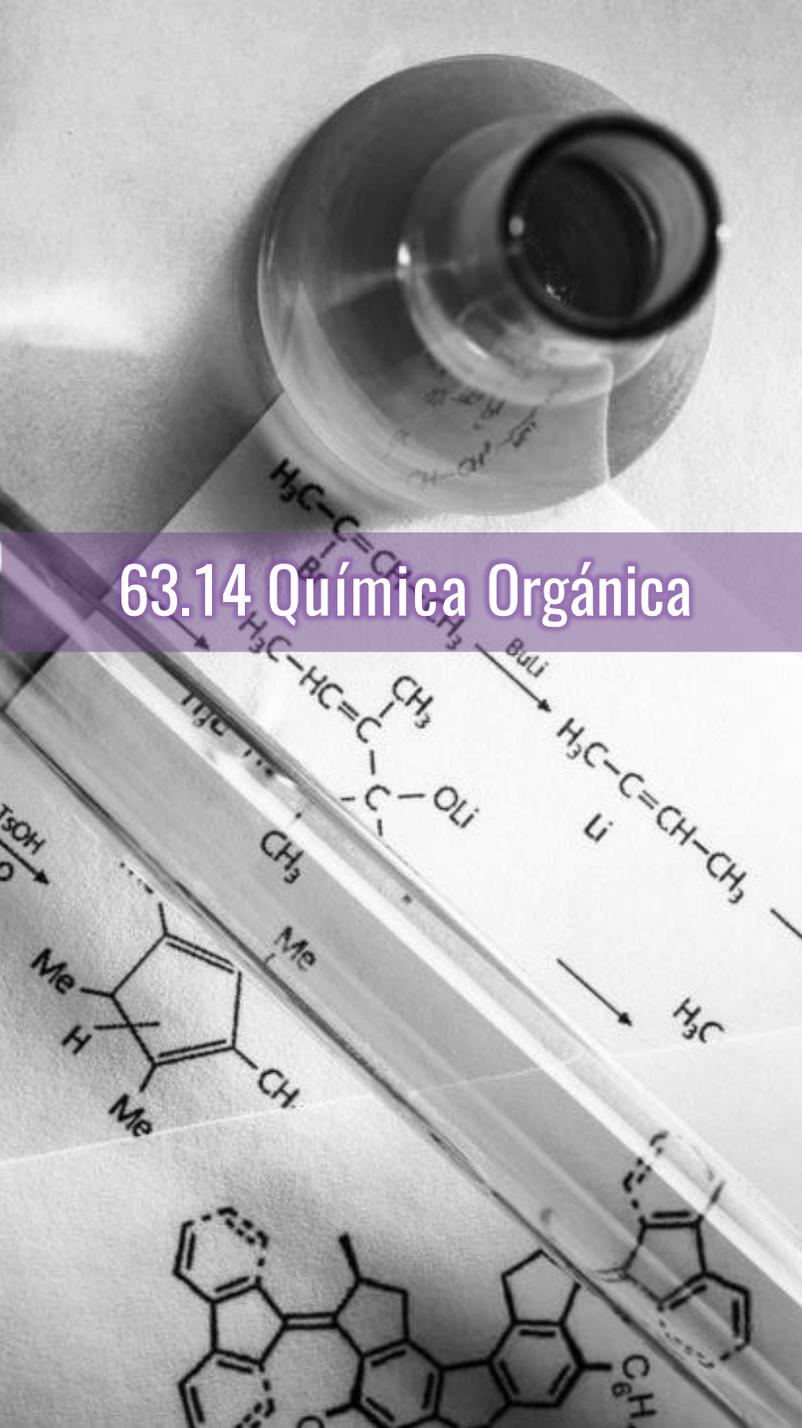


63.14 Química Orgánica

Departamento de Química



Luengo, Josefina
Pianelli, Agustina
Aranda, Mario Ariel
Figueroa, María Amalia



63.14 Química Orgánica

TP7

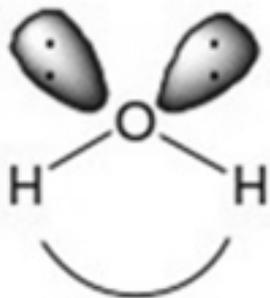
ALCOHOLES, ALDEHÍDOS y CETONAS

OBJETIVOS

- Ejemplificar la oxidación de un alcohol secundario.
- Reconocimiento de grupos funcionales mediante reacciones sencillas.
- Comprender la reactividad de hidrógenos α por condensación aldólica.
- Reacciones de reconocimiento de alcoholes, aldehídos y cetonas.

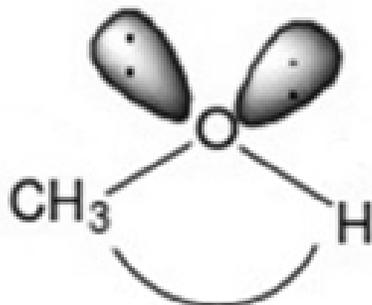
ALCOHOLES, Estructura y Reactividad

Agua



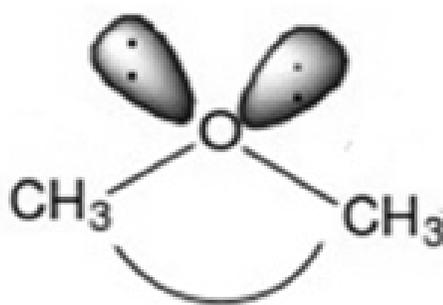
104.5 °

Metanol

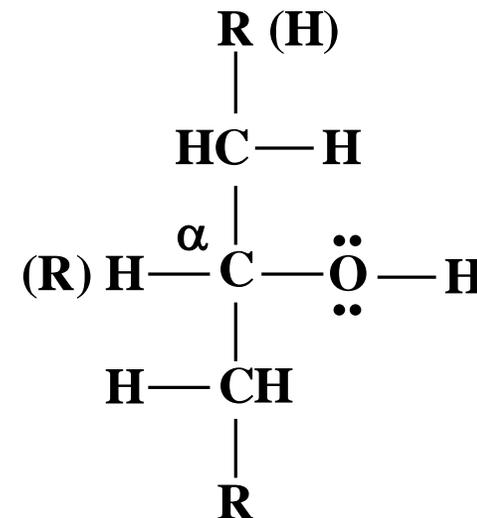


108.9 °

Dimetiléter

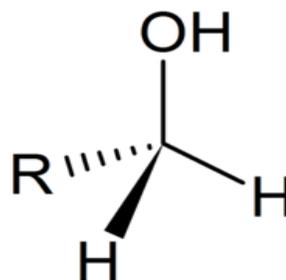


112.0 °

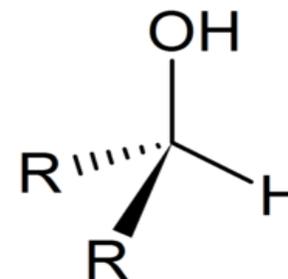


Resultan de reemplazar un Hidrogeno del agua por un grupo Alquilo o Arilo (éstos últimos se vieron en aromáticos)

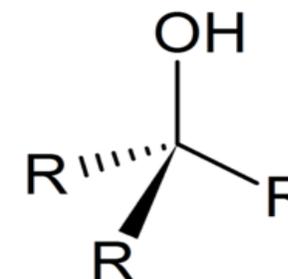
Tanto los alcoholes como los éteres tienen **hibridación sp³**



Alcohol 1rio

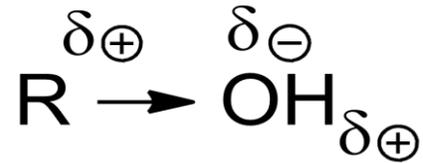


Alcohol 2rio



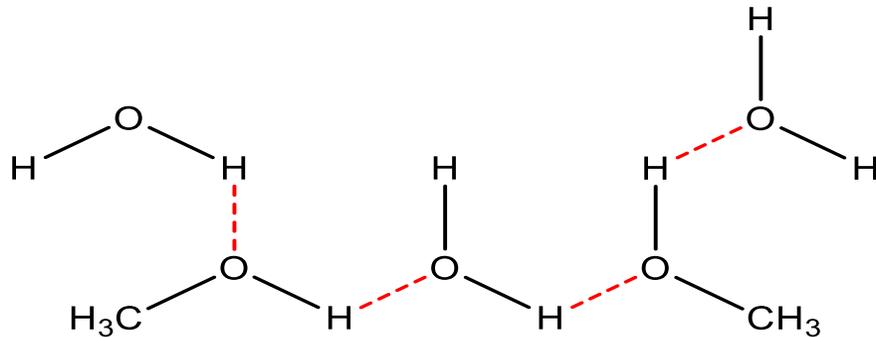
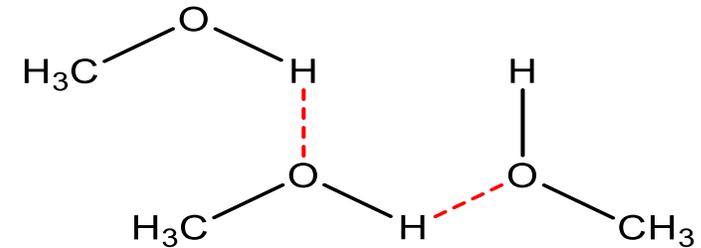
Alcohol 3rio

ALCOHOLES, Propiedades Físicas



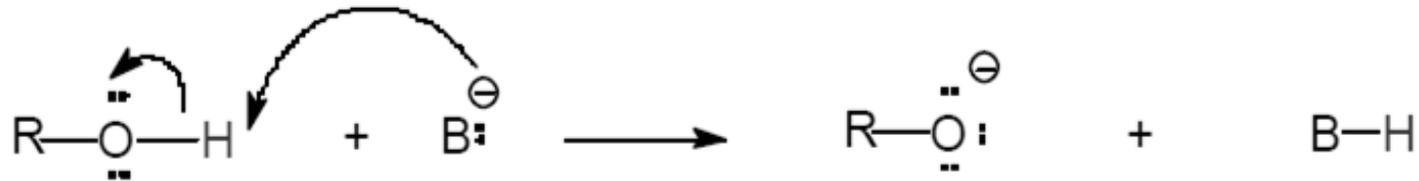
Enlaces polarizados hacia el Oxígeno

Forman enlaces de hidrógeno



Buena solubilidad en agua los primeros 4, luego disminuye en relación al aumento de la cadena carbonada.

