



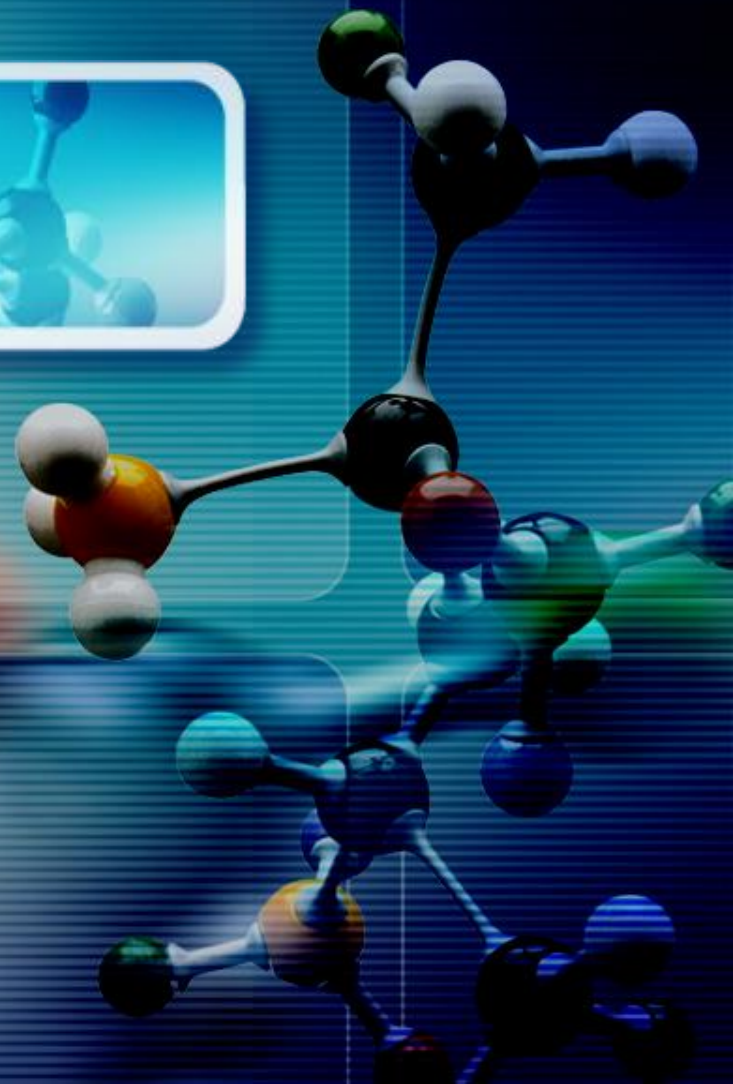
UNIVERSIDAD DE NARIÑO

PROGRAMA DE QUÍMICA

ASIGNATURA: QUÍMICA ORGÁNICA III

ADICIÓN CONJUGADA

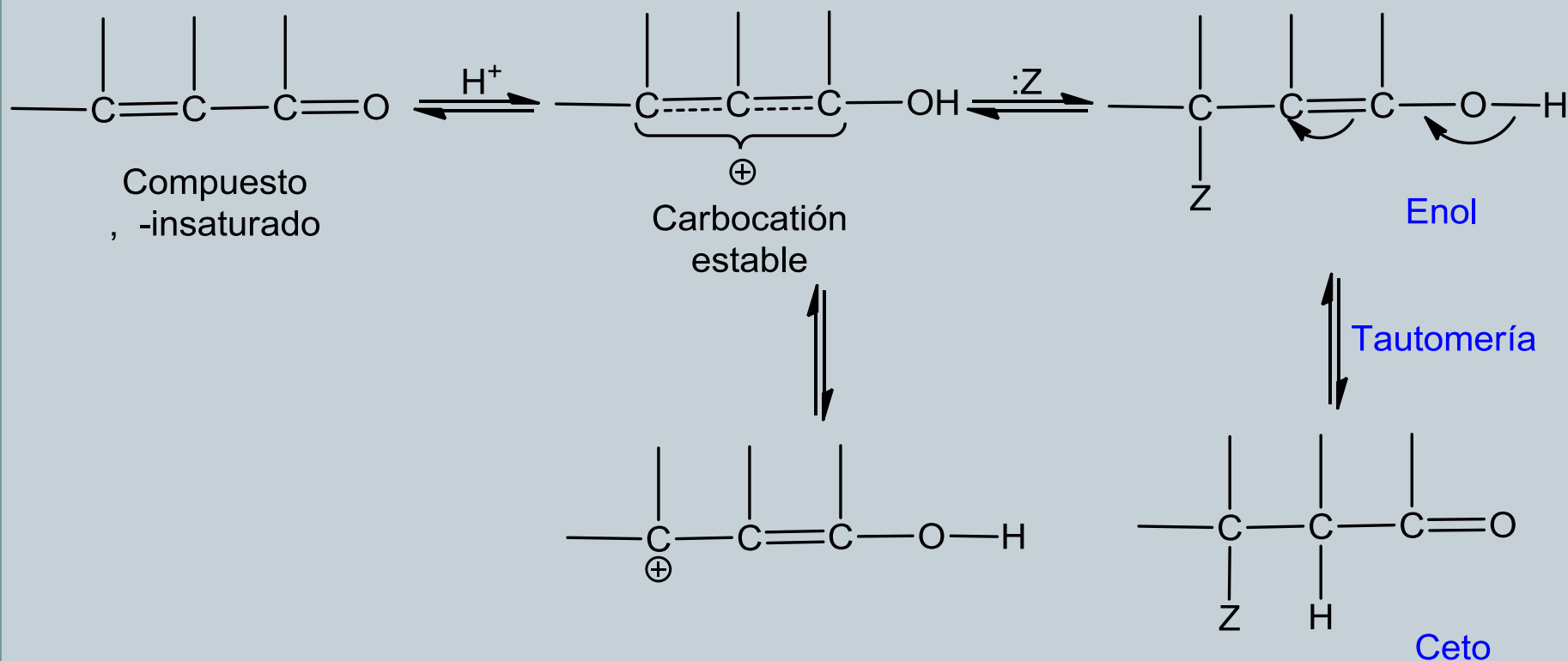
