

## QM2427-CLASE 15

### ALDEHIDOS Y CETONAS

- LOS COMPUESTOS QUE CONTIENEN AL GRUPO CARBONILO, C=O, SON MUY IMPORTANTES EN QUÍMICA ORGÁNICA, EN BIOQUÍMICA Y EN BIOLOGÍA.
- EN LA TABLA DA A CONTINUACIÓN SE LISTAN ALGUNOS DE LOS TIPOS COMUNES DE ESTOS COMPUESTOS

**TABLA.- ALGUNAS CLASES COMUNES DE COMPUESTOS CON GRUPOS CARBONILOS**

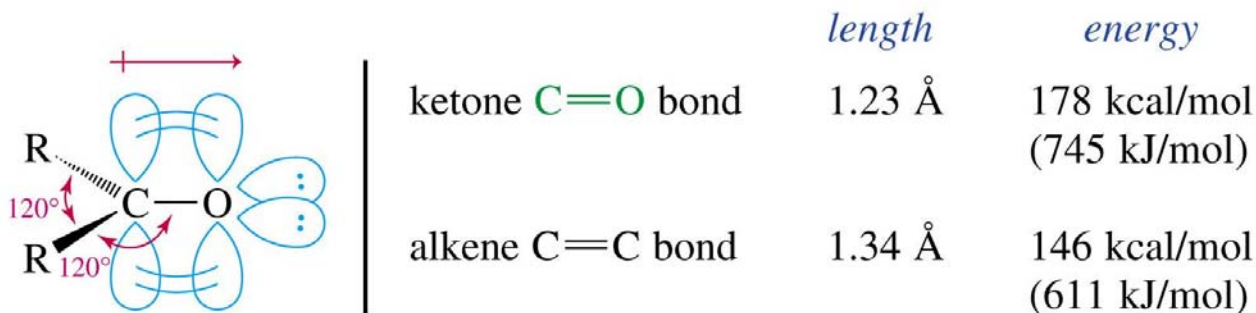
CLASE	FÓRMULA GENERAL	CLASE	FÓRMULA GENERAL
ketones	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$	aldehydes	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
carboxylic acids	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	acid chlorides	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$
esters	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$	amides	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$

- LOS COMPUESTOS CARBONILOS MÁS SIMPLES SON LAS CETONAS Y LOS ALDEHIDOS.
- UNA CETONA TIENE DOS GRUPOS ALQUILO O ARILO UNIDOS AL CARBONO DEL CARBONILO.
- UN ALDEHIDO TIENE UN GRUPO ALQUILO O ARILO Y UN HIDRÓGENO UNIDO AL ÁTOMO DE CARBONO DEL CARBONILO.
- LAS CETONAS Y LOS ALDEHIDOS TIENEN ESTRUCTURA Y PROPIEDADES SEMEJANTES.
- SIN EMBARGO HAY ALGUNAS DEFERENCIAS, ESPECIALMENTE EN SU COMPORTAMIENTO QUÍMICO CON LOS AGENTES OXIDANTES Y LOS NUCLEÓFILOS.

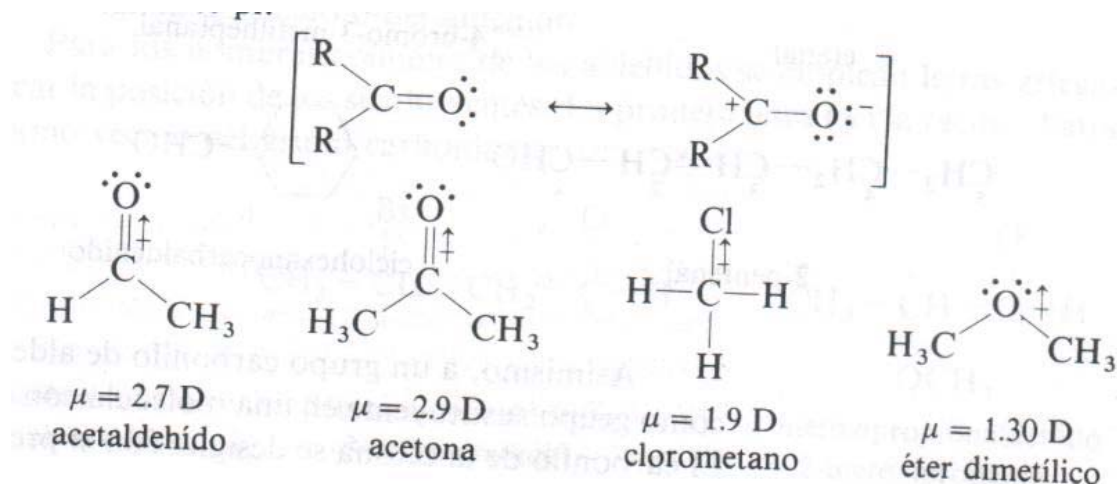
### SOLAPAMIENTO DE ORBITALES EN EL GRUPO CARBONILO

- EL CARBONO DEL CARBONILO ESTA HIBRIDIZADO SP<sup>2</sup> Y ENLAZADO CON TRES ÁTOMOS MEDIANTE TRES ENLACES SIGMA COPLANARES SEPARADOS 120° ENTRE SI.
- EL ORBITAL P NO HIBRIDIZADO SE SOLAPA CON UN ORBITAL P DEL OXIGENO FORMANDO UN ENLACE PI.
- EL DOBLE ENLACE ENTRE EL CARBONO Y EL OXIGENO ES SEMEJANTE AL DOBLE ENLACE DE LOS ALQUENOS, AUNQUE EL DOBLE ENLACE DEL CARBONILO ES UN POCO MÁS CORTO Y FUERTE.
- EL DOBLE ENLACE DEL CARBONILO ESTA POLARIZADO.
- ESTA POLARIZACIÓN ES RESPOSABLE POR LA REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS CARBONILOS.

QM2427-CLASE 15



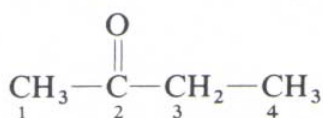
- OTRA DIFERENCIA ENTRE LOS DOBLES ENLACES DEL CARBONILO Y DEL ALQUENO ES EL MOMENTO DIPOLAR GRANDE DEL GRUPO CARBONILO.
- AL SER EL OXIGENO MÁS ELECTRONEGATIVO QUE CARBONO, LOS ELECTRONES ENLAZANTE DEL GRUPO CARBONILO NO ESTAN COMPARTIDOS POR IGUAL
- ESTA HACE QUE LA CETONA Y LOS ALDEHIDOS TENGA MOMENTOS DIPOLARES MAYORES QUE LA MAYOR PARTE DE LOS HALUROS DE ALQUILO Y LOS ÉTERES.
- LAS ESTRUCTURAS DE RESONANCIA DEL GRUPO CARBONILO EXPLICA ESTA DISTRIBUCIÓN DESIGUAL DE LOS ELECTRONES PI.



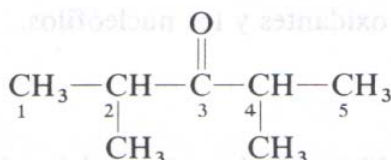
### QM2427-CLASE 15

#### NOMENCLATURA, PROPIEDADES FISICAS Y APLICACIONES.

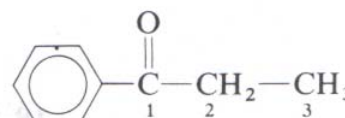
- LOS NOMBRE SISTEMATICO DE LAS CETONAS SE CONSTRUYEN REEMPLAZADO LA -O FINAL EN EL NOMBRE DEL ALCANO CON LA TERMINACIÓN -ONA.
- EL NOMBRE “ALCANO” SE TRANSFORMA EN “ALCANONA”.
- EN LAS CETONAS DE CADENA ABIERTA, SE NUMERA LA CADENA MÁS LARGA PARTIENDO DEL EXTREMO MÁS CERCANO AL GRUPO CARBONILO Y LA POSICIÓN DE ESTE GRUPO SE INDICA MEDIANTE UN NÚMERO. EN LA CETONA CICLICAS EL CARBONO CARBONILICO SE LE ASIGNA EL NÚMERO 1.



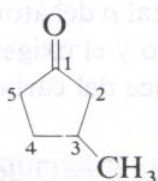
2-butanona



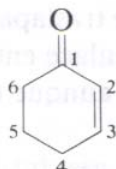
2,4-dimetil-3-pentanona



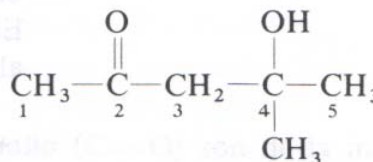
1-fenil-1-propanona



3-metilciclopentanona

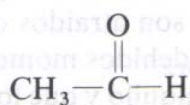


2-ciclohexenona

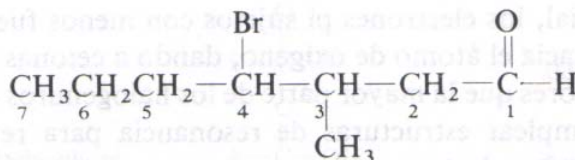


4-hidroxi-4-metil-2-pentanona

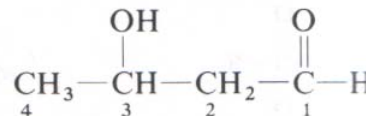
- LOS NOMBRE SISTEMATICO PARA LOS ALDEHIDOS SE CONSTRUYEN REEMPLAZANDO LA -O FINAL DEL NOMBRE DEL ALCANO CON LA TERMINACIÓN -AL.
- EL CARBONO ALDEHIDO QUEDA EN EL EXTREMO DE LA CADENA Y POR LO TANTO, SU NÚMERO ES EL 1.
- SI EL GRUPO ALDEHIDO ESTÁ UNIDO A UNA MOLÉCULA GRANDE SE PUEDE USAR EL SUFIJO -CARBALDEHÍDO.



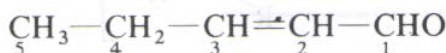
etanal



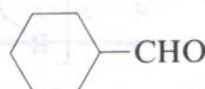
4-bromo-3-metilheptanal



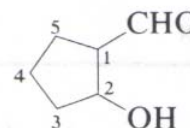
3-hidroxi-3-butanal



2-pental



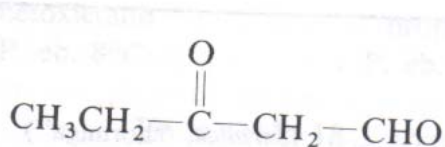
ciclohexanocarbaldehído



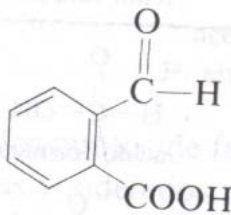
2-hidroxiciclopentanocarbaldehído

### QM2427-CLASE 15

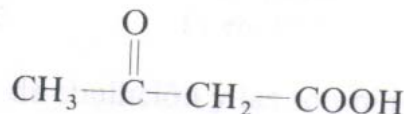
- ASI MISMO, A UN GRUPO CARBONILO DE ALDEHÍDO O CETONA SE LE PUEDE NOMBRAR COMO GRUPO SUSTITUYENTE EN UNA MOLÉCULA CON OTRO GRUPO FUNCIONAL COMO SU RAÍZ.
- EL CARBONILO DE LA CETONA SE DESIGNA CON EL PREFIJO -OXO Y AL GRUPO -CHO COMO FORMILO.
- LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS CONTIENEN CON FRECUENCIA GRUPOS CETONA O ALDEHIDOS A LOS CUALES SE LES NOMBRA COMO SUSTITUYENTES.



3-oxopentanal



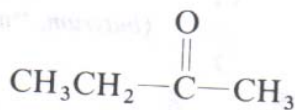
2-ácido formilbenzoico



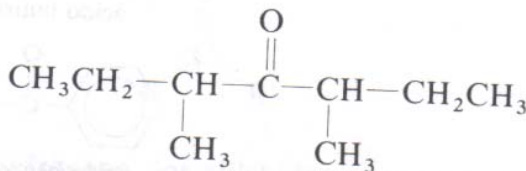
ácido 3-oxobutanoico

#### NOMBRES COMUNES

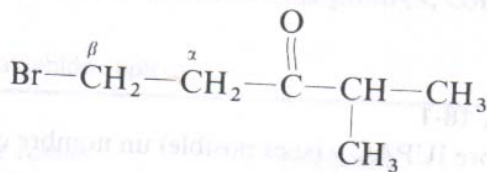
- LOS NOMBRES COMUNES DE LAS CETONAS SE FORMAN MENCIONANDO LOS DOS GRUPOS ENLAZADOS AL GRUPO CARBONILO.
- LA POSICIÓN DE LOS SUSTITUYENTES SE INDICA USANDO EL ALFABETO GRIEGO, COMENZANDO CON EL CARBONO SIGUIENTE AL GRUPO CARBONILO.



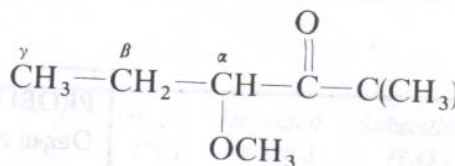
metil etilcetona



di-sec-butilcetona

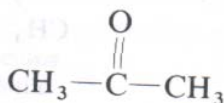


$\beta$ -bromoetil isopropilcetona

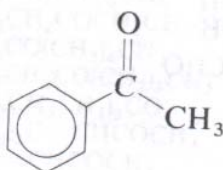


*t*-butil  $\alpha$ -metoxipropil cetona

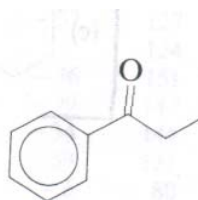
- ALGUNAS TIENEN NOMBRES COMUNES HISTÓRICOS



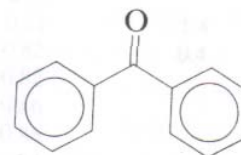
acetona



acetofenona



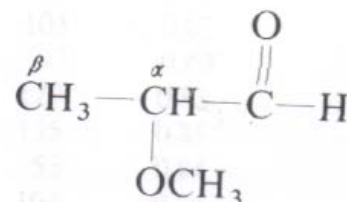
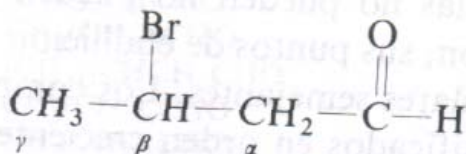
propiofenona



benzofenona

QM2427-CLASE 15

- PARA LOS NOMBRES COMUNES DE LOS ALDEHIDOS SE EMPLEAN LETRAS GRIEGAS PARA INDICAR LA POSICIÓN DE LOS SUSTITUYENTES.
- LA PRIMERA LETRA LA RECIBE EL ÁTOMO DE CARBONO VECINO DEL GRUPO CARBONILO.