ALCOHOLES, Acidez



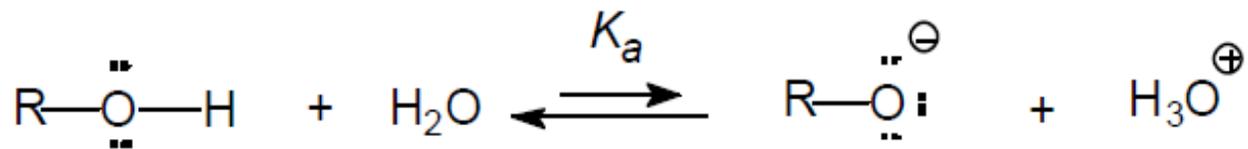
Alcohol

Base

Alcóxido

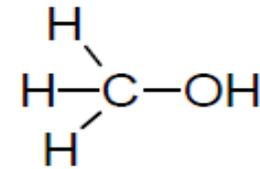
Ácido

Base Conjugada

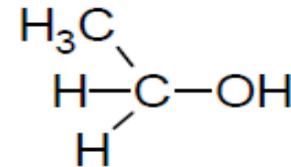


$$K_a = \frac{[\text{R}-\text{O}^\ominus][\text{H}_3\text{O}^\oplus]}{[\text{ROH}]}$$

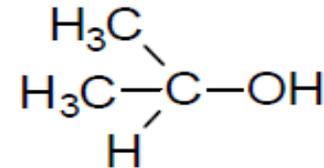
Variación de la acidez de los alcoholes con el grado de sustitución. Siempre menos ácidos que el agua, excepto el metanol que es similar.



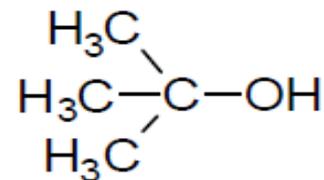
Metanol



Etanol

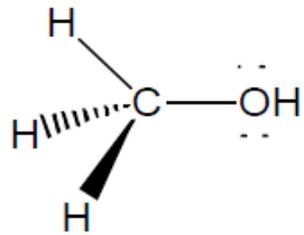


Isopropanol

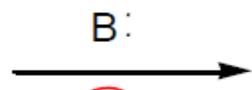


t-Butanol

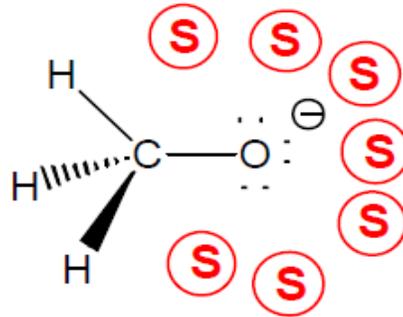
ALCOHOLES, Acidez



Metanol

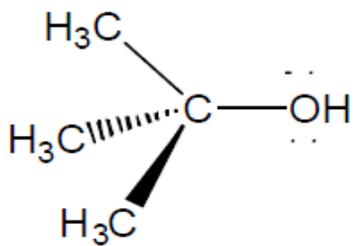


+

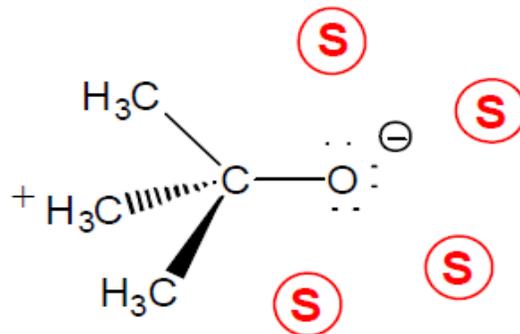
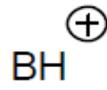
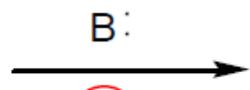


Ion Metóxido

Fácil de Solvatar



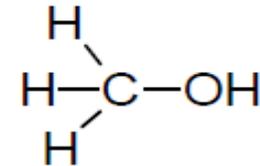
t-Butanol



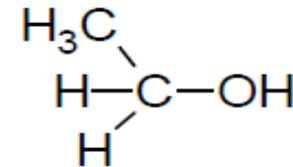
Ion t-Butóxido

Difícil de Solvatar

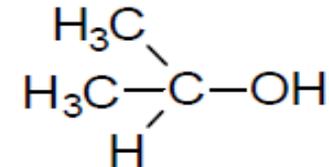
ACIDEZ



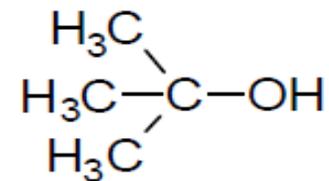
Metanol



Etanol

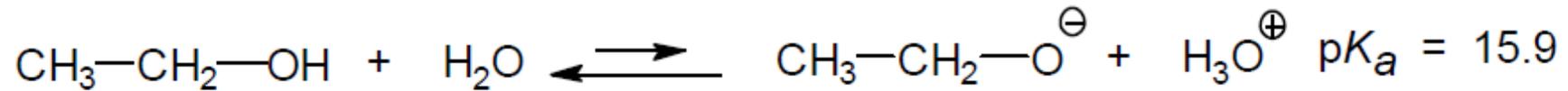


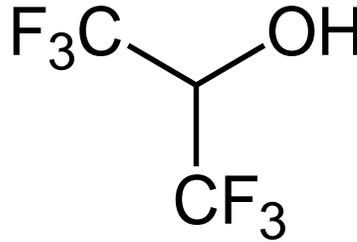
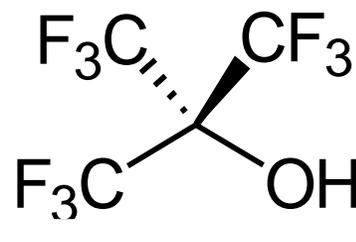
Isopropanol



t-Butanol

ALCOHOLES, Acidez

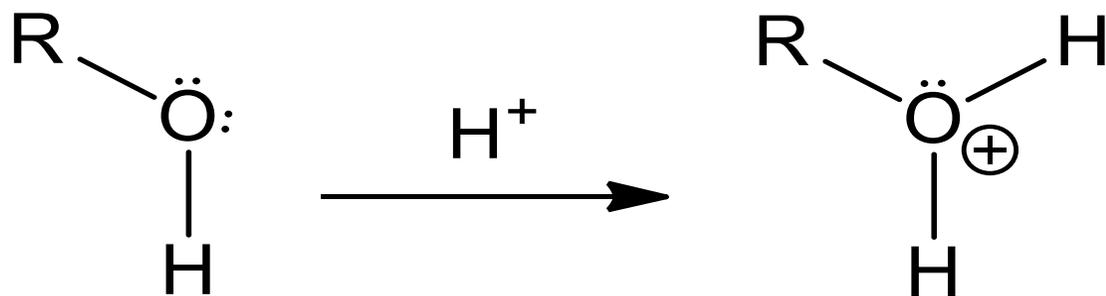


A	B	C	D
CH_3OH	$\text{F}_3\text{C—CH}_2\text{OH}$		

ACIDEZ (favorecida por la presencia de grupos atractores)

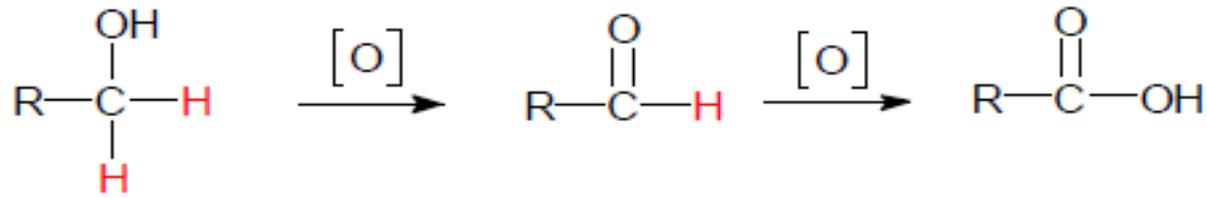
ALCOHOLES, Carácter Básico

- Los alcoholes también pueden actuar como bases de Lewis (bases débiles) por poseer pares de electrones sin compartir sobre el oxígeno.
- Se pueden protonar con ácidos fuertes.
- Esta protonación es el 1º paso de algunas reacciones.



