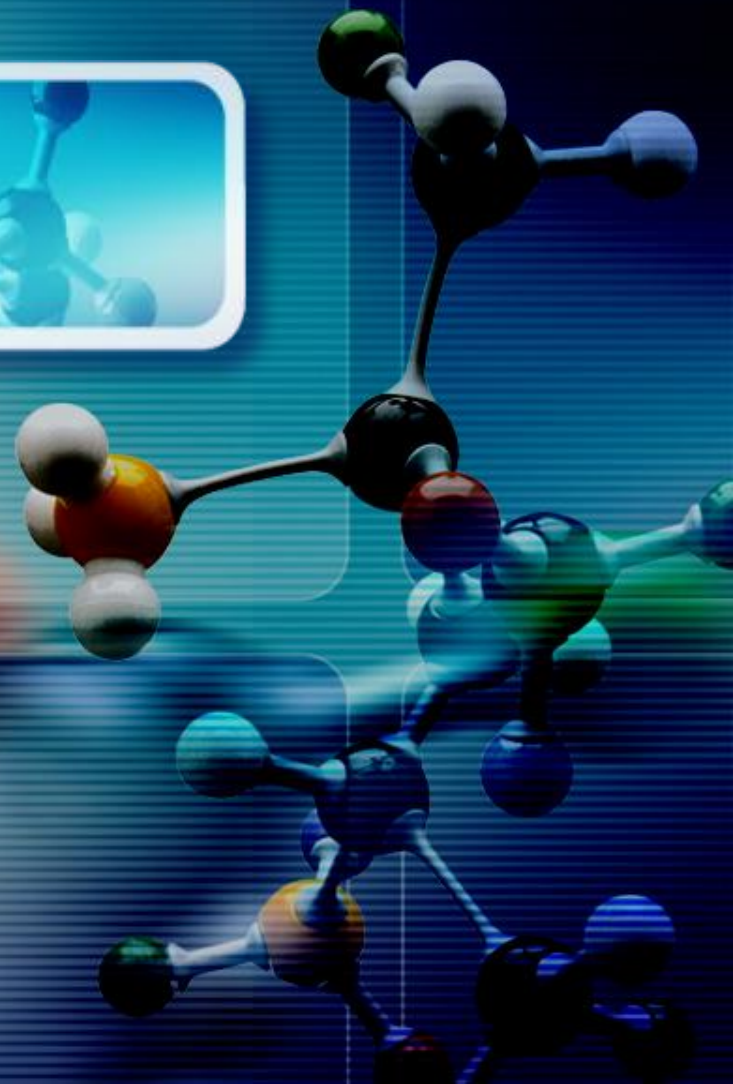




**UNIVERSIDAD DE NARIÑO**  
**PROGRAMA DE QUÍMICA**  
**ASIGNATURA: QUÍMICA ORGÁNICA III**

# **CARBANIONES I Y II**

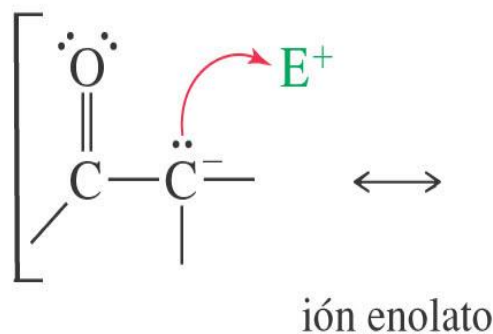
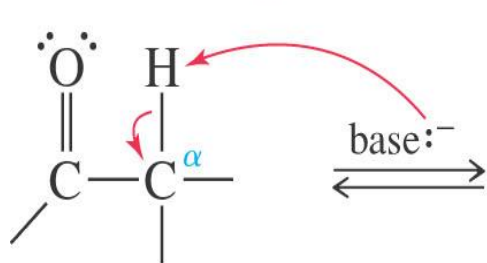
Profesor:  
Henry Insuasty, Ph.D.



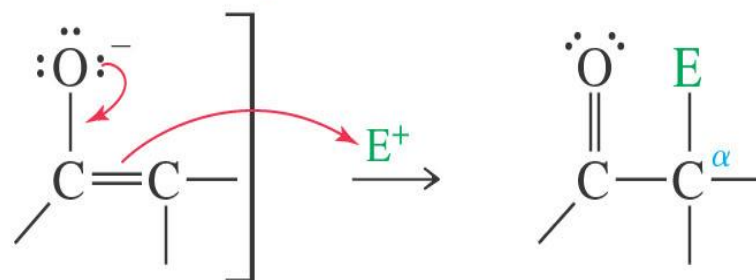
# ACIDEZ DE LOS HIDRÓGENOS $\alpha$

En la sustitución en  $\alpha$ , un átomo de hidrógeno del átomo de carbono  $\alpha$  (carbono vecino al grupo carbonilo) se sustituye cuando el compuesto carbonílico se transforma en su ión **enolato** (en medio básico) o en su **enol** (en medio ácido).

*Paso 1: desprotonación.*



*Paso 2: ataque a un electrófilo.*



La base abstrae al protón  $\alpha$ , haciendo que ese carbono sea nucleofílico. El carbono atacará a un electrófilo y completará la reacción de sustitución.

