

NOMENKLATURA DE HETEROCÍCLOS

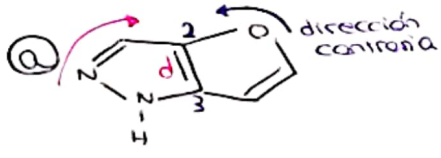
...au independenti
...aa, G oga.2 baio
...ehen

NOMBRES FUSIONADOS (HANTZSCH-WIDMAN)

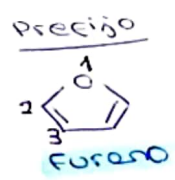
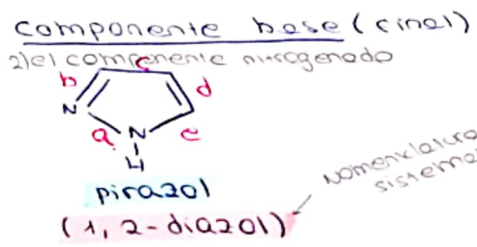
• Elección del componente base (se indica al final)

1. El que tenga mayor número de anillos.
2. El componente nitrogenado, o sino lo hay seguir el orden O, S...
3. El de mayor tamaño
4. El de mayor número de heteroátomos.
5. El de mayor variedad de heteroátomos

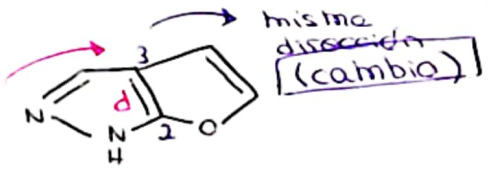
klaseko ③ + beste batzuk → Nombrar empleando Hantzsch-Widman se nombran por separado



Furo [2,3-d] pirazol



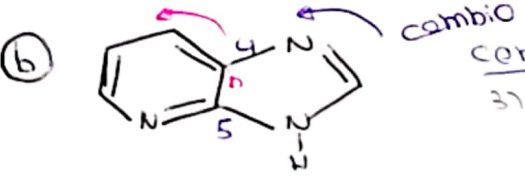
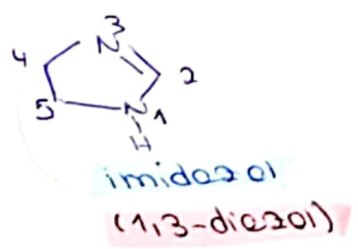
- ① al componente base se le dan letras, siguiendo los heteroátomos (konposatua nola zenbaitu zen konpua nortuz)
- ② Prefijo zenbaitu, H dien heteroátomos tiazol
- ③ Konposatua izendatu, prefijo [zenbaitu, cara] componente base.



Furo [3,2-d] pirazol

Componente base (final)
3) El de mayor tamaño

Prefijo

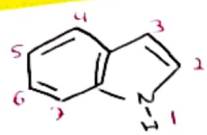


Imidazo [5,4-b] piridina



nombre sistema IUPAC

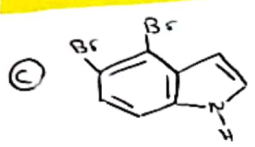
primero se nombra el ciclo mayor y luego se pasa al otro



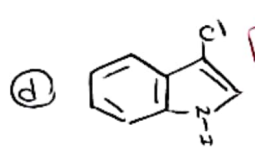
Benzo [b] pirrol

INDOL

INDOL = Benzo [b] pirrol

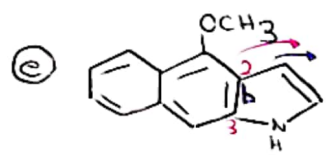


4,5-dibromo indol
4,5-dibromobenzo [b] pirrol



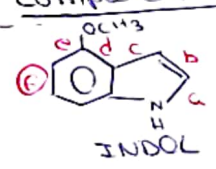
TEST

3-cloroindol
3-clorobenzo [b] pirrol

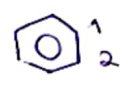


combo

Componente base



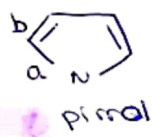
Precijo



4-metoxibenzo [1,2-c] indol

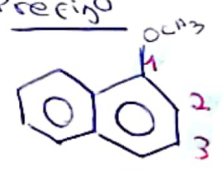
4-metoxinaclo [3,2-b] pirrol

Componente base

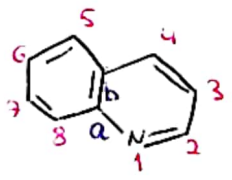


pirrol

Precijo

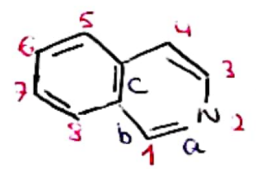


Naftaleno ← nov. beti nomele
benbenitzen da



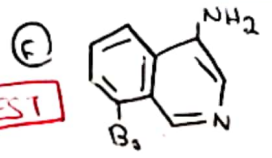
Quinolina

Benzo [b] piridina



Isoquinolina

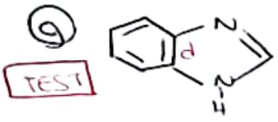
Benzo [c] piridina



TEST

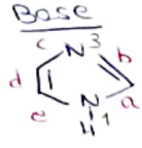
Hand2s - Widman

4-amino - 8-bromobenzo [c] piridina



Benzo[d]imidazol
[1,2-d]

Base



imidazol
(1,3-diazol)



Furo[2,3-b]piridina

6. GAIA: QUÍMICA HETEROCICLO- AREN SARRERA

Clasificación de los Heterociclos:

- (A) Heterociclos aromáticos
- (B) Heterociclos no aromáticos

(A) HETEROCICLOS AROMATICOS

(A.1) Regla de Hückel

- Los sistemas π , cíclicos, planos y totalmente conjugados que contienen $(4n+2)$ electrones π , son aromáticos, siendo $n=0,1,2,\dots,\infty$.
- Los sistemas π , cíclicos, planos y totalmente conjugados que contienen $(4n)$ electrones π , son antiaromáticos, siendo $n=0,1,2,\dots,\infty$.



Benceno

$e^- \pi$: electrones en enlaces doble o triple
 Plano: no tiene puente
 $4n+2=6 \rightarrow n=1 \rightarrow$ el benceno es aromático



Sistema π , plano y totalmente conjugado.
 $4n+2=4 \rightarrow n=1/2 \rightarrow$ no es aromático
 $4n=4 \rightarrow n=1 \rightarrow$ es antiaromático

σ si al lado
 ray doble enlace
 π si no tiene
 doble enlace



Piridina

sistema π , plano y totalmente conjugado
 $4n+2=6 \rightarrow n=1 \rightarrow$ la piridina es aromática

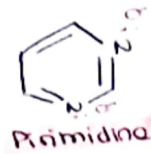
Los π se deslocalizan, formos resonancias



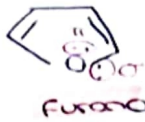
Pirrol

sistema π , plano y totalmente conjugado
 $4n+2=6 \rightarrow n=1 \rightarrow$ el pirrol es aromático

$6e^- \pi \rightarrow$ Aromático
 $4e^- \pi \rightarrow$ Antiaromático



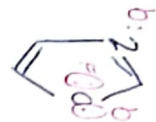
$6e^- \pi \rightarrow$ Aromático



$6e^- \pi \rightarrow$ Aromático



$6e^- \pi \rightarrow$ Aromático



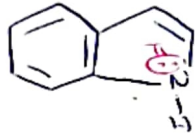
(1,3-diazol)
 $6e^- \pi \rightarrow$ Aromático

Azol \rightarrow anillos de 5 que derivan del pirrol, furano o tioceno y tienen 1 o más átomos de nitrógeno.



(1,2-diazol)

$6e^- \pi \rightarrow$ Aromático



$4n+2=10$
 $4n=8$
 $n=2$
Aromático



(1,3-diazol)

$6e^- \pi \rightarrow$ Aromático

TEST

$2e^- \pi$

Es no aromático, no está totalmente conjugado porque no están destacados.

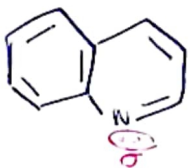


$4e^- \pi \rightarrow$ Antiaromático



$8e^- \pi$
 $4n=8$
 $n=2$
Antiaromático

1-H-azepina

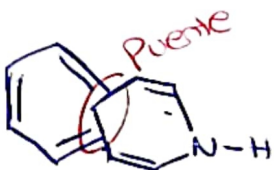


$10e^- \pi$
 \downarrow
Aromático

Quinolina

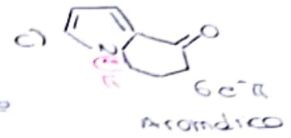
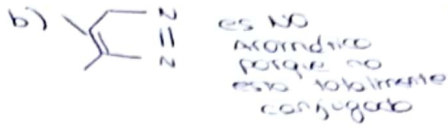
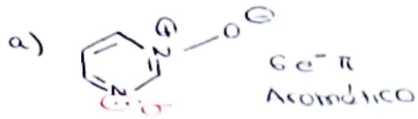


$8e^- \pi \rightarrow$ Antiaromático



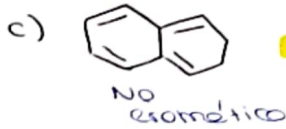
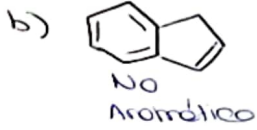
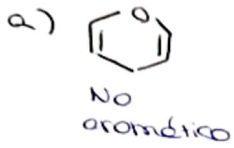
es NO Aromático porque tiene puente

Clasexo (4) → son aromáticos estos heterocílicos?

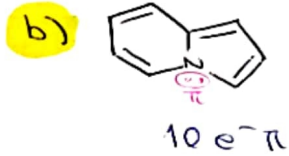
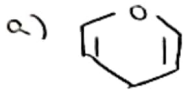


¿Cual es aromático?

TEST



d) Ninguno

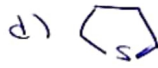
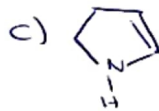
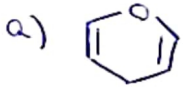


d) Ninguno

¿Cual es

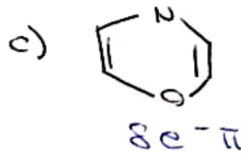
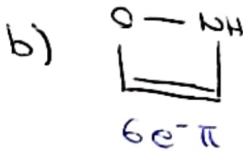
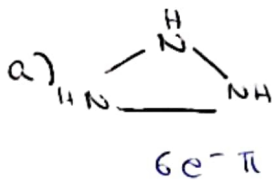
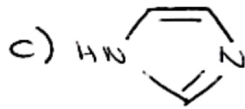
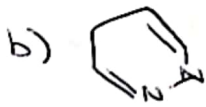
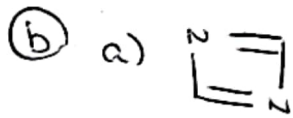
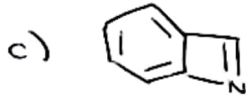
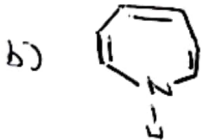
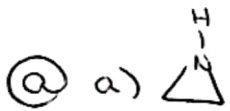
aromático?

TEST



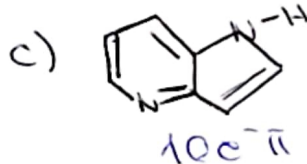
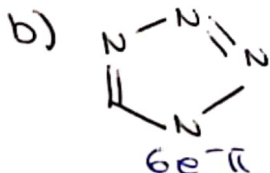
Señala los aromáticos:

TEST



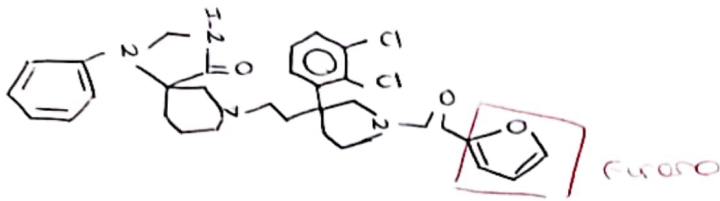
↑
Antiaromático

Aromáticos



¿Cuántos heterocícllos aromáticos tiene la siguiente molécula?

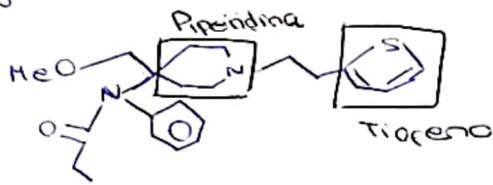
TEST



- a) 1 c) 3
- b) 2 d) 4

En el siguiente fármaco se distinguen los siguientes heterocícllos:

TEST



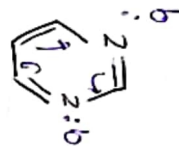
- a) Purina y tioceno
- b) Purina y furano
- c) Piperidina y tioceno
- d) Piperidina y furano

¿Cuántos nitrógenos intervienen en la deslocalización de los pares electrónicos? (cuántos nitrógenos tienen $e^- \pi$)

TEST



- a) 1
- b) 2
- c) 3
- d) Ninguno



- a) 1
- b) 2
- c) 3
- d) Ninguno

¿El par electrónico de que átomo participa en la conjugación?

TEST



- a) El del N
- b) El del O
- c) El de ambos
- d) El de ninguno

Los compuestos aromáticos:

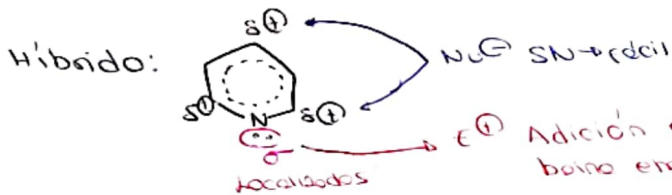
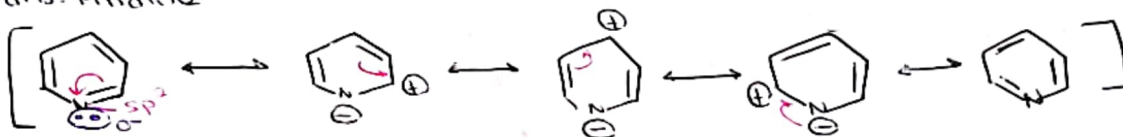
TEST

- a) son estables y son muy reactivos
- b) Son muy estables y poco reactivos
- c) tienen olor desagradable
- d) Tiene que tener seis electrones π

Nº de e ⁻ π	Tipo de aromaticidad
2	NO AROMÁTICO
4	ANTIAROMÁTICO
6	AROMÁTICO
8	ANTIAROMÁTICO
10	AROMÁTICO
12	ANTIAROMÁTICO
14	AROMÁTICO
16	ANTIAROMÁTICO

A.2. Heterociclos con 6 átomos y 6 e⁻ π (heterociclos semejantes)

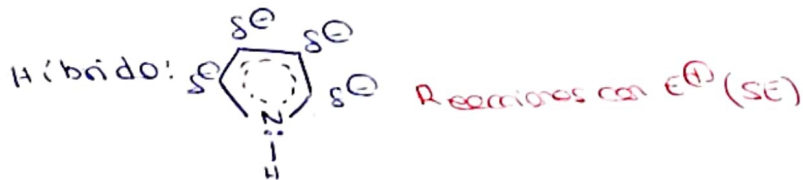
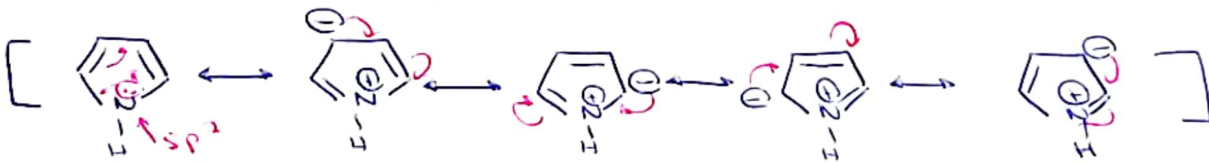
Adib: Pindina



"ellas" → SN
"ellos" → SE

A.3. Heterociclos con 5 átomos y 6 e⁻ π (heterociclos masculinos)

Adib: Pírol



sp³ enlace sencillo
sp² enlace doble
sp enlace triple

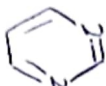
es más inestable.

A.4. Heterociclos aromáticos π -deficientes (π -unax)

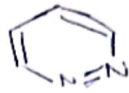
• Estos compuestos tienen menor densidad electrónica en los átomos de carbono en comparación con el benceno.



PIRIDINA



PIRIMIDINA



PIRIDAZINA
(1,2-diazina)

Los heterociclos pementas ("ellas") son π -deficientes. Dan SN.

A.5. Heterociclos aromáticos π -excedentes (π -soberaduna)

• Tienen mayor densidad electrónica en los átomos de carbono en comparación con el benceno, ya que hay 6 electrones π distribuidos en 5 átomos.



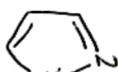
PIRROL



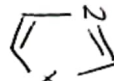
FURANO



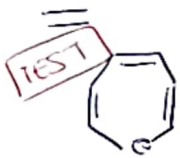
TIOFENO



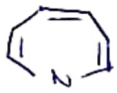
X = NH, O, S
AZOLES



Los heterociclos tracasinos ("ellos") son π -excedentes. Dan SE.



oxepino

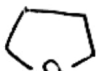


1H-azepino

- a) π -excedentes
- b) π -deficientes
- c) Antiaromáticos
- d) Ninguna

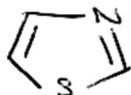
¿Cual es π deficiente (π unax)?

TEST



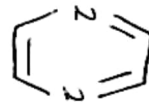
NO aromático

2



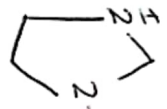
2,2,1 db, orden π soberaduna

3



aromático y π deficiente

4



NO aromático

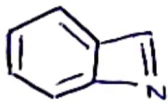
¿Cual es π excedente (π soberaduna)?