Ion Alcóxido

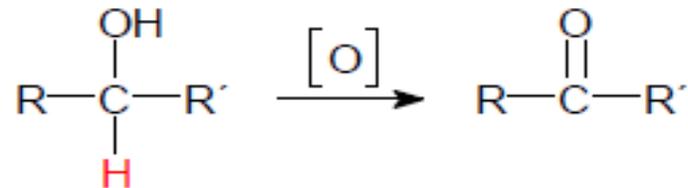
ALCOHOLES, Oxidación



Alcohol 1rio

Aldehído

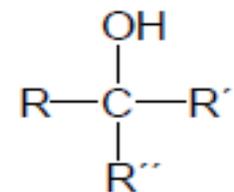
Ácido



Alcohol 2rio

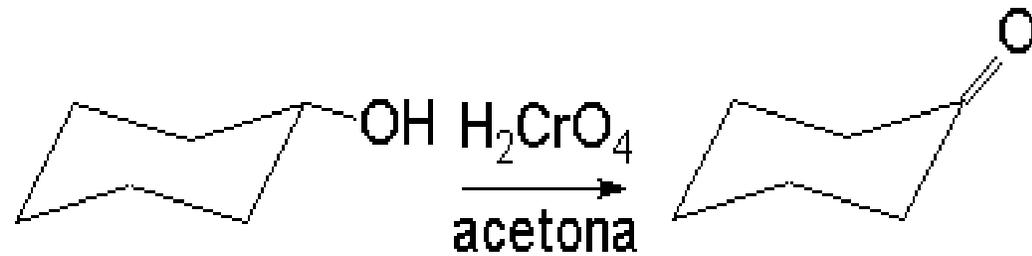
Cetona

No se puede oxidar más

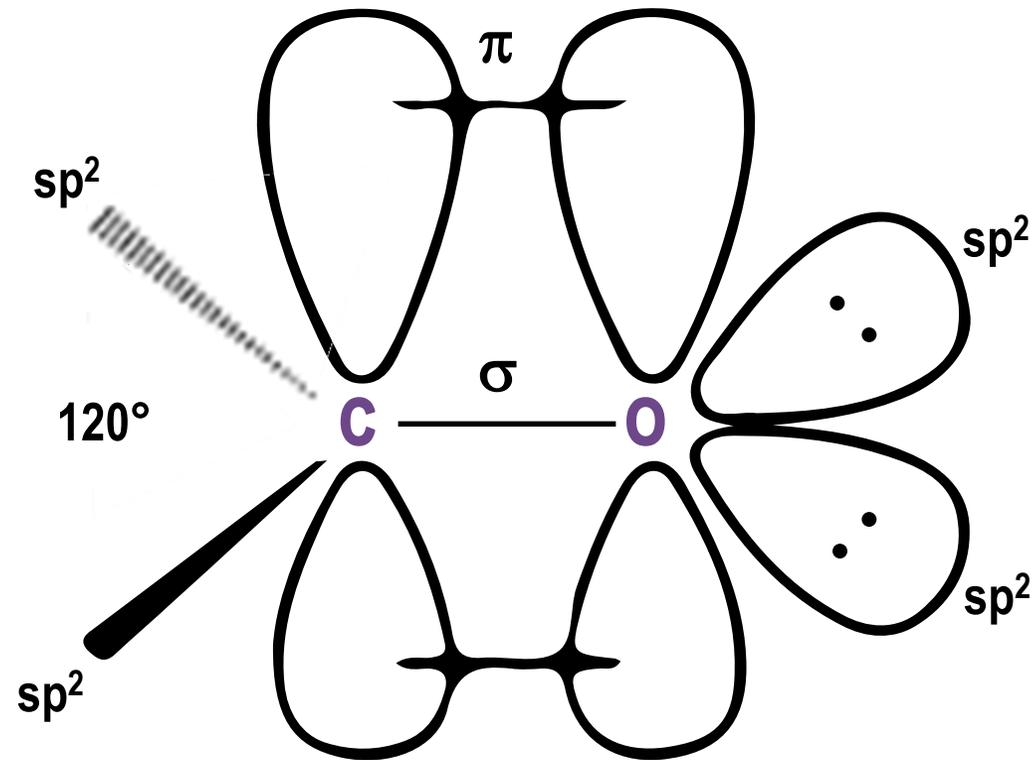


Alcohol 3rio

No se puede oxidar más



ALDEHÍDOS Y CETONAS, Estructura del Grupo Carbonilo



El enlace σ se forma a partir de dos orbitales atómicos híbridos sp^2 , uno del carbono y otro del oxígeno, y el enlace π mediante el solapamiento lateral de los orbitales p paralelos.

CETONAS, Obtención

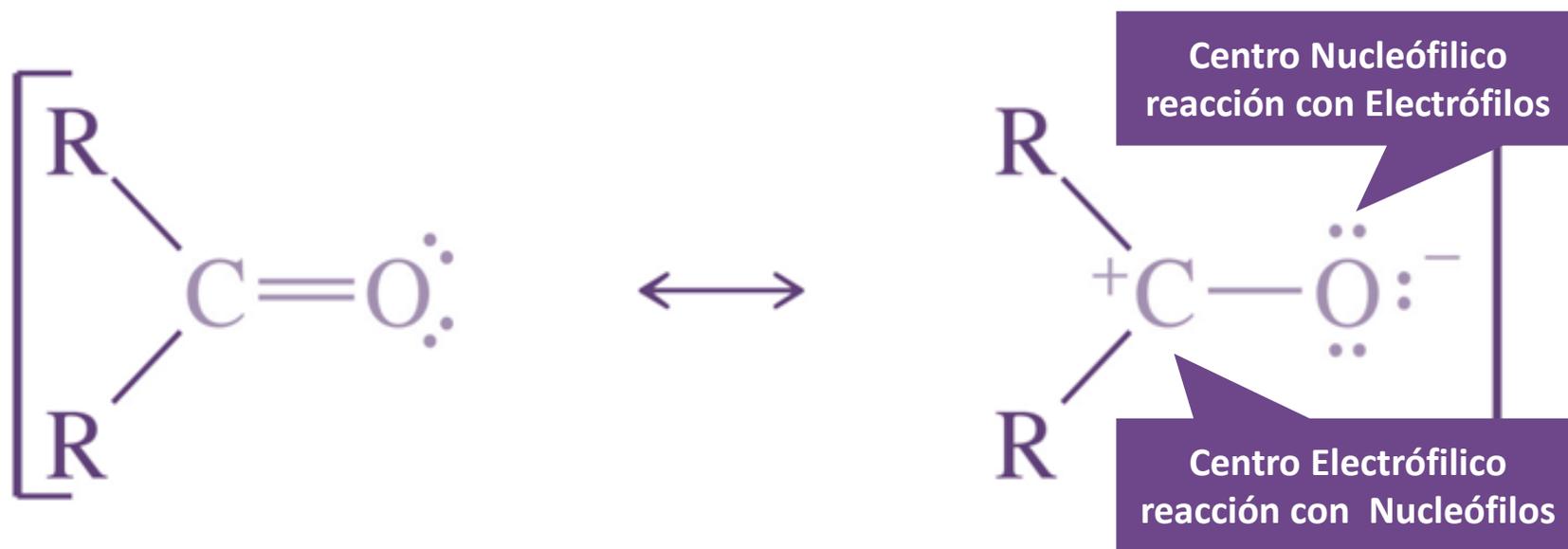
- **Algunos de los métodos de preparación ya los conocemos:**

- Oxidación de alcoholes secundarios
- Ozonólisis de alquenos sustituidos
- Cetonas aromáticas: Reacción de Friedel-Crafts

- **Pero existen otros que todavía no hemos visto:**

- A partir de haluros de ácido

CETONAS, Estructura y Reactividad



Las propiedades químicas de aldehídos y cetonas son la consecuencia de su estructura electrónica

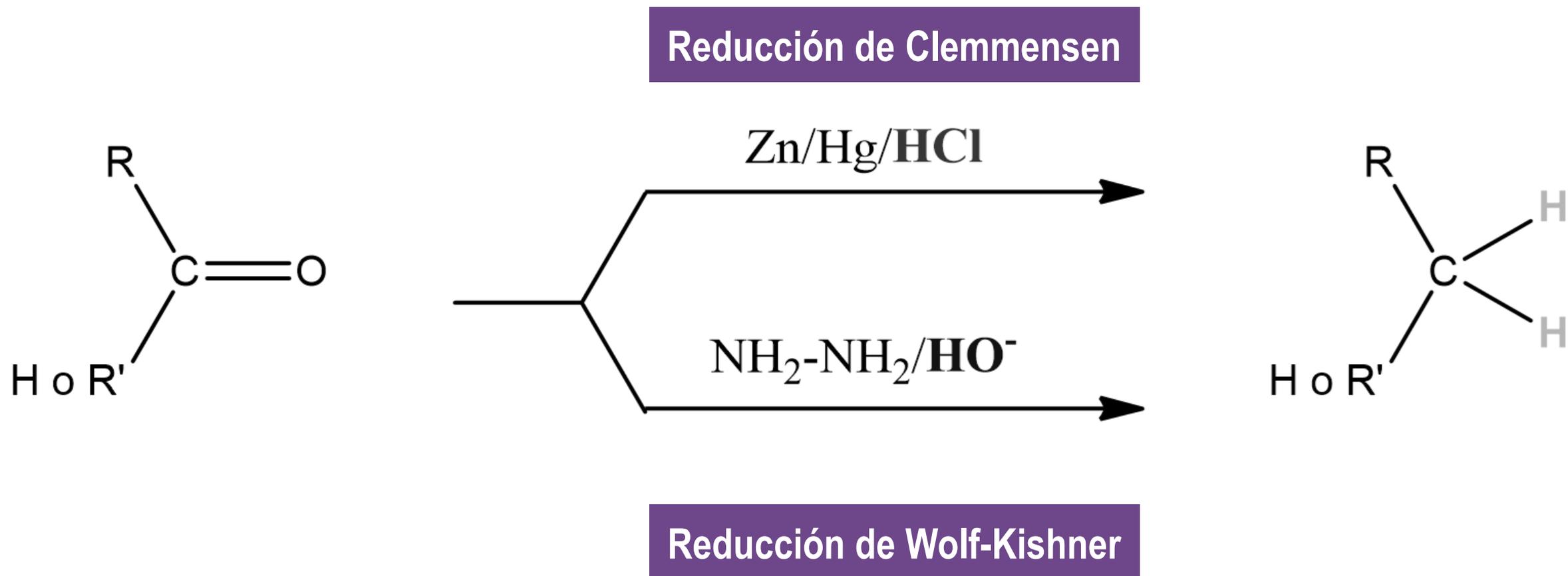
La primera estructura resonante es la más contribuyente porque todos los átomos tienen el octeto completo y no hay cargas.

