para el I⩾. Por tanto, el carácter nucleofílico del F⩾ se disminuye más que el del Cl⩾, el del Cl⩾ más que el del Br⩾, y el del Br⩾ más que el del I⩾. Del mismo modo, el HO⩾ es más pequeño, está más solvatado y es menos nucleófilo que el HS⩾. La importancia de la solvatación en la disminución del carácter nucleofílico de aniones pequeños más que de los grandes puede confirmarse en el hecho de que, cuando se mide en la fase gaseosa donde no existen fuerzas de solvatación, el orden del carácter nucleofílico del halogenuro se invierte y sigue la basicidad: F⩾ > Cl⩾ > Br⩾ > I⩾. Las bases de Lewis neutras como el agua, alcoholes y ácidos carboxílicos son nucleófilos mucho más débiles que sus bases conjugadas. Cuando se comparan especies que tienen el mismo átomo nucleofílico, un nucleófilo con carga negativa es más reactivo que uno neutro. R±O ⩾ R±O±H es más nucleofílico que Ion alcóxido O X ⩾ RC±O Alcohol O X R±C±O±H es más nucleofílico que Ion carboxilato Ácido carboxílico 8.6 EL MECANISMO SN1 DE LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA Luego de aprender que los halogenuros de alquilo terciarios son prácticamente inertes a la sustitución por el mecanismo SN2 debido al impedimento estérico, podría preguntarse si experimentan sustitución nucleofílica. En esta sección se verá que lo hacen, pero por un mecanismo diferente al SN2. Hughes e Ingold observaron que la hidrólisis del bromuro de ter-butilo, la cual ocurre con facilidad, se caracteriza por una ley de velocidad de primer orden: (CH3)3CBr ⩽ 2H2O Bromuro de ter-butilo Agua (CH3)3COH Alcohol ter-butílico 343 ⩽ H3O⩽ ⩽ Ion hidronio Br⩾ Ion bromuro Velocidad k[(CH3)3CBr] Encontraron que la velocidad de la hidrólisis depende sólo de la concentración del bromuro de ter-butilo. Agregar el ion hidróxido nucleófilo más fuerte, por otra parte, no causa cambio en la velocidad de la sustitución, ni esta velocidad depende de la concentración de hidróxido. Del mismo modo en que la cinética de segundo orden fue interpretada como indicadora de un paso bimolecular determinante de velocidad, la cinética de primer orden fue interpretada como evidencia para un paso unimolecular determinante de velocidad, un paso que implica sólo al halogenuro de alquilo. www.FreeLibros.com ⩽ Cl⩾ ⩽ ⩽ ⩽ FIGURA 8.3 Solvatación de un ion cloruro por agua. 344 CAPÍTULO OCHO Sustitución nucleofílica Sustituciones nucleofílicas de halogenuros de alquilo, catalizadas por enzimas L a sustitución nucleofílica es uno de los mecanismos, de una gran variedad, por los cuales los sistemas vivos se desintoxican de compuestos orgánicos halogenados introducidos en su ambiente. Las enzimas que catalizan estas reacciones se conocen como haloalcano deshalogenasas. La hidrólisis del 1,2-dicloroetano a 2-cloroetanol, por ejemplo, es una sustitución nucleofílica biológica catalizada por una deshalogenasa. ClCH2CH2Cl ⩽ 2H2O 1,2-Dicloroetano Esta etapa de la reacción procede por un mecanismo que se estudiará en el capítulo 20. Ambas etapas son más rápidas que la reacción de 1,2-dicloroetano con agua en ausencia de la enzima. La hidrólisis del ácido 2-cloropropanoico racémico, catalizada por enzimas, es un paso clave en la preparación del ácido (S)-2-cloropropanoico a gran escala, que se usa en la preparación de sustancias químicas de interés agrícola. enzima deshalogenasa Cl HO CH3 Agua ClCH2CH2OH ⩽ 2-Cloroetanol H3O ⩽ ⩽ Ion hidronio Cl ⩾ Ion cloruro H Cl O Ácido 2-cloropropanoico racémico HO CH3 O Ácido (S)-2-cloropropanoico H OH Se cree que la haloalcano deshalogenasa actúa usando uno de sus carboxilatos laterales para desplazar el cloruro por un mecanismo SN2. (Recuerde la reacción de los iones carboxilato con los halogenuros de alquilo de la tabla 8.1.) O X ⩾ Enzima ±C±O ⩽ CH2±Cl W CH2Cl H2O deshalogenasa ⩽ HO CH3 O Ácido (S)-láctico SN2 O X ⩾ Enzima ±C±O±CH2 ⩽ Cl W CH2Cl El producto de esta sustitución nucleofílica reacciona luego con agua, restaurando la enzima a su estado original y formando los productos observados de la reacción. O X Enzima ±C±O±CH2 ⩽ 2H2O W CH2Cl En esta resolución enzimática (sección 7.14), la enzima deshalogenasa cataliza la hidrólisis del enantiómero R del ácido 2-cloropropanoico a ácido (S)-láctico. El ácido (S)-2-cloropropanoico deseado no es afectado y se recupera en un estado enantioméricamente casi puro. Algunas de las reacciones biológicas SN2 más comunes implican el ataque a los grupos metilo, en especial a un grupo metilo de la S-adenosilmetionina. Se darán ejemplos de estos grupos en el capítulo 16. varios pasos O X ⩾ Enzima ±C±O ⩽ HOCH2 ⩽ H3O⩽ W CH2Cl El mecanismo SN1 fue introducido antes, en la sección 4.9. El proceso propuesto se presenta en el mecanismo 8.2 y se llama SN1, que significa sustitución nucleofílica unimolecular. El primer paso, una disociación unimolecular del halogenuro de alquilo para formar un carbocatión como el intermediario clave, es determinante de la velocidad. En la figura 8.4 se muestra un diagrama de energía para el proceso. PROBLEMA 8.9 Sugiera una estructura para el producto de sustitución nucleofílica obtenido en la solvólisis del bromuro de ter-butilo en metanol, y proponga un mecanismo razonable para su formación. www.FreeLibros.com El mecanismo SN1 de la sustitución nucleofílica 8.6 345 MECANISMO 8.2 El mecanismo SN1 de la sustitución nucleofílica ilustrado por la hidrólisis del bromuro de ter-butilo La reacción total: (CH3)3CBr 2H2O ⩽ Bromuro de ter-butilo (CH3)3COH ±£ Agua H3O⩽ ⩽ ⩽ Ion hidronio Alcohol ter-butílico Br⩾ Ion bromuro Paso 1: El halogenuro de alquilo se disocia en un carbocatión y un ion halogenuro. lento (CH3)3C±Br (CH3)3C⩽ ±£ Bromuro de ter-butilo ⩾ Br ⩽ Catión ter-butilo Ion bromuro Paso 2: El carbocatión formado en el paso 1 reacciona rápido con una molécula de agua. El agua es un nucleófilo. Este paso completa la etapa de sustitución nucleofílica del mecanismo y produce un ion alquiloxonio. H ⩽ (CH3)3C O ⩽ Catión ter-butilo Paso 3: H rápido ±£ ⩽ (CH3)3C±O H H Agua Ion ter-butiloxonio Este paso es una reacción ácido-base rápida que sigue a la sustitución nucleofílica. El agua actúa como una base para eliminar un protón del ion alquiloxonio para formar el producto observado de la reacción, alcohol ter-butílico. H H ⩽ (CH3)3C±O ⩽ H rápido ⩽ (CH3)3C±O ±£ ⩽ H±O H H H H Ion ter-butiloxonio Agua Alcohol ter-butílico Ion hidronio δ⩽ δ⩾ FIGURA 8.4 Diagrama de energía que ilustra el mecanismo SN1 para la hidrólisis del bromuro de ter-butilo. (CH3)3C - - - Br 2H2O δ⩽ δ⩽ (CH3)3C - - - OH2, Br⩾, H2O Energía potencial Eact (CH3)3C⩽ Br⩾, 2H2O δ⩽ δ⩽ (CH3)3CO - - - H - - - OH2, Br⩾ H (CH3)3CBr, 2H2O ⩽ (CH3)3COH2, Br⩾, H2O (CH3)3COH, Br⩾, H3O⩽ Coordenada de reacción www.FreeLibros.com 346 Sustitución nucleofílica CAPÍTULO OCHO El mecanismo SN1 es un mecanismo de ionización. El nucleófilo no participa hasta después que ha tenido lugar el paso determinante de la velocidad. Por tanto, se espera que los efectos del nucleófilo y de la estructura del halogenuro de alquilo sean diferentes de los observados para las reacciones que proceden por la ruta SN2. La forma en que la estructura del halogenuro de alquilo afecta a la velocidad de las reacciones SN1 es el tema de la siguiente sección. 8.7 ESTABILIDAD DEL CARBOCATIÓN Y LA VELOCIDAD DE REACCIÓN SN1 Con el fin de comparar las velocidades de la sustitución SN1 en un grupo de halogenuros de alquilo, se eligen condiciones experimentales en las que la sustitución competidora por el mecanismo SN2 es muy lenta. Uno de dichos conjuntos de condiciones es la solvólisis en ácido fórmico acuoso (HCO2H): RX ⩽ 2H2O ácido fórmico Halogenuro de alquilo Agua ROH ⩽ Alcohol H3O⩽ ⩽ X⩾ Ion halogenuro Ion hidronio Ni el ácido fórmico ni el agua son muy nucleofílicos y, por tanto, se suprime la sustitución SN2. Las velocidades relativas de hidrólisis de un grupo de bromuros de alquilo bajo estas condiciones se presentan en la tabla 8.5. La reactividad relativa de los halogenuros de alquilo en reacciones SN1 es exactamente la opuesta de SN2: Reactividad SN1: metilo ⬍ primario ⬍ secundario ⬍ terciario Reactividad SN2: terciario ⬍ secundario ⬍ primario ⬍ metilo Es obvio que el impedimento estérico que influye en la velocidad de reacción SN2 no es importante en las reacciones SN1. El orden de reactividad del halogenuro de alquilo en las reacciones SN1 es el mismo que el orden de estabilidad del carbocatión: cuanto más estable es el carbocatión, más reactivo es el halogenuro de alquilo. Velocidad creciente de sustitución por el mecanismo SN1 CH3X ⬍ Metilo Forma el carbocatión menos estable RCH2X R2CHX ⬍ Primario Secundario ⬍ R3CX Terciario Forma el carbocatión más estable Ya se vio antes esta situación en la reacción de los alcoholes con halogenuros de hidrógeno (sección 4.11), en la deshidratación de alcoholes catalizada por ácidos (sección 5.12) y en la conversión de halogenuros de alquilo en alquenos por el mecanismo E1 (sección 5.18). Como en estas otras reacciones, un efecto electrónico, de manera específica la estabilización del carbocatión intermediario por sustituyentes alquilo es el factor decisivo. Cuanto más estable es el carbocatión, más rápido se forma. TABLA 8.5 Reactividad de algunos bromuros de alquilo hacia la sustitución por el mecanismo SN1* Bromuro de alquilo Estructura Clase Bromuro Bromuro Bromuro Bromuro CH3Br CH3CH2Br (CH3)2CHBr (CH3)3CBr No sustituido Primario Secundario Terciario de de de de metilo etilo isopropilo ter-butilo Velocidad relativa† ⬍1 ⬍1 43 100 000 000 *Solvólisis en ácido fórmico acuoso. † Relación de la constante de velocidad k para el bromuro de alquilo indicado con la k para el bromuro de metilo a 25°C. www.FreeLibros.com 8.8 Estereoquímica de las reacciones SN1 PROBLEMA 8.10 Identifique el compuesto en cada uno de los siguientes pares que reacciona a la velocidad más rápida en una reacción SN1: a) Bromuro de isopropilo o bromuro de isobutilo b) Yoduro de ciclopentilo o yoduro de 1-metilciclopentilo c) Bromuro de ciclopentilo o 1-bromo-2,2-dimetilpropano d) Cloruro de ter-butilo o yoduro de ter-butilo SOLUCIÓN MUESTRA a) El bromuro de isopropilo, (CH3)2CHBr, es un halogenuro de alquilo secundario, mientras que el bromuro de isobutilo, (CH3)2CHCH2Br, es primario. Debido a que el paso determinante de la velocidad en una reacción SN1 es la formación del carbocatión y los carbocationes secundarios son más estables que los primarios, el bromuro de isopropilo es más reactivo que el bromuro de isobutilo en la sustitución nucleofílica por el mecanismo SN1. Los carbocationes metilo y los primarios tienen energías tan elevadas que su intermediación en las sustituciones nucleofílicas es improbable. Cuando el bromuro de etilo experimenta hidrólisis en ácido fórmico acuoso, es probable que tenga lugar la sustitución por un proceso SN2 en el que el agua es el nucleófilo. En general, los halogenuros de alquilo de metilo y los primarios nunca reaccionan por el mecanismo SN1; los halogenuros de alquilo terciarios nunca reaccionan por SN2. 8.8 ESTEREOQUÍMICA DE LAS REACCIONES SN1 Aunque las reacciones SN2 son estereoespecíficas y proceden con inversión de la configuración en el carbono, la situación no está tan bien definida para el mecanismo SN1. Cuando el grupo saliente se aparta de un centro de quiralidad en un halogenuro ópticamente activo, el carbono con carga positiva que resulta tiene hibridación sp2 y no puede ser un centro de quiralidad. Los tres enlaces a ese carbono definen un plano de simetría. El halogenuro de alquilo es quiral El carbocatión es aquiral Con base en la expectativa razonable de que un nucleófilo puede atacar a un carbocatión de igual manera por cualquier cara del mismo, la sustitución por el mecanismo SN1 debería formar una mezcla de enantiómeros 1:1, sin tener en cuenta si el halogenuro de alquilo inicial es R, S o racémico. Las reacciones SN1 deberían formar productos racémicos a partir de materiales iniciales ópticamente activos. Pero rara vez lo hacen. Por ejemplo, aunque la hidrólisis del 2-bromooctano ópticamente activo sigue una ley de velocidad de primer orden, el 2-octanol resultante está sólo 34% racemizado. La inversión de la configuración es la ruta principal. H3C H C Br CH3(CH2)5 (R)-(⩾)-2-Bromooctano H2O etanol HO H CH 3 C (CH2)5CH3 ⩽ H3C H C OH CH3(CH2)5 (S)-