Nombre común:  $\beta$ -bromobutiraldehído  
 Nombre IUPAC: 3-bromobutanal

$\alpha$ -metoxipropionaldehído  
 2-metoxipropional

- LOS NOMBRES COMUNES DE LOS ALDEHIDOS SE DERIVAN DE LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS. ESOS NOMBRES REFLEJAN CON FRECUENCIA LA PALABRA LATINA O GRIEGA DE LA FUENTE ORIGINAL DEL ÁCIDO O DEL ALDEHIDO.

Nombres comunes de los aldehídos

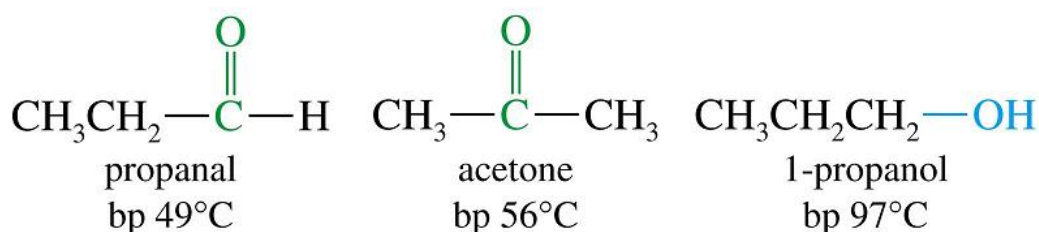
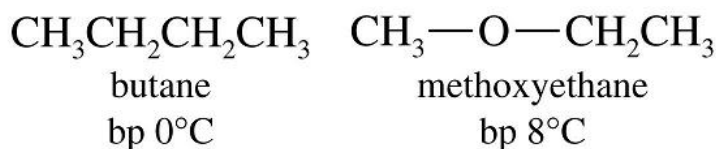
Acido carboxílico	Aldehído
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \end{array}$ ácido fórmico	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \end{array}$ formaldehído
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \end{array}$ ácido acético	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{H} \end{array}$ acetaldehído
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{OH} \end{array}$ ácido propiónico	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{H} \end{array}$ propionaldehído
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{OH} \end{array}$ ácido butírico	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{H} \end{array}$ butiraldehído
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{OH} \end{array}$ ácido benzoico	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{H} \end{array}$ benzaldehído



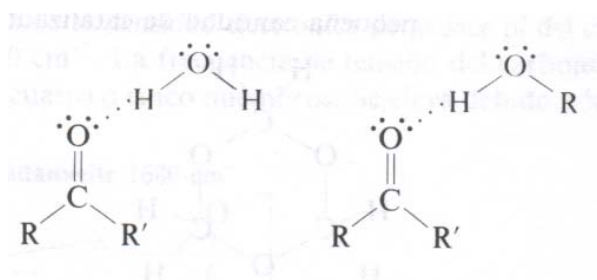
## QM2427-CLASE 15

### PROPIEDADES FISICAS DE CETONAS Y ALDEHIDOS

- LAS CETONAS Y LOS ALDEHIDOS SON MÁS POLARES Y DE ALTO PUNTO EBULLICIÓN QUE LOS ÉTERES Y ALCANOS, PERO MENOR PUNTO DE EBULLICIÓN QUE LOS ALCOHOLES.
- EL MOMENTO DIPOLAR DEL GRUPO CARBONILO ES RESPONSABLE POR LOS ALTOS PUNTO DE EBULLICIÓN DE LOS ALDEHIDOS Y CETONAS.
- LOS PUENTES DE HIDRÓGENO CONSTITUYE UNA INTERACCIÓN MAS FUERTE QUE LOS MOMENTOS DIPOLARES ASI QUE LOS ALCOHOLES HIERVEN A MAYORES TEMPERATURAS.



- LAS CETONAS Y LOS ALDEHIDOS SON BUENOS SOLVENTES DE SUSTANCIAS POLARES, COMO POR EJEMPLOS LOS ALCOHOLES Y EL AGUA.
- ESTO SE DEBE A QUE PUEDEN FORMAR PUENTE DE HIDROGENOS ENTRE ESTAS SUSTANCIAS(ALCOLES Y AGUA) Y LOS PARES DE ELECTRONES NO COMPARTIDOS DE OXIGENO CARBOXILO .



**QM2427-CLASE 15**

- EN LA TABLA DADA A CONTINUACIÓN SE DAN LOS PUNTO DE FUSIÓN, EBULLICIÓN Y SOLUBILIDAD EN AGUA DE ALGUNAS CETONAS Y ALDEHIDOS.

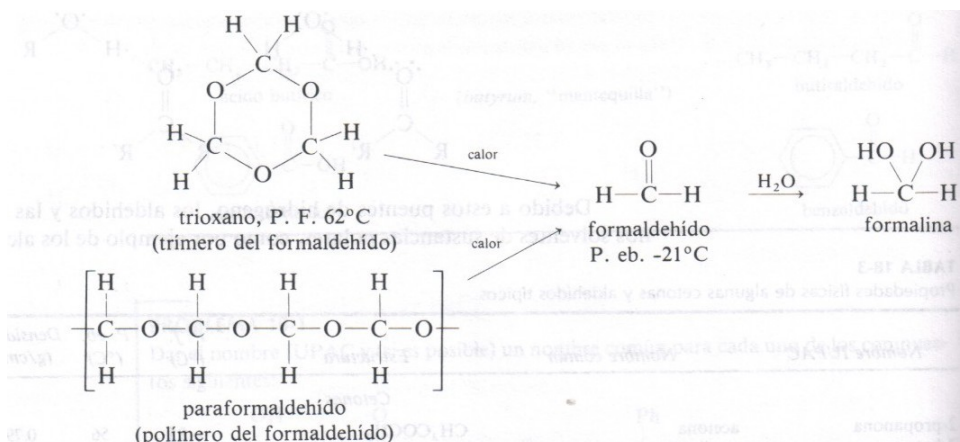
... los solventes de sustancias polares, como por ejemplo de los alcoholes. También

**TABLA 18-3**  
Propiedades físicas de algunas cetonas y aldehídos típicos

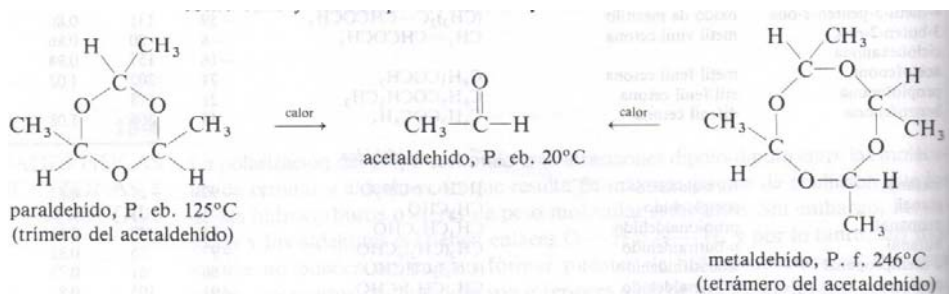
Nombre IUPAC	Nombre común	Estructura	P. f. (°C)	P. eb. (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilidad en H <sub>2</sub> O (%)
<i>Cetonas</i>						
2-propanona	acetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-95	56	0.79	∞
2-butanona	metil etilcetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-86	80	0.81	25.6
2-pentanona	metil n-propil cetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-78	102	0.81	5.5
3-pentanona	dietil cetona	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-41	101	0.81	4.8
2-hexanona		CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-57	127	0.83	1.6
3-hexanona		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		124	0.82	
2-heptanona		CH <sub>3</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	-36	151	0.81	1.4
3-heptanona		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-39	147	0.82	0.4
4-heptanona	di-n-propil cetona	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	-34	144	0.82	
4-metil-3-penten-2-ona	óxido de mesitilo	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCOCH <sub>3</sub>	-59	131	0.86	
3-buten-2-ona	metil vinil cetona	CH <sub>2</sub> =CHCOCH <sub>3</sub>	-6	80	0.86	
ciclohexanona			-16	157	0.94	2
acetofenona	metil fenil cetona	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>	21	202	1.02	0.5
propiofenona	etil fenil cetona	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	21	218		
benzofenona	difenil cetona	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	48	305	1.08	
<i>Aldehídos</i>						
metanal	formaldehído	HCHO o CH <sub>2</sub> O	-92	-21	0.82	55
acetal	acetaldehído	CH <sub>3</sub> CHO	-123	21	0.78	∞
propional	propionaldehído	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	-81	49	0.81	20
butanal	n-butiraldehído	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHO	-97	75	0.82	7.1
2-metilpropanal	isobutiraldehído	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCHO	-66	61	0.79	11
pentanal	n-valeraldehído	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CHO	-91	103	0.82	
2-metilbutanal	isovaleraldehído	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CHO	-51	93	0.80	
hexanal	caproaldehído	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CHO	-56	129	0.83	0.1
heptanal	n-heptaldehído	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CHO	-45	155	0.85	0.02
propenal	acroleína	CH <sub>2</sub> =CH-CHO	-88	53	0.84	30
2-butenal	crotonaldehído	CH <sub>3</sub> -CH=CH-CHO	-77	104	0.86	18
benzaldehído		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	-56	179	1.05	0.3

- EL FORMALDEHIDO Y EL ACETALDEHIDO SON LOS ALDEHIDOS MÁS COMUNES.
- EL FORMALDEHIDO ES UN GAS A TEMPERATURA AMBIENTE, SE ALMACENA Y SE USA COMO UNA SOLUCIÓN ACUOSA AL 40% LLAMADA FORMALINA.
- CUANDO SE NECESITA EL FORMALDEHIDO SECO SE PUEDE GENERAR CALENTANDO UNO DE SUS DERIVADOS SÓLIDOS, GENERALMENTE EL TRIOXANO O EL PARAFORMALDEHIDO.
- EL TRIOXANO ES UN TRIMERO CICLICO, QUE CONTIENE TRES UNIDADES DE FORMALDEHIDO.
- EL PARAFORMALDEHIDO ES UN POLIMERO LINEAL.
- ESTOS DERIVADOS SÓLIDOS SE FORMAN ESPONTANEAMENTE CUANDO SE AGREGA UNA CATALIZADOR ÁCIDO AL FORMALDEHIDO PURO.

### QM2427-CLASE 15



- EL ACETALDEHIDO HIERVE A TEMPERATURA AMBIENTE Y SE PUEDE MANEJAR COMO CUALQUIER LIQUIDO.
- TAMBIÉN SE USA EN FORMA DE TRÍMERO (PARALDEHIDO) Y DE TETRÁMERO (METALDEHIDO) QUE SE FORMAN A PARTIR DEL ACETALDEHIDO CON CATÁLISIS ÁCIDA.
- AL CALENTAR CUALQUIERA DE ESOS COMPUESTOS SE OBTIENE ACETALDEHIDO.



### IMPORTANCIA INDUSTRIAL DE LAS CETONAS Y LOS ALDEHIDOS

- EN LA INDUSTRIA QUÍMICA LA CETONAS Y ALDEHIDOS SE USAN COMO SOLVENTES Y COMO MATERIA PRIMA/ REACTIVOS PARA LAS SÍNTESIS DE OTROS PRODUCTOS.
- EL FORMALDEHIDO SE CONOCE COMO LA SOLUCIÓN DE FORMALINA QUE SE USA PARA PRESERVAR ESPECIMENES BIOLÓGICOS, LA MAYOR PARTE DE LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DEL FORMALDEHIDO SE EMPLEA EN LA OBTENCIÓN DE BAKELITA., RESINAS FENOL-FORMADEHIDO, LOS PEGAMENTOS UREA-FORMALDEHIDO Y OTROS PRODUCTOS POLIMÉRICOS.
- EL ACETALDEHIDO SE EMPLEA EN LA PRODUCCIÓN DE POLÍMEROS Y OTRAS SUSTANCIA DE INTERES MEDICINAL.
- LA CETONA COMERCIAL MÁS IMPORTANTE ES LA ACETONA, QUE SE USA PRINCIPALMENTE COMO SOLVENTE.



## SINTESIS Y MECANISMOS

### QM2427-CLASE 15

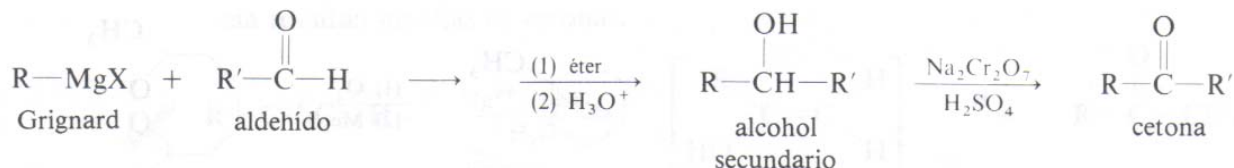
#### OXIDACIÓN DE ALCOHOLES A ALDEHIDOS

➤ COMO HAY TANTOS METODOS PARA LA OBTENCIÓN DE ALCOHOLES, ÉSTOS SON LOS INTERMEDIARIOS MÁS IMPORTANTE EN LA SINTESIS DE CETONAS Y ALDEHIDOS.