La segunda estructura resonante nos muestra una carga positiva sobre el C, el cual puede recibir el ataque del Nu:

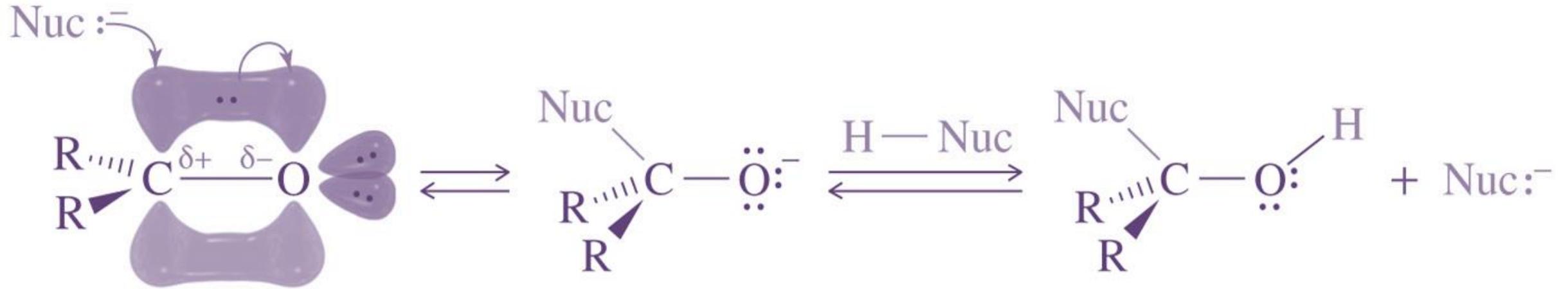
Derivados de Compuestos Carbonílicos de Aldehídos y Cetonas

Reactivo nucleófilo	Producto(s)	Comentario
Agua	Hidrato	Poco estable
Alcohol	Acetal	Muy estable. Grupo protector de aldehídos y cetonas
Cianuro	Cianhidrinas	Estabilidad variable
Organometálicos (R Li , R Mg X)	Alcoholes	Secundarios y terciarios, primario solo con formaldehído
Hidroxilamina	Oximas	Muy estable
H ₂ N-NH-fenilo	fenilhidrazona	Reacción de caracterización
Hidruros	Alcoholes	Reducción de aldehídos y cetonas
Enolatos	Alcoholes u olefinas	Diversas reacciones de condensación con "nombre"
Amoníaco	Imina no sustituida	Poco estable
Amina 1 ^a	Imina N-sustituida	Estabilidad variable
Amina 2 ^a	Enaminas	Muy estable
Iluros de fósforo	Olefinas	Reacción de Wittig

ALDEHÍDOS Y CETONAS, Desoxigenación



Adición Nucleofílica



Ataque Nucleofílico

Alcóxido

Producto

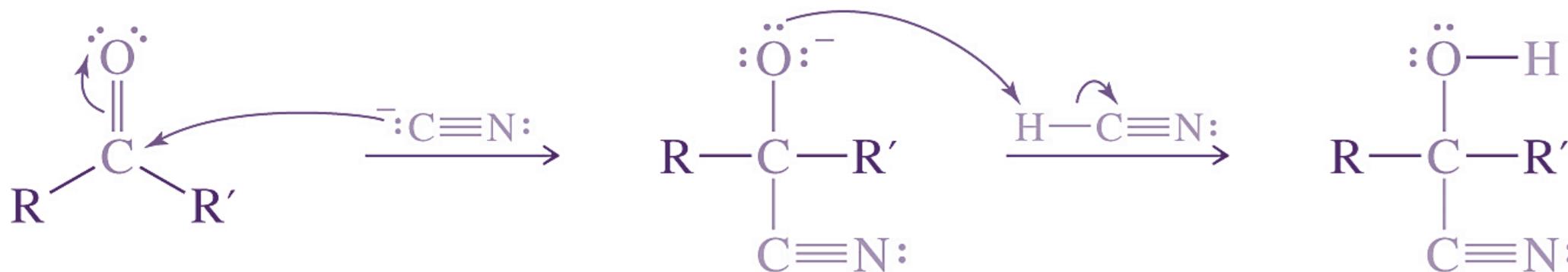
El ataque nucleofílico a un aldehído encuentra menos impedimento estérico porque sólo tiene un resto hidrocarbonado unido al carbono carbonílico

Una cetona tiene dos restos hidrocarbonados, por lo tanto existe mayor impedimento estérico.

Mecanismo de Adición Nucleofílica

Reacción con cianuro

El nucleófilo de carbono más simple que existe, el cianuro, reacciona con aldehídos y cetonas para dar un nuevo compuesto: una **cianhidrina**:



Cetona o Aldehído

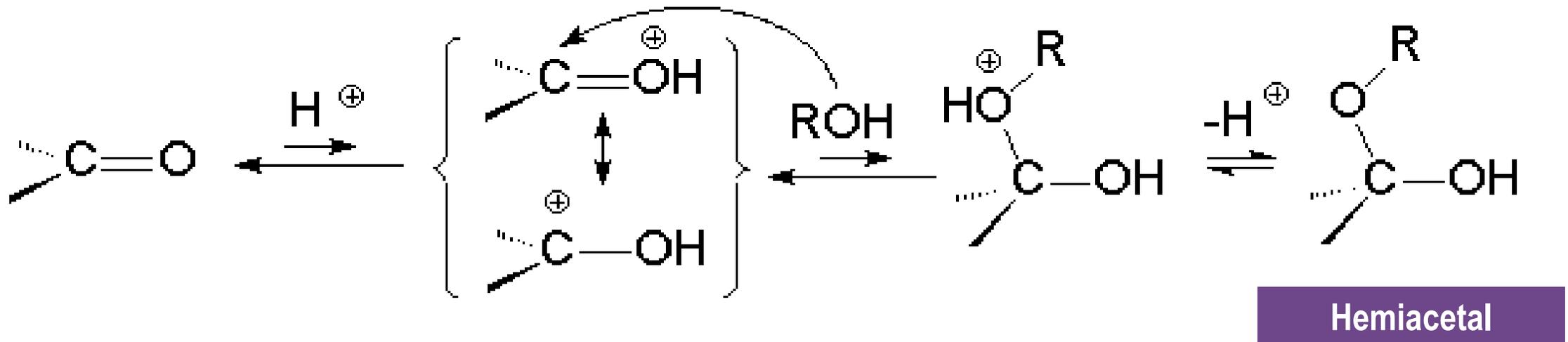
Intermediario

Cianhidrina

La reacción es muy simple y útil ya que el grupo CN puede convertirse en otros grupos funcionales.

Formación de hemiacetales

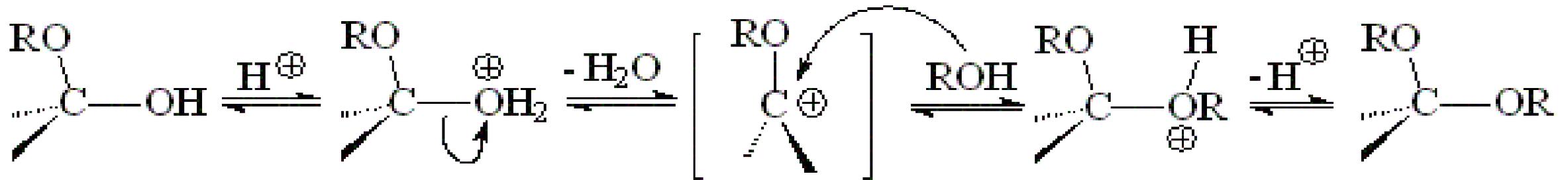
Adición de **una** molécula de alcohol: formación de **hemiacetales**



En esta reacción el nucleófilo es el par de electrones del oxígeno de una molécula de alcohol. Los hemiacetales son relativamente inestables y los equilibrios suelen estar desplazados hacia la izquierda. Una excepción muy importante es la formación intramolecular de hemiacetales en los azúcares.

