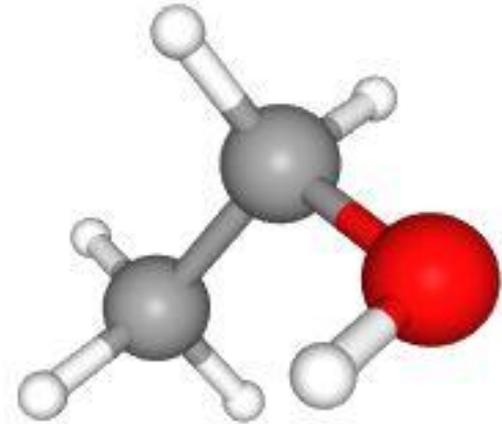
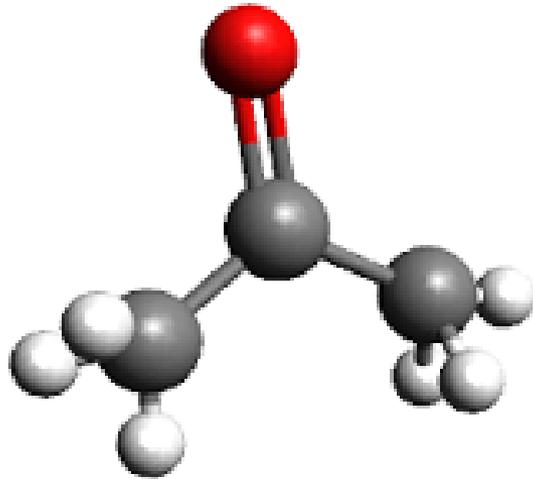
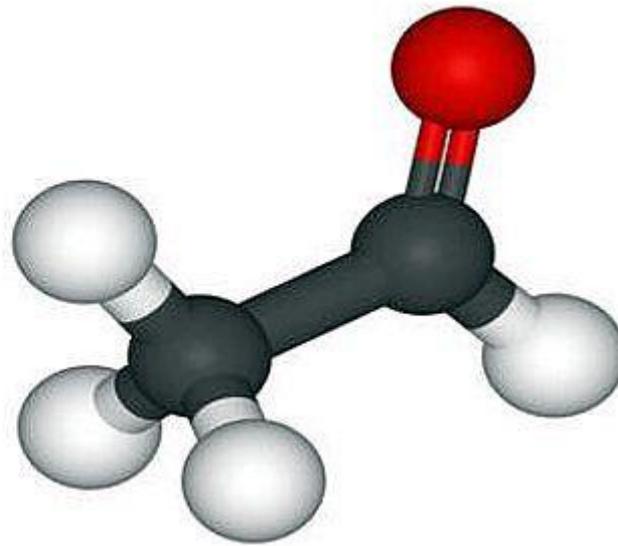
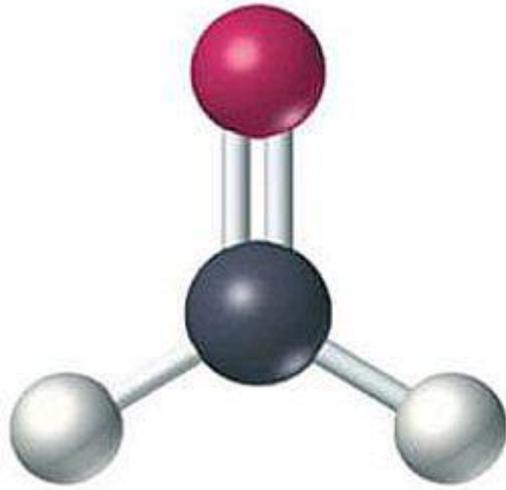


63.14 Química Orgánica

Departamento de Química

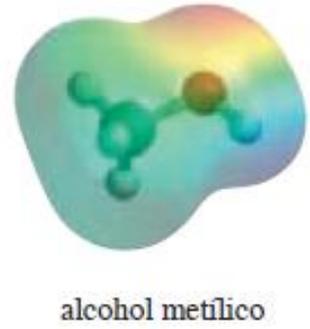
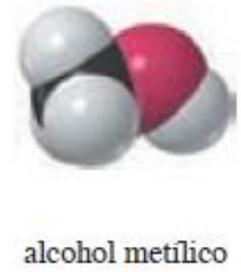
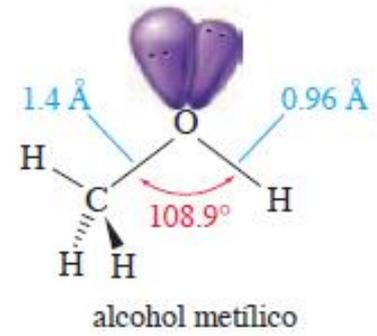
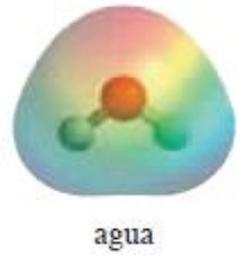
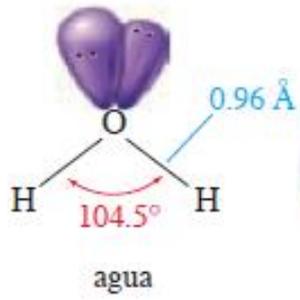


.UBAfiuba 
FACULTAD DE INGENIERÍA



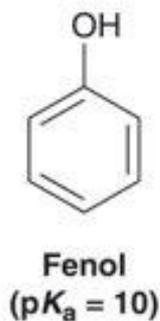
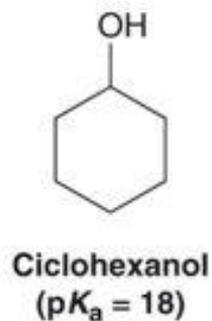
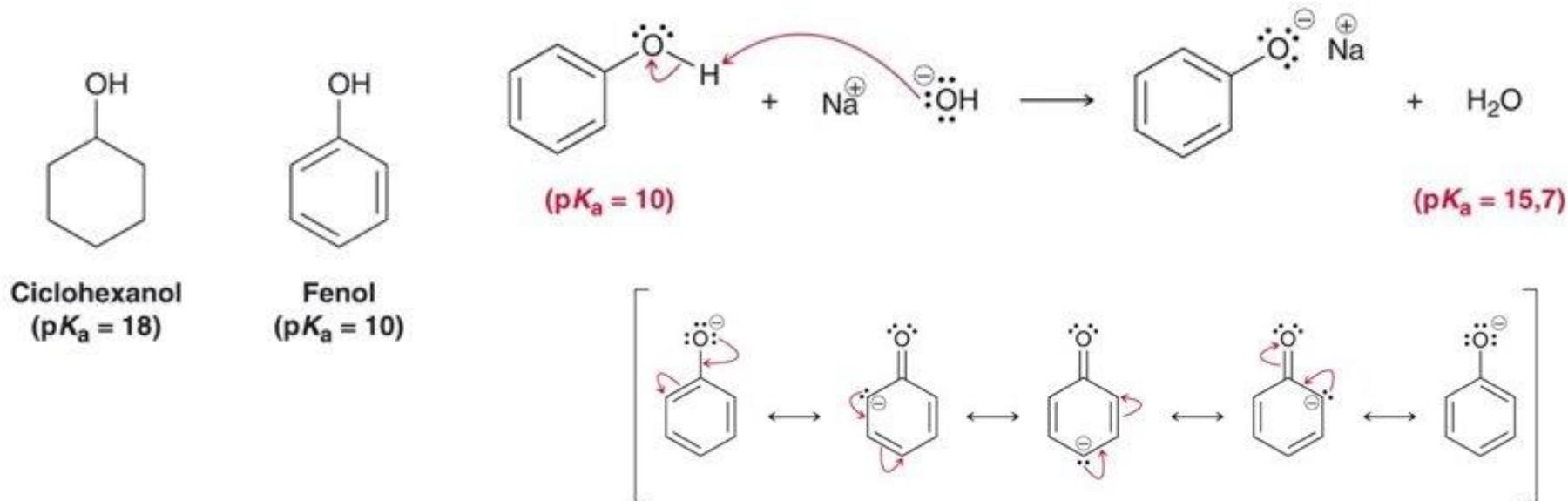
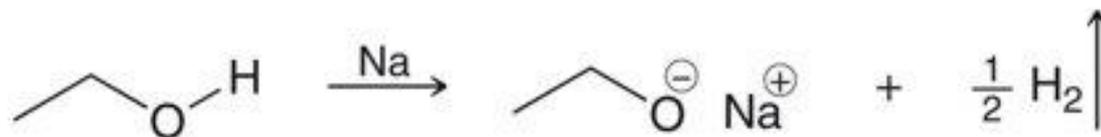
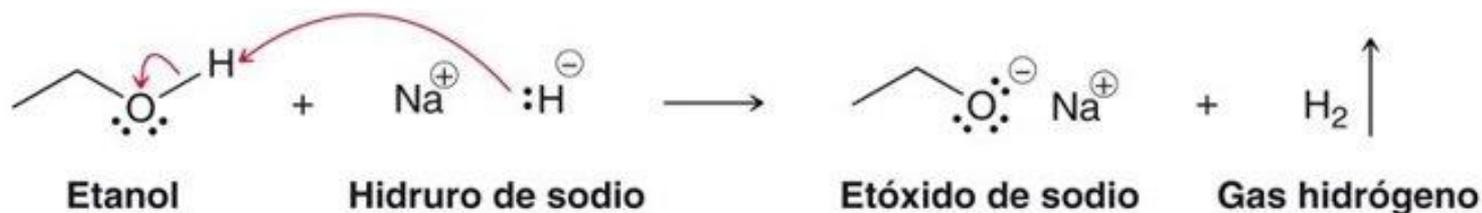
Alcoholes, Aldehídos y Cetonas

Bioq. Mario Ariel Aranda



Tipo	Estructura	Ejemplos
Alcohol primario	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$ (etanol) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2-\text{OH} \end{array}$ (2-metilpropan-1-ol) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$ (alcohol bencílico)
Alcohol secundario	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (butan-2-ol) $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{OH}$ (ciclohexanol) (colesterol)
Alcohol terciario	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (2-metilpropan-2-ol) $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{Ph} \end{array}$ (trifenilmetanol) $\text{C}_5\text{H}_9-\text{OH}$ (1-metilciclopentanol)
Fenoles		(fenol) (3-metilfenol) (hidroquinona)

Alcóxidos y Fenóxidos



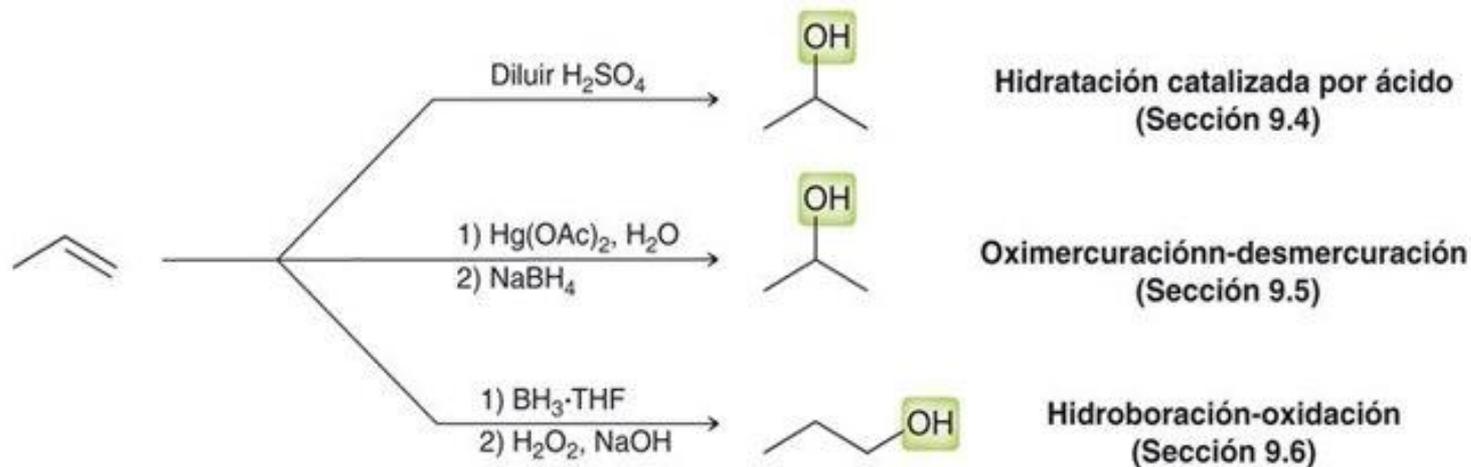
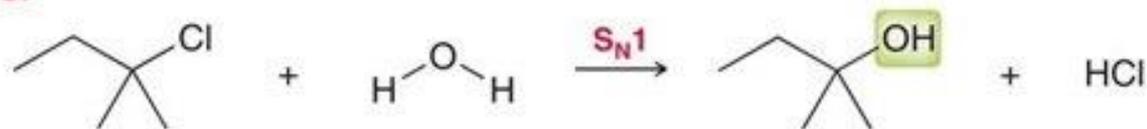
Preparación de Alcoholes



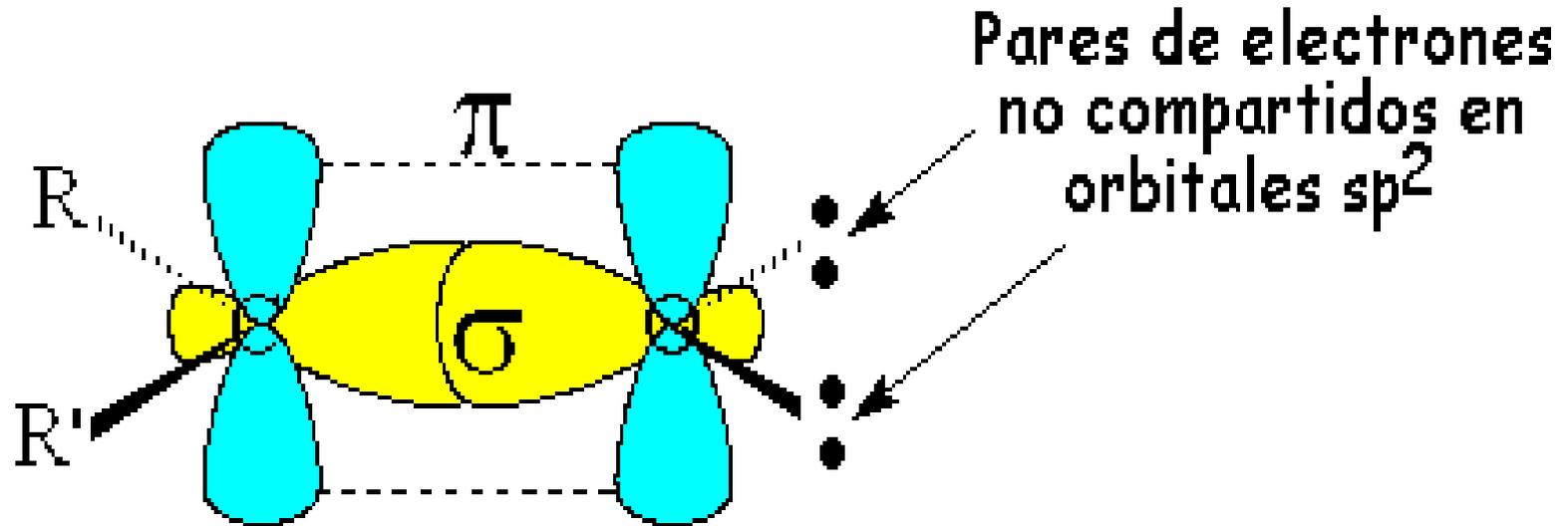
Primario:



Terciario:



Estructura



El enlace σ se forma a partir de dos orbitales atómicos híbridos sp^2 , uno del carbono y otro del oxígeno, y el orbital p mediante el solapamiento lateral de los orbitales p paralelos que no sufren hibridación.

