

John McMurry

Química orgánica

octava edición





8a. edición

Química orgánica

John McMurry
Cornell University

Traducción

María del Carmen Rodríguez Pedroza

Revisión técnica

Dr. Gonzalo Trujillo Chávez
Profesor Titular
Departamento de Química Orgánica

M. en C. María Aurora Lanto Arriola
Profesora Titular
Departamento de Química Inorgánica

Escuela Nacional de Ciencias Biológicas
Instituto Politécnico Nacional



Química orgánica, 8a. edición
John McMurry

**Presidente de Cengage Learning
Latinoamérica:**
Fernando Valenzuela Migoya

**Director Editorial, de Producción y de
Plataformas Digitales para Latinoamérica:**
Ricardo H. Rodríguez

Gerente de Procesos para Latinoamérica:
Claudia Islas Licona

Gerente de Manufactura para Latinoamérica:
Raúl D. Zendejas Espejel

Gerente Editorial de Contenidos en Español:
Pilar Hernández Santamarina

Coordinador de Manufactura:
Rafael Pérez González

Editores:
Sergio R. Cervantes González
Timoteo Elosa García

Diseño de portada:
John Walker

Imagen de portada:
© Raul Touzon/Getty Images

Composición tipográfica:
Inés Mendoza Hernández

© D.R. 2012 por Cengage Learning Editores, S.A. de C.V.,
una Compañía de Cengage Learning, Inc.
Corporativo Santa Fe
Av. Santa Fe núm. 505, piso 12
Col. Cruz Manca, Santa Fe
C.P. 05349, México, D.F.
Cengage Learning™ es una marca registrada
usada bajo permiso.

DERECHOS RESERVADOS. Ninguna parte de
este trabajo, amparado por la Ley Federal del
Derecho de Autor, podrá ser reproducida,
transmitida, almacenada o utilizada en
cualquier forma o por cualquier medio, ya sea
gráfico, electrónico o mecánico, incluyendo,
pero sin limitarse a lo siguiente: fotocopiado,
reproducción, escaneo, digitalización,
grabación en audio, distribución en Internet,
distribución en redes de información o
almacenamiento y recopilación en sistemas
de información a excepción de lo permitido
en el Capítulo III, Artículo 27 de la Ley Federal
del Derecho de Autor, sin el consentimiento
por escrito de la Editorial.

Traducido del libro *Organic Chemistry, Eighth Edition*.
John McMurry
Publicado en inglés por Brooks/Cole, una compañía de
Cengage Learning
© 2012
ISBN: 978-0-8400-5444-9

Datos para catalogación bibliográfica:
McMurry, John
Química orgánica. 8a. edición
ISBN: 978-607-481-789-8

Visite nuestro sitio en:
<http://latinoamerica.cengage.com>

Contenido breve

- 1 Estructura y enlaces xxiv
- 2 Enlaces covalentes polares: ácidos y bases 34
- 3 Compuestos orgánicos: alcanos y su estereoquímica 74
- 4 Compuestos orgánicos: cicloalcanos y su estereoquímica 108
- 5 Estereoquímica en los centros tetraédricos 142
- 6 Perspectiva de las reacciones orgánicas 184
- 7 Alquenos: estructura y reactividad 222
- 8 Alquenos: reacciones y síntesis 262
- 9 Alquinos: introducción a la síntesis orgánica 314
- 10 Organohalogenuros 344
- 11 Reacciones de halogenuros de alquilo: sustituciones nucleofílicas y eliminaciones 372
- 12 Determinación de la estructura: espectrometría de masas y espectroscopía de infrarrojo 424
- 13 Determinación estructural: espectroscopía de resonancia magnética nuclear 456
- 14 Compuestos conjugados y espectroscopía ultravioleta 500
- 15 Benceno y aromaticidad 534
- 16 Química del benceno: sustitución electrofílica aromática 566
- 17 Alcoholes y fenoles 620
- 18 Éteres y epóxidos: tioles y sulfuros 676
- [Introducción a los compuestos carbonílicos](#) 712
- 19 Aldehídos y cetonas: reacciones de adición nucleofílica 722
- 20 Ácidos carboxílicos y nitrilos 778
- 21 Derivados de los ácidos carboxílicos: reacciones de sustitución nucleofílica en el grupo acilo 814
- 22 Reacciones de sustitución alfa en el grupo carbonilo 870
- 23 Reacciones de condensación carbonílica 904
- 24 Aminas y heterociclos 944
- 25 Biomoléculas: carbohidratos 1000
- 26 Biomoléculas: aminoácidos, péptidos y proteínas 1044
- 27 Biomoléculas: lípidos 1088
- 28 Biomoléculas: ácidos nucleicos 1128
- 29 La química orgánica de las rutas metabólicas 1154
- 30 Orbitales y química orgánica: reacciones pericíclicas 1214
- 31 Polímeros sintéticos 1242

Contenido

1

Estructura y enlaces xxiv

- 1.1 Estructura atómica: el núcleo 2
 - 1.2 Estructura atómica: orbitales 3
 - 1.3 Estructura atómica: configuraciones electrónicas 5
 - 1.4 Desarrollo de la teoría del enlace químico 6
 - 1.5 Describiendo enlaces químicos: teoría de enlace-valencia 9
 - 1.6 Orbitales híbridos sp^3 y la estructura del metano 11
 - 1.7 Orbitales híbridos sp^3 y la estructura del etano 12
 - 1.8 Orbitales híbridos sp^2 y la estructura del etileno 13
 - 1.9 Orbitales híbridos sp y la estructura del acetileno 16
 - 1.10 Hibridación del nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre 17
 - 1.11 Describiendo los enlaces químicos: teoría del orbital molecular 19
 - 1.12 Representación de estructuras químicas 21
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Alimentos orgánicos: riesgos contra beneficios 24
- Resumen 25
Términos clave 25
Resolución de problemas 26
Ejercicios 26

2

Enlaces covalentes polares: ácidos y bases 34

- 2.1 Enlaces covalentes polares: electronegatividad 34
 - 2.2 Enlaces covalentes polares: momentos dipolares 37
 - 2.3 Cargas formales 39
 - 2.4 Resonancia 42
 - 2.5 Reglas para las formas de resonancia 43
 - 2.6 Representación de las formas de resonancia 45
 - 2.7 Ácidos y bases: la definición de Brønsted-Lowry 48
 - 2.8 Ácidos y bases fuertes 50
 - 2.9 Predicción de las reacciones ácido-base a partir de los valores de pK_a 52
 - 2.10 Ácidos orgánicos y bases orgánicas 54
 - 2.11 Ácidos y bases: la definición de Lewis 56
 - 2.12 Interacciones no covalentes entre moléculas 60
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Alcaloides: de la cocaína a los anestésicos dentales 63
- Resumen 64
Términos clave 64
Ejercicios 65

- 3.1 Grupos funcionales 74
- 3.2 Alcanos e isómeros de alcanos 80
- 3.3 Grupos alquilo 84
- 3.4 Nomenclatura de alcanos 87
- 3.5 Propiedades de los alcanos 92
- 3.6 Conformaciones del etano 94
- 3.7 Conformaciones de otros alcanos 96
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Gasolina 100
- Resumen 101
- Términos clave 101
- Ejercicios 102

- 4.1 Nomenclatura de los cicloalcanos 109
- 4.2 Isomería cis-trans en los cicloalcanos 111
- 4.3 Estabilidad de los cicloalcanos: tensión en el anillo 114
- 4.4 Conformaciones de los cicloalcanos 116
- 4.5 Conformaciones del ciclohexano 118
- 4.6 Enlaces axiales y ecuatoriales en el ciclohexano 120
- 4.7 Conformaciones de los ciclohexanos monosustituídos 123
- 4.8 Conformaciones de los ciclohexanos disustituídos 126
- 4.9 Conformaciones de moléculas policíclicas 129
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Mecánica molecular 132
- Resumen 133
- Términos clave 133
- Ejercicios 134

- 5.1 Los enantiómeros y el carbono tetraédrico 143
- 5.2 La razón de la quiralidad en las moléculas 144
- 5.3 Actividad óptica 147
- 5.4 El descubrimiento de los enantiómeros por Pasteur 150
- 5.5 Reglas de secuencia para especificar la configuración 150
- 5.6 Diastereómeros 156
- 5.7 Compuestos meso 159
- 5.8 Mezclas racémicas y la resolución de enantiómeros 161
- 5.9 Repaso de isomería 164
- 5.10 Quiralidad en el nitrógeno, fósforo y azufre 165
- 5.11 Proquiralidad 167
- 5.12 Quiralidad en la naturaleza y ambientes quirales 170
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Fármacos quirales 172
- Resumen 173
- Términos clave 173
- Ejercicios 174

3

Compuestos orgánicos: alcanos y su estereoquímica 74

4

Compuestos orgánicos: cicloalcanos y su estereoquímica 108

5

Estereoquímica en los centros tetraédricos 142

6

Perspectiva de las reacciones orgánicas 184

- 6.1 Tipos de reacciones orgánicas 184
- 6.2 Cómo suceden las reacciones orgánicas: mecanismos 186
- 6.3 Reacciones por radicales 187
- 6.4 Reacciones polares 190
- 6.5 Ejemplo de una reacción polar: la adición de HBr al etileno 194
- 6.6 Uso de flechas curvas en mecanismos de reacciones polares 197
- 6.7 Descripción de una reacción: equilibrios, velocidad y cambios de energía 200
- 6.8 Descripción de una reacción: energías de disociación de enlace 203
- 6.9 Descripción de una reacción: diagramas de energía y estados de transición 205
- 6.10 Descripción de una reacción: intermediarios 208
- 6.11 Comparación entre reacciones biológicas y reacciones de laboratorio 210
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** ¿De dónde provienen los fármacos? 213
- Resumen 214
- Términos clave 214
- Ejercicios 215

7

Alquenos: estructura y reactividad 222

- 7.1 Preparación industrial y usos de los alquenos 223
- 7.2 Cálculo del grado de insaturación 224
- 7.3 Nomenclatura de los alquenos 226
- 7.4 Isomería cis-trans en alquenos 229
- 7.5 Estereoquímica de alquenos y la designación *E,Z* 231
- 7.6 Estabilidad de alquenos 234
- 7.7 Reacciones de adición electrofílica de alquenos 237
- 7.8 Orientación de las adiciones electrofílicas: regla de Markovnikov 240
- 7.9 Estructura y estabilidad de los carbocationes 243
- 7.10 El postulado de Hammond 246
- 7.11 Evidencia para el mecanismo de adiciones electrofílicas: rearrreglos de carbocationes 249
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Bioprospección: la caza de productos naturales 251
- Resumen 252
- Términos clave 252
- Ejercicios 253

8

Alquenos: reacciones y síntesis 262

- 8.1 Preparación de alquenos: perspectiva de las reacciones de eliminación 263
- 8.2 Halogenación de alquenos: adición de X_2 264
- 8.3 Halohidrinas a partir de alquenos: adición de HOX 267
- 8.4 Hidratación de alquenos: adición de agua (H_2O) por oximercuración 269
- 8.5 Hidratación de alquenos: adición de agua (H_2O) por hidroboración 272
- 8.6 Reducción de alquenos: hidrogenación 276

- 8.7 Oxidación de alquenos: epoxidación e hidroxilación 281
- 8.8 Oxidación de alquenos: separación en compuestos de carbonilo 284
- 8.9 Adición de carbenos a alquenos: síntesis del ciclopropano 287
- 8.10 Adiciones de radicales a alquenos: crecimiento de la cadena en polímeros 289
- 8.11 Adiciones biológicas de radicales a alquenos 294
- 8.12 Estereoquímica de reacción: adición de H₂O a un alqueno aquiral 296
- 8.13 Estereoquímica de reacción: adición de H₂O a un alqueno quiral 297
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Terpenos: alquenos de origen natural 299
- Resumen 300
- Términos clave 300
- Aprendizaje de las reacciones 301
- Resumen de reacciones 301
- Ejercicios 304
-
- 9.1 Nomenclatura de los alquinos 314
- 9.2 Preparación de alquinos: reacciones de eliminación de los dihalogenuros 316
- 9.3 Reacciones de los alquinos: adición de XH y X₂ 316
- 9.4 Hidratación de alquinos 319
- 9.5 Reducción de alquinos 322
- 9.6 Ruptura oxidativa de alquinos 325
- 9.7 Acidez de alquinos: formación de aniones acetiluro 325
- 9.8 Alquilación de aniones acetiluro 327
- 9.9 Introducción a la síntesis orgánica 329
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** El arte de la síntesis orgánica 333
- Resumen 334
- Términos clave 334
- Resumen de reacciones 335
- Ejercicios 337
-
- 10.1 Nomenclatura y propiedades de los halogenuros de alquilo 345
- 10.2 Preparación de halogenuros de alquilo a partir de alcanos: halogenación por radicales 347
- 10.3 Preparación de halogenuros de alquilo a partir de alquenos: bromación alílica 349
- 10.4 Estabilidad del radical alilo: repaso de la resonancia 351
- 10.5 Preparación de halogenuros de alquilo a partir de alcoholes 354
- 10.6 Reacciones de los halogenuros de alquilo: reactivos de Grignard 355
- 10.7 Reacciones de acoplamiento de compuestos organometálicos 357
- 10.8 Oxidación y reducción en química orgánica 360
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Organohalogenuros que se encuentran en la naturaleza 362
- Resumen 363
- Términos clave 363
- Resumen de reacciones 364
- Ejercicios 365

9

Alquinos: introducción a la síntesis orgánica 314

10

Organohalogenuros 344

11

Reacciones de halogenuros de alquilo: sustituciones nucleofílicas y eliminaciones 372