Profesor:
Henry Insuasty, Ph.D.



Comp. carbonílicos α,β -insaturados.

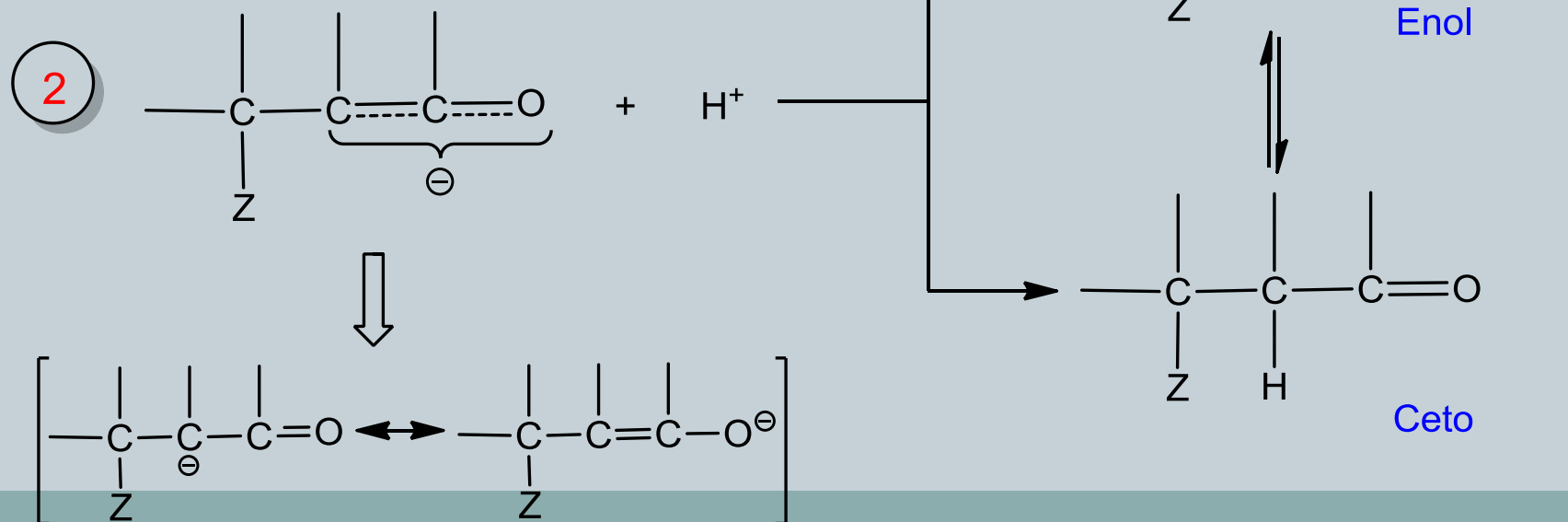
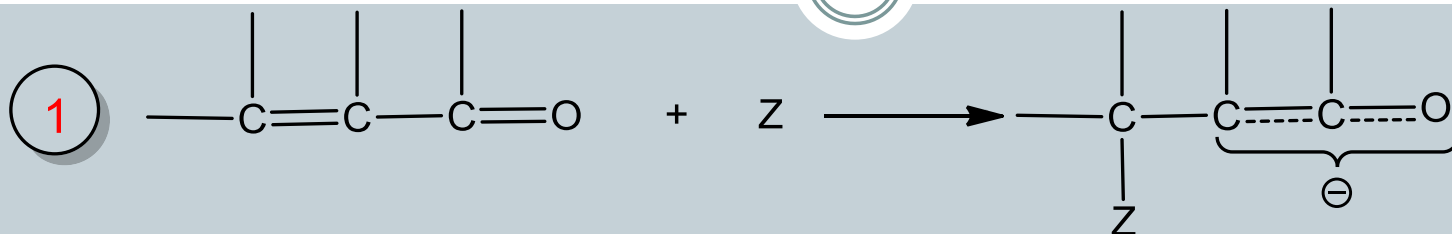
la Adición Electrofílica