TEST

2

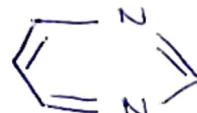


2



8e⁻ π antiaromático

3



π unia, Pirimidina db

4) Ninguna

2019 2 - aren berdina baina

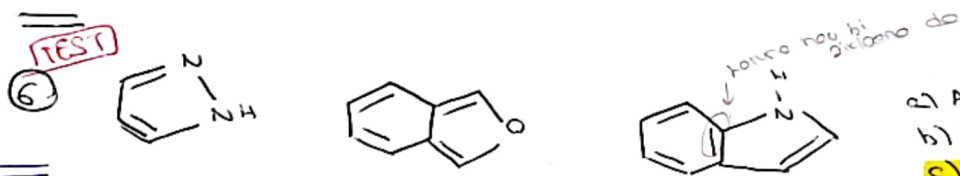
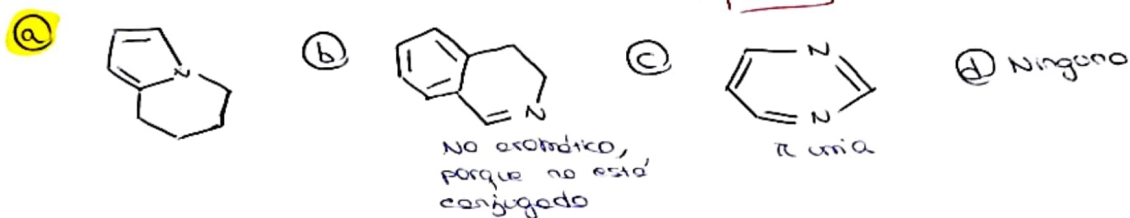
3



¿Cuál es π deficiente (π unia)? **TEST**

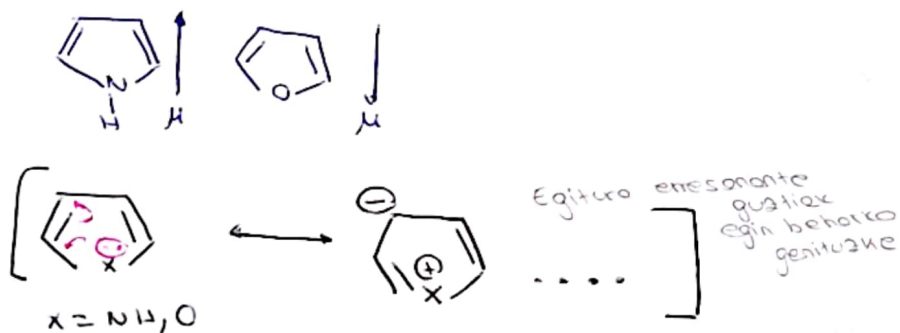


¿Cuál es π excedente (π sobradada)? **TEST**



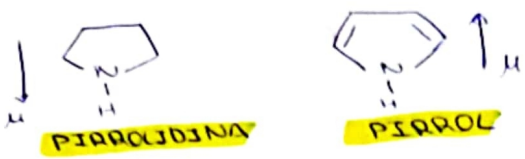
- a) Antiaromáticos
- b) No aromáticos
- c) Aromáticos π -excedentes**
- d) Aromáticos π -deficientes

comentar los siguientes resultados:



- Si tuvieramos en cuenta solamente el efecto inductivo, en los dos casos el μ (momento dipolar) se dirigiría hacia el heteroátomo, ya que tanto el Nitrogeno como el Oxigeno son más electronegativos que el carbono; y atraen hacia sí los electrones con $-I$.
- Si tuvieramos en cuenta solamente el efecto resonante, en los dos casos μ (momento dipolar) se dirigiría hacia los carbonos.
- En el pirrol es más importante el efecto resonante, pero en el furano es más importante el inductivo, porque en el resonante hay un oxígeno con carga positiva, y al ser este más electronegativo que el Nitrogeno, es más inestable.

El azaciclopentano (pirrolidina) y el pirrol tienen momentos dipolares (μ) en direcciones opuestas. Indicar el sentido de este vector en cada estructura.

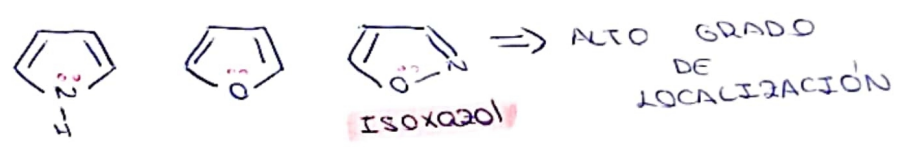
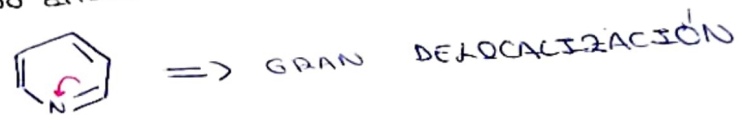


• En la pirrolidina μ se dirige hacia el heteroátomo ya que solo hay que tener en cuenta el efecto inductivo; en el pirrol en cambio, μ se dirige hacia los carbonos ya que hay que tener en cuenta también el efecto resonante y este es más importante que el inductivo.

A.6 Criterios de aromaticidad

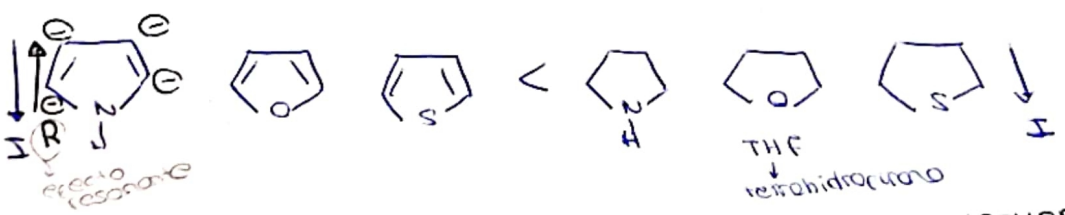
1. Longitudes de enlace:

- No alternancia en las longitudes de enlace:

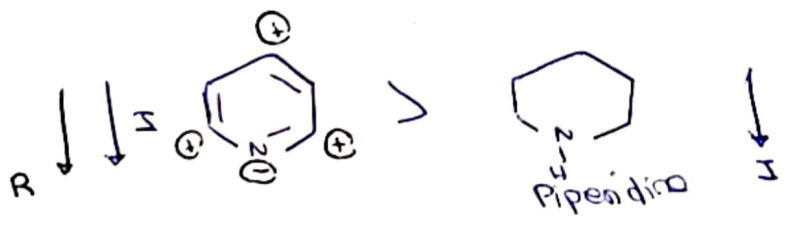


2. Momentos dipolares (μ):

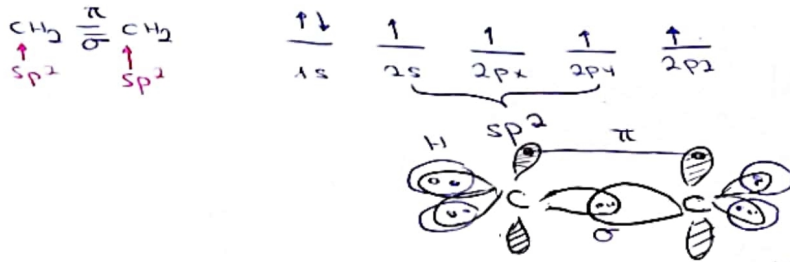
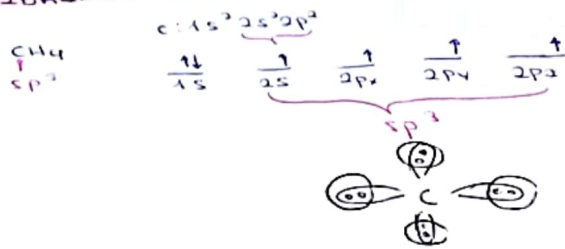
• El μ del pirrol, furano y tiofeno es menor que el de la pirrolidina, tetrahydrofurano, y tetrahydrotiofeno, ya que hay que tener en cuenta las formas canónicas (formas resonantes).



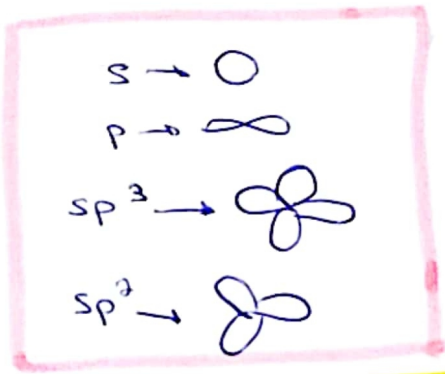
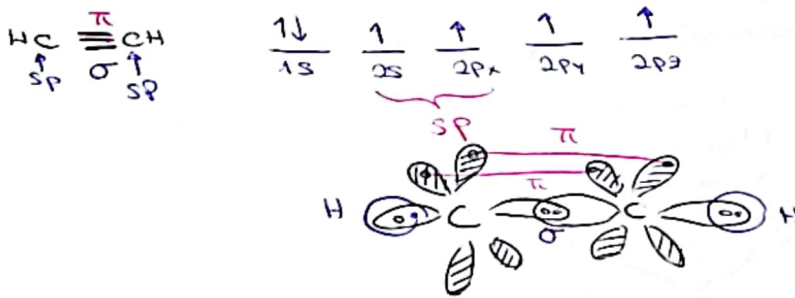
• El μ de la piridina es mayor que el de la piperidina ya que tanto el efecto inductivo como el resonante se suman.

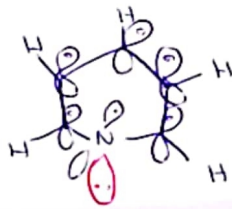
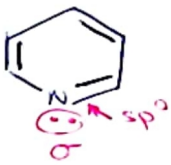
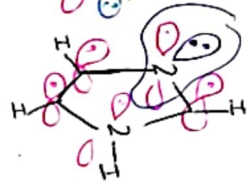
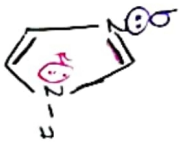
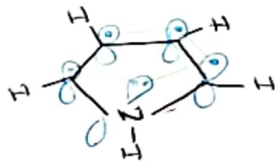
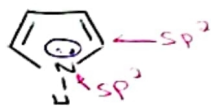


HIBRIDACIÓN:



Los enlaces π se forman por interacción de los electrones que están en el orbital p sin hibridar



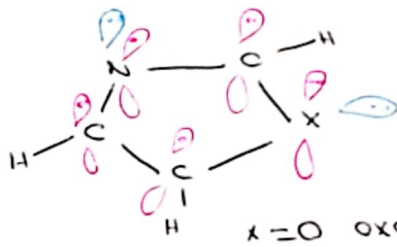
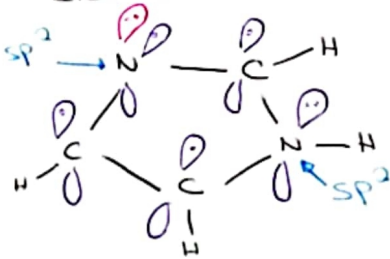


Primero mirar haber si va esta
puesta la sp^2 y si falta en
algun lado, se pone primero ese
y luego va el p
sin hibridar.

Testen bien ese
nombre cigato

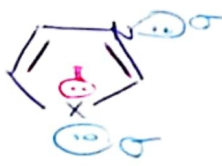
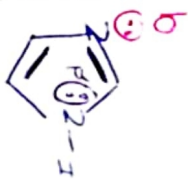
σ orbitales sp^2 -ten
lobos bien dira

Klasexo ② → Completa los orbitales que forman el sistema π ,
la hibridación de los heteroátomos y la posición de sus pares de
electrones libres.



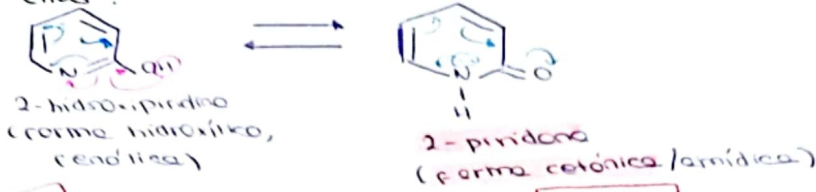
X=O 0x0201
X=S 110201

Imidazol

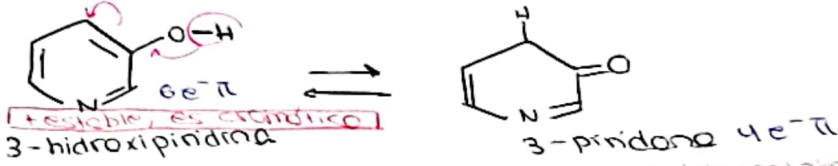
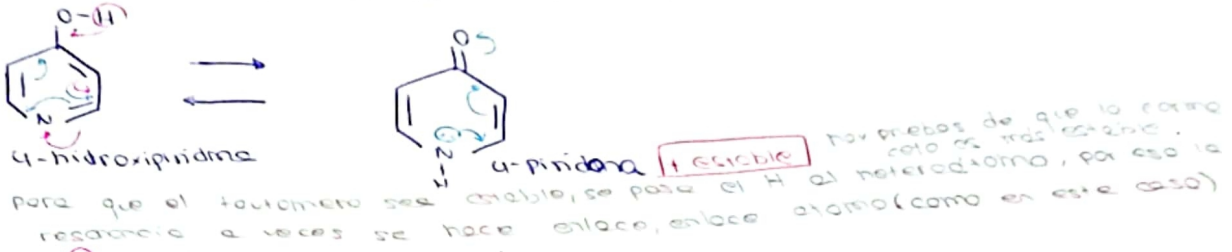


1.7 Tautomería

• "ellas":

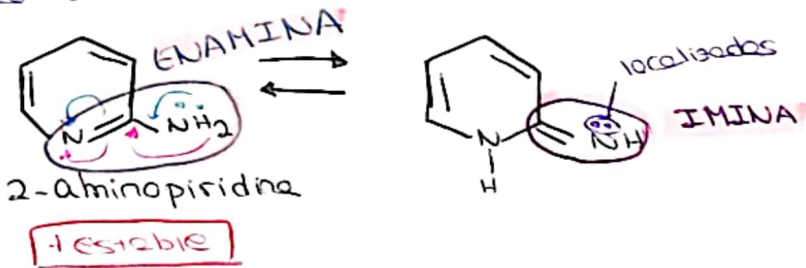


Estos dos compuestos son tautómeros



En este caso no podemos pasar el H al heteroátomo, por mucho que lo intentemos no lo vamos a conseguir.

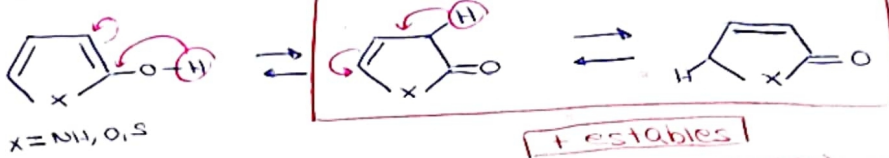
- En general la forma cetónica predomina cuando el OH está en posición 2 o 4 respecto al heteroátomo.
- Cuando el sustituyente es amina predomina la forma enamínica:



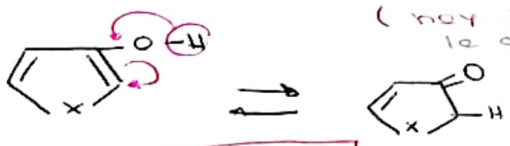
- Las iminas son más reactivas (más inestables) que las aminas (enaminas).

A.7 Tautomeria

"Ellos":



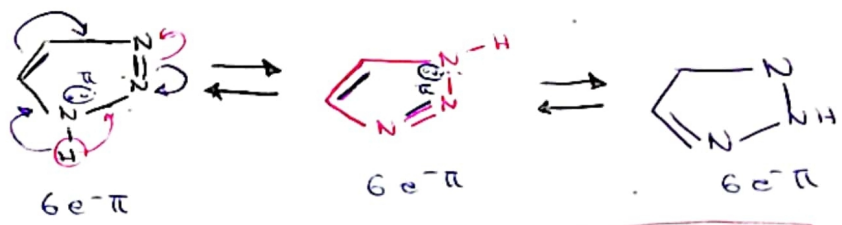
si pasamos el H a los carbonos ug a veces $4e^- \pi$, si lo pasamos al heteroátomo $6e^- \pi$



mezclas

(hay pruebas evidentes) es lógico, al final "predomina" la ceto

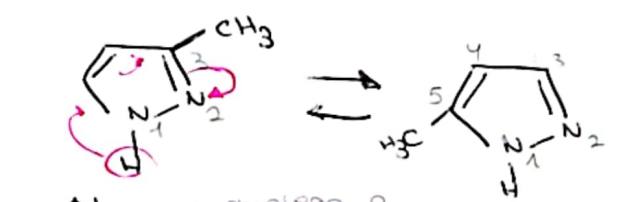
• cuando el sustituyente es un grupo amino predomina el tautómero aromático.



igual de estables todos

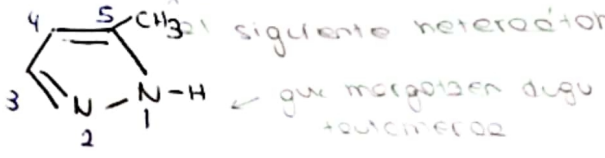
¿Que son entre si 3-metilpirazol y 5-metilpirazol?

TEST



TAUTÓMEROS

se empieza a desbarajustar desde el heteroátomo que tiene el H y se continúa hacia el siguiente heteroátomo.