Preparación

Preparación de Aldehídos

- Oxidación de alcoholes primarios
- Ozonólisis de alquenos

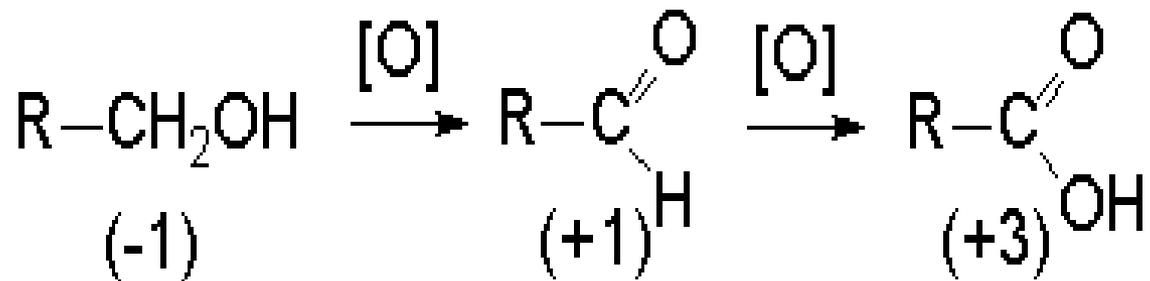
Preparación de cetonas:

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

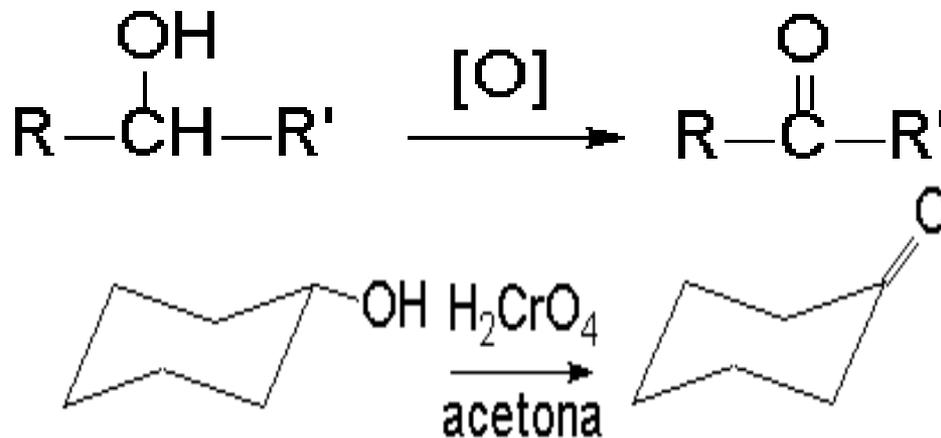
Oxidación de alcoholes

Alcoholes primarios

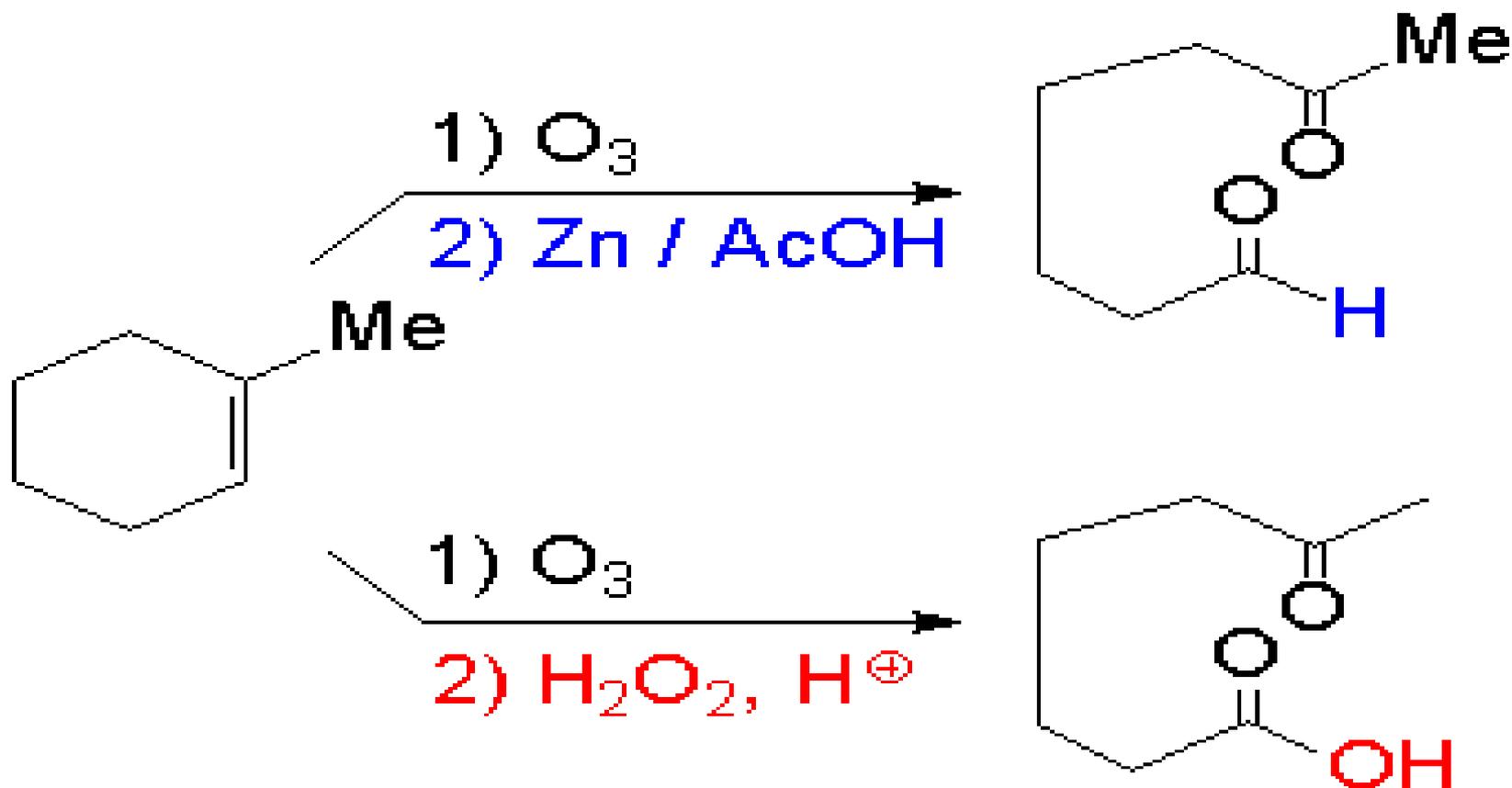
En un alcohol primario, el carbono que soporta el grupo OH tiene múltiples posibilidades de oxidación.



Alcoholes secundarios: Se pueden transformar en cetonas

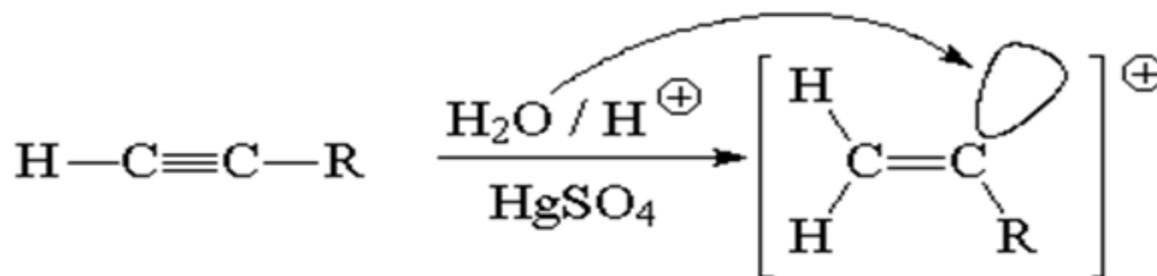


Ozonolisis de alquenos

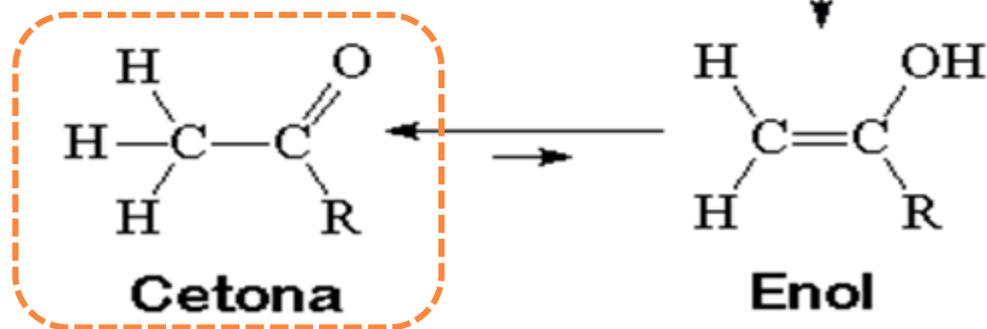


Hidratación de alquinos

❖ Adición de agua



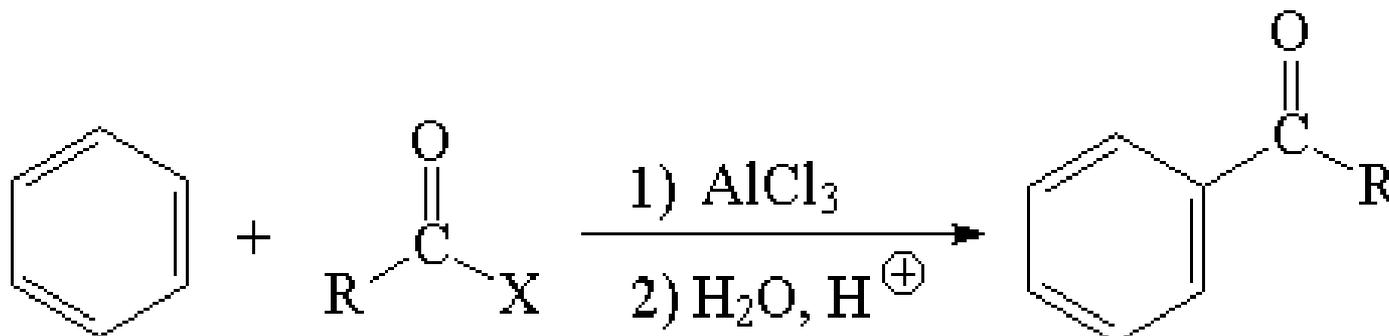
Markovnikov



Equilibrio tautomérico

Acilación de Friedel- Crafts

- Si el electrofilo se genera a partir de un haluro de ácido o de un anhídrido, la reacción da lugar a una alquil fenil cetona.



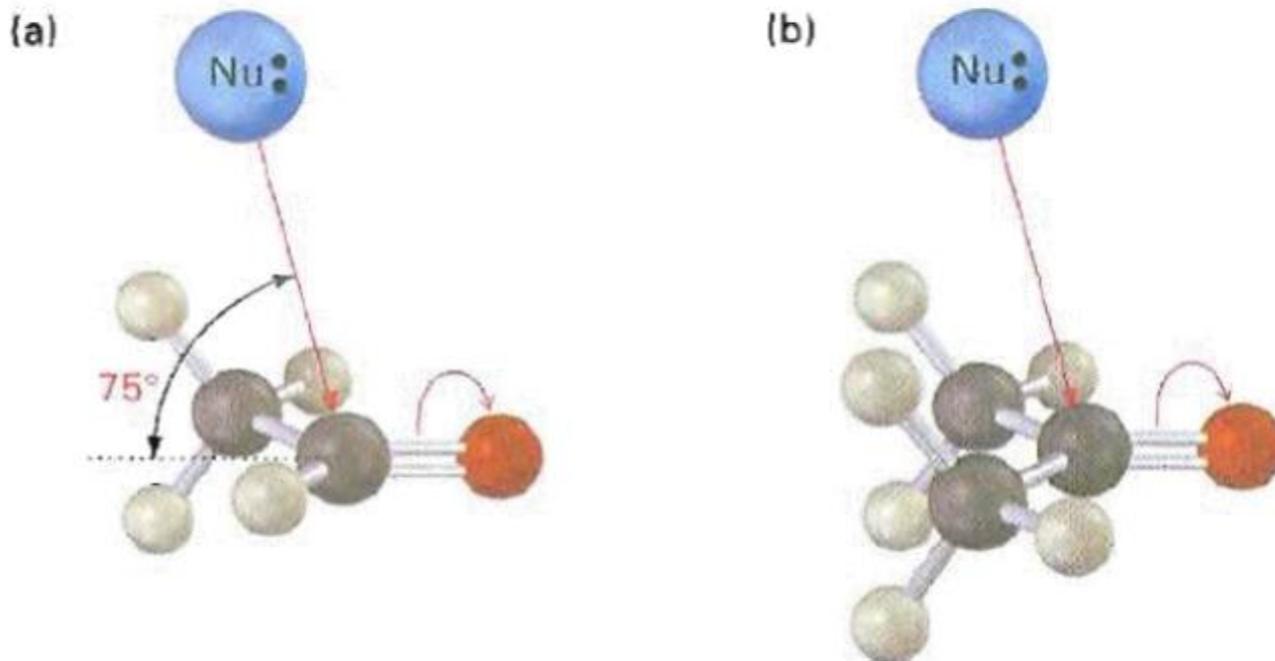
X = halógeno, OCOR

Estructura - Reactividad



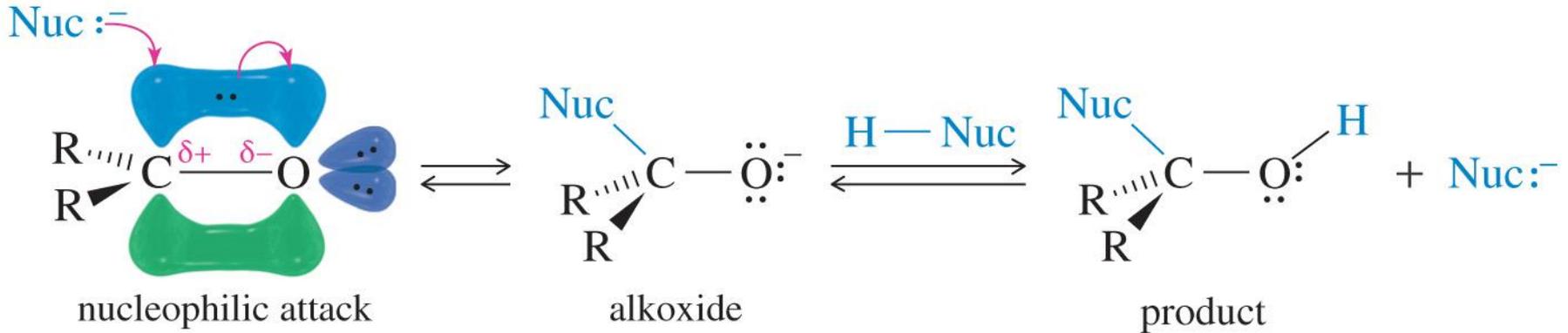
Las propiedades químicas de aldehídos y cetonas son la consecuencia de su estructura electrónica .

Reactividad e impedimento estérico

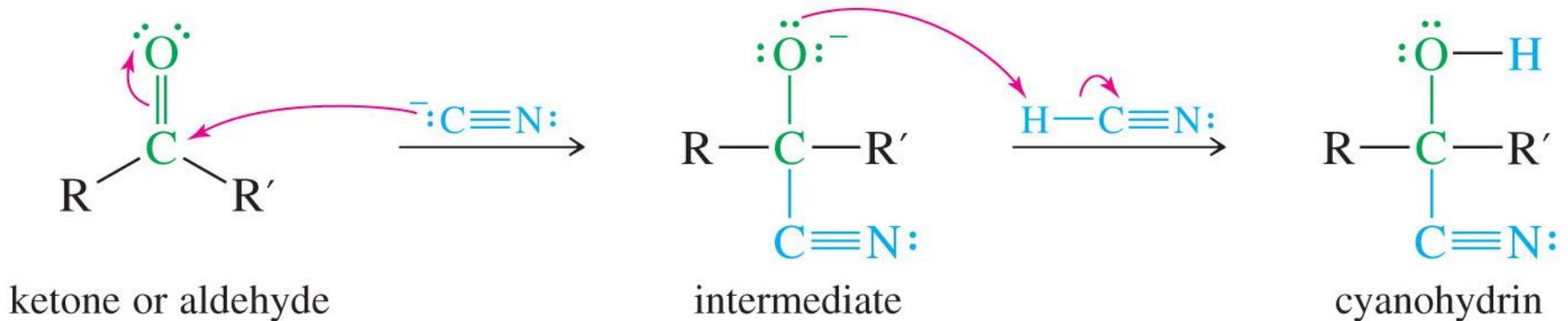


- (a) El ataque nucleofílico a un aldehído encuentra menos obstáculos de tipo estérico porque sólo tiene un sustituyente relativamente grande unido al carbono del grupo carbonilo
- (b) Una cetona tiene dos sustituyentes voluminosos, por lo tanto existe mayor impedimento estérico.

ADICIÓN NUCLEOFÍLICA



© 2013 Pearson Education, Inc.

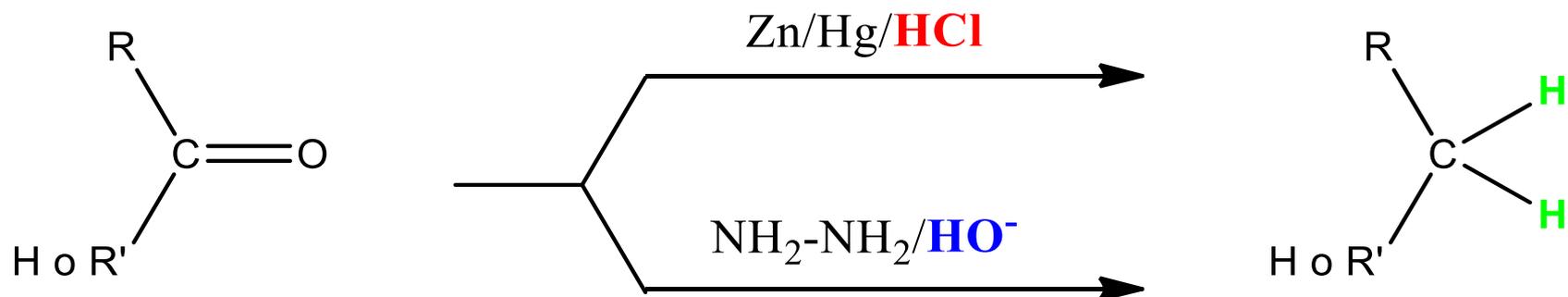
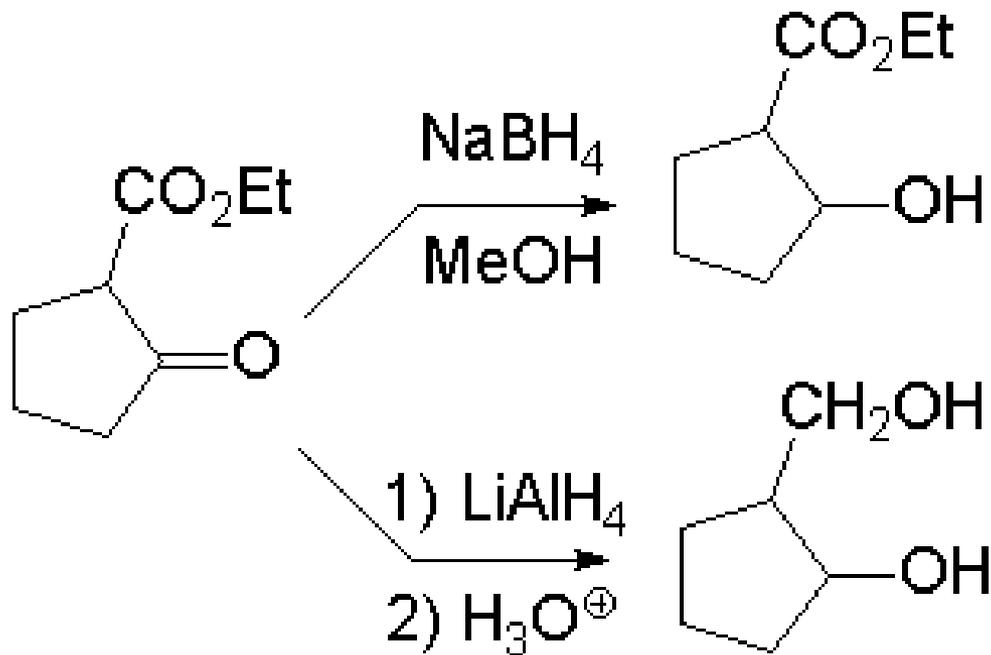


© 2013 Pearson Education, Inc.