Formación de Acetales

Adición de **dos** moléculas de alcohol: formación de **acetales**



Hemiacetal

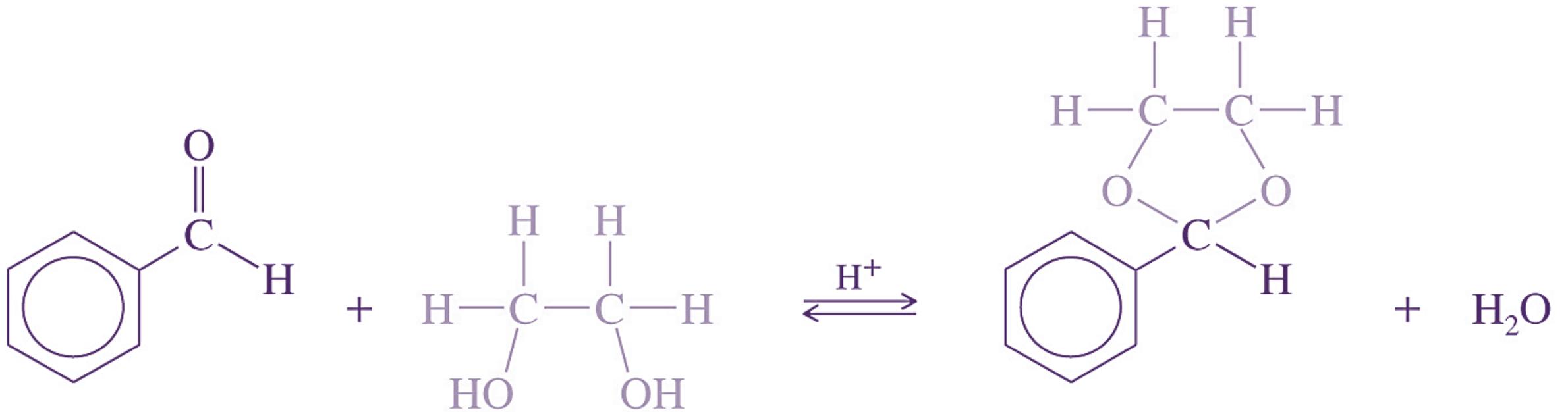
Acetal

Si hay suficiente cantidad de alcohol, la reacción prosigue hasta formarse un acetal que es estable, puede aislarse sin ningún problema y para ciertas reacciones corresponde a un grupo protector.

Formación de Acetales

- De todas formas, el proceso sigue siendo un equilibrio que es necesario desplazar hacia el acetal retirando el agua a medida que se forma, por medio de un aparato Dean-Stark o por la acción de un desecante.
- Pero, ya que la reacción es un equilibrio, si tratamos un acetal con agua en medio ácido, recuperaremos el aldehído o cetona de partida. Esta reacción sirve para proteger y desproteger un grupo carbonilo de aldehído o cetona para evitar que reaccione de forma indeseable.

Acetales Cíclicos



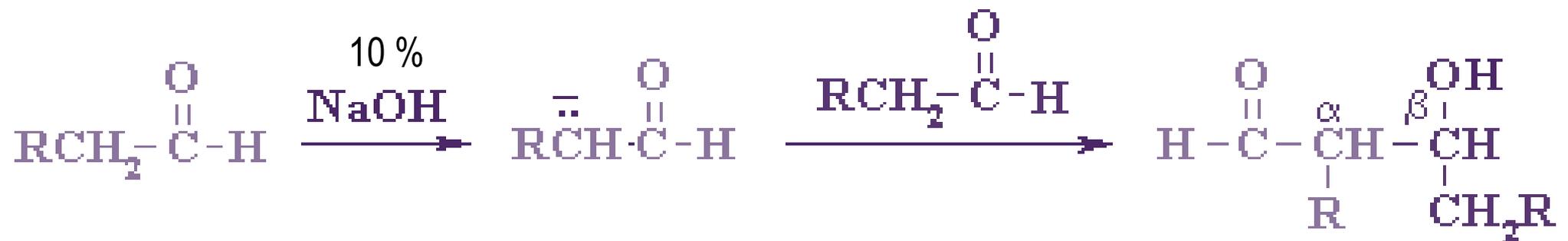
Benzaldehído

Etilenglicol

Acetal Benzaldehído

Si usamos glicoles se forma acetal cíclico. Se usa como protección del grupo carbonilo

