

SISTEMAS ALÍLICOS

<http://www.quimicaorganica.net/sistemas-alilicos.html>

Enviado por Germán Fernández en Vie, 11/09/2009 - 19:29

El sistema alilo: Estabilización por resonancia

Los sistemas alílicos están estabilizados por resonancia. Las cargas positivas, negativas y radicales se distribuyen por igual entre los dos carbonos terminales, ésta deslocalización les da una estabilidad importante.

S_N2 en sistemas alílicos

Los sistemas alílicos dan reacciones S_N2 a mayor velocidad que los sistemas normales.

S_N1 en sistemas alílicos

La reacción S_N1 en estos sistemas puede tener lugar incluso con haloalcanos primarios. En estas reacciones pueden formarse dos tipos de productos: cinético y termodinámico.

Dienos conjugados: 1,3-Butadieno

1,3-Butadieno es un dieno conjugado, presenta una especial estabilidad y una distancia de enlace C_2-C_3 pequeña debido a la interacción entre orbitales.

Adiciones a dienos conjugados

Las adiciones electrófilas a dienos conjugados forman cationes alílicos que se deslocalizan dando lugar a productos cinéticos y termodinámicos.

El producto termodinámico predomina a temperaturas elevadas y tiempos de reacción largos. El producto cinético se obtiene mayoritariamente en condiciones de temperatura baja y tiempos de reacción cortos.

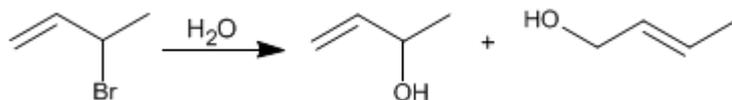


S_N1 en Sistemas Alílicos

Enviado por Germán Fernández en Dom, 13/09/2009 - 18:05

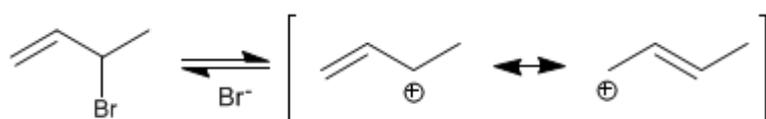
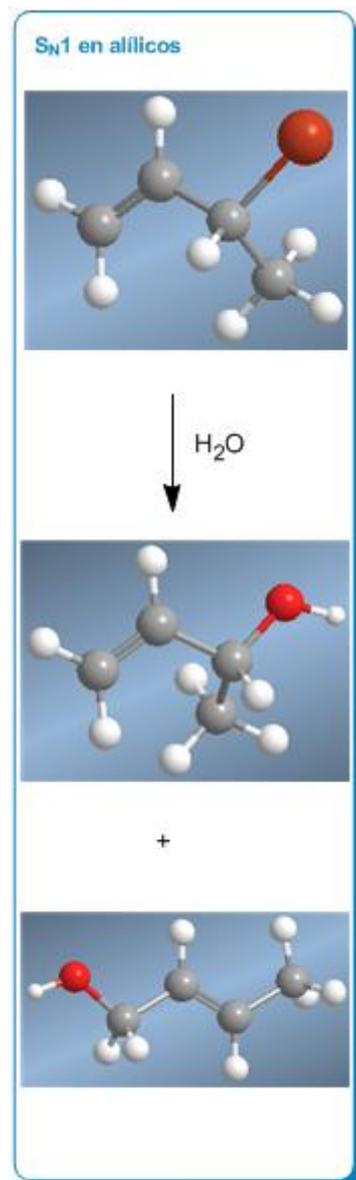
S_N1 en alílicos

Los compuestos con grupos salientes en posición alílica se disocian para formar carbocationes alílicos que pueden ser atacados por nucleófilos sobre cualquiera de las dos estructuras resonantes.