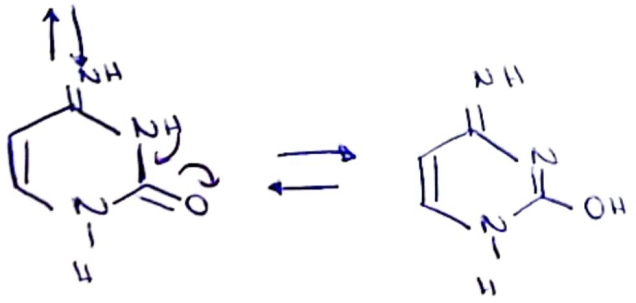
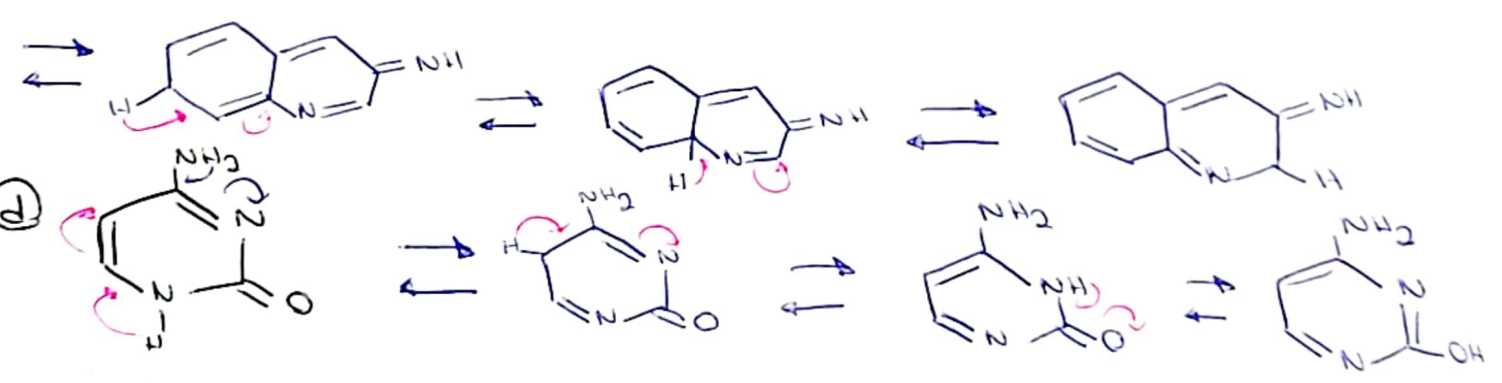
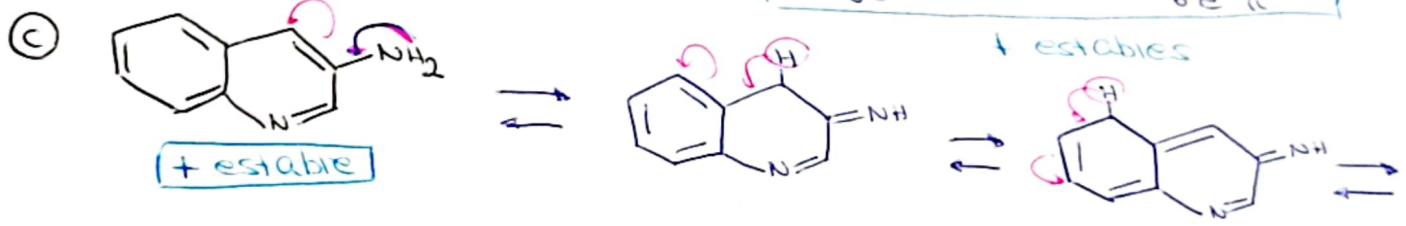
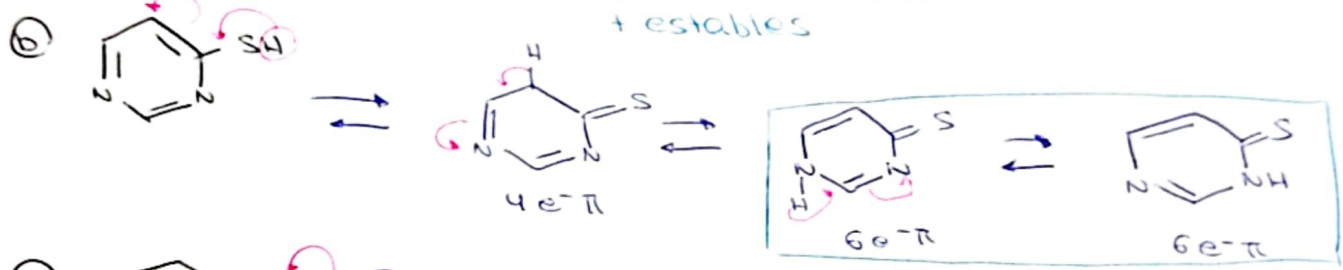
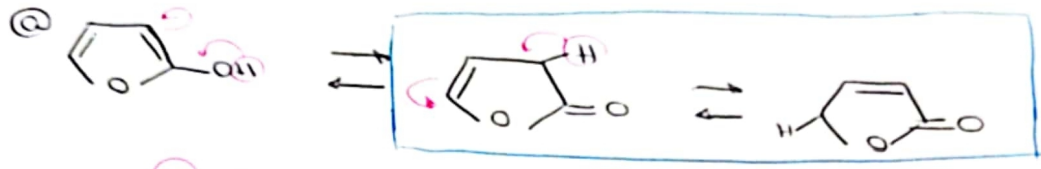
que maripalben digu tautómeros

El 4-metilimidazol y el 5-metilimidazol son:

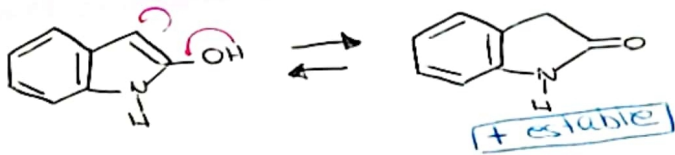
- a) Estereoisómeros
- b) Tautómeros
- c) Epímeros
- d) Enantiómeros



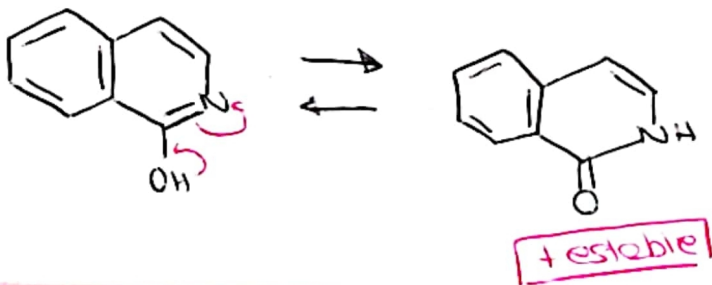
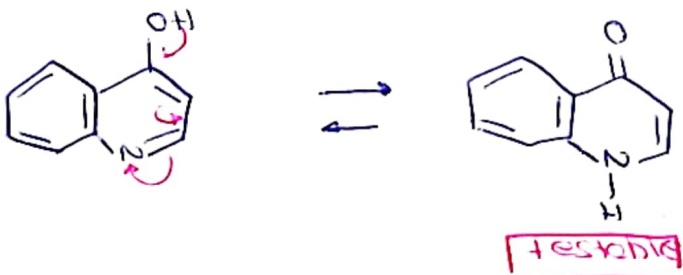
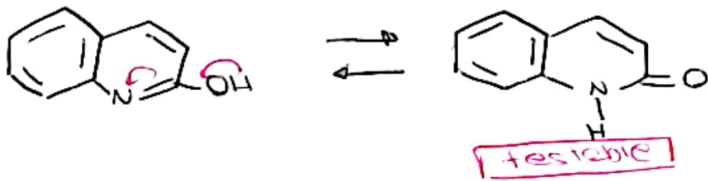
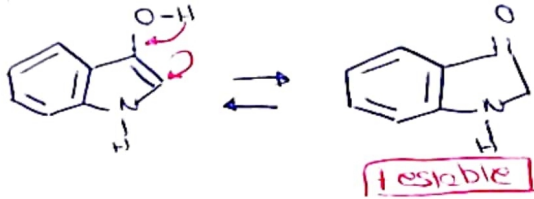
Clase 6 → Dibujar los tautómeros (existen más de dos en cada caso):
 En un examen pondríamos los tautómeros más estables, pero en el examen a poner todos. Recuerda, aunque es de estabilidad es importante para ser profesor



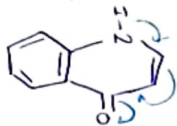
303 ←



Siempre predomina la ceto (en ellos y ellos) exceptuando en la 3-hidroxipiridina que predomina la hidroxilo. cuando es amina, predomina amina y no imino.



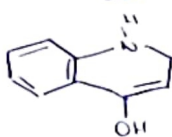
¿Este compuesto tiene la siguiente estructura tautomérica?



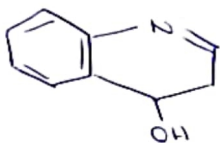
(A) Ninguna

TEST

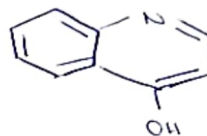
(a)



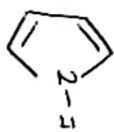
(b)



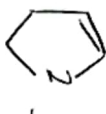
(c)



B) HETEROCÍCLOS NO AROMÁTICOS:



Aromático

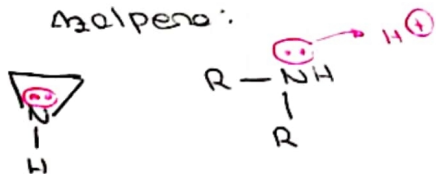


No aromático

B.1. Inversión tetraédrica del nitrógeno.

- Tensión en el ángulo de enlace o tensión de Bayer:
 - Energía necesaria para distorsionar un determinado ángulo de enlace.
- Los anillos de 3 tienen gran tensión de Bayer ya que los orbitales sp^3 tienen elevado carácter s.
- Consecuencias:
 - 1- Son muy reactivos. El anillo se rompe fácilmente.
 - 2- Las azetidinas son menos básicas que las aminas secundarias de cadena abierta. Ya que al aumentar el carácter s en el nitrógeno, este retiene los electrones con más fuerza; y los cede con mayor dificultad.

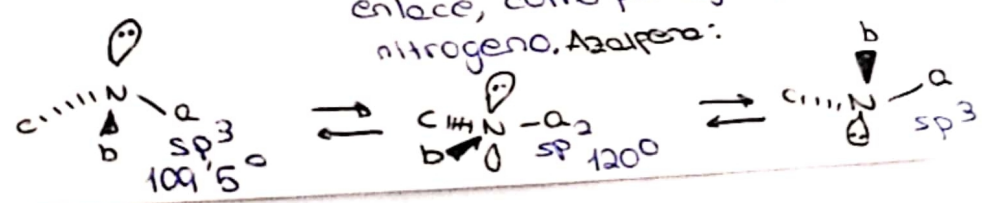
Azalpeno:



Azidina

↓ básicas ↑

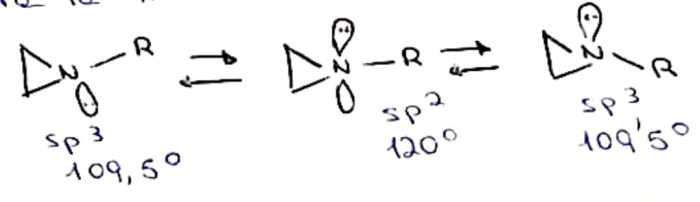
3 - Hay procesos de racemización que no ocurren con ruptura de enlace, como por ejemplo inversión piramidal o tetraédrica del nitrógeno. Azalpeno:



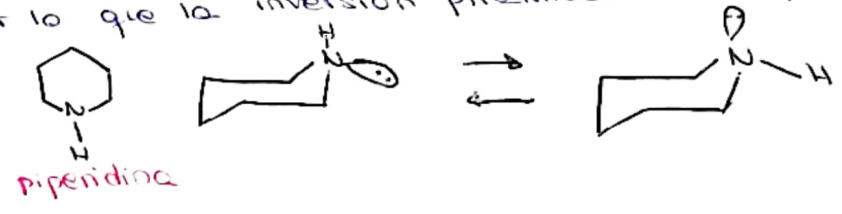
(B.1) Inversión tetraédrica del Nitrogeno.

• consecuencias:

- ③ Las aminas no son quirales, ya que están racemizando continuamente porque el estado de transición plano que se requiere para la inversión está poco tensionado.
- En las aziridinas la barrera de inversión tetraédrica del nitrogeno es muy alta, ya que aumenta la tensión angular en el estado de transición plano que se requiere para la inversión. A galpena:



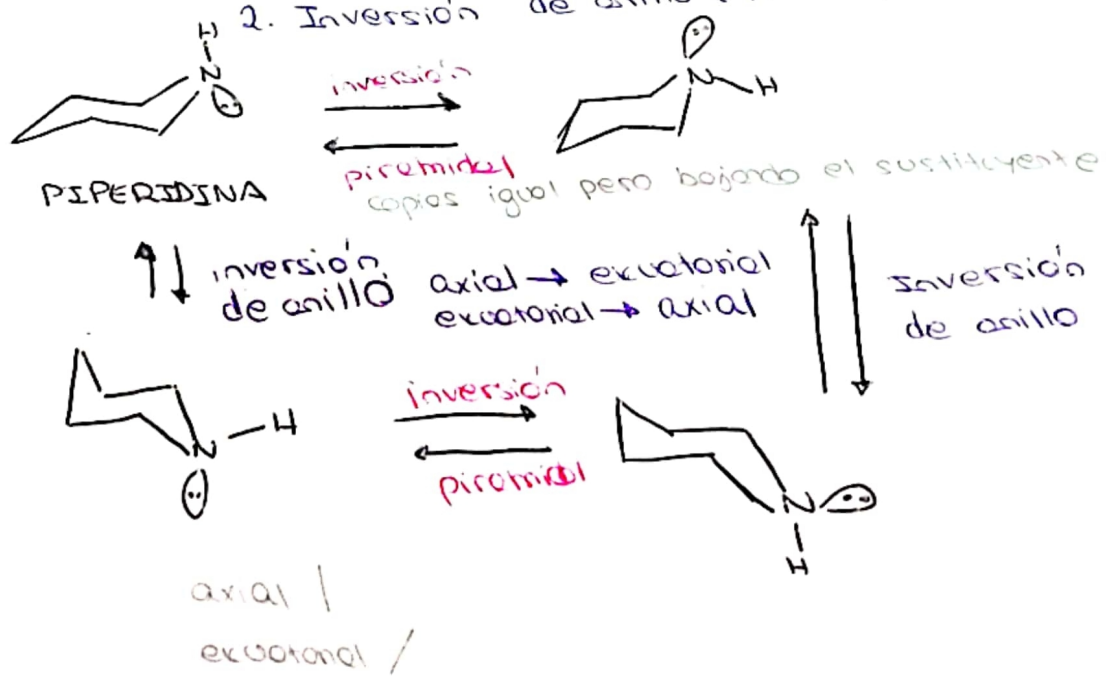
- En la piperidina la tensión de Bayer es muy pequeña, por lo que la inversión piramidal es muy rápida. A galpena:



(B.2) Conformaciones de la piperidina

• En la piperidina hay dos tipos de conformación:

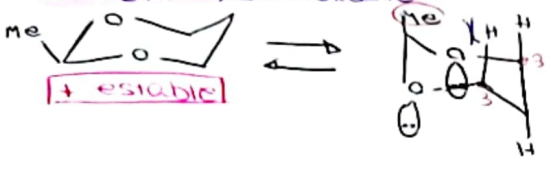
1. Inversión piramidal o tetraédrica
2. Inversión de anillo (torsión)



La inversión
tercerera sólo
para 2,4,6N

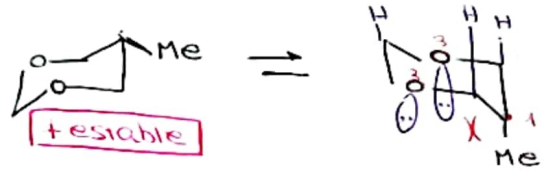
B.3 Conformaciones de los heterociclos de seis

- 2-metil-1,3-dioxano



Interacciones 1,3-diaxiales
Lo que desestabiliza es lo axial

- 5-metil-1,3-dioxano

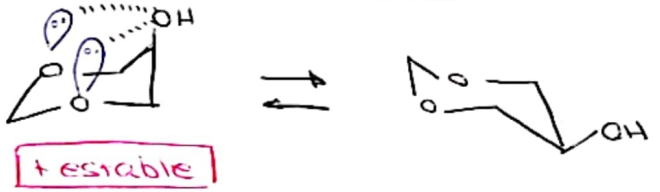


Para ahorrar tiempo, sólo se dibujan los pares electrónicos si van en axial, pero una vez puesto cual es el **estable**

en este caso la interacción es con los pares electrónicos

Interacciones del sustituyente con los pares electrónicos de los heteroátomos. Estas interacciones son menores que las 1,3-diaxiales.

- 5-hidroxi-1,3-dioxano

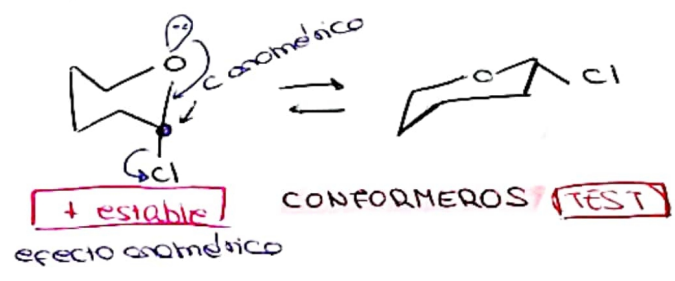


porque esta estabilizada por enlace de hidrogeno intramoleculax

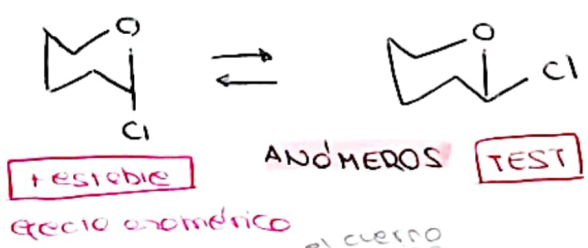
B.4.

Efecto Anomérico

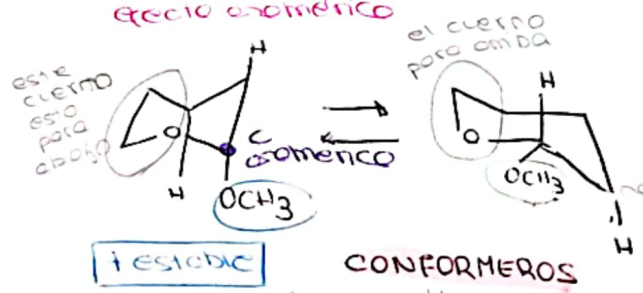
- Interacciones de orbitales a través de enlaces
- Cuando hay un sustituyente axial electronegativo en el carbono anomérico la interacción de este con los pares electrónicos del heteroátomo es estabilizante y el sustituyente ocupará preferentemente la posición axial. Azalperna:



Si invierto son conformeros
si no invierto son anómeros,
compuestos diómeros
(uno S y el otro R).

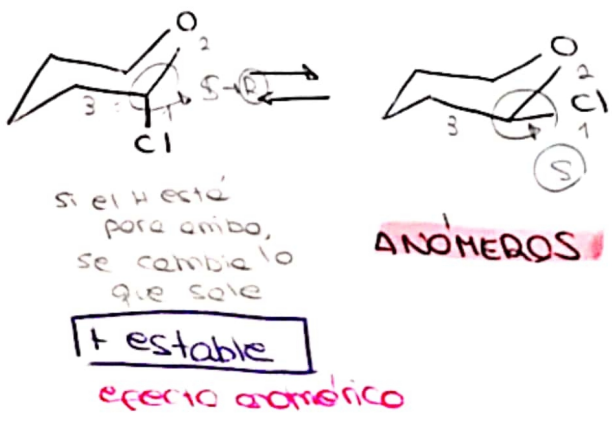


El C anomérico es el del al lado del oxígeno



notas etc oxígeno es equatorial do, beta puntaje así.

el mismo compuesto, si uno es R el otro también, y "se bajan los cuernos".