- 11.1 El descubrimiento de las reacciones de sustitución nucleofílica 372
- 11.2 La reacción S_N2 375
- 11.3 Características de la reacción S_N2 378
- 11.4 La reacción S_N1 385
- 11.5 Características de la reacción S_N1 389
- 11.6 Reacciones de sustitución biológica 395
- 11.7 Reacciones de eliminación: regla de Zaitsev 397
- 11.8 La reacción E2 y el efecto isotópico del deuterio 399
- 11.9 La reacción E2 y la conformación del ciclohexano 403
- 11.10 Las reacciones E1 y E1Bc 405
- 11.11 Reacciones de eliminación biológicas 407
- 11.12 Resumen de reactividad: S_N1 , S_N2 , E1, E1Bc y E2 407
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Química verde 409
- Resumen 411
- Términos clave 411
- Resumen de reacciones 412
- Ejercicios 413

12

Determinación de la estructura: espectrometría de masas y espectroscopía de infrarrojo 424

- 12.1 Espectrometría de masas de moléculas pequeñas: instrumentos de sector magnético 424
- 12.2 Interpretación de los espectros de masas 426
- 12.3 Espectrometría de masas de algunos grupos funcionales comunes 431
- 12.4 Espectrometría de masas en la química biológica: instrumentos para el tiempo de recorrido (TOF) 433
- 12.5 Espectroscopía y el espectro electromagnético 434
- 12.6 Espectroscopía de infrarrojo 437
- 12.7 Interpretación de espectros de infrarrojo 438
- 12.8 Espectros de infrarrojo de algunos grupos funcionales comunes 442
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Cristalografía de rayos X 447
- Resumen 448
- Términos clave 448
- Ejercicios 448

13

Determinación estructural: espectroscopía de resonancia magnética nuclear 456

- 13.1 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear 456
- 13.2 La naturaleza de las absorciones de RMN 458
- 13.3 Desplazamientos químicos 461
- 13.4 Espectroscopía de ^{13}C -RMN: promedio de la señal y TF-RMN 463
- 13.5 Características de la espectroscopía de ^{13}C -RMN 464
- 13.6 Espectroscopía de ^{13}C -RMN DEPT 467
- 13.7 Usos de la espectroscopía de ^{13}C -RMN 470
- 13.8 Espectroscopía de ^1H -RMN y equivalencia de protones 471
- 13.9 Desplazamientos químicos en la espectroscopía de ^1H -RMN 474
- 13.10 Integración de absorciones de ^1H -RMN: conteo de protones 476

- 13.11 Desdoblamiento espín-espín en los espectros de ^1H -RMN 476
- 13.12 Patrones de desdoblamiento espín-espín más complejos 482
- 13.13 Usos de la espectroscopía de ^1H -RMN 484
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Imágenes por resonancia magnética (IRM) 486
- Resumen 486
- Términos clave 486
- Ejercicios 487
- 14.1 Estabilidad de los dienos conjugados: teoría del orbital molecular 501
- 14.2 Adiciones electrofílicas a dienos conjugados: carbocationes alílicos 505
- 14.3 Control cinético vs. control termodinámico de las reacciones 508
- 14.4 La reacción de cicloadición de Diels-Alder 510
- 14.5 Características de la reacción de Diels-Alder 511
- 14.6 Polímeros de dienos: cauchos naturales y sintéticos 516
- 14.7 Determinación de la estructura en sistemas conjugados: espectroscopía de ultravioleta 517
- 14.8 Interpretación de los espectros ultravioleta: el efecto de la conjugación 520
- 14.9 Conjugación, color y la química de la visión 521
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Fotolitografía 523
- Resumen 524
- Términos clave 524
- Resumen de reacciones 525
- Ejercicios 525
- 15.1 Fuentes y nombres de los compuestos aromáticos 535
- 15.2 Estructura y estabilidad del benceno 538
- 15.3 Aromaticidad y la regla $4n + 2$ de Hückel 541
- 15.4 Iones aromáticos 544
- 15.5 Heterociclos aromáticos: piridina y pirrol 546
- 15.6 Compuestos aromáticos policíclicos 549
- 15.7 Espectroscopía de los compuestos aromáticos 551
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Aspirina, NSAID e inhibidores COX-2 554
- Resumen 556
- Términos clave 556
- Ejercicios 557
- 16.1 Reacciones de sustitución electrofílica aromática: bromación 567
- 16.2 Otras sustituciones aromáticas 570
- 16.3 Alquilación y acilación de anillos aromáticos: la reacción de Friedel-Crafts 575
- 16.4 Efectos de los sustituyentes en anillos aromáticos sustituidos 580
- 16.5 Una explicación de los efectos de los sustituyentes 582

14

Compuestos conjugados y espectroscopía ultravioleta 500

15

Benceno y aromaticidad 534

16

Química del benceno: sustitución electrofílica aromática 566

- 16.6 Bencenos trisustituídos: aditividad de efectos 590
- 16.7 Sustitución nucleofílica aromática 591
- 16.8 Bencino 594
- 16.9 Oxidación de compuestos aromáticos 596
- 16.10 Reducción de compuestos aromáticos 599
- 16.11 Síntesis de bencenos polisustituídos 600
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Química combinatoria 605
- Resumen 606
- Términos clave 606
- Resumen de reacciones 607
- Ejercicios 610

17

Alcoholes y fenoles 620

- 17.1 Nomenclatura de alcoholes y fenoles 621
- 17.2 Propiedades de alcoholes y fenoles 623
- 17.3 Preparación de alcoholes: un repaso 628
- 17.4 Alcoholes a partir de la reducción de compuestos carbonílicos 630
- 17.5 Alcoholes a partir de compuestos carbonílicos: la reacción de Grignard 634
- 17.6 Reacciones de alcoholes 638
- 17.7 Oxidación de alcoholes 645
- 17.8 Protección de alcoholes 648
- 17.9 Fenoles y sus usos 650
- 17.10 Reacciones de fenoles 652
- 17.11 Espectroscopía de alcoholes y fenoles 654
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Etanol: químico, medicamento, veneno 658
- Resumen 659
- Términos clave 659
- Resumen de reacciones 659
- Ejercicios 662

18

Éteres y epóxidos: tioles y sulfuros 676

- 18.1 Nombres y propiedades de los éteres 677
- 18.2 Síntesis de éteres 678
- 18.3 Reacciones de los éteres: ruptura ácida 681
- 18.4 Reacciones de los éteres: reordenamiento de Claisen 683
- 18.5 Éteres cíclicos: epóxidos 685
- 18.6 Reacciones de los epóxidos: apertura del anillo 686
- 18.7 Éteres corona 690
- 18.8 Tioles y sulfuros 691
- 18.9 Espectroscopía de los éteres 695
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Resinas y adhesivos epóxicos 697
- Resumen 698
- Términos clave 698
- Resumen de reacciones 699
- Ejercicios 701

- I. Tipos de compuestos carbonílicos 712
- II. Naturaleza del grupo carbonilo 714
- III. Reacciones generales de los compuestos carbonílicos 714
- IV. Resumen 720

- 19.1 Nomenclatura de aldehídos y cetonas 723
- 19.2 Preparación de aldehídos y cetonas 725
- 19.3 Oxidación de aldehídos y cetonas 727
- 19.4 Reacciones de adición nucleofílica de aldehídos y cetonas 728
- 19.5 Adición nucleofílica de H₂O: hidratación 731
- 19.6 Adición nucleofílica de HCN: formación de cianohidrinas 733
- 19.7 Adición nucleofílica de reactivos de Grignard y de hidruros: formación de alcoholes 734
- 19.8 Adición nucleofílica de aminas: formación de iminas y enaminas 736
- 19.9 Adición nucleofílica de hidracina: la reacción de Wolff-Kishner 741
- 19.10 Adición nucleofílica de alcoholes: formación de acetales 742
- 19.11 Adición nucleofílica de iluros de fósforo: la reacción de Wittig 746
- 19.12 Reducciones biológicas 749
- 19.13 Adición nucleofílica conjugada a aldehídos y cetonas α,β -insaturados 751
- 19.14 Espectroscopía de aldehídos y cetonas 756
 - UNA MIRADA MÁS PROFUNDA: Síntesis enantioselectiva 760
 - Resumen 761
 - Términos clave 761
 - Resumen de reacciones 762
 - Ejercicios 764

- 20.1 Nomenclatura de ácidos carboxílicos y nitrilos 779
- 20.2 Estructura y propiedades de los ácidos carboxílicos 782
- 20.3 Ácidos biológicos y la ecuación de Henderson-Hasselbalch 785
- 20.4 Efectos de los sustituyentes sobre la acidez 786
- 20.5 Preparación de ácidos carboxílicos 789
- 20.6 Reacciones de los ácidos carboxílicos: un repaso 791
- 20.7 Química de los nitrilos 792
- 20.8 Espectroscopía de los ácidos carboxílicos y los nitrilos 797
 - UNA MIRADA MÁS PROFUNDA: Vitamina C 799
 - Resumen 800
 - Términos clave 800
 - Resumen de reacciones 802
 - Ejercicios 803

Introducción a los compuestos carbonílicos 712

19

Aldehídos y cetonas: reacciones de adición nucleofílica 722

20

Ácidos carboxílicos y nitrilos 778

21

Derivados de los ácidos carboxílicos: reacciones de sustitución nucleofílica en el grupo acilo 814

- 21.1 Nomenclatura de los derivados de los ácidos carboxílicos 815
- 21.2 Reacciones de sustitución nucleofílica en el grupo acilo 818
- 21.3 Reacciones de sustitución nucleofílica en el grupo acilo de los ácidos carboxílicos 823
- 21.4 Química de los halogenuros de ácido 830
- 21.5 Química de los anhídridos de ácido 834
- 21.6 Química de los ésteres 836
- 21.7 Química de las amidas 842
- 21.8 Química de los tioésteres y de los fosfatos de acilo: derivados biológicos de los ácidos carboxílicos 845
- 21.9 Poliamidas y poliésteres: polímeros que crecen en pasos 847
- 21.10 Espectroscopía de los derivados de los ácidos carboxílicos 851
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA: Antibióticos β -lactámicos 853**
- Resumen 854
- Términos clave 854
- Resumen de reacciones 855
- Ejercicios 858

22

Reacciones de sustitución alfa en el grupo carbonilo 870

- 22.1 Tautomería ceto-enol 871
- 22.2 Reactividad de enoles: el mecanismo de las reacciones de sustitución alfa 873
- 22.3 Halogenación alfa de aldehídos y cetonas 874
- 22.4 Bromación en alfa de ácidos carboxílicos 876
- 22.5 Acidez de los átomos de hidrógeno alfa: formación del ion enolato 877
- 22.6 Reactividad de los iones enolato 881
- 22.7 Alquilación de los iones enolato 882
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA: Barbitúricos 890**
- Resumen 892
- Términos clave 892
- Resumen de reacciones 892
- Ejercicios 894

23

Reacciones de condensación carbonílica 904

- 23.1 Condensaciones carbonílicas: la reacción aldólica 904
- 23.2 Condensaciones carbonílicas contra las sustituciones alfa 907
- 23.3 Deshidratación de productos aldólicos: síntesis de enonas 908
- 23.4 Utilización de las reacciones aldólicas en síntesis 910
- 23.5 Reacciones aldólicas mixtas 912
- 23.6 Reacciones aldólicas intramoleculares 913
- 23.7 Reacción de condensación de Claisen 915
- 23.8 Condensaciones mixtas de Claisen 917

- 23.9** Condensaciones intramoleculares de Claisen: la ciclación de Dieckmann 919
- 23.10** Adiciones carbonílicas conjugadas: reacción de Michael 921
- 23.11** Condensaciones carbonílicas con enaminas: la reacción de Stork 924
- 23.12** La reacción de anillación de Robinson 927
- 23.13** Algunas reacciones biológicas de condensación carbonílica 928
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Un prólogo al metabolismo 930
- Resumen 932
- Términos clave 932
- Resumen de reacciones 933
- Ejercicios 934
-
- 24.1** Nomenclatura de aminas 944
- 24.2** Estructura y propiedades de las aminas 947
- 24.3** Basicidad de las aminas 948
- 24.4** Basicidad de arilaminas 952
- 24.5** Aminas biológicas y la ecuación de Henderson-Hasselbalch 954
- 24.6** Síntesis de aminas 955
- 24.7** Reacciones de aminas 963
- 24.8** Reacciones de arilaminas 966
- 24.9** Aminas heterocíclicas 972
- 24.10** Espectroscopía de las aminas 979
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Química verde II: líquidos iónicos 982
- Resumen 984
- Términos clave 984
- Resumen de reacciones 985
- Ejercicios 987
-
- 25.1** Clasificación de los carbohidratos 1001
- 25.2** Representación de la estereoquímica de los carbohidratos: proyecciones de Fischer 1002
- 25.3** Azúcares D,L 1006
- 25.4** Configuraciones de las aldosas 1008
- 25.5** Estructuras cíclicas de monosacáridos: anómeros 1011
- 25.6** Reacciones de los monosacáridos 1015
- 25.7** Los ocho monosacáridos esenciales 1023
- 25.8** Disacáridos 1025
- 25.9** Polisacáridos y su síntesis 1028

24

Aminas y heterociclos 944

25

Biomoléculas: carbohidratos 1000

- 25.10 Otros carbohidratos importantes 1031
- 25.11 Carbohidratos de la superficie celular y virus de la influenza 1031
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Dulzor 1033
- Resumen 1034
- Términos clave 1034
- Resumen de reacciones 1035
- Ejercicios 1036