(⩽)-2-Octanol (R)-(⩾)-2-Octanol 66% de inversión neta que corresponde a 83% S, 17% R La pérdida parcial, no completa, de la actividad óptica en las reacciones SN1 se explica en la figura 8.5. La característica clave de este mecanismo es que cuando se forma el carbocatión, www.FreeLibros.com 347 348 Sustitución nucleofílica Par iónico carbocatión/grupo saliente Ionización ŀ : – Carbocatión Separación del carbocatión y el anión del grupo saliente : : : – – El grupo saliente protege el lado frontal del carbocatión; Carbocatión libre del grupo saliente; – : el nucleófilo ŀ – : FIGURA 8.5 Estereoquímica SN1. El carbocatión formado por ionización de un halogenuro de alquilo es protegido en su lado “frontal” por el grupo saliente. El nucleófilo ataca a este par iónico carbocatión-halogenuro más rápido desde el lado “posterior” menos protegido, y el producto se forma con inversión neta de la configuración. En un proceso que compite con el ataque nucleofílico en el par iónico, el grupo saliente se difunde lejos del carbocatión. El nucleófilo ataca al carbocatión a la misma velocidad desde cualquier lado para formar cantidades iguales de enantiómeros. CAPÍTULO OCHO ataca más rápido desde atrás. el nucleófilo – ataca desde cualquier lado del carbocatión a la misma velocidad. El producto es racémico. Más inversión de la configuración que retención. ⩽ ⩽ Más de 50% Menos de 50% 50% 50% no está libre por completo del grupo saliente. Aunque la ionización es completa, el grupo saliente no se ha difundido aún muy lejos del carbono al que estaba unido y bloquea en forma parcial la aproximación del nucleófilo desde esa dirección. El ataque nucleofílico en esta especie, llamada un par iónico, ocurre más rápido desde el lado opuesto del grupo saliente. Dependiendo de qué tan cercana sea la asociación entre los dos iones, el producto se forma con inversión de la configuración predominante o completa. Sin embargo, una vez que el grupo saliente se ha difundido, ambas caras del carbocatión son igualmente accesibles a los nucleófilos y resultan cantidades iguales de productos enantioméricos. La estereoquímica de la sustitución SN1 depende de las velocidades relativas de los procesos competidores: ataque del nucleófilo al par iónico frente a la separación de los iones. En consecuencia, la estereoquímica observada varía en forma considerable de acuerdo con el halogenuro de alquilo, el nucleófilo y las condiciones experimentales. Algunas, como la que se acaba de describir (hidrólisis del 2-bromooctano), dan inversión de la configuración en forma predominante pero incompleta. Otras forman productos que son racémicos casi por completo. PROBLEMA 8.11 ¿Cuáles dos productos estereoisoméricos de sustitución esperaría aislar de la hidrólisis del bromuro de cis-1,4-dimetilciclohexilo? ¿Cuáles de la hidrólisis del bromuro de trans-1,4-dimetilciclohexilo? 8.9 REARREGLOS DE LOS CARBOCATIONES EN LAS REACCIONES SN1 Evidencia adicional para la formación de carbocationes intermediarios en ciertas sustituciones nucleofílicas proviene de la observación de rearreglos de la clase asociada, por lo normal, con tales especies. Por ejemplo, la hidrólisis del bromuro de alquilo secundario 2-bromo-3-metilbutano produce el alcohol terciario rearreglado 2-metil-2-butanol como el único producto de sustitución. CH3 CH3CHCHCH3 CH3 H2O CH3CCH2CH3 Br 2-Bromo-3-metilbutano OH 2-Metil-2-butanol (93%) www.FreeLibros.com 8.9 MECANISMO 8.3 Rearreglos de los carbocationes en las reacciones SN1 349 Rearreglo de los carbocationes en la hidrólisis SN1 del 2-bromo-3-metilbutano Reacción total: CH3 A CH3CHCHCH3 A Br H2O ⩽ 2-Bromo-3-metilbutano Paso 1: ±£ Agua CH3 A CH3CCH2CH3 A OH H3O+ ⩽ Ion hidronio 2-Metil-2-butanol Br– ⩽ Ion bromuro El halogenuro de alquilo se ioniza para formar un carbocatión y un ion bromuro. Éste es el paso determinante de la velocidad. CH3 CH3 A A – lento ±£ ⩽ Br CH3CHCHCH3 CH3CHCHCH3 + A Br 2-Bromo-3-metilbutano Catión 1,2-dimetilpropilo Ion bromuro El carbocatión formado en el paso 1 es secundario; se rearregla por un desplazamiento de hidruro para formar un carbocatión terciario más estable. Paso 2: CH3 A + CH3COCHCH3 A H rápido ±£ Catión 1,2-dimetilpropilo El carbocatión terciario es atacado por el agua que se comporta como un nucleófilo. CH3 A CH3COCH2CH3 + AH ⩽ O A CH3 A CH3COCH2CH3 A O+ H H rápido ±£ H A Catión 1,1-dimetilpropilo Paso 4: Catión 1,1-dimetilpropilo Agua A Paso 3: CH3 A CH3COCHCH3 + A H Ion 1,1-dimetilpropiloxonio La transferencia de un protón del ion alquiloxonio al agua completa el proceso. A Ion 1,1-dimetilpropiloxonio ⩽ AH O A H Agua rápido ±£ CH3 A CH3COCH2CH3 A O H A A CH3 A CH3COCH2CH3 A + O H H 2-Metil-2-butanol En el mecanismo 8.3 para esta reacción se supone que la ionización del halogenuro de alquilo es determinante de la velocidad (paso 1), seguida por un desplazamiento de hidruro que convierte un carbocatión secundario en uno terciario más estable (paso 2). Entonces, el carbocatión terciario reacciona con agua para formar el producto observado (pasos 3 y 4). www.FreeLibros.com ⩽ + AH H OO A H Ion hidronio 350 CAPÍTULO OCHO Sustitución nucleofílica PROBLEMA 8.12 ¿Por qué el carbocatión intermediario en la hidrólisis del 2-bromo-3-metilbutano se rearregla por medio de un desplazamiento de hidruro en lugar de un desplazamiento de metilo? Carbocatión del 2-bromo-3-metilbutano Desplazamiento de hidruro: Así (forma un carbocatión más estable) Secundario Desplazamiento de metilo: no (pasa de un carbocatión secundario al mismo carbocatión secundario) Secundario Terciario Secundario Los rearreglos, cuando ocurren, son tomados como evidencia para los carbocationes intermediarios y apuntan al mecanismo SN1 como la ruta de reacción. Los rearreglos nunca se observan en reacciones SN2. 8.10 EFECTO DEL DISOLVENTE EN LA VELOCIDAD DE LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA El efecto principal del disolvente es en la velocidad de la sustitución nucleofílica, no en cuáles son los productos. Por tanto, es necesario considerar dos preguntas relacionadas: 1. ¿Qué propiedades del disolvente influyen más en la velocidad? 2. ¿Cómo responde el paso determinante de la velocidad del mecanismo a esta propiedad del disolvente? Debido a que los mecanismos SN1 y SN2 son tan diferentes entre sí, se examinará cada uno por separado. Efectos del disolvente en la velocidad de sustitución por el mecanismo SN1. En la tabla 8.6 se listan las velocidades relativas de la solvólisis del cloruro de ter-butilo en varios medios a fin de aumentar la constante dieléctrica (). La constante dieléctrica es una medida de la capacidad de un material, en este caso el disolvente, para moderar la fuerza de atracción entre partículas con cargas opuestas comparada con la de un estándar. El estándar dieléctrico es un vacío, al cual se le asigna el valor de exactamente 1. Cuanto mayor es la constante dieléctrica , el medio tiene más capacidad de mantener separadas las especies con cargas positivas y www.FreeLibros.com Efecto del disolvente en la velocidad de la sustitución nucleofílica 8.10 351 Velocidad relativa de la solvólisis SN1 del cloruro de ter-butilo como una función de la polaridad del disolvente* TABLA 8.6 Disolvente Velocidad relativa Constante dieléctrica Ácido acético Metanol Ácido fórmico Agua 6 33 58 78 1 4 5 000 150 000 *Relación de la constante de velocidad de primer orden para la solvólisis en el disolvente indicado con la de la solvólisis en ácido acético a 25°C. negativas. Los disolventes con constantes dieléctricas altas se clasifican como disolventes polares. Como se ilustra en la tabla 8.6, la velocidad de solvólisis del cloruro de ter-butilo (que es igual a su velocidad de ionización) aumenta en forma considerable conforme aumenta la constante dieléctrica del disolvente. De acuerdo con el mecanismo SN1, una molécula de un halogenuro de alquilo se ioniza a un carbocatión con carga positiva y a un ion halogenuro con carga negativa en el paso determinante de la velocidad. Conforme el halogenuro de alquilo se aproxima al estado de transición para este paso, se desarrolla una carga positiva parcial en el carbono y una carga negativa parcial en el halógeno. En la figura 8.6 se contrasta el comportamiento de un disolvente no polar y uno polar en la energía del estado de transición. Los disolventes polares y no polares son similares en su interacción con el halogenuro de alquilo inicial, pero difieren marcadamente en la forma en que afectan el estado de transición. Un disolvente con una constante dieléctrica baja tiene poco efecto en la energía del estado de transición, mientras que uno con una constante dieléctrica alta estabiliza el estado de transición, con separación de cargas, disminuye la energía de activación y aumenta la velocidad de la reacción. ± δ+ R ± FIGURA 8.6 Un disolvente polar estabiliza el estado de transición de una reacción SN1 y aumenta su velocidad. ± δ– X ± ± ± El estado de transición es más polar que el estado inicial; el disolvente polar puede agruparse alrededor del estado de transición a modo de reducir la energía electrostática asociada con la separación de cargas opuestas. + – + – + δ+ R – δ– X + – + – + – Eact Eact ± R ± ± – ± X + – + ± ± Disolvente no polar La energía del halogenuro de alquilo es aproximadamente la misma en un disolvente no polar o en uno polar. + – R + X – – + – + Disolvente polar www.FreeLibros.com 352 Sustitución nucleofílica CAPÍTULO OCHO TABLA 8.7 Velocidad relativa del desplazamiento SN2 del 1-bromobutano por azida en varios disolventes* Disolvente Fórmula estructural Metanol Agua Dimetil sulfóxido N,N-Dimetilformamida Acetonitrilo CH3OH H 2O (CH3)2S O (CH3)2NCH 0 CH3C N Constante dieléctrica 32.6 78.5 48.9 36.7 37.5 Tipo de disolvente Velocidad relativa Polar Polar Polar Polar Polar 1 7 1 300 2 800 5 000 prótico prótico aprótico aprótico aprótico *Relación de la constante de velocidad de segundo orden para la sustitución en el disolvente indicado con la de la sustitución en metanol a 25°C. Recuerde el efecto de la solvatación en el carácter nucleofílico de los iones halogenuro (sección 8.5 y figura 8.3). Efectos del disolvente en la velocidad de sustitución por el mecanismo SN2. Los disolventes polares son necesarios en las sustituciones bimoleculares típicas debido a que las sustancias iónicas, como las sales de sodio y de potasio citadas antes en la tabla 8.1, no son lo bastante solubles en disolventes no polares para lograr una concentración lo suficientemente alta del nucleófilo que permita que la reacción ocurra a una velocidad rápida. Sin embargo, aparte del requerimiento de que el disolvente sea lo bastante polar para disolver compuestos iónicos, el efecto de la polaridad del disolvente en la velocidad de las reacciones SN2 es pequeño. Lo más importante es si el disolvente es prótico o aprótico. El agua (HOH), los alcoholes (ROH) y los ácidos carboxílicos (RCO2H) son clasificados como disolventes polares próticos: todos tienen grupos OH que les permiten formar puentes de hidrógeno con los nucleófilos aniónicos. La solvatación estabiliza al anión y suprime su carácter nucleofílico. Los disolventes apróticos, por otra parte, carecen de grupos OH y no solvatan los aniones con mucha fuerza, lo que permite que tengan mayor capacidad de expresar su carácter nucleofílico. En la tabla 8.7 se comparan las constantes de velocidad de segundo orden k para la sustitución SN2 del 1-bromobutano por el ion azida (un buen nucleófilo) en algunos disolventes polares apróticos comunes con las correspondientes k para las reacciones mucho más lentas observadas en los disolventes polares próticos metanol y agua. CH3CH2CH2CH2Br ⩽ 1-Bromobutano N3 ⩾ CH3CH2CH2CH2N3 ⩽ Ion azida 1-Azidobutano Br⩾ Ion bromuro Los grandes aumentos de velocidad observados en las sustituciones nucleofílicas bimoleculares en disolventes polares apróticos se usan en beneficio de las aplicaciones sintéticas. Puede verse un ejemplo en la preparación de los cianuros de alquilo (nitrilos) por la reacción de cianuro de sodio con halogenuros de