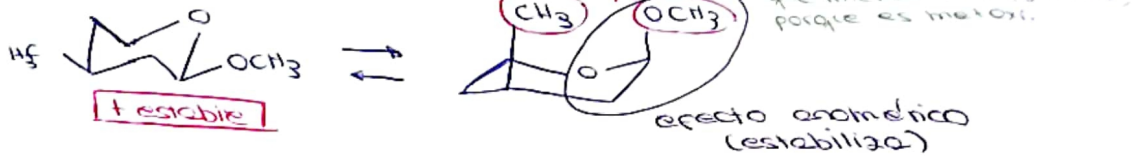


si el H está para arriba, se cambia lo que sale

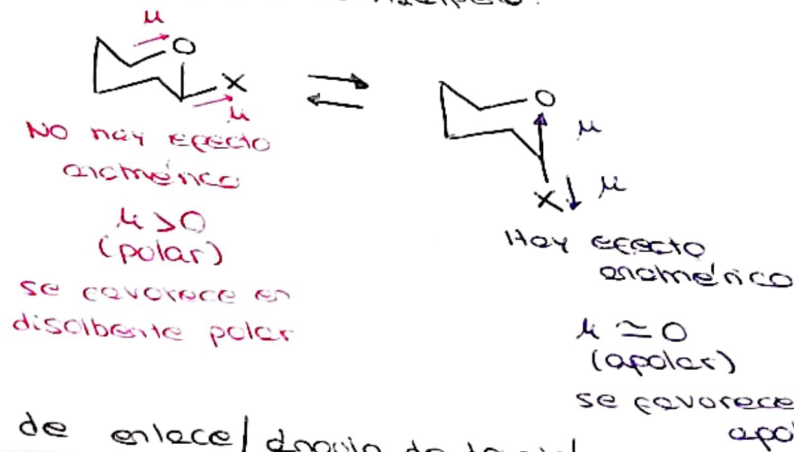
B.4. Efecto Anomérico

• El efecto anomérico se ve incluido por:

1. La presencia de otros sustituyentes en el anillo; hay que tener en cuenta la interacción estérica, siempre que esta sea importante. Azalpeno:



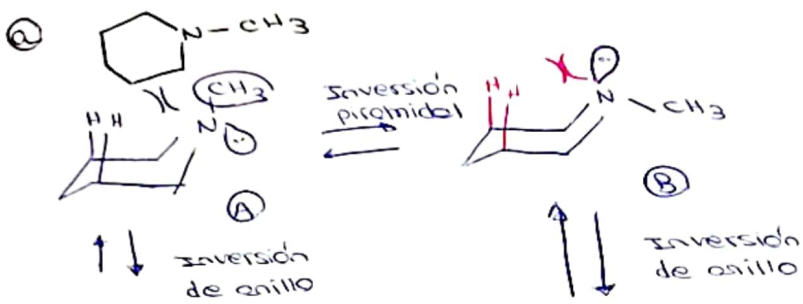
2. La naturaleza del disolvente: disolventes apolares favorecen el efecto anomérico. Azalpeno:



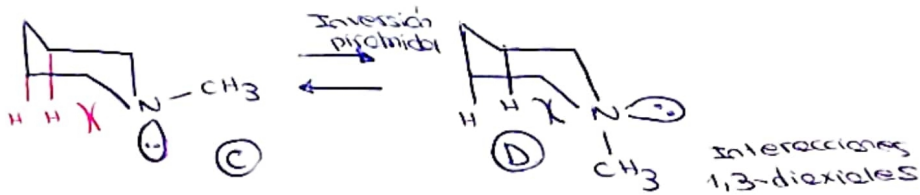
B.5. Torsión de enlace / ángulo de torsión

- Torsión de enlace \rightarrow rotación alrededor del eje imaginario que uniría los dos núcleos unidos por ese enlace.
- Ángulo de torsión \rightarrow ángulo correspondiente al giro producido cuando el enlace va rotando desde la posición en que los sustituyentes de los dos núcleos de ese enlace están eclipsados hasta otra nueva posición.

(F) ⑥ *klasekca* → predecir la conformación más estable (en un disolvente no polar):

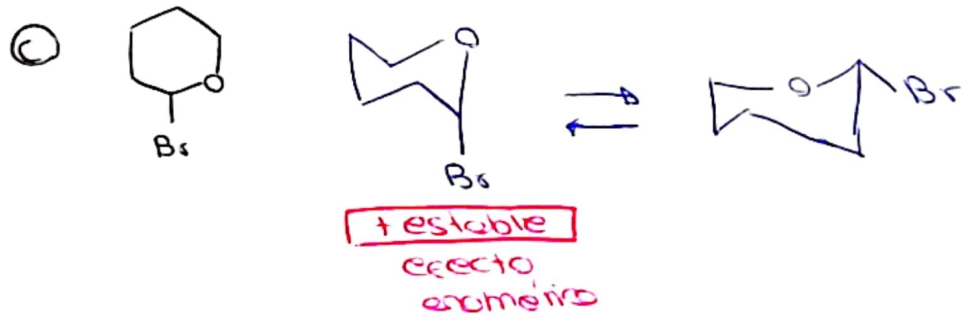
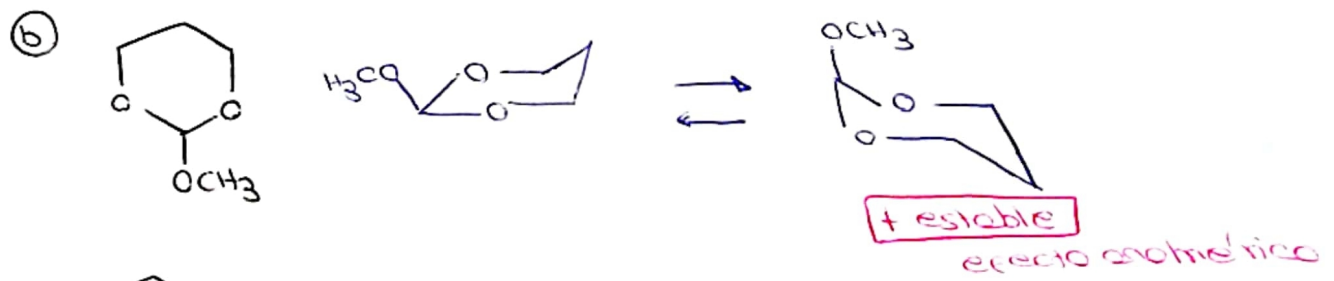


Inversión piramidal no se bajan cuernos, solo axial → equatorial

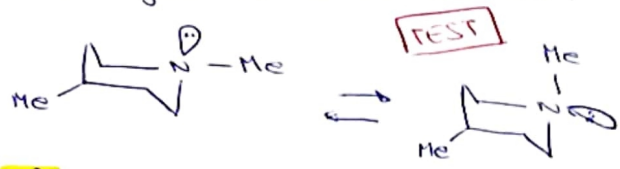


orden de estabilidad decreciente:
 $B = C > A = D$

La B y la C son más estables que A y D ya que las interacciones entre el par electrónico del nitrógeno y los hidrogenos 1,3 diaxiales desestabilizan menos que las interacciones entre el metilo y los hidrogenos 1,3-diaxiales.



Las siguientes estructuras son:



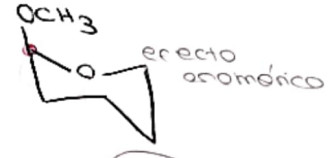
- a) Dos tautómeros
- b) Dos conformaciones debidas a la inversión de anillo

- c)** Dos conformaciones debidas a la inversión tetraédrica del nitrógeno
- d) Dos anómeros

Indicar la estructura más estable:



b)



d)



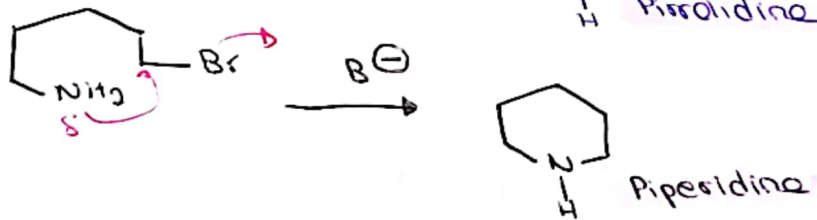
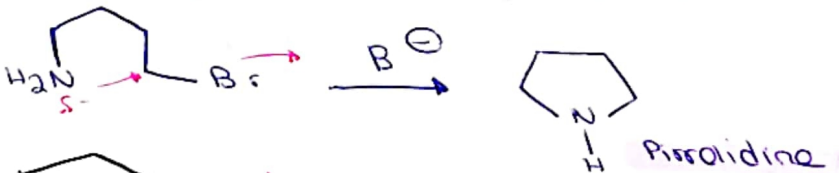
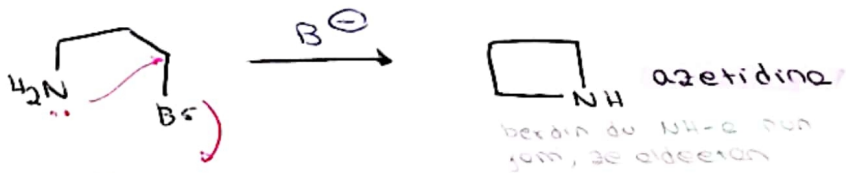
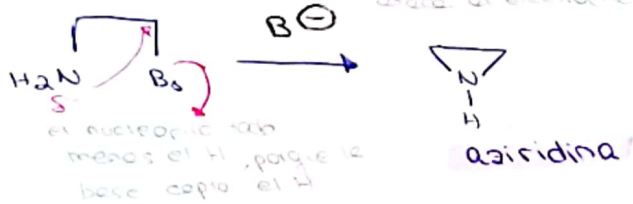
7. GAIA : SINTESIS DE HETEROCICLOS

1. REACCIONES DE CICLACIÓN INTRAMOLECULAR

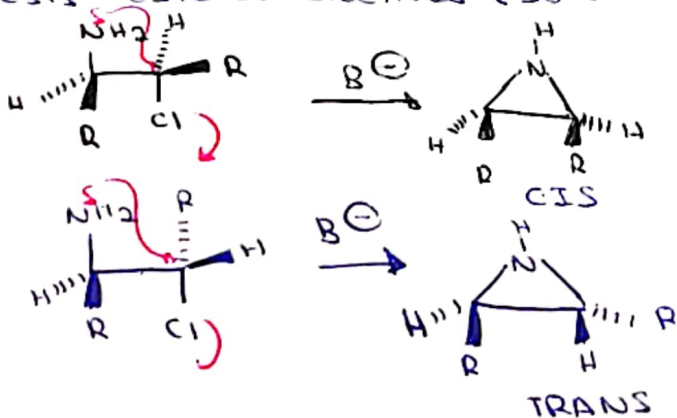
• En el proceso de formación del anillo se forma un enlace nuevo

1.1. Ciclaciones Nucleófilo-Electrófilo

A) SN intramolecular



• El nucleófilo y el grupo saliente tienen que estar en ANTI. Son síntesis estereoselectivas (sólo se forma un estereoisómero). Atención!

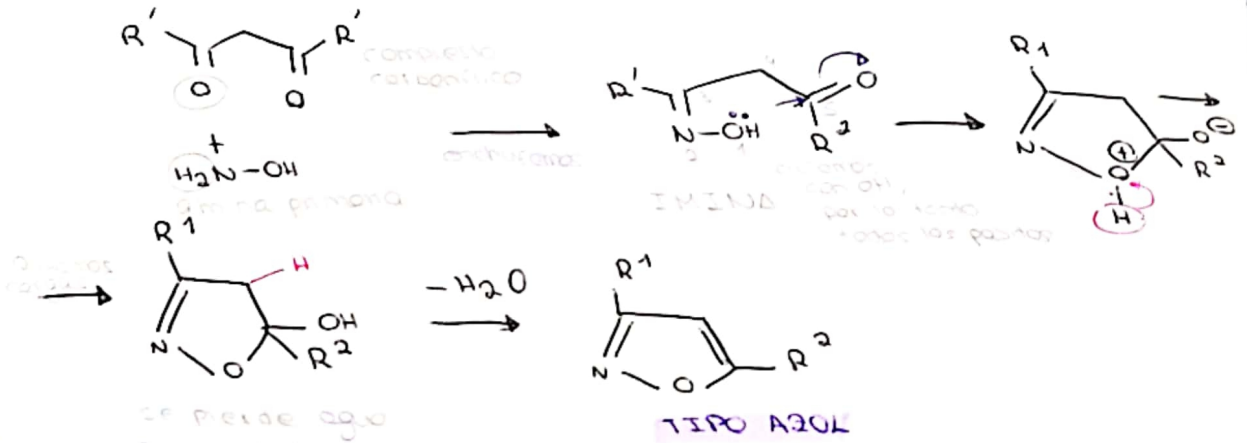
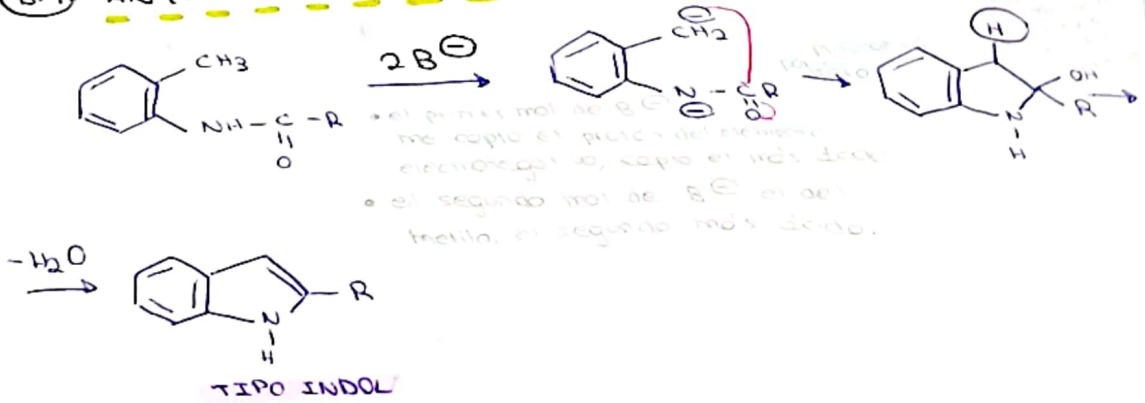


(1800)
 para saber si es CIS o TRANS
 fijarnos en la R.
 CIS → alde betadina
 TRANS → controla alde

1.1 Ciclosiones Nucleófilo-Electrófilo

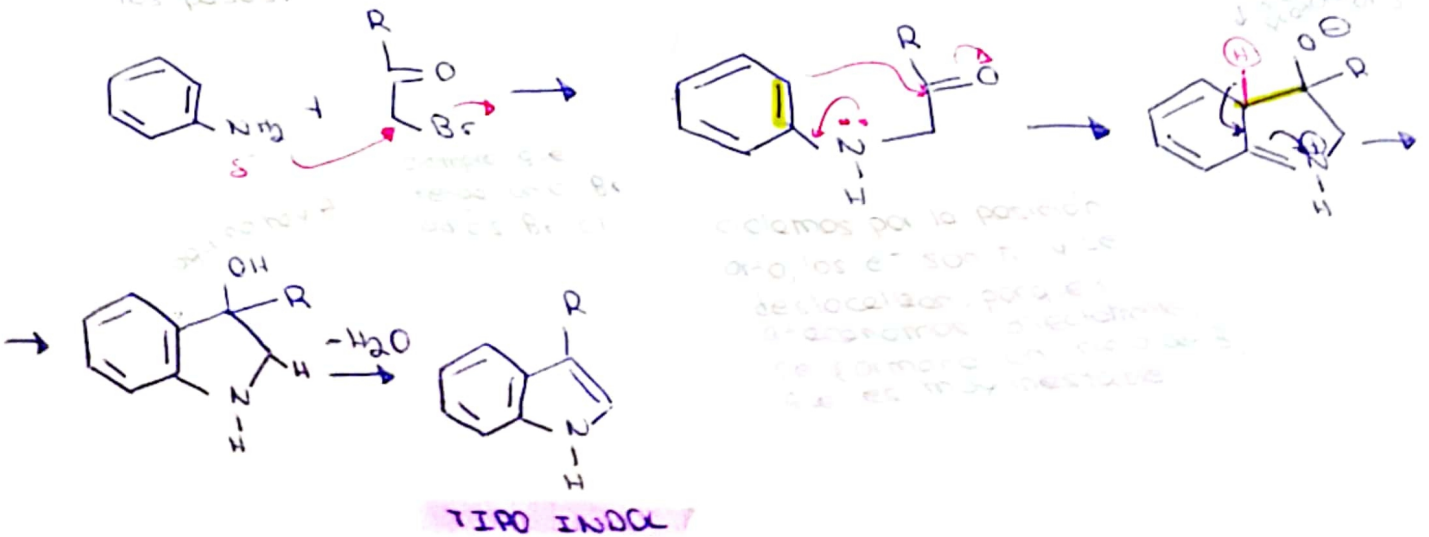
B Adiciones nucleofílicas intramoleculares

B.1 AN (adiciones nucleofílicas) a C=O

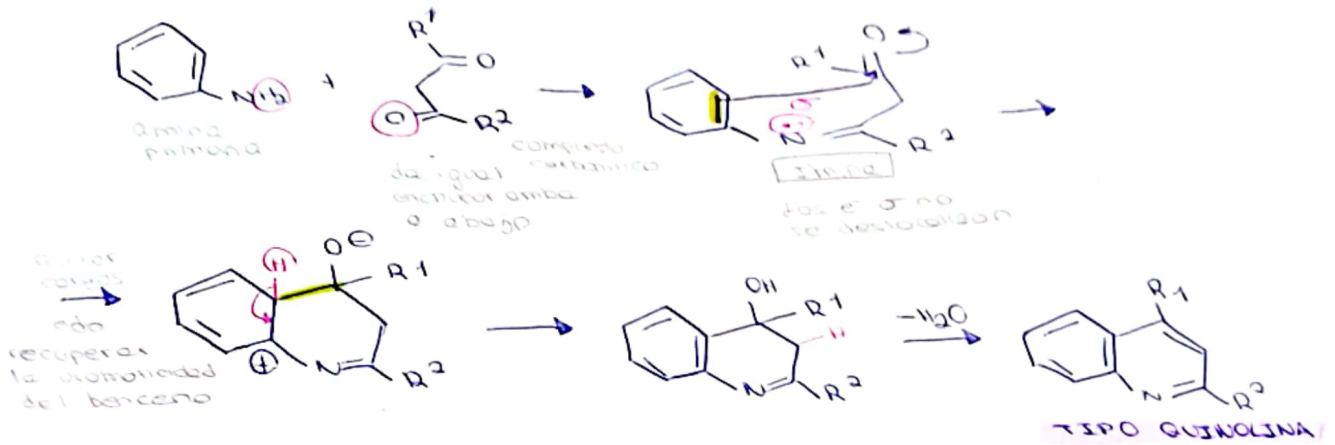


si se a otro rene las electros, el otro se queda vacío se queda

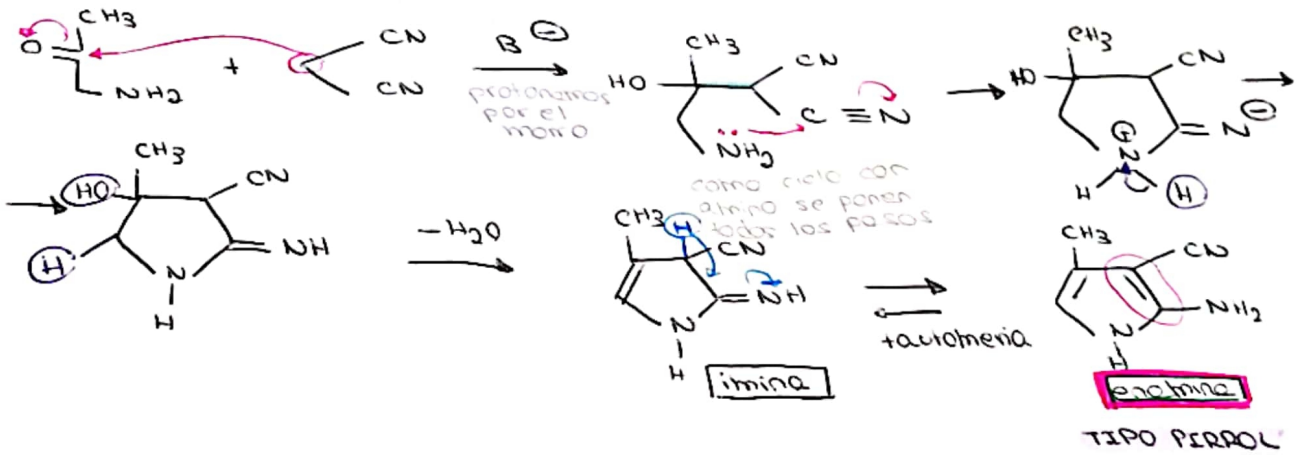
• Cuando ciclamos con OH o con amino hay que tener todos los pasos.