Tanto la adición E^+ a alquenos simples como a sistemas conjugados, procede a través del carbocatión más estable.



Comp. carbonílicos α,β -insaturados.

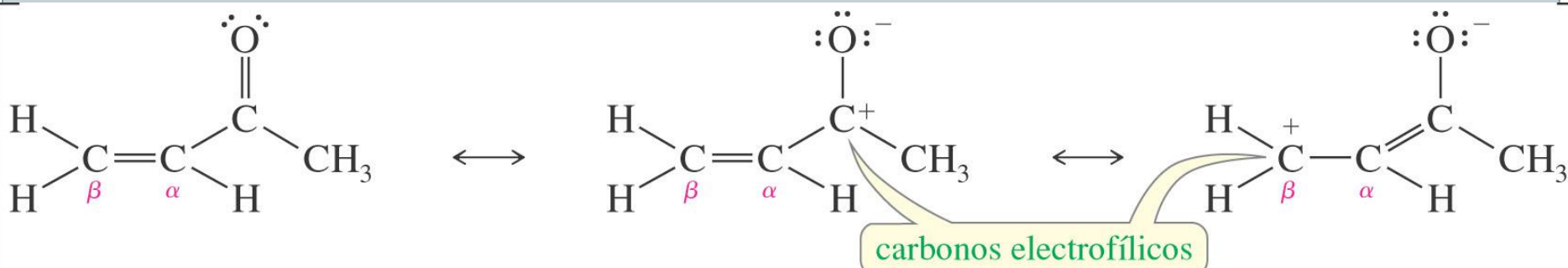
la Adición Nucleofílica



Adiciones conjugadas.

la reacción de Michael.

Los compuestos carbonílicos α,β -insaturados tienen dos centros electrofílicos, **el carbonilo y el carbono β** . El C- β es electrofílico ya que comparte la carga parcialmente positiva del carbono del grupo carbonilo por resonancia.