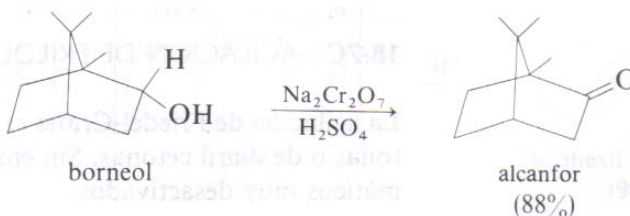
➤ LA OXIDACIÓN CONVIERTE UN ALCOHOL EN LA CETONA O ALDEHIDO CORRESPONDIENTE.

➤ POR EJEMPLO,

➤ ALCOHOL SECUNDARIO  $\longrightarrow$  CETONAS



➤ LOS ALCOHOLES SECUNDARIOS SE OXIDAN FÁCILMENTE A CETONAS MEDIANTE DICROMATO DE SODIO EN ÁCIDO SULFURICO ("ÁCIDO CRÓMICO"). ES EL MÉTODO MÁS COMÚN PARA OXIDAR ALCOHOLES SECUNDARIO.

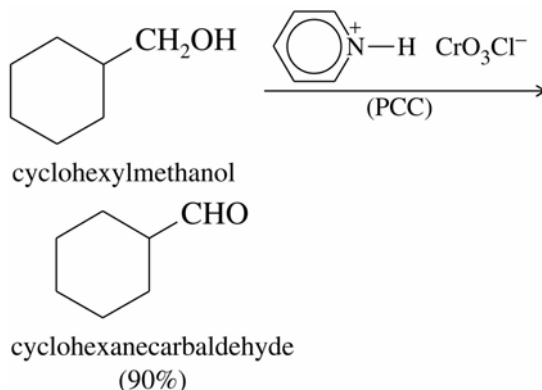


➤ OXIDACIÓN DE UN ALCOHOL PRIMARIO A UN ALDEHIDO REQUIERE LA SELECCIÓN CUIDADOSA DE UN OXIDANTE. DEBIDO A QUE LOS ALDEHIDOS SON FACILMENTE OXIDADOS A ÁCIDOS CARBOXILICOS.

➤ OXIDANTE FUERTES COMO ÁCIDO CRÓMICO A MENUDO DA LA SOBRE OXIDACIÓN.

➤ EL CLORO-CROMATO DE PIRIDINIUM (PCC), COMPLEJO DE TRIOXIDO DE CROMO CON PIRIDINA Y HCl (REACTIVO DE COLLINS), DA BUENOS RENDIMIENTOS DEL ALDEHIDO SIN LA SOBROXIDACIÓN.

➤ EL PCC PUEDE OXIDAR ALCOHOLES SECUNDARIOS A CETONA PERO ES MÁS USADO PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE UN ALCOHOL PRIMARIO A ALDEHIDO.

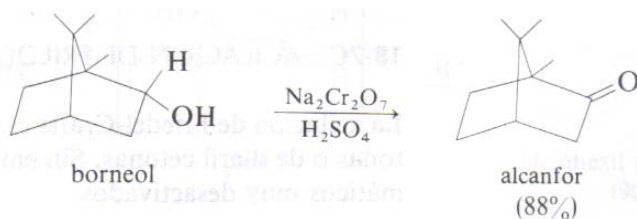


## QM2427-CLASE 15

### OXIDACIÓN DE ALCOHOLES SECUNDARIOS A CETONAS

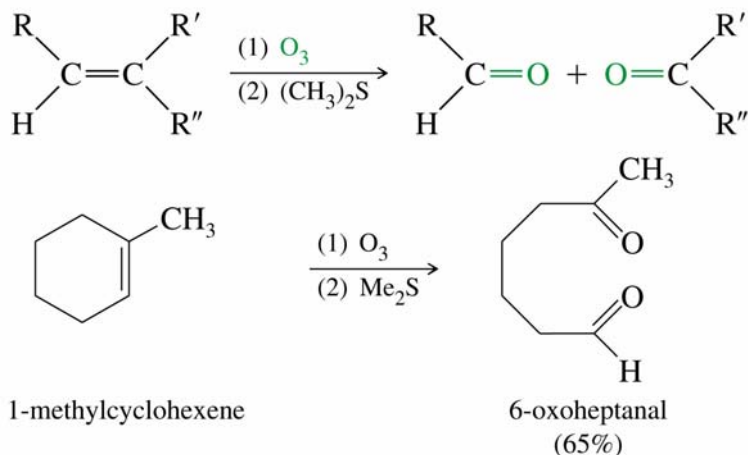
➤ LOS ALCOHOLES SECUNDARIOS SON FACILMENTE OXIDADOS A CETONAS CON DICROMATO DE SODIO ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) EN ÁCIDO SULFURICO O POR PERMANGANATO DE POTASIO ( $\text{KMnO}_4$ ).

➤ LOS ALCOHOLES PRIMARIOS NO PUEDE SER OXIDADOS A ALDEHIDOS POR USO SE DICROMATO DE SODIO ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) O PERMANGANATO DE POTASIO ( $\text{KMnO}_4$ ).

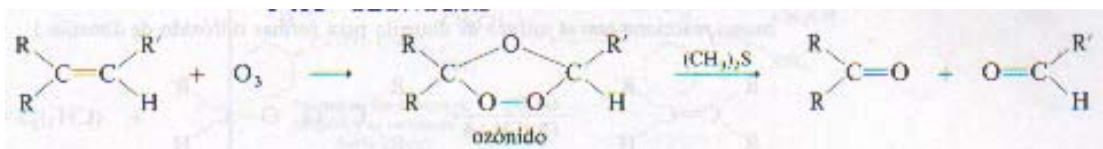


### CETONAS Y ALDEHIDOS APARTIR DE OZONALISIS DE ALQUENOS

➤ OZONOLISIS SEGUIDA POR REDUCCION SUAVE DA ALDEHIDOS Y CETONA ROMPE LO ALQUENOS PARA DAR CETONA Y ALDEHIDOS



➤ PARA LA RUPTURA DE LOS ALQUENOS SE EMPLEA CON MÁS FRECUENCIA LA OZONÓLISIS QUE EL PERMANGANATO (VER WADE SECCIÓN 8-15A), PORQUE LOS RENDIMIENTO SON MEJORES Y ES UNA REACCIÓN MÁS SUAVE Y VERSÁTIL.



➤ EL OZONO ( $\text{O}_3$ ) ES LA FORMA DE OXÍGENO DE ALTA ENERGÍA QUE SE PRODUCE CUANDO PASA LUZ ULTRAVIOLETA O UNA DESCARGA ELÉCTRICA A TRAVÉS DE OXÍGENO GASEOSO.



## QM2427-CLASE 15

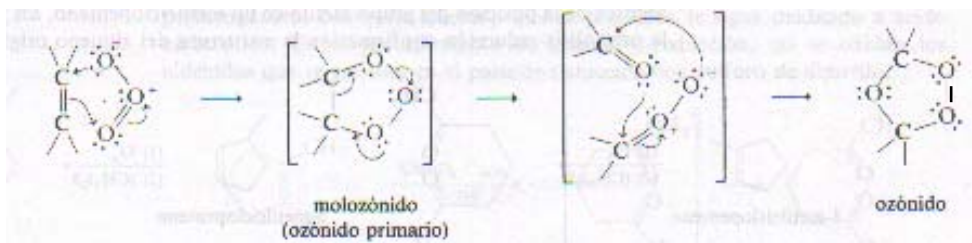
➤ LA ESTRUCTURA LEWIS DEL OZONO MUESTRA QUE EL ÁTOMO CENTRAL DEL DE OXIGENO LLEVA UNA CARGA POSITIVA Y CADA UNO DE LOS ÁTOMOS EXTERIORES DE OXIGENO TIENE MEDIA CARGA NEGATIVA.



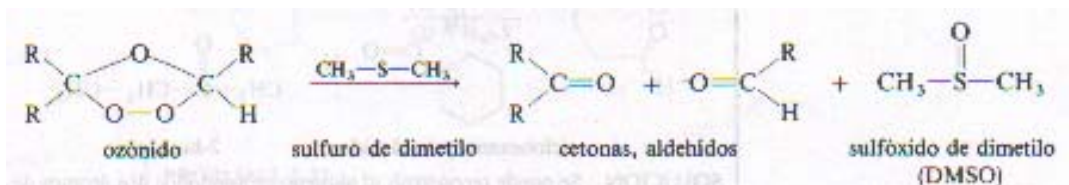
➤ EL OZONO REACCIONA CON UN ALQUENO PARA FORMAR UN COMPUESTO CÍCLICO QUE SE LLAMA OZÓNIDO PRIMARIO O MOLOZÓNIDO (PORQUE SE HA AGREGADO UN MOL DE OZONO).

➤ ESTA ÚLTIMA ESPECIE TIENE DOS ENLACES PERÓXIDO Y ES BASTANTE INESTABLE.

➤ SE REAREGLA A TEMPERATURAS BAJAS PARA DAR UN OZÓNIDO.



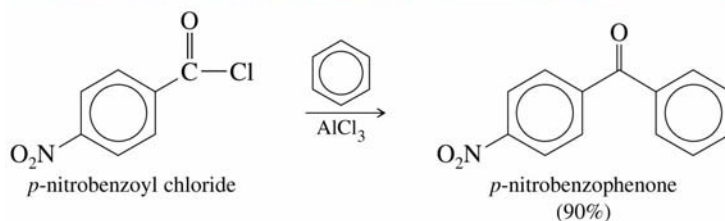
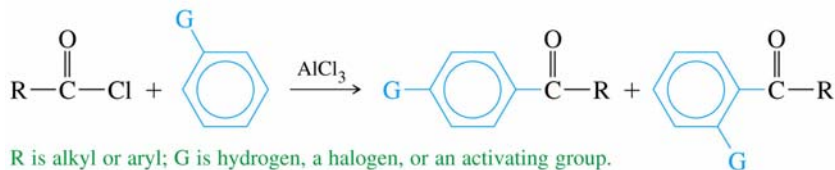
➤ LOS OZONIDOS NO SON MUY ESTABLES Y RARA VEZ SE AISLAN. GENERALMENTE SE REDUCEN INMEDIATAMENTE CON UN AGENTE REDUCTOR COMO SULFURO DE DIMETILO. LOS PRODUCTOS DE ESTA REDUCCIÓN SON CETONAS Y ALDEHÍDOS.



### ACILACIÓN FRIEDEL-CRAFT

➤ LA ACILACIÓN FRIEDEL-CRAFT ES UN MÉTODO EXCELENTE PARA SINTETIZAR ALQUIL ARIL CETONAS O DIARIL CETONAS.

➤ NO PUEDE EMPLEARSE EN SISTEMAS AROMÁTICOS MUY DESACTIVADOS.

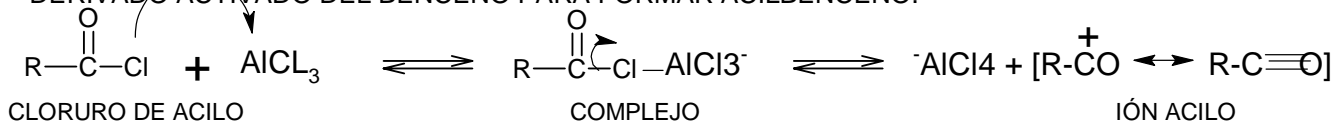


## QM2427-CLASE 15

### ACILACIÓN FRIEDEL-CRAFT, CONTINUACIÓN.

➤ EN EL MECANISMO EL HALURO DE ACILO FORMA UN COMPLEJO CON EL CLORURO DE ALUMINIO, LA FORMACIÓN DEL ION TETRACLOROALUMINIO ( $-AlCl_4$ ) DA UN ION ACILO ESTABILIZADO POR RESONANCIA

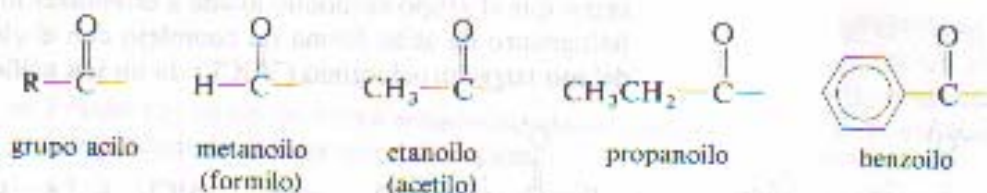
➤ EL ION ACILO ES UN ELECTRÓFILO POTENTE, REACCIONA CON EL BENCENO O ALGUN DERIVADO ACTIVADO DEL BENCENO PARA FORMAR ACILBENCENO.



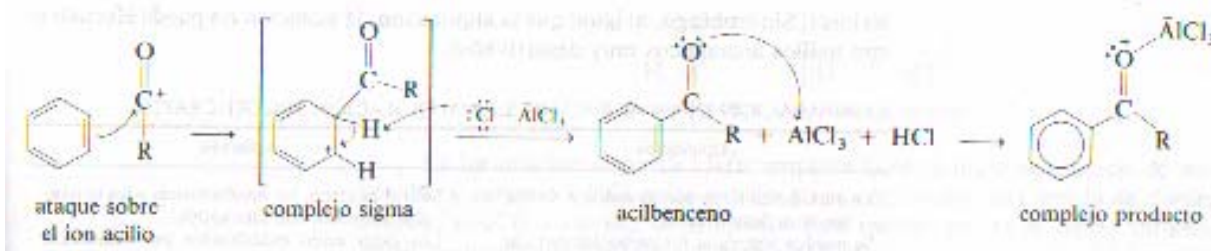
● UN GRUPO CARBONILO CON UN GRUPO ALQUILO UNIDO A ÉL SE LE LLAMA **GRUPO ACILO**. LOS GRUPOS ACILO SE DENOMINAN ELIMINANDO LA O FINAL DEL NOMBRE DEL ALCANO Y AGREGANDO EL SUFIJO **OILO**.