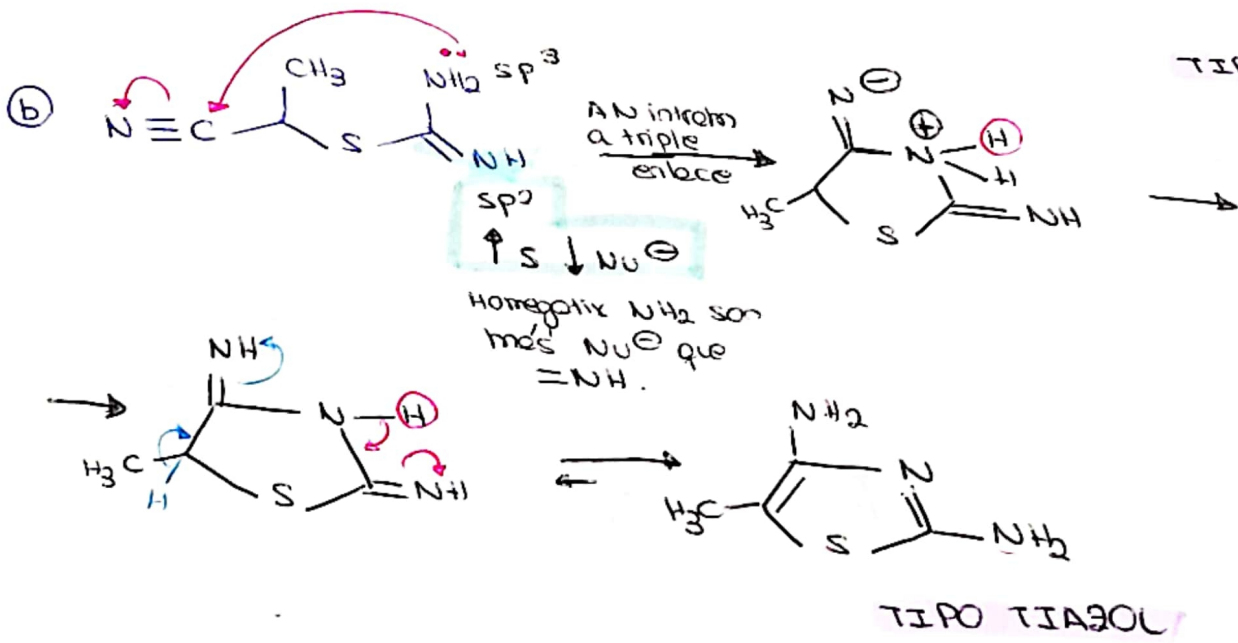
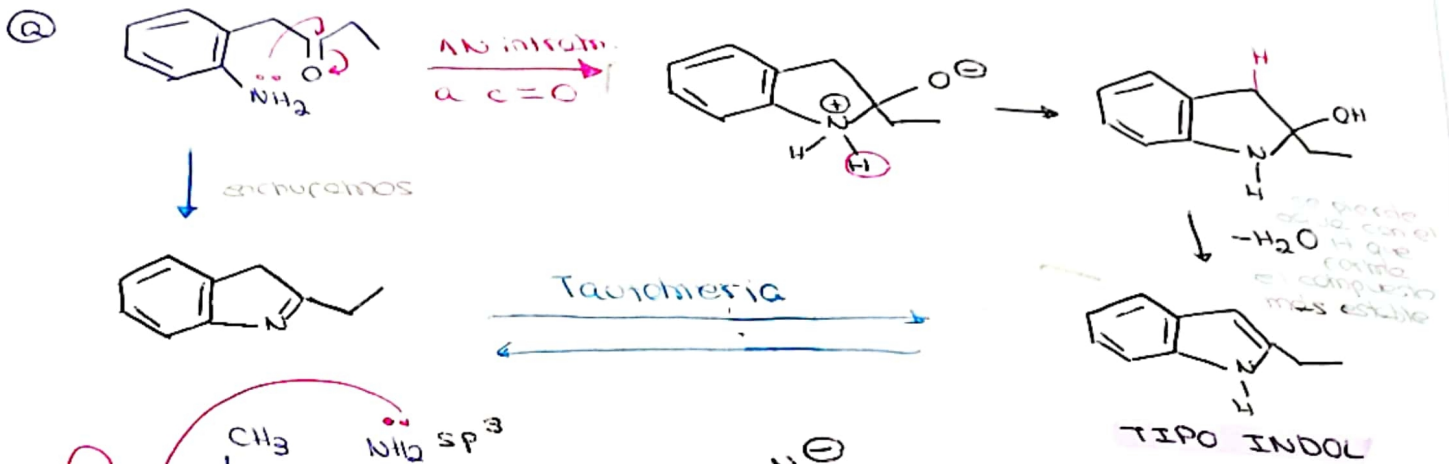
B.1. AN a C=O



B.2. AN intramolecular a triples enlaces

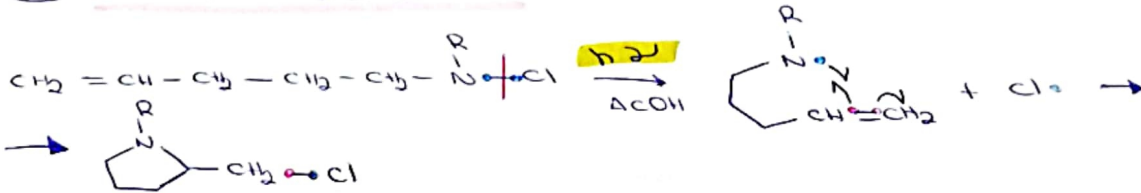


Clasero 9 → Representar la reacción de ciclación y el tipo de heterociclo formado



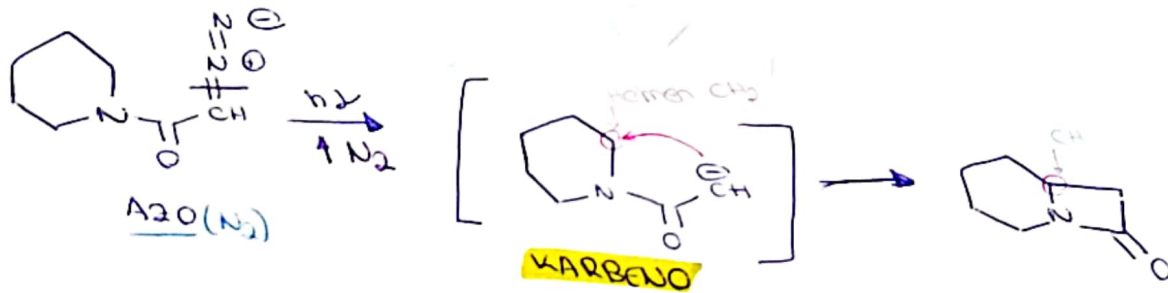
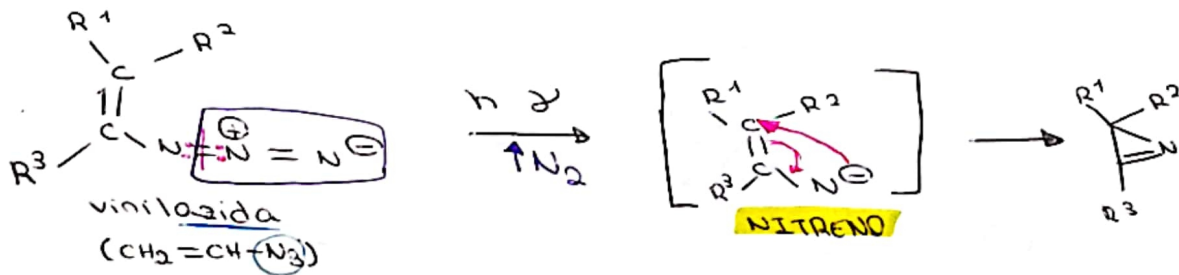
1. REACCIONES DE CICLACIÓN INTRAMOLECULAR

1.2. Ciclaciones radicalarias

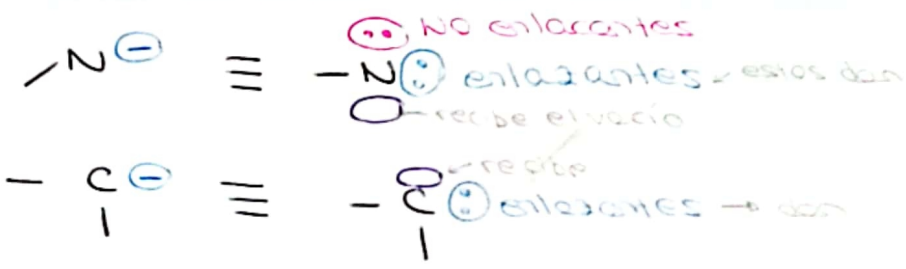


1.3. Ciclaciones vía carbeno y vía nitreno

- Altamente reactivos {
- Nitrenos** → compuestos que tienen nitrógeno monovalente $-\text{N}\cdot$
 - Carbenos** → compuestos que tienen carbono divalente $-\text{C}\cdot$



Nitreno ⇒ AZIDA TEST
 Carbeno ⇒ AZO



1. REACCIONES DE CICLACIÓN INTRAMOLECULAR

1.4. Ciclaciones electrocíclicas

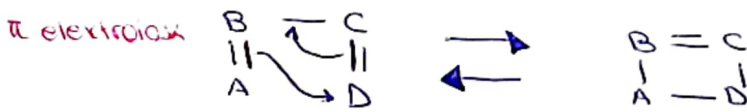
- El reactivo es un sistema de electrones π totalmente conjugado.
- Las reacciones tienen lugar mediante la aportación de energía en forma de calor o luz (térmicas o fotoquímicas).
- Tipos:

① Especies 1,3-dipolares con $4e^- \pi$

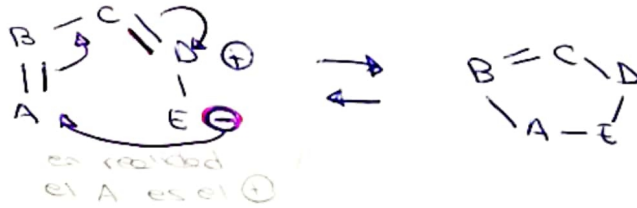


do, si carga dir, por positivo en bestes negativas

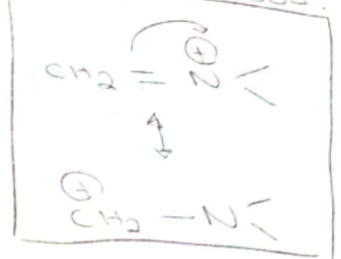
② Heterodienos con $4e^- \pi$



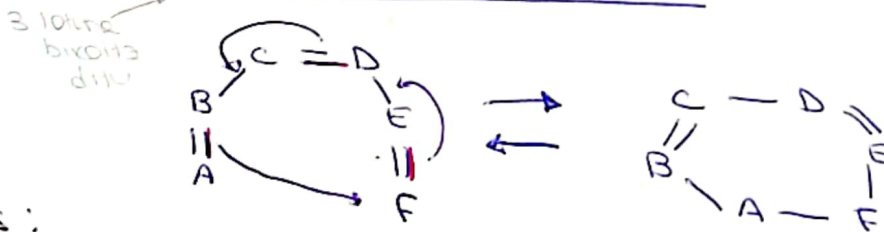
③ Especies 1,5-dipolares con $6e^- \pi$



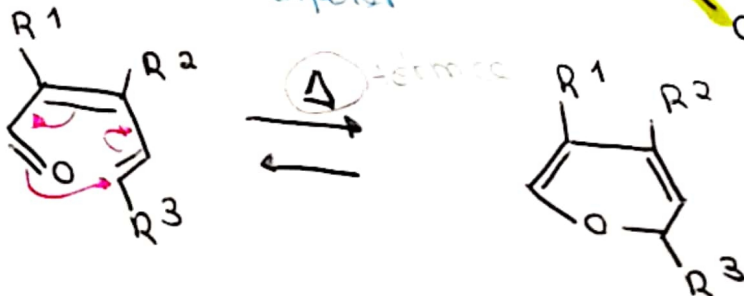
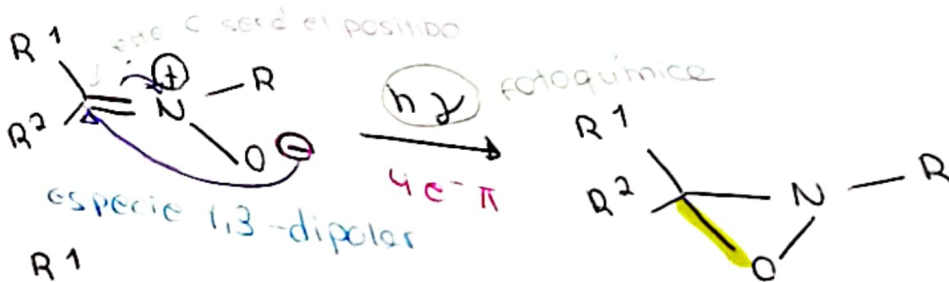
ultraero sein den positivos:



④ Heterotrienos con $6e^- \pi$



Ejemplos:



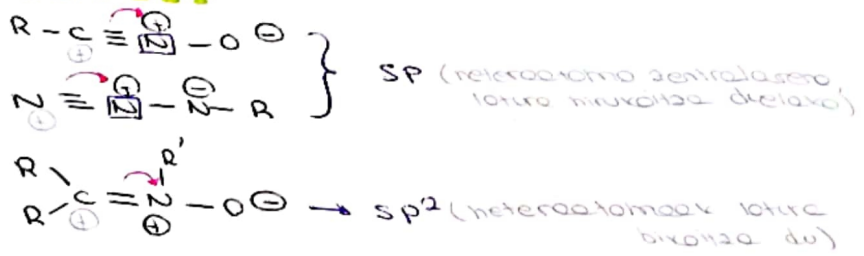
2. REACCIONES DE CICLOADICIÓN

• Al crear el anillo se forman dos enlaces nuevos.

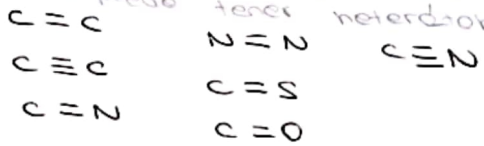
2.1. Cicloaddiciones 1,3-dipolares → siempre se forman anillos de 5.

• Reactivos:

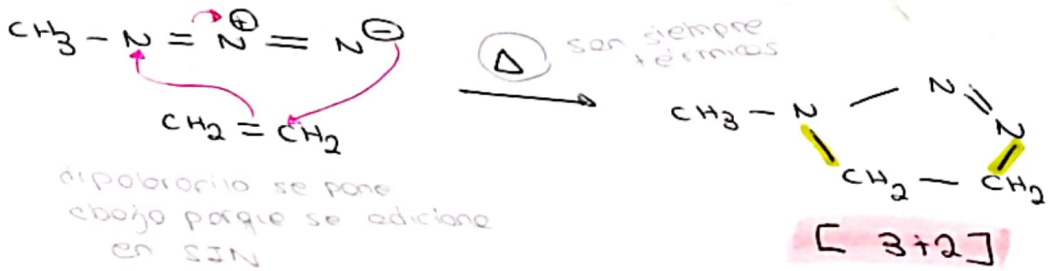
• Dipolo (1,3-dipolo):



• Dipolarociclo (dipolarociclo): tiene doble o triple enlace, puede tener heteroátomo o no.



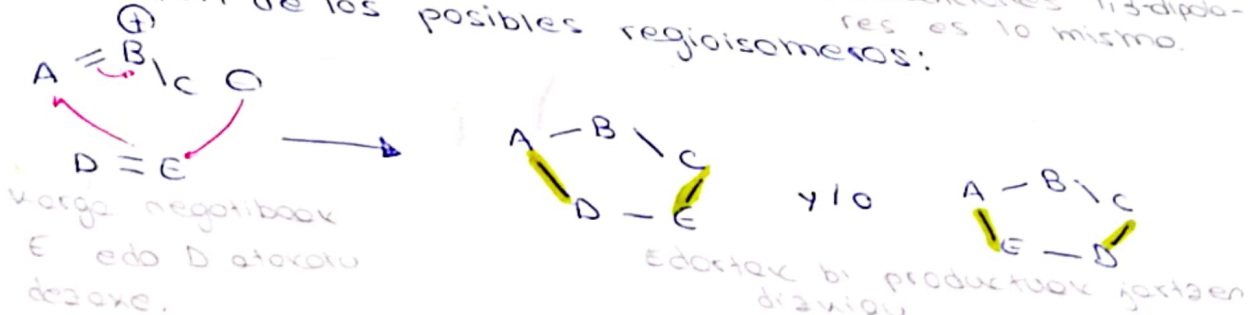
• Ejemplos:



dipolarociclo se pone abajo porque se adiciona en SIN

Decir [3+2] o cicloaddiciones 1,3-dipolares es lo mismo.

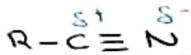
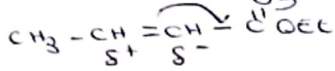
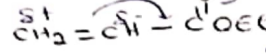
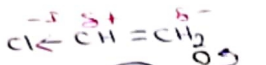
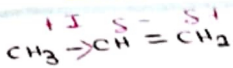
• Formación de los posibles regioisómeros:



Lo más normal es pensar que el átomo más electronegativo (el N^-) del dipolarociclo cicle el $+$ del dipolo.

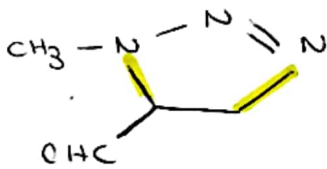
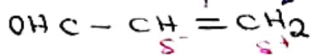
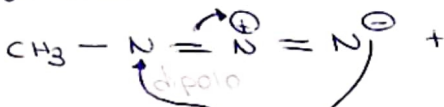
2. REACCIONES DE CICLOADICION

2.1. Cicloadiciones 1,3-dipolares

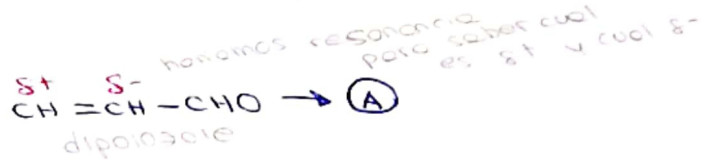


Hay que tener mucho cuidado para saber cual es el átomo más electronegativo del dipolo, pero si el doble o triple enlace es entre Carbono - Carbono. Si hay un heteroátomo, será el O el más electronegativo.