Mecanismo Condensación Aldólica

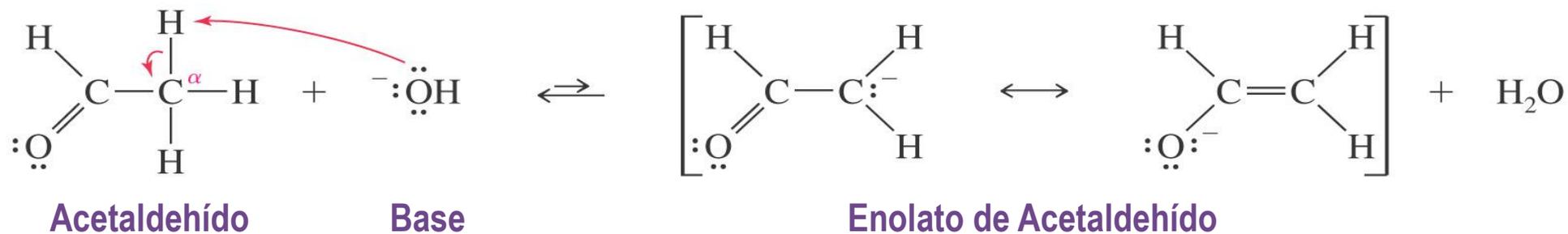


Enolato

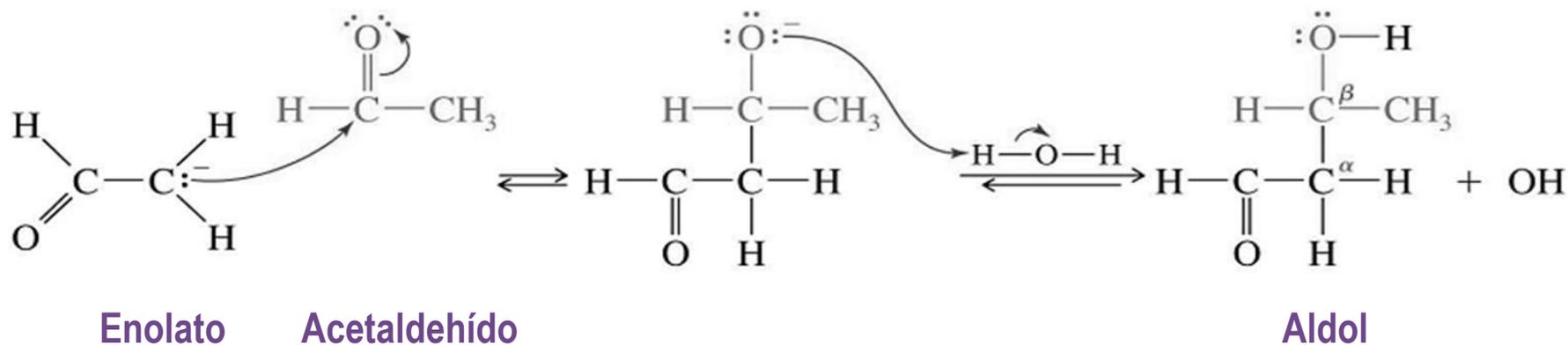
β -Hidroxialdehído

Mecanismo Condensación Aldólica

Formación del Ion Enolato

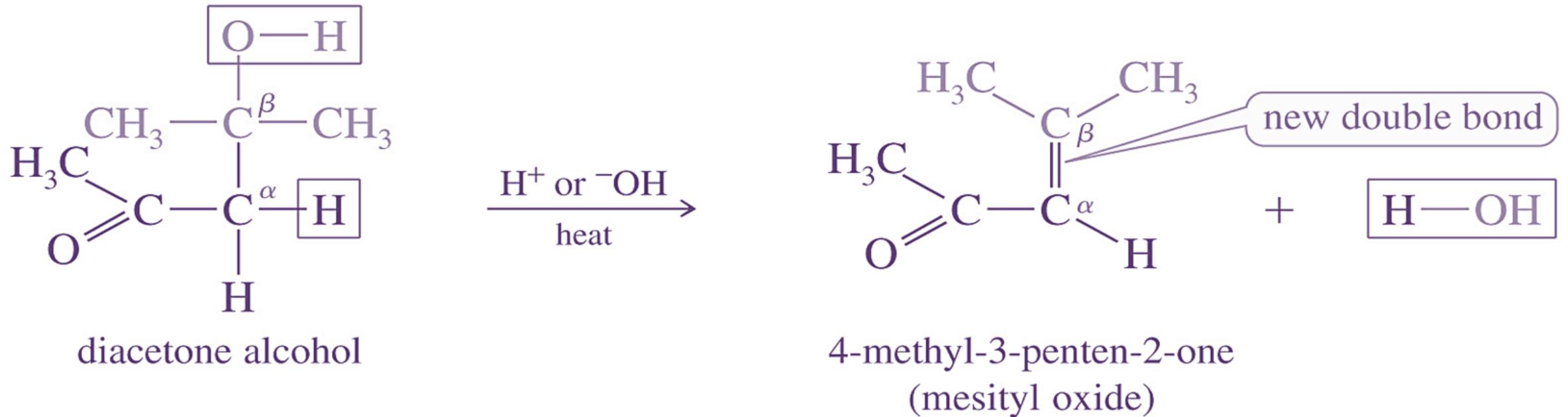


Ataque Nucleofílico al carbonilo



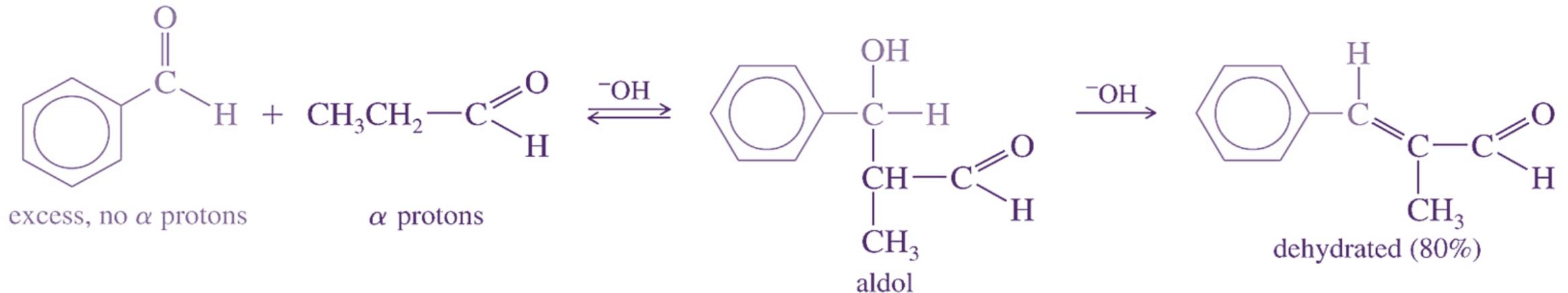
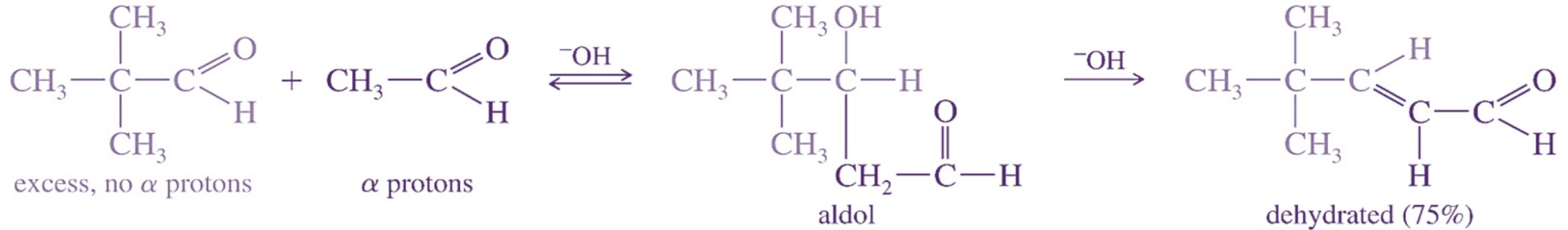
Puede ser catalizada por ácidos

Deshidratación del Aldol



Formación de una nueva unión C=C (cuando el producto es estable, esta reacción es espontánea)

Condensaciones Aldólicas Cruzadas



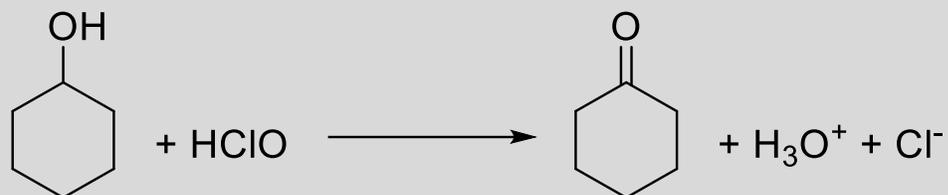
Dos compuestos carbonílicos diferentes. UNO solo con H alfa. El rendimiento es menor.

Cuando son dos compuestos con H alfa los productos son 4 y el rendimiento mucho menor

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE A: Oxidación de Ciclohexanol a Ciclohexanona

Reacción:



Agente oxidante:

HClO, obtenido a partir de lavandina (NaClO) en medio ácido.

Purificación del producto:

Destilación por arrastre, para purificar la ciclohexanona dado que tiene distinto punto de ebullición y distinta solubilidad en agua que el ciclohexanol.

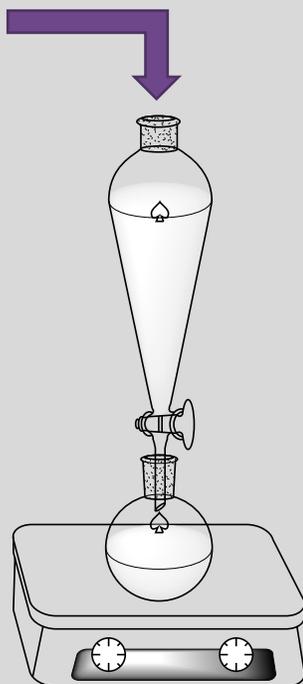
Compuesto	Punto de Ebullición	Solubilidad en Agua
Ciclohexanona	155,6 °C	36 g/L
Ciclohexanol	161,8 °C	90 g/L

Oxidación de Ciclohexanol a Ciclohexanona

Agregado de
Reactivos

180 mL lavandina
(15 mL de golpe y el
resto durante 15 min)

10 g de Ciclohexanol
3 mL Ácido Acético
(glacial)



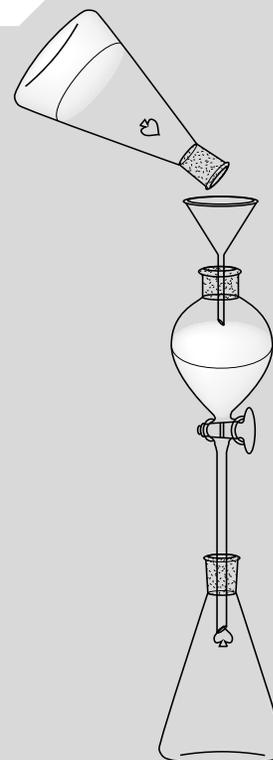
Agitación y
Calentamiento

Realizar bajo
campana por el des-
prendimiento de Cl_2

Agitación magnética
y calentamiento
(20 mins – 45°C)

Cortar la Reacción
con NaHSO_3

Extracción con
Éter de petróleo



Extracción con 25 ml
de éter de petróleo

Secar la fase orgánica
con NaSO_4 anhidro

Rotavapear para secar
el Éter de petróleo

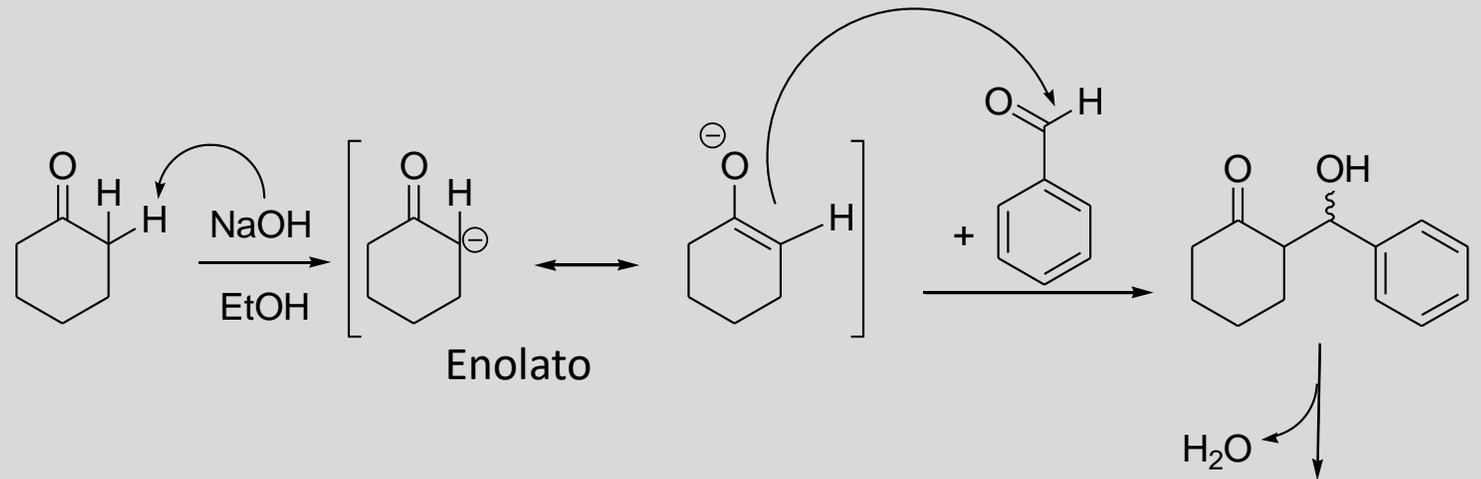
Reconocimiento de
grupo carbonilo

Secado y
Rotavaporeo

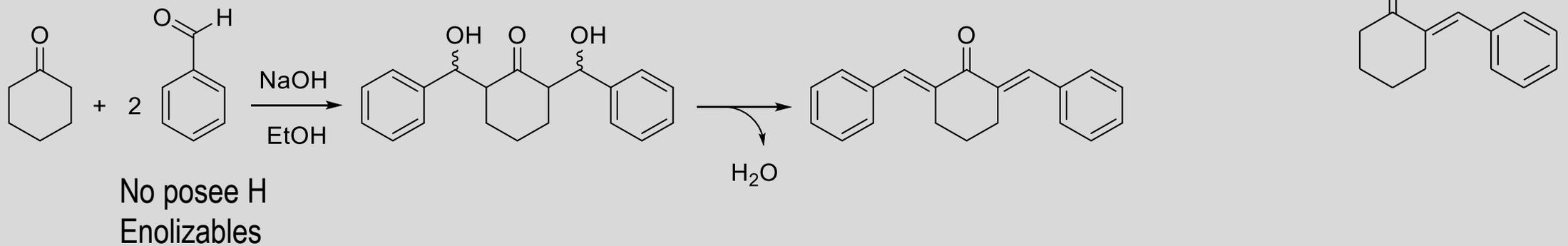
PARTE EXPERIMENTAL

PARTE B: Condensación Aldólica Cruzada

Reactividad de hidrógenos α :



Reacción que tiene lugar en el TP:



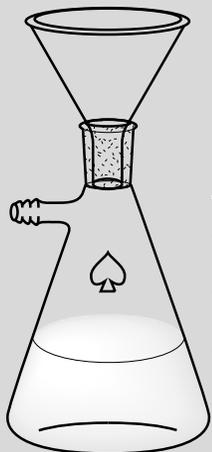
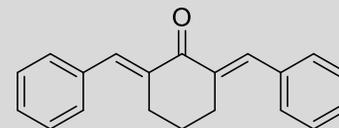
PARTE EXPERIMENTAL

PARTE B: Condensación Aldólica Cruzada

Colocar en un tubo ancho:
0,7 ml ciclohexanona
2 mL benzaldehído
10 mL EtOH → ayuda a solubilizar
7,5 mL NaOH 1N → forma el enolato

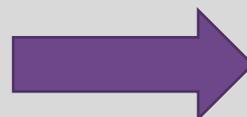


- Se homogeniza y se deja a temperatura ambiente.
- Se deja precipitar raspando las paredes.
- Se filtra.