● SE EMPLEAN CON FRECUENCIA COMUNES PARA LOS GRUPOS FORMILO Y ACETILO.

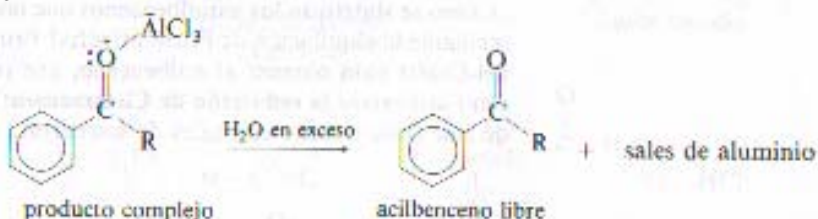
● UN CLORURO DE ACILO ES UN GRUPO DE ACILO ENLAZADO A UN ÁTOMO DE CLORO.



➤ EL ION ACILO ES UN ELECTRÓFILO POTENTE, REACCIONA CON EL BENCENO O ALGUN DERIVADO ACTIVADO DEL BENCENO PARA FORMAR ACILBENCENO.



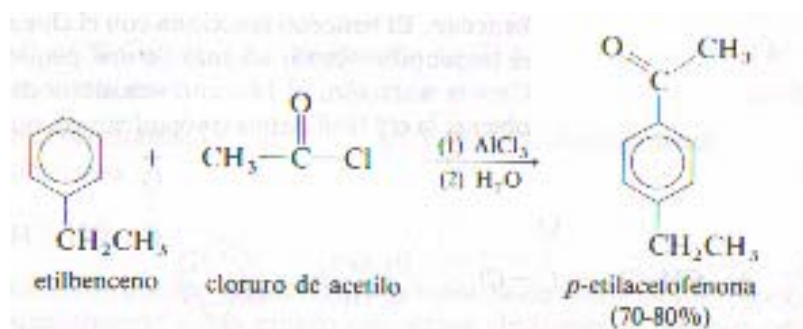
➤ EL PRODUCTO DE LA ACILACIÓN (EL ACILBENCENO) ES UNA CETONA. EL GRUPO CARBONILO DE LA CETONA TIENE ELECTRONES NO ENLAZANTES QUE SE ACOMPLEJAN CON EL CATALIZADOR DE ACIDO LEWIS,  $AlCl_3$ . AGREGANDO AGUA SE HIDROLIZA ESTE COMPLEJO DANDO EL ACILBENCENO.



### QM2427-CLASE 15

➤EL ELECTRÓFILO EN LA ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS PARECE SER UN COMPLEJO GRANDE Y VOLUMINOSO: PROBABLEMENTE  $R-C^+=O \cdot AlCl_4^-$ .

➤EN GENERAL PREVALECE LA SUSTITUCIÓN PARA CUANDO EL SUSTRATO AROMÁTICO TIENE UN GRUPO DIRECTOR ORTO-PARA, POSIBLEMENTE DEBIDO A QUE EL ELECTRÓFILO ES MUY VOLUMINOSO PARA QUE SE LLEVE A CABO EL ATAQUE EFECTIVO EN LA POSICIÓN ORTO.



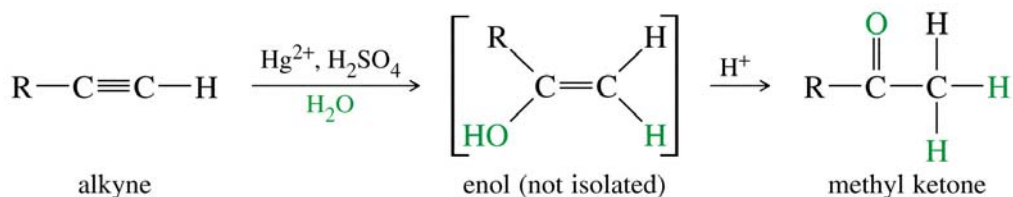


## QM2427-CLASE 15

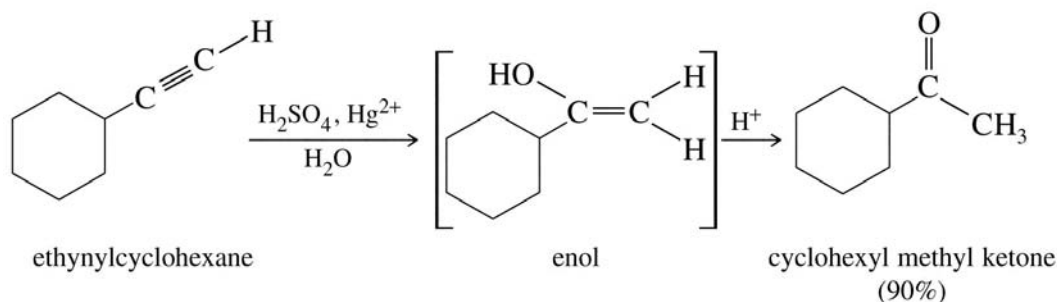
### SINTESIS DE ALDEHIDOS Y CETONAS, CONTINUACIÓN.-

#### HIDRATACIÓN ALQUINOS MERCURI CATALIZADA

- LA HIDRATACION DE UN ALQUINO TERMINAL ES UNA REACCIÓN ÚTIL PARA LA FORMACIÓN DE LAS METILCETONAS.
  - EL PRODUCTO INICIAL DE LA HIDRATACION MARKOVNIKOV ES UN ENOL, EL CUAL TAUTOMERIZA RÁPIDAMENTE A SU FORMA CETONICA.
  - LOS ALQUINOS INTERNOS AL SER HIDRATADOS POR ESTA VÍA PRODUCE UNA MEZCLA DE CETONAS.
- ➔ **PALABRAS CLAVES: HIDRATACIÓN, TAUTOMERIZACIÓN, FORMA CETÓNICA Y ALQUINO TERMINAL,**



#### Example



## QM2427-CLASE 15

### SINTESIS DE CETONAS A PARTIR DE ÁCIDOS CARBOXILICOS

- REACTIVOS ORGANOLÍTIOS PUEDEN SER USADOS PARA SINTETIZAR CETONAS A PARTIR DE ÁCIDOS CARBOXILICOS.
  - LOS ORGANOLITIOS SON TAN REACTIVOS HACIA LOS CARBONILOS QUE ATACAN LAS SALES DE LITIO DE LOS ANIONES CARBOXILATOS PARA DAR DIANIONES.
  - PROTONACIÓN DEL DIANIÓN FORMA EL HIDRATO DE LA CETONA, LA CUAL PIERDE AGUA FÁCILMENTE PARA DAR LA CETONA COMO PRODUCTO FINAL.
  - LOS HIDRATOS NO SON ESTABLES ASI QUE PIERDEN AGUA PARA FORMAR LA CETONA, EL PRODUCTO MÁS ESTABLE.
- ➔ **PALABRAS CLAVES: REACTIVO ORGANOLITIO, DIANIÓN E HIDRATO.**

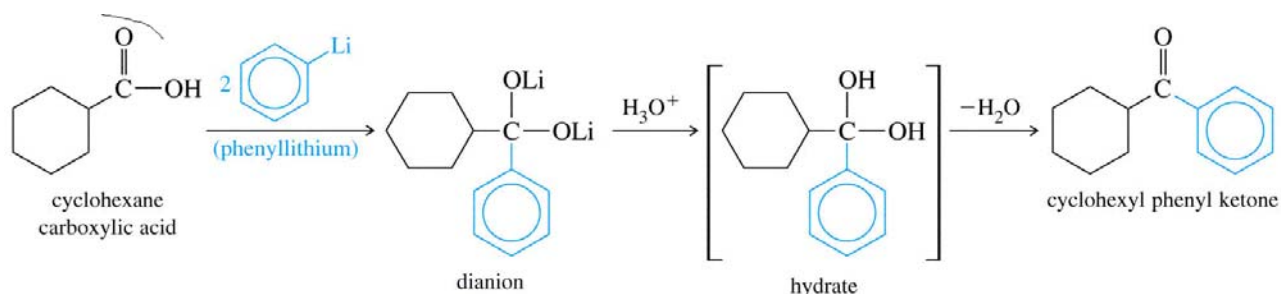


➤ SI SE DISPONE DE SUFICIENTE REACTIVO ORGANOLITIO SE PUEDE AGREGAR DOS EQUIVALENTES AL ÁCIDO CARBOXILICO.

➤ EL 1ER EQUIVALENTE GENERA LA SAL DEL CARBOXILATO Y EL 2DO ATACA AL GRUPO CARBONILO.

➤ LA PROTONACIÓN SUBSECUENTE DA LA CETONA.

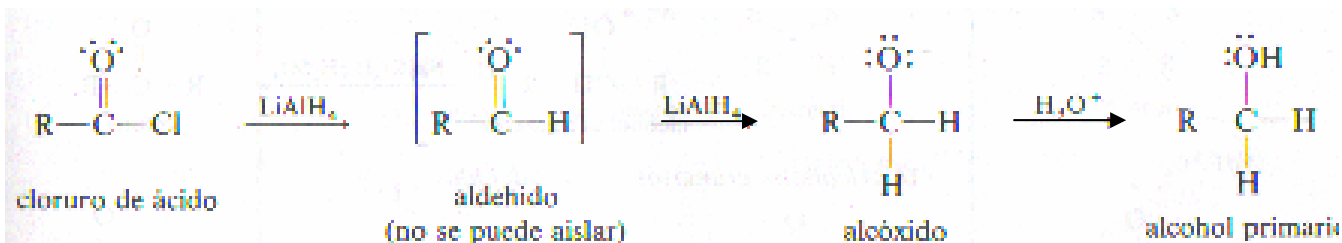
➤ POR EJEMPLO EN LA SINTESIS DE LA CICLOHEXILFENILCETONA:



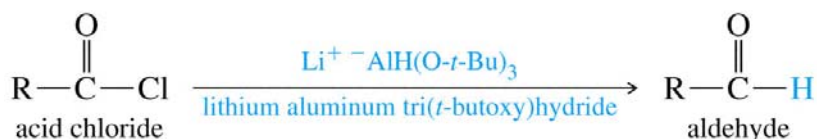
### QM2427-CLASE 15

#### SINTESIS DE CETONAS VIA REDUCCIÓN DE CLORUROS DE ÁCIDOS CON EL TRI-(t-BUTOXI) HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO.

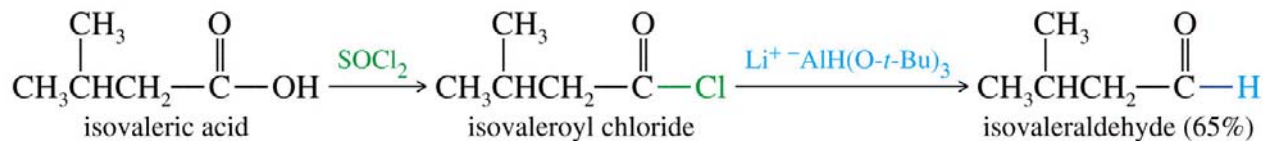
- AGENTES REDUCTORES FUERTES (COMO EL  $\text{LiAlH}_4$ ) REDUCEN LOS CLORUROS DE ÁCIDOS HASTA ALCOHOLES PRIMARIOS.



- EL TRI (t-BUTOXI) DE LITIO Y ALUMINIO ES UN AGENTE REDUCTOR MÁS MODERADO QUE REACCIONA MÁS LENTAMENTE CON LOS ALDEHIDOS QUE CON LOS CLORUROS DE ÁCIDO.
  - LA REDUCCIÓN DE LOS CLORUROS DE ÁCIDO CON EL TRI (t-BUTOXI) HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO DA BUENOS RENDIMIENTOS DE LOS ALDEHIDOS CORRESPONDIENTES.
- PALABRAS CLAVES: TRI(t-BUTOXI) HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO, AGENTE REDUCTOR.



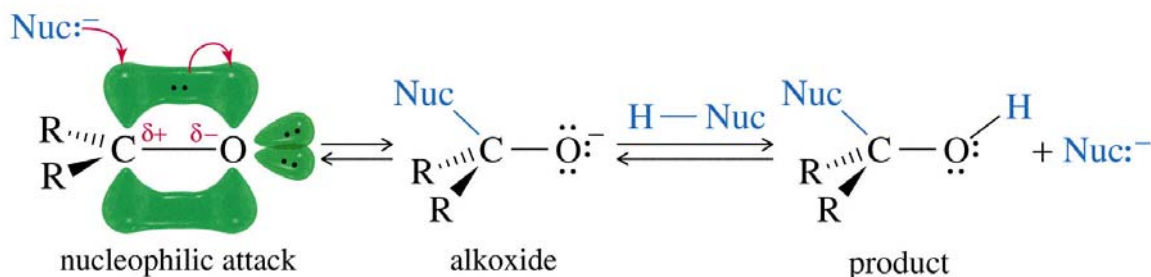
#### Example



## QM2427-CLASE 15

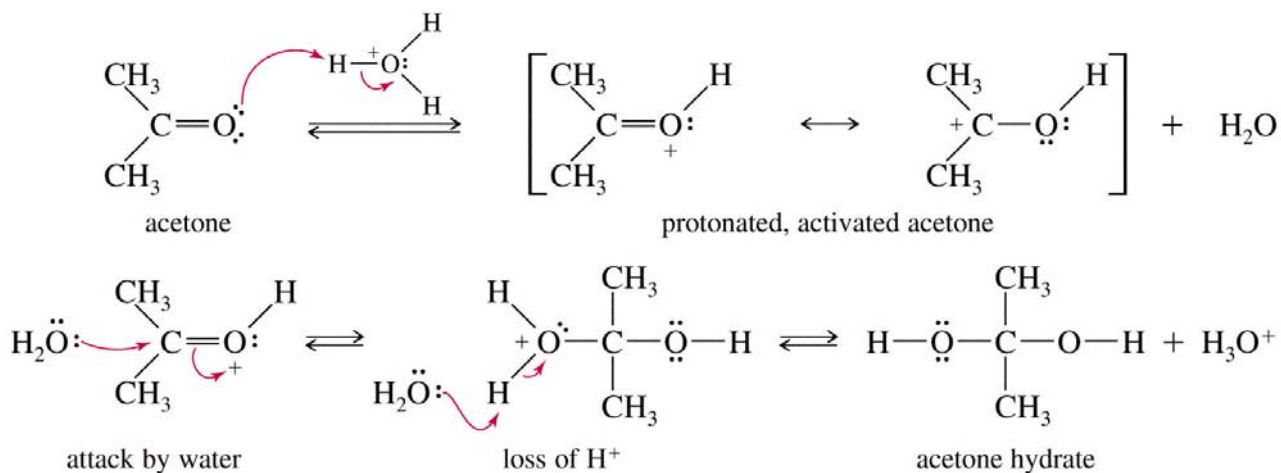
### ADICIÓN DE NUCLEÓFILOS A GRUPOS CARBONILOS

- CUANDO UN NUCLEÓFILO ATACA AL GRUPO CARBONILO, EL ÁTOMO DE CARBONO CAMBIA SU HIBRIDIZACIÓN DE SP<sup>2</sup> A SP<sup>3</sup>.
- EL ELECTRÓN DEL ENLACE PI DEL OXIGENO SE TRANSFORMA EN UN ANIÓN ALCOXIDO, EL CUAL POSTERIORMENTE SE PROTONA PARA DAR EL PRODUCTO DE LA ADICIÓN NUCLEOFÍLICA.
- EL CARBONO CARBONILICO ES ELECTRÓFILO DEBIDO A LA POLARIZACIÓN DE C=O.
- PALABRA CLAVE: ANION ALCOXIDO.