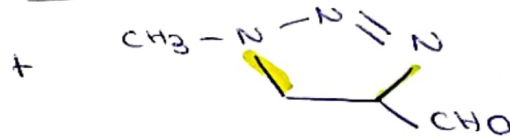
• Ejemplos:



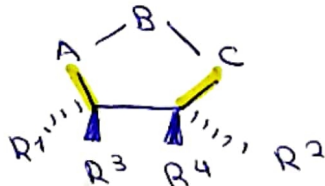
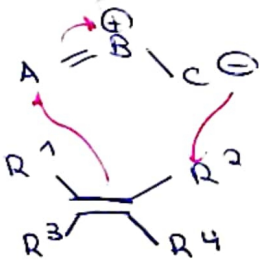
Mayoritario



el movimiento se suele hacer solo con el que se forma el mayoritario



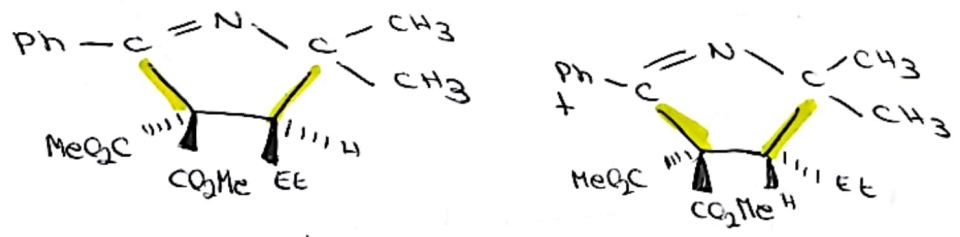
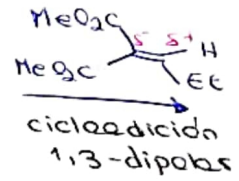
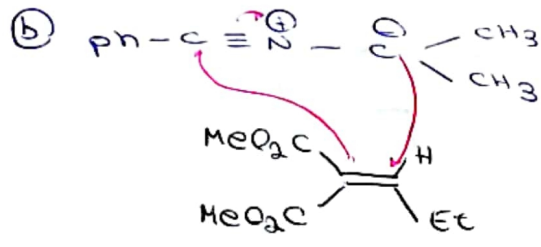
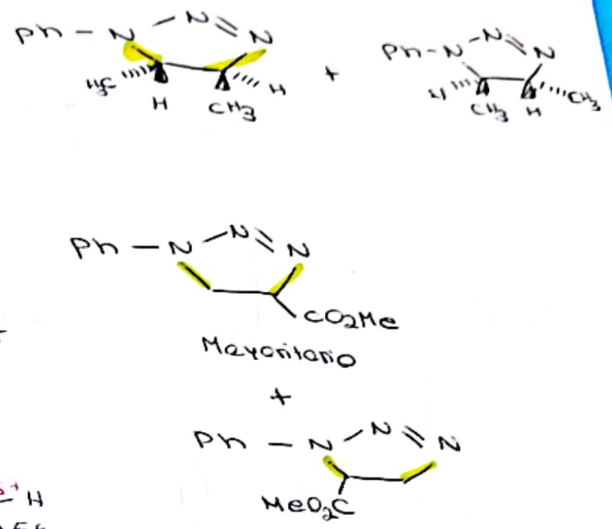
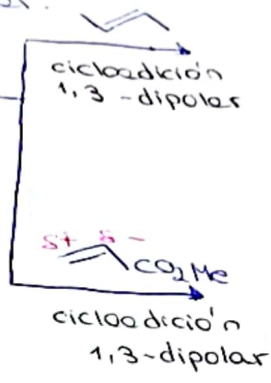
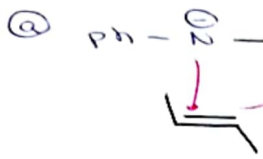
• Formación de los posibles estereoisómeros:



el R^1 y R^2 no es el mismo lado, y el R^3 y R^4 también

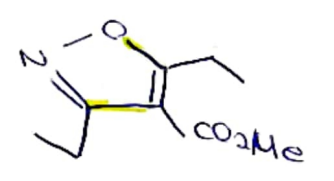
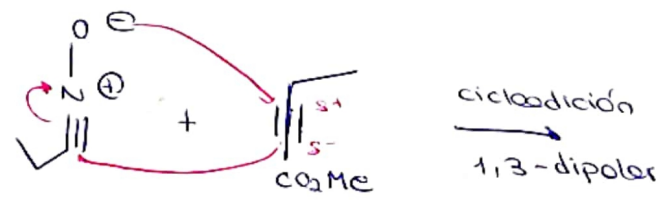
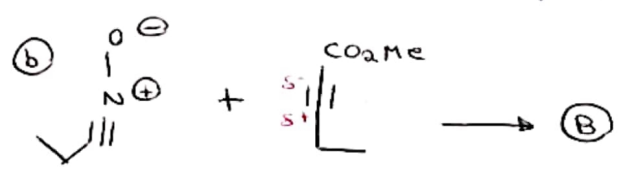
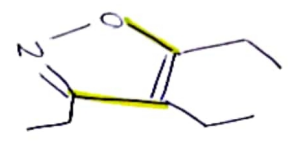
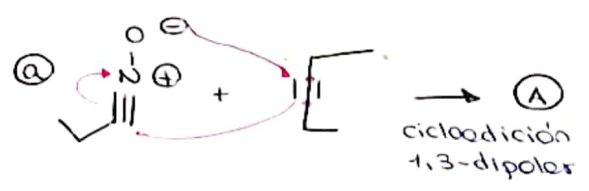
• El dipolofilo se adiciona en SIN por lo tanto, se conserva su estereogénesis.

Klasexo 10 → Completar:

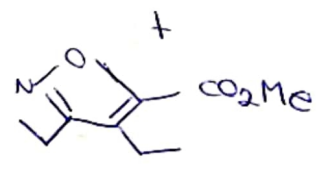


Mayoritarios no se ponen los minoritarios

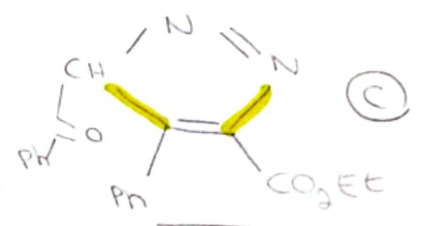
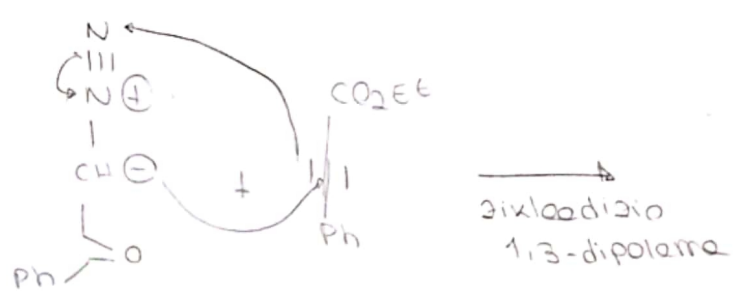
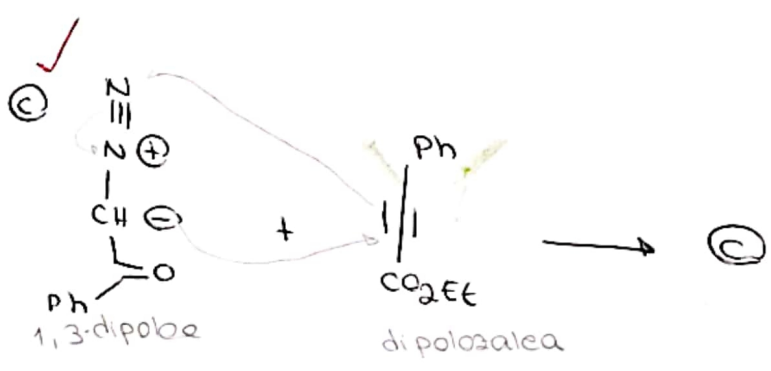
Completar: EJERCICIO



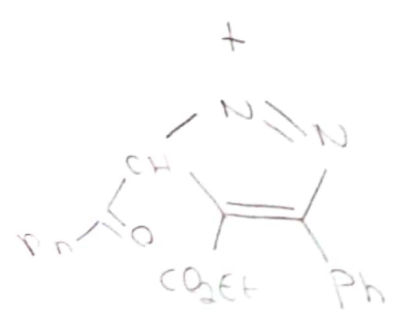
mayoritario



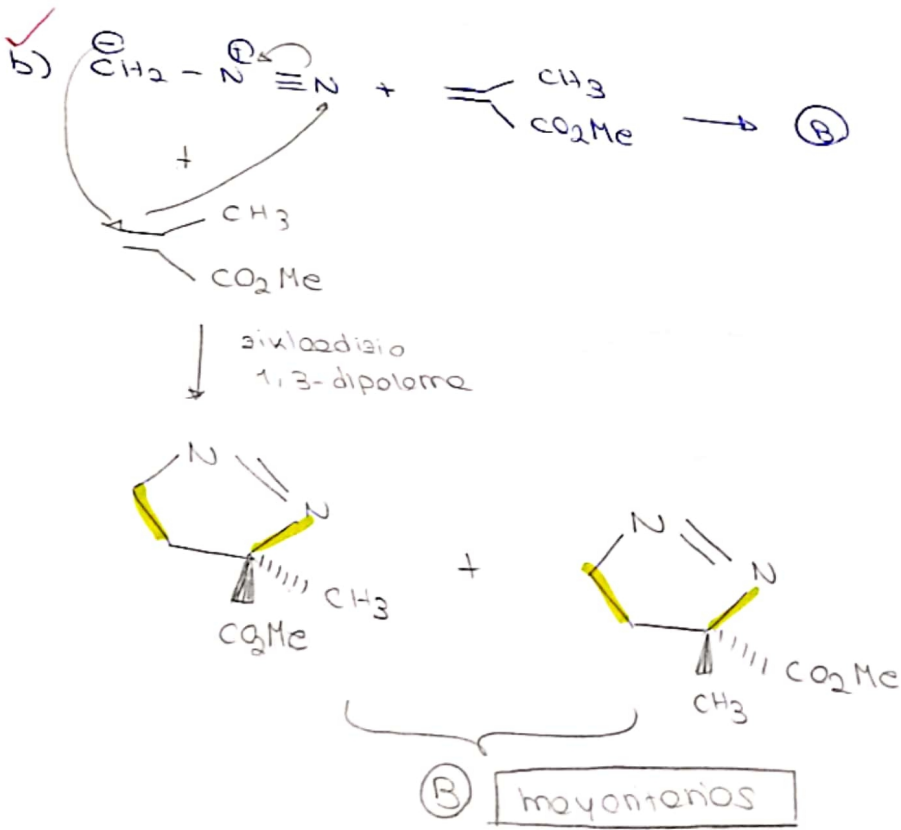
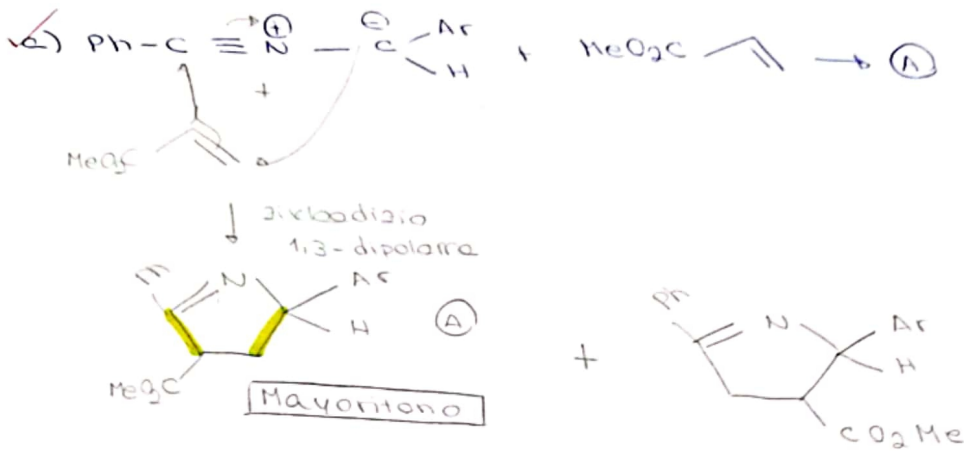
para hacer el minoritario que está arriba se pone abajo y lo de abajo arriba



Mayoritario

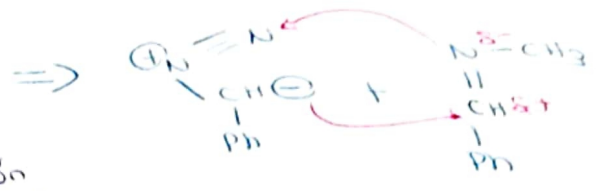
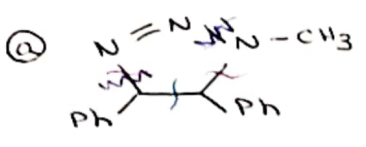


Completar: Ar significa arómatido



2 Completar:

Sintetizar:

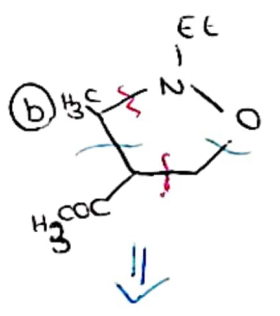
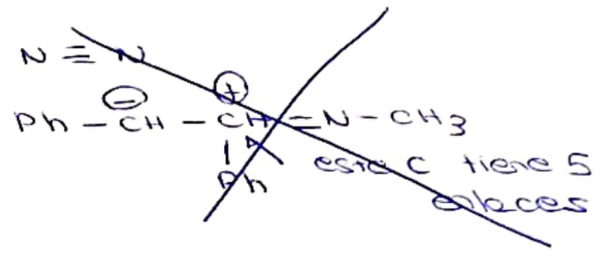


normalmente
hace
nucleo
energía
no es lo
operación
positivo

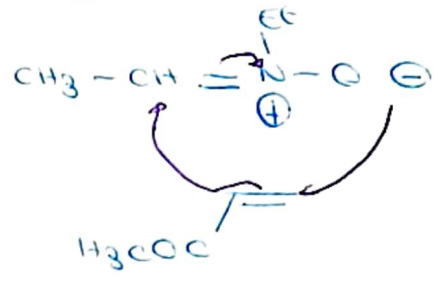
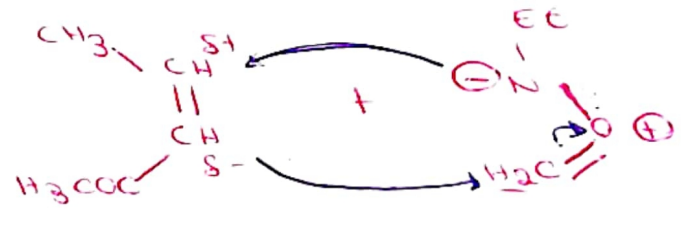
cicloaddición
1,3-dipolos

CN=[N+]([O-])C1=CC=C(C=C1)C=C(C1=CC=C(C=C1))C1=CC=C(C=C1)

pongo los atomos tal y como estan y le pongo
⊖ al del centro (de los 2 que forman el
anillo). Al de la izquierda enlace y
al de la derecha ⊕ le haré esto.
copiamos el dienofilo con doble
enlace



\Rightarrow

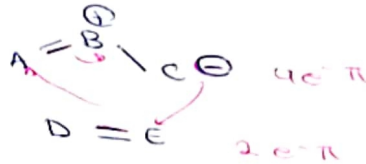


2. REACCIONES DE CICLOADICIÓN

2.1. Cicloadiciones 1,3-dipolares

• Reactividad:

• Proceso concertado (no se forman intermedios), en el que el sistema de cuatro electrones π del dipolo interactúan con el sistema de 2 electrones π del dipolozate. Así pues:



- La polaridad del disolvente influye muy poco en la velocidad de reacción.
- La naturaleza del dipolo y del dipolozate tienen gran influencia en la velocidad de reacción.

En las cicloadiciones 1,3-dipolares: **TEST**

(a) La naturaleza del disolvente influye muy poco en la velocidad de reacción.

(b) La naturaleza del disolvente influye mucho en la velocidad de reacción.

(c) La naturaleza de los reactivos influyen mucho en la velocidad.

(d) A y C son ciertas.

