

TEMA 4. Grupos funcionales con Efecto Inductivo



Grabado de Heinrich Khunrath, "Amphitheatrum Sapientiae Aeternae..." Hannover, 1609

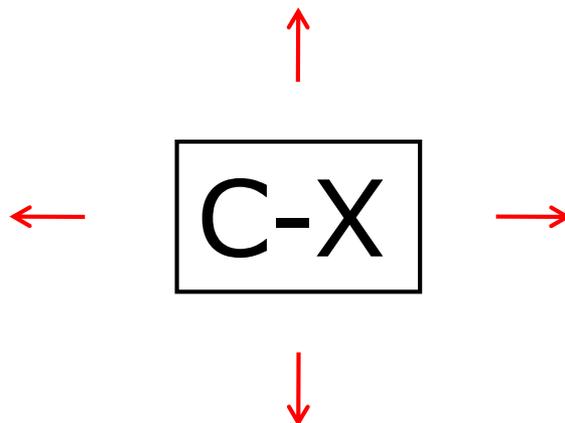
TEMA 4. Grupos funcionales con Efecto Inductivo

Derivados Halogenados: características generales

$\chi(\text{HALÓGENOS}) \gg \gg \chi(\text{CARBONO})$

El χ presenta un fuerte efecto I(-)

Compuestos muy interesantes desde el punto de vista sintético



σ MUY POLARIZADOS

Muy reactivos

COMPUESTOS POCO ESTABLES

Ausentes en productos naturales

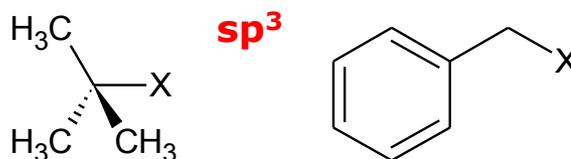
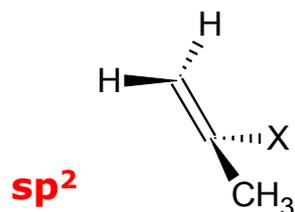
TEMA 4. Grupos funcionales con Efecto Inductivo

Derivados Halogenados: clasificación

HIBRIDACIÓN DEL C

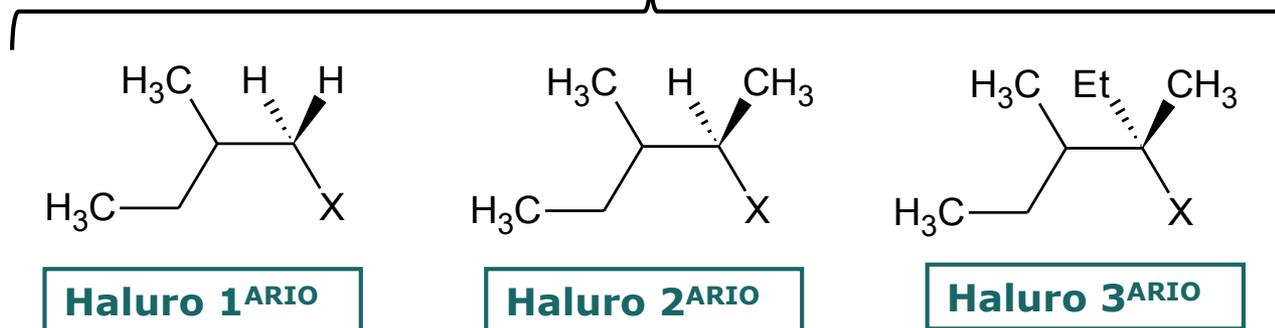
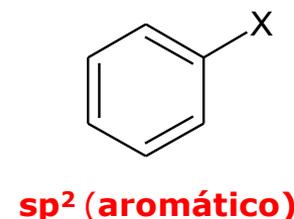