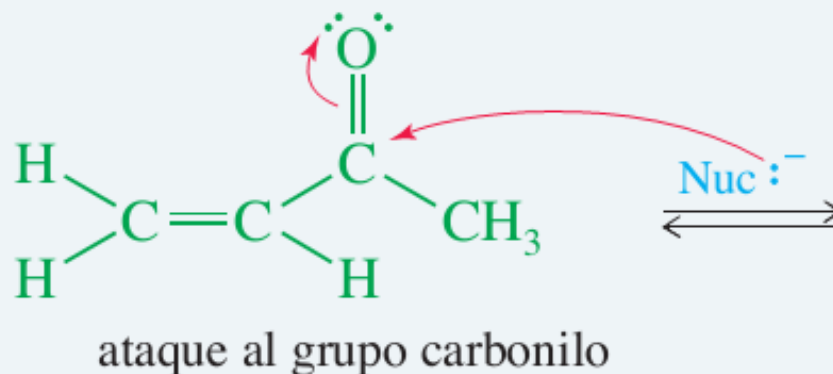


La adición se puede producir en cualquiera de los carbonos electrofílicos, dependiendo del nucleófilo utilizado

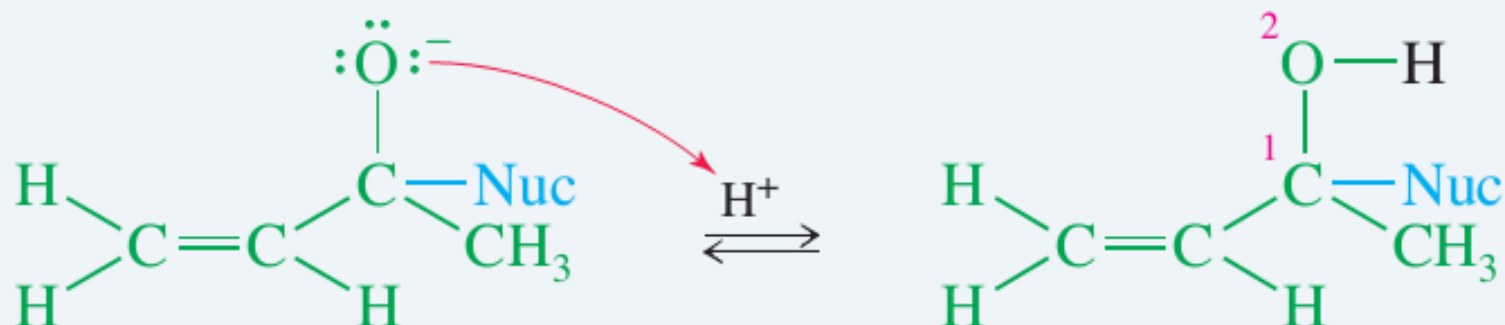
Adición 1,2

Adición al grupo carbonilo

Paso 1: adición del nucleófilo al C=O.



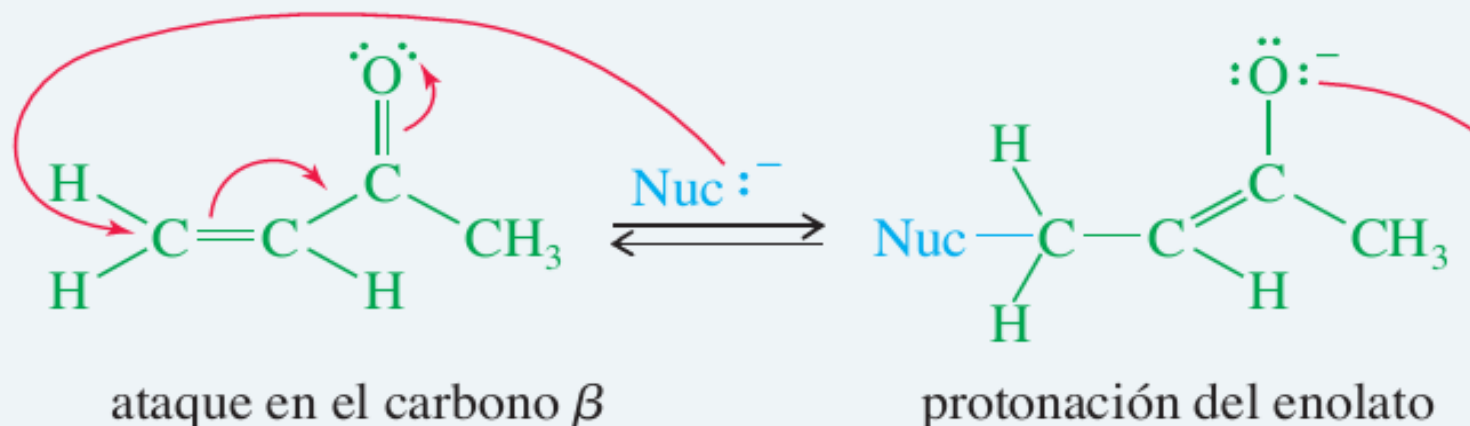
Paso 2: protonación del alcóxido.