### ACTIVACIÓN DE UN GRUPO CARBONILO PARA ATAQUE NUCLEOFÍLICO

- UN GRUPO CARBONÍLICO PROTONADO (O ENLAZADO A ALGÚN OTRO ELECTRÓFILO) ES UN ELECTRÓFILO FUERTE, INVITANDO AL ATAQUE A NUCLEOFILOS DEBILES.
  - UNA VEZ QUE EL CARBONILO HA SIDO PROTONADO PUEDE SER ATACADO POR UNA MOLÉCULA DE AGUA PARA FORMAR UN HIDRATO.
  - LOS HIDRATOS NO SON ESTABLES Y FÁCILMENTE PIERDEN AGUA PARA FORMAR LA CETONA.
- PALABRAS CLAVES: ELECTRÓFILOS, PROTONACIÓN E HIDRATOS.



## QM2427-CLASE 15

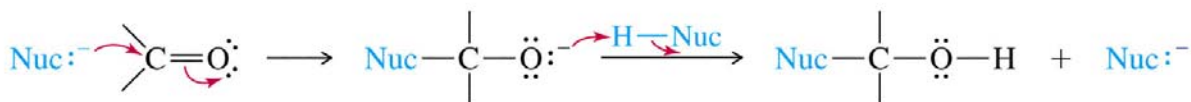
## MECANISMO DE ADICIÓN NUCLEOFÍLICAS A GRUPOS CARBONÍLICOS

- NUCLEÓFILOS PUEDE AÑADIRSE A UN GRUPO CARBONILO EN CONDICIONES ÁCIDAS O BÁSICAS.
- NUCLEÓFILOS FUERTES PUEDEN AÑADIRSE AL CARBONO CARBONILICO FÁCILMENTE.
- NUCLEÓFILOS DÉBILES NO PODRÁN AÑADIRSE AL CARBONILO A MENOS QUE ESTE ACTIVADO POR PROTONACIÓN O POR INTERACCIÓN CON OTROS ELECTRÓFILOS.

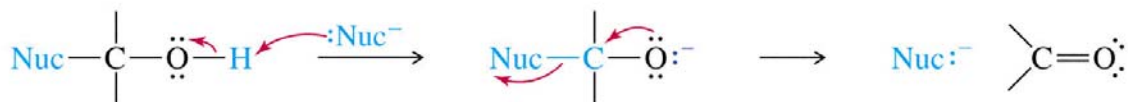
→ PALABRAS CLAVES: CARBONILO ACTIVADO, PROTONACIÓN.

*Basic conditions (strong nucleophile)*

Step 1: Addition of the nucleophile. Step 2: Protonation.

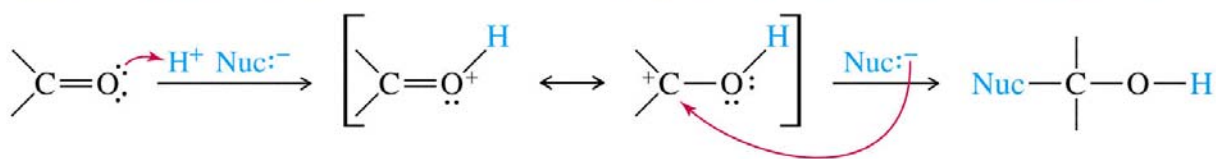


Reverse reaction:

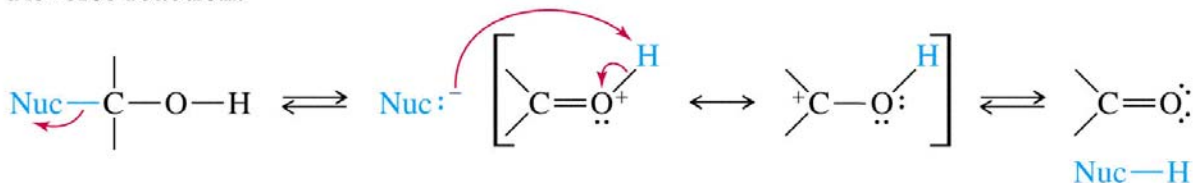
*Acidic conditions (weak nucleophile, activated carbonyl)*

Step 1: Protonation.

Step 2: Addition of the nucleophile.



Reverse reaction:

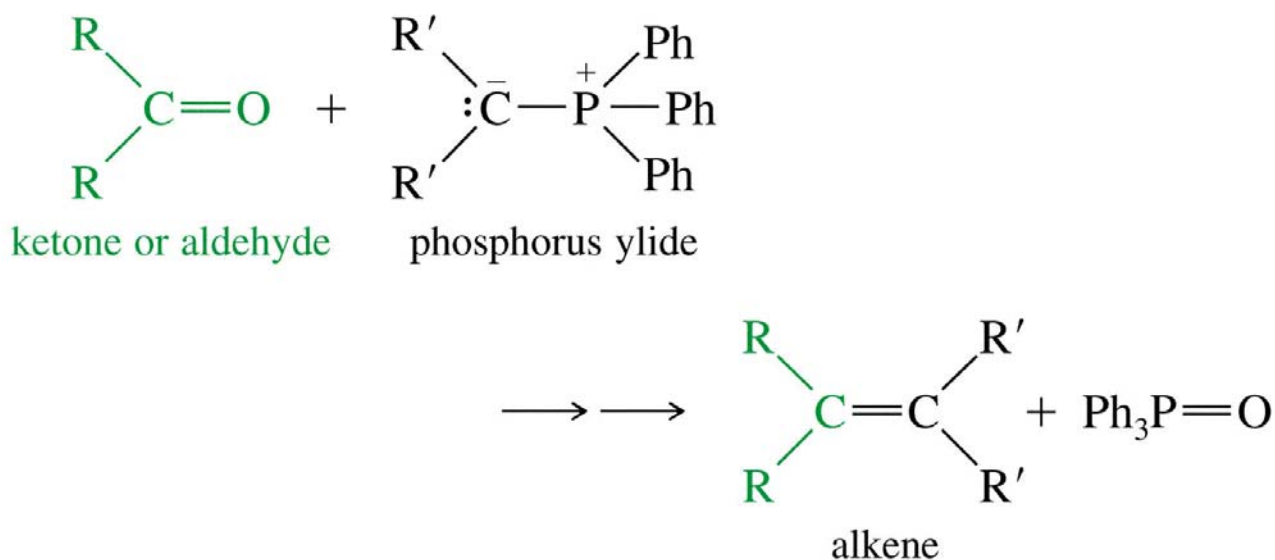




## QM2427-CLASE 15

## REACCION DE WITTIG

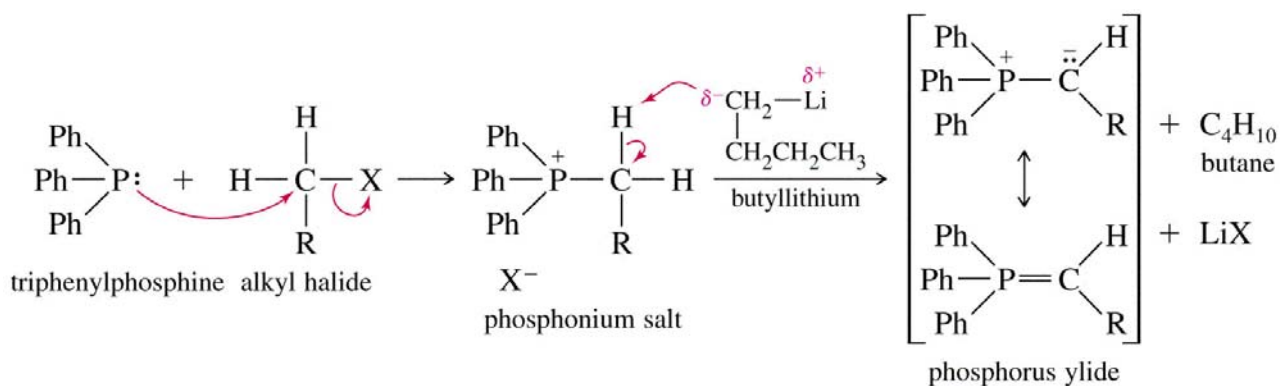
- MEDIANTE LA REACCIÓN DE WITTIG SE CONVIERTE UN GRUPO CARBONILO DE UNA CETONA O UN ALDEHIDO EN UN DOBLE ENLACE C=C.
  - UN ILURO DE FÓSFORO SE USA COMO NUCLEOFILO EN LA REACCIÓN.
  - EL OXIDO DE TRIFENILFOSFINA ES UNO DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.
- PALABRAS CLAVES: REACCIÓN DE WITTIG, ILURO DE FÓSFORO, OXIDO DE TRIFENIL FOSFINA .

*The Wittig reaction*

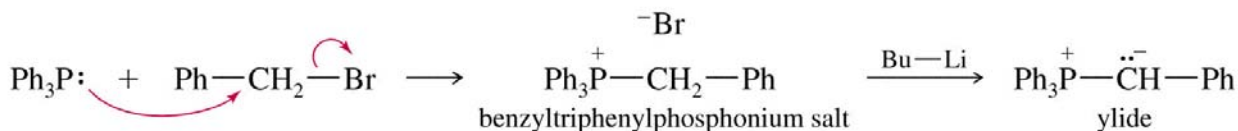
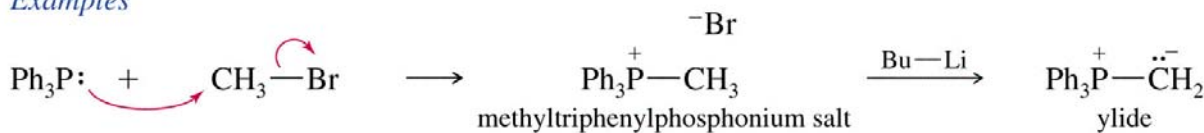
### QM2427-CLASE 15

#### REACCION DE WITTIG-PREPARACIÓN DEL ILURO DE FÓSFORO

- EL CARBANIÓN ESTABILIZADO DE FOSFORO ES UN ILURO (UNA MOLÉCULA QUE RESULTA NEUTRA EN TOTAL PERO QUE TIENE UNA CARGA NEGATIVA SOBRE UN CARBONO UNIDO A UN HETEROÁTOMO CARGADO POSITIVAMENTE).
  - LA TRIFENIL FOSFINA ES ALQUILADA CON UN HALURO DE ALQUILO QUE FORMA LA SAL DEL FOSFONIO CORRESPONDIENTE.
  - LA DESPROTONACIÓN CON BUTIL LITIO DE LA SAL DE FOSFONIO PRODUCE EL ILURO.
- PALABRAS CLAVES: REACCIÓN DE WITTIG, ILURO DEL FOSFONIO, TRIFENILFOSFINA.



#### Examples

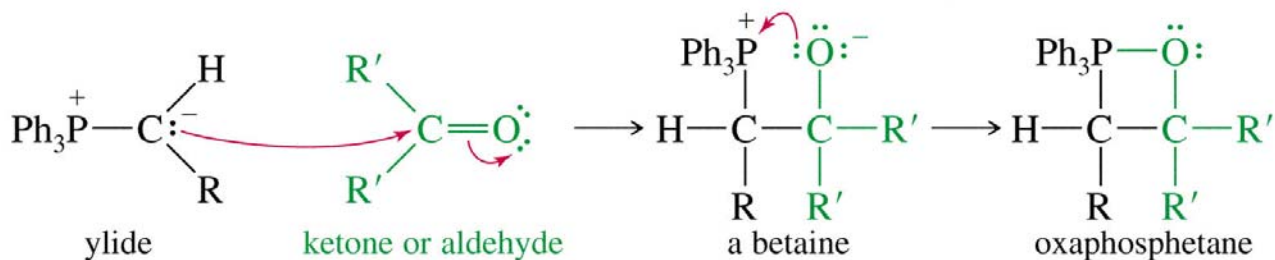


### QM2427-CLASE 15

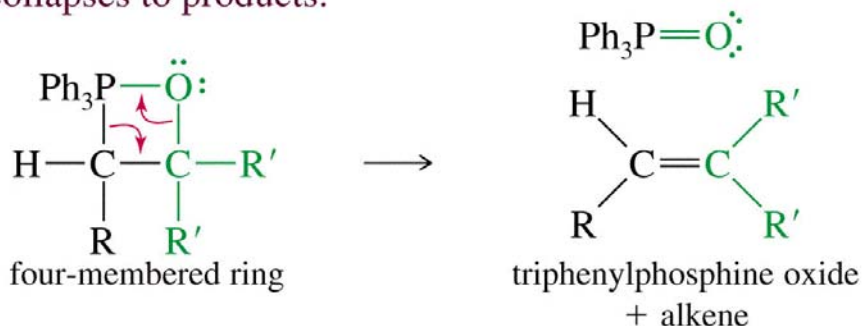
#### MECANISMO DE LA REACCION DE WITTIG.-

- EL ILURO ATACA AL CARBONO CARBONILICO PARA DAR UN INTERMEDIARIO LLAMADO BETAINA.
  - EL FOSFORO Y EL OXIGENO FORMA ENLACES FUERTES Y LA ATRACCIÓN DE LAS CARGAS OPUESTAS PROMUEVE LA FORMACIÓN RÁPIDA DEL OXAFOSFETANO, ANILLO DE CUATRO MIEMBROS.
  - EL ANILLO COLAPSA PARA DAR EL ALQUENO Y EL OXIDO DE TRIFENILFOSFINA.
  - SE OBTIENE MEZCLAS DE ISOMEROS CIS Y TRANS CUANDO ES POSIBLE EL ISOMERISMO GEOMÉTRICO.
- PALABRAS CLAVES: ILURI, BETAINA Y OXAFOSFETANOS.