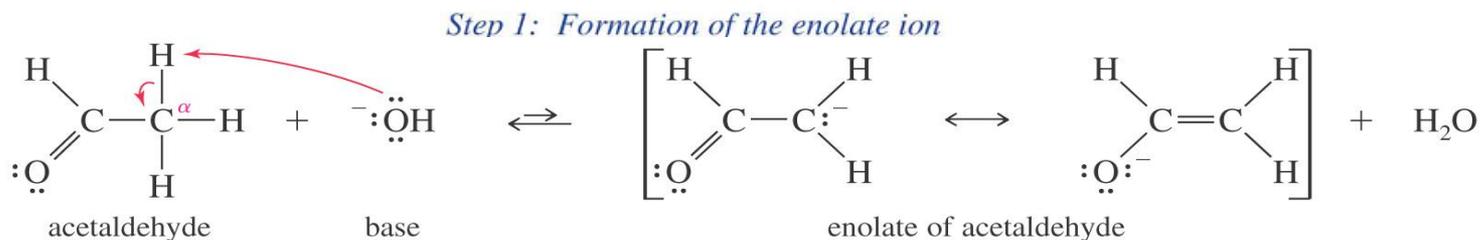
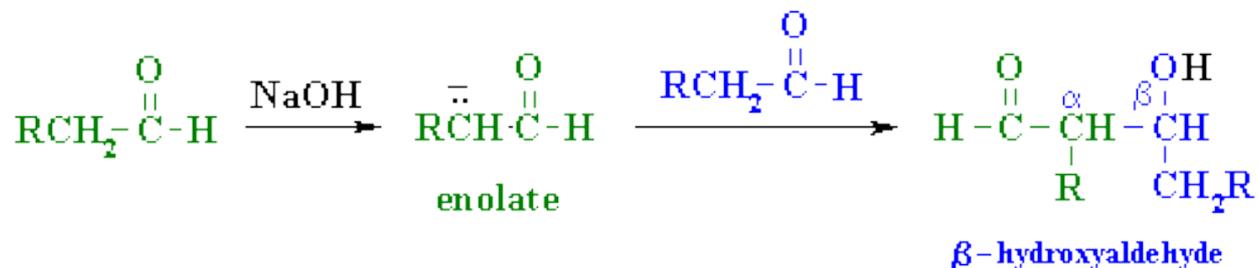
La reacción es muy simple y útil ya que el grupo CN puede convertirse en otros grupos funcionales.

Reactivo nucleófilo	Producto(s)	Comentario
Agua	Hidrato	Poco estable
2 x Alcohol	Acetal	Muy estable. Grupo protector de aldehídos y cetonas
Cianuro	Cianhidrinas	Estabilidad variable
Organolíticos u organomagnesianos	Alcoholes	
Hidroxilamina	Oximas	Muy estable
H ₂ N-Z		
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

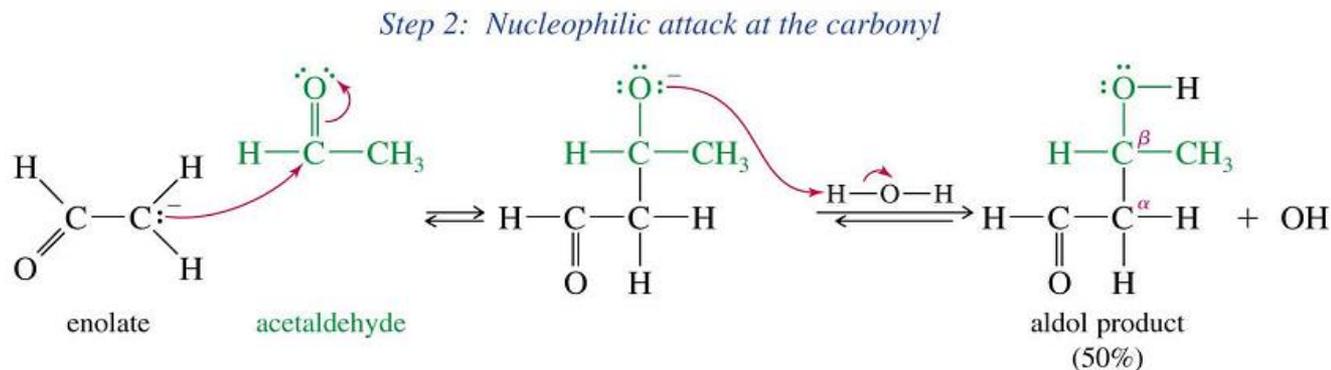
Reducción



Condensación Aldólica

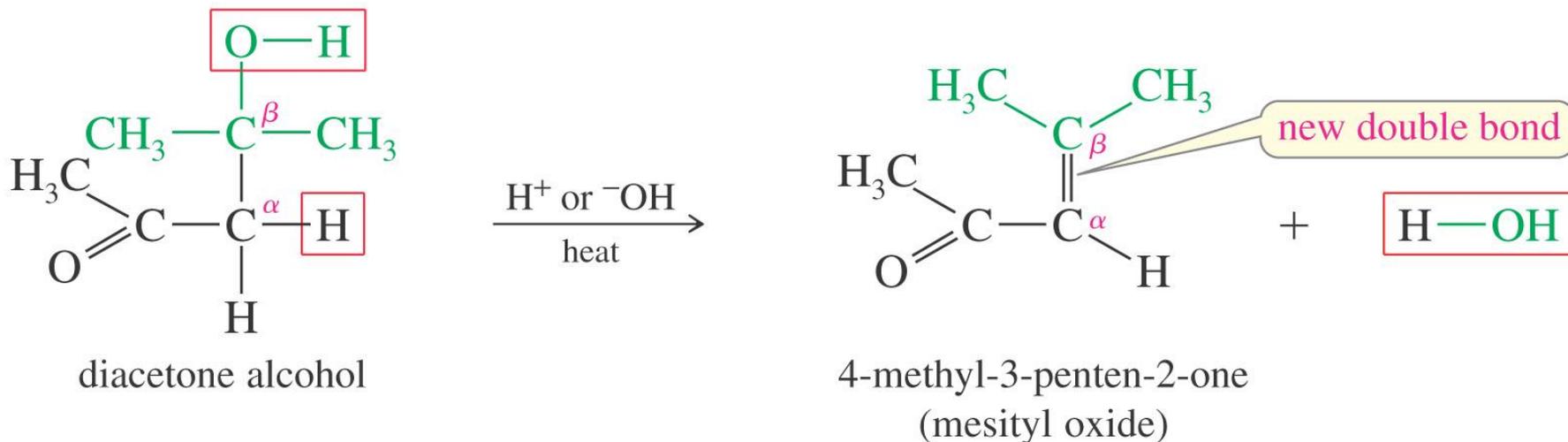


Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.



Deshidratación del aldol

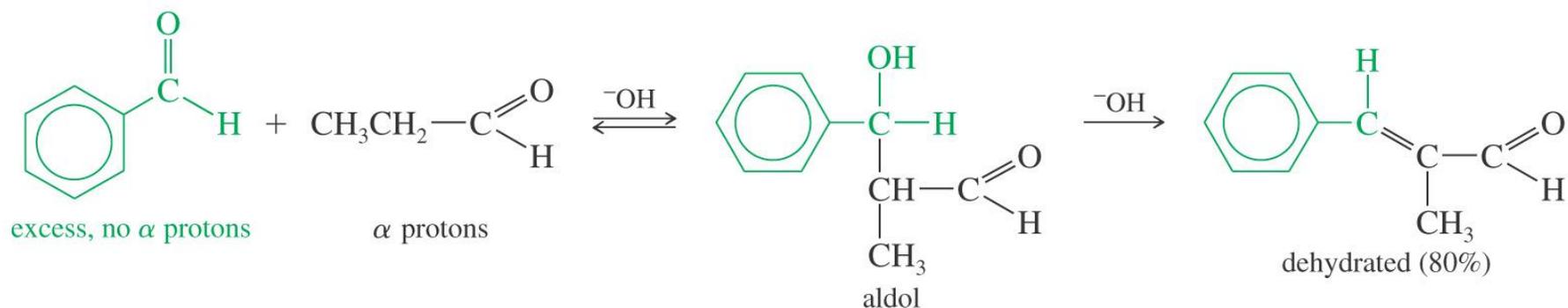
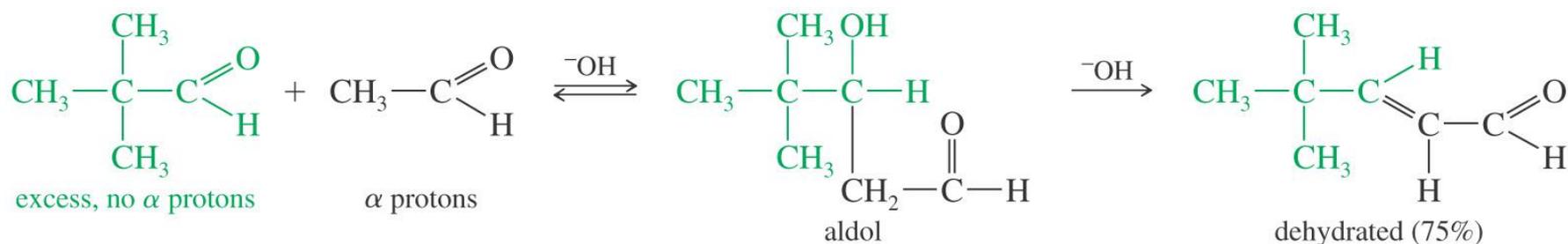
Formación de una nueva unión C=C



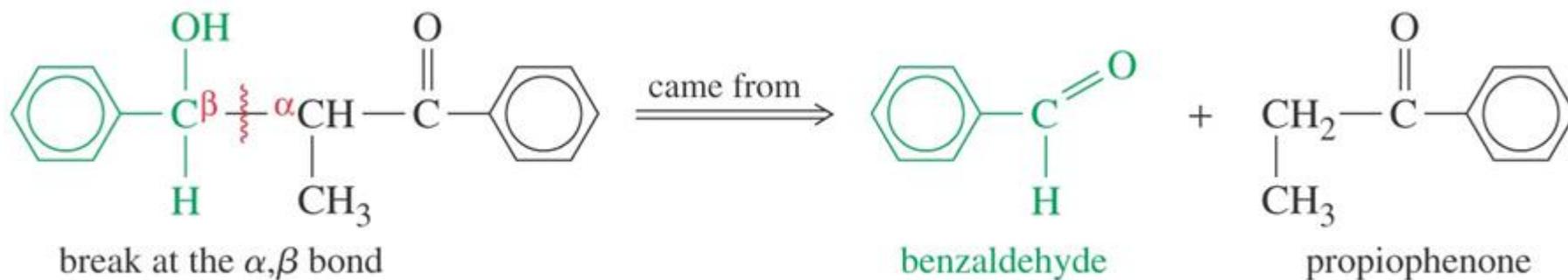
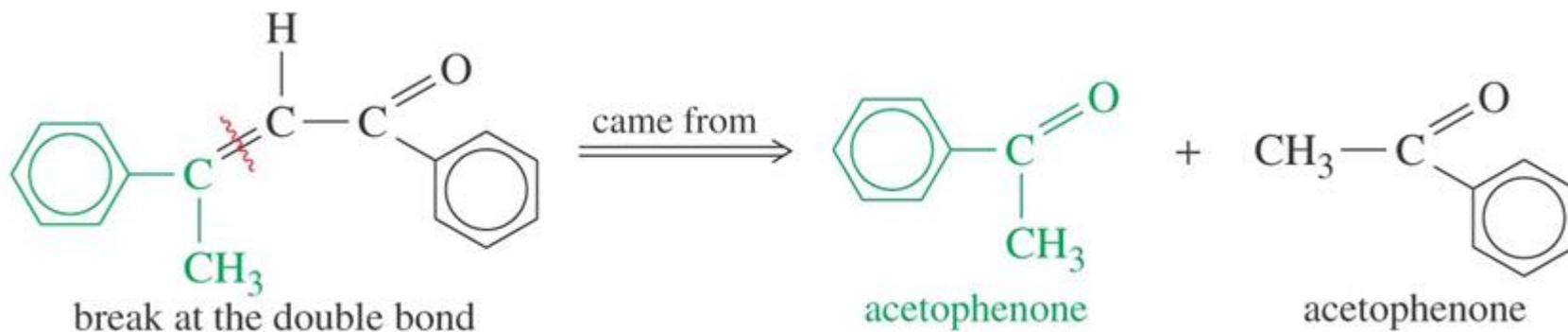
Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

Condensaciones aldólicas cruzadas

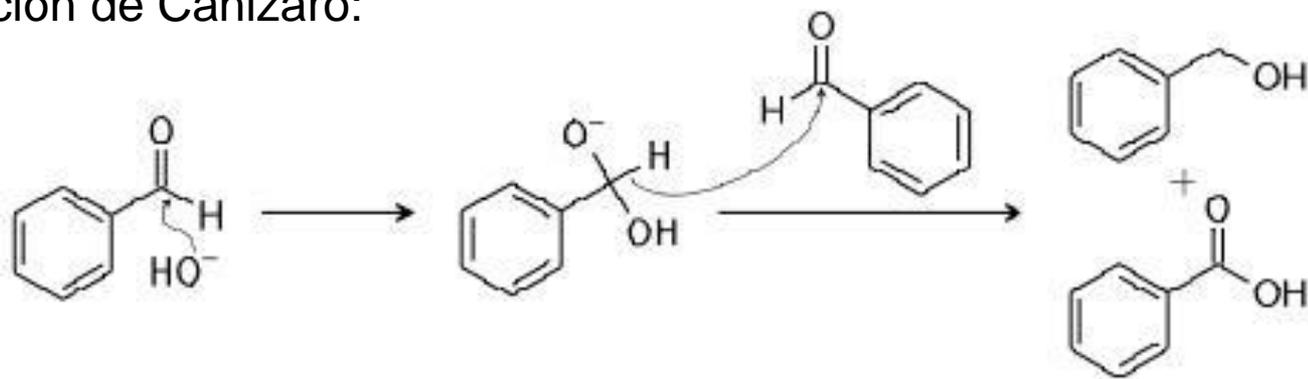
- Dos compuestos carbonílicos diferentes.
- UNO solo con H alfa.



Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

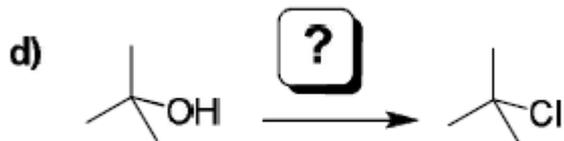
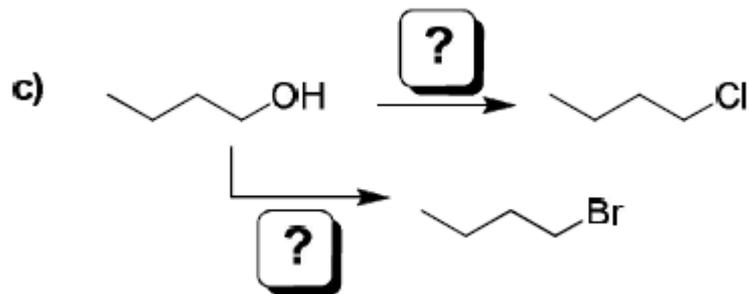
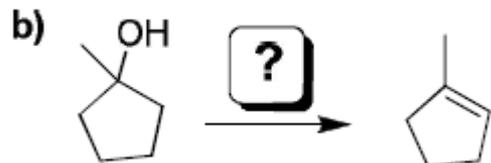
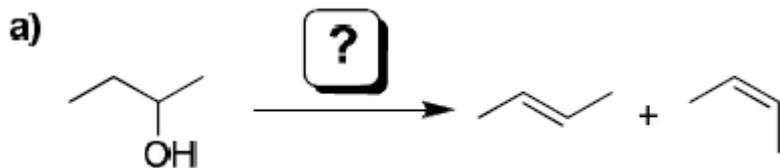


Reacción de Canizaro:



Problema 1

Discuta qué reactivos utilizaría para llevar a cabo las siguientes transformaciones.