En las cicloadiciones 1,3-dipolares no se forman intermedios la naturaleza del dipolo influye mucho en la velocidad. **TEST**

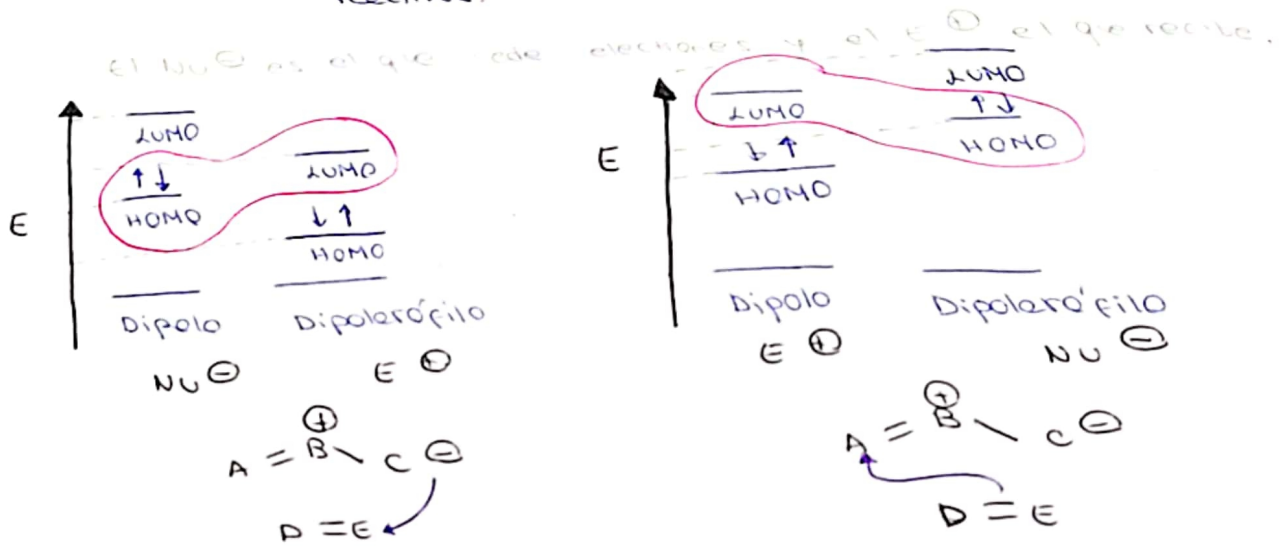
2. REACCIONES DE CICLOADICIÓN

2.1. Cicloadiciones 1,3-Dipolares

• Reactividad:

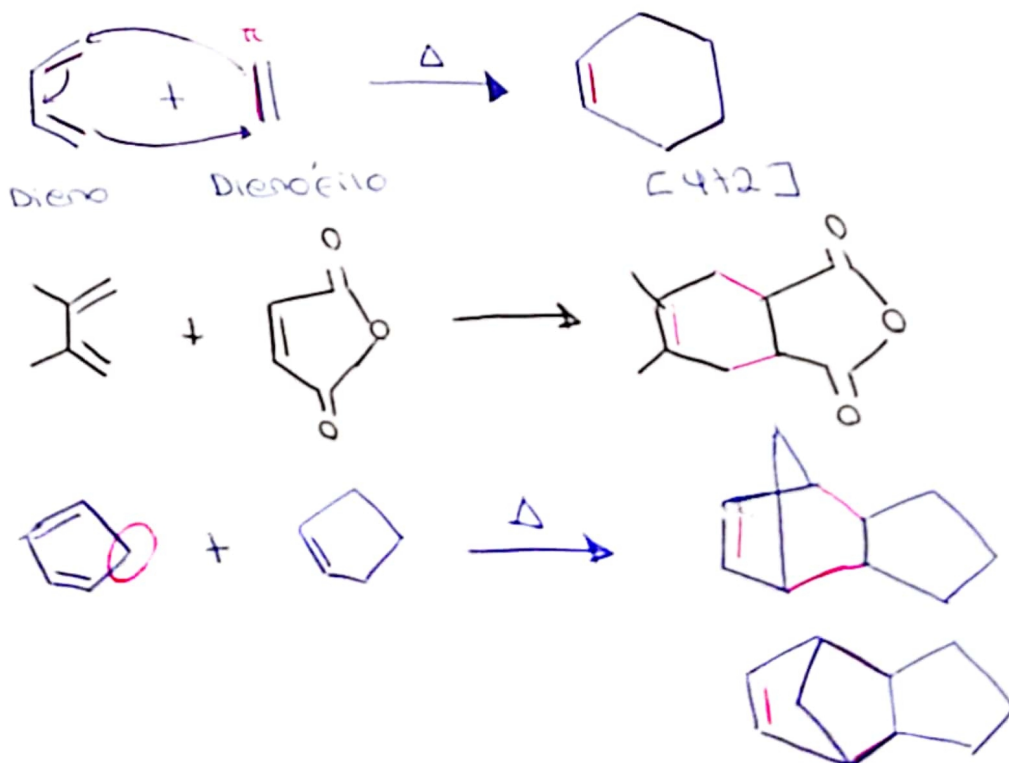
• Teoría de los orbitales frontera (TOF):

- Esta teoría propone que se favorece la reacción si existe una interacción favorable entre el orbital π ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital π vacío de menor energía (LUMO) de los dos reactivos.

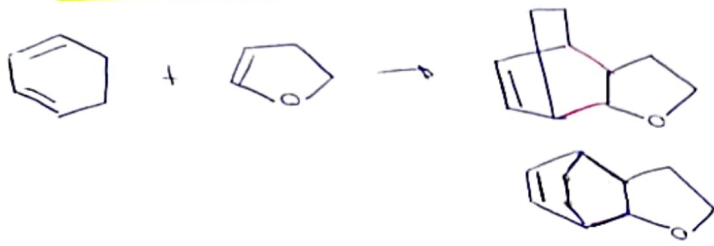


2.2. Reacción HeteroDiels-Alder. Cicloadiciones [4+2]

• Proceso concertado

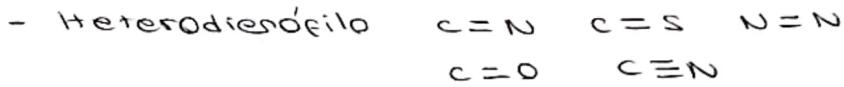
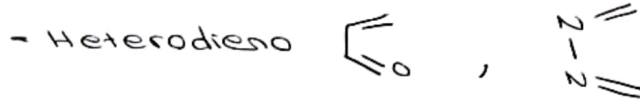


2.2. Reacción HeteroDiels-Alder. Cicloadiciones [4+2]



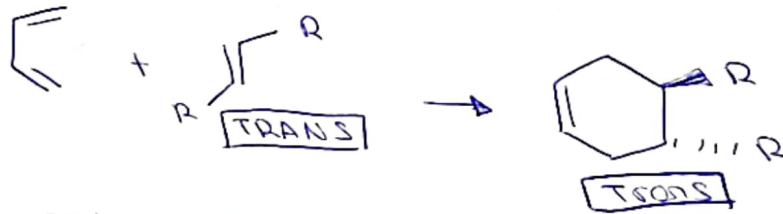
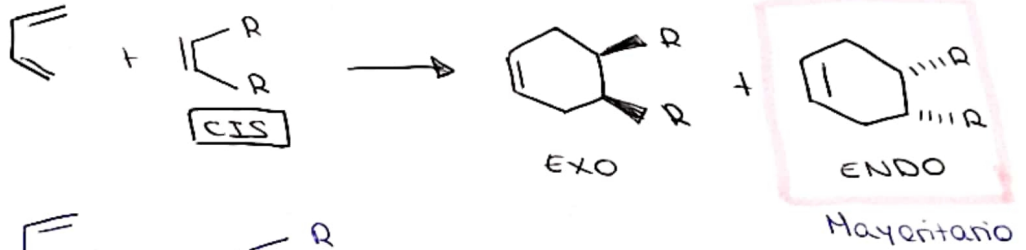
Diels-Alder tiene relación con la regla de Woodward-Hoffmann

• **Reactivos:**



• **Estereoquímica:**

- El dieno se aproxima produciendo ENDO adiciones:

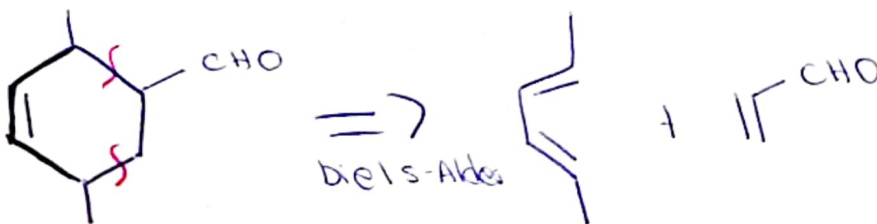


Endo y Exo sólo cuando el dieno es CIS

• **Diels-Alder intramolecular (el dieno y dienófilo en el mismo compuesto)**



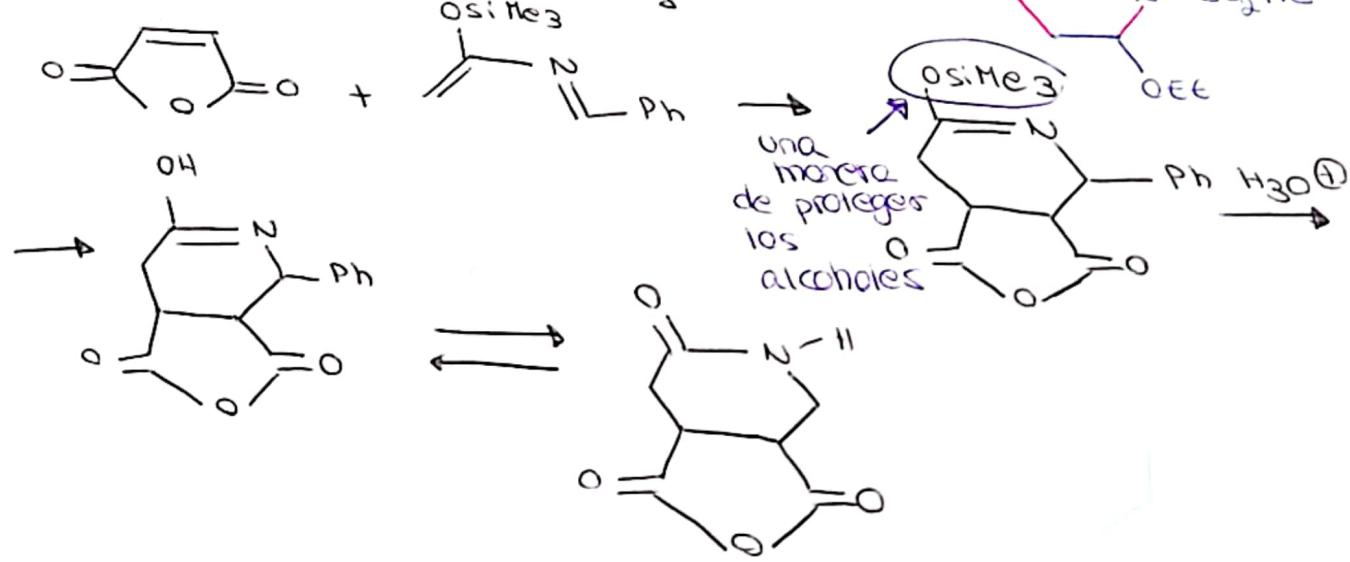
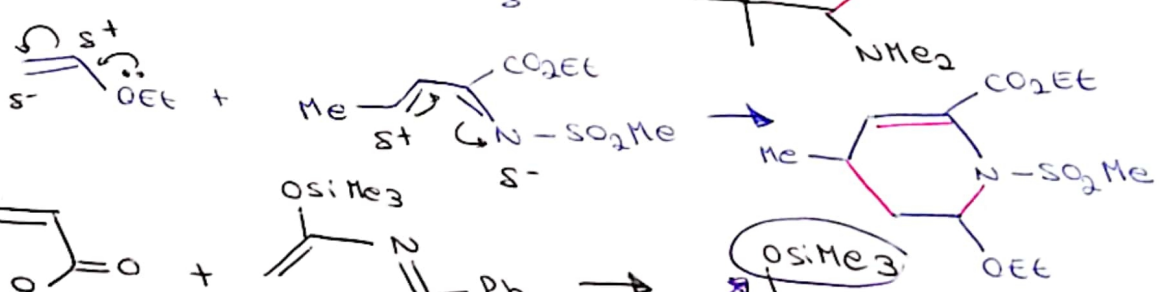
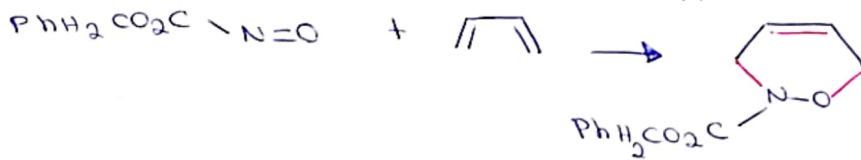
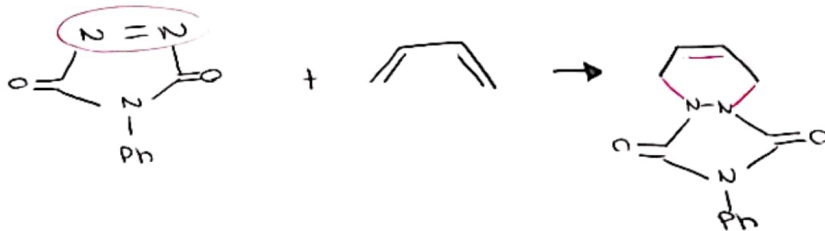
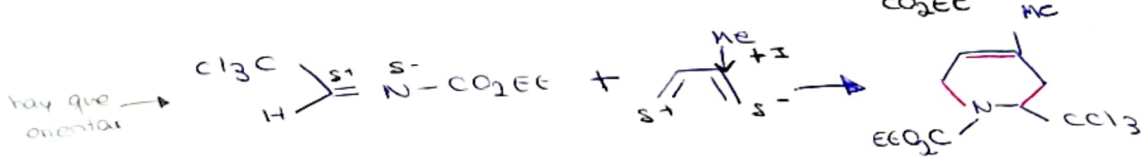
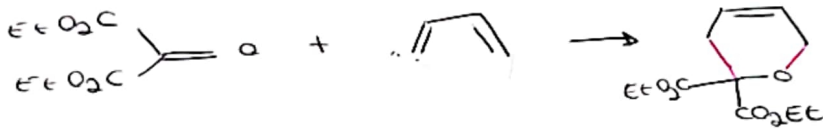
• **Retrosíntesis:**



Sintetizar:

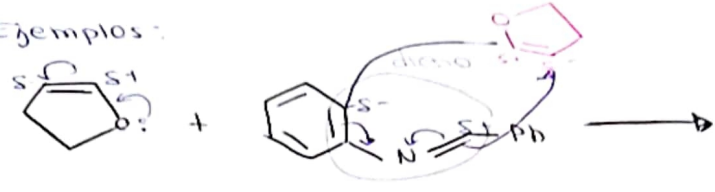
2.2. Reacción Heterobiels-Alder. Cicloadiciones [4+2]

• Ejemplos:

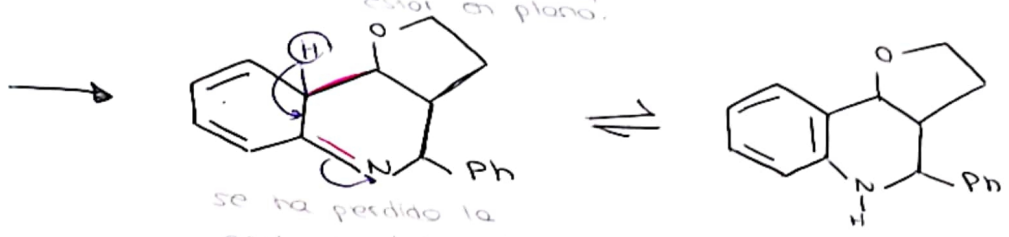


2.2. Reacción Heterodiels-Alder. Cicloadiciones [4+2]

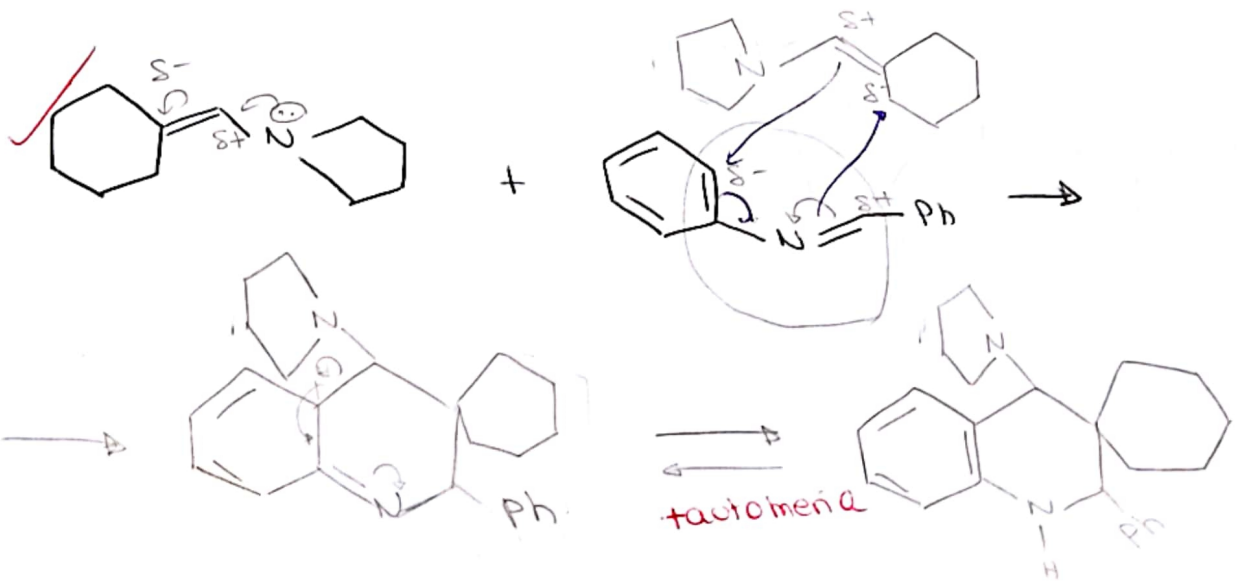
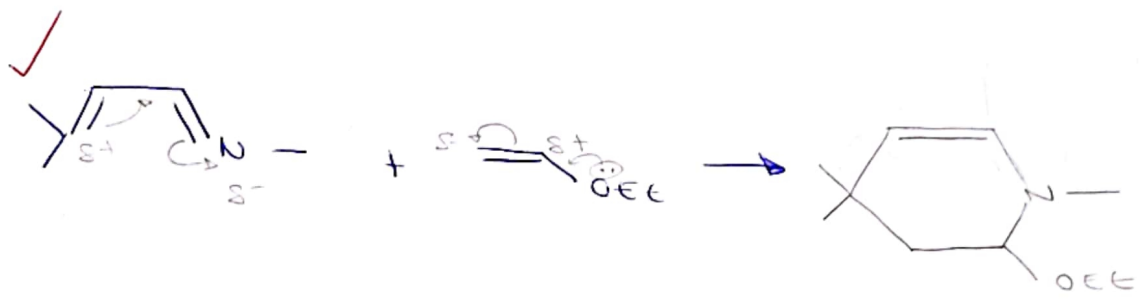
Ejemplos:



en un punto no puede haber doble enlace. Los dobles enlaces tienen que estar en plano.



se ha perdido la aromaticidad del benceno, por lo tanto hay que hacer tautomeria.