alquilo: CH3(CH2)4CH2X ⩽ Halogenuro de hexilo NaCN Cianuro de sodio CH3(CH2)4CH2CN ⩽ Cianuro de hexilo NaX Halogenuro de sodio Cuando la reacción se llevó a cabo en metanol acuoso como disolvente, el bromuro de hexilo se convirtió en cianuro de hexilo con un rendimiento de 71% al calentarlo con cianuro de sodio. Aunque esta es una reacción sintética perfectamente aceptable, se requirió un periodo de más de 20 horas. Cambiar el disolvente a dimetil sulfóxido produjo un incremento en la velocidad de reacción suficiente para permitir que se usara, en cambio, el sustrato menos reactivo cloruro de hexilo, y la reacción se completó (rendimiento de 91%) en sólo 20 minutos. La velocidad a la que ocurren las reacciones puede ser importante en el laboratorio, y comprender cómo afectan los disolventes a la velocidad es de valor práctico. Sin embargo, conforme se avance en este texto y se vea la aplicación de la sustitución nucleofílica a una variedad de transformaciones de grupo funcional, se debe tener en cuenta que es la naturaleza del sustrato y el nucleófilo lo que, más que cualquier otra cosa, determina el producto que se forma. www.FreeLibros.com 8.11 Sustitución y eliminación como reacciones en competencia 353 8.11 SUSTITUCIÓN Y ELIMINACIÓN COMO REACCIONES EN COMPETENCIA Se ha visto que un halogenuro de alquilo y una base de Lewis pueden reaccionar juntos, ya sea en una reacción de sustitución o en una de eliminación. eliminación H C C ⩽ Y⩾ C C ⩽H Y ⩽ X⩾ H X sustitución nucleofílica C C ⩽ X⩾ Y La sustitución puede tener lugar por el mecanismo SN1 o por el SN2, la eliminación por E1 o E2. ¿Cómo se puede predecir si será la sustitución o la eliminación la reacción principal observada con una combinación particular de reactivos? Los dos factores más importantes son la estructura del halogenuro de alquilo y la basicidad del anión. Es útil enfocar esta cuestión a partir de la premisa de que la reacción característica de los halogenuros de alquilo con bases de Lewis es la eliminación, y que la sustitución predomina sólo bajo ciertas circunstancias especiales. En una reacción típica, un halogenuro de alquilo secundario, como el bromuro de isopropilo, reacciona con una base de Lewis como etóxido de sodio, principalmente por eliminación: CH3CHCH3 NaOCH2CH3 CH3CH2OH, 55°C CH3CH CH2 ⩽ Br CH3CHCH3 OCH2CH3 Bromuro de isopropilo Propeno (87%) Éter etil isopropílico (13%) En la figura 8.7 se ilustra la relación cercana entre las rutas E2 y SN2 para este caso, y los resultados citados en la ecuación anterior muestran con claridad que E2 es más rápida que SN2 cuando un halogenuro de alquilo secundario reacciona con una base fuerte. A medida que disminuye el impedimento en el carbono que lleva el grupo saliente, la velocidad de la sustitución nucleofílica aumenta. Un nivel bajo de impedimento estérico para la aproximación del nucleófilo es una de las circunstancias especiales que permiten que predomine la sustitución, y los halogenuros de alquilo primarios reaccionan con bases alcóxido por un mecanismo SN2 con preferencia a E2: CH3CH2CH2Br NaOCH2CH3 CH3CH2OH, 55°C Bromuro de propilo CH3CH Propeno (9%) E2 CH3CH2O CH2 ⩽ CH3CH2CH2OCH2CH3 Éter etil propílico (91%) H S N2 C Br www.FreeLibros.com FIGURA 8.7 Cuando una base de Lewis reacciona con un halogenuro de alquilo puede ocurrir una sustitución o una eliminación. La sustitución (SN2) ocurre cuando la base de Lewis se comporta como un nucleófilo y ataca al carbono para desplazar al bromuro. La eliminación (E2) ocurre cuando la base de Lewis sustrae un protón del carbono . El halogenuro de alquilo que se muestra es el bromuro de isopropilo y la eliminación (E2) predomina sobre la sustitución con bases alcóxido. 354 Sustitución nucleofílica CAPÍTULO OCHO Sin embargo, si la base en sí muestra impedimento estérico, como el ter-butóxido de potasio, incluso los halogenuros de alquilo primarios experimentan eliminación, en lugar de sustitución. CH3(CH2)15CH2CH2Br KOC(CH3)3 (CH3)3COH, 40°C 1-Bromooctadecano El cianuro es una base más débil que el hidróxido, debido a que su ácido conjugado HCN (pKa 9.1) es un ácido más fuerte que el agua (pKa 15.7). CH3(CH2)15CH CH2 ⩽ CH3(CH2)15CH2CH2OC(CH3)3 Un segundo factor que puede inclinar el equilibrio a favor de una sustitución es la basicidad débil del nucleófilo. Los nucleófilos que son menos básicos que el hidróxido reaccionan con los halogenuros de alquilo primarios y secundarios para formar el producto de sustitución nucleofílica en un rendimiento alto. Por ejemplo, el ion cianuro es mucho menos básico que el hidróxido y reacciona con el 2-clorooctano para formar el correspondiente cianuro de alquilo como el producto principal. CH3CH(CH2)5CH3 KCN DMSO CH3CH(CH2)5CH3 Cl CN 2-Clorooctano El ácido conjugado del ion azida se llama ácido hidrazoico (HN3). Tiene una pKa de 4.6, por lo que es similar al ácido acético en su acidez. ⩾ ⩽ 2-Cianooctano (70%) ⩾ El ion azida NœNœN es un buen nucleófilo y una base aún más débil que el cianuro. Reacciona con los halogenuros de alquilo secundarios principalmente por sustitución: I NaN3 Yoduro de ciclohexilo El hidrógeno sulfuro (pKa 7.0) es un ácido más fuerte que el agua (pKa 15.7). Por consiguiente, HS⩾ es una base mucho más débil que HO⩾. Éter tert-butil octadecílico (13%) 1-Octadeceno (87%) N ⩽ N ⩾ N Azida de ciclohexilo (75%) El ion hidrógeno sulfuro HS⩾ y los aniones del tipo RS⩾ son considerablemente menos básicos que el ion hidróxido, y reaccionan tanto con los halogenuros de alquilo primarios como con los secundarios para formar de manera principal productos de sustitución. Los halogenuros de alquilo terciarios están tan impedidos estéricamente al ataque nucleofílico que la presencia de cualquier base de Lewis aniónica favorece la eliminación. Por lo general, la sustitución predomina sobre la eliminación en halogenuros de alquilo terciarios sólo cuando las bases de Lewis aniónicas están ausentes. En la solvólisis del bromuro terciario 2-bromo-2-metilbutano, por ejemplo, la relación de sustitución a eliminación es 64:36 en etanol puro, pero cae a 1:99 en presencia de etóxido de sodio 2M. CH3 CH3 CH3CCH2CH3 etanol 25°C CH3 CH3CCH2CH3 ⩽ (CH3)2C CHCH3 ⩽ H2C CCH2CH3 OCH2CH3 Br 2-Bromo-2metilbutano 2-Etoxi-2metilbutano (Producto principal en ausencia de etóxido de sodio) 2-Metil-2-buteno 2-Metil-1-buteno (La mezcla de alquenos es el producto principal en presencia de etóxido de sodio) PROBLEMA 8.13 Prediga el producto orgánico principal de cada una de las siguientes reacciones: a) Bromuro de ciclohexilo y etóxido de potasio b) Bromuro de etilo y ciclohexanolato de potasio c) Solvólisis de bromuro de sec-butilo en metanol d) Solvólisis de bromuro de sec-butilo en metanol conteniendo metóxido de sodio 2M SOLUCIÓN MUESTRA a) El bromuro de ciclohexilo es un halogenuro secundario y reacciona con bases alcóxido por eliminación más que por sustitución. Los productos orgánicos principales son ciclohexeno y etanol. www.FreeLibros.com Ésteres sulfonato como sustratos en la sustitución nucleofílica 8.12 Br ⩽ Bromuro de ciclohexilo KOCH2CH3 ⩽ CH3CH2OH Etóxido de potasio Ciclohexeno Etanol Sin importar el halogenuro de alquilo, elevar la temperatura aumenta tanto la velocidad de sustitución como la velocidad de eliminación. La velocidad de eliminación, sin embargo, por lo general aumenta más rápido que la de sustitución, así que a temperaturas más altas la proporción de los productos de eliminación aumenta a expensas de los productos de sustitución. Como asunto práctico, siempre puede hacerse que la eliminación ocurra de manera cuantitativa. Las bases fuertes, en especial las voluminosas como el ion ter-butóxido, reaccionan incluso con halogenuros de alquilo primarios por un proceso E2 a temperaturas elevadas. La tarea más difícil es encontrar condiciones que promuevan la sustitución. En general, la mejor opción es seleccionar condiciones que favorezcan el mecanismo SN2: un sustrato no impedido, un buen nucleófilo que no sea fuertemente básico y la menor temperatura práctica son consistentes con velocidades de reacción razonables. Las transformaciones de grupo funcional que dependen de la sustitución por el mecanismo SN1 no son aplicables en forma tan general como las del tipo SN2. Los sustratos impedidos tienden a la eliminación, y el rearreglo es posible cuando están implicados carbocationes como intermediarios. Sólo en los casos en que es imposible la eliminación se usan reacciones SN1 para transformaciones de grupo funcional. 8.12 ÉSTERES SULFONATO COMO SUSTRATOS EN LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA Hasta ahora se ha examinado la sustitución nucleofílica en dos clases de materiales iniciales. En el capítulo 4 se vio que los alcoholes pueden convertirse en halogenuros de alquilo por reacción con halogenuros de hidrógeno, y se señaló que este proceso es una sustitución nucleofílica que tiene lugar en la forma protonada del alcohol, con agua actuando como el grupo saliente. En este capítulo los sustratos han sido halogenuros de alquilo, y los iones halogenuro han sido los grupos salientes. Otras pocas clases de compuestos orgánicos experimentan reacciones de sustitución nucleofílica análogas a las de los halogenuros de alquilo, siendo las más importantes de éstos los ésteres de los ácidos sulfónicos. Los ácidos sulfónicos como el ácido metanosulfónico y el ácido p-toluenosulfónico son ácidos fuertes, semejantes en acidez al ácido sulfúrico. O H3C S O OH H3C O S OH O Ácido metanosulfónico Ácido p-toluenosulfónico Los sulfonatos de alquilo son derivados de los ácidos sulfónicos en los que el protón del grupo —OH es reemplazado por un grupo alquilo. Se preparan tratando un alcohol con el cloruro de sulfonilo apropiado, por lo general en presencia de piridina. O O CH3CH2OH ⩽ H3C SCl O Etanol Cloruro de p-toluenosulfonilo piridina CH3CH2OS CH3 O p-Toluenosulfonato de etilo (72%) www.FreeLibros.com 355 356 Sustitución nucleofílica CAPÍTULO OCHO Los sulfonatos de alquilo son ésteres que se asemejan a los halogenuros de alquilo en su capacidad para experimentar eliminación y sustitución nucleofílica. O O Y ⩾ ⩽ R OS Y CH3 R ⩽ ⩾ CH3 O O Nucleófilo OS Producto de la sustitución nucleofílica Éster p-toluenosulfonato Anión p-toluenosulfonato Los ésteres sulfonato que se usan con más frecuencia son los p-toluenosulfonatos. Se conocen comúnmente como tosilatos y se abrevian como ROTs. H CH2OTs p-Toluenosulfonato de (3-ciclopentenil)metilo Los ésteres de trifluorometanosulfonato se llaman triflatos. H CH2CN KCN etanol-agua 4-(Cianometil) ciclopenteno (86%) El p-toluenosulfonato (TsO⩾) es un grupo saliente muy bueno. Como se muestra en la tabla 8.8, los p-toluenosulfonatos de alquilo experimentan sustitución nucleofílica a velocidades que son aún más rápidas que las de los yoduros de alquilo. Una correlación de las capacidades del grupo saliente con las fuerzas del enlace carbono-halógeno se señaló antes, en la sección 8.2. Observe también la correlación con la basicidad del grupo saliente. El yoduro es la base más débil entre los aniones halogenuro y es el mejor grupo saliente, el fluoruro es la base más fuerte y es el peor grupo saliente. Entre los grupos salientes que contienen oxígeno se observa una correlación similar con la basicidad. Cuanto más débil es la base, mejor es el grupo saliente. El ácido trifluorometanosulfónico (CF3SO2OH) es un ácido mucho más fuerte que el ácido p-toluenosulfónico, y, por consiguiente, el trifluorometanosulfonato es una base mucho más débil que el p-toluenosulfonato y un grupo saliente mucho mejor. Observe también que los grupos salientes fuertemente básicos no se encuentran en la tabla 8.8. En general, cualquier especie que tenga un valor de pKa mayor que más o menos 2 para su ácido conjugado, no puede ser un grupo saliente en una sustitución nucleofílica. Por tanto, el hidróxido (HO⩾) es una base demasiado fuerte para ser desplazada de un alcohol (ROH), y los alcoholes no experimentan sustitución nucleofílica. En medios fuertemente ácidos, los alcoholes son protonados para formar iones alquiloxonio, y éstos experimentan sustitución nucleofílica, porque el grupo saliente es una molécula