*Step 1:* The ylide attacks the carbonyl. *Step 2:* The betaine closes to a 4-membered ring.



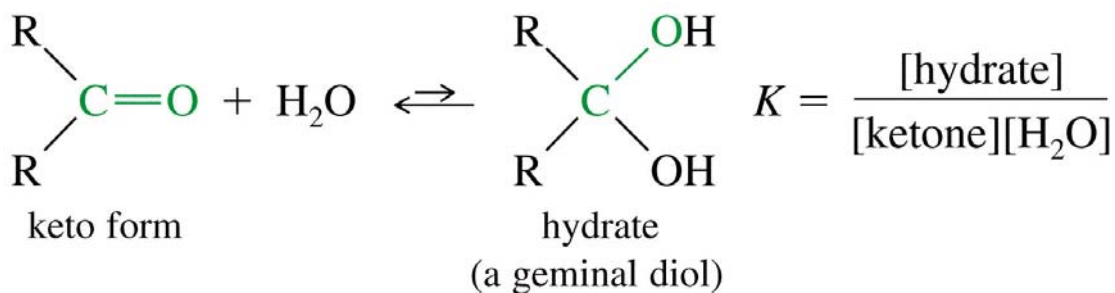
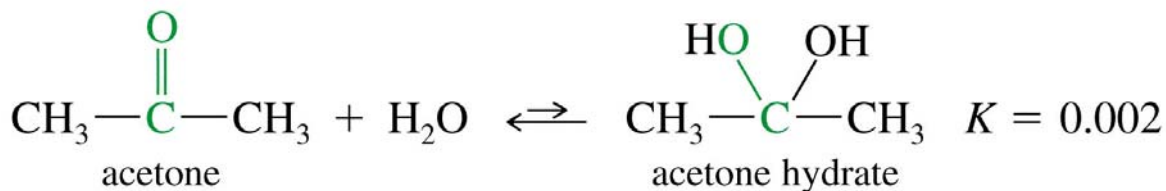
*Step 3:* The ring collapses to products.



## QM2427-CLASE 15

## HIDRATACIÓN DE CETONAS Y ALDEHIDOS.-

- EN SOLUCIÓN ACUOSA, UNA CETONA O ALDEHIDO ESTA EN EQUILIBRIO CON SUS HIDRATOS, UN DIOL GEMINAL.
  - EN MUCHAS CETONAS, EL EQUILIBRIO FAVORECE LA FORMA CETO NO-HIDRATADA DEL CARBONILO.
  - LA HIDRATACIÓN PUEDE OCURRIR EN MEDIO ÁCIDO O BÁSICO.
- PALABRAS CLAVES: HIDRATOS, DIOL GEMINAL, FORMA CETO.

*Example*

### QM2427-CLASE 15

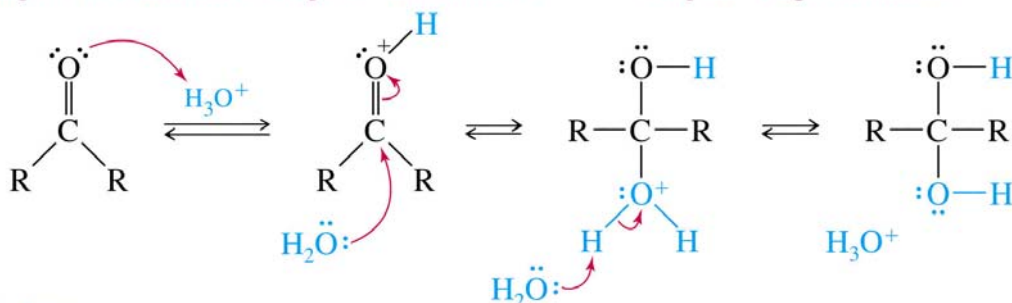
#### MECANISMO DE LA HIDRATACIÓN DE CETONAS Y ALDEHIDOS.-

- LA HIDRATACIÓN OCURRE VÍA MECANISMO DE ADICIÓN NUCLEOFÍLICA CON AGUA (EN MEDIO ÁCIDO) O HIDRÓXIDO (EN MEDIO ALCALINO) COMO NUCLEOFILOS.
  - EN MEDIO ÁCIDO EL GRUPO CARBONILO ES PROTONADO PRIMERO PARA ACTIVAR EL ATAQUE NUCLEOFILICO POR EL AGUA.
- PALABRAS CLAVES: HIDRATOS.

*In acid*

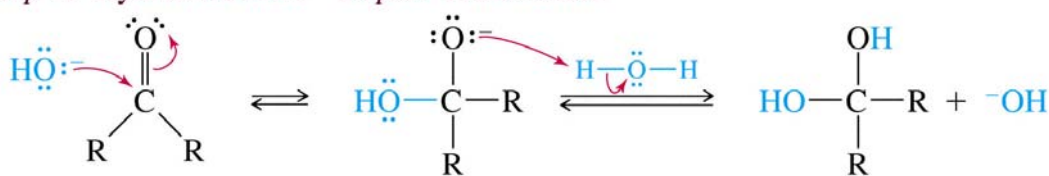
Step 1: Protonation. Step 2: Water adds.

Step 3: Deprotonation.



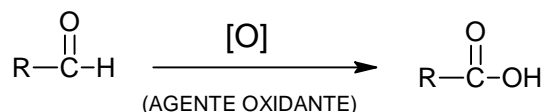
*In base*

Step 1: Hydroxide adds. Step 2: Protonation.



#### OXIDACIÓN ALDEHIDOS.-

- A DIFERENCIA DE LAS CETONAS, LOS ALDEHIDOS SE OXIDAN FÁCILMENTE Y FORMAN ÁCIDOS CARBOXILICOS MEDIANTE OXIDANTES COMUNES COMO ÁCIDO CRÓMICO, TRIÓXIDO DE CROMO, PERMANGANATO Y LA MAYOR PARTE DE LOS PEROXIÁCIDOS.
- LOS ALDEHIDOS SE OXIDAN TAN FÁCILMENTE QUE SE DEBE EVITAR QUE ENTRE AIRE A SUS RECIPIENTES PARA IMPEDIR SU REACCIÓN CON EL OXÍGENO.
- LOS OXIDANTES SUAVES COMO EL  $\text{Ag}_2\text{O}$  LOS PUEDE OXIDAR SELECTIVAMENTE EN PRESENCIA DE OTROS GRUPOS FUNCIONALES.

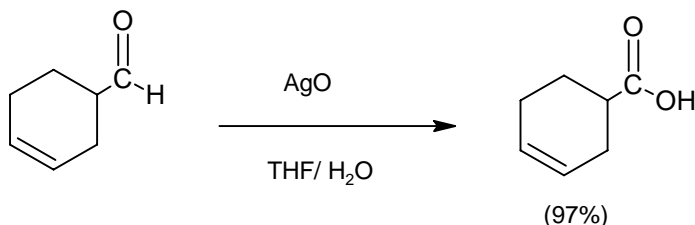
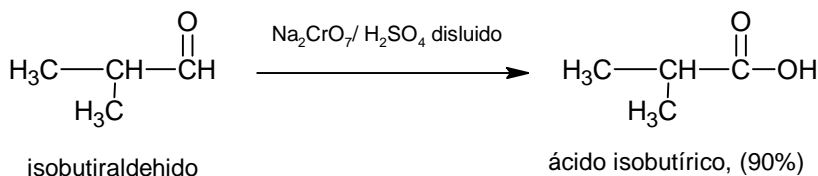




## QM2427-CLASE 15

### OXIDACIÓN ALDEHIDOS, CONTINUACIÓN

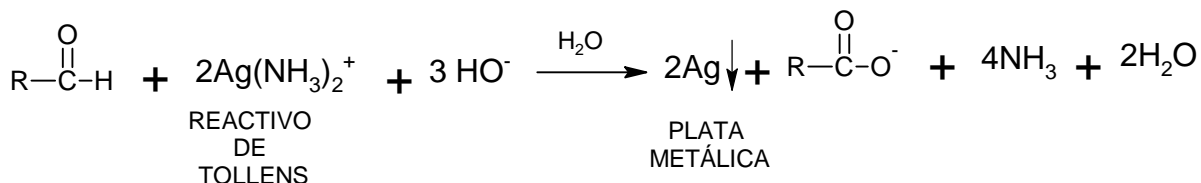
#### ● EJEMPLOS:



● ESTA CAPACIDAD DEL ION PLATA,  $\text{Ag}^+$ , PARA OXIDAR LOS ALDEHIDOS SELECTIVAMENTE SE APROVECHA EN UNA PRUEBA SENCILLA DEL GRUPO FUNCIONAL ALDEHIDO.

● EN LA REACCIÓN DE TOLLENS SE AGREGA UN COMPLEJO DE PLATA-AMONIACO (REACTIVO DE TOLLENS) AL UN COMPUESTO DESCONOCIDO.

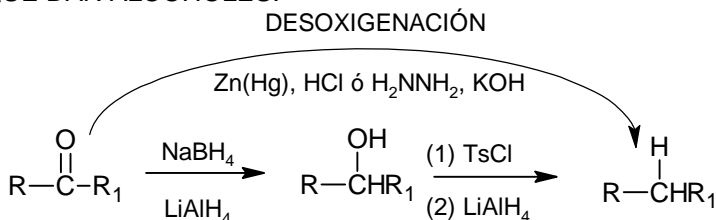
● SI UN ALDEHIDO ESTA PRESENTE SU OXIDACIÓN REDUCE EL ION  $\text{Ag}^+$  A PLATA METÁLICA., EN FORMA DE UNA SUSPENSIÓN NEGRA O UN ESPEJO DEPOSITÁNDOSE EN EL INTERIOR DEL RECIPIENTE.



### DESOXIDACIÓN DE CETONAS Y ALDEHIDOS.-

● UNA DESOXIDACIÓN REEMPLAZA EL ÁTOMO DE OXIGENO DEL CARBONILO DE UNA CETONA O ALDEHIDO CON DOS ÁTOMOS DE HIDRÓGENO, REDUCIENDO AL GRUPO CARBONILO COMPLETAMENTE, PASANDO POR EL ALCOHOL Y LLEGANDO HASTA EL GRUPO METILENO.

● LA ECUACIÓN SIGUIENTE COMPARA LA DESOXIGENACIÓN CON LAS REDUCCIONES NORMALES CON HIDRURO, QUE DAN ALCOHOLES.



## QM2427-CLASE 15

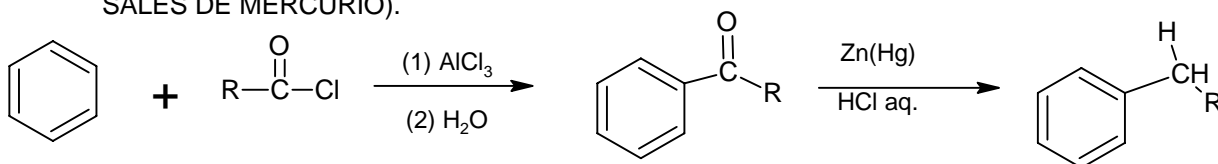
← LA REDUCCIÓN DE CLEMMENSEN O LA DE WOLFF-KISHNER PUEDEN SER USADAS PARA DESOXIDAR CETONAS Y ALDEHIDOS

### REACCIÓN DE CLEMMENSEN.-

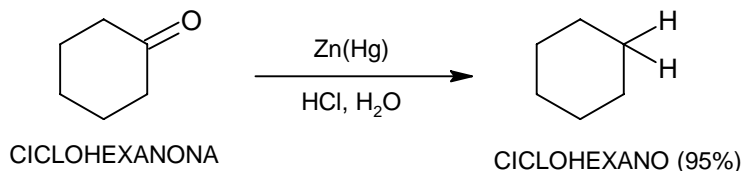
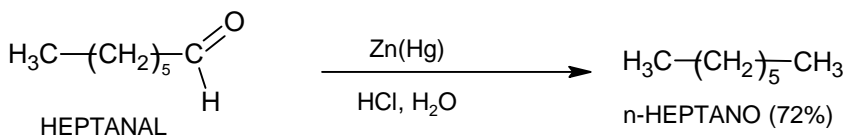
- ¿COMO SE SINTETIZAN LOS ALQUILBENCENOS QUE NO SE PUEDEN PREPARAR EFICIENTEMENTE MEDIANTE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS?

☞ SE EMPLEA LA ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS PARA OBTENER AL ACILBENCENO.