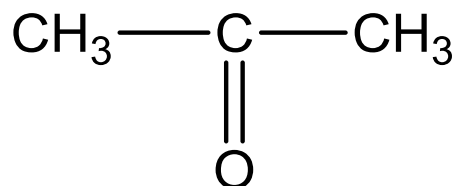
# ACIDEZ DE LOS HIDRÓGENOS $\alpha$

Los  $H\alpha$  son más ácidos que los demás porque la carga - generada por su remoción, puede ser dispersada a través del grupo carbonilo.

- ❖ Un **carbanión** es la base conjugada de un carboácido (un ácido que pierde un protón de un carbono).
- ❖ La estabilidad de estos carbaniones se debe a que la carga - la soporta el oxígeno
- ❖ El carbanión de un compuestos carbonílico, se conoce, a menudo como: **Anión enolato** (porque proviene de las formas **cetónica y enólica**)

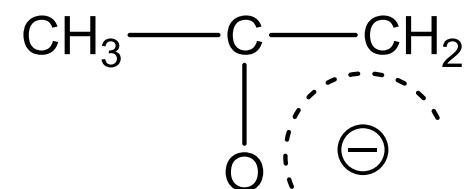
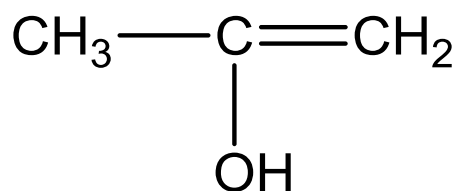
# ACIDEZ DE LOS HIDRÓGENOS $\alpha$