de agua débilmente básica. Debido a que los halogenuros son grupos salientes más malos que el p-toluenosulfonato, los p-toluenosulfonatos de alquilo pueden convertirse en halogenuros de alquilo por reacciones SN2 que impliquen cloruro, bromuro o yoduro como el nucleófilo. TABLA 8.8 Grupo saliente F⩾ Cl⩾ Br⩾ I⩾ H2O CH3SO2O⩾ TsO⩾ CF3SO2O⩾ Capacidades relativas aproximadas del grupo saliente* Velocidad relativa 10⩾5 100 101 102 101 104 105 108 Ácido conjugado del grupo saliente HF HCl HBr HI H3O⩽ CH3SO2OH TsOH CF3SO2OH *Los valores son aproximados y varían de acuerdo con el sustrato. www.FreeLibros.com pKa del ácido conjugado 3.1 ⩾3.9 ⩾5.8 ⩾10.4 ⩾1.7 ⩾2.6 ⩾2.8 ⩾6.0 Ésteres sulfonato como sustratos en la sustitución nucleofílica 8.12 CH3CHCH2CH3 ⩽ NaBr DMSO CH3CHCH2CH3 ⩽ OTs NaOTs Br p-Toluenosulfonato de sec-butilo Bromuro de sodio Bromuro de sec-butilo (82%) p-Toluenosulfonato de sodio PROBLEMA 8.14 Escriba una ecuación química que muestre la preparación del p-toluenosulfonato de octadecilo. PROBLEMA 8.15 Escriba ecuaciones que muestren la reacción del p-toluenosulfonato de octadecilo con cada uno de los siguientes reactivos: O a) Acetato de potasio (KOCCH3) b) Yoduro de potasio (KI) c) Cianuro de potasio (KCN) d) Hidrógeno sulfuro de potasio (KSH) e) Butanotiolato de sodio (NaSCH2CH2CH2CH3) SOLUCIÓN MUESTRA Todas estas reacciones del p-toluenosulfonato de octadecilo han sido reportadas en la literatura química, y todas proceden con un rendimiento sintéticamente útil. Se debería empezar por identificar el nucleófilo en cada una de las partes de este problema. El nucleófilo reemplaza al grupo saliente p-toluenosulfonato en una reacción SN2. En la parte a) el nucleófilo es un ion acetato, y el producto de la sustitución nucleofílica es acetato de octadecilo. O O CH3CO ⩾ H2C ⩽ ⩾ CH3COCH2(CH2)16CH3 ⩽ OTs OTs (CH2)16CH3 Ion acetato Tosilato de octadecilo Acetato de octadecilo Ion tosilato Los ésteres sulfonato están sujetos a las mismas limitaciones que los halogenuros de alquilo. Es necesario considerar la competencia con la eliminación cuando se planea una transformación de grupo funcional que requiere un nucleófilo aniónico, debido a que los tosilatos experimentan reacciones de eliminación, al igual que los halogenuros de alquilo. Una ventaja de los ésteres sulfonato sobre los halogenuros de alquilo es que su preparación a partir de alcoholes no implica ninguno de los enlaces con el carbono. El oxígeno del alcohol se convierte en el oxígeno que une al grupo alquilo con el grupo sulfonilo. Por tanto, la configuración de un éster sulfonato es exactamente la misma que la del alcohol a partir del cual se preparó. Por ejemplo, si se desea estudiar la estereoquímica de la sustitución nucleofílica en un sustrato ópticamente activo, se sabe que un éster tosilato tendrá la misma configuración y la misma pureza óptica que el alcohol a partir del cual se preparó. CH3(CH2)5 H C OH H3C (S)-(⩽)-2-Octanol [␣]D25 ⩽9.9° (ópticamente puro) Cloruro de p-toluenosulfonilo piridina CH3(CH2)5 H C H3C O OS CH3 O p-Toluenosulfonato de (S)-(+)-1-metilheptilo [␣]D25 ⩽7.9° (ópticamente puro) www.FreeLibros.com 357 358 Sustitución nucleofílica CAPÍTULO OCHO No puede decirse lo mismo sobre las reacciones con halogenuros de alquilo como sustratos. La conversión de 2-octanol ópticamente activo en el correspondiente halogenuro implica un enlace con el centro de quiralidad, y así la pureza óptica y la configuración absoluta del halogenuro de alquilo deben establecerse en forma independiente. Los mecanismos por los cuales los ésteres sulfonato experimentan sustitución nucleofílica son los mismos que los de los halogenuros de alquilo. La inversión de la configuración se observa en reacciones SN2 de los sulfonatos de alquilo e inversión predominante acompañada por racemización en los procesos SN1. PROBLEMA 8.16 La hidrólisis de los ésteres sulfonato del 2-octanol es estereoespecífica y procede con inversión completa de la configuración. Escriba una fórmula estructural que muestre la estereoquímica del 2-octanol formado por la hidrólisis de una muestra ópticamente pura del p-toluenosulfonato de (S)-(+)-1-metilheptilo, identifique el producto como R o S y deduzca su rotación específica. 8.13 UNA MIRADA HACIA ATRÁS: LAS REACCIONES DE LOS ALCOHOLES CON HALOGENUROS DE HIDRÓGENO Los principios desarrollados en este capítulo pueden aplicarse a un examen más detallado de la reacción de los alcoholes con halogenuros de hidrógeno de lo que fue posible cuando se introdujo por primera vez esta reacción en el capítulo 4. HX RX Halogenuro de hidrógeno Halogenuro de alquilo ROH ⩽ Alcohol ⩽ H2O Agua Como se señaló en el capítulo 4, el primer paso en la reacción es la transferencia de un protón desde el halogenuro de hidrógeno al alcohol para producir un ion alquiloxonio. Ésta es una reacción ácido-base. R R H O ⩽ H ⩽ O X X ⩽ ⩾ H Halogenuro de hidrógeno (ácido) Alcohol (base) H Ion alquiloxonio (ácido conjugado) Ion halogenuro (base conjugada) Con alcoholes primarios, la siguiente etapa es una reacción SN2 en la que el ion halogenuro, bromuro, por ejemplo, desplaza una molécula de agua del ion alquiloxonio. R Br ⩾ ⩽ RCH2 ⩾ OH2 Br ⩽ C Br OH2 CH2R ⩽ H2O H H Ion bromuro Ion alquiloxonio primario Estado de transición SN2 Bromuro de alquilo Agua primario Con alcoholes secundarios y terciarios, esta etapa es una reacción SN1 en la que el ion alquiloxonio se disocia en un carbocatión y agua. R2CH ⩽ ⩽ Ion alquiloxonio secundario ⩽ ⩽ R2CH OH2 R2CH OH2 Estado de transición SN1 Carbocatión secundario Siguiendo su formación, el carbocatión es capturado por el halogenuro. ⩽ R2CH Carbocatión secundario ⩽ Br ⩾ Ion bromuro rápido R2CH Br Bromuro de alquilo secundario www.FreeLibros.com ⩽ H2O Agua 8.14 Resumen Con alcoholes secundarios ópticamente activos, la reacción procede con inversión de la configuración en forma predominante pero incompleta. H3C H C OH HBr Br H CH 3 C CH3CH2 ⩽ CH2CH3 (R)-(⩾)-2-Butanol (S)-(⩽)-2-Bromobutano (87%) H3C H C Br CH3CH2 (R)-(⩾)-2-Bromobutano (13%) Los pocos estudios que se han llevado a cabo con alcoholes terciarios ópticamente activos indican que una racemización casi completa acompaña a la preparación de los halogenuros de alquilo terciarios por este método. Puede ocurrir un rearreglo, y el halogenuro de alquilo deseado en ocasiones es acompañado por un halogenuro isomérico. Se ve un ejemplo en el caso del alcohol secundario 2-octanol, el cual produce una mezcla de 2- y 3-bromooctano: CH3CHCH2(CH2)4CH3 HBr ⩾ ⩽ CH3CHCH2(CH2)4CH3 CH3CH2CH(CH2)4CH3 Catión 1-metilheptilo Catión 1-etilhexilo OH 2-Octanol Br ⩾ CH3CHCH2(CH2)4CH3 Br 2-Bromooctano (93%) Br⩾ CH3CH2CH(CH2)4CH3 Br 3-Bromooctano (7%) PROBLEMA 8.17 El tratamiento del 3-metil-2-butanol con cloruro de hidrógeno produjo sólo trazas de 2-cloro-3metilbutano. Se aisló un cloruro isomérico con un rendimiento de 97%. Sugiera una estructura razonable para este producto. Los alcoholes primarios no ramificados y los alcoholes terciarios tienden a reaccionar con halogenuros de hidrógeno sin rearreglos. Los iones alquiloxonio de los alcoholes primarios reaccionan rápido con el ion bromuro, por ejemplo, en un proceso SN2. Los alcoholes terciarios forman halogenuros de alquilo terciarios debido a que los carbocationes terciarios son estables y muestran poca tendencia al rearreglo. Cuando es necesario preparar halogenuros de alquilo secundarios con la seguridad de que ningún rastro de producto de rearreglo acompañe su formación, primero el correspondiente alcohol es convertido en su éster p-toluenosulfonato y luego se hace reaccionar al éster con cloruro, bromuro o yoduro de sodio, como se describió en la sección 8.12. 8.14 RESUMEN Sección 8.1 La sustitución nucleofílica es uno de los métodos principales para las transformaciones de grupo funcional. En la tabla 8.1 se dieron ejemplos de sustituciones nucleofílicas sintéticamente útiles. Es conveniente regresar a esa tabla y repasar sus entradas ahora que se han cubierto los detalles de la sustitución nucleofílica. Secciones 8.2 a 8.10 Estas secciones muestran cómo una variedad de observaciones experimentales condujo a la propuesta de los mecanismos SN1 y SN2 para la sustitución nucleofílica. El resumen de la tabla 8.9 integra el material de estas secciones. www.FreeLibros.com 359 360 TABLA 8.9 Sustitución nucleofílica CAPÍTULO OCHO Comparación de los mecanismos SN1 y SN2 de sustitución nucleofílica en halogenuros de alquilo SN1 SN2 Dos pasos elementales: Características del mecanismo Paso 1: R X Paso único: R⩽ ⩽ X ⩾ Paso 2: R⩽ ⩽ Nu⩾ R Nu La ionización del halogenuro de alquilo es (paso 1) determinante de la velocidad. (Sección 8.6) ⩽ Estado de transición determinante de la velocidad R X ⩾ Nu ⩾ R X Nu R⩽ X ⩾ El nucleófilo desplaza al grupo saliente; el enlace con el nucleófilo que ingresa acompaña a la ruptura del enlace con el grupo saliente. (Sección 8.3) ⩾ Nu R X ⩾ (Sección 8.6) (Sección 8.3) Molecularidad Unimolecular (Sección 8.6) Bimolecular (Sección 8.3) Cinética y ley de la velocidad Primer orden: Velocidad = k [halogenuro de alquilo] (Sección 8.6) Segundo orden: Velocidad = k [halogenuro de alquilo][nucleófilo] (Sección 8.3) RI ¬ RBr ¬ RCl ¬¬ RF RI ¬ RBr ¬ RCl ¬¬ RF Reactividad relativa de los grupos salientes halogenuro (Sección 8.2) (Sección 8.2) Efecto de la estructura en la velocidad R3CX ¬ R2CHX ¬ RCH2X ¬ CH3X CH3X ¬ RCH2X ¬ R2CHX ¬ R3CX La velocidad es regida por la estabilidad del carbocatión que se forma en el paso de ionización. Los halogenuros de alquilo terciarios pueden reaccionar sólo por el mecanismo SN1; nunca reaccionan por el mecanismo SN2. (Sección 8.7) La velocidad es regida por efectos estéricos (impedimento en el estado de transición). Los halogenuros de metilo y de alquilo primarios pueden reaccionar sólo por el mecanismo SN2; nunca reaccionan por el mecanismo SN1. (Sección 8.4) Efecto del nucleófilo en la velocidad La velocidad de la sustitución es independiente de la concentración y de la naturaleza del nucleófilo. El nucleófilo no participa hasta después del paso determinante de la velocidad. (Sección 8.6) La velocidad depende tanto de la naturaleza del nucleófilo como de su concentración. (Secciones 8.3 y 8.5) Efecto del disolvente en la velocidad La velocidad aumenta con la polaridad creciente del disolvente medida por su constante dieléctrica . (Sección 8.10) Los disolventes polares apróticos logran velocidades de sustitución más rápidas; la solvatación de Nu:⩾ es mínima y el carácter nucleofílico es mayor. (Sección 8.10) Estereoquímica No estereoespecífico: la racemización acompaña a la inversión cuando el grupo saliente está localizado en un centro de quiralidad. (Sección 8.8) Estereoespecífico: 100% de inversión de la configuración en el sitio de reacción. El nucleófilo ataca al carbono desde el lado opuesto del enlace con el grupo saliente. (Sección 8.3) Potencial para rearreglos El carbocatión intermediario es capaz de sufrir rearreglos. (Sección 8.9) No hay carbocatión intermediario; no hay rearreglos. Sección 8.11 Cuando se usa sustitución nucleofílica para síntesis, la competencia entre sustitu- ción y eliminación debe ser favorable. Sin embargo, la reacción normal de un halogenuro de alquilo secundario con una base tan fuerte o más fuerte que el hidróxido es la eliminación (E2). La sustitución por el mecanismo SN2 predomina sólo cuando la base es más débil que el hidróxido o el halogenuro de alquilo es primario. La eliminación predomina cuando los halogenuros de alquilo terciarios reaccionan con cualquier anión. www.FreeLibros.com Problemas Sección 8.12 La sustitución nucleofílica puede ocurrir con grupos salientes distintos a los halogenuros. Los p-toluenosulfonatos de alquilo (tosilatos), los cuales se preparan a partir de alcoholes por reacción con cloruro de p-toluenosulfonilo, se usan con frecuencia. O ROH ⩽ H3C SO2Cl piridina CH3 (ROTs) ROS O Cloruro de p-toluenosulfonilo Alcohol p-Toluenosulfonato de alquilo (tosilato de alquilo) En su capacidad para actuar como un grupo saliente, el p-toluenosulfonato es aún más reactivo que el yoduro. ⩾ Nu R p-Toluenosulfonato de alquilo Nucleófilo Sección 8.13 OTs Nu R Producto de sustitución ⩽ ⩾ OTs Ion p-toluenosulfonato Las reacciones de los alcoholes con halogenuros de hidrógeno para formar halogenuros de alquilo (capítulo 4) son reacciones de sustitución nucleofílica de iones alquiloxonio en los que el agua es el grupo saliente. Los alcoholes primarios reaccionan por un mecanismo de tipo SN2, por desplazamiento de agua del ion alquiloxonio con el halogenuro. Los alcoholes secundarios y terciarios forman iones alquiloxonio, los cuales forman carbocationes en un proceso de tipo SN1. Los rearreglos son posibles con alcoholes secundarios, y la sustitución tiene lugar con inversión de la configuración en forma predominante pero no completa. PROBLEMAS 8.18 Escriba la estructura del producto orgánico principal que se espera de la reacción del 1-bromopropano con cada uno de los compuestos siguientes: a) Yoduro de sodio en acetona O b) c) d) e) f) g) Acetato de sodio (CH3CONa) en ácido acético Etóxido de sodio en etanol Cianuro de sodio en dimetil sulfóxido Azida de sodio en etanol acuoso Hidrógeno sulfuro de sodio en etanol Metanotiolato de sodio (NaSCH3) en etanol 8.19 Todas las reacciones del 1-bromopropano en el problema anterior dan el producto de sustitución nucleofílica con rendimiento alto. Los altos rendimientos de los productos de sustitución también se obtienen en todas las reacciones análogas excepto una, usando 2-bromopropano como el sustrato. En un caso, sin embargo, el 2-bromopropano es convertido en propeno, en especial, cuando la reacción es llevada a cabo a temperatura elevada (alrededor de 55°C). ¿Cuál de los reactivos es más efectivo para convertir 2-bromopropano en propeno? 