Haluros de Vinilo



Haluros de Alquilo

Haluros de Arilo



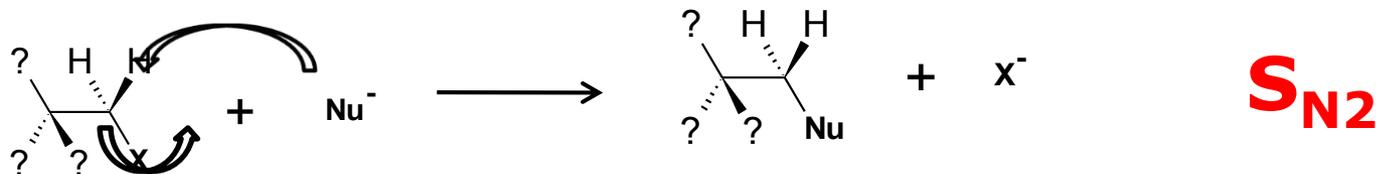
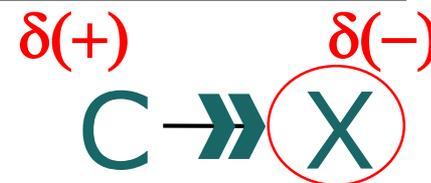
DISTINTOS MECANISMOS DE REACCIÓN

TEMA 4. Grupos funcionales con Efecto Inductivo

Derivados Halogenados: reactividad

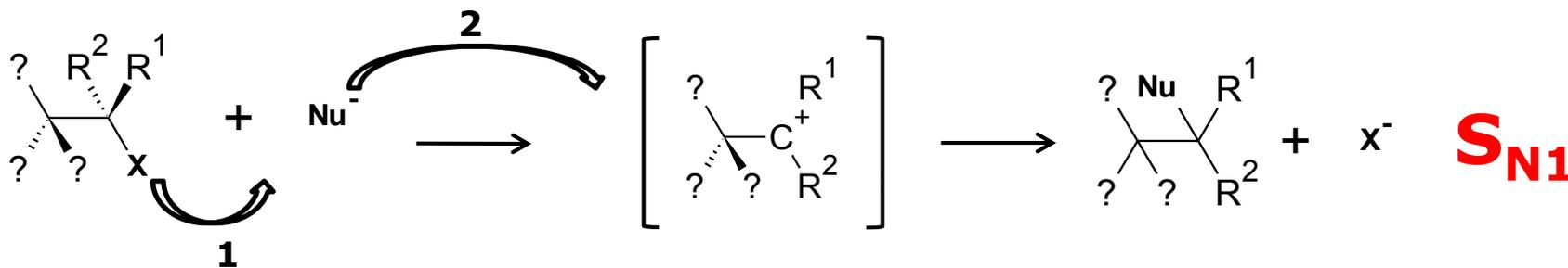


HALURO 1^{ario}



Selectiva para el Producto de "Inversión de Configuración"

HALURO 3^{ario}



Mezclas de Isómeros

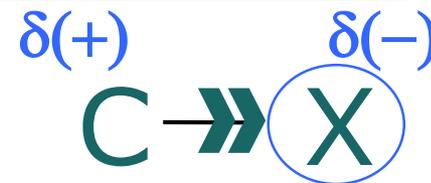
TEMA 4. Grupos funcionales con Efecto Inductivo