H⁺ / Calor

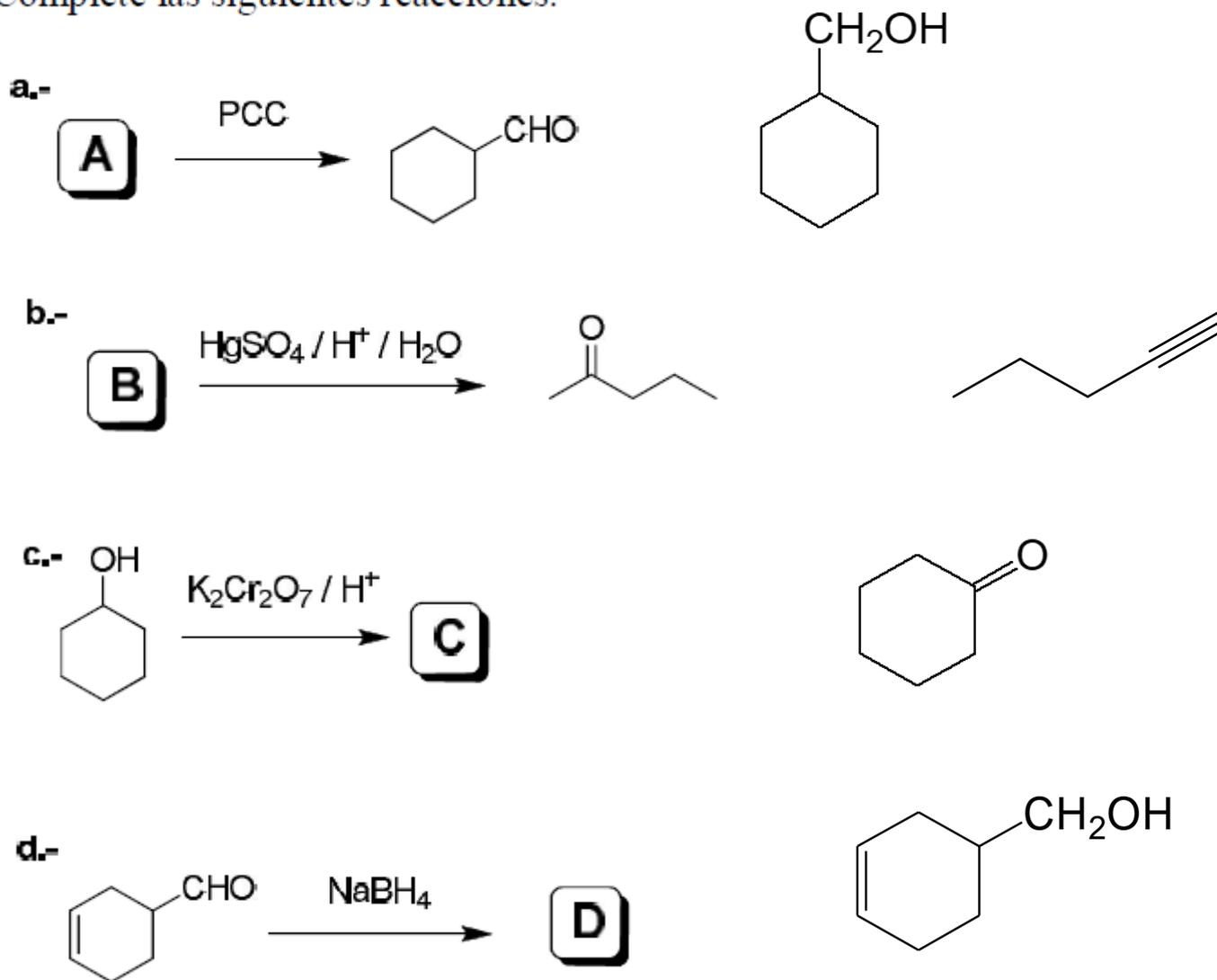
SOCl₂

PBr₃

HCl

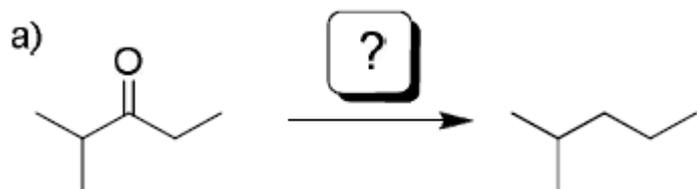
Problema 2

Complete las siguientes reacciones.

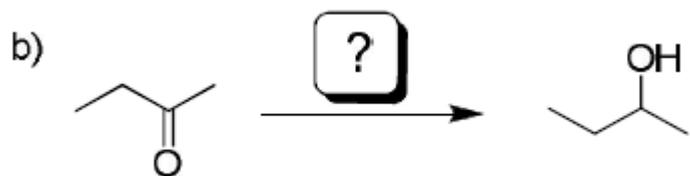


Problema 4

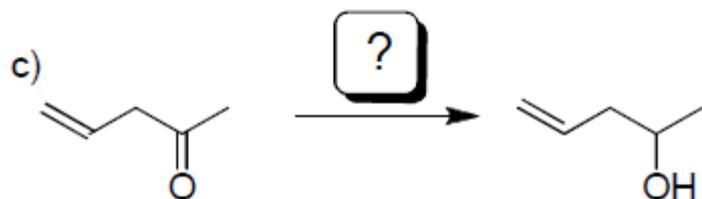
Indique cómo llevaría a cabo las siguientes transformaciones:



**Zn (Hg)/ HCl ó
NH₂NH₂/ OH⁻**



NaBH₄ / H₂O



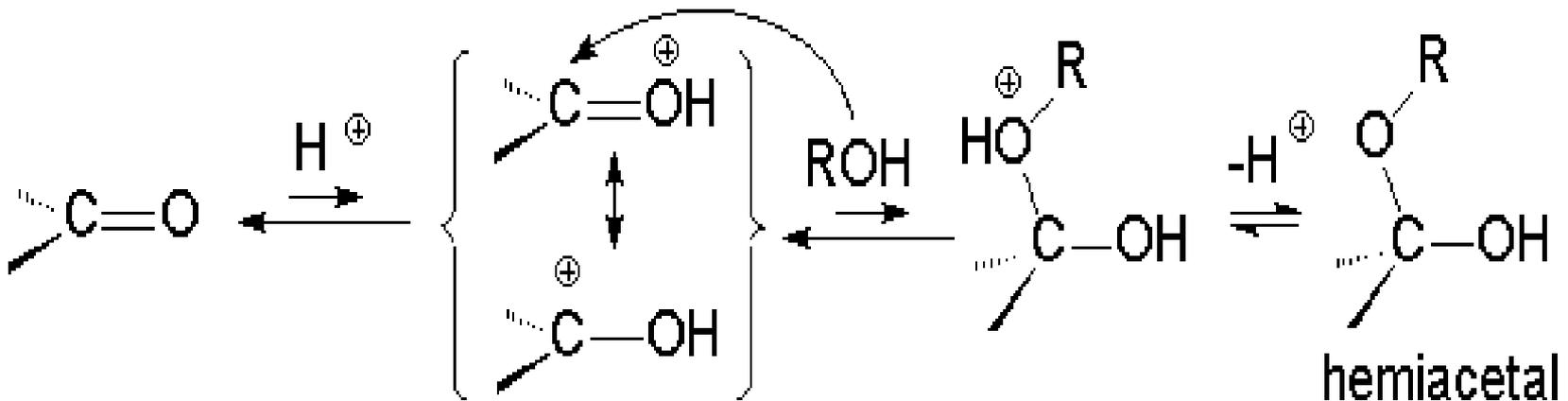
NaBH₄ / H₂O



H₂/ Pt

Acetales

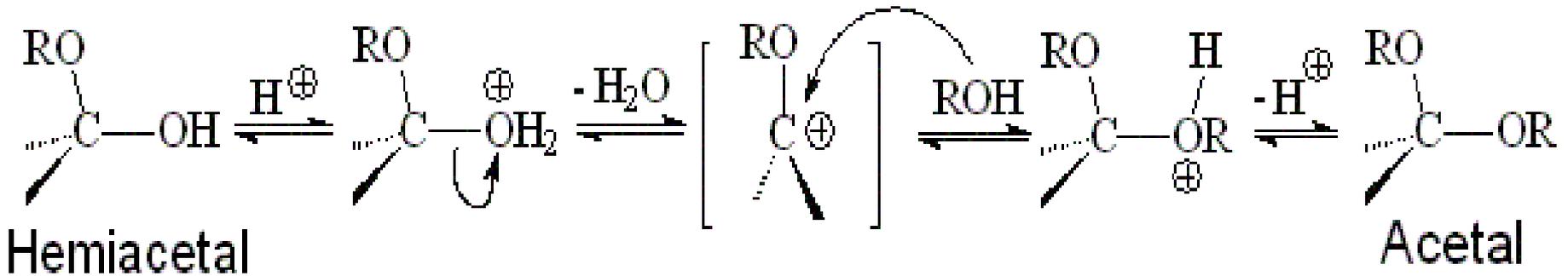
- Adición de **una** molécula de alcohol: formación de **hemiacetales**



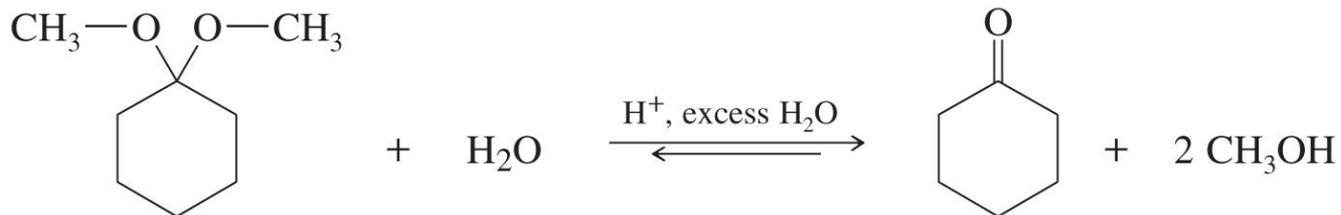
La reacción es análoga a la formación de hidratos, sólo que el atacante es el oxígeno de una molécula de alcohol. Los hemiacetales ("mitad de un acetal") son relativamente inestables y los equilibrios suelen estar desplazados hacia la izquierda. Una excepción muy importante es la formación intramolecular de hemiacetales a partir de azúcares.

Acetales

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

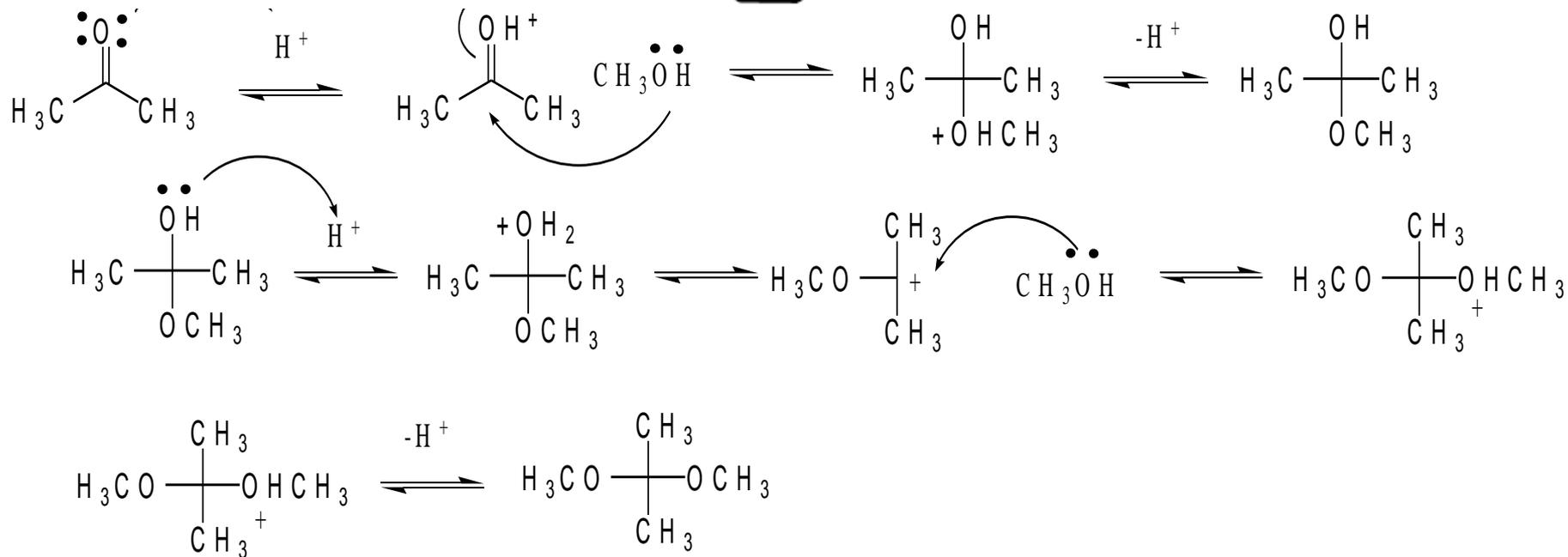
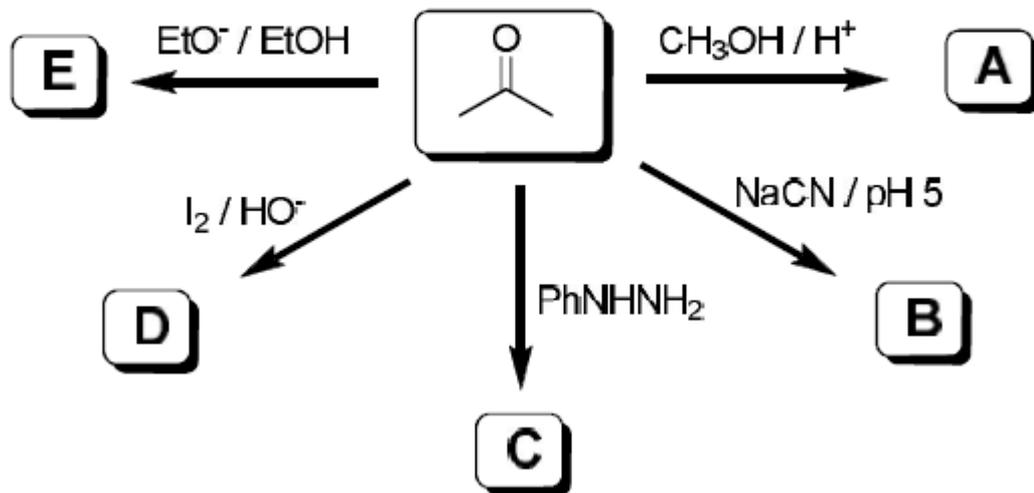


Si hay suficiente cantidad de alcohol, la reacción prosigue hasta formarse un acetal que ya es estable y puede aislarse sin ningún problema.

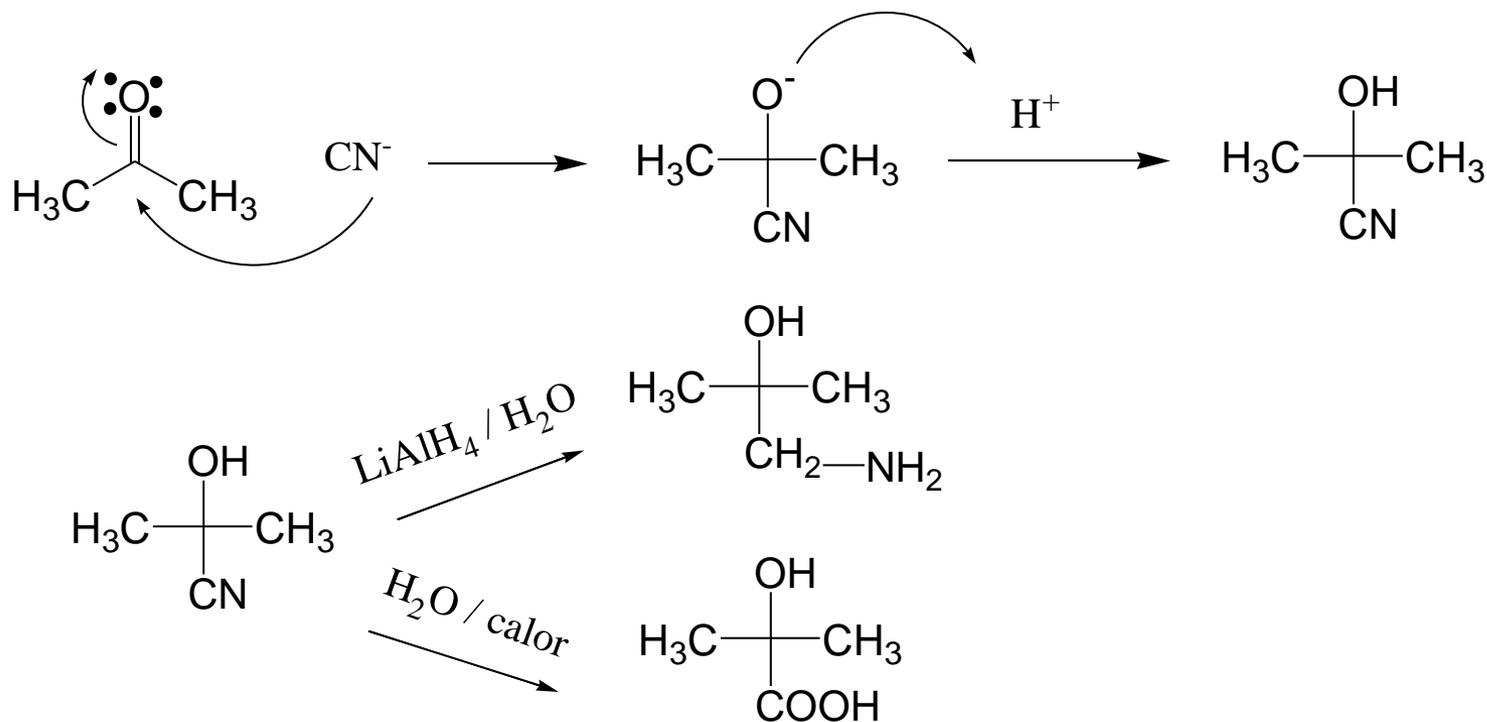


Problema 6

Complete las siguientes reacciones, incluyendo sus mecanismos de reacción.