8.20 Todas las siguientes reacciones de sustitución nucleofílica han sido reportadas en la literatura química. Muchas de ellas implican reactivos que son algo más complejos que aquellos que se han abordado hasta este punto. No obstante, usted debería ser capaz de predecir el producto por analogía con lo que ya conoce sobre sustitución nucleofílica en sistemas simples. O a) BrCH2COCH2CH3 NaI acetona O b) O2N CH2Cl CH3CONa ácido acético www.FreeLibros.com 361 362 Sustitución nucleofílica CAPÍTULO OCHO c) CH3CH2OCH2CH2Br d) NC CH2Cl NaCN etanol-agua H2O, HO⩾ O e) ClCH2COC(CH3)3 O CH3 f) TsOCH2 g) O NaN3 acetona-agua CH3 O CH2SNa NaI acetona ⩽ CH3CH2Br OCH3 CH3O CH2CH2CH2CH2OH h) 1. TsCl, piridina 2. LiI, acetona CH3O 8.21 Cada una de las reacciones mostradas implica una sustitución nucleofílica. El producto de la reacción a) es un isómero del producto de la reacción b). ¿Qué clase de isómero es? ¿Por cuál mecanismo ocurre la sustitución nucleofílica? Escriba la fórmula estructural del producto de cada reacción. a) Cl b) C(CH3)3 ⩽ C(CH3)3 ⩽ SNa SNa Cl Arregle los isómeros de fórmula molecular C4H9Cl en orden de velocidad de reacción decreciente con yoduro de sodio en acetona. 8.22 8.23 Hay una diferencia total de 29 veces en la reactividad del 1-clorohexano, 2-clorohexano y 3-clorohexano hacia yoduro de potasio en acetona. a) ¿Cuál es el más reactivo? ¿Por qué? b) Dos de los isómeros difieren por sólo un factor de 2 en reactividad. ¿Cuáles son? ¿Cuál es el más reactivo? ¿Por qué? 8.24 En cada uno de los siguientes pares indique cuál reacción ocurrirá más rápido. Explique su razonamiento. a) CH3CH2CH2CH2Br o CH3CH2CH2CH2I con cianuro de sodio en dimetil sulfóxido b) 1-Cloro-2-metilbutano o 1-cloropentano con yoduro de sodio en acetona c) Cloruro de hexilo o cloruro de ciclohexilo con azida de sodio en etanol acuoso d) Solvólisis de 1-bromo-2,2-dimetilpropano o de bromuro de ter-butilo en etanol e) Solvólisis de bromuro de isobutilo o de bromuro de sec-butilo en ácido fórmico acuoso f) Reacción de 1-clorobutano con acetato de sodio en ácido acético o con metóxido de sodio en metanol g) Reacción de 1-clorobutano con azida de sodio o con p-toluenosulfonato de sodio en etanol acuoso 8.25 La cloración fotoquímica de (CH3)3CCH2C(CH3)3 forma una mezcla de dos monocloruros en una proporción de 4:1. Las estructuras de estos dos productos fueron asignadas con base en sus velocidades de hidrólisis SN1 en etanol acuoso. El producto principal (compuesto A) experimentó hidrólisis mucho más lenta que el menor (compuesto B). Deduzca las estructuras de los compuestos A y B. www.FreeLibros.com Problemas 8.26 El compuesto KSCN es una fuente de ion tiocianato. a) Escriba las dos estructuras de Lewis más estables para el ion tiocianato e identifique el átomo que lleva una carga formal de ⩾1 en cada una. b) Dos productos constitucionalmente isoméricos de fórmula molecular C5H9NS fueron aislados con un rendimiento combinado de 87% en la reacción mostrada. (DMF significa N,N-dimetilformamida, un disolvente polar aprótico.) Sugiera estructuras razonables para estos dos compuestos. CH3CH2CH2CH2Br KSCN DMF El nitrito de sodio (NaNO2) reaccionó con 2-yodooctano para formar una mezcla de dos compuestos constitucionalmente isoméricos de fórmula molecular C8H17NO2 con un rendimiento combinado de 88%. Sugiera estructuras razonables para estos dos isómeros. 8.27 La reacción de yoduro de etilo con trietilamina [(CH3CH2)3N:] produce un compuesto cristalino C8H20NI con alto rendimiento. Este compuesto es soluble en disolventes polares como agua, pero insoluble en los no polares como éter dietílico. No se funde por debajo de, aproximadamente, 200°C. Sugiera una estructura razonable para este producto. 8.28 Escriba una ecuación para la reacción de (S)-1-bromo-2-metilbutano con yoduro de sodio en acetona, mostrando con claridad la estereoquímica de la materia prima y el producto. ¿Cuál es la configuración (R o S) del producto? 8.29 8.30 Identifique el producto en cada una de las siguientes reacciones: a) ClCH2CH2CHCH2CH3 NaI (1 mol) acetona C5H10ClI Cl b) BrCH2CH2Br ⩽ NaSCH2CH2SNa n C4H8S2 c) ClCH2CH2CH2CH2Cl ⩽ Na2S n C4H8S 8.31 Dé los símbolos de los mecanismos (SN1, SN2, E1, E2) que sean más consistentes con cada una de las siguientes afirmaciones: a) Los halogenuros de metilo reaccionan con etóxido de sodio en etanol sólo por este mecanismo. b) Los halogenuros primarios no impedidos reaccionan con etóxido de sodio en etanol principalmente por este mecanismo. c) Cuando el bromuro de ciclohexilo es tratado con etóxido de sodio en etanol, el producto principal se forma por este mecanismo. d) El producto de sustitución obtenido por la solvólisis del bromuro de ter-butilo en etanol se forma por este mecanismo. e) En etanol que contiene etóxido de sodio, el bromuro de ter-butilo reacciona principalmente por este mecanismo. f) Estos mecanismos de reacción representan procesos concertados. g) Las reacciones que proceden por estos mecanismos son estereoespecíficas. h) Estos mecanismos de reacción implican carbocationes intermediarios. i) Estos mecanismos de reacción son los que más probablemente están implicados cuando se encuentra que los productos tienen un esqueleto de carbonos diferente al del sustrato. j) Los yoduros de alquilo reaccionan más rápido que los bromuros de alquilo en reacciones que proceden por estos mecanismos. 8.32 Proponga una síntesis eficiente de cada uno de los siguientes compuestos a partir de la materia prima indicada y cualquier reactivo orgánico o inorgánico necesario: a) Cianuro de ciclopentilo a partir de ciclopentano b) Cianuro de ciclopentilo a partir de ciclopenteno c) Cianuro de ciclopentilo a partir de ciclopentanol d) NCCH2CH2CN a partir de alcohol etílico e) Yoduro de isobutilo a partir de cloruro de isobutilo f) Yoduro de isobutilo a partir de cloruro de ter-butilo www.FreeLibros.com 363 364 CAPÍTULO OCHO Sustitución nucleofílica g) Azida de isopropilo a partir de alcohol isopropílico h) Azida de isopropilo a partir de 1-propanol i) Azida de (S)-sec-butilo a partir de alcohol (R)-sec-butílico j) (S)-CH3CH2CHCH3 a partir de alcohol (R)-sec-butílico SH 8.33 Seleccione la combinación del bromuro de alquilo y el alcóxido de potasio que sería la más efectiva en la síntesis de los siguientes éteres: a) CH3OC(CH3)3 b) OCH3 c) (CH3)3CCH2OCH2CH3 (Nota para el estudiante: Este problema anticipa un aspecto relevante del capítulo 9 y es importante intentar resolverlo a fin de tener una ventaja sobre el material presentado ahí.) Los alquinos del tipo RCqCH pueden prepararse por reacciones de sustitución nucleofílica en las ⩽ ⩾ que una de las materias primas es acetiluro de sodio (Na CPCH). 8.34 a) Diseñe un método para la preparación de CH3CH2CqCH a partir de acetiluro de sodio y cualquier reactivo orgánico o inorgánico necesario. b) Dada la información de que el valor de pKa para el acetileno (HCqCH) es 26, comente sobre el alcance de este procedimiento de obtención con respecto a R en RCqCH. ¿Podría preparar (CH3)2CHCqCH o (CH3)3CCqCH en buen rendimiento por este método? 8.35 Dé las estructuras, incluyendo la estereoquímica, de los compuestos A y B en la siguiente secuencia de reacciones: (CH3)3C 8.36 OH ⩽ O N 2 piridina SO2Cl compuesto A LiBr acetona compuesto B a) Sugiera una serie razonable de transformaciones sintéticas para convertir trans-2-metilciclopentanol en acetato de cis-2-metilciclopentilo. O H3C OH H3C OCCH3 b) ¿Cómo podría preparar cis-2-metilciclopentilo a partir de 1-metilciclopentanol? 8.37 El (S)-(+)-2-butanol ópticamente puro fue convertido en su éster metanosulfonato de acuerdo con la reacción que se muestra. CH3 H OH CH3SO2Cl piridina CH3CHCH2CH3 CH2CH3 OSO2CH3 a) Escriba la proyección de Fischer del metanosulfonato de sec-butilo formado en esta reacción. b) El metanosulfonato de sec-butilo de la parte a) fue tratado con NaSCH2CH3 para formar un producto con una rotación óptica D de ⩾25°. Escriba la proyección de Fischer de este producto. ¿Mediante cuál mecanismo se formó? ¿Cuál es su configuración absoluta (R o S)? c) Cuando es tratado con PBr3, el (S)-(+)-2-butanol ópticamente puro formó 2-bromobutano con una rotación óptica ␣D = ⩾38°. Luego, este bromuro se hizo reaccionar con NaSCH2CH3 para formar un producto que tiene una rotación óptica ␣D de +23°. Escriba la proyección de Fischer para el (⩾)-2-bromobutano y especifique su configuración como R o S. ¿La reacción del 2-butanol con PBr3 procede con inversión predominante o retención de la configuración? d) ¿Cuál es la rotación óptica del 2-bromobutano ópticamente puro? www.FreeLibros.com Problemas 8.38 La proporción de eliminación a sustitución es exactamente la misma (26% de eliminación) para el 2-bromo-2-metilbutano y el 2-yodo-2-metilbutano en etanol 80%/agua 20% a 25°C. a) ¿Mediante cuál mecanismo es más probable que ocurra la sustitución en estos compuestos bajo estas condiciones? b) ¿Mediante cuál mecanismo es más probable que ocurra la eliminación en estos compuestos bajo estas condiciones? c) ¿Cuál sustrato experimenta sustitución más rápido? d) ¿Cuál sustrato experimenta eliminación más rápido? e) ¿Cuáles dos productos de sustitución se forman a partir de cada sustrato? f) ¿Cuáles dos productos de eliminación se forman a partir de cada sustrato? g) ¿Por qué la proporción de eliminación a sustitución es la misma para los dos sustratos? 8.39 La reacción del 2,2-dimetil-1-propanol con HBr es muy lenta y forma 2-bromo-2-metilbutano como el producto principal. CH3 CH3 CH3CCH2OH HBr 65°C CH3CCH2CH3 CH3 Br Proponga un mecanismo que explique estas observaciones. 8.40 La solvólisis del 2-bromo-2-metilbutano en ácido acético que contiene acetato de potasio formó tres productos. Identifíquelos. 8.41 La solvólisis de p-toluenosulfonato de 1,2-dimetilpropilo en ácido acético (75°C) forma cinco productos diferentes; tres son alquenos y dos son productos de sustitución. Sugiera estructuras razonables para estos cinco productos. 8.42 La solución A se preparó al disolver acetato de potasio en metanol. La solución B se preparó agregando metóxido de potasio a ácido acético. La reacción del yoduro de metilo, ya sea con la solución A o con la solución B, formó el mismo producto principal. ¿Por qué? ¿Cuál fue este producto? 8.43 Si la temperatura no se mantiene debajo de 25°C durante la reacción de los alcoholes primarios con cloruro de p-toluenosulfonilo en piridina, a veces se observa que el producto aislado no es el p-toluenosulfonato de alquilo deseado sino el correspondiente cloruro de alquilo. Sugiera un mecanismo que explique esta observación. 