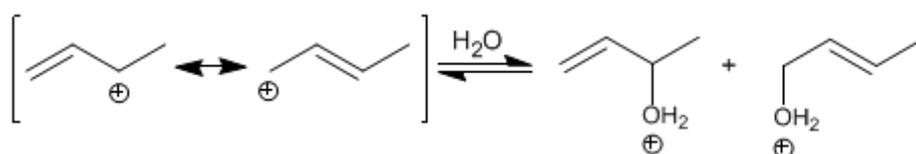


Mecanismo:

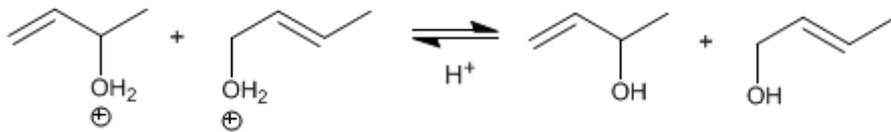
Etapa 1. Disociación del sustrato con formación de un carbocatión estabilizado por resonancia.



Etapa 2. Ataque nucleófilo del agua al carbocatión.

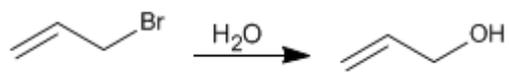


Etapa 3. Desprotonación del agua



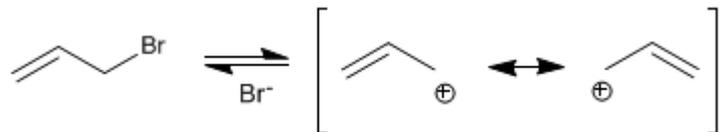
S_N1 en sustratos primarios

Este mecanismo S_N1 también ocurre con sustratos primarios, la deslocalización de la carga permite que el carbocatión formado sea estable.

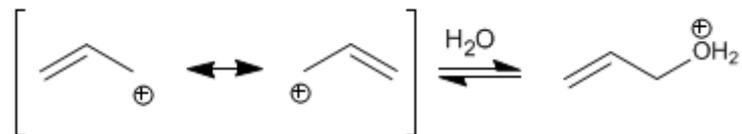


Mecanismo:

Etapa 1. Ionización del sustrato con formación de carbocatión alílico primario



Etapa 2. Ataque nucleófilo del agua



Etapa 3. Desprotonación del agua



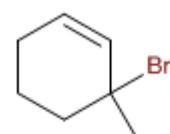
Control Cinético y Termodinámico

Enviado por Germán Fernández en Dom, 13/09/2009 - 18:14

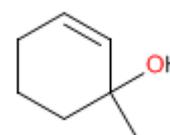
Formación de productos cinéticos y termodinámicos

La formación del carbocatión alílico, estabilizado por resonancia, permite a la reacción evolucionar por dos caminos que conducen a los productos cinético y termodinámico.

Cinética y termodinámica

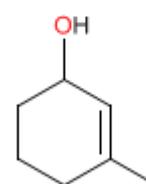


H₂O

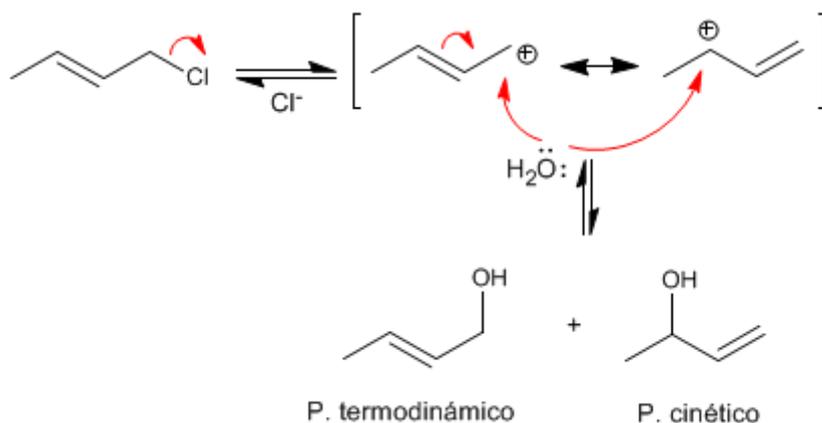


Producto cinético

+



Producto termodinámico



El producto cinético es el menos estable (doble enlace terminal), se obtiene a temperaturas bajas y tiempos de reacción cortos.

El producto termodinámico es el más estable (doble enlace mas interno), se obtiene a temperaturas altas y tiempos de reacción largos.

Diagrama de Energía para la formación de los productos cinético y termodinámico