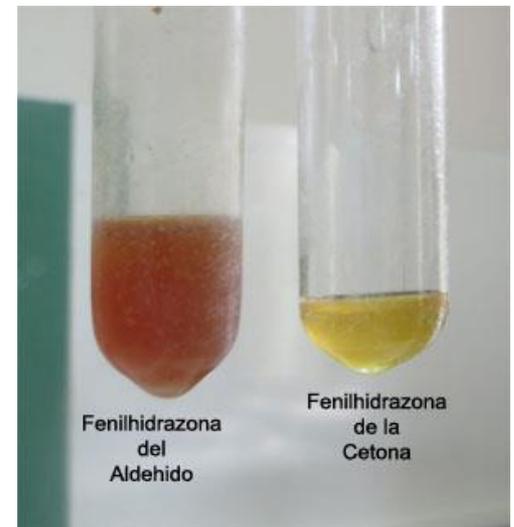
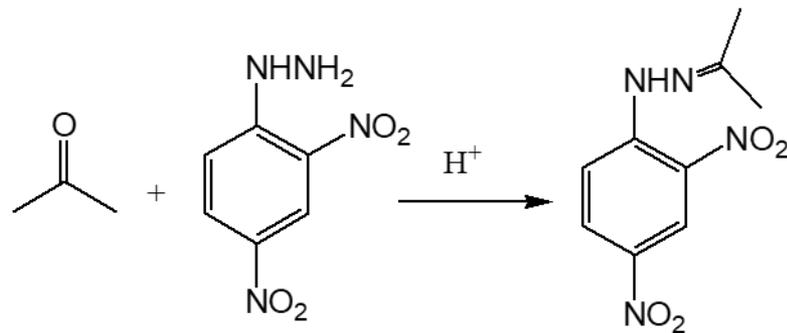
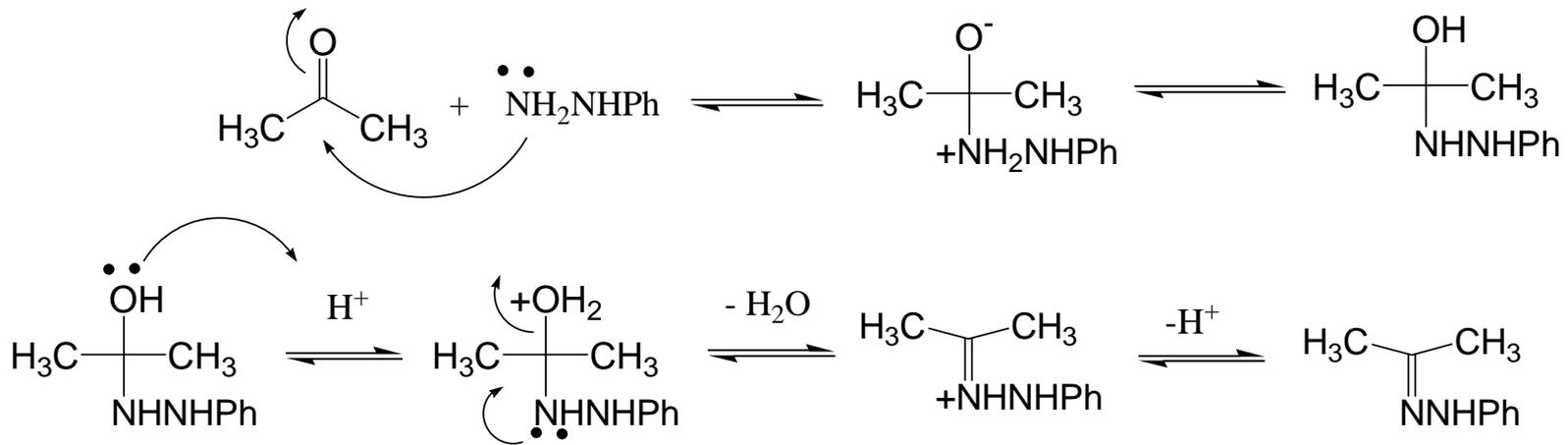


Adición Nucleofílica

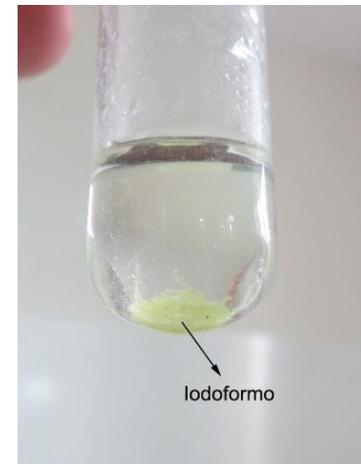
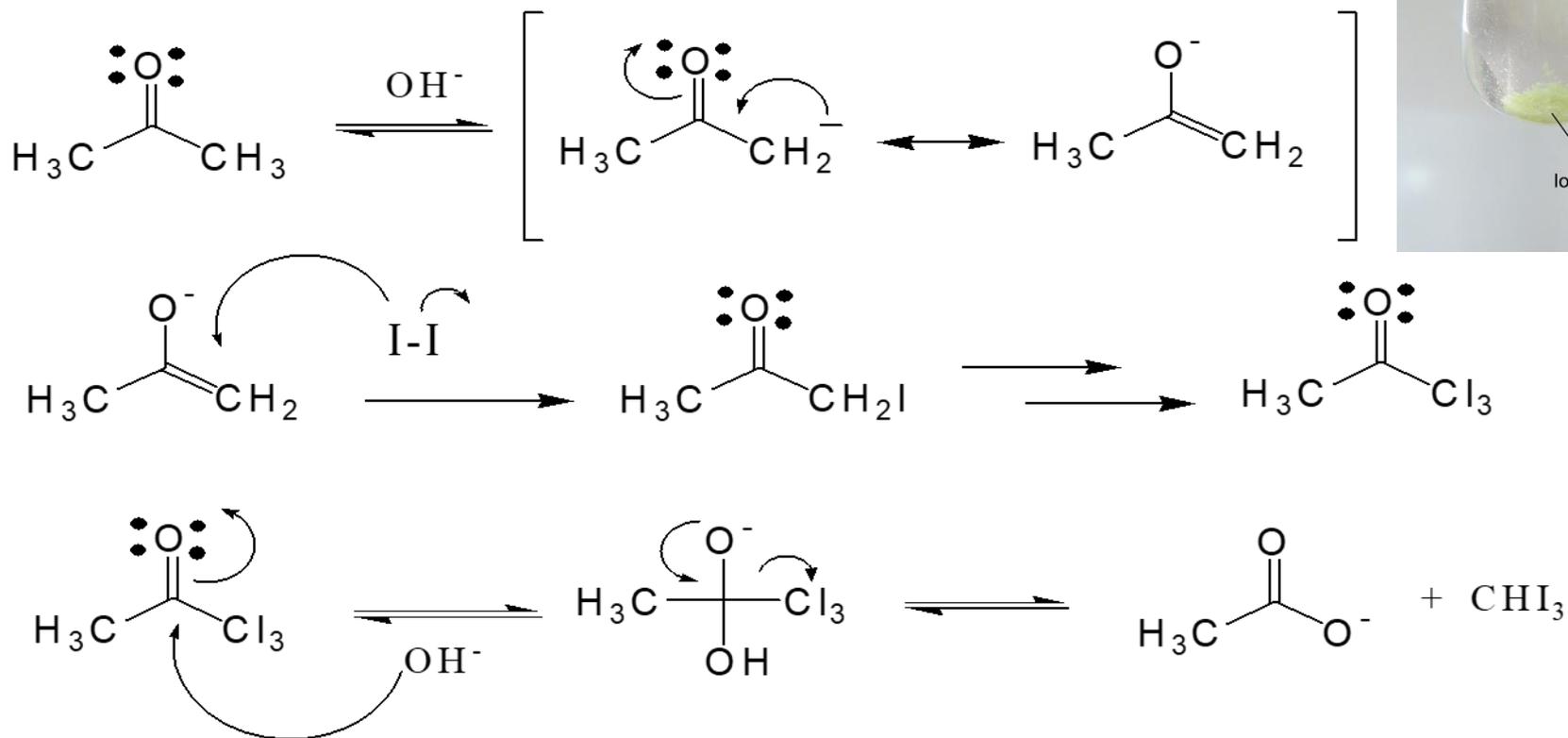


- Se puede generar un nuevo centro asimétrico
- Se extiende la cadena con un nuevo enlace C-C
- Se puede reducir a aminas primarias
- Por hidrolisis con calor se convierten en ácidos carboxílicos

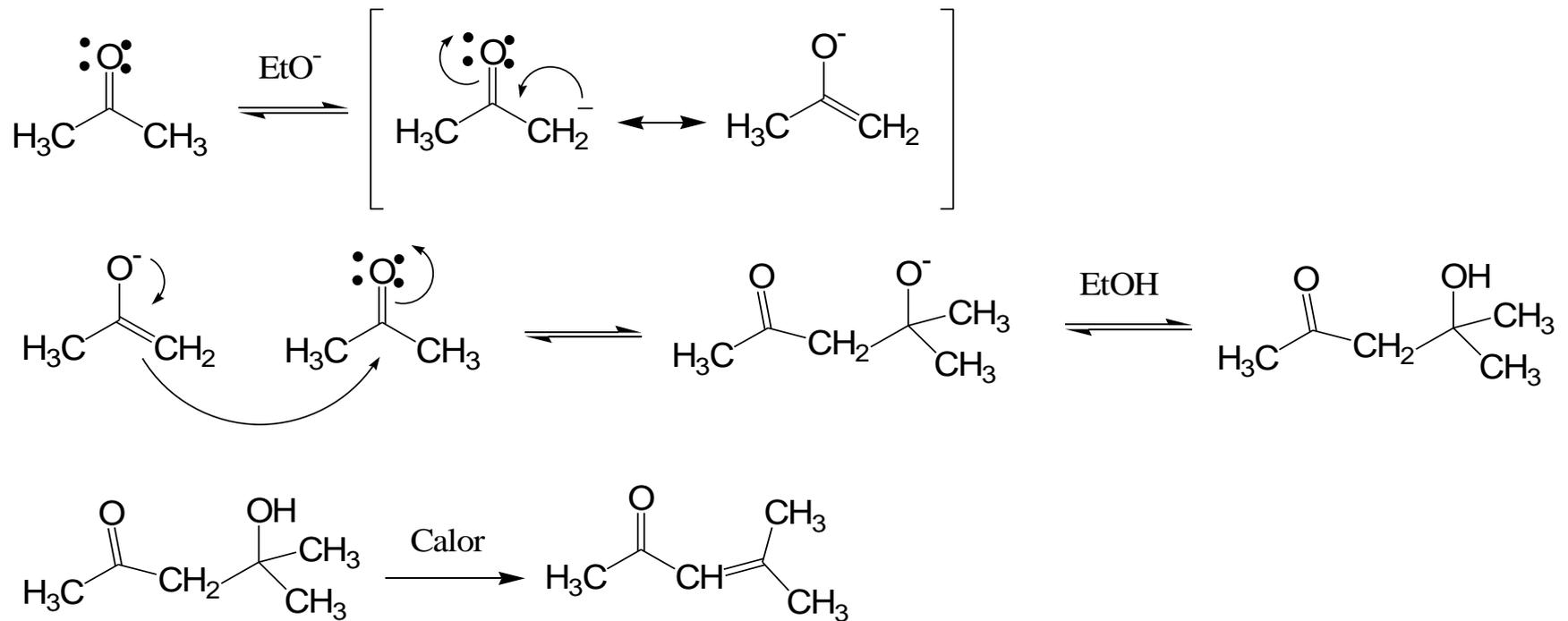
Adición mas Eliminación



Oxidación de metil-cetonal y metil-alcoholes

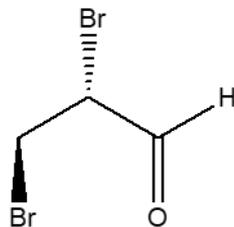
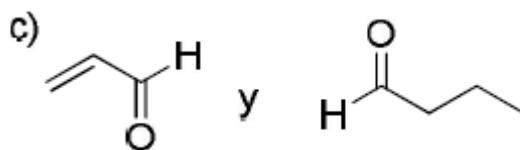
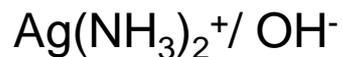
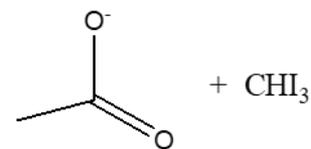
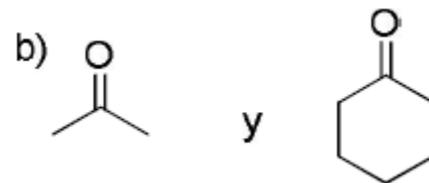
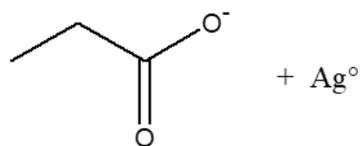
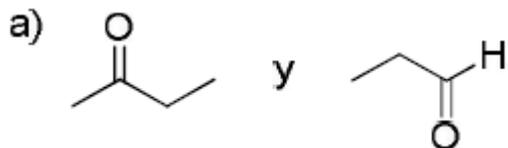


Condensación Aldólica



Problema 7

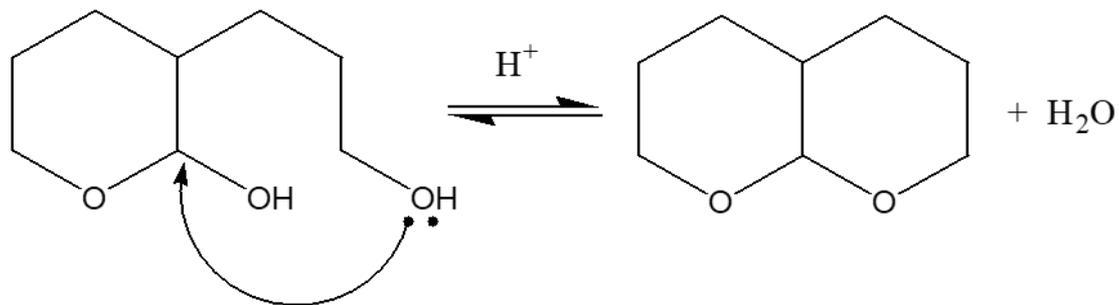
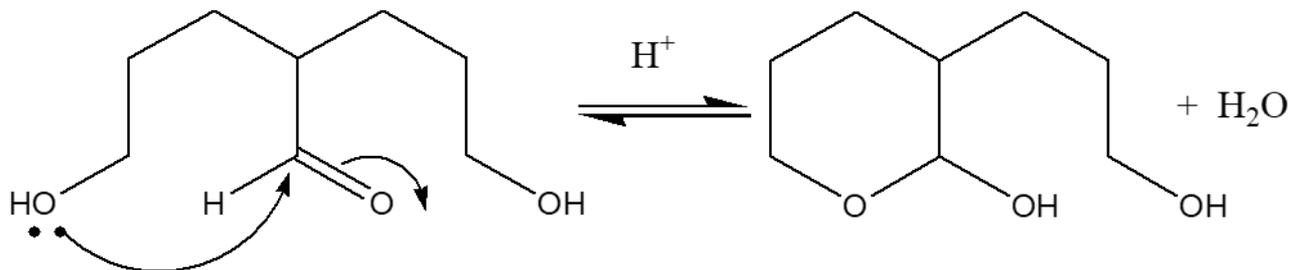
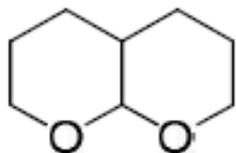
¿Cómo distinguiría los siguientes compuestos utilizando ensayos químicos simples?
Formule las reacciones e indique cuál sería la señal esperada en cada caso.