Derivados Halogenados: reactividad

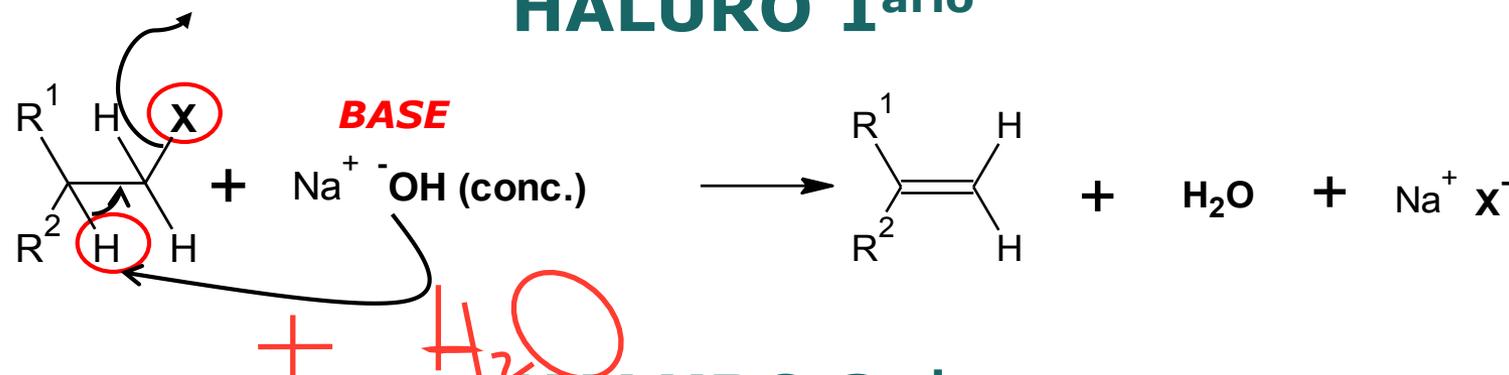
E

DESHIDROHALOGENACIÓN

I(-) DE X \Rightarrow AUMENTAN H⁺ DE C α

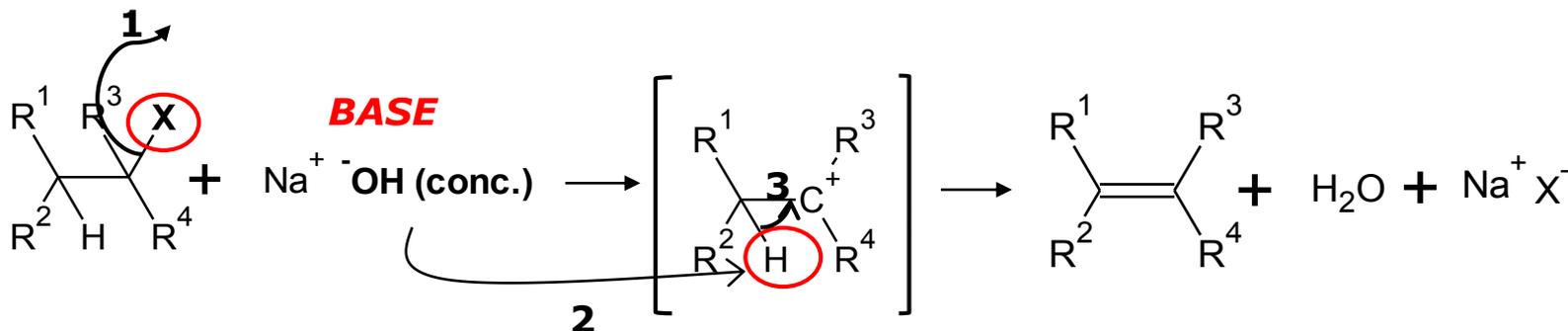


HALURO 1^{ario}



E₂

HALURO 3^{ario}



E₁

TEMA 4. Grupos funcionales con Efecto Inductivo

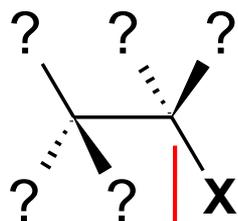
Derivados Halogenados: reactividad

OTRAS REACCIONES: GRIGNARD

GRUPOS FUNCIONALES \rightarrow LA MAYOR PARTE **C $\delta(+)$**

C $\delta(-)$

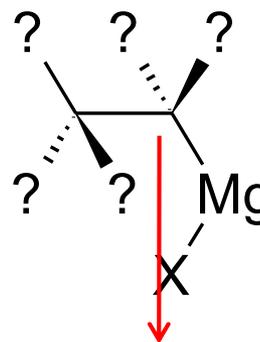
CAMBIO EN LA POLARIDAD DEL ENLACE



C $\delta(+)$

+

Mg/eter



C $\delta(-)$

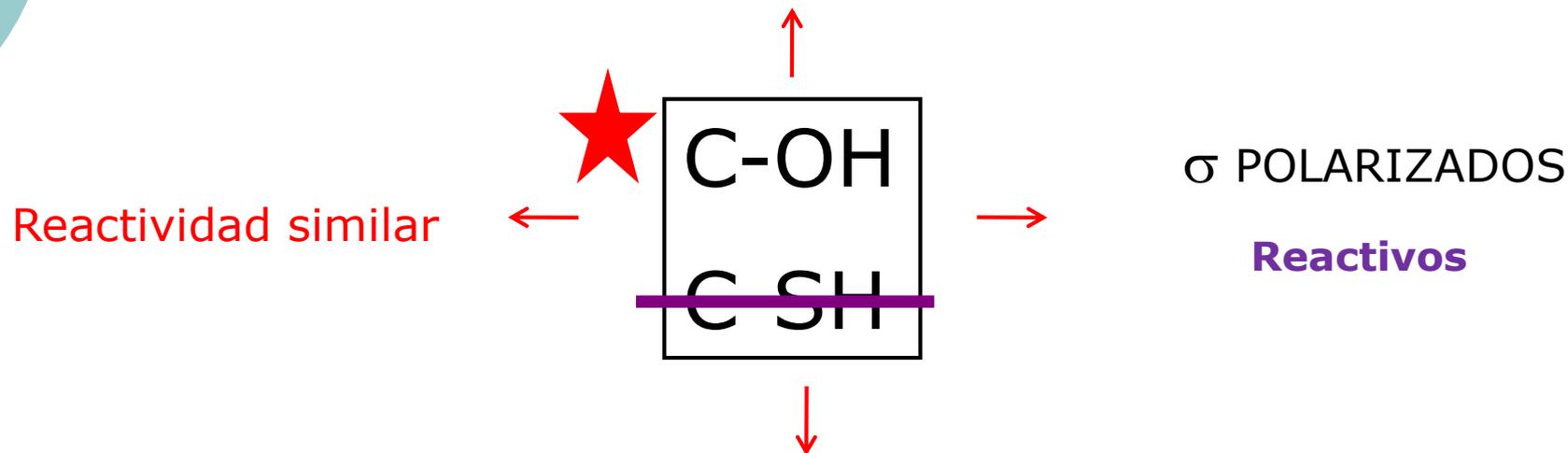
C NUCLEÓFILOS

TEMA 4. Grupos funcionales con Efecto Inductivo

Grupos hidroxilo y tiol: características generales

$$\chi(O, S) \gg \chi(\text{CARBONO})$$

Presentan efecto I(-)



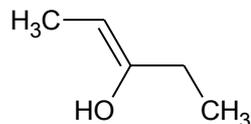