Forma  
Ceto



Tautomería

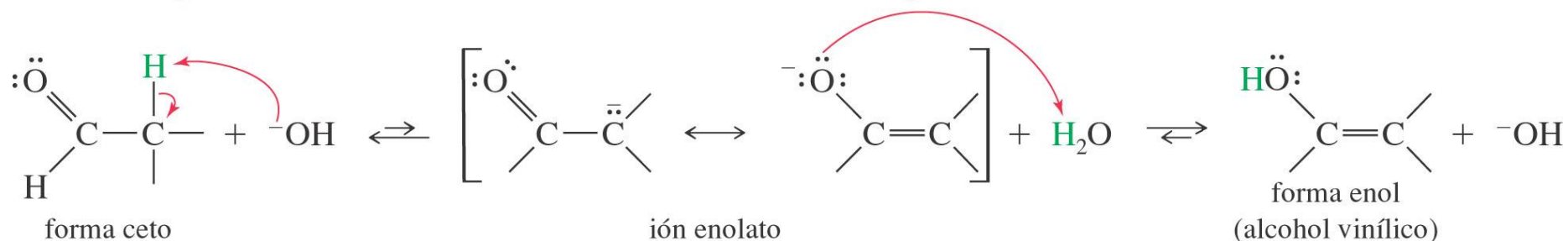
Forma  
Enol



Anión enolato

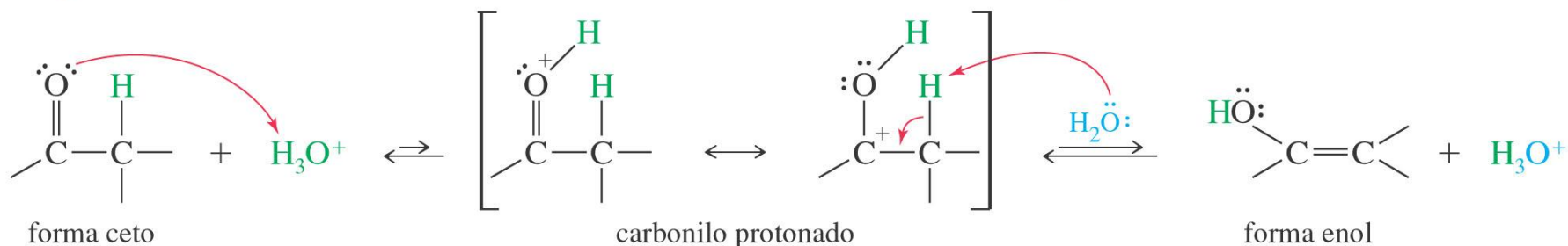
# Tautomería Ceto-enólica

*Paso 1: desprotonación del C.*



*Paso 2: reprotonación del O.*

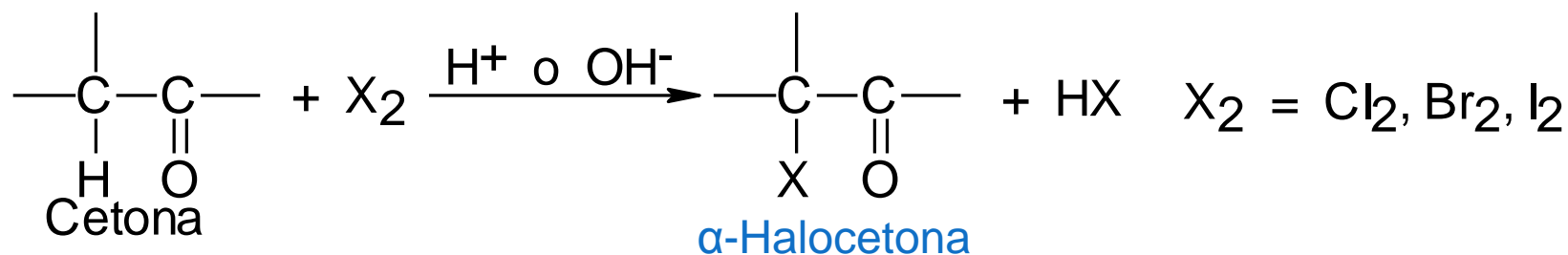
*Paso 1: protonación del O.*



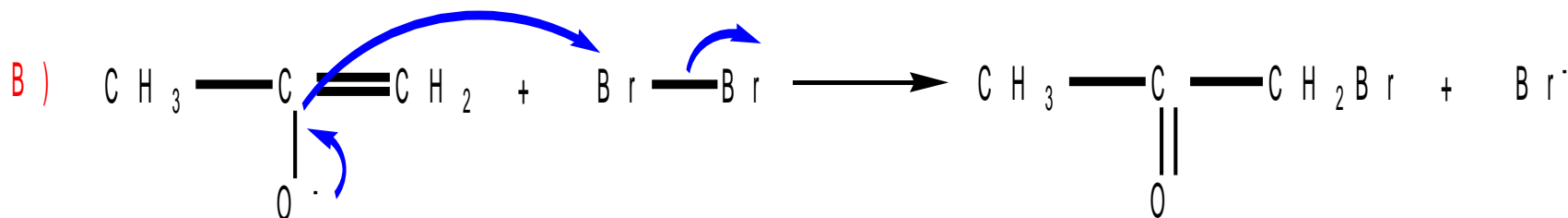
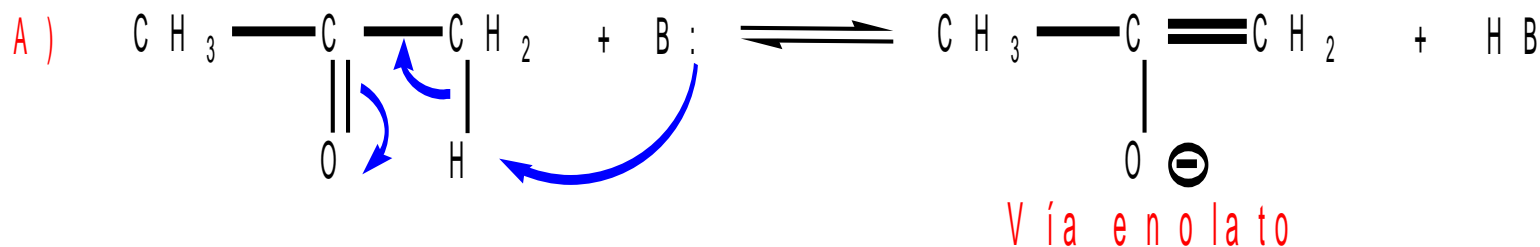
*Paso 2: desprotonación del C.*

# REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

## 1. HALOGENACIÓN DE CETONAS (EN MEDIO ÁCIDO Ó BÁSICO).

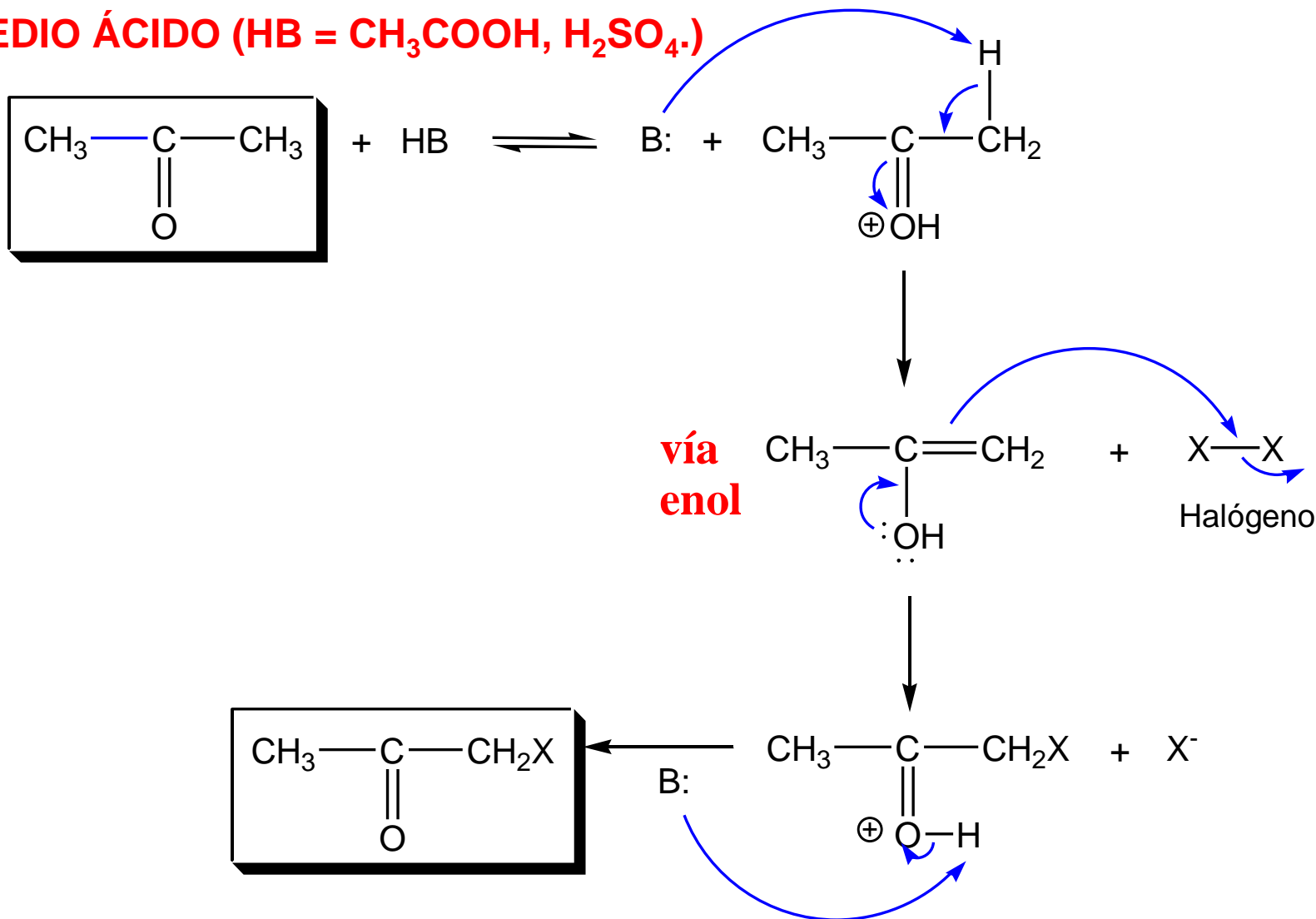


### EN MEDIO BÁSICO (B: = OH<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, etc.)



# REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

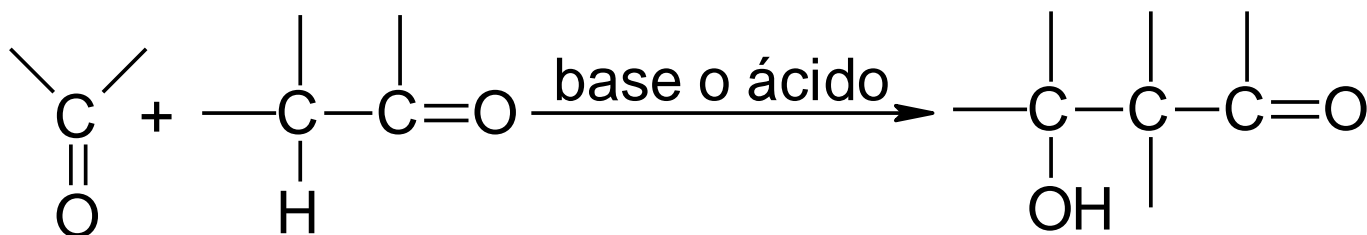
EN MEDIO ÁCIDO (HB = CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.)



# REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

## 2. ADICIÓN NUCLEOFÍLICA A COMPUESTOS CARBONÍLICOS

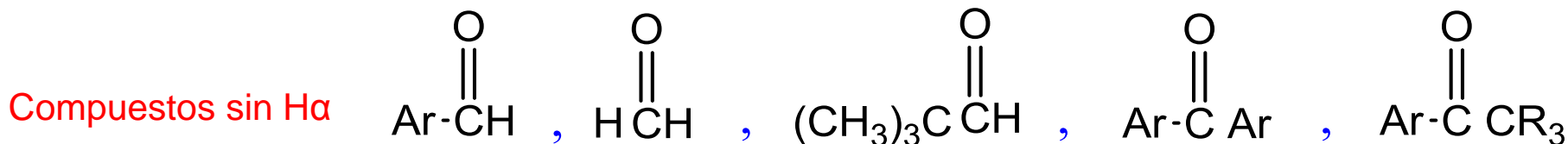
### 2.1 CONDENSACIÓN ALDÓLICA



Aldol ó Cetol  
(compuesto β-hidroxicarbonílico)

### CONDENSACIÓN ALDÓLICA

- ✓ Es el resultado de combinar 2 moléculas de un aldehído ó cetona, para formar un β-hidroxialdehído (Aldol) ó una β-hidroxicetona (Cetol).
- ✓ En esta reacción es condición necesaria que el compuesto carbonílico tenga Hidrógenos α, sino no es posible la “condensación aldólica simple”.