26

Biomoléculas: aminoácidos, péptidos y proteínas 1044

- 26.1 Estructuras de los aminoácidos 1045
- 26.2 Aminoácidos y la ecuación de Henderson-Hasselbalch: los puntos isoeléctricos 1050
- 26.3 Síntesis de aminoácidos 1053
- 26.4 Péptidos y proteínas 1056
- 26.5 Análisis de los aminoácidos de los péptidos 1058
- 26.6 Secuenciación de péptidos: degradación de Edman 1059
- 26.7 Síntesis de péptidos 1062
- 26.8 Síntesis automatizada de péptidos: el método en fase sólida de Merrifield 1064
- 26.9 Estructura de las proteínas 1066
- 26.10 Enzimas y coenzimas 1068
- 26.11 ¿Cómo actúan las enzimas? Citrato sintasa 1071
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Banco de Datos de Proteínas 1076
- Resumen 1077
- Términos clave 1077
- Resumen de reacciones 1078
- Ejercicios 1079

27

Biomoléculas: lípidos 1088

- 27.1 Ceras, grasas y aceites 1088
- 27.2 Jabón 1092
- 27.3 Fosfolípidos 1094
- 27.4 Prostaglandinas y otros eicosanoides 1095
- 27.5 Terpenoides 1098
- 27.6 Esteroides 1107
- 27.7 Biosíntesis de esteroides 1112
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Grasas saturadas, colesterol y enfermedades cardíacas 1118
- Resumen 1119
- Términos clave 1119
- Ejercicios 1119

28

Biomoléculas: ácidos nucleicos 1128

- 28.1 Nucleótidos y ácidos nucleicos 1128
- 28.2 Apareamiento de bases en el ADN: el modelo de Watson-Crick 1131
- 28.3 Replicación de ADN 1133

- 28.4 Transcripción del ADN 1135
- 28.5 Traducción de ARN: biosíntesis de proteínas 1137
- 28.6 Secuenciación de ADN 1140
- 28.7 Síntesis de ADN 1142
- 28.8 La reacción en cadena de la polimerasa 1145
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Identificación de ADN 1146
- Resumen 1147
- Términos clave 1147
- Ejercicios 1148
-
- 29.1 Resumen de metabolismo y energía bioquímica 1154
- 29.2 Catabolismo de triacilglicerol: el destino del glicerol 1158
- 29.3 Catabolismo de triacilglicerol: β -oxidación 1162
- 29.4 Biosíntesis de ácidos grasos 1167
- 29.5 Catabolismo de carbohidratos: glucólisis 1173
- 29.6 Conversión de piruvato en acetil CoA 1181
- 29.7 El ciclo del ácido cítrico 1185
- 29.8 Biosíntesis de carbohidratos: gluconeogénesis 1191
- 29.9 Catabolismo de proteínas: desaminación 1197
- 29.10 Algunas conclusiones acerca de la química biológica 1202
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Estatinas 1203
- Resumen 1204
- Términos clave 1204
- Ejercicios 1205
-
- 30.1 Orbitales moleculares de sistemas pi conjugados 1214
- 30.2 Reacciones electrocíclicas 1217
- 30.3 Estereoquímica de las reacciones electrocíclicas térmicas 1219
- 30.4 Reacciones electrocíclicas fotoquímicas 1221
- 30.5 Reacciones de cicloadición 1222
- 30.6 Estereoquímica de las cicloadiciones 1224
- 30.7 Rearreglos sigmatrópicos 1226
- 30.8 Algunos ejemplos de rearrreglos sigmatrópicos 1228
- 30.9 Un resumen de las reglas para las reacciones pericíclicas 1231
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Vitamina D, la vitamina de los rayos solares 1232
- Resumen 1233
- Términos clave 1233
- Ejercicios 1234

29

La química orgánica de las rutas metabólicas 1154

30

Orbitales y química orgánica: reacciones pericíclicas 1214

31

Polímeros sintéticos 1242

- 31.1 Polímeros de crecimiento en cadena 1242
 - 31.2 Estereoquímica de la polimerización: catalizadores de Ziegler-Natta 1245
 - 31.3 Copolímeros 1246
 - 31.4 Polímeros de crecimiento por pasos 1248
 - 31.5 Polimerización de la metátesis de olefinas 1251
 - 31.6 Estructura y propiedades físicas de los polímeros 1253
- UNA MIRADA MÁS PROFUNDA:** Polímeros biodegradables 1256
- Resumen 1258
Términos clave 1258
Ejercicios 1258

5

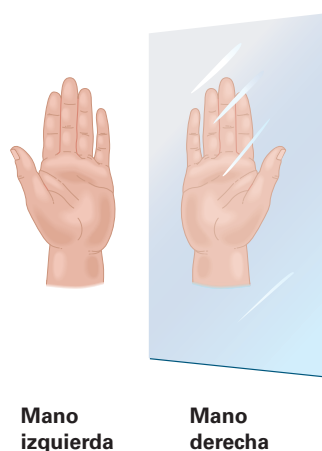


Al igual que la montaña, cuya imagen se refleja en un lago, muchas moléculas orgánicas también tienen imagen especular homóloga. © Copyright de la Imagen Irina Tischenko, 2010. Utilizada bajo licencia de Shutterstock.com

Estereoquímica en los centros tetraédricos

- 5.1 Los enantiómeros y el carbono tetraédrico
 - 5.2 La razón de la quiralidad en las moléculas
 - 5.3 Actividad óptica
 - 5.4 El descubrimiento de los enantiómeros por Pasteur
 - 5.5 Reglas de secuencia para especificar la configuración
 - 5.6 Diastereómeros
 - 5.7 Compuestos meso
 - 5.8 Mezclas racémicas y la resolución de enantiómeros
 - 5.9 Repaso de isomería
 - 5.10 Quiralidad en el nitrógeno, fósforo y azufre
 - 5.11 Proquiralidad
 - 5.12 Quiralidad en la naturaleza y ambientes quirales
- Una mirada más profunda:
Fármacos quirales

¿Es usted diestro o zurdo? Puede ser que no dedique mucho tiempo a pensar en esto, pero sorprendentemente el empleo de las manos tiene un papel importante en nuestras actividades diarias. Varios instrumentos musicales, como los oboes y clarinetes, se manejan con una de las manos; el último guante de softbol que está disponible siempre se ajusta a la mano equivocada; las personas zurdas escriben de manera “graciosa”. La razón fundamental de estas dificultades es que las manos no son idénticas; en lugar de ello son *imágenes especulares* o de espejo. Cuando usted coloca la mano *izquierda* frente al espejo, la imagen que ve es de una mano *derecha*. Pruébalo.



También es importante la quiralidad en la química orgánica y biológica, donde surge principalmente como una consecuencia de la estereoquímica tetraédrica de los átomos de carbono con hibridación sp^3 . Aminoácidos, carbohidratos, ácidos nucleicos y muchos más están distribuidos en un gran número de fármacos y en casi todas las moléculas de nuestro cuerpo. Además, es esta quiralidad molecular la que hace posible las interacciones específicas entre las enzimas y sus sustratos que participan en los cientos de miles de reacciones químicas en las que se basa la vida.

¿Por qué este capítulo? Comprender las causas y consecuencias de la quiralidad molecular es fundamental para entender la química orgánica y biológica. El tema puede ser un poco complejo al principio, pero el material incluido en este capítulo, sin embargo, constituye la base para gran parte del resto del libro.

OWL Ingrese a OWL para Química orgánica en www.cengage.com/owl para ver tutoriales y simulaciones, desarrollar habilidades para resolver problemas y una completa asignación de tareas en línea por parte de su profesor.

5.1 Los enantiómeros y el carbono tetraédrico

¿Qué ocasiona la quiralidad molecular? Observe las moléculas generalizadas del tipo CH_3X , CH_2XY y CHXYZ que se muestran en la **figura 5.1**. En el lado izquierdo hay tres moléculas y en el lado derecho están sus imágenes especulares (o reflejadas en un espejo). Las moléculas CH_3X y CH_2XY son idénticas a sus imágenes especulares y, por tanto, no tienen quiralidad. Si hace modelos moleculares de cada molécula y de su imagen especular, hallará que puede sobreponer una en la otra por lo que todos los átomos coinciden. Por el contrario, la molécula CHXYZ *no* es idéntica a su imagen especular, porque no puede sobreponer un modelo de la molécula con un modelo de su imagen especular por la misma razón de que no puede sobreponer la mano izquierda sobre la mano derecha, sencillamente no son las mismas.

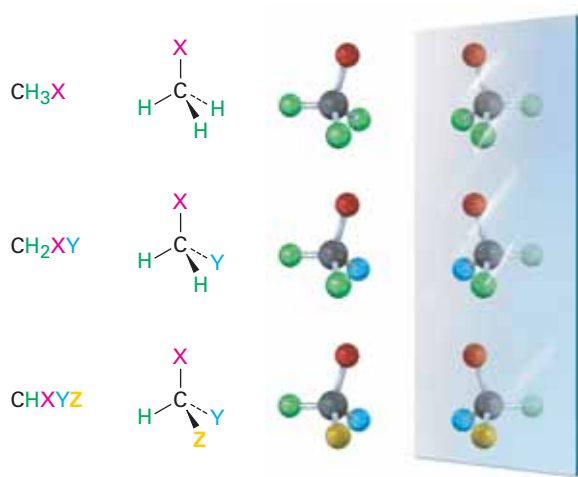
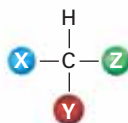
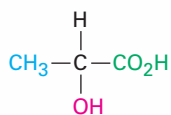
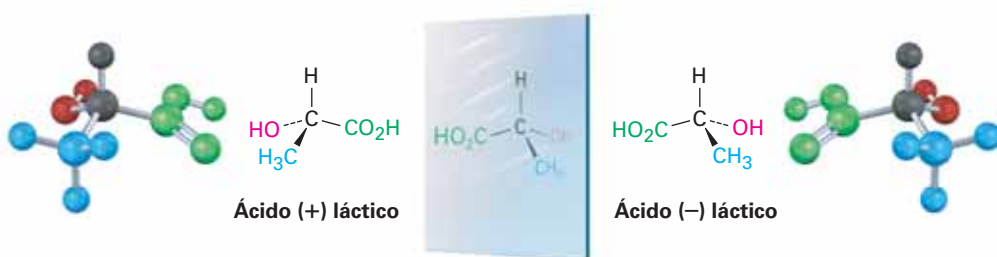


Figura 5.1 Átomos tetraédricos de carbono y sus imágenes especulares. Las moléculas del tipo CH_3X y CH_2XY son idénticas a sus imágenes especulares, pero una molécula del tipo CHXYZ se relaciona con su imagen especular de la misma manera que una mano derecha se relaciona con una mano izquierda.

Las moléculas que no son idénticas a sus imágenes especulares son tipos de estereoisómeros llamados **enantiómeros** (del griego *enantio*, que significa “opuesto”). Los enantiómeros se relacionan entre sí igual que la mano derecha se relaciona con la mano izquierda, y resultan cuando se une un carbono tetraédrico a cuatro sustituyentes diferentes (no es necesario que sean H). Por ejemplo, el ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico) existe como un par de enantiómeros debido a que hay cuatro grupos diferentes ($-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{H}$) unidos al átomo de carbono central. Los enantiómeros se llaman ácido (+)-láctico y ácido (-)-láctico. Ambos se encuentran en la leche agria, pero el enantiómero (+) únicamente se produce en el tejido muscular.



Ácido láctico: una molécula de la fórmula general CHXYZ



No importa qué tanto lo intente, no puede sobreponer una molécula del ácido (+)-láctico sobre una molécula del ácido (-)-láctico; sencillamente las dos no son idénticas. Si dos grupos cualesquiera coinciden, digamos $-H$ y $-CO_2H$, no coinciden los dos grupos restantes (**figura 5.2**).

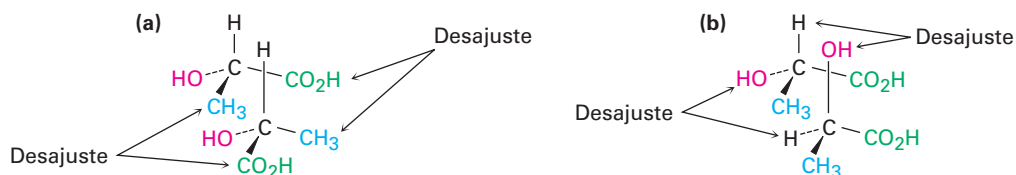


Figura 5.2 Intentos de sobreponer las imágenes especulares de las formas del ácido láctico. **(a)** Cuando coinciden los sustituyentes $-H$ y $-OH$, los sustituyentes $-CO_2H$ y CH_3 no lo hacen; **(b)** cuando $-CO_2H$ y $-CH_3$ coinciden, $-H$ y $-OH$ no lo hacen. Independientemente de cómo se orienten las moléculas, no son idénticas.

5.2 La razón de la quiralidad en las moléculas

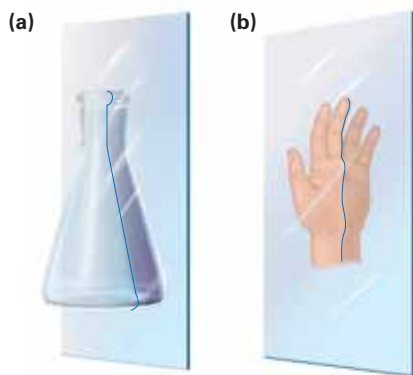
IDEAS clave

Pruebe sus conocimientos de las Ideas clave, respondiendo a los ejercicios al final del capítulo marcados con ▲.

Se dice que las moléculas que no son idénticas a sus imágenes especulares son **quirales** (del griego *keiro*, que significa “mano”). Usted no puede tomar una molécula quiral y su enantiómero y colocar una sobre la otra de manera que coincidan todos los átomos.