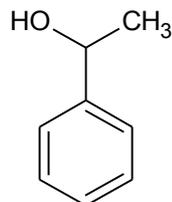
FUNCIONES MENOS "OXIDADAS" DE LOS ANFÍGENOS

Susceptibles de oxidación, no de reducción

TEMA 4. Grupos funcionales con Efecto Inductivo

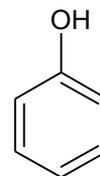
Grupo hidroxilo: clasificación y reactividad

Alcoholes



C ALQUÍLICO (sp^3 , sp^2 ó sp)

Fenoles



C AROMÁTICO (sp^2)

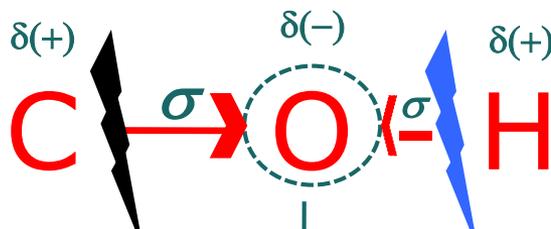
C-OH

RUPTURA C-OH



Alcoholes*

S_{Nu} , E



Efecto I(-)

RUPTURA O-H



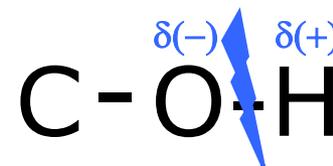
Alcoholes y fenoles*

Ácido-Base, Esterificación

TEMA 4. Grupos funcionales con Efecto Inductivo

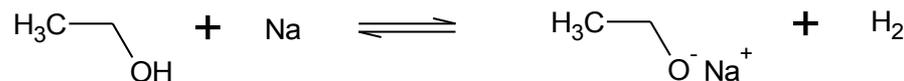
Grupo hidroxilo: reactividad

RUPTURA O-H

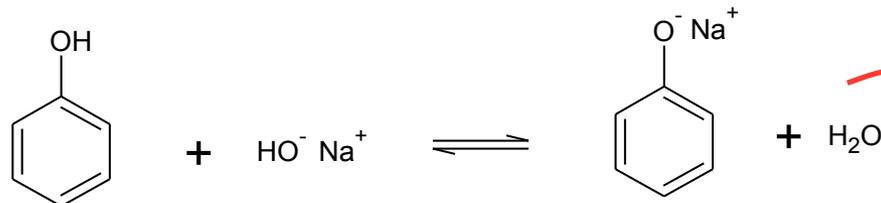


1. ÁCIDO-BASE (Formación de Sales)

Alcoholes



Fenoles



+ fácil
+ estable

Más fácil en fenoles = H⁺ MÁS ÁCIDOS = Estabilidad del anión formado: **FENOLATO**