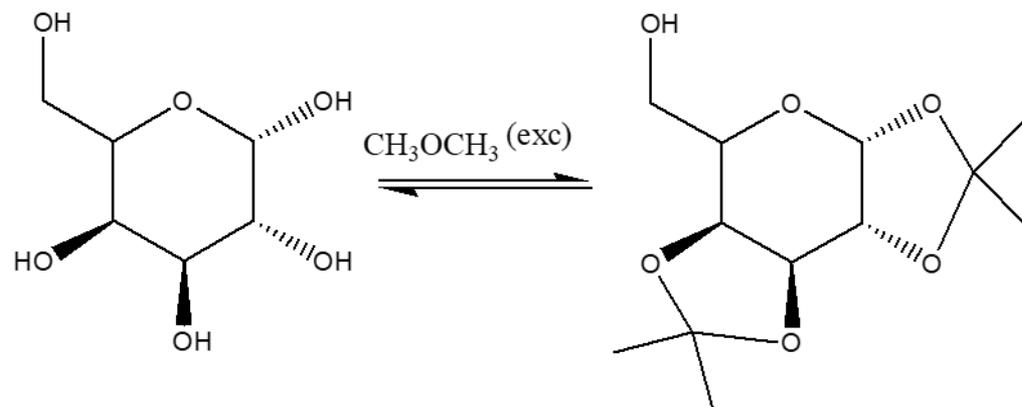
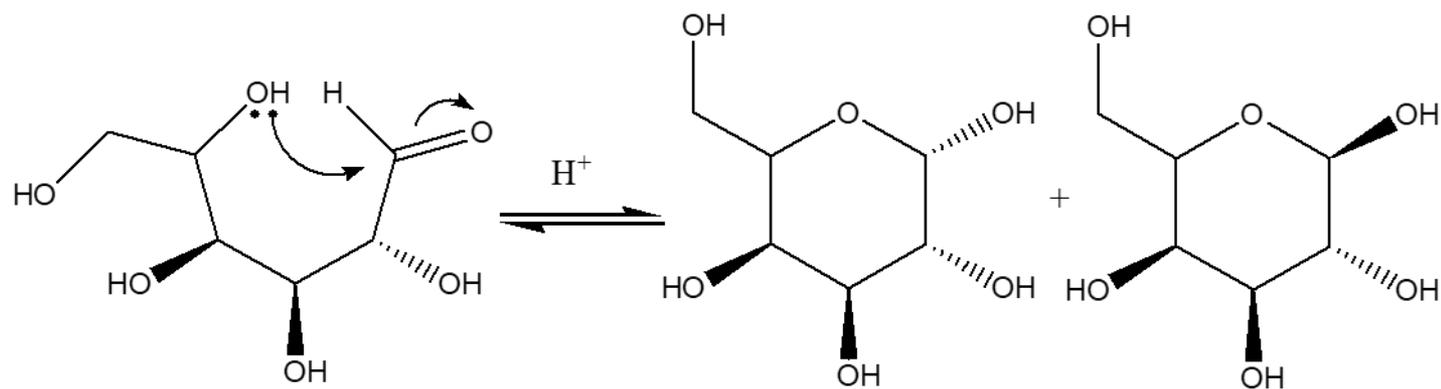
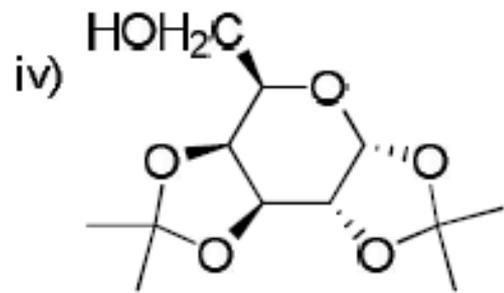


Problema 8

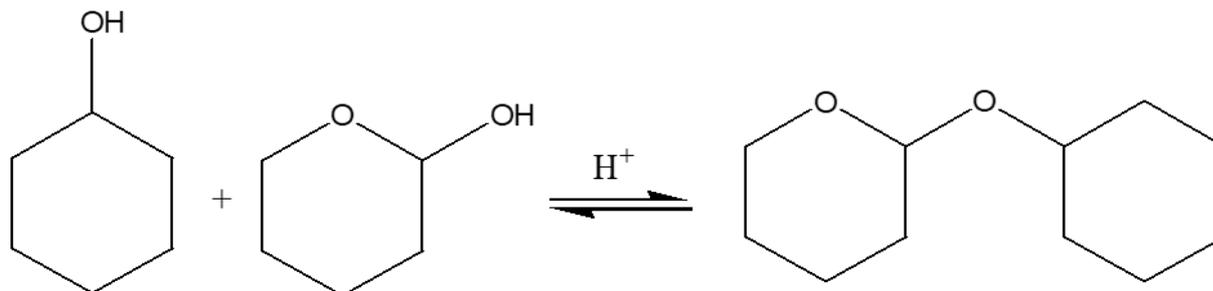
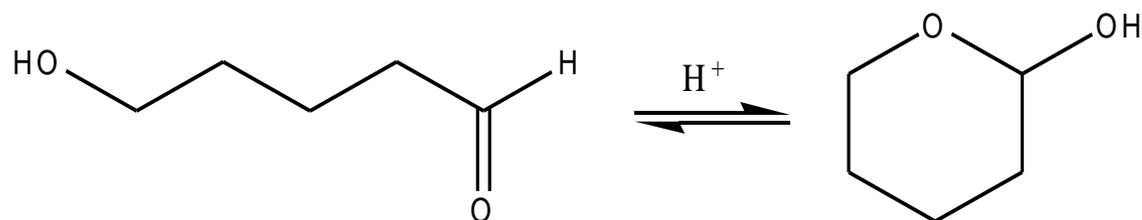
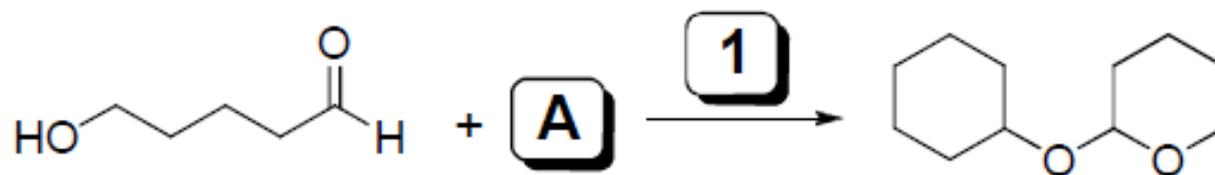
a.-Establezca qué alcohol/es y carbonilo/s han reaccionado para dar los siguientes compuestos:

iii)





b.-Complete el siguiente esquema de reacción:



Problema 9

a.- Un compuesto **A**, de fórmula molecular $C_5H_{10}O$ reacciona con el metanol para dar un producto de adición. **A** da negativo el test de Tollens y el ensayo de iodoformo. Proponga una estructura para el compuesto **A**, justificando claramente su respuesta.

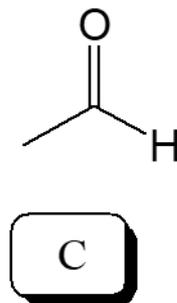
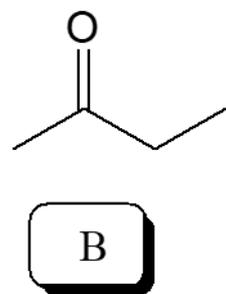
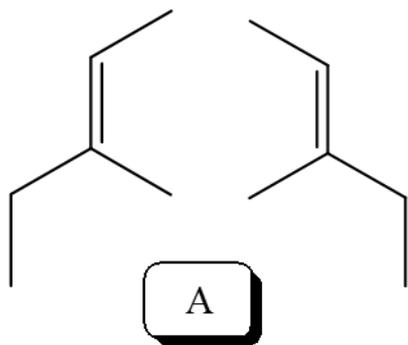
b.- Un compuesto **A** de fórmula C_6H_{12} da dos productos por ozonólisis: **B** y **C**. Se realizan los siguientes ensayos con los productos obtenidos y los resultados se resumen en la tabla que se muestra a continuación:

Productos	2,4-DNFH	Tollens	I_2/OH^-
B	+	-	+
C	+	+	+

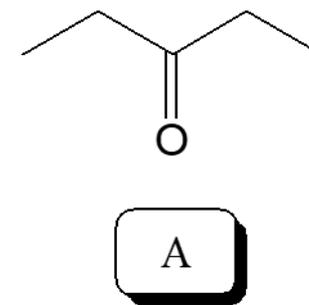
i) ¿Qué condiciones de ozonólisis se utilizaron? Justifique.

ii) Proponga estructuras de **A**, **B** y **C**, que sean coherentes con los datos suministrados, justificando su respuesta y escriba todas las reacciones involucradas.

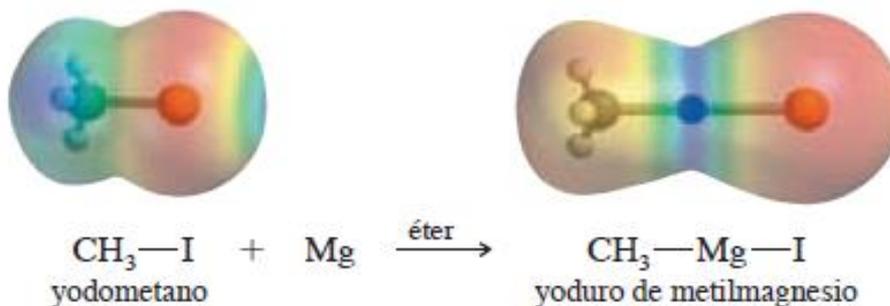
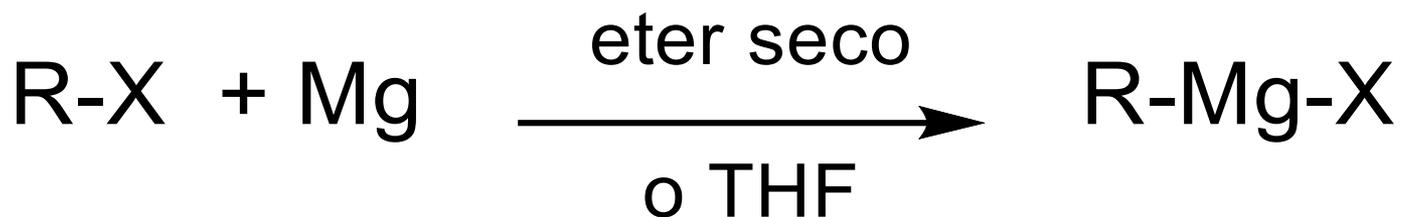
$$\text{Instauraciones: } (2 \times 6 - 12 + 2) / 2 = 1$$



$$\text{Instauraciones: } (2 \times 5 - 10 + 2) / 2 = 1$$

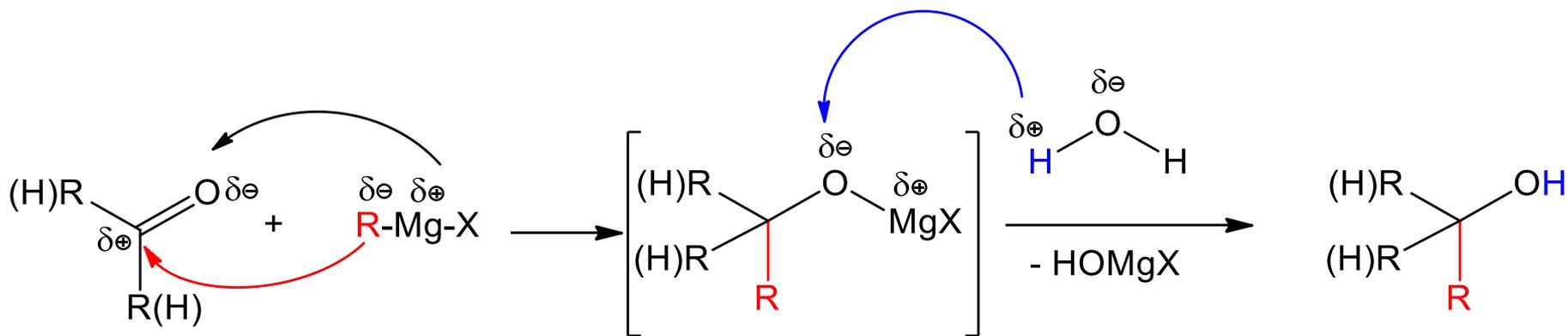
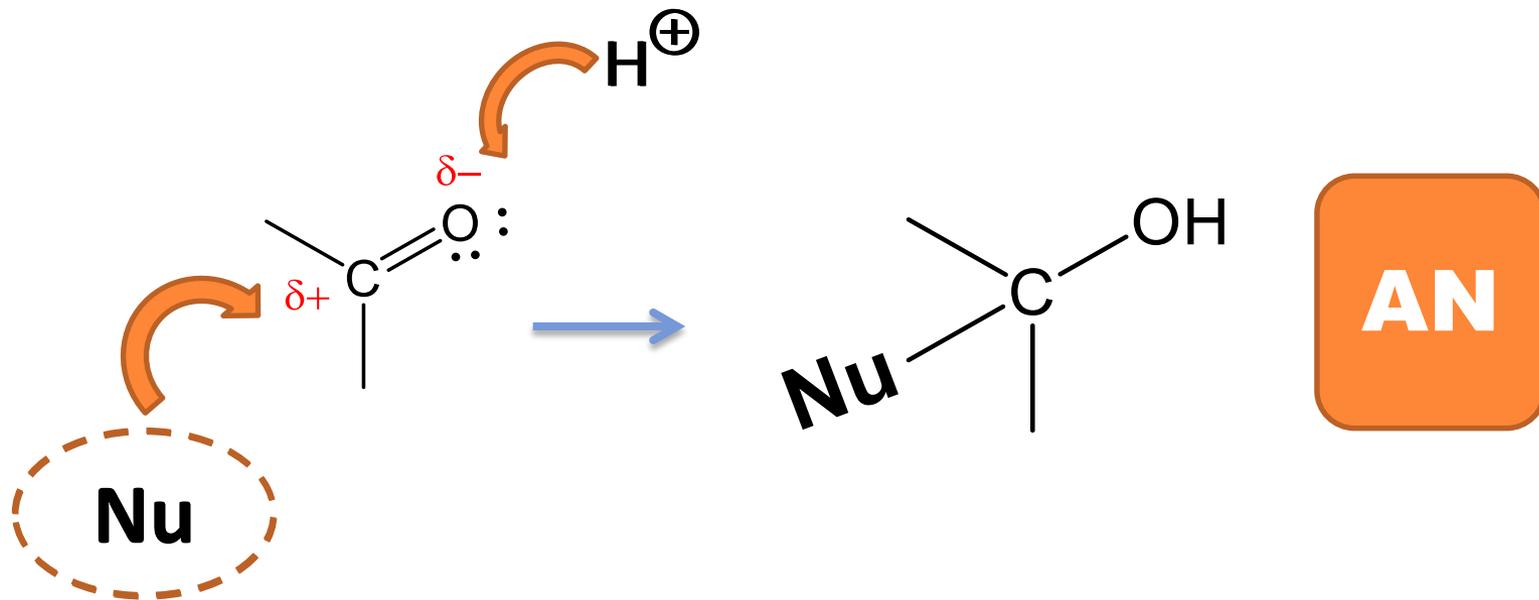


Reactivo de Grignard



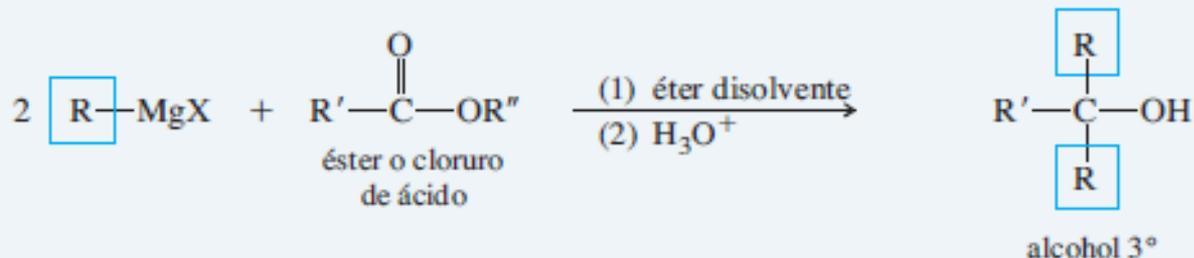
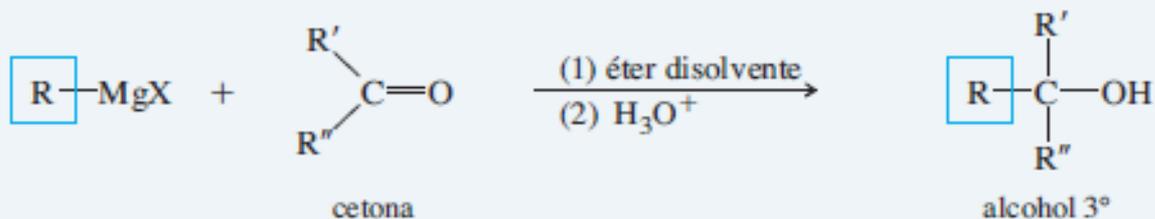
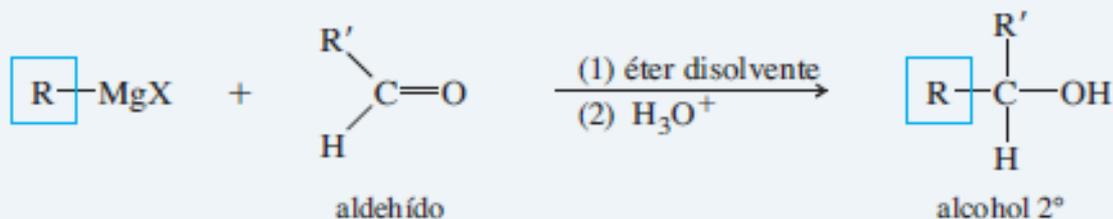
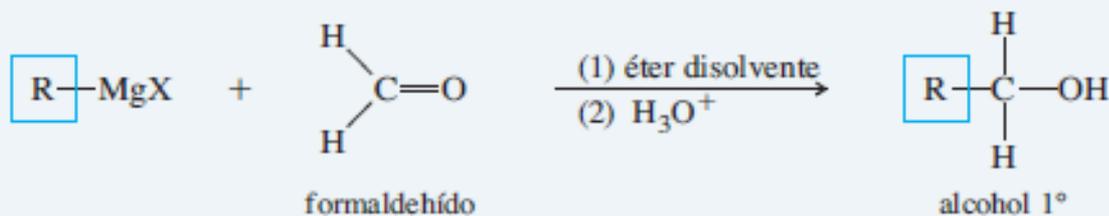
- Los éteres son los solventes de elección porque estabilizan el complejo formado.
- Los ioduros son los más reactivos y los fluoruros, generalmente, no reaccionan.
- Pueden ser formados con RX 1º, 2º, 3º y aún halobencenos.





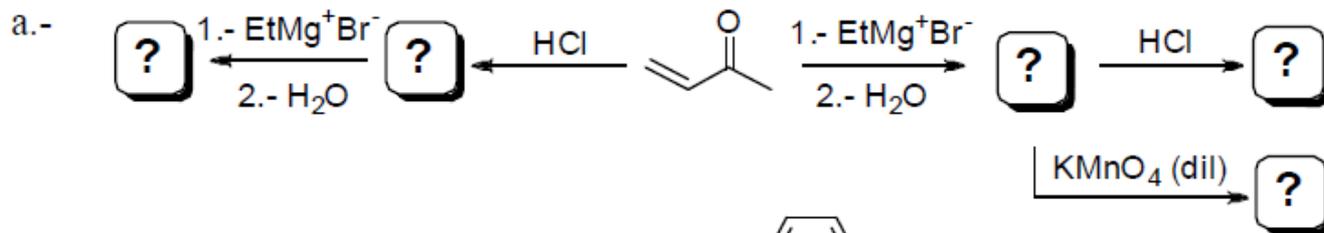
Resumiendo...