☞ QUE SE REDUCE A CONTINUACIÓN AL ALQUILBENCENO UTILIZANDO LA REDUCCIÓN DE CLEMMENSEN: TRATAMIENTO CON HCl Y AMALGAMA DE ZINC (ZINC TRATADO CON SALES DE MERCURIO).



- ESTA SECUENCIA DE DOS PASOS SE PUEDE EMPLEAR PARA OBTENER MUCHOS ALQUILBENCENOS QUE SON IMPOSIBLES DE OBTENER POR ALQUILACIÓN DIRECTA.
- LA REDUCCIÓN DE CLEMMENSEN SE PUEDE TAMBIÉN USAR CON OTRAS CETONAS Y ALDEHIDOS QUE NO SEA SENSIBLES A LOS ÁCIDOS.
- EL COMPUESTO CARBONILICO SE CALIENTA CON UN EXCESO DE AMALGAMA DE ZINC ( ZINC TRATADO CON MERCURIO) Y ÁCIDO CLORHIDRICO.
- LA REDUCCIÓN REALMENTE SE LLEVA A CABO MEDIANTE UN MECANISMO COMPLEJO EN LA SUPERFICIE DEL ZINC.

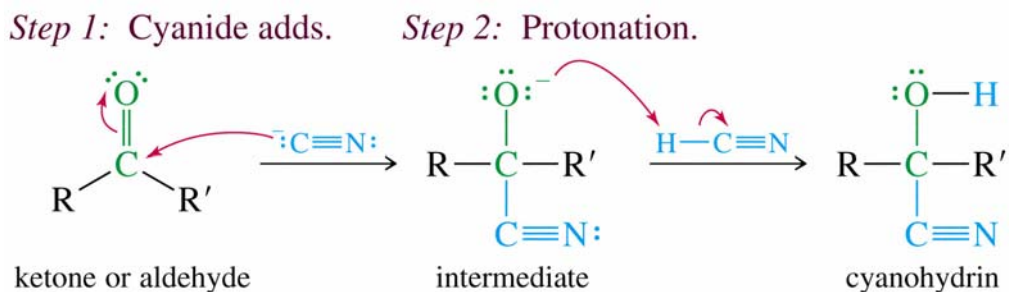


### QM2427-CLASE 15

#### MECANISMO DE LA FORMACIÓN DE CIANOHIDRINAS. (ADICIÓN NUCLEOFÍLICA DE CIANURO DE HIDRÓGENO A UN GRUPO CARBONILO)

- EL MECANISMO VA VÍA ADICIÓN NUCLEOFÍLICA CATALIZADA POR BASES DEL NUCLEÓFILO, ATAQUE POR EL ION CIANO AL GRUPO CARBONILO, SEGUIDO POR LA PROTONACIÓN DEL INTERMEDIARIO.
- LA FORMACIÓN DE LA CIANOHIDRINA ES REVERSIBLE.
- LOS ALDEHIDOS ESTAN MAS FAVORECIDOS QUE LAS CETONA A LA FORMACIÓN DE CIANOHIDRINA.
- LAS CONSTANTE DE EQUILIBRIOS EN GENERAL SIGUE EL SIGUIENTE ORDEN PARA FORMACIÓN APARTIR HCN Y LOS COMPUESTOS CARBONILOS:  
FORMALDEHIDO > OTROS ALDEHIDOS > CETONAS.

→ PALABRAS CLAVES: CIANOHIDRINAS, ION CIANO.



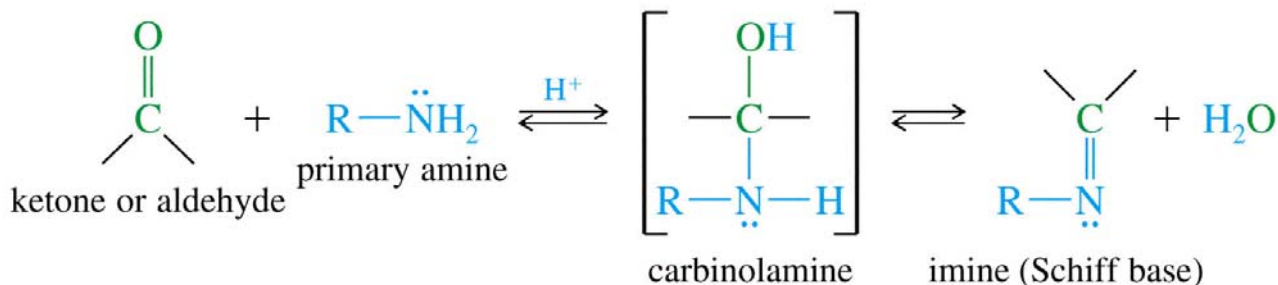


### QM2427-CLASE 15

#### FORMACIÓN DE IMINAS (CONDENSACIONES CON AMONIACO Y AMINAS PRIMARIAS)

- BAJO LA CONDICIONES APROPIADAS, TANTO EL AMONIACO COMO LAS AMINAS PRIMARIAS REACCIONAN CON UNA CETONA O UN ALDEHIDO PARA FORMAR UNA IMINA.
- LAS IMINAS SON ANALOGOS NITROGENADOS DE LAS CETONAS Y ALDEHIDOS, CON UN DOBLE ENLACE CARBONO-NITRÓGENO EN LUGAR DEL GRUPO CARBONILO.
- LA AMINAS SE ADICIONAN AL GRUPO CARBONILO FORMANDO UN PRODUCTO INTERMEDIARIO INESTABLE LLAMADO **CARBINOLAMINA EL CUAL PIERDE AGUA PARA DAR UNA IMINA.**
- COMO LAS AMINAS, LAS IMINAS SON BÁSICAS, A UNA IMINA SUSTITUIDA TAMBIÉN SE LLAMA BASE SCHIFF.**

→PALABRAS CLAVES: IMINA, CARBINOLAMINA.

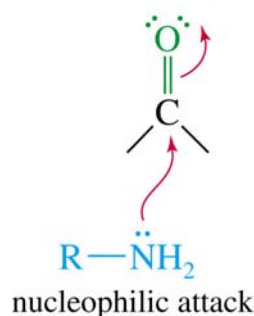


#### MECANISMO DE FORMACIÓN DE IMINAS

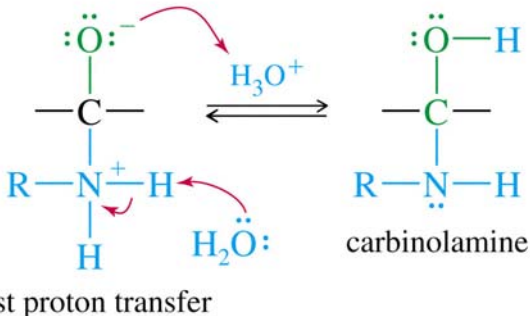
- EL MECANISMO DE LA FORMACIÓN DE LA IMINAS SE INICIA CON UNA ADICIÓN NUCLEOFÍLICA DE LA AMINA AL GRUPO CARBONILO.
- ATAQUE POR LA AMINA, SEGUIDO POR PROTONACIÓN DEL ÁTOMO DE OXIGENO PARA DAR UN INTERMEDIARIO INESTABLE, LLAMADO CARBINOLAMINA.
- LA REACCIÓN DEBERÍA REALIZARSE EN CONDICIONES DE ÁCIDO DEBIL.

→PALABRAS CLAVES: IMINA, CARBINOLAMINA.

*Step 1: The amine adds to the carbonyl.*



*Step 2: Protonation and deprotonation.*



## QM2427-CLASE 15

### MECANISMO DE FORMACIÓN DE IMINAS, CONTINUACIÓN.

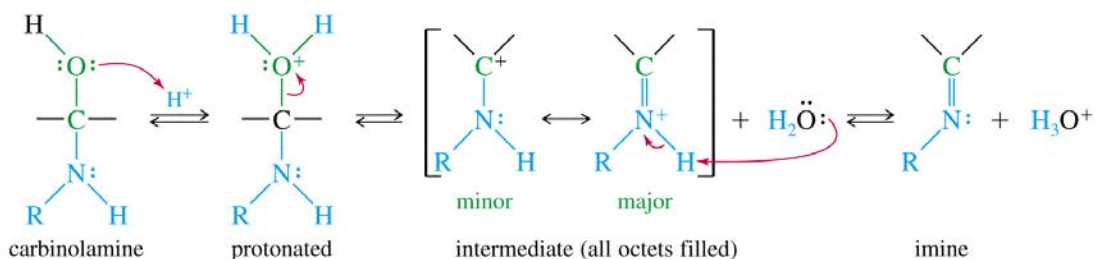
- UNA CARBINOLAMINA SE CONVIERTE A UNA IMINA POR PERDIDA DE AGUA Y FORMANDO UN DOBLE ENLACE: UNA DESHIDRATACIÓN.
- PROTONACIÓN DEL GRUPO HIDROXILICO LO CONVIERTE EN UN BUEN GRUPO SALIENTE, LO QUE PERMITE SU SALIDA COMO UNA MOLÉCULA DE AGUA.
- PERDIDA DE UN PROTÓN DA LA IMINA.
- LA VELOCIDAD DE FORMACIÓN DE IMINAS ES MÁS RÁPIDO A pH= 4,5.

→ PALABRAS CLAVES: CARBINOLAMINA, DESHIDRATACIÓN.

*Step 3: Protonation of hydroxyl.*

*Step 4: Loss of water.*

*Step 5: Deprotonation.*





### QM2427-CLASE 15

#### MECANISMO DE FORMACIÓN DE ACETALES.

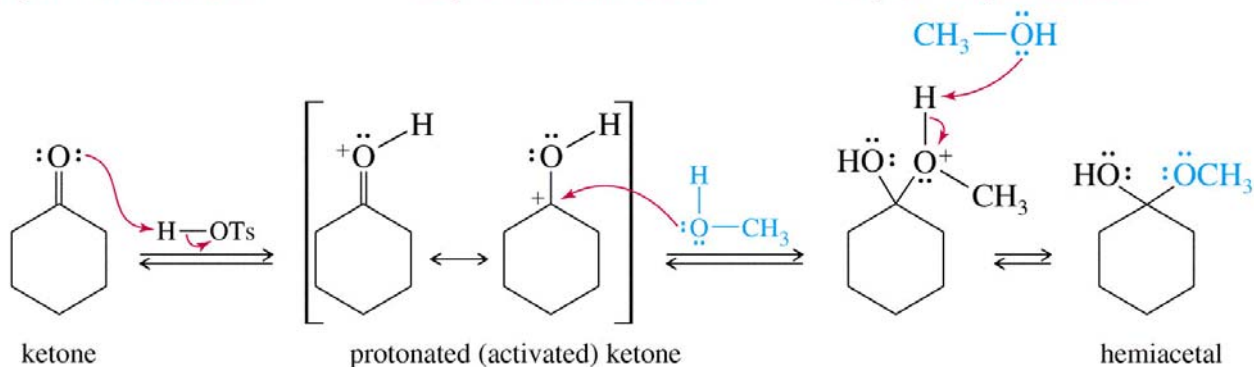
- LA PRIMERA MITAD DEL MECANISMO ES UNA ADICIÓN CATALIZADA POR ÁCIDOS AL CARBONILO.
  - EL ÁCIDO PROTONA EL GRUPO CARBONILO Y EL ALCOHOL (NUCLEOFILO DÉBIL) ATACA AL CARBONILO PROTONADO.
  - PERDIDA DE UN PROTÓN DESDE INTERMEDIARIO CARGADO POSITIVAMENTE DA UN HEMIACETAL.
  - MUCHO DE LA HEMIACETALES SON MUY INESTABLES PARA SER AISLADOS.
- PALABRAS CLAVES: ACETAL, HEMIACETAL..

*The first half is an acid-catalyzed addition to the carbonyl*

*Step 1: Protonation.*

*Step 2: Alcohol adds.*

*Step 3: Deprotonation.*



### QM2427-CLASE 15

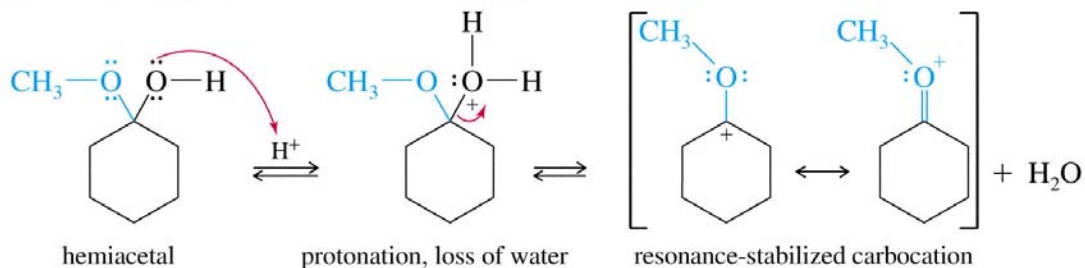
#### MECANISMO DE FORMACIÓN DE ACETALES, CONTINUACIÓN.

- EN LA SEGUNDA MITAD DEL MECANISMO EL HEMIACETAL SE CONVIERTE A ACETAL (MAS ESTABLE.).
  - PROTONACIÓN DE GRUPO HIDROXILICO, SEGUIDO POR LA PERDIDA DE AGUA, DA UN CARBOCATION ESTABILIZADO POR RESONANCIA.
  - ATAQUE DEL CARBOCATION POR METANOL, SEGUIDO POR PERDIDA DE UN PROTÓN DA EL ACETAL
  - EL ÁCIDO PROTONA EL GRUPO HIDROXILICO, HACIENDOLO UN BUEN GRUPO SALIENTE, (REACCION CATALIZADA POR ÁCIDO).
- PALABRAS CLAVES: ACETAL, HEMIACETAL, DESHIDRATACIÓN.