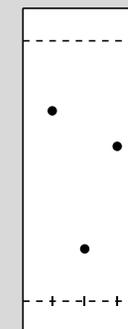
Lavados:

- EtOH **frío** → evitar pérdidas por solubilidad
- AcOH 4% en EtOH → eliminar restos de OH⁻
- EtOH



Reconocimiento:

Análisis por CCD
Sv: éter de petróleo
/AcOEt (80:20)



1- Benzaldehído
2- Producto
obtenido
3- Ciclohexanona

Siembra: 1 2 3



PARTE EXPERIMENTAL

PARTE C: Reacciones de Reconocimiento

Para poder comparar preparar:

- Blanco: Da el control negativo. Se trata de todos los reactivos menos la muestra
- Testigo: Da el control positivo. Reactivo que se conoce su identidad y se sabe que da positivo.
- Muestra

Oxidación – Ensayo de Jones

Alcohol primario

+

Al ser un oxidante fuerte no se detiene en el aldehído, continúa oxidando hasta el ácido carboxílico

Alcohol secundario

+

El máximo nivel de oxidación para el alcohol secundario es la cetona

Aldehído

+

Alcohol Terciario

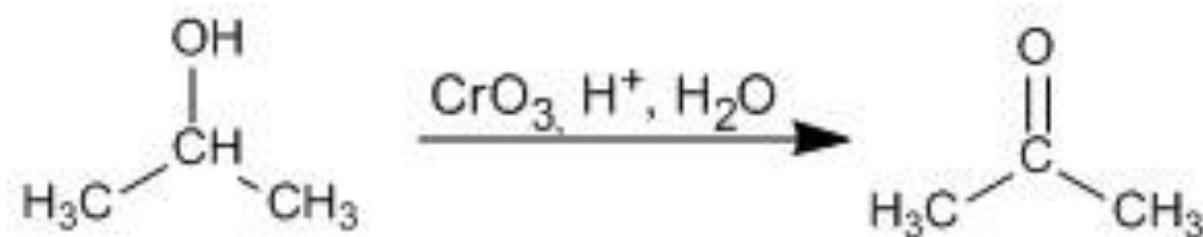
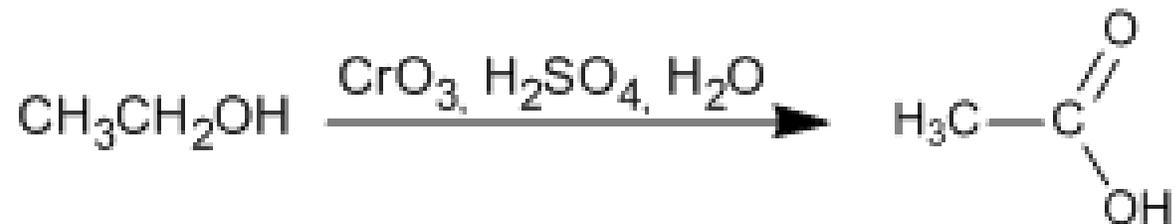
-

Cetona

-

Tubo de hemólisis

0,5 mL de compuesto a ensayar.
2 o 3 gotas de reactivo de Jones



Reacción positiva:
Cambio de color **Cr(VI)** a **Cr(III)**

Descarte:
Agregar EtOH y cuando este verde tirar en Residuos Ácidos

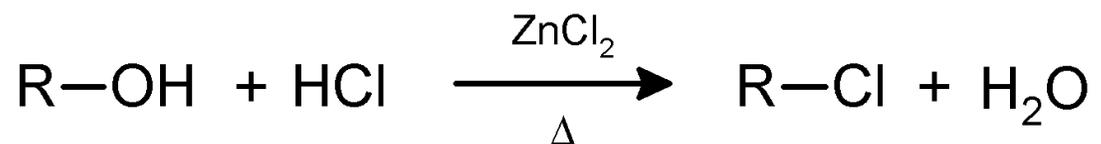


SN1 – Ensayo de Lucas

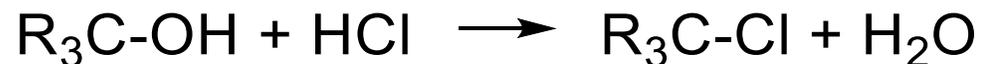
Para diferenciar alcoholes Primarios, Secundarios y Terciarios.
Formación del halogenuro de alquilo vía SN1.
(Sólo aplica para alcoholes de bajo peso molecular)

Velocidad de Reacción: Alcoholes $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

Alcohol primario



Alcohol terciario



Tubo de hemólisis

0,5 mL de compuesto a ensayar.
0,5 ml del reactivo de Lucas.

Reacción positiva:
Aparición de dos fases

Descarte:
En solventes clorados



Ensayo con 2,4-dinitrofenilhidracina

Tubo de hemólisis

Gotas de compuesto a ensayar.
0,5 ml 2,4-dinitrofenilhidrazina.

Reconocimiento del grupo carbonilo

Reacción positiva:

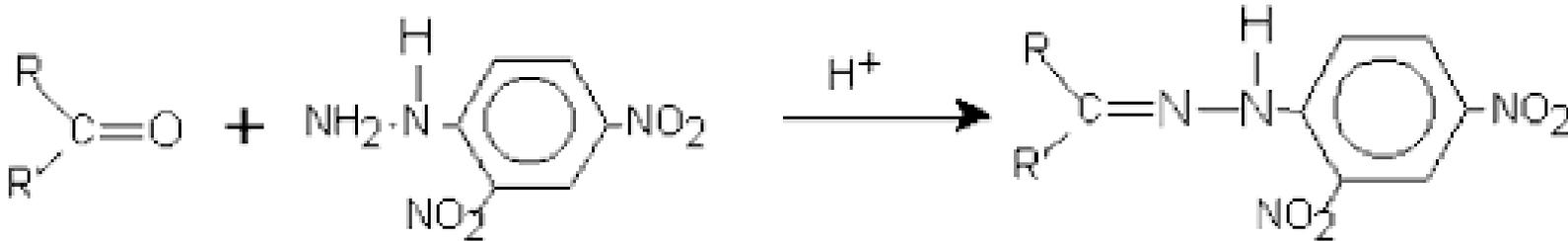
Aparición de un precipitado anaranjado

Descarte:

En residuos ácidos

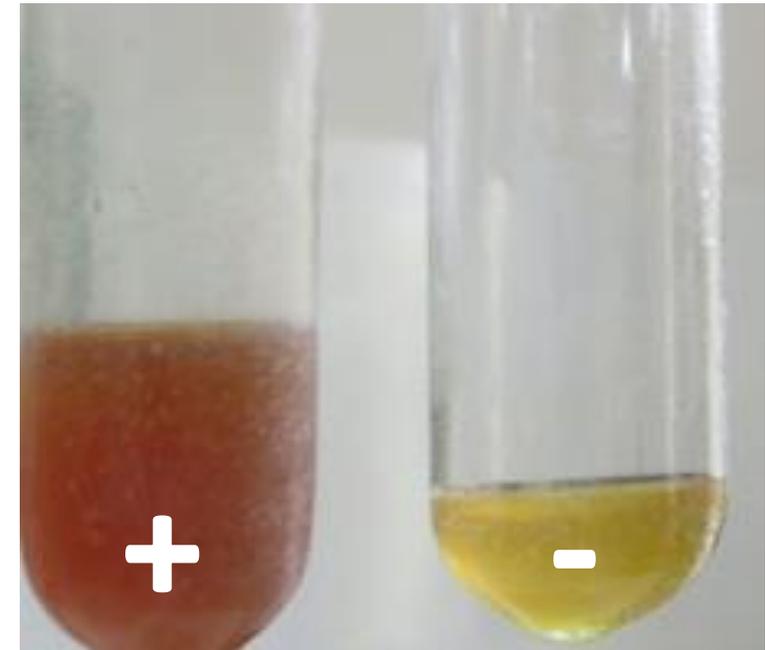
Aldehídos y Cetonas

+



Alcoholes y Ácidos Carboxílicos

-



Ensayo de Tollens

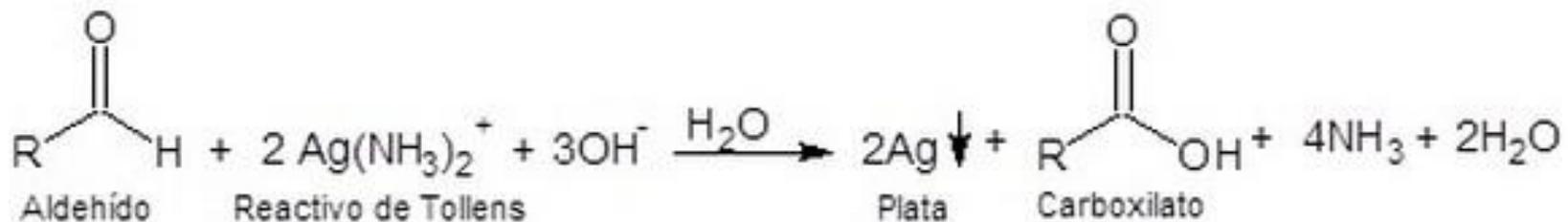
Tubo de hemólisis

Gotas del compuesto a ensayar.
0,5 ml del reactivo de Tollens.