1. Adiciones nucleofílicas a compuestos carbonílicos

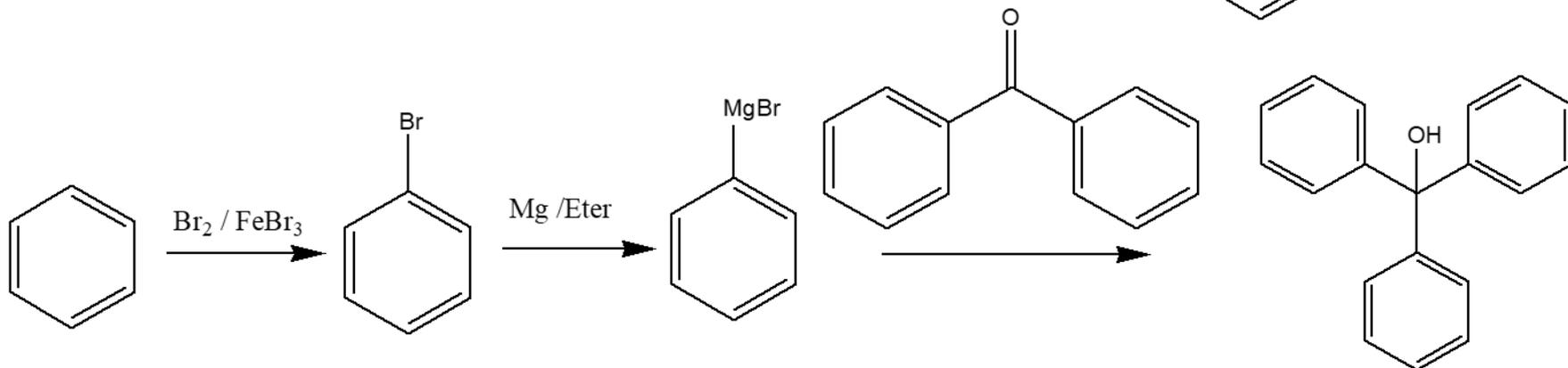
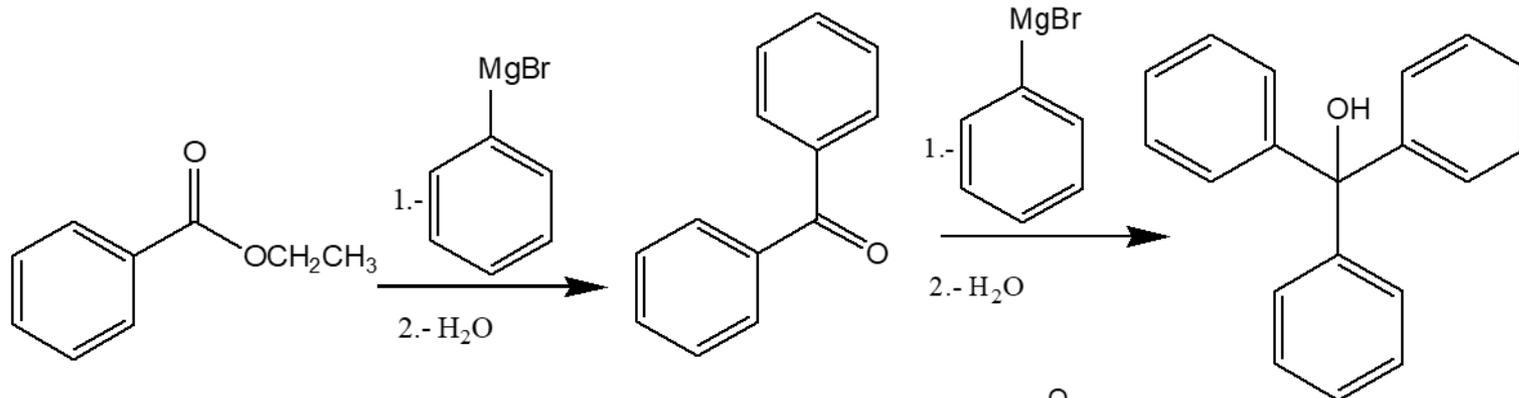
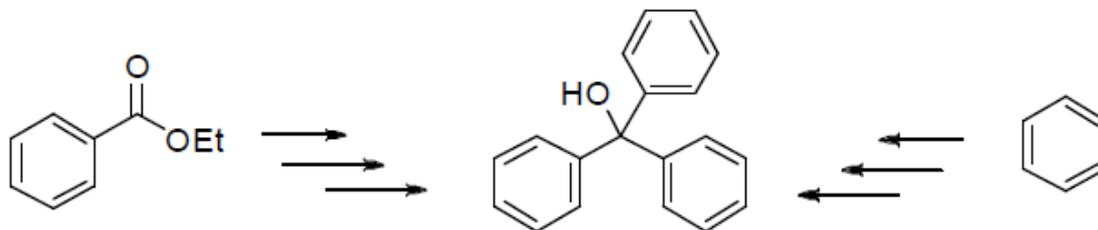


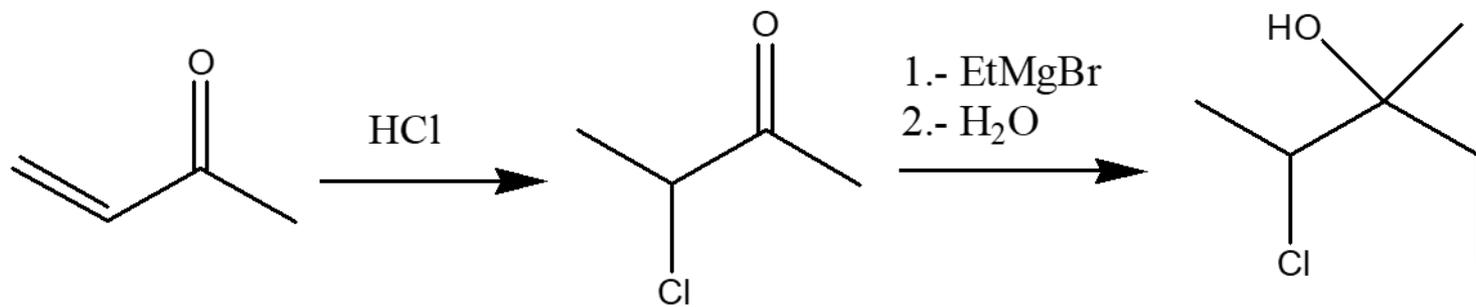
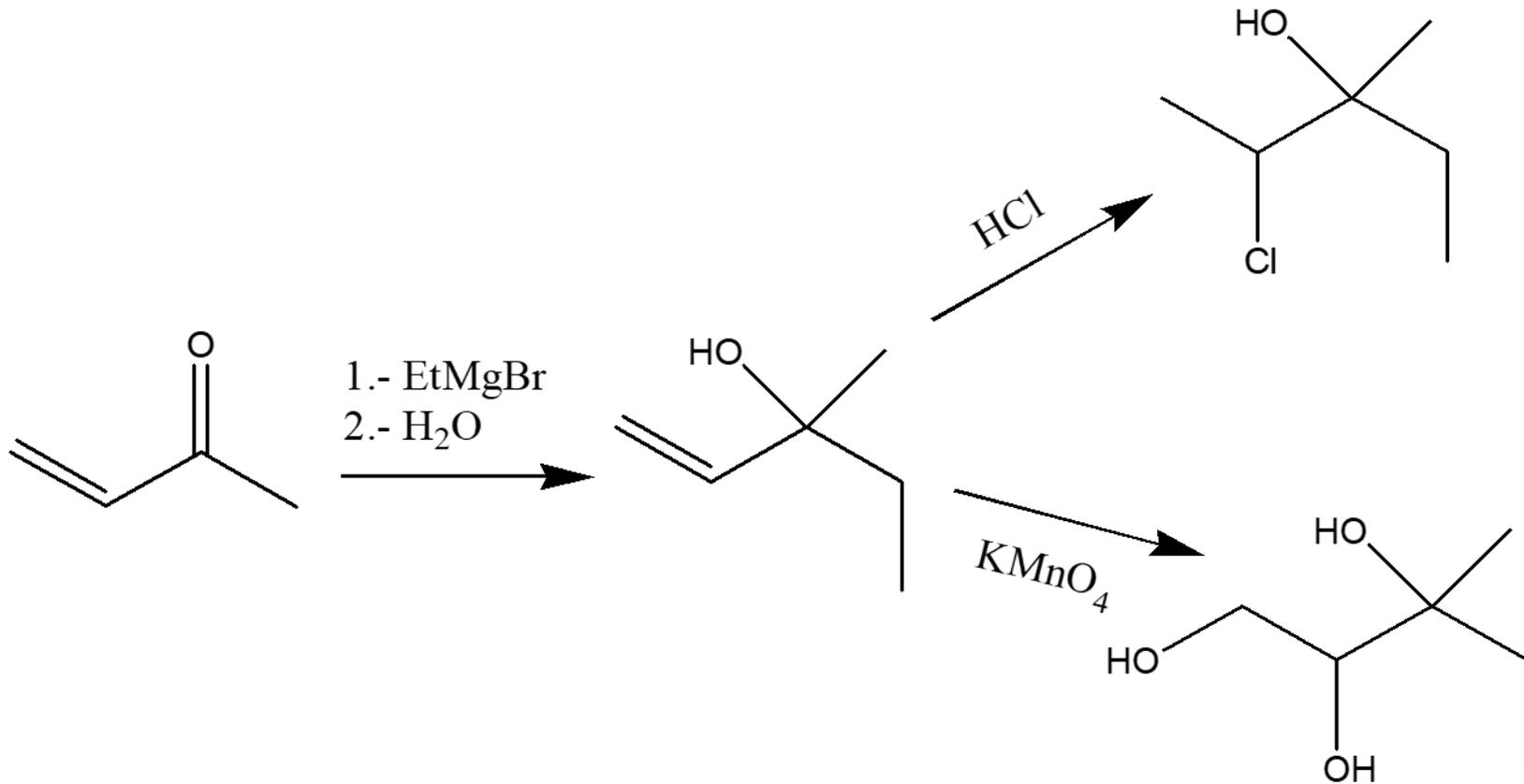
Problema 11

Complete las siguientes series de reacciones:



b.-

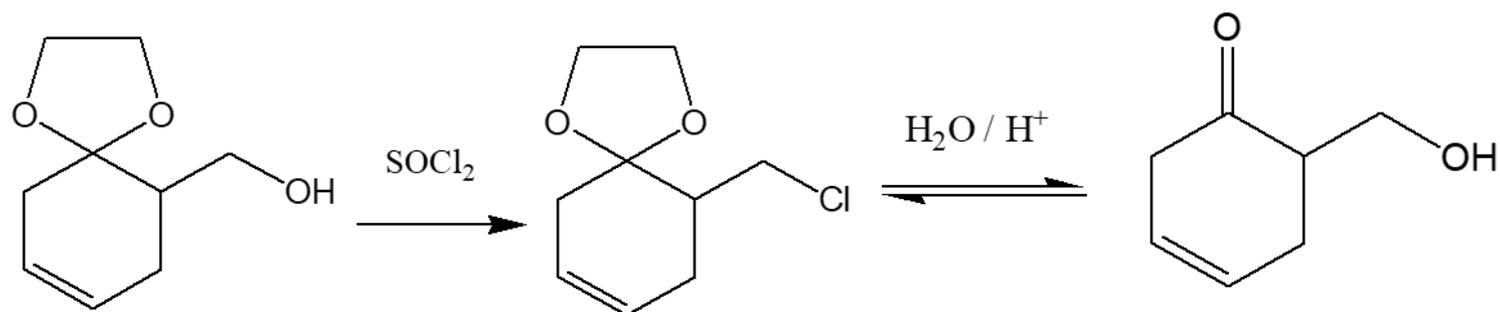
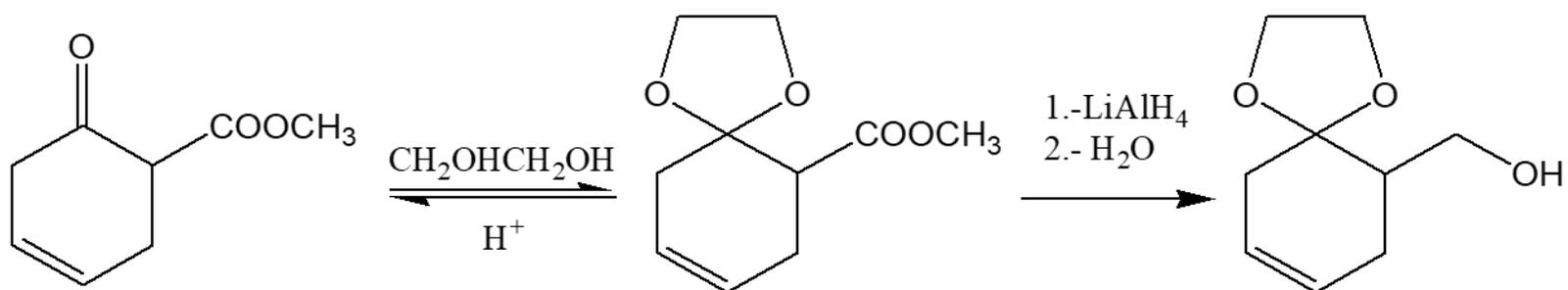
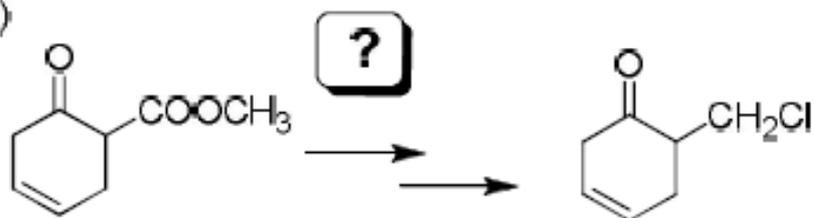




Problema 14

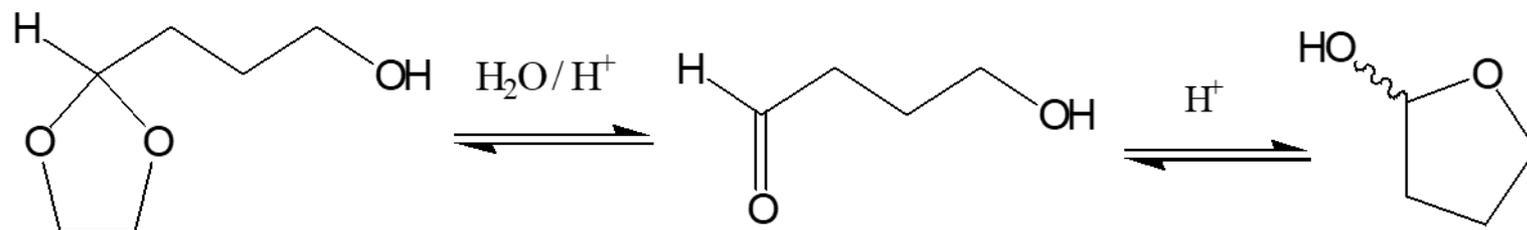
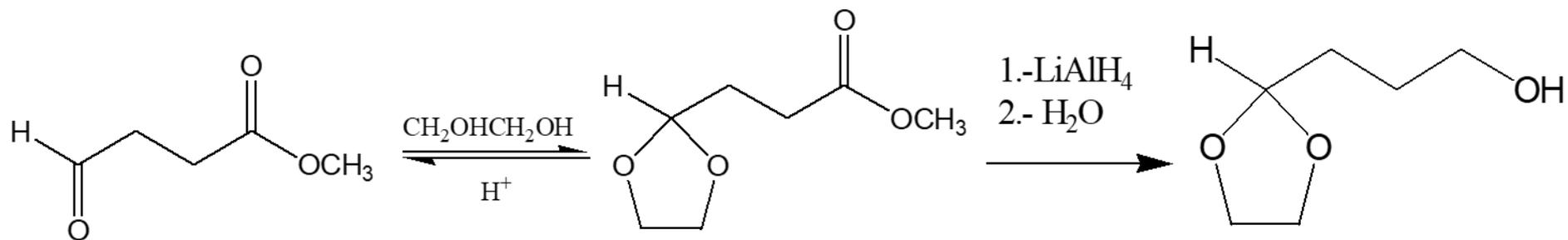
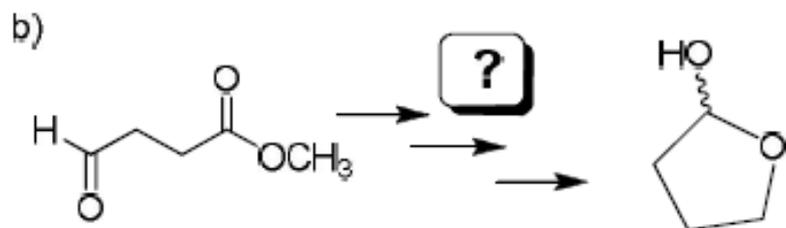
Discuta cómo realizaría las siguientes transformaciones

a)