8.44 En un experimento clásico, Edward Hughes (un colega de Ingold en el University College de Londres) estudió la velocidad de racemización del 2-yodooctano con yoduro de sodio en acetona, y lo comparó con la velocidad de incorporación de yodo radiactivo en el 2-yodooctano. RI ⩽ [I*]⩾ RI* ⩽ I⩾ (I* = yodo radiactivo) Cómo se compara la velocidad de racemización con la velocidad de incorporación de la radiactividad si a) Cada acto de intercambio procede estereoespecíficamente con retención de la configuración. b) Cada acto de intercambio procede estereoespecíficamente con inversión de la configuración. c) Cada acto de intercambio procede de una manera estereoaleatoria, en la cual la retención y la inversión de la configuración son igualmente probables. 8.45 Con base en lo que se sabe sobre nucleófilos y grupos salientes, se sospecha que la reacción de (R)-2-clorobutano con yoduro de sodio en acetona no sería útil como una síntesis de (S)-2-yodobutano. Explique por qué. www.FreeLibros.com 365 366 CAPÍTULO OCHO 8.46 Sustitución nucleofílica La reacción de bromuro de ciclopentilo con cianuro de sodio para formar cianuro de ciclopentilo H Br NaCN etanol-agua Bromuro de ciclopentilo H CN Cianuro de ciclopentilo procede más rápido si se agrega una pequeña cantidad de yoduro de sodio a la mezcla de reacción. ¿Puede sugerir un mecanismo razonable para explicar la función catalítica del yoduro de sodio? www.FreeLibros.com www.FreeLibros.com Alquinos Esbozo del capítulo 9.1 FUENTES DE ALQUINOS . . . . 369 9.2 NOMENCLATURA . . . . 370 9.3 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALQUINOS . . . . 371 9.4 ESTRUCTURA Y ENLACE EN LOS ALQUINOS: HIBRIDACIÓN sp . . . . 372 9.5 ACIDEZ DEL ACETILENO Y DE ALQUINOS TERMINALES . . . . 374 ■ Antibióticos enodiinos de origen natural y de “diseño” . . . . 375 9.6 PREPARACIÓN DE ALQUINOS POR ALQUILACIÓN DEL ACETILENO Y DE ALQUINOS TERMINALES . . . . 377 9.7 PREPARACIÓN DE ALQUINOS POR REACCIONES DE ELIMINACIÓN . . . . 379 9.8 REACCIONES DE ALQUINOS . . . . 381 9.9 HIDROGENACIÓN DE ALQUINOS . . . . 381 9.10 REDUCCIÓN DE ALQUINOS CON METAL-AMONIACO . . . . 382 9.11 ADICIÓN DE HALOGENUROS DE HIDRÓGENO A ALQUINOS . . . . 384 9.12 HIDRATACIÓN DE ALQUINOS . . . . 386 9.13 ADICIÓN DE HALÓGENOS A ALQUINOS . . . . 388 9.14 OZONÓLISIS DE ALQUINOS . . . . 388 368 www.FreeLibros.com CAPÍTULO 9.15 RESUMEN . . . . 389 PROBLEMAS . . . . 392 Mecanismos 9.1 Reducción de un alquino con sodio-amoniaco . . . . 383 9.2 Conversión de un enol a una cetona . . . . 387 L os hidrocarburos que contienen un enlace triple carbono-carbono se llaman alquinos. Los alquinos acíclicos tienen la fórmula molecular CnH2n2. El acetileno (HCqCH) es el alquino más simple. Los compuestos que tienen su enlace triple al final de una cadena de carbono (RCqCH) se llaman alquinos monosustituidos o terminales. Los alquinos disustituidos (RCqCR♠) tienen enlaces triples internos. Se verá en este capítulo que un enlace triple carbono-carbono es un grupo funcional, que reacciona con muchos de los mismos reactivos que reaccionan con los enlaces dobles de los alquenos. El aspecto más distintivo de la química del acetileno y los alquinos terminales es su acidez. Como una clase, los compuestos del tipo RCqCH son los más ácidos de todos los hidrocarburos. Las razones estructurales para esta propiedad, al igual que las formas en que se usan para aprovecharlos en las síntesis químicas, son elementos importantes de este capítulo. 9.1 FUENTES DE ALQUINOS El acetileno fue descubierto en 1836 por Edmund Davy y caracterizado por el químico francés P. E. M. Berthelot en 1862. No obtuvo mucha atención hasta que su preparación a gran escala a partir de carburo de calcio, en la última década del siglo XIX, estimuló el interés en sus aplicaciones industriales. En la primera etapa de esa síntesis, la piedra caliza y el coque, un www.FreeLibros.com 369 370 Alquinos CAPÍTULO NUEVE material rico en carbono elemental obtenido del carbón, se calentaron en un horno eléctrico para formar carburo de calcio. CaO 1 800-2 100oC 3C ⩽ Óxido de calcio (de la piedra caliza) CaC2 Carburo de calcio Carbono (del coque) CO ⩽ Monóxido de carbono ⩾ ⩾ El carburo de calcio es la sal de calcio del ion carburo doblemente negativo (CPC). El ion carburo es fuertemente básico y reacciona con agua para formar acetileno: 2⩽ Ca C Ω C 2⩾ ⩽ 2H2O Carburo de calcio Agua Ca(OH)2 ⩽ HCPCH Hidróxido de calcio Acetileno PROBLEMA 9.1 Use flechas curvas para mostrar cómo reacciona el carburo de calcio con agua para formar acetileno. A mediados del siglo XX, algunos métodos alternativos para la producción de acetileno se volvieron prácticos. Uno de éstos es la deshidrogenación del etileno. H2CœCH2 calor Etileno HCPCH ⩽ Acetileno H2 Hidrógeno La reacción es endotérmica y el equilibrio favorece al etileno a temperaturas bajas, pero cambia para favorecer al acetileno por encima de 1 150°C. En efecto, a temperaturas muy altas la mayoría de los hidrocarburos, incluso el metano, son convertidos en acetileno. El acetileno no sólo tiene valor por sí mismo sino también como materia prima a partir de la que se preparan alquinos superiores. Más de 1 000 productos naturales contienen enlaces triples carbono-carbono; varios se muestran en la figura 9.1. La mayor parte de ellos parecen ser biosintetizados por oxidación catalizada por enzimas de compuestos que tienen enlaces dobles carbono-carbono, en especial, ácidos grasos insaturados. Las enzimas responsables (acetilenasas) pertenecen a una clase llamada desaturasas. O O OH OH Ácido linoleico Ácido crepeninico El diacetileno (HCqC—CqCH) ha sido identificado como un componente de las atmósferas de Urano, Neptuno y Plutón ricas en hidrocarburos. También está presente en las atmósferas de Titán y Tritón, satélites de Saturno y Neptuno, respectivamente. 9.2 NOMENCLATURA Al nombrar alquinos se siguen las reglas usuales de la IUPAC para hidrocarburos, y el sufijo -ano es reemplazado por -ino. Tanto acetileno como etino son nombres aceptados por la IUPAC para HCqCH. La posición del enlace triple a lo largo de la cadena se especifica con un número en una manera análoga a la nomenclatura de los alquenos. HCPCCH3 HCPCCH2CH3 Propino 1-Butino CH3CPCCH3 2-Butino www.FreeLibros.com (CH3)3CCPCCH3 4,4-Dimetil-2-pentino 9.3 Propiedades físicas de los alquinos œ O OH Ácido tarírico (presente en la grasa de la semilla de una planta de Guatemala) ⩾ OH HN Histrionicotoxina (veneno obtenido de una rana que vive en Centro y Sudamérica) OH ⩾ OH œ Cicutoxina (una neurotoxina responsable de la toxicidad de la cicuta acuática) O Montiporina A (aislada de una especie de coral coreano) PROBLEMA 9.2 Escriba fórmulas estructurales y dé los nombres de la IUPAC para todos los alquinos de fórmula molecular C5H8. Cuando el grupo OCqCH es nombrado como un sustituyente, es designado como un grupo etinilo. 9.3 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ALQUINOS Los alquinos se parecen a los alcanos y alquenos en sus propiedades físicas. Comparten con estos hidrocarburos las propiedades de densidad y solubilidad en agua bajas. Son ligeramente más polares y, por lo general, tienen puntos de ebullición ligeramente más altos que los alcanos y los alquenos correspondientes. En el apéndice 1 se enlistan las propiedades físicas de algunos alquinos representativos. www.FreeLibros.com 371 FIGURA 9.1 Algunos productos acetilénicos de origen natural. 372 Alquinos CAPÍTULO NUEVE FIGURA 9.2 Modelo molecular del ciclononino mostrando la flexión de los ángulos de enlace asociados con los carbonos del enlace triple. Este modelo representa la estructura obtenida cuando la energía de tensión es minimizada de acuerdo con la mecánica molecular, y corresponde muy de cerca a la estructura determinada de manera experimental. Observe también el grado en que los enlaces escalonados en átomos adyacentes rigen la forma general del anillo. 9.4 ESTRUCTURA Y ENLACE EN LOS ALQUINOS: HIBRIDACIÓN sp El acetileno es lineal, con una distancia de enlace carbono-carbono de 120 pm y distancias de enlace carbono-hidrógeno de 106 pm. 106 pm H±CPC±H 120 pm Acetileno La geometría lineal caracteriza también a las unidades HOCqCOC y COCqCOC de los enlaces triples terminales e internos, respectivamente. Esta geometría lineal es responsable del número relativamente pequeño de cicloalquinos conocidos. La figura 9.2 muestra un modelo molecular para el ciclononino en el cual es evidente la flexión de la unidad COCqCOC. La tensión angular desestabiliza a los cicloalquinos a tal grado que el ciclononino es el más pequeño, y lo bastante estable para almacenarse por periodos largos. El ciclooctino, más pequeño, ha sido aislado, pero es relativamente reactivo y se polimeriza en forma permanente al estar almacenado. A pesar del hecho de que pocos cicloalquinos son de origen natural, hace poco fueron objeto de atención cuando se descubrió que algunos prometían como fármacos anticancerosos. (Vea el recuadro con el ensayo Antibióticos enodiinos de origen natural y de “diseño” en la página 375.) En la sección 2.21 se desarrolló un modelo de hibridación sp para el enlace triple carbono-carbono y se repasa para el acetileno en la figura 9.3. La figura 9.4 compara los mapas del FIGURA 9.3 Los átomos de carbono del acetileno están unidos por un enlace triple + + . a) Ambos átomos de carbono tienen hibridación sp y cada uno está enlazado a un hidrógeno por un enlace . Los dos enlaces son perpendiculares entre sí y se muestran por separado en b) y c). a) b) www.FreeLibros.com c) 9.4 Estructura y enlace en los alquinos: hibridación sp Etileno 373 FIGURA 9.4 Mapas del potencial electrostático del etileno y el acetileno. La región de mayor carga negativa (rojo) se asocia con los enlaces y se encuentra entre los dos carbonos en ambos. Esta región rica en electrones está por arriba y por abajo del plano de la molécula en el etileno. Debido a que el acetileno tiene dos enlaces , una banda de alta densidad electrónica rodea a la molécula. (Vea sección a color, p. C-7.) Acetileno potencial electrostático del etileno y el acetileno y muestra cómo los dos enlaces en el acetileno causan una banda de alta densidad electrónica que rodea a la molécula. En este punto es útil comparar algunas características estructurales de los alcanos, los alquenos y los alquinos. La tabla 9.1 proporciona algunas de las más fundamentales. En resumen, conforme se progresa a lo largo de la serie en el orden etano n etileno n acetileno: 1. La geometría en el carbono cambia de tetraédrica n plana trigonal n lineal. 2. Los enlaces COC y COH se vuelven más cortos y más fuertes. 