¿Cómo puede predecir si una molécula dada es o no quiral? Una *molécula no es quiral si contiene un plano de simetría*. Un plano de simetría es un plano que corta por la mitad a un objeto (o molécula) de tal manera que la mitad del objeto es la imagen especular de la otra mitad. Por ejemplo, un matraz de laboratorio tiene un plano de simetría, si lo cortara por la mitad, una mitad sería una imagen especular de la otra; sin embargo, la mano no tiene un plano de simetría, la “mitad” de la mano no es una imagen especular de la otra mitad (**figura 5.3**).

Figura 5.3 El significado de *plano de simetría*. Un objeto como un matraz **(a)** tiene un plano de simetría que al cortar a través de él, hace que las mitades izquierda y derecha sean imágenes especulares; un objeto como una mano **(b)** no tiene un plano de simetría; la “mitad” derecha de una mano no es la imagen especular de la mitad izquierda.



Una molécula que tiene un plano de simetría en cualquiera de sus conformaciones posibles debe ser idéntica a su imagen especular y, por consiguiente, debe ser no quiral, o **aquiral**; por tanto, el ácido propanoico, $CH_3CH_2CO_2H$, tiene un plano de simetría

cuando se alinea como se muestra en la **figura 5.4** y es aquiral, mientras que el ácido láctico, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, no tiene plano de simetría en cualquier conformación y es quiral.

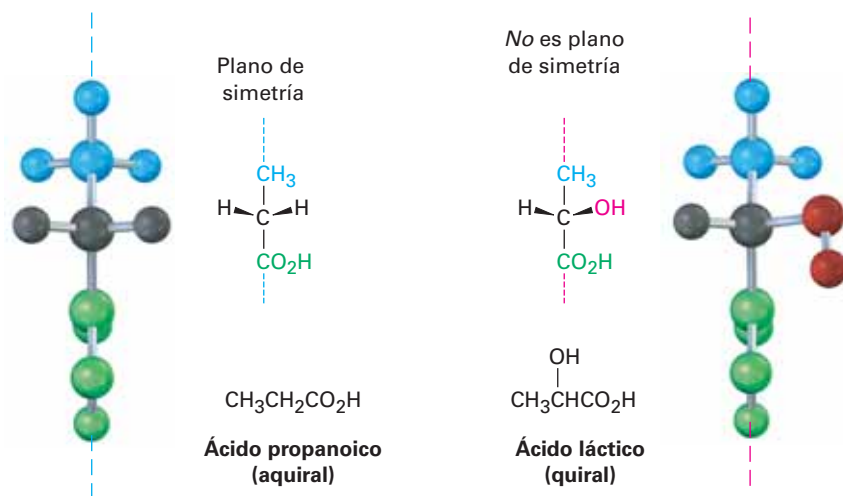
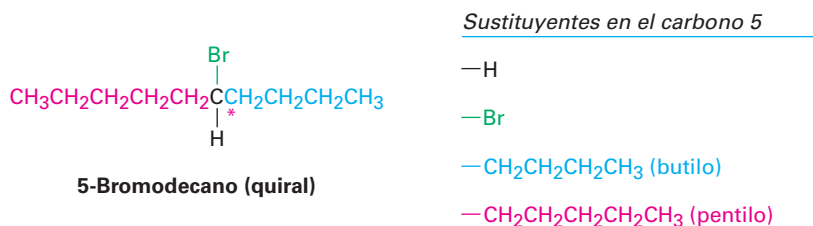


Figura 5.4 La molécula aquiral del ácido propanoico frente a la molécula quiral del ácido láctico. El ácido propanoico tiene un plano de simetría que hace que un lado de la molécula sea una imagen especular del otro lado; el ácido láctico no tiene tal plano de simetría.

La causa más común de la quiralidad en una molécula orgánica, aunque no la única, es la presencia de un átomo de carbono tetraédrico unido a cuatro grupos diferentes, por ejemplo, el átomo de carbono central en el ácido láctico. Estos carbonos se llaman ahora **centros quirales**, aunque también se han utilizado formalmente otros términos como *estereocentro*, *centro asimétrico* y *centro estereogénico*. Nótese que la *quiralidad* es una propiedad de toda la molécula, mientras que el *centro quiral* es la *causa* de la quiralidad.

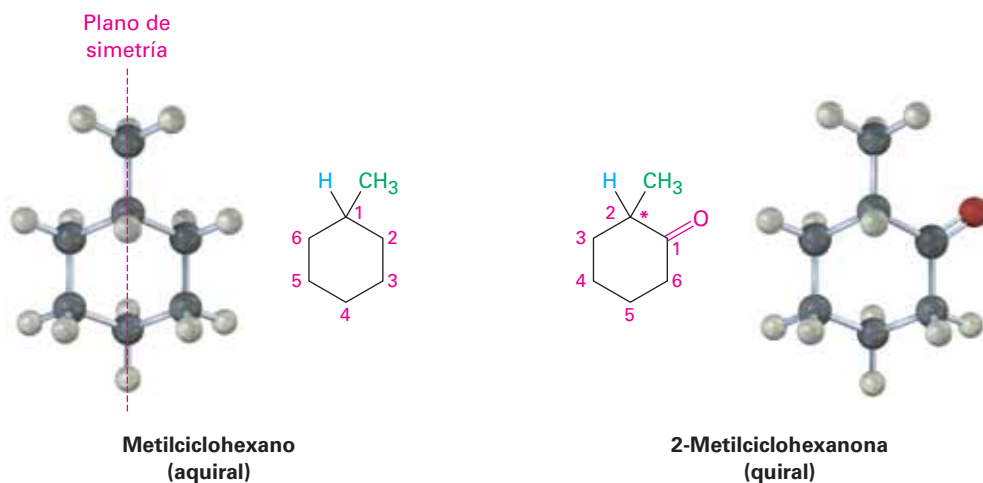
La detección de los centros quirales en una molécula compleja requiere de práctica debido a que no siempre es evidente de inmediato que los cuatro grupos diferentes están unidos a un carbono dado. Las diferencias no aparecen necesariamente al lado del centro quiral; por ejemplo, el 5-bromodecano es una molécula quiral porque cuatro grupos diferentes están unidos al C5, el centro quiral (marcado con un asterisco). Un sustituyente butilo es similar a un sustituyente pentilo pero no son idénticos. La diferencia es un grupo metilo que está a cuatro átomos de carbono del centro quiral, pero sigue habiendo una diferencial.



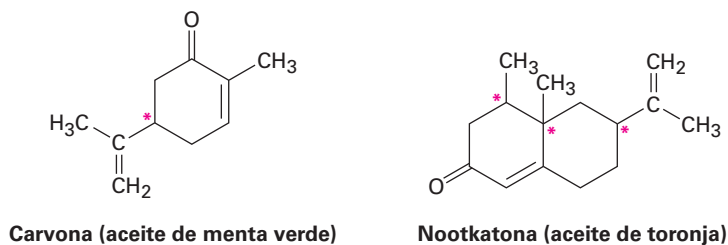
Como otros ejemplos posibles, observe al metilciclohexano y a la 2-metilciclohexano. El metilciclohexano es aquiral porque ningún átomo de carbono de la molécula está unido a cuatro grupos diferentes. Puede eliminar inmediatamente todos los carbonos $-\text{CH}_2-$ y el carbono $-\text{CH}_3$, ¿pero qué hay acerca del C1 en el anillo? El átomo de carbono C1 está unido a un grupo $-\text{CH}_3$, a un átomo $-\text{H}$ y a los C2 y C6 del anillo; sin embargo, los carbonos 2 y 6 son equivalentes, al igual que los carbonos 3 y 5; por

tanto, el “sustituyente” C6–C5–C4 es equivalente al sustituyente C2–C3–C4, y el metilciclohexano es aquiral. Otra forma de llegar a la misma conclusión es darse cuenta de que el metilciclohexano tiene un plano de simetría, el cual pasa a través del grupo metilo y a través de los carbonos C1 y C4 del anillo.

La situación es diferente para la 2-metilciclohexanona que no tiene plano de simetría y es quiral debido a que el carbono C2 está unido a cuatro grupos diferentes: un grupo $-\text{CH}_3$, un átomo $-\text{H}$, un enlace de anillo $-\text{COCH}_2-$ (C1), y un enlace de anillo $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (C3).



Abajo se muestran varios ejemplos de moléculas quirales, compruebe por sí mismo que los carbonos etiquetados son centros quirales. Puede notar que los carbonos en los grupos $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}\equiv\text{C}$ no pueden ser centros quirales. (¿Por qué?)



Ejemplo resuelto 5.1

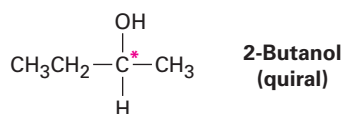
Representación de la estructura tridimensional de una molécula quiral

Dibuje la estructura de un alcohol quiral.

Estrategia

Un alcohol es un compuesto que contiene al grupo funcional $-\text{OH}$; para hacer un alcohol quiral, necesitamos tener cuatro grupos diferentes unidos a un solo átomo de carbono, digamos $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Solución

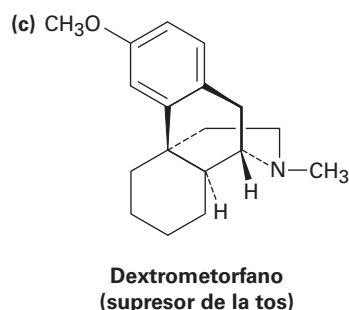
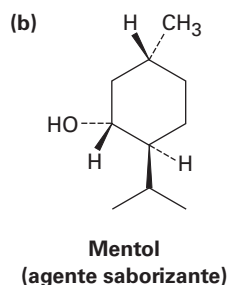
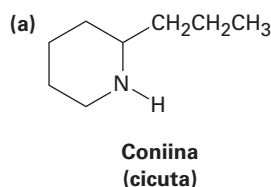
**Problema 5.1**

¿Cuáles de los siguientes objetos son quirales?

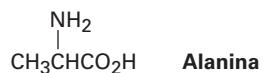
(a) Una lata de refresco o soda (b) Un destornillador (c) Un tornillo (d) Un zapato

Problema 5.2

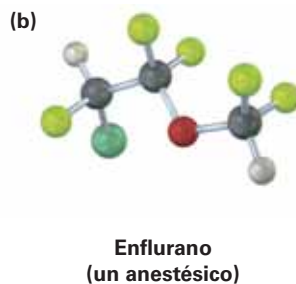
¿Cuál de las siguientes moléculas es quirale? Identifique el centro de quiralidad en cada una.

**Problema 5.3**

La alanina, un aminoácido que se encuentra en las proteínas, es quirale; dibuje los dos enantiómeros de la alanina utilizando la convención estándar de líneas continuas, en cuña y discontinuas.

**Problema 5.4**

Identifique los centros quirales en las siguientes moléculas (verde = Cl, amarillo verde = F):



5.3 Actividad óptica

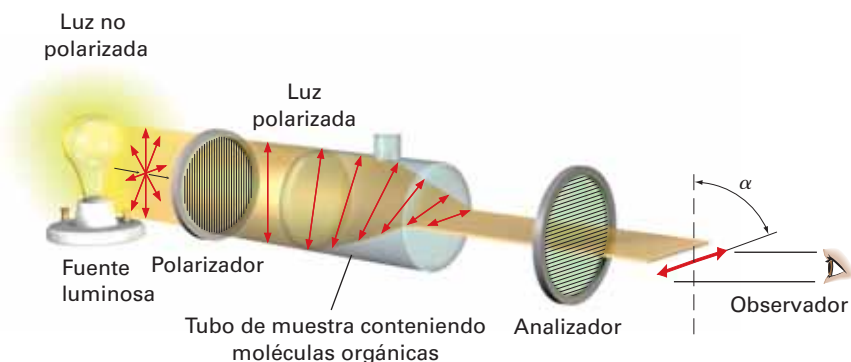
El estudio de la estereoquímica se originó a principios del siglo XIX durante las investigaciones del físico francés Jean-Baptiste Biot de la naturaleza de la luz polarizada en un plano. Un haz de luz ordinaria consiste en ondas electromagnéticas que oscilan en un número infinito de planos en ángulos rectos a la dirección en la que viaja la luz;

sin embargo, cuando se pasa un haz de luz ordinaria a través de un dispositivo llamado *polarizador*, únicamente las ondas de luz que oscilan en un solo plano pasan a través y se dice que la luz está polarizada en un plano, y son bloqueadas las ondas de luz en todos los otros planos.

Biot hizo la observación notable de que cuando un haz de una luz polarizada en un plano pasa a través de una disolución de ciertas moléculas orgánicas, como el azúcar o el alcanfor, se *rota* el plano de polarización un ángulo α . No todas las sustancias orgánicas exhiben esta propiedad, pero se dice que aquellas que lo hacen son **ópticamente activas**.

El ángulo de rotación puede medirse con un instrumento llamado *polarímetro*, representado en la **figura 5.5**. Se coloca en un tubo de muestra una disolución de moléculas orgánicas ópticamente activa, la luz polarizada en un plano se pasa a través del tubo y tiene lugar la rotación del plano de polarización. La luz atraviesa un segundo polarizador llamado *analizador*. Al rotar el analizador hasta que la luz pasa a través de él, podemos hallar el nuevo plano de polarización y podemos decir hasta qué grado ha ocurrido la rotación.

Figura 5.5 Representación esquemática de un polarímetro. La luz polarizada en un plano pasa a través de una disolución de moléculas ópticamente activas, la cual rota el plano de polarización.