*The second half begins like an acid-catalyzed dehydration*

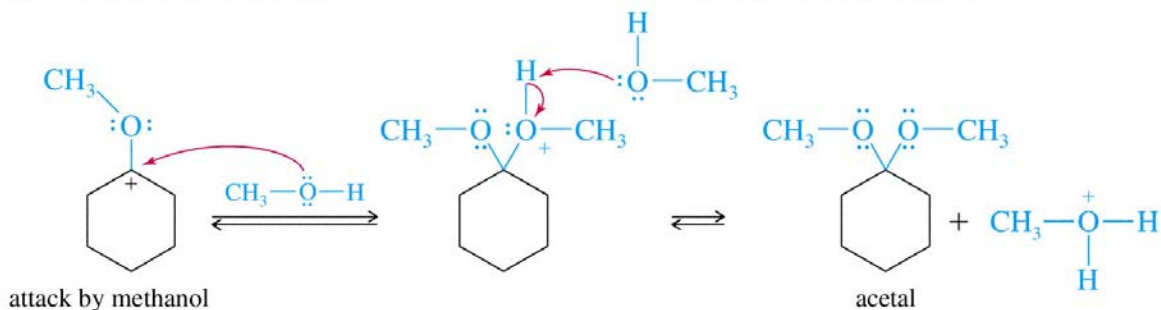
Step 4: Protonation

Step 5: Loss of water



Step 6: Second alcohol adds

Step 7: Deprotonation

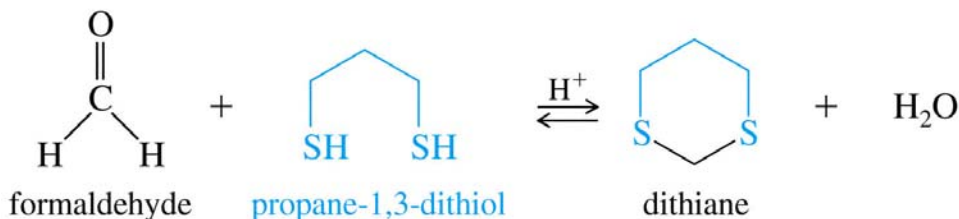
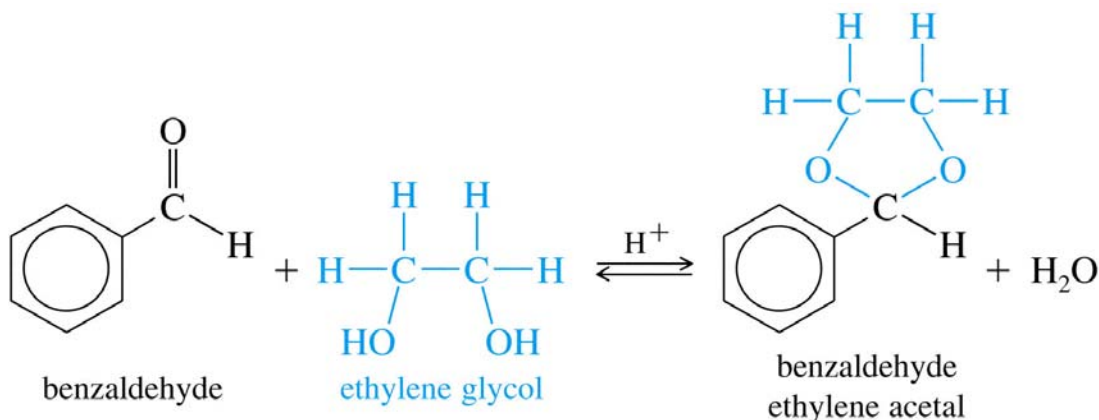


### QM2427-CLASE 15

#### ACETALES CICLICOS.-

- EL ETILEN GLICOL SE USA A MENUDO PARA OBTENER ACETALES CICLICOS, LLAMADOS ETILENACETALES O ETILENCETALES.
- LOS DITIANOS Y SUS DERIVADOS ALQUILADOS SON EJEMPLO DE TIOACETALES CICLICOS.
- LA FORMACIÓN DE ACETALES CICLICOS ES MÁS FAVORABLES QUE LA CORRESPONDIENTE DE ACETALES.
- LOS ACETALES CICLICOS SE USAN PARA PROTEGER GRUPOS CARBONILOS DEL ATAQUE NUCLEOFÍLICOS Y OTRAS REACCIONES.

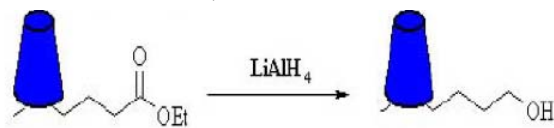
→ PALABRAS CLAVES: ACETAL CICLICOS, TIOACETALES, ETILEN GLICOL, DITIANO.



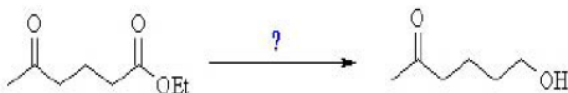
## QM2427-CLASE 15

### GRUPOS PROTECTORES

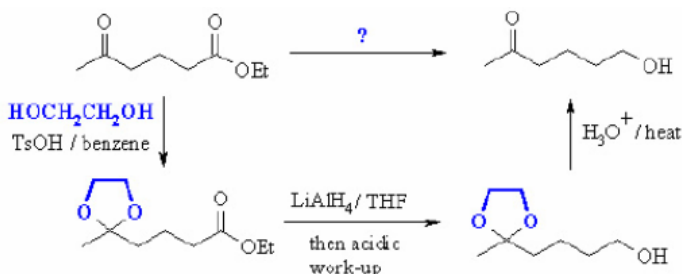
- LOS GRUPOS PROTECTORES SON USADOS EN SINTESIS EN QUÍMICA ORGÁNICA PARA ENMASCARAR LAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE UN GRUPO FUNCIONAL DEBIDO A SU INTERFERENCIA EN UNA DADA REACCIÓN.
- UN BUEN GRUPO PROTECTOR SERÍA AQUEL QUE FACILMENTE SE PUEDE COLOCAR EN LA MOLÉCULA EN CUESTIÓN Y IGUALMENTE SE PUEDE REMOVER MEDIANTE UN REACCIÓN CON ALTO RENDIMIENTO Y QUE FINALMENTE RESULTE INERTE EN LAS CONDICIONES DE REACCIÓN REQUERIDA.
- POR EJEMPLO EN EL SIGUIENTE ESQUEMA REACCIÓN, CÓMO SE PODRÍA EFECTUAR EL CAMBIO SÓLO EN EL GRUPO CARBONILICO QUE INTERESA SIN AFECTAR EL OTRO?



- LA TRANSFORMACIÓN REQUERIDA ES CAMBIAR UN ESTER EN UN ALCOHOL PRIMARIO.
- ESTO ES, LA REDUCCIÓN DE ESTER, LO CUAL REQUIERE DE  $\text{LiAlH}_4$  PERO QUE SIN DUDA REDUCIRÁ LA CETONA TAMBIÉN.
- SE PUEDE EVITAR ESTE PROBLEMA, SI SE “CAMBIA” PRIMERO LA CETONA A UN GRUPO FUNCIONAL DIFERENTE.
- CONCEPTUALMENTE EQUIVALE A PONERLE UNA CUBIERTA SOBRE LA CETONA MIENTRAS SE EFECTUA LA REDUCCIÓN DEL CARBONILO DEL ESTER Y ENTONCES SE QUITA LA CUBIERTA.



- EN REALIDAD, “LA CUBIERTA MOLECULAR” ES EL GRUPO PROTECTOR.
- EN ESTE EJEMPLO SE PROTEGE LA CETONA CON UN GRUPO ACETAL (EL CUAL ES UN ETHER QUE NO REACCIONA CON  $\text{LiAlH}_4$ ).
- EI ESQUEMA COMPLETO DE SINTESIS SERÍA EL SIGUIENTE:

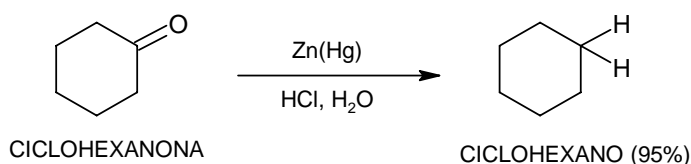
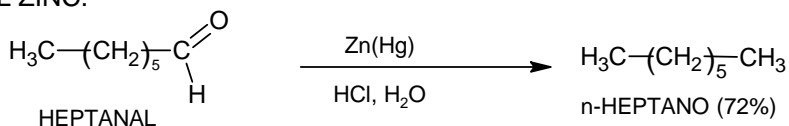


PARA MÁS DETALLE VER:

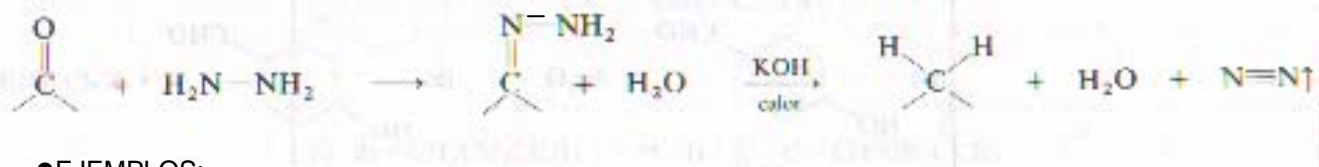
[http://highered.mcgraw-hill.com/sites/0072424583/student\\_view0/chapter\\_tutorials.html](http://highered.mcgraw-hill.com/sites/0072424583/student_view0/chapter_tutorials.html)

### QM2427-CLASE 15

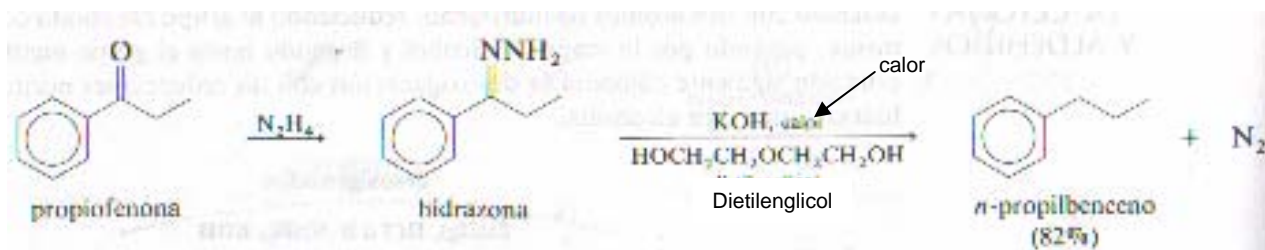
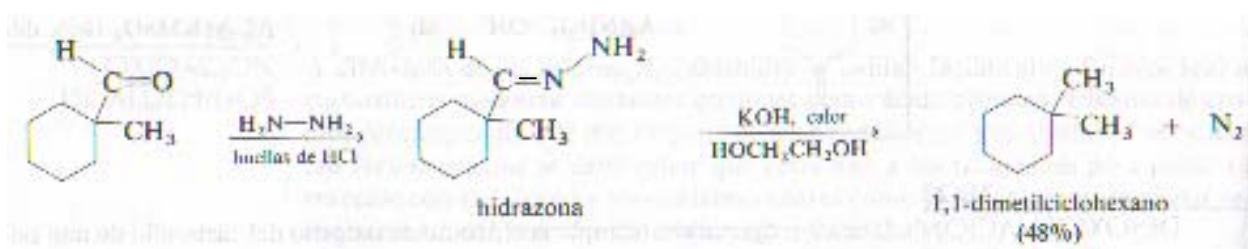
- ANTERIORMENTE SE DISCUTIO LA REACCIÓN DE CLEMMENSEN Y SE SEÑALO QUE SE USA EN LA DESOXIDACIÓN DE CETONAS Y ALDEHIDOS QUE NO SEAN SENSIBLES A LOS ÁCIDOS.
- EL COMPUESTO CARBONILICO SE CALIENTA CON UN EXCESO DE AMALGAMA DE ZINC (ZINC TRATADO CON MERCURIO) Y ÁCIDO CLORHIDRICO.
- LA REDUCCIÓN REALMENTE SE LLEVA A CABO MEDIANTE UN MECANISMO COMPLEJO EN LA SUPERFICIE DEL ZINC.



- LOS COMPUESTOS QUE NO PUEDAN RESISTIR EL TRATAMIENTO CON ÁCIDO EN CALIENTE, SE PUEDEN DESOXIGENAR VIA REDUCCIÓN DE WOLF-KISHNER.
- LA CETONA O EL ALDEHIDO SE CONVIERTE A SU HIDRAZONA, QUE SE TRATA CON UNA BASE FUERTE COMO EL KOH ó t-BUTÓXI DE POTASIO.



● EJEMPLOS:



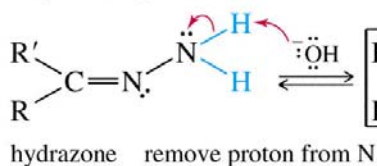
### QM2427-CLASE 15

#### MECANISMO DE LA REDUCCIÓN DE WOLFF-KISHNER.-

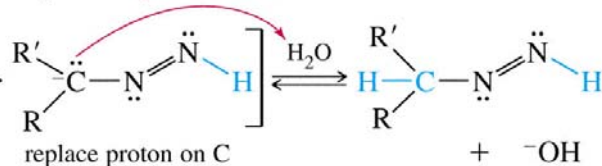
- EL MECANISMO PARA LA FORMACIÓN DE LA HIDRAZONA ES EL MISMO DEL CORRESPONDIENTE A LA FORMACIÓN DE IMINAS.
- EL PASO DE REDUCCIÓN INVOLUCRA LA TRANSFERENCIA DE DOS PROTONES TAUTOMERICOS DESDE EL NITRÓGENO AL CARBONO.
- UNA MOLÉCULA DE NITRÓGENO SE PIERDE EN EL ÚLTIMO PASO DE LA REACCIÓN.

→ PALABRAS CLAVES: HIDRAZONA, IMINA, REDUCCIÓN WOLFF-KISHNER.

*Step 1: Deprotonation from N.*



*Step 2: Reprotonation on C.*



*Step 3: Remove second proton from N.    Step 4: Lose N<sub>2</sub>.    Step 5: Protonate.*