3. Aumenta la acidez de los enlaces COH. Todas estas tendencias pueden explicarse con el modelo de hibridación orbital. Los ángulos de enlace son característicos del carbono con hibridación sp3, sp2 y sp y no requieren comentario adicional. Las distancias de enlace, fuerzas de enlace y acidez se relacionan con el carácter s de los orbitales que se enlazan. El carácter s es un concepto simple, que no es más que el porcentaje del orbital híbrido con que contribuye un orbital s. Por tanto, un orbital sp3 tiene una cuarta parte de carácter s y tres cuartas partes de p, un orbital sp2 tiene una tercera parte de s y dos terceras partes de p, y un orbital sp tiene una mitad de s y una mitad de p. Esta información se usa posteriormente para analizar cómo varias cualidades de un orbital híbrido reflejan las de sus contribuyentes s y p. TABLA 9.1 Características estructurales del etano, etileno y acetileno Características Etano Etileno Acetileno Nombre sistemático Fórmula molecular Etano C 2H 6 Eteno C 2H 4 Etino C2H2 HH H Fórmula estructural H C H Distancia de enlace COC, pm Distancia de enlace COH, pm Ángulos de enlace HOCOC Energía de disociación de enlace COC, kJ/mol (kcal/mol) Energía de disociación de enlace COH, kJ/mol (kcal/mol) Hibridación del carbono Carácter s en enlaces C H pKa aproximado H H C C H 153 111 111.0° 368 (88) 410 (98) sp3 25% 62 www.FreeLibros.com H H C C C H 134 110 121.4° 611 (146) 452 (108) sp2 33% 45 120 106 180° 820 (196) 536 (128) sp 50% 26 H 374 Alquinos CAPÍTULO NUEVE Vea, por ejemplo, la distancia del enlace COH y la fuerza del enlace. Recuerde que un electrón en un orbital 2s está, en promedio, más cerca del núcleo y sostenido con más fuerza que un electrón en un orbital 2p, de lo que resulta que un electrón en un orbital con más carácter s estará más cerca del núcleo y sostenido con más fuerza que un electrón en un orbital con menos carácter s. Por tanto, cuando un orbital sp del carbono se traslapa con un orbital 1s del hidrógeno para formar un enlace COH, los electrones son sostenidos con más fuerza y el enlace es más fuerte y más corto que uno entre el hidrógeno y un carbono con hibridación sp2. Un razonamiento similar sigue siendo válido para la distancia del enlace COC más corta del acetileno comparada con el etileno, aunque aquí el enlace adicional en el acetileno también es un factor que debe tomarse en cuenta. El patrón se repite en alquinos superiores, como se muestra cuando se compara el propino con el propeno. Los enlaces con los carbonos con hibridación sp del propino son más cortos que los enlaces correspondientes con los carbonos con hibridación sp2 del propeno. CH3 H H 106 pm C C CH3 146 pm 121 pm C H 108 pm Propino C 151 pm H 134 pm Propeno Una forma fácil de seguirle la pista al efecto del carácter s del carbono es asociarlo con su electronegatividad. A medida que aumenta el carácter s del carbono, también lo hace la electronegatividad de ese carbono (los electrones en el enlace que implica ese orbital están más cerca del carbono). Los hidrógenos de los enlaces COH se comportan como si estuvieran unidos a un carbono cada vez más electronegativo en la serie etano n etileno n acetileno. PROBLEMA 9.3 ¿Cómo cambian las distancias de enlace y las fuerzas de enlace con la electronegatividad en la serie NH3, H2O y HF? La propiedad que más separa al acetileno del etano y el etileno es la acidez. Ésta puede explicarse, también, con base en la mayor electronegatividad del carbono con hibridación sp comparado con sp3 y sp2. 9.5 ACIDEZ DEL ACETILENO Y DE ALQUINOS TERMINALES Los enlaces COH de los hidrocarburos muestran poca tendencia a ionizarse, y los alcanos, los alquenos y los alquinos son todos ácidos muy débiles. La constante de disociación de acidez Ka para el metano, por ejemplo, es demasiado pequeña para medirse en forma directa pero se estima que es, aproximadamente, de 10⩾60 (pKa 60). H H C H H ⩾ C H H H Metano (pKa = 60) ⩽ O H Agua H ⩽ H Ion metiluro (un carbanión) H ⩽ O H Ion hidronio (pKa = ⩾1.7) La base conjugada de un hidrocarburo se llama carbanión. Es un anión en el que la carga negativa es llevada por el carbono. Debido a que se deriva de un ácido muy débil, un carbanión como ⩾:CH3 es una base excepcionalmente fuerte. www.FreeLibros.com Acidez del acetileno y de alquinos terminales 9.5 375 Antibióticos enodiinos de origen natural y de “diseño” E n los inicios de la década de 1980, la investigación sobre el aislamiento de fármacos nuevos derivados de fuentes naturales identificó una familia de sustancias antibióticas inhibidoras de tumores caracterizadas por estructuras novedosas que contienen una unidad CqCOCPCOCqC como parte de un anillo de nueve o 10 miembros. Con un enlace doble y dos enlaces triples (-eno + di- + -ine), estos compuestos pronto se conocieron como antibióticos enodiinos. El miembro más simple de la clase es la dinemicina A; la mayoría de los otros enodiinos tienen estructuras aún más complicadas. Los enodiinos representan una promesa importante como fármacos anticancerosos debido a su potencia y selectividad. No sólo inhiben el crecimiento celular, también tienen una tendencia mayor a actuar sobre células cancerosas que sobre células normales. El mecanismo por el cual los enodiinos actúan implica una química novedosa descrita en la sección 23.10, la cual es única para la unidad CqCOCPCOCqC y forma una especie que rompe el ADN y detiene el crecimiento del tumor. La historia del desarrollo de fármacos se ha basado desde hace mucho en sustancias de origen natural. Con frecuencia, sin embargo, compuestos que podrían ser fármacos efectivos son producidos por plantas y microorganismos en cantidades tan pequeñas que su aislamiento de fuentes naturales es poco práctico. Si la estructura es relativamente simple, la síntesis química proporciona una fuente alternativa del fármaco, haciéndola más disponible a un precio menor. De igual importancia, la síntesis química, la modificación, o ambas, pueden mejorar la efectividad de un fármaco. Por ejemplo, basándose en el núcleo enodiino de la dinemicina A, el profesor Kyriacos C. Nicolaou y sus asociados en el Instituto de Investigación Scripps y en la Universidad de California en San Diego, han preparado un análogo más simple que es más potente y más selectivo que la dinemicina A. Es un “enodiino de diseño” ya que su estructura fue concebida con base en razonamientos químicos de modo que lleve a cabo su tarea bioquímica. El enodiino de diseño ofrece la ventaja adicional de ser más manejable para su síntesis a gran escala. C C C OH O HN C O CH3 O O O⩾ ⩾ S COH 2⩽ O O C N C OCH3 OH O HOCH2CH2O OH Dinemicina A Enodiino “de diseño” Como se vio en la sección 1.15, la capacidad de un átomo para llevar una carga negativa se relaciona con su electronegatividad. Tanto la electronegatividad de un átomo X como la acidez de H—X se incrementan a lo largo de una fila en la tabla periódica. CH4 ⬍ Metano pKa ⬇ 60 (ácido más débil) NH3 ⬍ H2O ⬍ Amoniaco 36 Agua 15.7 HF Fluoruro de hidrógeno 3.1 (ácido más fuerte) Usando la relación de la sección anterior de que la electronegatividad efectiva del carbono en el enlace COH aumenta con el carácter s (sp3 ⬍ sp2 ⬍ sp), el orden de acidez de los hi- www.FreeLibros.com O C C 376 CAPÍTULO NUEVE Alquinos drocarburos se comporta en forma muy parecida a la serie precedente de metano, amoniaco, agua y fluoruro de hidrógeno. Acidez creciente CH3CH3 pKa: H2CœCH2 ⬍ 62 ácido más débil HCPCH ⬍ 45 26 ácido más fuerte La acidez aumenta a medida que el carbono se vuelve más electronegativo. La ionización del acetileno forma un anión en el que el par de electrones no compartido ocupa un orbital con 50% de carácter s. HOCqCOH AH O A H + A c e ty le n e Acetileno HOCqC W a te r Agua (pKa 26) AH HOO A H sp – + + AIon c e acetilido ty lid e io n HIon y dhidronio ro n iu m (pKa ⩾1.7) En las correspondientes ionizaciones del etileno y el etano, el par no compartido ocupa un orbital con 33% (sp2) y 25% (sp3) de carácter s, respectivamente. Los alquinos terminales (RCqCH) se parecen al acetileno en acidez. (CH3)3CCPCH pKa 25.5 3,3-Dimetil-1-butino Aunque el acetileno y los alquinos terminales son ácidos mucho más fuertes que otros hidrocarburos, debe recordarse, no obstante, que son ácidos muy débiles, mucho más débiles que el agua y los alcoholes, por ejemplo. El ion hidróxido es una base demasiado débil para convertir el acetileno en su anión en cantidades significativas. La posición del equilibrio descrita por la siguiente ecuación se encuentra claramente a la izquierda: H C C ⩾ H ⩽ Acetileno (ácido más débil) pKa 26 OH Ion hidróxido (base más débil) H C C ⩾ ⩽ Ion acetilido (base más fuerte) H OH Agua (ácido más fuerte) pKa 15.7 Debido a que el acetileno es un ácido mucho más débil que el agua y los alcoholes, estas sustancias no son disolventes adecuados para reacciones que impliquen iones acetiluro. El acetiluro se convierte al instante en acetileno por transferencia de un protón de compuestos que contienen grupos OOH. El ion amida es una base mucho más fuerte que el ion acetiluro y convierte el acetileno en su base conjugada en forma cuantitativa. H C C H⩽ Acetileno (ácido más fuerte) pKa 26 ⩾ NH2 Ion amida (base más fuerte) H C C ⩾ ⩽ H NH2 Ion acetiluro Amoniaco (base más débil) (ácido más débil) pKa 36 www.FreeLibros.com Preparación de alquinos por alquilación del acetileno y de alquinos terminales 9.6 Las soluciones de acetiluro de sodio (HCqCNa) pueden prepararse al agregar amida de sodio (NaNH2) al acetileno en amoniaco líquido como disolvente. Los alquinos terminales reaccionan de manera similar para dar especies del tipo RCqCNa. PROBLEMA 9.4 Complete cada una de las siguientes ecuaciones para mostrar el ácido conjugado y la base conjugada formados por transferencia de un protón entre las especies indicadas. Use flechas curvas para mostrar el flujo de electrones y especifique si la posición del equilibrio se encuentra hacia el lado de los reactivos o de los productos. ⩾ a) CH3CPCH ⩽ OCH3 ⩾ b) HCPCH ⩽ H2CCH3 c) H2CœCH2 ⩽ ⩾ NH2 d) CH3CPCCH2OH ⩽ ⩾ NH2 SOLUCIÓN MUESTRA propino y el ion metóxido es: ⩾ CH3CPC±H ⩽ Propino (ácido más débil) a) La ecuación que representa la reacción ácido-base entre el CH3CPC OCH3 ⩾ Ion propinido (base más fuerte) Ion metóxido (base más débil) H OCH3 Metanol (ácido más fuerte) Los equilibrios favorecen la formación de las especies más débiles, por lo tanto, la posición del equilibrio se encuentra hacia la izquierda. El ion metóxido no es una base lo bastante fuerte para retirar un protón del acetileno. Los aniones del acetileno y de los alquinos terminales son nucleófilos y reaccionan con halogenuros de metilo y halogenuros de alquilo primarios para formar enlaces carbono-carbono por sustitución nucleofílica. Algunas aplicaciones útiles de esta reacción se consideran en la siguiente sección. 9.6 PREPARACIÓN DE ALQUINOS POR ALQUILACIÓN DEL ACETILENO Y DE ALQUINOS TERMINALES La síntesis orgánica usa dos tipos de reacciones principales: 1. Reacciones de formación de enlaces carbono-carbono 2. Transformaciones de grupo funcional Ambas estrategias se aplican a la preparación de alquinos. En esta sección se verá cómo preparar alquinos por formación de enlaces carbono-carbono. Al unir grupos alquilo al acetileno, pueden prepararse alquinos más complejos. H C C H Acetileno R C C H Alquino monosustituido o terminal R C C R♠ Derivado disustituido del acetileno Las reacciones que unen grupos alquilo a fragmentos moleculares se llaman reacciones de alquilación. Una forma en que se preparan los alquinos es por alquilación del acetileno. La alquilación del acetileno implica una secuencia de dos operaciones separadas. En la primera, el acetileno se convierte en su base conjugada por tratamiento con amida de sodio. HC CH Acetileno NaNH2 HC Amida de sodio CNa Acetiluro de sodio NH3 Amoniaco www.FreeLibros.com 377 378 Alquinos CAPÍTULO NUEVE A continuación, un halogenuro de alquilo (el agente alquilante) reacciona con el acetiluro de sodio. El ion acetiluro actúa como un nucleófilo, desplaza al halogenuro del carbono y forma un nuevo enlace carbono-carbono. La sustitución ocurre por un mecanismo SN2. HC C Na X Halogenuro de alquilo CR ⩽ NaX Alquino pasando por HC C ⩾ R X Halogenuro de sodio La secuencia sintética se lleva a cabo, por lo normal, en amoniaco líquido, éter dietílico o tetrahidrofurano como disolvente. HC CNa ⩽ CH3CH2CH2CH2Br Acetiluro de sodio NH3 CH3CH2CH2CH2Br 1-Bromobutano CH 1-Hexino (70 a 77%) Una secuencia análoga comenzando con alquinos terminales (RCqCH) produce alquinos del tipo RCqCR♠. (CH3)2CHCH2C CH NaNH2 NH3 (CH3)2CHCH2C CNa CH3Br 4-Metil-1-pentino (CH3)2CHCH2C CCH3 5-Metil-2-hexino (81%) La dialquilación de acetileno puede lograrse al llevar a cabo la secuencia dos veces. HC CH 1. NaNH2, NH3 2. CH3CH2Br HC