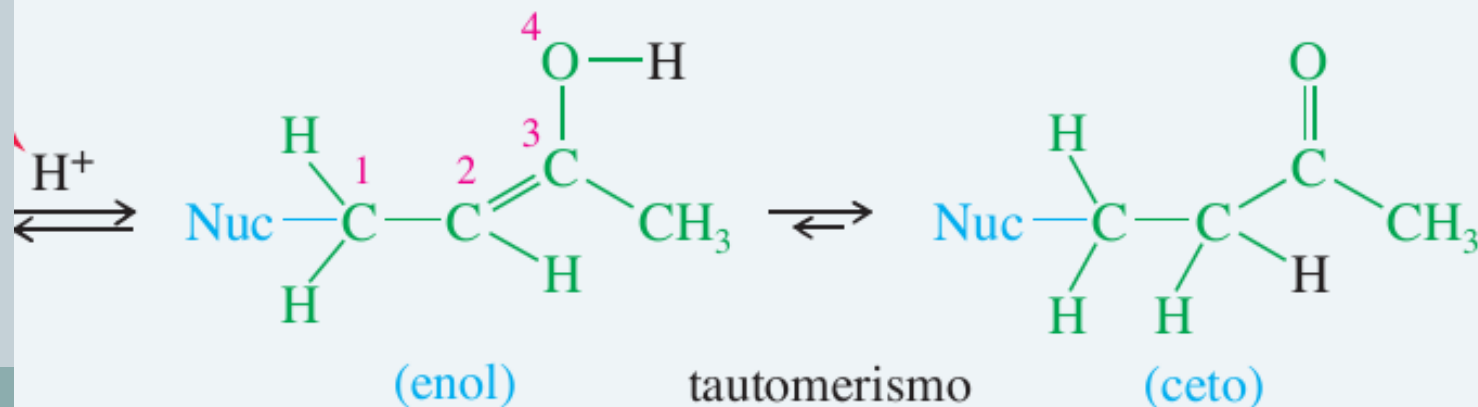
Adición 1,4 (Adición de Michael).

Adición al carbono beta

Paso 1: adición conjugada del nucleófilo.



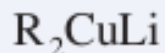
Paso 2: protonación del enolato.



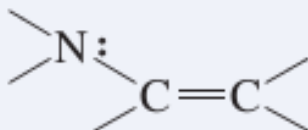
Adición 1,4 (Adición de Michael).