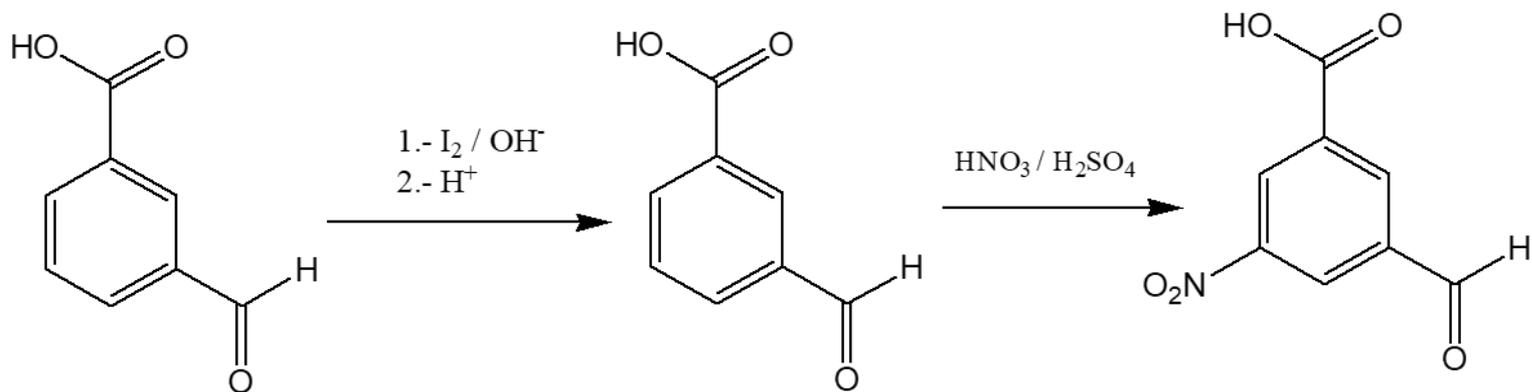
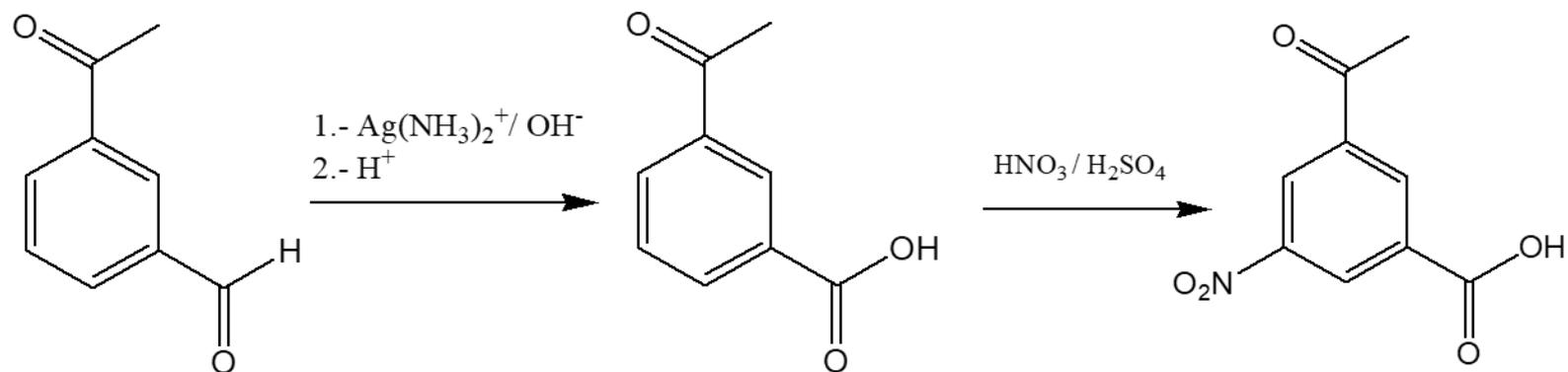
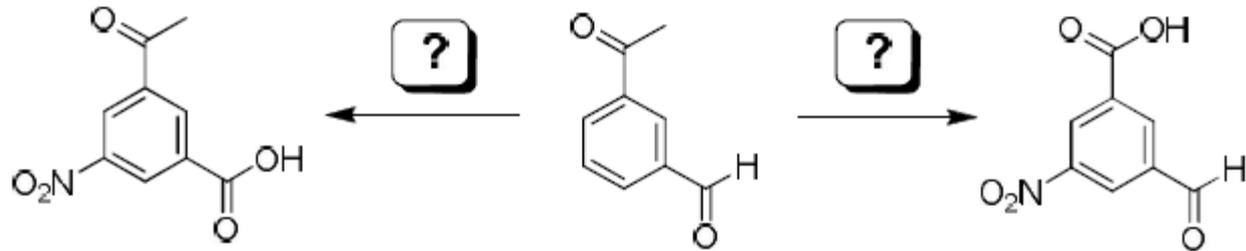


Problema 14

Discuta cómo realizaría las siguientes transformaciones

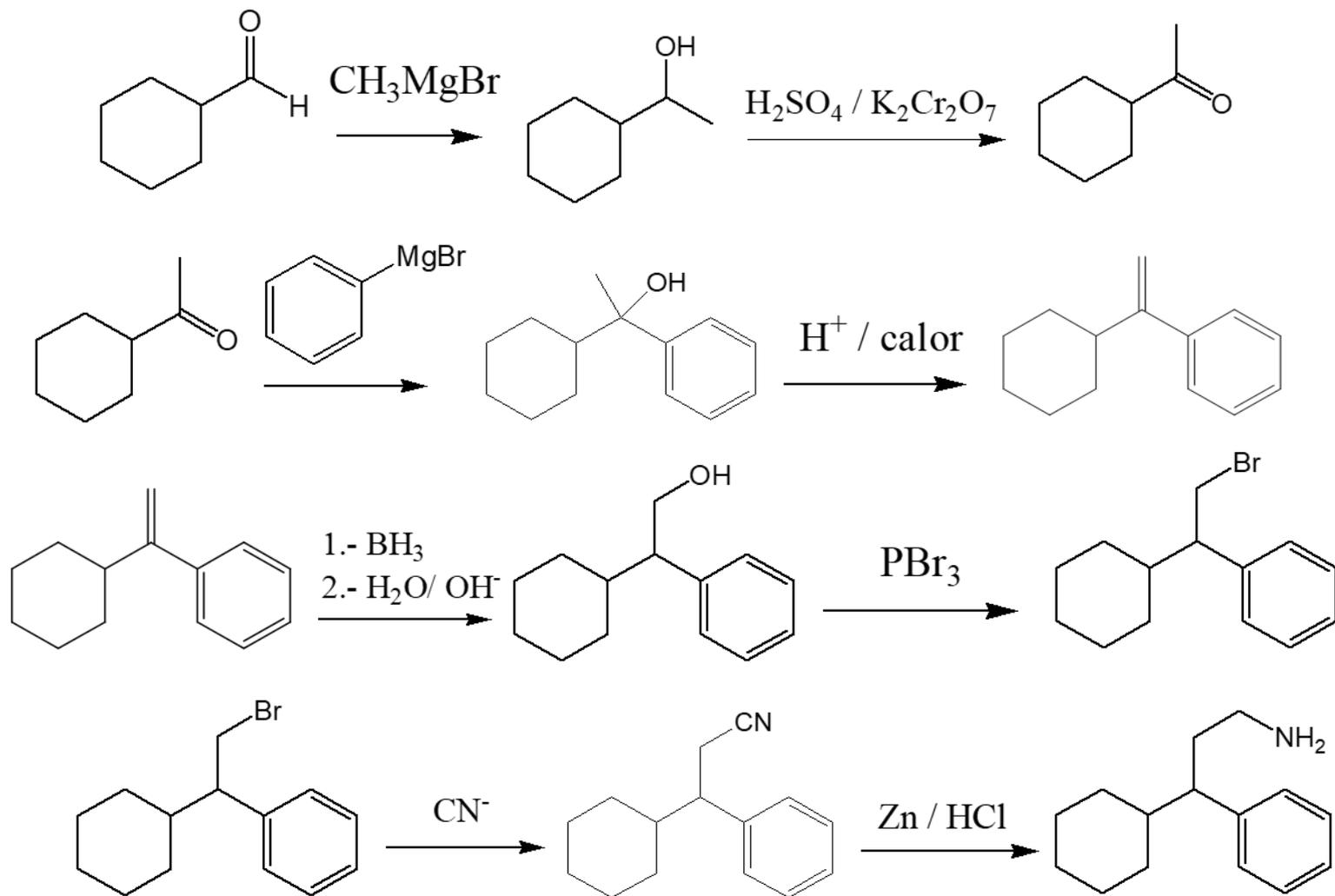


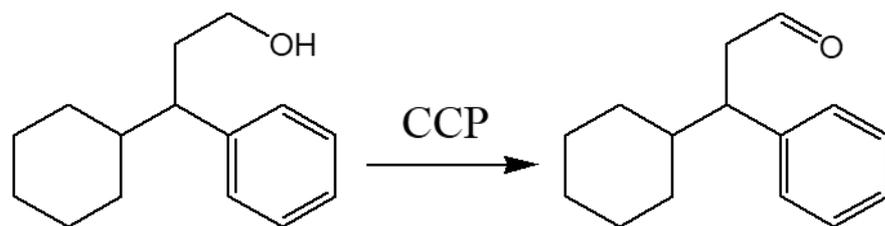
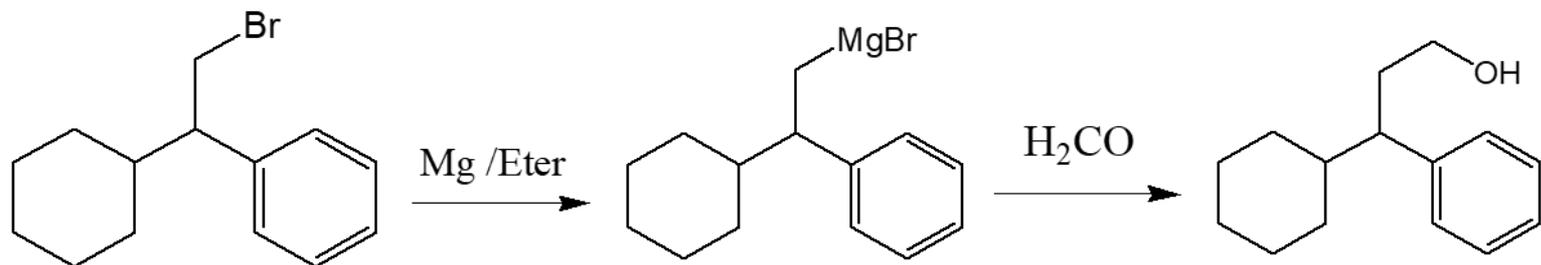
c)



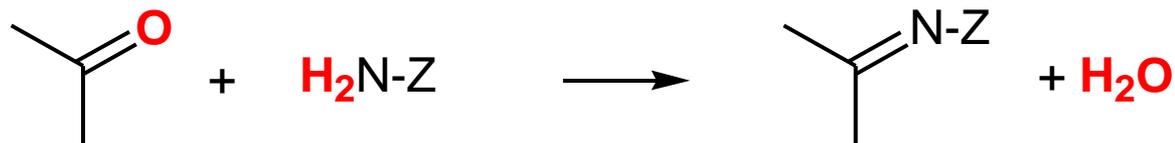
Problema 15

Establezca la identidad de los reactivos en la siguiente secuencia sintética:





Reacciones de AN + E



Z en Z—NH₂

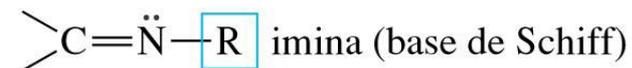
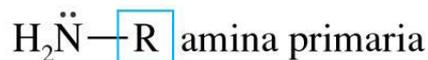
Reactivo

Producto

—H



—R



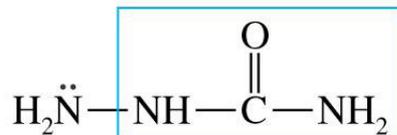
—OH



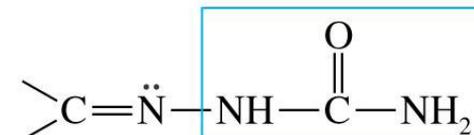
—NH₂



—NHPh

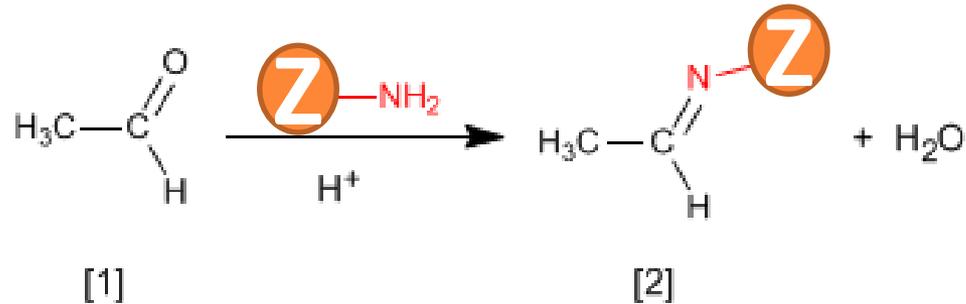


semicarbazida

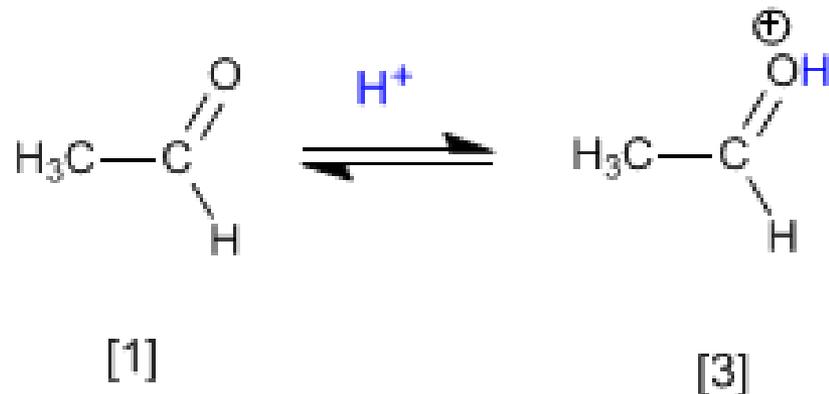


semicarbazona

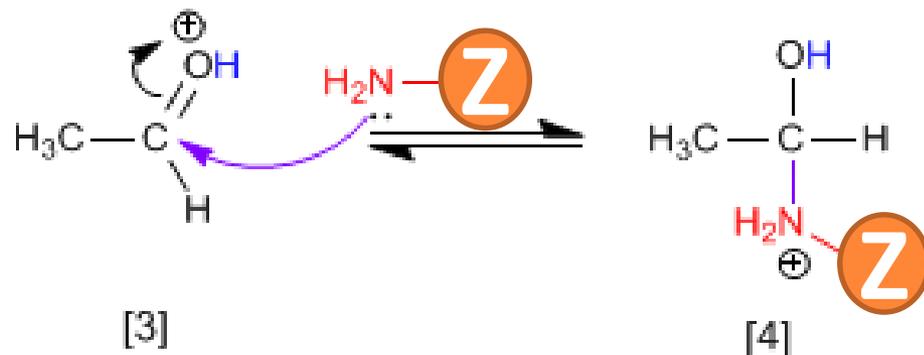
Mecanismo



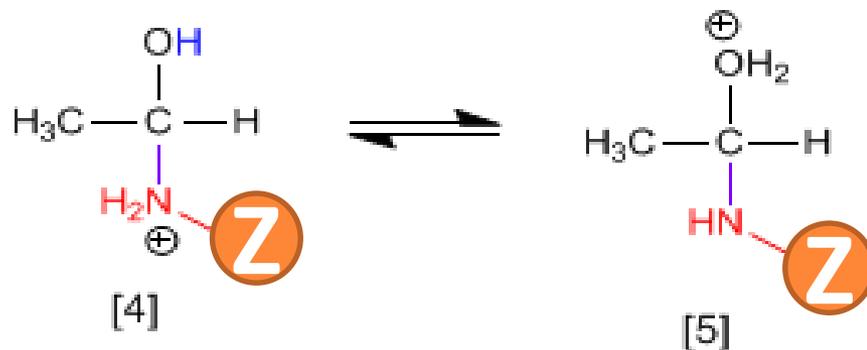
- **Eta**pa 1. Protonación del grupo carbonilo que aumenta la polaridad positiva sobre el carbono y favorece el ataque nucleófilo.



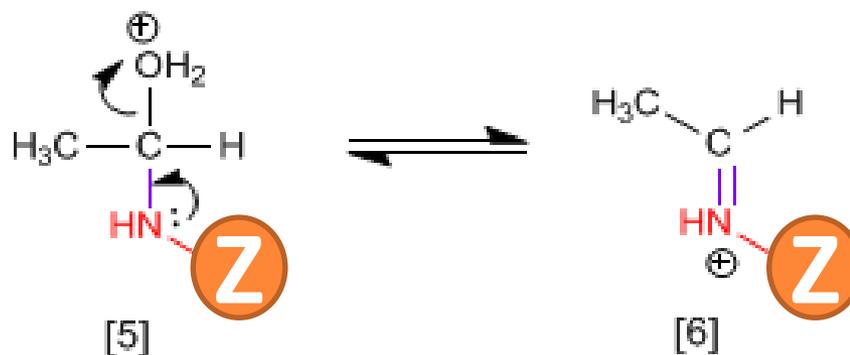
- **Etapa 2.** Ataque nucleófilo de la amina primaria al carbono carbonilo.



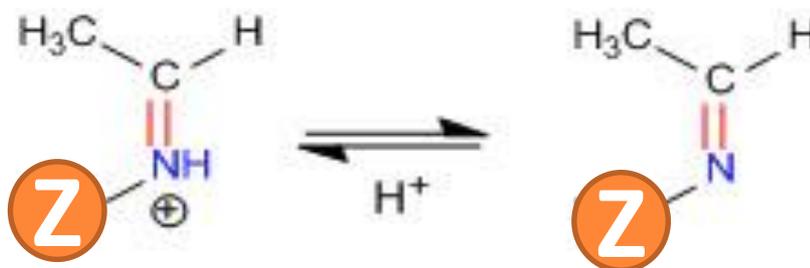
- **Etapa 3.** Protonación del grupo hidroxilo para transformarlo en buen grupo saliente.



- **Etapa 4.** Pérdida de agua y formación de la imina protonada.



- **Etapa 5.** Desprotonación del catión.



Reacción con aminas secundarias