Acetileno CCH2CH3 1. NaNH2, NH3 2. CH3Br CH3C CCH2CH3 2-Pentino (81%) 1-Butino Como en otras reacciones de sustitución nucleofílica, los p-toluenosulfonatos de alquilo pueden usarse en lugar de los halogenuros de alquilo. PROBLEMA 9.5 Proponga síntesis eficientes de cada uno de los siguientes alquinos a partir de acetileno y cualquier reactivo orgánico o inorgánico necesario: a) 1-Heptino b) 2-Heptino c) 3-Heptino SOLUCIÓN MUESTRA a) Un examen de la fórmula estructural del 1-heptino revela que tiene un grupo pentilo unido a la unidad de acetileno. La alquilación del acetileno, por medio de su anión, con un halogenuro de pentilo es una ruta sintética adecuada para el 1-heptino. HCPCH NaNH2 NH3 Acetileno CH3CH2CH2CH2CH2Br HCPCNa HCPCCH2CH2CH2CH2CH3 Acetiluro de sodio 1-Heptino La limitación principal para esta reacción es que se obtienen rendimientos sintéticamente aceptables sólo con halogenuros de metilo y halogenuros de alquilo primarios. Los aniones acetiluro son muy básicos, mucho más básicos que el hidróxido, por ejemplo, y reaccionan con los halogenuros de alquilo secundarios y terciarios por eliminación. CH3 HC C ⩾ H CH2 C CH3 Br E2 HC CH ⩽ H2C Bromuro de ter-butilo ⩽ Br⩾ CH3 CH3 Acetiluro C Acetileno 2-Metilpropeno Bromuro La ruta de sustitución SN2 deseada sólo se observa con halogenuros de metilo y halogenuros de alquilo primarios. www.FreeLibros.com 9.7 Preparación de alquinos por reacciones de eliminación PROBLEMA 9.6 ¿Cuáles de los alquinos de fórmula molecular C5H8 pueden prepararse con buen rendimiento por alquilación o dialquilación del acetileno? Explique por qué la preparación de los otros isómeros C5H8 no sería práctica. Una segunda estrategia para la síntesis de alquinos, que implica reacciones de transformación de grupo funcional, se describe en la siguiente sección. 9.7 PREPARACIÓN DE ALQUINOS POR REACCIONES DE ELIMINACIÓN Del mismo modo en que es posible preparar alquenos por deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo, así pueden prepararse alquinos por una deshidrohalogenación doble de dihaloalcanos. El dihalogenuro puede ser un dihalogenuro geminal, uno en el que ambos halógenos están en el mismo carbono, o puede ser un dihalogenuro vecinal, uno en el que los halógenos están en carbonos adyacentes. Deshidrohalogenación doble de un dihalogenuro geminal R H X C C H X R⬘ ⩽ Dihalogenuro geminal 2NaNH2 R Amida de sodio C C R⬘ ⩽ Alquino 2NH3 2NaX ⩽ Amoniaco Halogenuro de sodio Deshidrohalogenación doble de un dihalogenuro vecinal R H H C C X X R⬘ ⩽ Dihalogenuro vicinal 2NaNH2 Amida de sodio R C C R⬘ ⩽ Alquino 2NH3 2NaX ⩽ Amoniaco Halogenuro de sodio Las aplicaciones más frecuentes de estos procedimientos se encuentran en la preparación de alquinos terminales. Debido a que el producto alquino terminal es lo bastante ácido para transferir un protón al anión amida, se requiere un equivalente de la base, además de los dos equivalentes requeridos para la deshidrohalogenación doble. Agregar agua o ácido después que la reacción está completa convierte la sal de sodio en el alquino correspondiente. Deshidrohalogenación doble de un dihalogenuro geminal (CH3)3CCH2CHCl2 3NaNH2 NH3 1,1-Dicloro-3,3dimetilbutano (CH3)3CC CNa H2O (CH3)3CC CH 3,3-Dimetil1-butino (56 a 60%) Sal de sodio del alquino (no aislado) Deshidrohalogenación doble de un dihalogenuro vecinal CH3(CH2)7CHCH2Br 3NaNH2 NH3 CH3(CH2)7C CNa H2O CH3(CH2)7C CH Br 1,2-Dibromodecano Sal de sodio del alquino (no aislado) 1-Decino (54%) La deshidrohalogenación doble para formar alquinos terminales también puede llevarse a cabo al calentar dihalogenuros geminales y dihalogenuros vecinales con ter-butóxido de potasio en dimetil sulfóxido. www.FreeLibros.com 379 380 CAPÍTULO NUEVE Alquinos PROBLEMA 9.7 Dé las estructuras de tres dibromuros isoméricos que se podrían usar como materiales iniciales para la preparación de 3,3-dimetil-1-butino. 3,3-Dimetil-1-butino Eliminar H y Br de carbonos adyacentes dos veces y y Debido a que los dihalogenuros vecinales se preparan por adición de cloro o bromo a alquenos (sección 6.15), los alquenos, en especial los alquenos terminales, pueden servir como materias primas para la preparación de alquinos, como se muestra en el siguiente ejemplo: (CH3)2CHCH CH2 Br2 1. NaNH2, NH3 2. H2O (CH3)2CHCHCH2Br (CH3)2CHC CH Br 3-Metil-1-buteno 1,2-Dibromo-3-metilbutano 3-Metil-1-butino (52%) PROBLEMA 9.8 Muestre, escribiendo una serie de ecuaciones apropiadas, cómo podría preparar propino a partir de cada uno de los siguientes compuestos como materias primas. Puede usar cualquier reactivo orgánico o inorgánico necesario. a) 2-Propanol d) 1,1-Dicloroetano b) 1-Propanol e) Alcohol etílico c) Bromuro de isopropilo SOLUCIÓN MUESTRA a) Debido a que se sabe que se puede convertir el propeno en propino por la secuencia de reacciones CH3CHœCH2 Propeno Br2 1. NaNH2, NH3 2. H2O CH3CHCH2Br W Br 1,2-Dibromopropano CH3CPCH Propino todo lo que resta para completar la descripción de la síntesis es mostrar la preparación de propeno a partir de 2-propanol. La deshidratación catalizada por ácido es adecuada. (CH3)2CHOH H2SO4 calor CH3CHœCH2 2-Propanol www.FreeLibros.com Propeno 9.9 Hidrogenación de alquinos 9.8 REACCIONES DE ALQUINOS Ya se ha comentado una propiedad química importante de los alquinos, la acidez del acetileno y los alquinos terminales. En las secciones restantes de este capítulo se explorarán otras diversas reacciones de los alquinos. La mayor parte de ellas serán similares a las reacciones de los alquenos. Como los alquenos, los alquinos experimentan reacciones de adición. Se comenzará con una reacción que es muy conocida por el estudio que se ha hecho de los alquenos, a saber, la hidrogenación catalítica. 9.9 HIDROGENACIÓN DE ALQUINOS Las condiciones para la hidrogenación de alquinos son similares a las empleadas para alquenos. En presencia de platino, paladio, níquel o rodio finamente divididos, se agregan dos equivalentes molares de hidrógeno al enlace triple de un alquino para formar un alcano. RC CR⬘ ⩽ Alquino Pt, Pd, Ni o Rh 2H2 Hidrógeno CH3CH2CHCH2C Alcano Ni 2H2 CH ⩽ RCH2CH2R⬘ CH3CH2CHCH2CH2CH3 CH3 CH3 Hidrógeno 4-Metil-1-hexino 3-Metilhexano (77%) PROBLEMA 9.9 Escriba una serie de ecuaciones que muestre cómo podría preparar octano a partir de acetileno y cualquier reactivo orgánico e inorgánico necesario. El calor de hidrogenación de un alquino es mayor que el doble del calor de hidrogenación de un alqueno. Cuando se adicionan dos moles de hidrógeno a un alquino, la adición del primer mol (enlace triple n enlace doble) es más exotérmica que la segunda (enlace doble n enlace simple). Los sustituyentes afectan los calores de hidrogenación de los alquinos en la misma forma en que afectan a los alquenos. Compare los calores de hidrogenación del 1-butino y el 2-butino, los cuales forman butano al adicionar dos moles de H2. CH3CH2C CH CH3C 1-Butino 292 kJ/mol (69.9 kcal/mol) Calor de hidrogenación: CCH3 2-Butino 275 kJ/mol (65.6 kcal/mol) El enlace triple interno del 2-butino es estabilizado con relación al enlace triple terminal del 1-butino. Los grupos alquilo liberan electrones al carbono con hibridación sp, estabilizando el alquino y disminuyendo el calor de hidrogenación. Como la hidrogenación de alquenos, la hidrogenación de alquinos es una adición sin; los alquenos cis son intermediarios en la hidrogenación de alquinos a alcanos. R R⬘ RC CR⬘ H2 catalizador C H Alquino H2 catalizador C RCH2CH2R⬘ H Alqueno cis Alcano www.FreeLibros.com 381 382 CAPÍTULO NUEVE Alquinos El hecho de que los alquenos cis sean intermediarios en la hidrogenación de alquinos sugiere que la hidrogenación parcial de un alquino proporcionaría un método para preparar: La estructura de la quinolina se muestra en la página 469. En las ecuaciones subsiguientes, sólo se usará el término Pd de Lindlar para representar todos los componentes del catalizador de Lindlar. 1. Alquenos a partir de alquinos y 2. Alquenos cis libres de sus estereoisómeros trans Ambos objetivos se cumplen con catalizadores especiales para la hidrogenación. El que se usa con más frecuencia es el catalizador de Lindlar, una combinación de paladio en carbonato de calcio a la que se ha agregado acetato de plomo y quinolina. El acetato de plomo y la quinolina desactivan de manera parcial ("envenenan") el catalizador, haciéndolo un mal catalizador para la hidrogenación de alquenos mientras conserva su capacidad para catalizar la adición de H2 al enlace triple. CH H C ⩽ H2 OH 1-Etinilciclohexanol C Pd/CaCO3 acetato de plomo, quinolina Hidrógeno CH2 OH 1-Vinilciclohexanol (90 a 95%) La hidrogenación de alquinos con enlaces triples internos forma alquenos cis. CH3(CH2)3 CH3(CH2)3C H2 C(CH2)3CH3 Pd de Lindlar C H 5-Decino (CH2)3CH3 C H cis-5-Deceno (87%) PROBLEMA 9.10 Escriba una serie de ecuaciones que muestren cómo preparar cis-5-deceno a partir de acetileno y 1-bromobutano como fuente de todos sus carbonos, usando cualquier reactivo orgánico o inorgánico necesario. (Sugerencia: Puede resultar útil repasar la sección 9.6.) La hidrogenación de alquinos a alquenos usando el catalizador de Lindlar es atractiva, debido a que evita las cuestiones de regioselectividad y estereoselectividad que acompañan a la deshidratación de alcoholes y a la deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo. En términos de regioselectividad, la posición del enlace doble nunca está en duda, aparece en la cadena de carbono exactamente en el mismo lugar donde estaba el enlace triple. En términos de estereoselectividad, sólo se forma el alqueno cis. Recuerde que, normalmente, la deshidratación y la deshidrohalogenación forman una mezcla cis-trans en la que el isómero cis es el producto menor. En la siguiente sección se verá otro método para convertir alquinos en alquenos. Las condiciones de reacción son muy diferentes de las de la hidrogenación de Lindlar. Lo mismo sucede con la estereoquímica. 9.10 REDUCCIÓN DE ALQUINOS CON METAL-AMONIACO Una alternativa útil en la hidrogenación catalítica parcial para convertir alquinos en alquenos es la reducción por un metal del Grupo 1 (litio, sodio o potasio) en amoniaco líquido. La característica única de la reducción metal-amoniaco es que convierte los alquinos en alquenos trans, mientras la hidrogenación catalítica produce alquenos cis. Por tanto, a partir del mismo www.FreeLibros.com Reducción de alquinos con metal-amoniaco 9.10 alquino se puede preparar ya sea un alqueno cis o uno trans al elegir las condiciones de reacción apropiadas. H CH3CH2 Na CCH2CH3 NH 3 CH3CH2C C C H CH2CH3 trans-3-Hexeno (82%) 3-Hexino PROBLEMA 9.11 Sugiera una síntesis eficiente de trans-2-hepteno a partir de propino y cualquier reactivo orgánico o inorgánico necesario. La estereoquímica de la reducción de alquinos con metal-amoniaco difiere de la hidrogenación catalítica debido a que los mecanismos de las dos reacciones son diferentes. El mecanismo de hidrogenación de alquinos es similar al de la hidrogenación catalítica de alquenos (secciones 6.1-6.3). La reducción de alquinos con metal-amoniaco se presenta en el mecanismo 9.1. El mecanismo incluye dos transferencias de un solo electrón (pasos 1 y 3) y dos transferencias de protón (pasos 2 y 4). La evidencia experimental indica que el paso 2 es determinan- MECANISMO 9.1 Reducción de un alquino con sodio-amoniaco Reacción total RCPCR⬘ ⩽ 2Na ⩽ 2NH3 ±£ RCHœCHR⬘ ⩽ 2NaNH2 Alquino Sodio Amoniaco Alqueno trans Amida de sodio Paso 1: Transferencia de un electrón del sodio al alquino. El producto es un anión radical. RCPCR⬘ ⩽ Na Alquino ⩾ ±£ RCœCR⬘ ⩽ Na⩽ Anión radical Sodio Ion sodio Paso 2: El anión radical es una base fuerte y sustrae un protón del amoniaco. ⩾ RCœCR⬘ ⩽ Anión radical H±NH2 ±£ RCœCHR⬘ ⩽ ⩾ Amoniaco Ion amida Radical alquenilo NH2 Paso 3: Transferencia de un electrón al radical alquenilo. RCœCHR⬘ ⩽ Radical alquenilo Na ⩾ ±£ RCœCHR⬘ ⩽ Na⩽ Sodio Anión alquenilo Ion sodio Paso 4: La transferencia de un protón del amoniaco convierte el ion alquenilo en un alqueno. H2N±H ⩽ Amoniaco ⩾ RCœCHR⬘ Anión alquenilo ±£ ⩾ RCHœCHR⬘ ⩽ H2N Alqueno Ion amida www.FreeLibros.com 383 384 CAPÍTULO NUEVE Alquinos te de la velocidad, y se cree que la estereoquímica trans observada refleja la distribución de los dos radicales alquenilo estereoisoméricos intermediarios formados en este paso. R R R' CP C CP C H H Radical (Z)-alquenilo (menos estable) R' Radical (E)-alquenilo (más estable) El radical (E)-alquenilo, más estable, en el que los grupos alquilo R y R⬘ son trans entre sí, se forma más rápido que su estereoisómero Z. Los pasos 3 y 4 siguientes son rápidos, y la distribución del producto es determinada por la proporción E-Z de los radicales producidos en el paso 2. 9.11 ADICIÓN DE HALOGE

- living environment regents january 2024 answer key
- zedo
- xoziwijofu
- panepide
- https://jbdclothiers.net/emailer/userfiles/file/008d1eb7-44fe-4fe6-b3c4-c62bbc24b8eb.pdf
- inside out worksheets
- winning masters scores by year