Nucleófilos o donadores de Michael

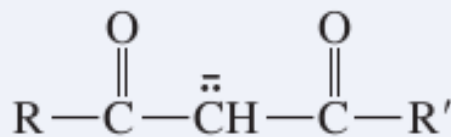
Donadores de Michael



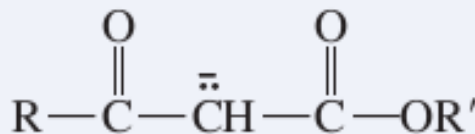
dialquilcuprato de litio



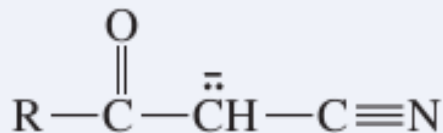
enamina



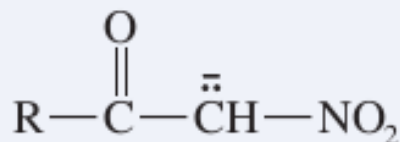
β -dicetona



β -cetoéster



β -cetonitrilo



α -nitroacetona

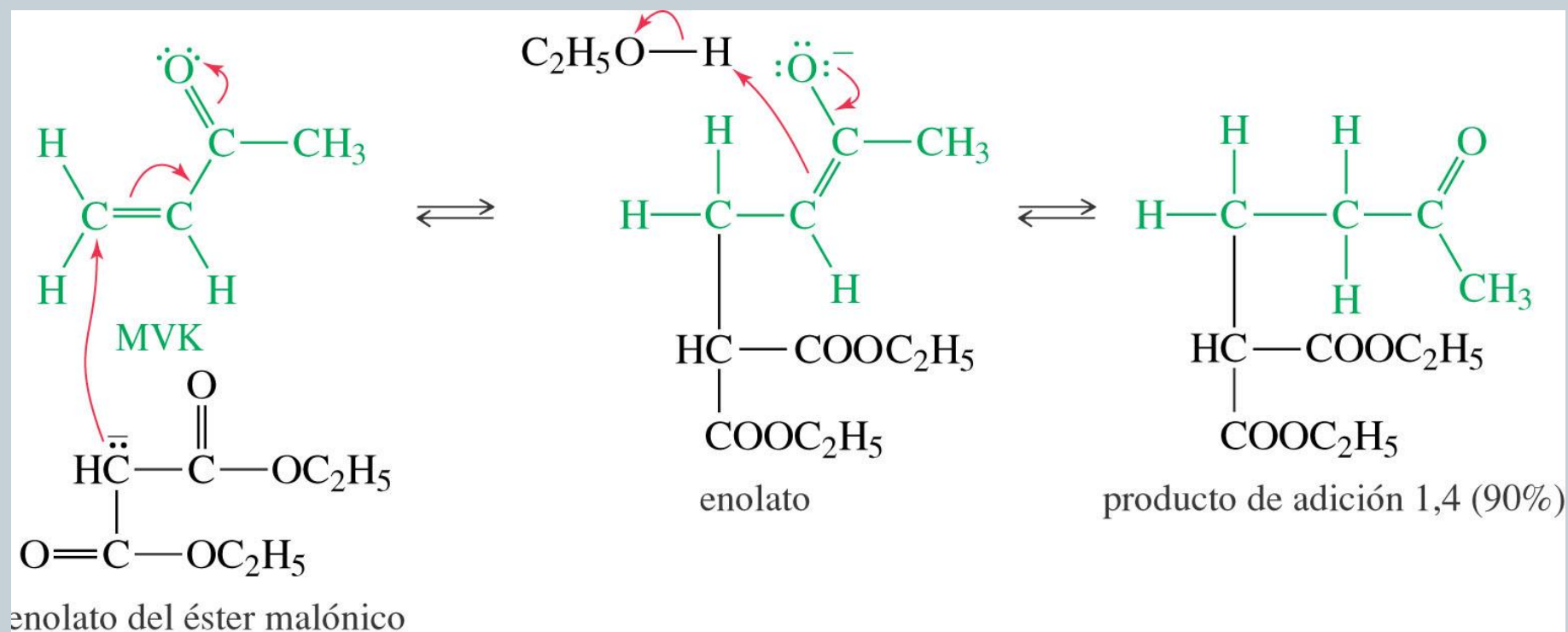
Adición 1,4 (Adición de Michael).

Electrófilos o aceptores de Michael

Aceptores de Michael	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	aldehído conjugado
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	cetona conjugada
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$	éster conjugado
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	amida conjugada
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	nitrilo conjugado
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{NO}_2$	nitroetileno

Adición de Michael

El paso determinante es el ataque del enolato al carbono.



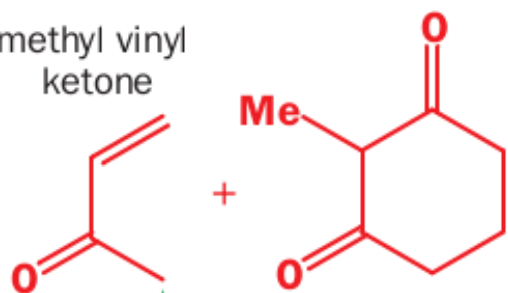
Si se utiliza el enolato del éster malónico, el producto de adición se puede descarboxilar para producir un δ -ceto ácido.