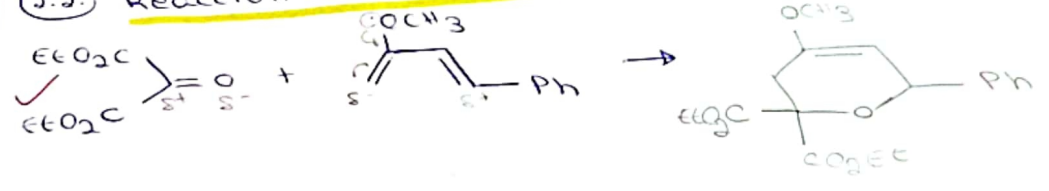
ADAF

ADAF

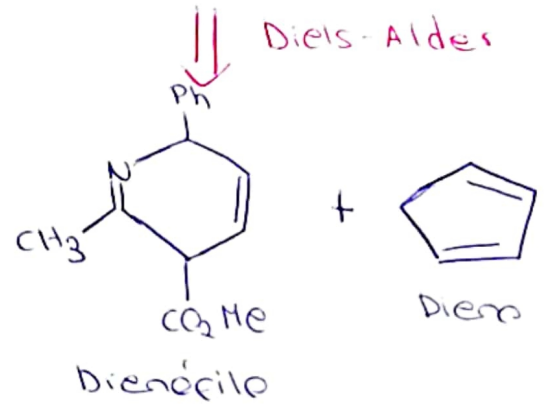
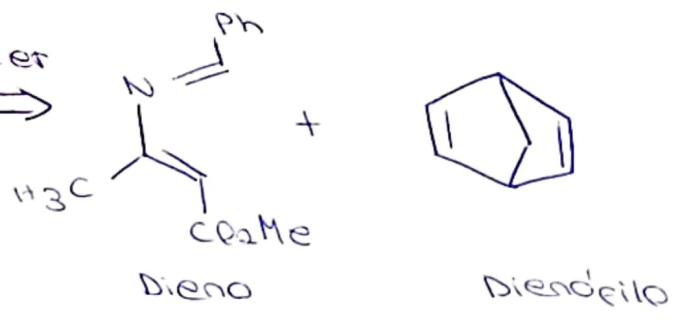
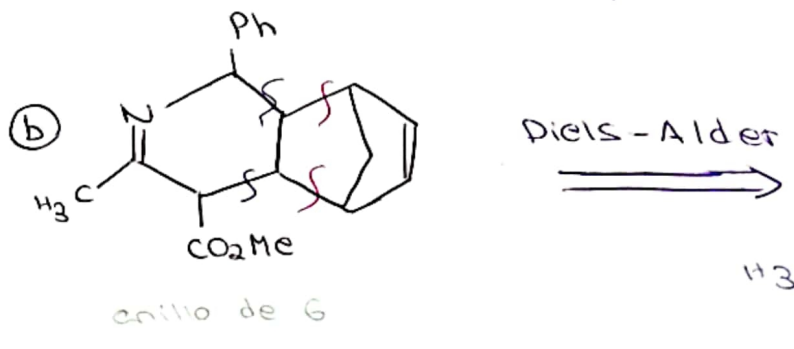
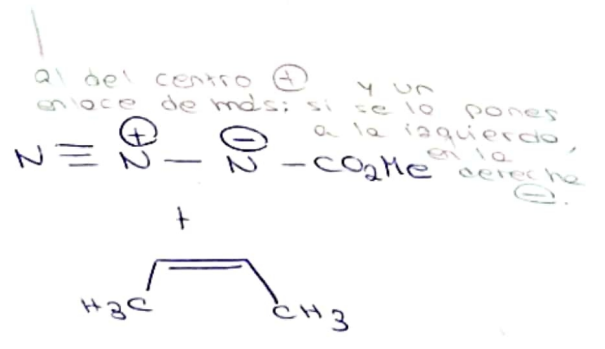
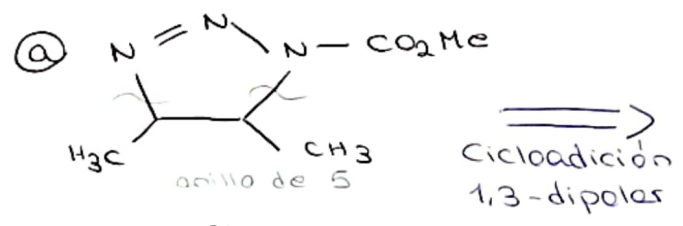
HeteroDiels-Alder Cicloadiciones [4+2]

2.2.

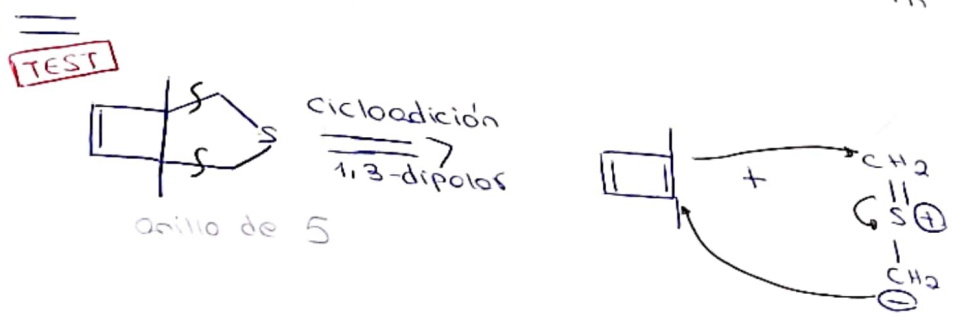
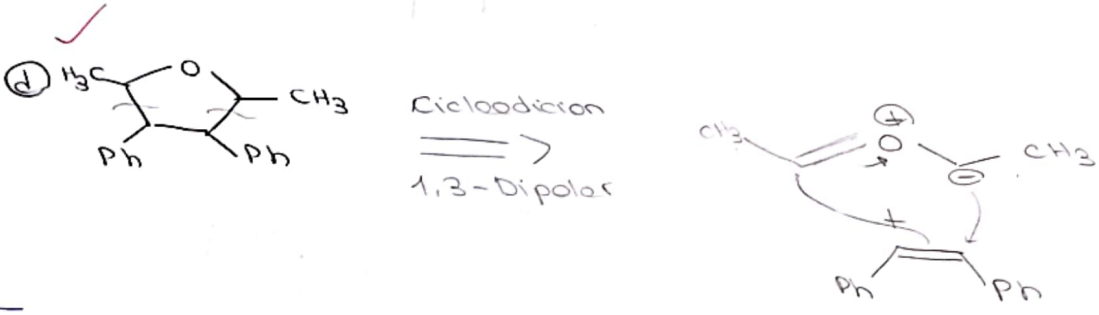
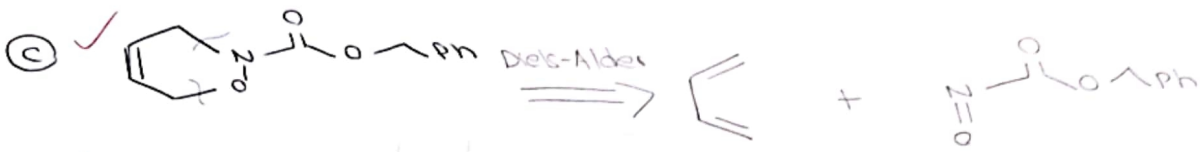
Reacción



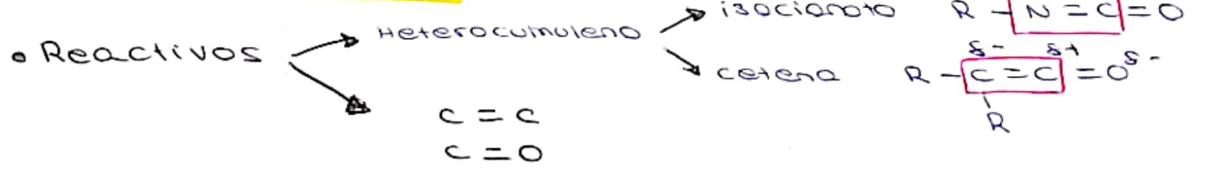
Klasero 13 → sintetizar:



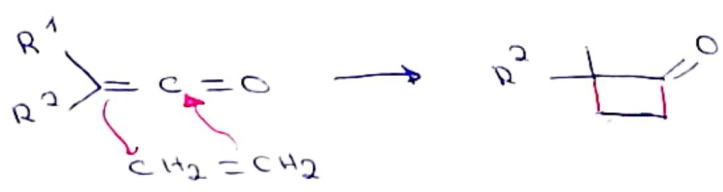
Klasero (13) → sintetizar



2.3 cicloadiciones [2+2]



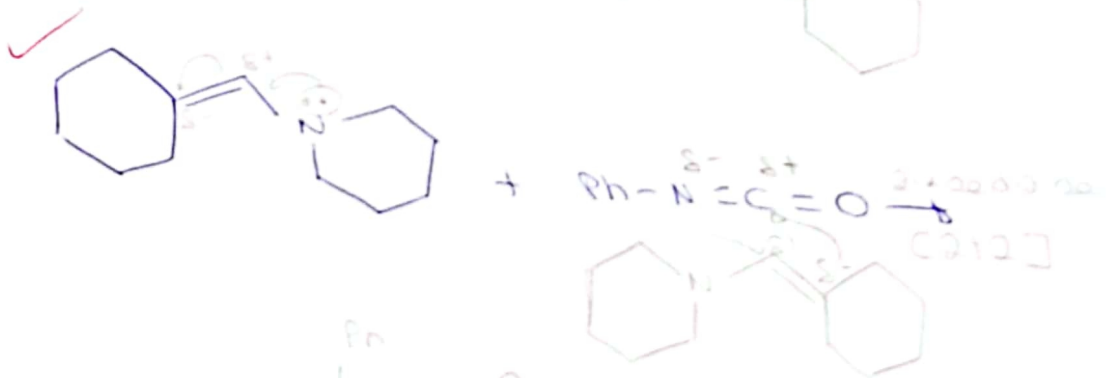
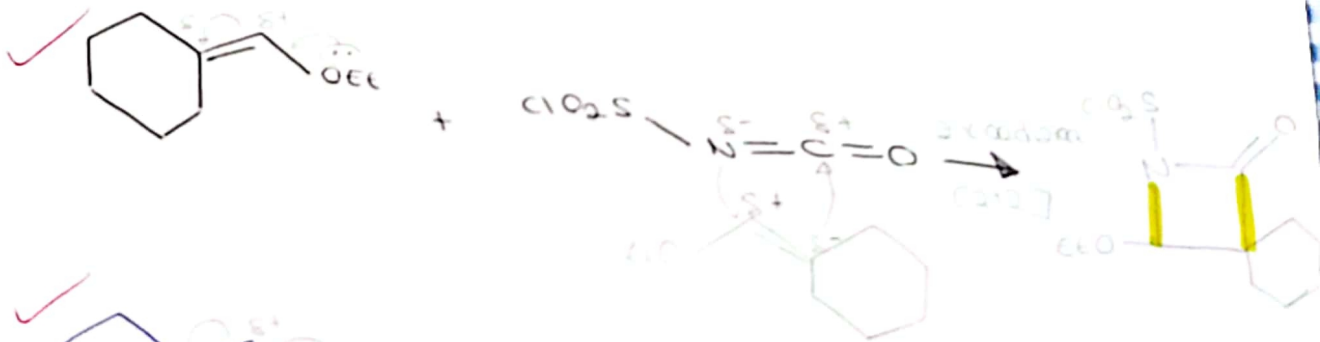
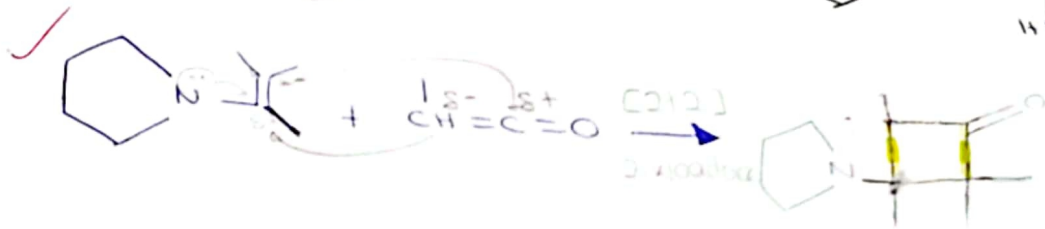
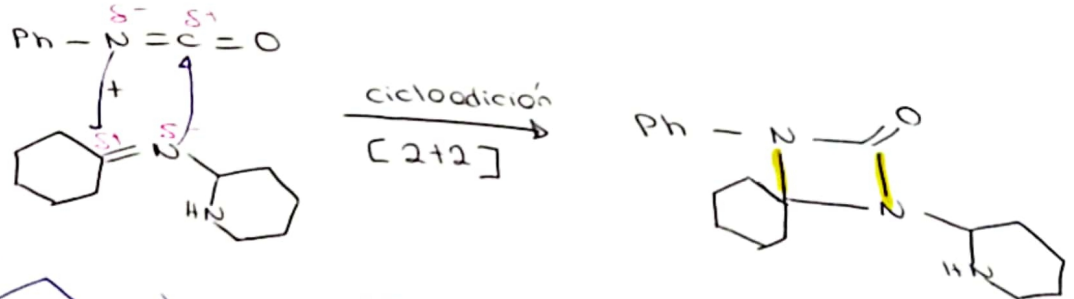
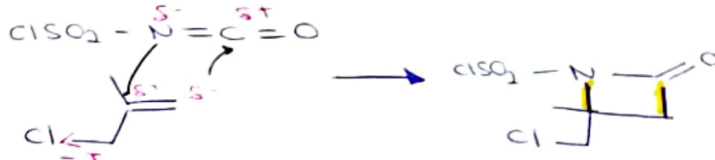
• Ejemplos:



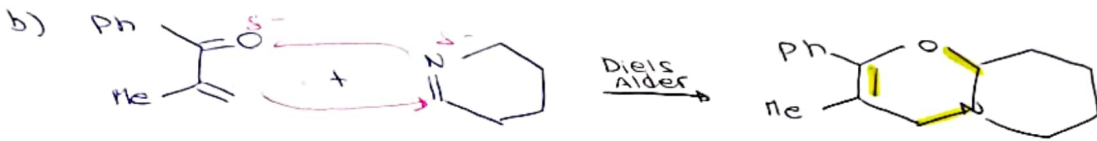
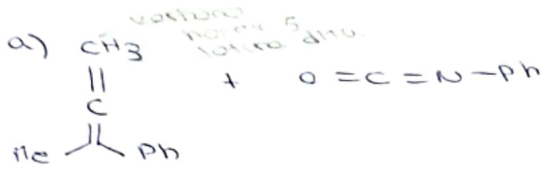
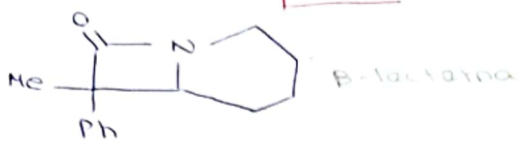
TEST → β-lactama → forma parte de los antibióticos β-lactámicos como penicilinas y cefalosporinas.

23 Cicloadiciones [2+2]

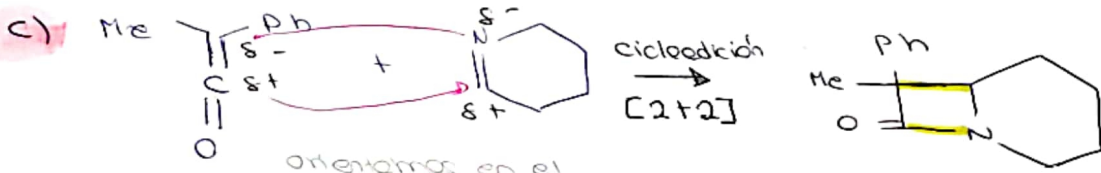
• Ejemplos:



La síntesis de este heterociclo ha podido llevarse a cabo a partir de:



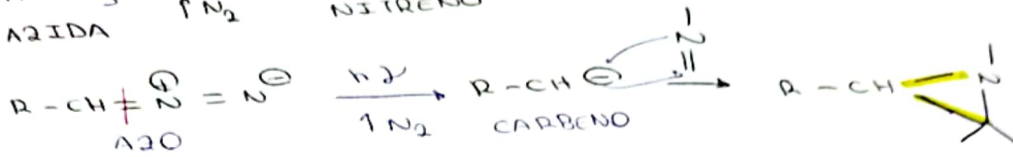
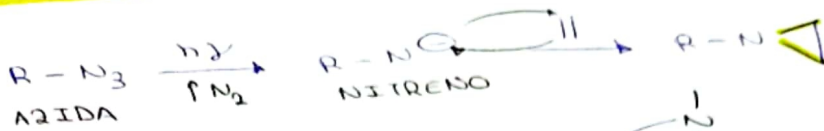
para obtener
ponemos el
N abajo, en
vez de arriba
en el resultado



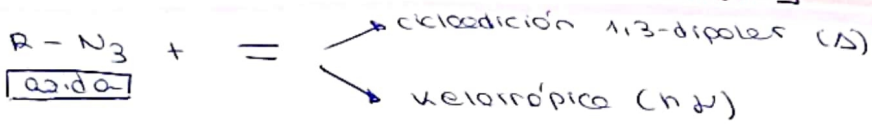
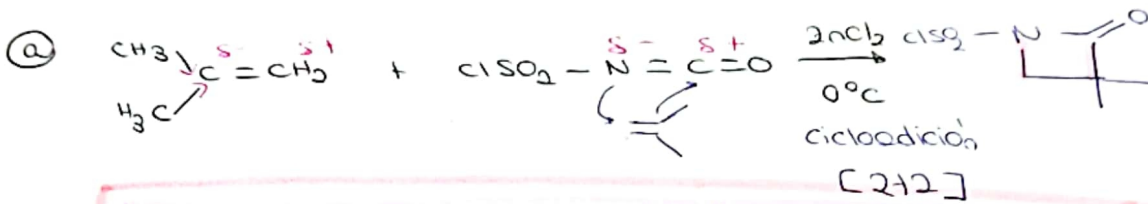
orientamos en el
resultado, ponemos el N
abajo en vez de arriba



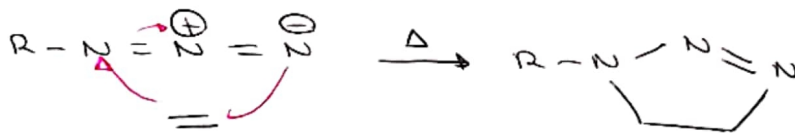
2.4. Reacciones velotrópicas



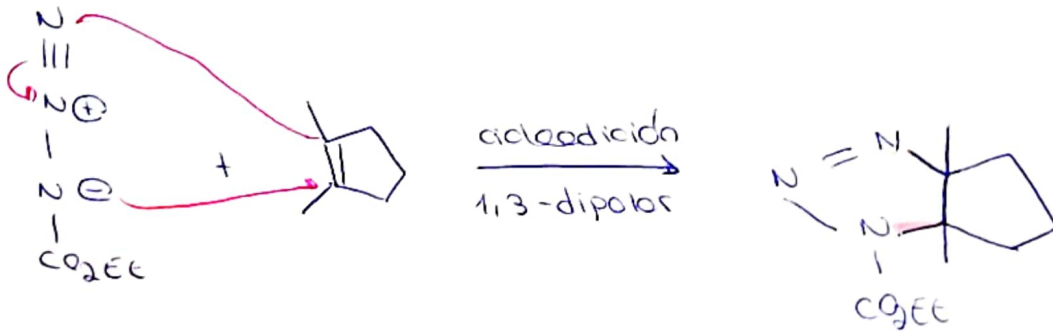
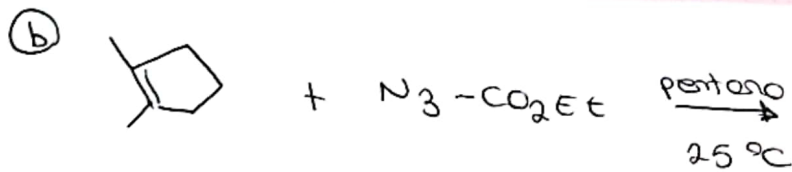
klaseko (11) → Completar indicando de que reacción se trata.



• cicloaddición 1,3-dipolar



• velotrópica ($h\nu$)



klaseko (11)