Para diferenciar Aldehídos y Cetonas

Oxida el aldehído, tanto alifáticos como aromáticos, a ácido carboxílico y precipita la plata

Aldehídos Alifáticos y Aldehídos Aromáticos



Reacción positiva:

Aparición de espejo de plata

Descarte:

En el desagüe

Cetonas



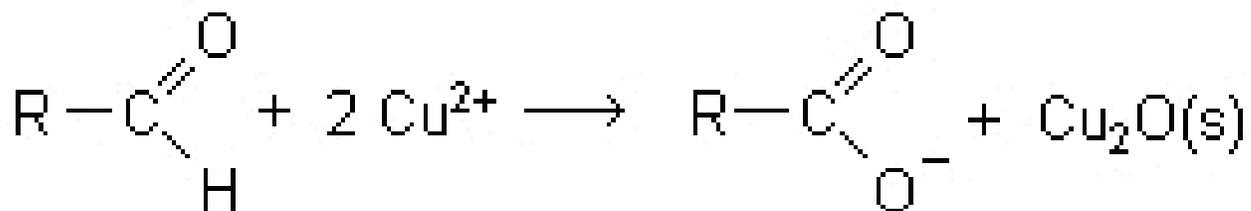
Ensayo de Fehling

Tubo de hemólisis

Gotas del compuesto a ensayar.
0,5 ml del reactivo de Fehling.

Diferenciación de aldehídos aromáticos y alifáticos

Aldehídos Alifáticos



Oxida el aldehído alifático y precipita la Cu_2O de color rojizo
El potencial de reducción del Cu^{2+} no es tan grande como para poder oxidar al aldehído aromático

Aldehídos Aromáticos



Reacción positiva:
Precipitado Rojizo

Descarte:
En el desagüe

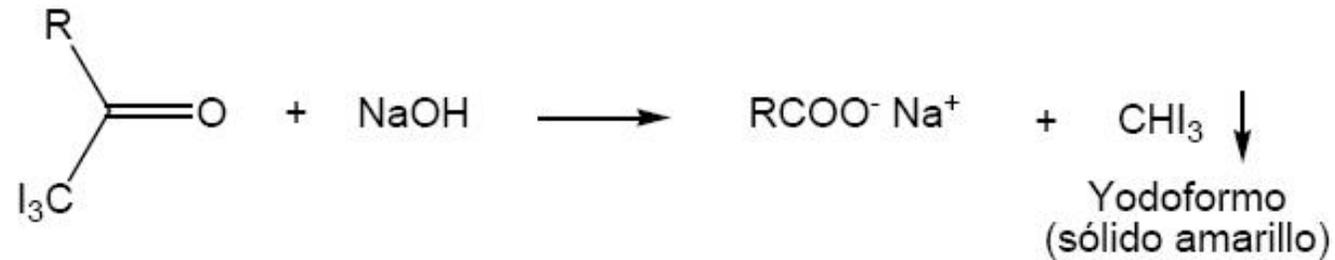
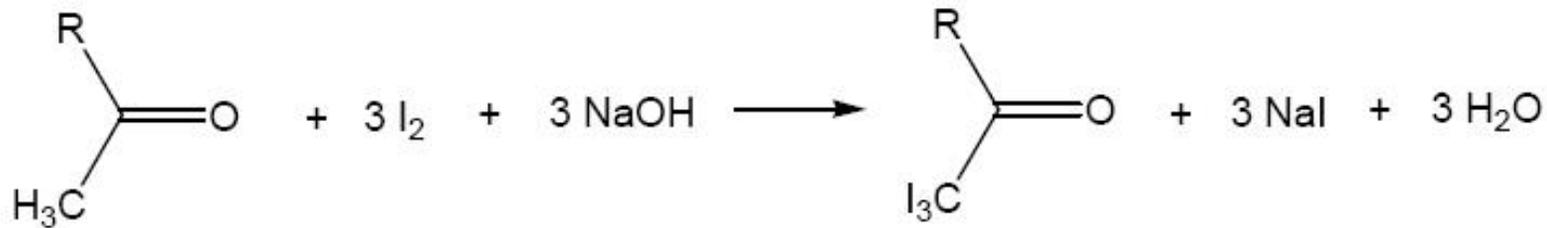


Test de Iodoformo

Tubo de hemólisis

Gotas del compuesto a ensayar.
5 gotas de Iodo a 5%
5 gotas de NaOH al 30%

Metil Cetonas



Reconocimiento de Metil-cetonas

Reacción positiva:
Precipitado Amarillo

Descarte:
En el desagüe



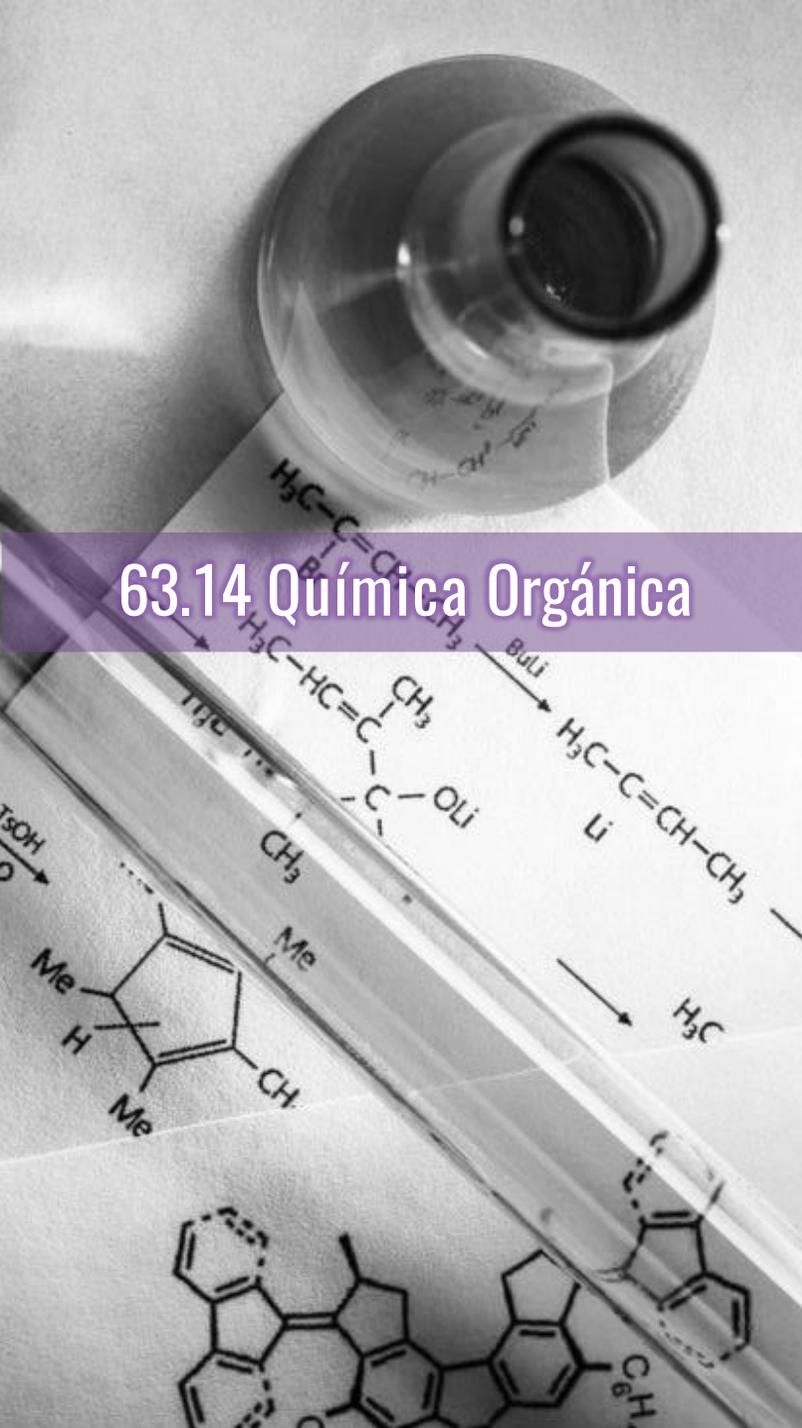
Metil Alcoholes



Da positivo con metil-alcoholes porque es oxidante, entonces primero da la metil-cetona y luego iodoformo.

Resumen

	Jones	Lucas	2,4-DNFH	Tollens	Fehling	Iodoformo
Formaldehído	+		+	+	+	
Benzaldehído	+		+	+		
Acetona			+			+
n-BuOH	+	+ lento				
t-BuOH		+				
isopropanol	+	+				+



63.14 Química Orgánica

TP7

ALCOHOLES, ALDEHÍDOS y CETONAS

MUCHAS GRACIAS