La Anelación de Robinson

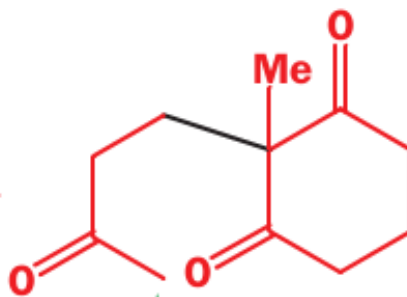
La anelación de Robinson ocurre usualmente entre una cetona cíclica con H- α y una cetona α,β -insaturada que tenga un grupo enolizable. *Consta de tres etapas*, la primera una **Adición de Michael**, la segunda una **ciclación intramolecular** y la tercera **la deshidratación**. Los productos son **ciclohexenonas**.

the Robinson annelation

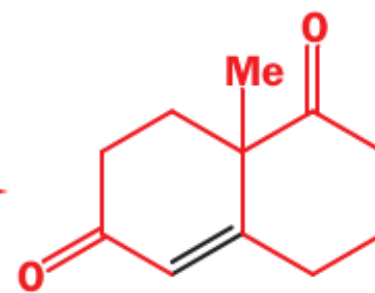
methyl vinyl
ketone



product of conjugate addition



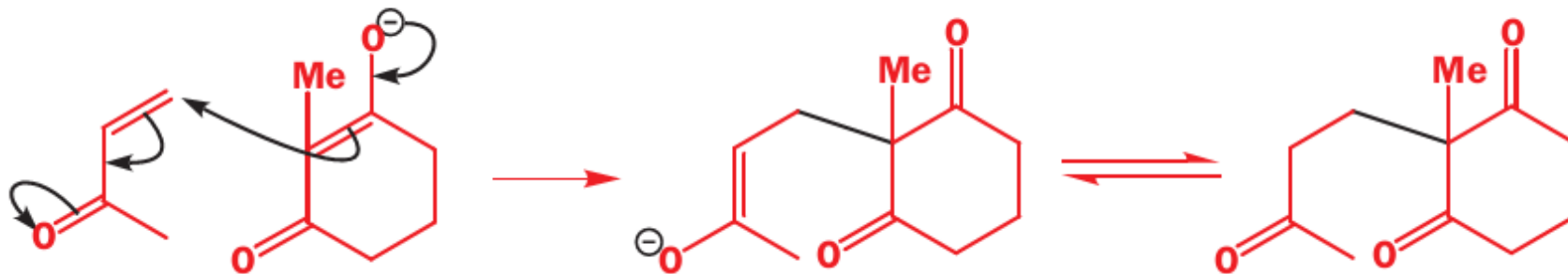
product of intramolecular aldol



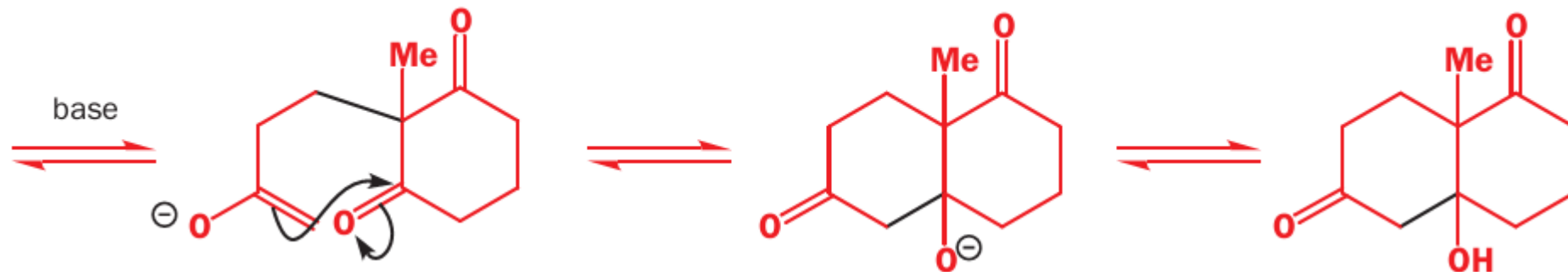
Anelación de Robinson.

Mecanismo de reacción

the Robinson annelation: mechanism—stage 1: the conjugate addition



mechanism—stage 2: the intramolecular aldol reaction



mechanism—stage 3: the E1cB dehydration