Además de determinar el ángulo de rotación, también podemos encontrar la dirección. A partir de la posición estratégica del observador que ve directamente el analizador, algunas moléculas ópticamente activas rotan a la izquierda la luz polarizada (en sentido contrario a las manecillas del reloj) y se dice que son **levógiras**, mientras que otras rotan a la derecha la luz polarizada (en el sentido de las manecillas del reloj) y se dice que son **dextrógiras**. Por convención, se le da a la rotación a la izquierda un signo menos ($-$), y a la rotación a la derecha se le da un signo más ($+$). La ($-$)-morfina, por ejemplo, es levógira y la ($+$)-sacarosa, es dextrógira.

La cantidad de rotación observada en un experimento de polarimetría depende del número de moléculas ópticamente activas encontradas por el haz de luz. A su vez, este número depende de la concentración de la muestra y de la longitud de la trayectoria del rayo en la muestra, si se duplica la concentración en ella se duplica la rotación observada. Si se mantiene constante la concentración, pero se duplica la longitud del tubo de muestra, se duplica la rotación observada. También sucede que el ángulo de rotación depende de la longitud de onda de la luz utilizada.

Para expresar la rotación óptica de una manera significativa de modo que puedan hacerse comparaciones, debemos seleccionar las condiciones estándar. La **rotación específica**, $[\alpha]_D$, de un compuesto está definida como la rotación observada cuando se utiliza luz de 589.6 nanómetros (nm; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) con una longitud de trayectoria de la muestra l de 1 decímetro (dm; $1 \text{ dm} = 10 \text{ cm}$) y una concentración de la muestra C de 1 g/cm^3 . (La luz de 589.6 nm, la llamada línea D del sodio, es la luz amarilla emitida por las lámparas comunes de sodio.)

$$[\alpha]_D \times \frac{\text{Rotación observada (grados)}}{\text{Longitud de la trayectoria, } l \text{ (dm)} \times \text{Concentración, } c \text{ (g/cm}^3\text{)}} = \frac{\alpha}{l \times c}$$

Tabla 5.1 Rotación específica de algunas moléculas orgánicas

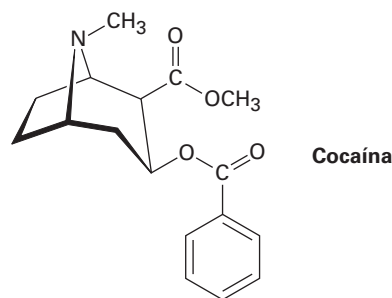
Compuesto	$[\alpha]_D$	Compuesto	$[\alpha]_D$
Penicilina V	+233	Colesterol	-31.5
Sacarosa	+66.47	Morfina	-132
Alcanfor	+44.26	Cocaína	-16
Cloroformo	0	Ácido acético	0

Cuando la información de la rotación óptica se expresa de esta manera estándar, la rotación específica, $[\alpha]_D$, es una constante física característica de un compuesto dado ópticamente activo. Por ejemplo, el ácido láctico-(+) tiene una $[\alpha]_D = +3.82$ y el ácido láctico-(-) tiene una $[\alpha]_D = -3.82$; esto es, los dos enantiómeros rotan a la luz polarizada en un plano en exactamente el mismo grado pero en direcciones opuestas. Nótese que la rotación específica se expresa por lo general como un número sin unidad. En la tabla 5.1 se enlistan algunos ejemplos adicionales.

Cálculo de una rotación óptica

Ejemplo resuelto 5.2

Una muestra de 1.20 g de cocaína, $[\alpha]_D = -16$, se disolvió en 7.50 mL de cloroformo y se colocó en un tubo de muestra con una longitud de trayectoria de 5.00 cm. ¿Cuál fue la rotación observada?



Estrategia

$$\text{Como } [\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \times c}$$

$$\text{Entonces } \alpha = l \times c \times [\alpha]_D$$

$$\text{donde } [\alpha]_D = -16; l = 5.00 \text{ cm} = 0.500 \text{ dm y } c = 1.20 \text{ g}/7.50 \text{ mL} = 0.160 \text{ g/mL.}$$

Solución

$$\alpha = (-16) \times 0.500 \times 0.160 = -1.3^\circ.$$

Problema 5.5

¿La cocaína (ejemplo resuelto 5.2) es dextrógira o levógira?

Problema 5.6

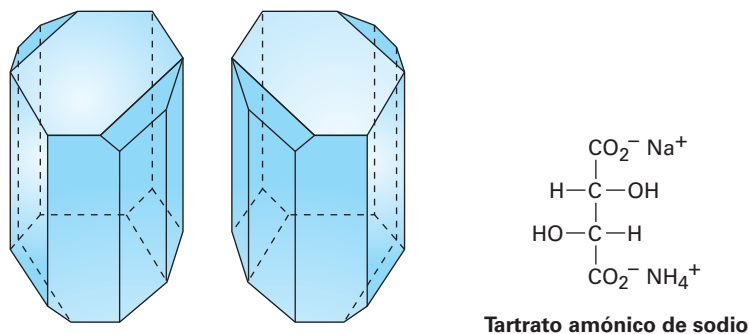
Una muestra de 1.50 g de coniína, el extracto tóxico de la cicuta venenosa, se disolvió en 10.0 mL de etanol y se colocó en una celda de muestra con una longitud de trayectoria de 5.00 cm. La rotación observada en la línea D del sodio fue de $+1.21^\circ$. Calcule la $[\alpha]_D$ para la coniína.

5.4 El descubrimiento de los enantiómeros por Pasteur

Poco se hizo después del descubrimiento de Biot de la actividad óptica, sino hasta 1848, cuando Louis Pasteur comenzó su trabajo sobre un estudio de las sales cristalinas del ácido tartárico contenido en el vino. Al cristalizar una disolución concentrada de tartrato amónico de sodio a menos de 28 °C, Pasteur hizo la observación sorprendente de que precipitan dos tipos distintos de cristales. Además, los dos tipos de cristales eran imágenes especulares y se relacionaban de la misma manera que la mano derecha se relaciona con la mano izquierda.

Al trabajar cuidadosamente con pinzas, Pasteur fue capaz de separar los cristales en dos partes, una de cristales “diestros” y otra de cristales “izquierdos” como los mostrados en la **figura 5.6**. Aunque la muestra original, una mezcla 50:50 de diestros e izquierdos, fue ópticamente inactiva, las disoluciones de los cristales de cada uno de los tipos clasificados fueron ópticamente activas y sus rotaciones específicas fueron iguales en cantidad, pero de signo contrario.

Figura 5.6 Diagramas de cristales de tartrato amónico de sodio tomados a partir de los esquemas originales de Pasteur. Uno de los cristales es dextrógiro y el otro es levógiro.



Pasteur se adelantó a su época y aunque no se había propuesto todavía la teoría estructural de Kekulé, Pasteur explicó sus resultados al hablar de las moléculas mismas, diciendo: “No hay duda de que [en el ácido *dextro* tartárico] existe un arreglo asimétrico que tiene una imagen que no se puede sobreponer. Esto no es menos cierto de los átomos del ácido *levo* que tienen precisamente el arreglo asimétrico inverso.” La visión de Pasteur fue extraordinaria, pero no fue hasta 25 años después que se confirmaron sus ideas respecto al átomo de carbono asimétrico.

Hoy, describiríamos el trabajo de Pasteur diciendo que había descubierto los enantiómeros, los cuales, también llamados *isómeros ópticos*, tienen propiedades físicas idénticas, como el punto de fusión y ebullición, pero difieren en la dirección en la que sus disoluciones rotan el plano de la luz polarizada.

5.5 Reglas de secuencia para especificar la configuración

Las representaciones estructurales proveen una representación visual de la estereoquímica, pero también es necesario un método escrito para indicar el arreglo tridimensional, o **configuración**, de los sustituyentes en un centro quiral. El método utilizado emplea un conjunto de *reglas de secuencia* para clasificar los cuatro grupos unidos al centro quiral y luego observa la quiralidad con la que estos grupos están unidos.

IDEAS clave

Pruebe sus conocimientos de las Ideas clave, respondiendo los ejercicios al final del capítulo marcados con ▲.

Llamadas **reglas de Cahn-Ingold-Prelog** en honor de los químicos que las propusieron, las reglas de secuencia son los siguientes:

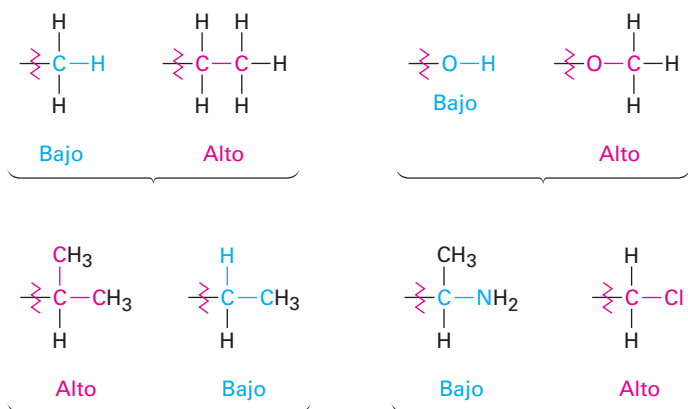
REGLA 1

Observe los cuatro átomos unidos directamente al centro quiral y asigne prioridades de acuerdo con el número atómico. El átomo con el número atómico más alto se clasifica como primero; el átomo con el número atómico más bajo (por lo general hidrógeno) se clasifica como cuarto. Cuando se comparan dos diferentes isótopos del mismo elemento, como el deuterio (^2H) y el protio (^1H), el isótopo más pesado se clasifica por arriba del isótopo más ligero. Por tanto, los átomos que se encuentran comúnmente en los compuestos orgánicos tienen el siguiente orden.

Número atómico 35 17 16 15 8 7 6 (2) (1)
 Rango más alto Br > Cl > S > P > O > N > C > ^2H > ^1H Rango más bajo

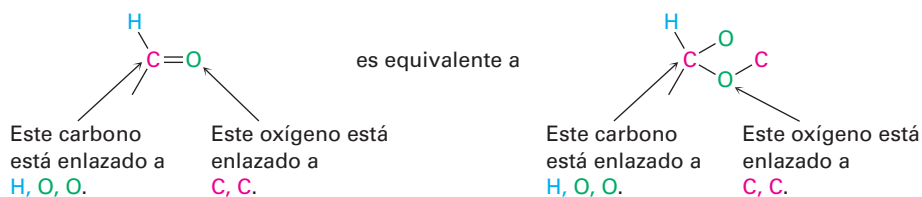
REGLA 2

Si no puede tomar una decisión al clasificar los primeros átomos en los sustituyentes, observe al segundo, tercero y cuarto átomos a partir del centro de quiralidad hasta que se encuentre una diferencia. Un $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ sustituyente y un sustituyente $-\text{CH}_3$ son equivalentes por la regla 1 ya que ambos tienen un carbono como el primer átomo. Por la regla 2, sin embargo, el etilo se clasifica por arriba del metilo porque tiene un átomo de *carbono* como su segundo átomo más grande, mientras que el metilo tiene sólo *hidrógeno* como su segundo átomo. Observe los siguientes pares de ejemplos para ver cómo trabaja la regla:

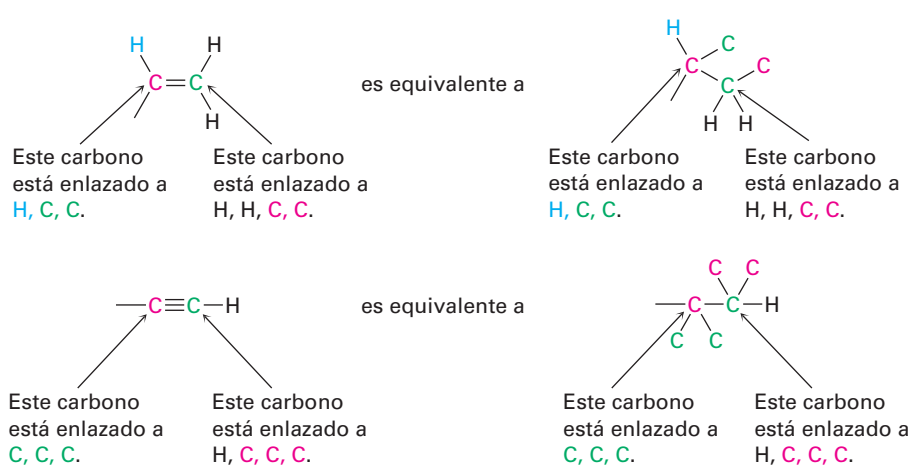


REGLA 3

Los átomos con enlace múltiple son equivalentes al mismo número de átomos con un solo enlace, por ejemplo, un aldehído sustituyente ($-\text{CH}=\text{O}$), que tiene un átomo de carbono *doblemente* enlazado a *un* átomo de oxígeno, es equivalente a un sustituyente que tenga un átomo de carbono unido con un enlace *sencillo* a *dos* átomos de oxígeno:



Como ejemplos adicionales, los pares siguientes son equivalentes:



Al haber asignado prioridades a los cuatro grupos unidos al carbono quiral, describamos la configuración estereoquímica alrededor del carbono orientando la molécula de tal manera que el grupo con menor prioridad (4) apunte directamente hacia atrás, alejándose de usted. Después observamos los tres sustituyentes restantes, los cuales aparecen ahora hacia nosotros como los rayos de un volante (**figura 5.7**). Si se dibuja una flecha curva del sustituyente con la prioridad más alta al segundo con la más alta y al tercero en prioridad (1 → 2 → 3) que apunta en el sentido de las manecillas del reloj, decimos que el centro quiral tiene la **configuración R** (del latín *rectus*, que significa “derecha”). Si una flecha del 1 → 2 → 3 señala en sentido contrario al de las manecillas del reloj, el centro quiral tiene la **configuración S** (del latín *sinister*, que significa “izquierda”). Para recordar estas asignaciones, piense en el volante de un automóvil cuando da vuelta a la *derecha* (en el sentido de las manecillas del reloj.)