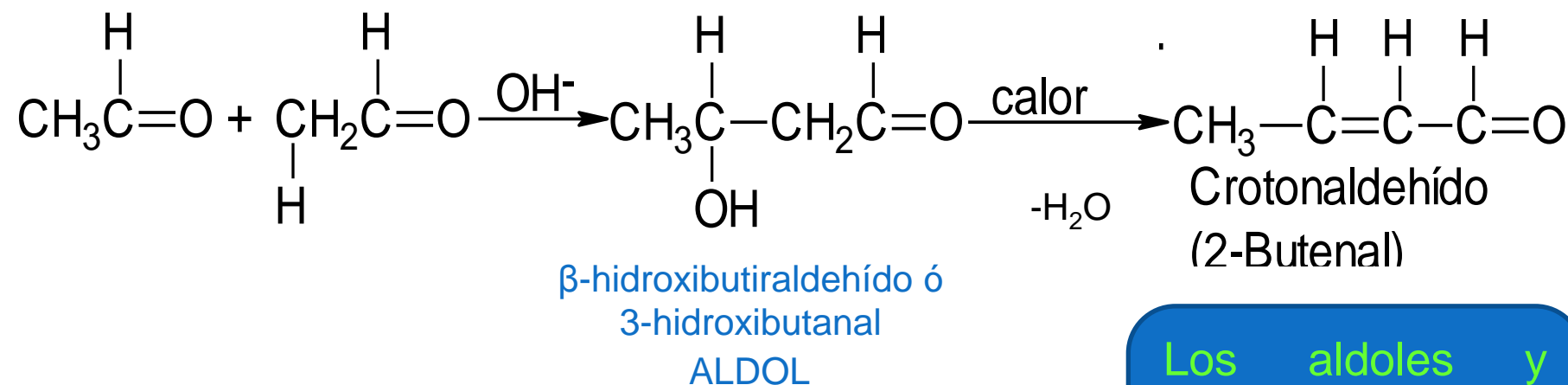


# REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

## 2. ADICIÓN NUCLEOFÍLICA A COMPUESTOS CARBONÍlicos

### 2.1 CONDENSACIÓN ALDÓLICA

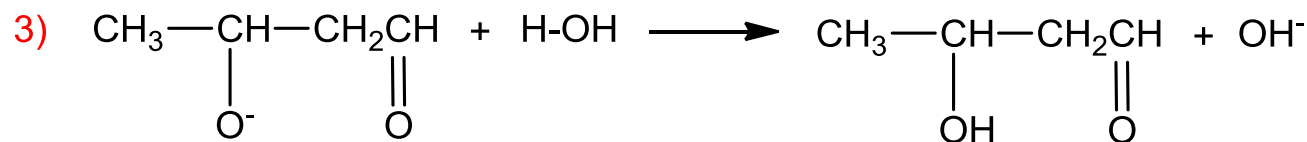
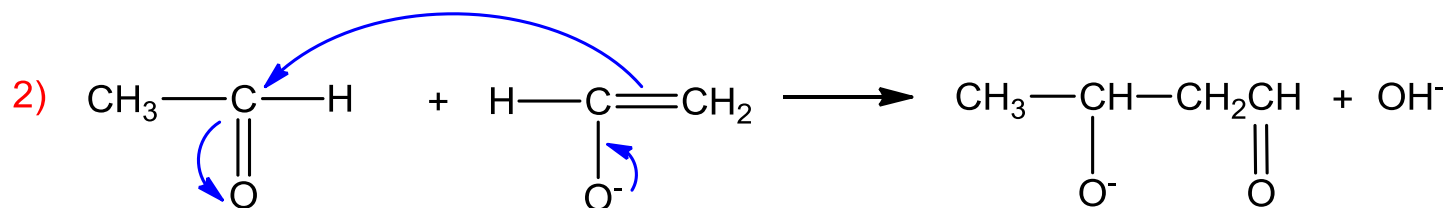
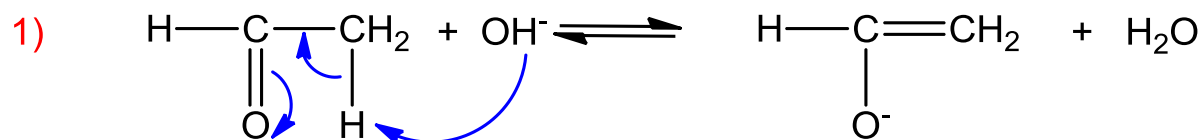
#### EJEMPLOS DE LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA SIMPLE



Los aldoles y cetoles pierden agua fácilmente

# REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

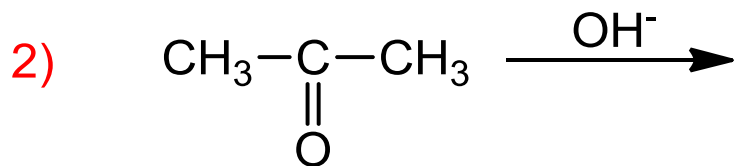
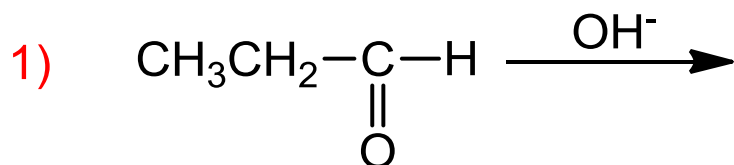
## 2. CONDENSACIÓN ALDÓLICA SIMPLE-MECANISMO



# REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

## 2. ADICIÓN NUCLEOFÍLICA A COMPUESTOS CARBONÍLICOS

**EJERCICIO:** Escriba los productos de la condensación aldólica de:



### 2.2 CONDENSACIÓN ALDÓLICA CRUZADA

Resulta de la condensación de 2 compuestos carbonílicos diferentes:

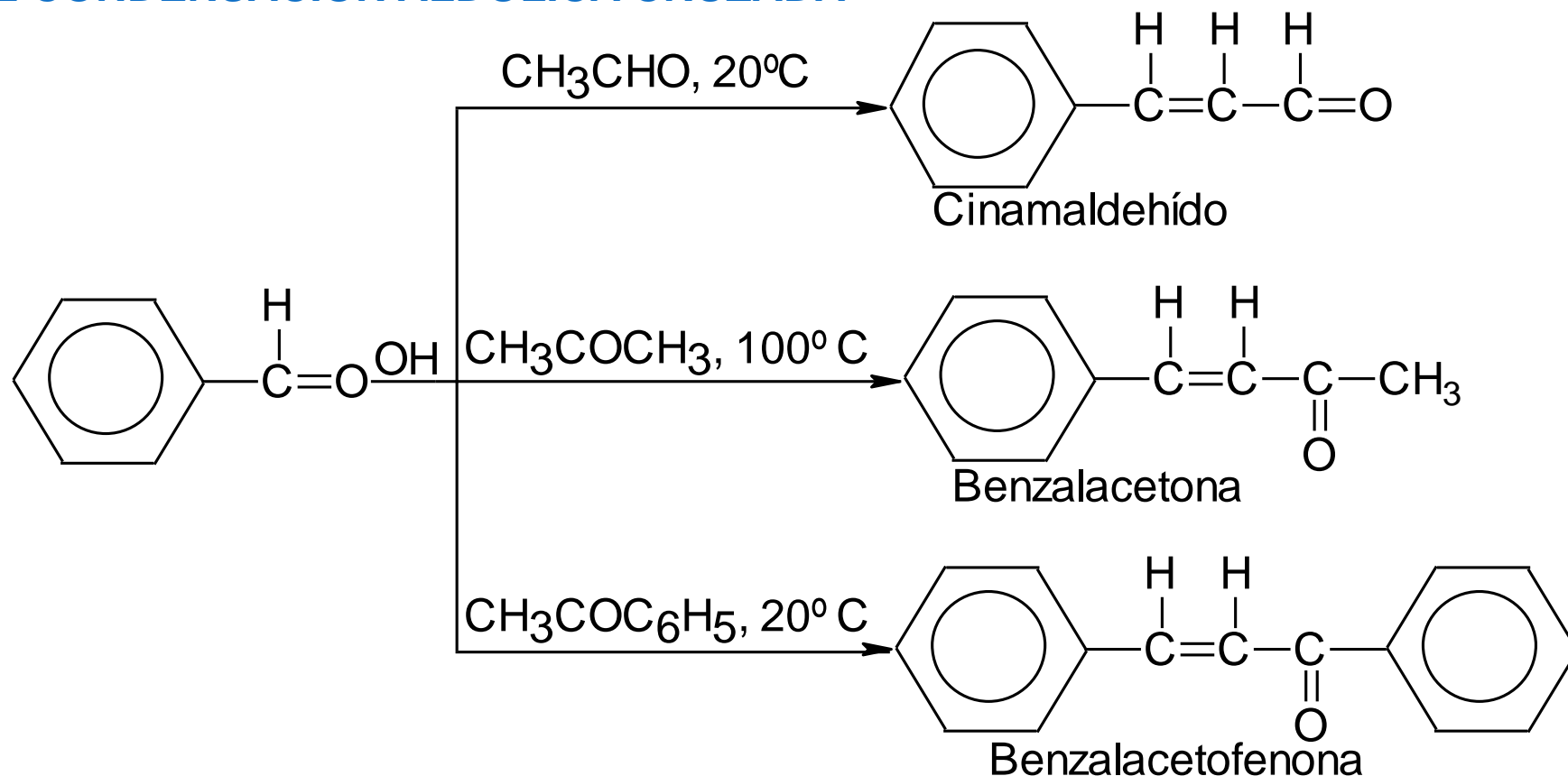
- ✓ Entre 2 cetonas diferentes.
- ✓ Entre 2 aldehídos diferentes.
- ✓ Entre un aldehído y una cetona.

Al menos uno de los compuestos carbonílicos debe poseer hidrógenos alfa.

# REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

## 2. ADICIÓN NUCLEOFÍLICA A COMPUESTOS CARBONÍLICOS

### 2.2 CONDENSACIÓN ALDÓLICA CRUZADA

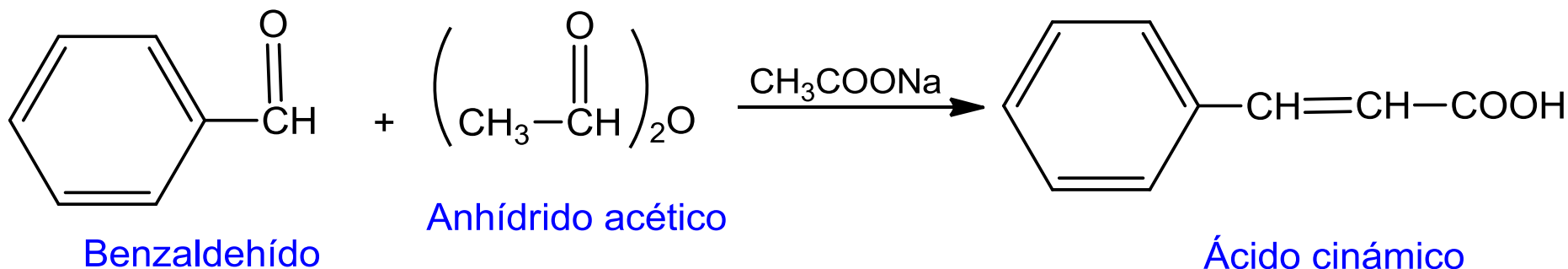


# REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

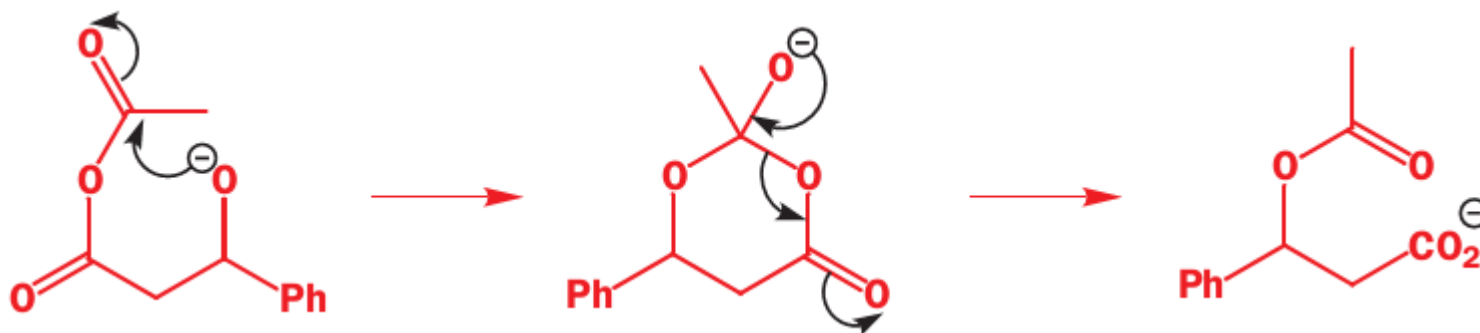
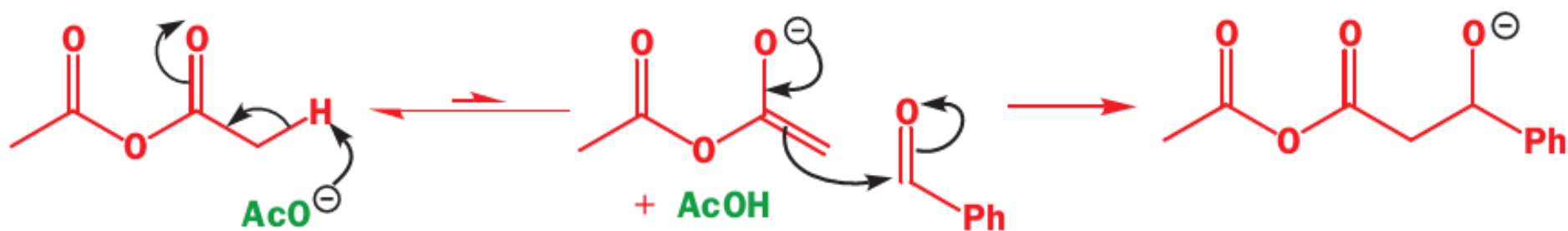
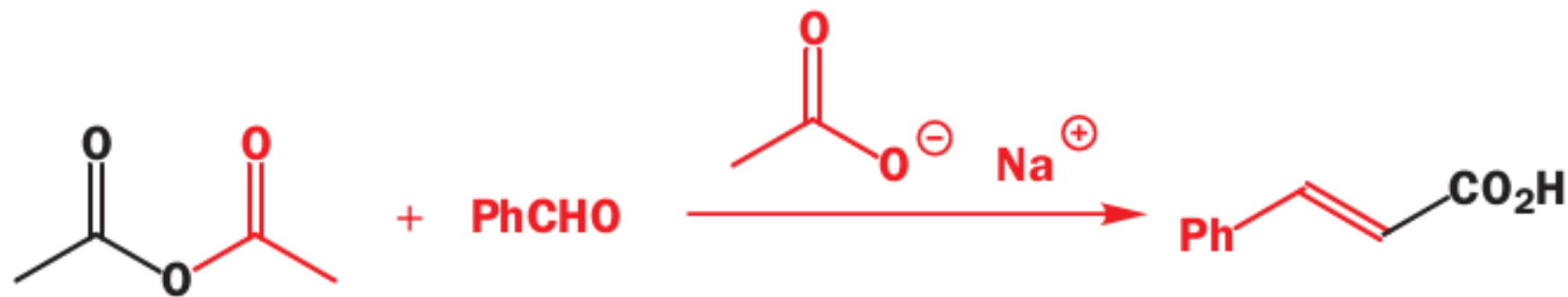
## REACCIONES RELACIONADAS CON LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA

Las siguientes condensaciones son similares porque implican el ataque de un carbanión sobre un grupo carbonilo.