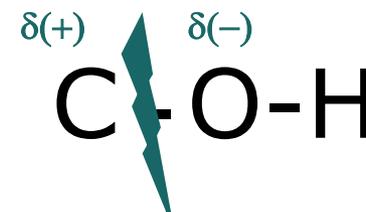
2. ESTERIFICACIÓN

Estudio con detalle en el tema de Ácidos Carboxílicos

TEMA 4. Grupos funcionales con Efecto Inductivo

Grupo hidroxilo: reactividad

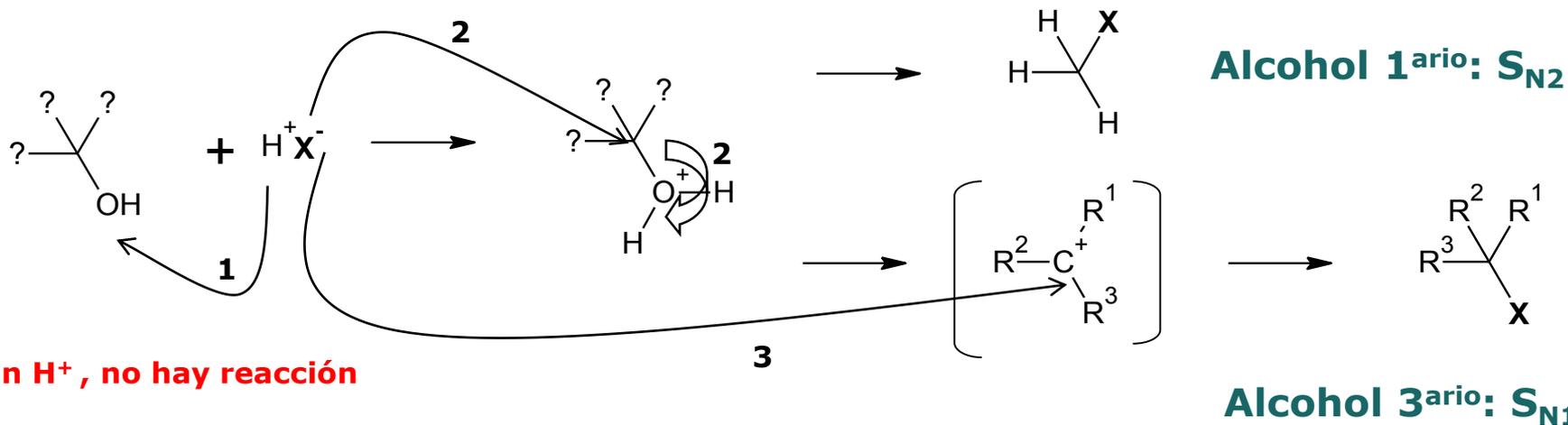
RUPTURA C-OH



3. S_{Nu}

Como en Derivados Halogenados: S_{N1} ó S_{N2}

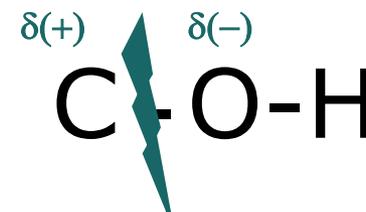
CASO PARTICULAR: Sustitución -OH por -X (peores Nu^-)