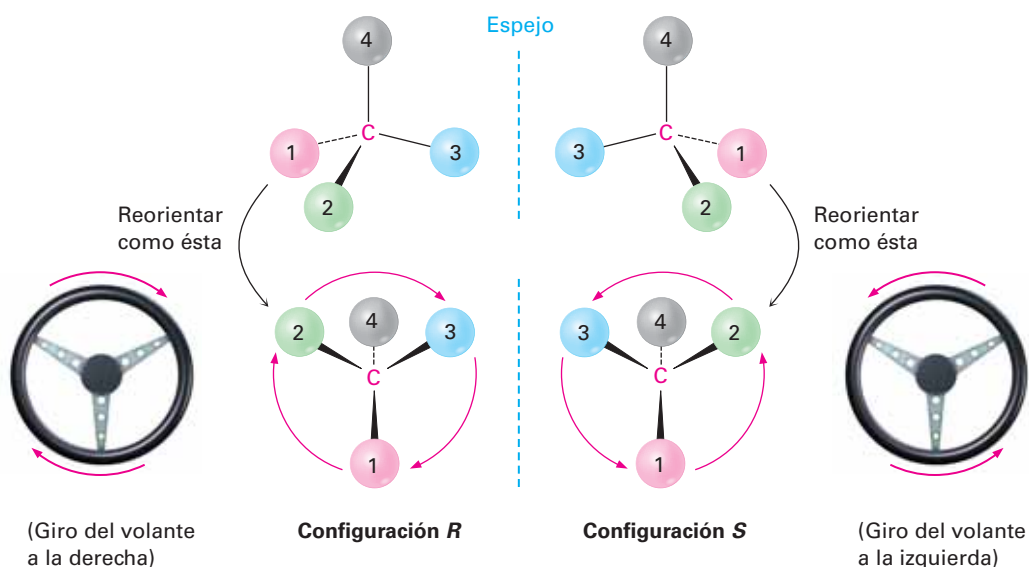


Figura 5.7 Asignación de la configuración para un centro quiral. Cuando se orienta la molécula de tal manera que el grupo con menor prioridad (4) esté hacia atrás, los tres grupos restantes aparecen hacia el observador como los rayos de un volante. Si la dirección del recorrido 1 → 2 → 3 es en el sentido de las manecillas del reloj (gira a la derecha), el centro tiene la configuración R. Si la dirección del recorrido 1 → 2 → 3 es contrario a las manecillas del reloj (gira a la izquierda), el centro es S.

Para un ejemplo de cómo asignar la configuración observe el ácido (-)-láctico en la **figura 5.8**. La regla de la secuencia 1 dice que el -OH tiene prioridad 1 y que el -H tiene prioridad 4, pero no nos permite distinguir entre -CH₃ y -CO₂H debido a que ambos grupos tienen al carbono como su primer átomo; sin embargo, la regla de secuencia 2 dice que el -CO₂H tiene una prioridad más alta que el -CH₃ debido a que el O (el segundo átomo en -CO₂H) es superior a H (el segundo átomo en -CH₃). Ahora gire la molécula de tal manera que el grupo con cuarta prioridad (-H) esté orientado hacia atrás, alejándose del observador. Dado que una flecha curva de 1 (-OH) al 2 (-CO₂H) al 3 (-CH₃) está en el sentido de las manecillas del reloj (vuelta a la derecha del volante), el ácido (-)-láctico tiene la configuración *R*, y aplicando el mismo procedimiento al ácido (+)-láctico nos lleva a la asignación opuesta.

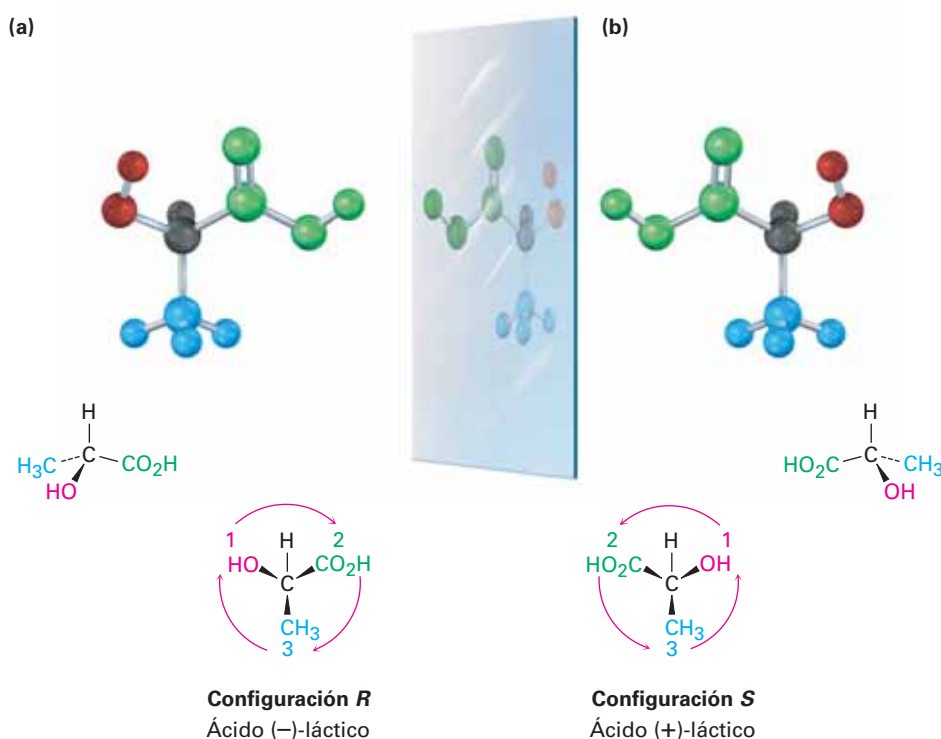


Figura 5.8 Asignación de la configuración para (a) ácido (-)-láctico (*R*) y (b) ácido (+)-láctico (*S*).

Otros ejemplos adicionales son proveídos por el estado natural del (-)-gliceraldehído y la (+)-alanina, los cuales tienen configuración *S* como se muestra en la **figura 5.9**; nótese que el signo de la rotación óptica, (+) o (-), no está relacionado con la designación *R*, *S*. Sucede que el (*S*)-gliceraldehído es levógiro (-), y que la (*S*)-alanina es dextrógiro (+); no existe una correlación sencilla entre la configuración *R*, *S* y la dirección o magnitud de la rotación óptica.

18



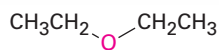
El olor terrible e inolvidable de los zorrillos se debe a una mezcla de varios tioles simples. © Comstock Images /Jupiterimages

Éteres y epóxidos: tioles y sulfuros

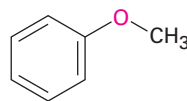
- 18.1 Nombres y propiedades de los éteres
 - 18.2 Síntesis de éteres
 - 18.3 Reacciones de los éteres: ruptura ácida
 - 18.4 Reacciones de los éteres: reordenamiento de Claisen
 - 18.5 Éteres cíclicos: epóxidos
 - 18.6 Reacciones de los epóxidos: apertura del anillo
 - 18.7 Éteres corona
 - 18.8 Tioles y sulfuros
 - 18.9 Espectroscopía de los éteres
- Una mirada más profunda:
Resinas y adhesivos epóxicos

Los **éteres** ($R-O-R'$), al igual que los alcoholes que vimos en el capítulo anterior, son derivados orgánicos del agua pero tienen dos grupos orgánicos unidos al mismo átomo de oxígeno en lugar de uno. Los grupos orgánicos pueden ser alquilo, arilo o vinilo, y el átomo de oxígeno puede estar en una cadena abierta o en un anillo.

Quizás el éter más conocido es el dietílico, el cual tiene una larga historia de uso medicinal como anestésico y de uso industrial como disolvente. Otros éteres útiles incluyen el anisol, un éter aromático de olor agradable utilizado en perfumería y el tetrahidrofurano (THF), un éter cíclico utilizado frecuentemente como disolvente.



Éter dietílico



Anisol
(éter metil fenílico)



Tetrahidrofurano

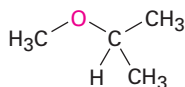
Los **tioles** ($R-S-H$) y los **sulfuros** ($R-S-R'$) son los análogos de azufre de los alcoholes y los éteres, respectivamente, y ambos grupos funcionales se encuentran en varias biomoléculas, aunque no tan comúnmente como sus análogos que contienen oxígeno.

¿Por qué este capítulo? Este capítulo finaliza la revisión de los grupos funcionales con enlaces sencillos $C-O$ y $C-S$ que se inició en el capítulo 17. Nos enfocaremos principalmente en los éteres y sólo daremos un breve vistazo a los tioles y a los sulfuros antes de continuar con una amplia revisión de los compuestos con enlaces $C=O$ en los capítulos 19 a 23.

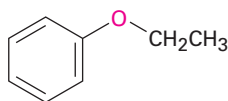
OWL Ingrese a OWL para Química orgánica en www.cengage.com/owl para ver tutoriales y simulaciones, desarrollar habilidades para resolver problemas y una completa asignación de tareas en línea por parte de su profesor.

18.1 Nombres y propiedades de los éteres

Los éteres sencillos sin otros grupos funcionales, se nombran identificando los dos sustituyentes orgánicos y anteponiendo la palabra *éter*.

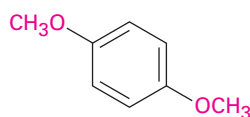


Éter metil isopropílico

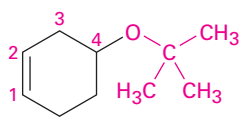


Éter etil fenílico

Si están presentes otros grupos funcionales, el grupo funcional éter se considera un sustituyente *alcoxi*, por ejemplo:



p-Dimetoxibenceno



4-*ter*-Butoxi-1-ciclohexeno

Al igual que los alcoholes, los éteres tienen casi la misma geometría que la del agua. Los enlaces R–O–R tienen un ángulo de enlace aproximadamente tetraédrico (112° en el éter dimetílico) y el átomo de oxígeno tiene hibridación sp^3 .



El átomo de oxígeno electronegativo les da a los éteres un pequeño momento dipolar y los puntos de ebullición de los éteres son con frecuencia un poco más altos que los puntos de ebullición de los alcanos equiparables. La tabla 18.1 compara los puntos de ebullición de algunos éteres comunes y los hidrocarburos correspondientes.

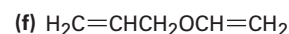
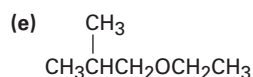
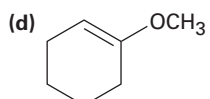
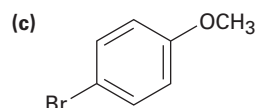
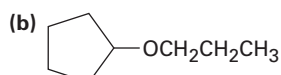
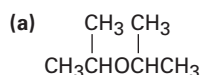
Tabla 18.1 Comparación de los puntos de ebullición de éteres e hidrocarburos

Éter	Punto de ebullición $^\circ\text{C}$	Hidrocarburo	Punto de ebullición $^\circ\text{C}$
CH_3OCH_3	-25	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-45
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	34.6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	36
	65		49
	158		136

Los éteres son relativamente estables y no reactivos en varios aspectos, pero algunos éteres reaccionan lentamente con el oxígeno del aire para dar *peróxidos*, compuestos que contienen un enlace O–O. Los peróxidos de éteres con baja masa molecular, como el éter diisopropílico y el tetrahidrofurano, son explosivos y extremadamente peligrosos, aun en cantidades pequeñas. Los éteres son muy útiles como disolventes en el laboratorio, pero siempre deben utilizarse con cuidado y no almacenarse por largos periodos.

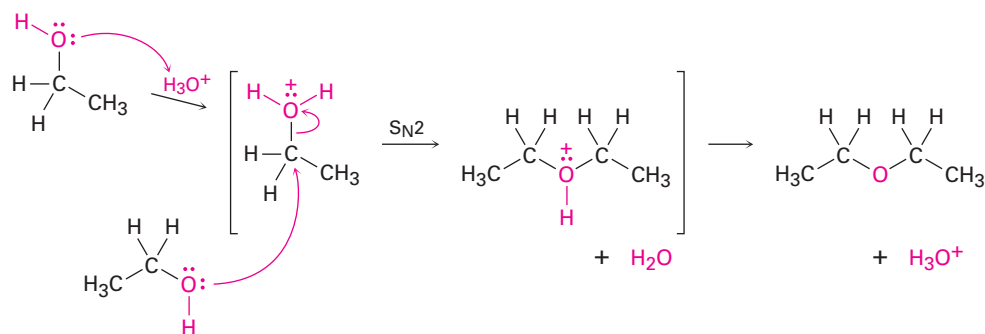
Problema 18.1

Nombre los siguientes éteres:



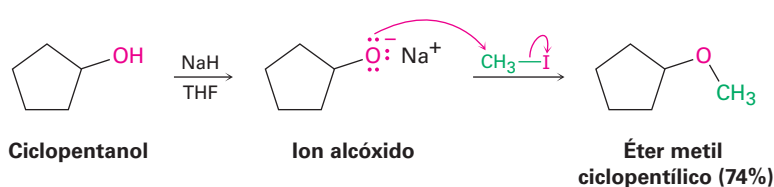
18.2 Síntesis de éteres

El éter dietílico y otros éteres simétricos sencillos se preparan industrialmente por la deshidratación de alcoholes catalizada por ácido sulfúrico. La reacción ocurre por el desplazamiento $\text{S}_{\text{N}}2$ del agua de una molécula de etanol protonada por el átomo de oxígeno de un segundo etanol. Desafortunadamente, el método se limita al uso con alcoholes primarios, debido a que los alcoholes secundarios y terciarios se deshidratan por un mecanismo $\text{E}1$ para producir alquenos (**sección 17.6**).

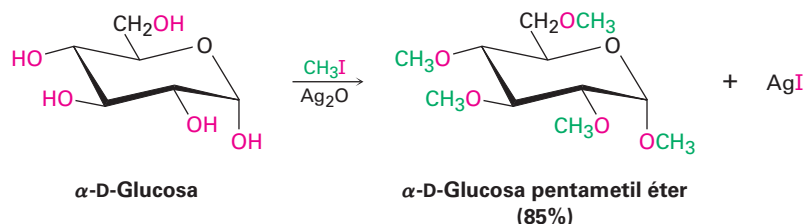


Síntesis de éteres de Williamson

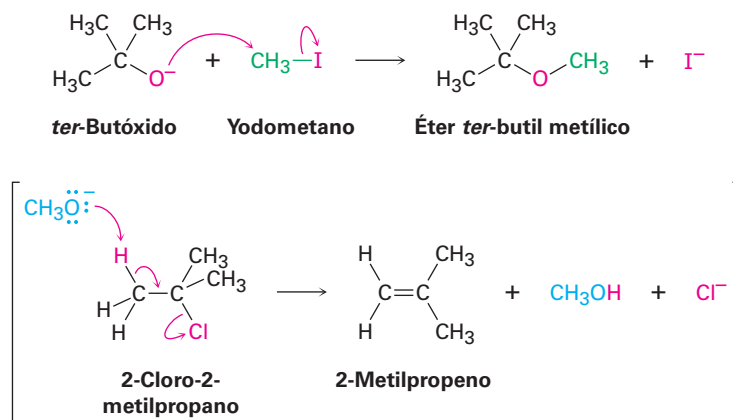
El método que más se utiliza para la preparación de éteres es por medio de la *síntesis de éteres de Williamson*, en la cual un ion alcóxido reacciona con un halogenuro de alquilo primario o un tosilato en una reacción $\text{S}_{\text{N}}2$. Como vimos anteriormente en la **sección 17.2**, por lo general el ion alcóxido se prepara por la reacción de un alcohol con una base fuerte como el hidruro de sodio, NaH .



Una variación útil de la síntesis de Williamson involucra el óxido de plata, Ag_2O , como una base suave en vez de NaH . En estas condiciones, el alcohol libre reacciona directamente con el halogenuro de alquilo, de tal manera que no es necesario preformar el alcóxido metálico intermediario. Los azúcares reaccionan particularmente bien; por ejemplo, la glucosa reacciona con yodometano en exceso en presencia de Ag_2O para generar un pentaéter con un rendimiento de 85%.



Debido a que la síntesis de Williamson es una reacción $\text{S}_{\text{N}}2$, está sujeta a todas las restricciones usuales, como se explicó en la **sección 11.3**. Los halogenuros primarios y los tosilatos funcionan mejor debido a que la reacción de eliminación $\text{E}2$ competitiva puede ocurrir con sustratos más impedidos; por tanto, los éteres asimétricos deben sintetizarse por la reacción entre el alcóxido más impedido y el halogenuro menos impedido, y no a la inversa; por ejemplo, el éter *ter*-butil metílico, una sustancia utilizada en la década de 1990 como un potenciador de octano en la gasolina, se prepara mejor por la reacción del ion *ter*-butóxido con yodometano en vez de la reacción del ion metóxido con 2-cloro-2-metilpropano.



Problema 18.2

¿Por qué supone que sólo los éteres simétricos se preparan por el procedimiento de deshidratación catalizada por ácido sulfúrico? ¿Qué producto(s) esperarías obtener si llevarás a cabo la reacción entre el etanol y el 1-propanol? ¿En qué relación se formarían los productos si los dos alcoholes tuvieran la misma reactividad?

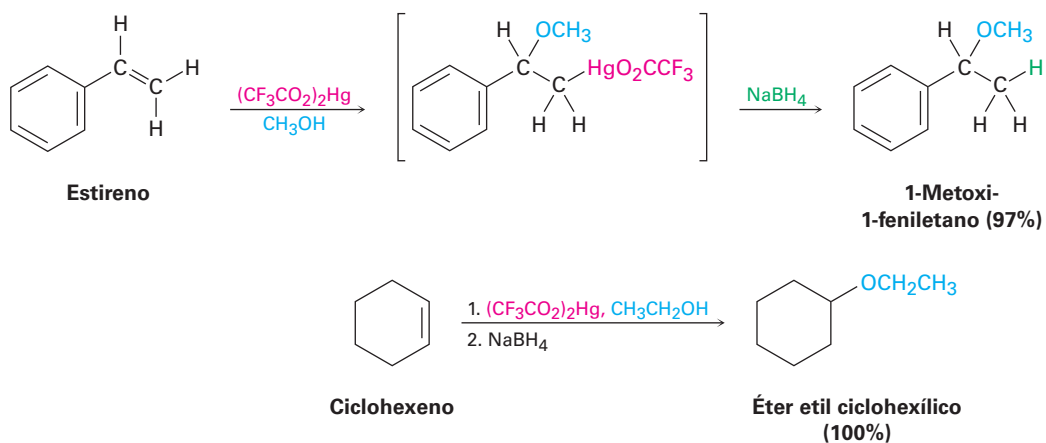
Problema 18.3

¿Cómo prepararía los siguientes éteres utilizando la síntesis de Williamson?

- (a) Éter metil propílico (b) Anisol (éter metil fenílico)
 (c) Éter bencil isopropílico (d) Éter etil 2-2-dimetilpropílico

Alcoximercuración de alquenos

En la **sección 8.4** vimos que los alquenos reaccionan con agua en presencia de acetato de mercurio para generar un producto de hidroximercuración. El tratamiento subsecuente con NaBH_4 rompe el enlace $\text{C}-\text{Hg}$ y produce un alcohol; una reacción de **alcoximercuración** similar ocurre cuando se trata un alqueno con un *alcohol* en la presencia de acetato mercúrico o, aun mejor, trifluoroacetato de mercurio, $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{Hg}$. La demercuración ocurre cuando se trata con NaBH_4 , produciendo un éter y el resultado neto es la adición Markovnikov del alcohol al alqueno.



El mecanismo de la reacción de alcoximercuración es similar al descrito en la **sección 7.4** para la hidroximercuración. La reacción se inicia por la adición electrofílica de Hg^{2+} al alqueno, seguida por la reacción del catión intermediario con alcohol y la reducción del enlace $\text{C}-\text{Hg}$ por NaBH_4 . En la reacción de alcoximercuración puede utilizarse una variedad de alcoholes y alquenos; los alcoholes primarios, secundarios y aun los terciarios reaccionan bien, pero no pueden prepararse éteres diterciarios debido al impedimento estérico en la reacción.

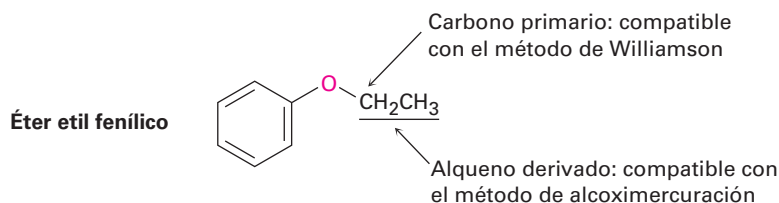
Ejemplo resuelto 18.1

Síntesis de un éter

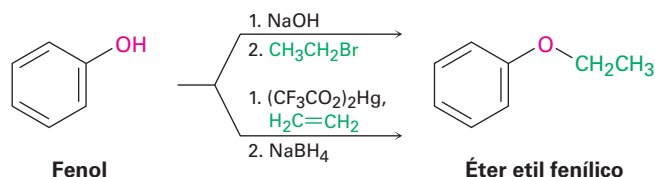
¿Cómo prepararía el éter etil fenílico? Utilice cualquier método que piense que sea el más apropiado, la síntesis de Williamson o la reacción de alcoximercuración.

Estrategia

Dibuje el éter objetivo, identifique los dos grupos unidos al oxígeno y recuerde las limitaciones de los dos métodos para la preparación de éteres. La síntesis de Williamson utiliza una reacción $\text{S}_{\text{N}}2$ y requiere que uno de los dos grupos unidos al oxígeno sea secundario o (preferiblemente) primario. La reacción de alcoximercuración requiere que uno de los dos grupos provenga de un alqueno precursor; el éter etil fenílico puede prepararse por cualquier método.



Solución

**Problema 18.4**

Revise el mecanismo de oximercuración mostrado en la figura 8.3 (p. 272) y escriba el mecanismo de la reacción de alcoximercuración del 1-metilciclopenteno con etanol; utilice flechas curvas para mostrar el flujo de electrones en cada etapa.

Problema 18.5

¿Cómo prepararía los siguientes éteres? Utilice cualquier método que piense que sea el más apropiado, la síntesis de Williamson o la reacción de alcoximercuración.

- (a) Éter butil ciclohexílico (b) Éter bencil etílico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)
 (c) Éter *sec*-butil *ter*-butílico (d) Tetrahidrofurano

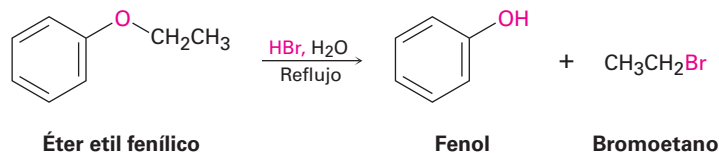
Problema 18.6

Clasifique los siguientes halogenuros por orden de reactividad en la síntesis de Williamson:

- (a) Bromoetano, 2-bromopropano, bromobenceno
 (b) Cloroetano, bromoetano, 1-yodopropano

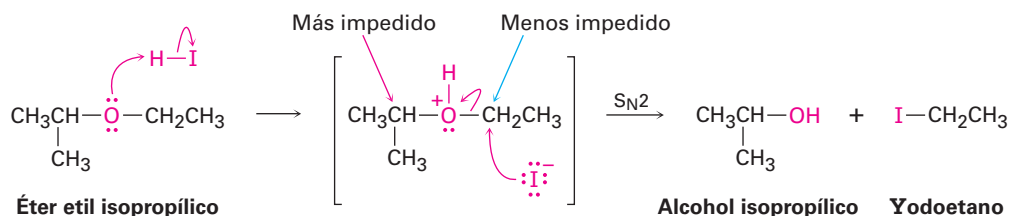
18.3 Reacciones de los éteres: ruptura ácida

Los éteres no reaccionan con varios reactivos utilizados en química orgánica, una propiedad que explica su amplio uso como disolventes en reacciones. Los halógenos, los ácidos diluidos, las bases y los nucleófilos no tienen efecto en la mayor parte de los éteres. De hecho, los éteres sólo experimentan una reacción de uso general, se rompen por ácidos fuertes; el HBr y el HI acuosos funcionan bien, pero el HCl no rompe éteres.

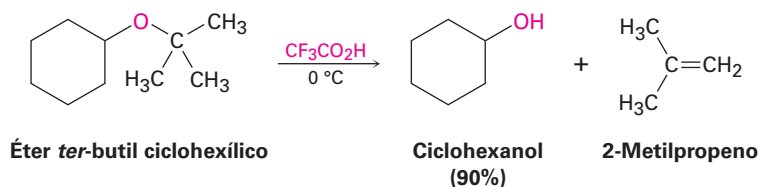


Las rupturas ácidas de los éteres son reacciones típicas de sustitución nucleofílica y tienen lugar por mecanismos $\text{S}_{\text{N}}1$ o $\text{S}_{\text{N}}2$, dependiendo de la estructura del sustrato. Los éteres con únicamente grupos alquilo primarios y secundarios reaccionan por un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$, en el que el I^- o el Br^- ataca el éter protonado en el sitio menos impedido; por lo general esto resulta en una ruptura selectiva en un alcohol sencillo y en un halogenuro de alquilo sencillo. Por ejemplo, el éter etil isopropílico produce exclusivamente alcohol isopropílico y yodoetano en la ruptura por HI debido a que el ataque

nucleofílico por el ion yoduro ocurre en el sitio primario menos impedido en vez de en el sitio secundario más impedido.



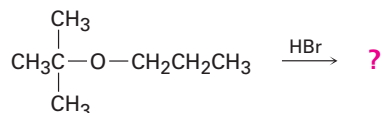
Los éteres con un grupo terciario, bencílico o alílico se rompen por un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$ o $\text{E}1$ debido a que sus sustratos pueden producir carbocationes intermedios estables. Con frecuencia estas reacciones son rápidas y suceden a temperaturas moderadas; por ejemplo, los éteres *ter*-butílicos reaccionan por un mecanismo $\text{E}1$ en el tratamiento con ácido trifluoroacético a 0 °C. En la **sección 26.7** veremos que la reacción se utiliza con frecuencia en la síntesis de péptidos en el laboratorio.