TEMA 4. Grupos funcionales con Efecto Inductivo

Grupo hidroxilo: reactividad

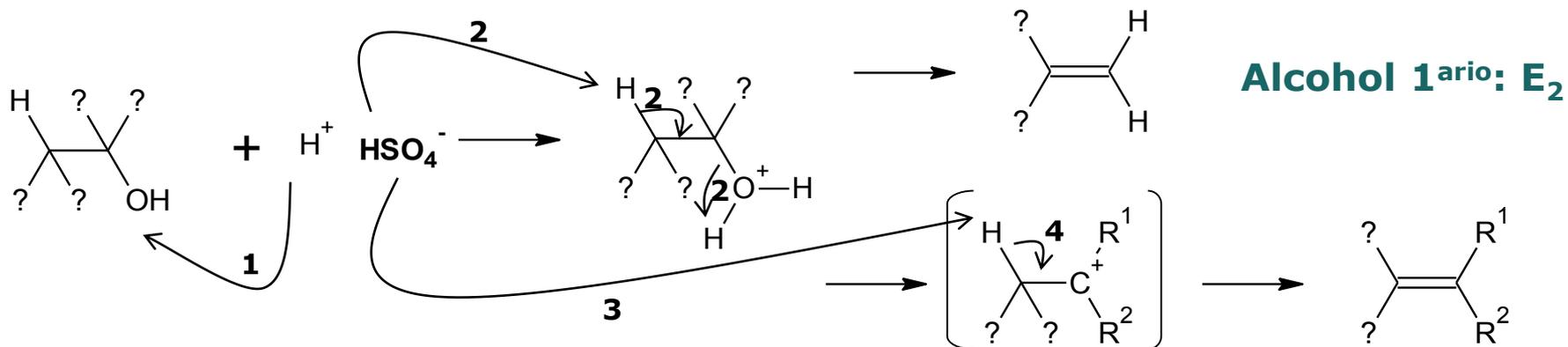
RUPTURA C-OH



4. E

REGLA DE SAYTZEV: Selectiva para el alqueno más ramificado

Como en Derivados Halogenados: **E₁ Ó E₂**



¡¡IMPRESINDIBLE!!

H^+ en el C_α y mal Nu^-

Alcohol 1^{ario}: E₂

Alcohol 3^{ario}: E₁

TEMA 4. Grupos funcionales con Efecto Inductivo

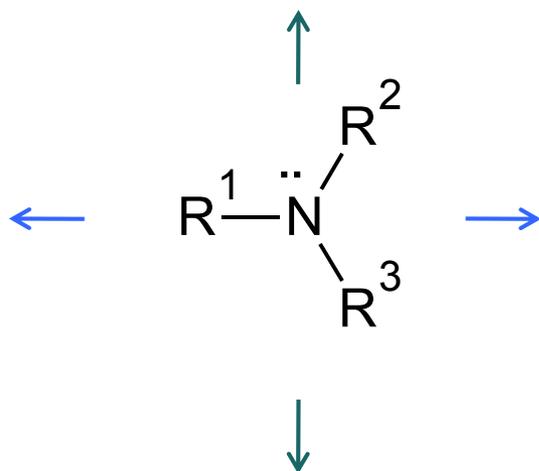
Grupo amino: características generales

DERIVADOS DEL NH_3

Sustituyendo H por grupos R

REACTIVIDAD

Base ó Nu^-



CARACTERÍSTICAS

Par no enlazante
(no aminas cuaternarias)

MAYOR N° DE SUSTITUYENTES R

Mayor $\rho(-)$

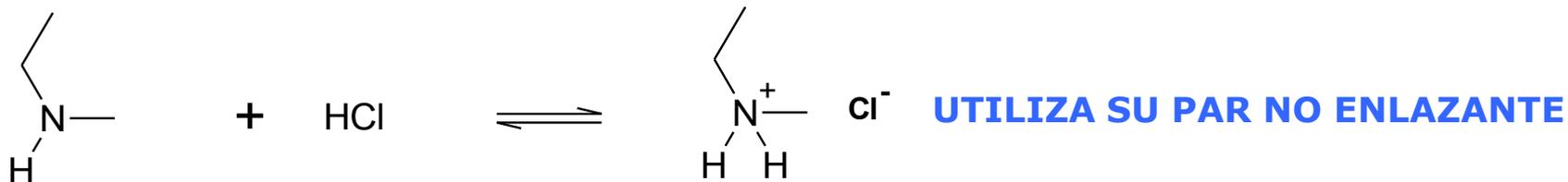
TEMA 4. Grupos funcionales con Efecto Inductivo

Grupo amino: reactividad



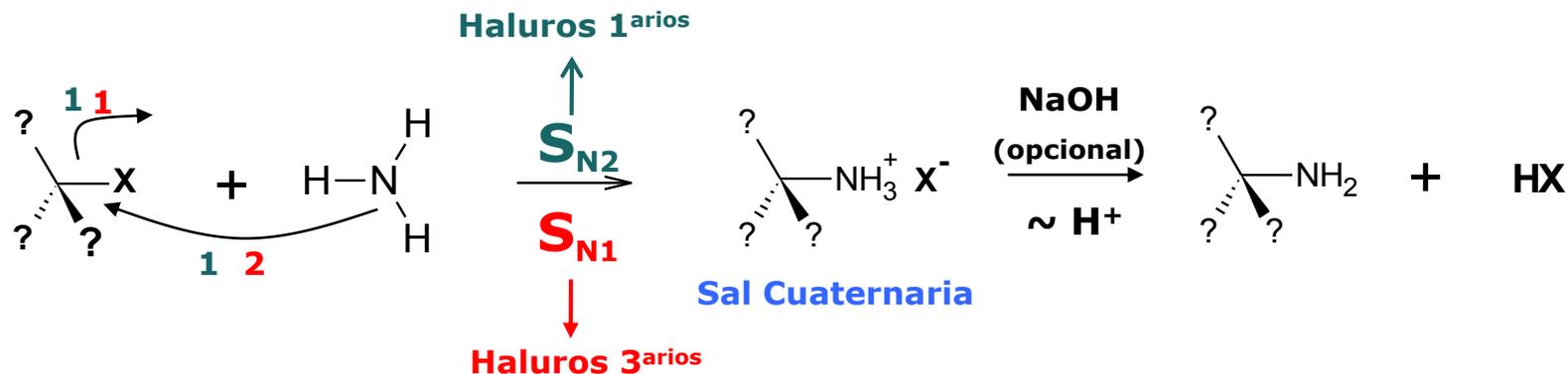
1. REACCIONES ÁCIDO-BASE

(formación de sales)



2. AMINAS COMO Nu⁻

A. CON DERIVADOS HALOGENADOS (REACCIÓN DE ALQUILACIÓN)



TEMA 4. Grupos funcionales con Efecto Inductivo

Grupo amino: reactividad

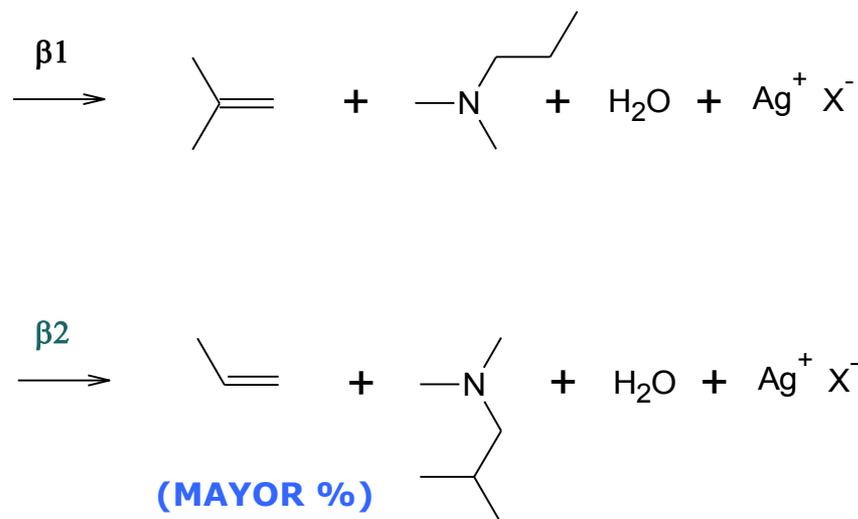
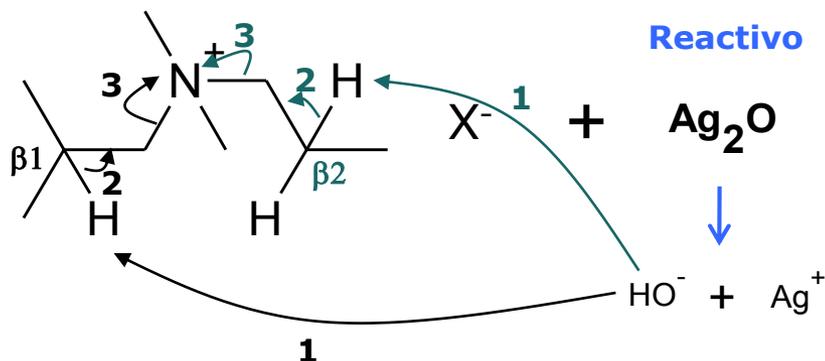
OTRAS REACCIONES



3. ELIMINACIÓN DE HOFMANN

(obtención de alquenos)

Sal de Amonio Cuaternaria



Reacción selectiva para la obtención del ALQUENOS MENOS SUSTITUÍDO

TEMA 4. Grupos funcionales con Efecto Inductivo



Grabado de Heinrich Khunrath, "Amphitheatrum Sapientiae Aeternae..." Hannover, 1609