Ejemplo resuelto 18.2

Predicción del producto de una reacción de ruptura de éter

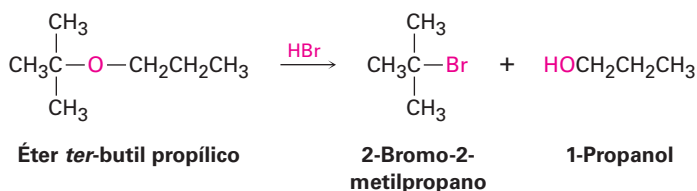
Prediga los productos de la siguiente reacción:



Estrategia

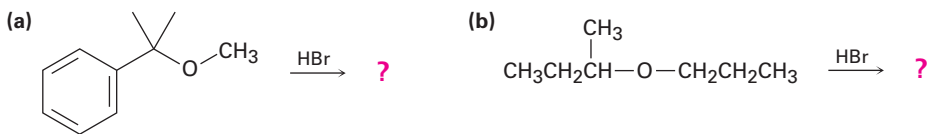
Identifique el patrón de sustitución de los dos grupos unidos al oxígeno, en este caso un grupo alquilo terciario y un grupo alquilo primario. Recuerde las pautas de las rupturas de éteres; un éter con únicamente grupos alquilo primarios y secundarios por lo general experimenta ruptura por un ataque $\text{S}_{\text{N}}2$ de un nucleófilo en el grupo alquilo menos impedido, pero un éter con un grupo alquilo terciario por lo común experimenta ruptura por un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$. En este caso, ocurrirá una ruptura $\text{S}_{\text{N}}1$ del enlace terciario C–O, dando 1-propanol y un bromuro de alquilo terciario. En resumen, puede ocurrir una reacción $\text{E}1$ competitiva que conduce a la generación de un alqueno.

Solución



Problema 18.7

Prediga los productos de las siguientes reacciones:

**Problema 18.8**

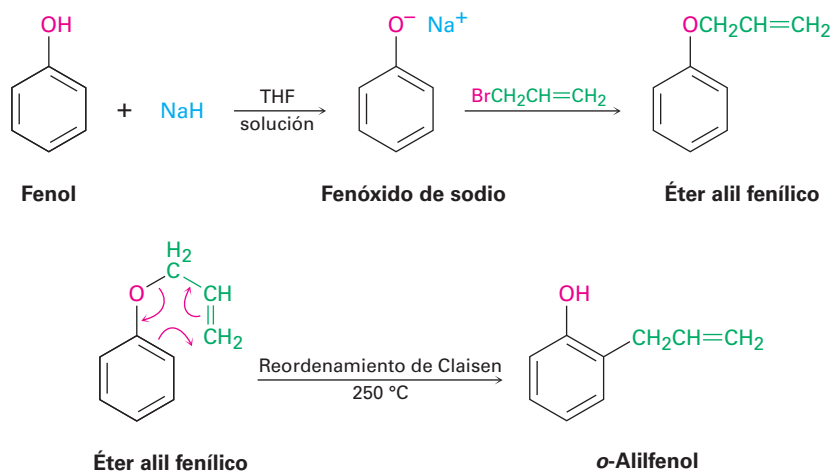
Escriba el mecanismo de la ruptura catalizada por ácido del éter *ter*-butil ciclohexílico para producir ciclohexanol y 2-metilpropeno.

Problema 18.9

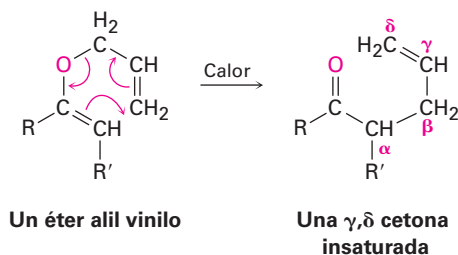
¿Por qué el HI y el HBr son más efectivos para romper éteres que el HCl? (Véase la [sección 11.3](#).)

18.4 Reacciones de los éteres: reordenamiento de Claisen

A diferencia de la reacción de ruptura de éteres catalizada por ácido explicada en la sección previa, la cual es general para todos los éteres, el **reordenamiento de Claisen** es específico para éteres aril alílicos ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2-\text{O}-\text{Ar}$) y éteres alil vinílicos ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$). El tratamiento de un ion fenóxido con 3-bromopropeno (bromuro de alilo) resulta en una síntesis de éteres tipo Williamson y conduce a la formación de un éter alil arílico. El reordenamiento de Claisen se efectúa al calentar el éter alil arílico entre 200 a 250 °C, formándose el *o*-alilfenol. El resultado neto es la alquilación del fenol en una posición orto.

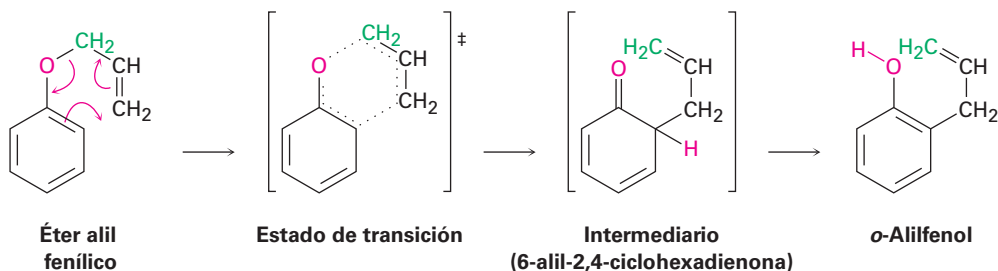


Una reorganización similar ocurre con los éteres de alil vinilo, dando lugar a una γ,δ -cetona insaturada o aldehído.



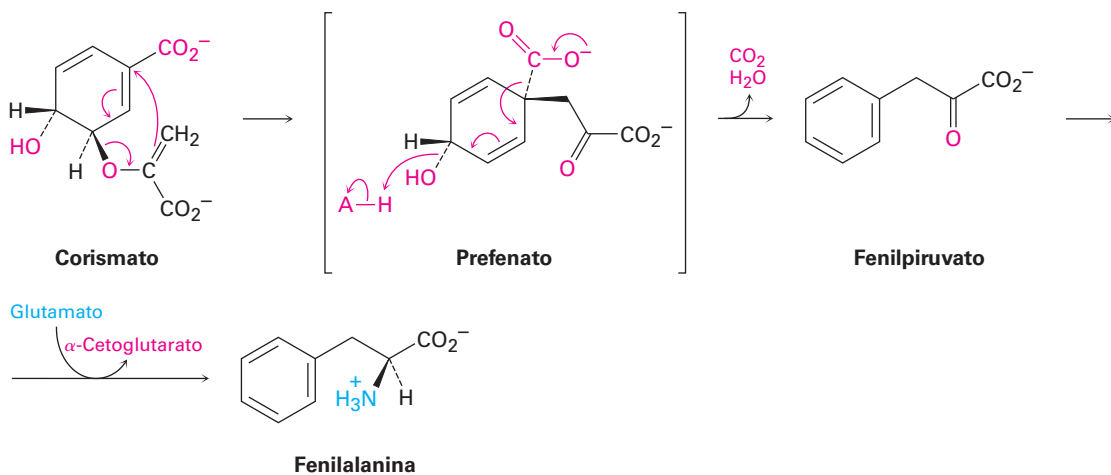
Al igual que la reacción de Diels-Alder explicada en las **secciones 14.4 y 14.5**, la reacción de reordenamiento de Claisen tiene lugar a través de un mecanismo pericíclico en el que ocurre una reorganización concertada de los electrones de enlace a través de un estado de transición cíclico de seis miembros. El intermediario 6-alil-2,4-ciclohexadienona isomeriza al *o*-alilfenol (**figura 18.1**).

Figura 18.1 El mecanismo del reordenamiento de Claisen. El rompimiento del enlace C–O y la formación del enlace C–C ocurren simultáneamente.



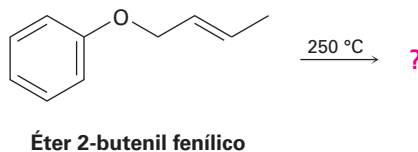
La evidencia para este mecanismo proviene de la observación de que el reordenamiento ocurre con una inversión del grupo alilo; esto es, el éter alil fenílico que contiene una marca o etiqueta de ^{14}C en el átomo de carbono del éter alílico produce *o*-alilfenol en el cual la marca está en el carbono vinílico *terminal* (verde en la figura 18.1). En la **sección 30.8** veremos la reacción con más detalle.

Los reordenamientos de Claisen no son frecuentes en las rutas biológicas, pero un ejemplo bien estudiado se produce durante la biosíntesis de los aminoácidos fenilalanina y tirosina. Tanto la fenilalanina como la tirosina se derivan de un precursor llamado prefenato, que a su vez está formado por un reordenamiento de Claisen biológico del éter corismato vinil alílico.



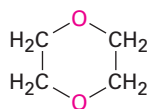
Problema 18.10

¿Qué producto esperarías del reordenamiento de Claisen del éter 2-butenil fenílico?

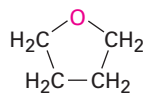


18.5 Éteres cíclicos: epóxidos

En general, los éteres cíclicos se comportan como los éteres acíclicos. La química del grupo funcional éter es la misma, ya sea que esté en una cadena abierta o en un anillo; por ejemplo, los éteres cíclicos comunes como el tetrahidrofurano y el dioxano se utilizan con frecuencia como disolventes debido a que son inertes, aunque pueden romperse por ácidos fuertes.



1,4-Dioxano

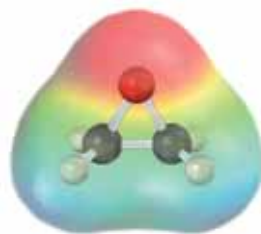
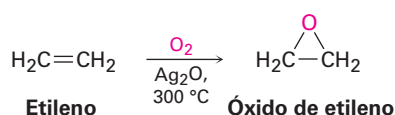


Tetrahidrofurano

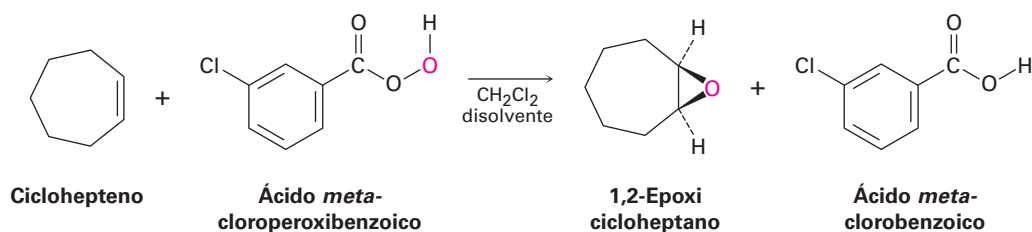
El único tipo de éteres cíclicos que se comporta distinto a los éteres de cadena abierta son los compuestos cíclicos de tres miembros llamados *epóxidos* u *oxiranos* los cuales vimos en la **sección 8.7**; la tensión del anillo de tres miembros da a los epóxidos su reactividad química única.

El óxido de etileno, el epóxido más sencillo, es un intermediario en la fabricación del etilenglicol, utilizado como anticongelante automotriz, y de los polímeros de poliéster. Se producen más de 18 millones de toneladas de óxido de etileno cada año en todo el mundo, la mayor parte de ellas por la oxidación con aire del etileno sobre un catalizador de óxido de plata a 300 °C; sin embargo, este proceso no es útil para otros epóxidos y es de poco valor en el laboratorio.

Nótese que el nombre *óxido de etileno* no es sistemático debido a que la terminación *-eno* implica la presencia de un enlace doble en la molécula; sin embargo, el nombre se utiliza con frecuencia debido a que el óxido de etileno se deriva a *partir* del etileno por la adición de un átomo de oxígeno; otros epóxidos sencillos se nombran de manera similar y el nombre sistemático del óxido de etileno es 1,2-epoxietano.



En el laboratorio, como vimos en la **sección 8.7**, los epóxidos se preparan por el tratamiento de un alqueno con un peroxiácido (RCO_3H), generalmente el ácido *m*-cloroperoxibenzoico.



La nueva edición del texto más confiable y de mayor venta para química orgánica está actualizada con los últimos avances, ampliada con más problemas de fin de capítulo, reorganizada para cubrir estereoquímica antes y mejorada con **OWL**, el sistema de aprendizaje de la química y tareas en línea líder, *Química orgánica* de John McMurry continúa estableciendo el estándar para el curso. La octava edición también conserva las cualidades McMurry, una característica distintiva: amplio, formal y claro. McMurry ha desarrollado una reputación en la elaboración de textos precisos y accesibles que hablan a las necesidades de profesores y estudiantes. Más de un millón de estudiantes en todo el mundo de una amplia gama de universidades han llegado a dominar la química orgánica a través de su estilo registrado, mientras que los instructores en cientos de colegios y universidades han elogiado su planteamiento una y otra vez.

Características

- **Mejora de la organización de los problemas de fin de capítulo.** Al final del capítulo los problemas están agrupados por tipo para ayudar a los profesores en la asignación de los problemas y a los estudiantes en la solución de ellos.
- **Cobertura anticipada de estereoquímica.** Estereoquímica ahora aparece antes en el libro (capítulo 5) para llegar a este importante tema anticipadamente en el curso. Además, las reglas de secuencia Cahn-Ingold-Prelog se introducen ahora en la sección 5.5.
- **Cobertura de temas fundamentales revisada.** La revisión de las energías de activación en las reacciones de varios pasos y la actualización de todas las energías de disociación del enlace en el capítulo 6 ayuda a los estudiantes a entender mejor este tema fundamental.
- **Preguntas de fin de capítulo revisadas en OWL.** La integración del sistema de aprendizaje en línea OWL, ahora incluye más preguntas parametrizadas al final de cada capítulo para animar a los estudiantes a practicar con varias preguntas del mismo tipo con diferentes productos químicos; la redacción y los números aseguran su dominio de los conceptos químicos subyacentes. OWL también incluye un sistema interactivo de la versión electrónica del libro de texto, mejorada con las eficaces herramientas de aprendizaje multimedia y disponible 24 horas al día, 7 días a la semana.
- **Recuadros “Una mirada más profunda” revisados.** En estos recuadros de final de capítulo se presentan interesantes aplicaciones de la química orgánica relevantes para el capítulo en particular.
- **Figuras actualizadas.** Para coordinar mejor las leyendas con el arte, los números de paso se han añadido a las leyendas de todas las figuras de mecanismo. Además, todas las referencias de las figuras son más claras a través de la forma adecuada para las ilustraciones en color.