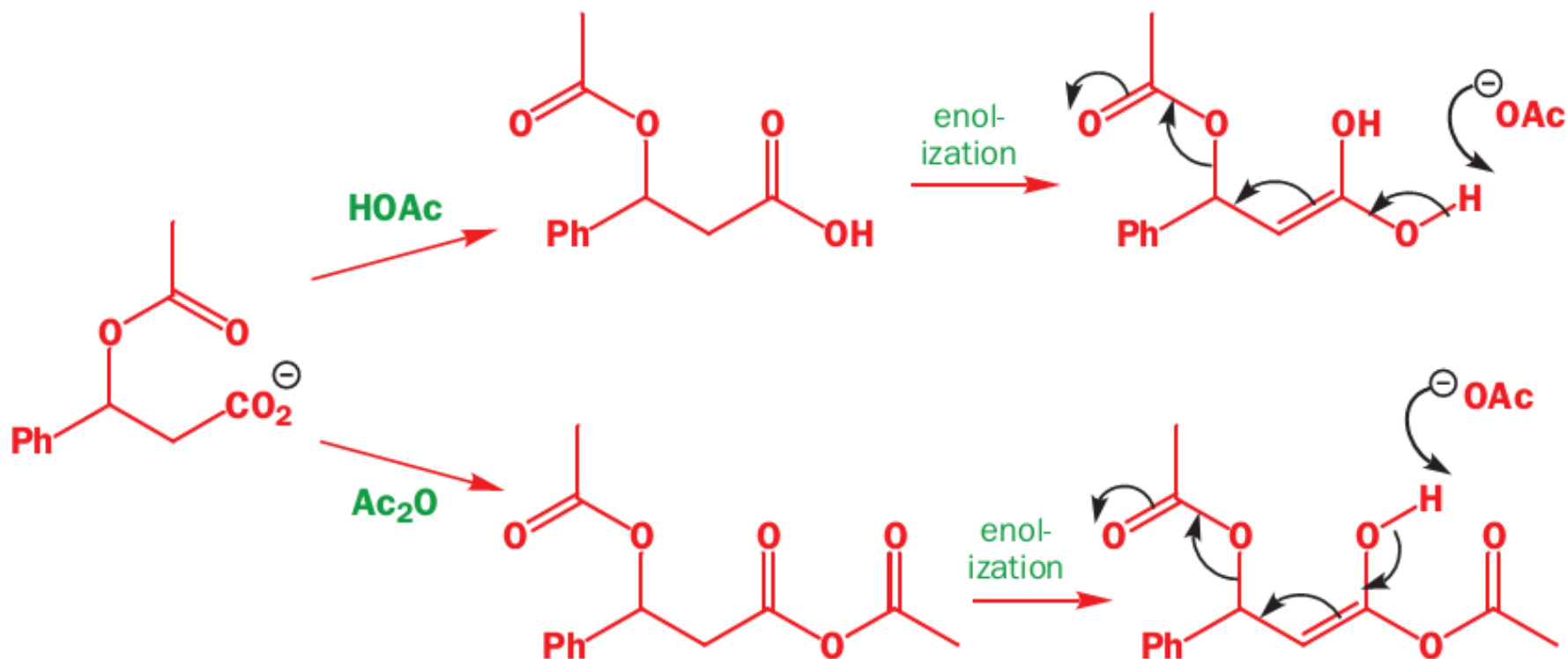
### CONDENSACIÓN DE PERKIN



# Condensación de PERKIN-Mecanismo



# Condensación de PERKIN-Mecanismo

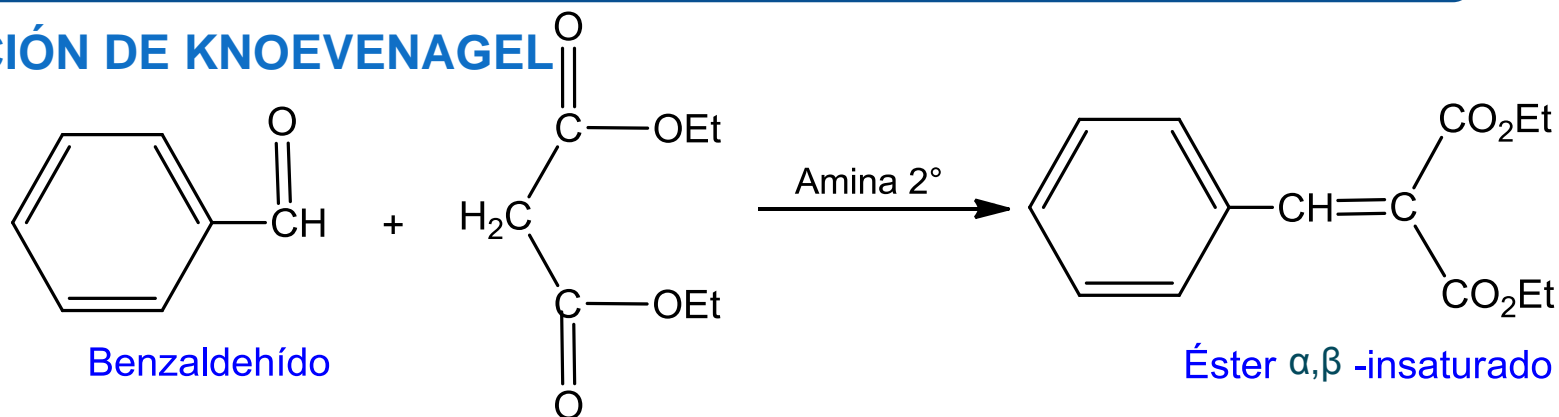


$\alpha,\beta$ -unsaturated acid  
product  
(cinnamic acid)

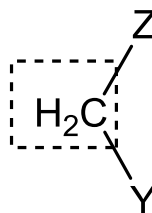
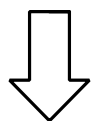
# REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

## REACCIONES RELACIONADAS CON LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA

### CONDENSACIÓN DE KNOEVENAGEL



Compuesto con metileno activado

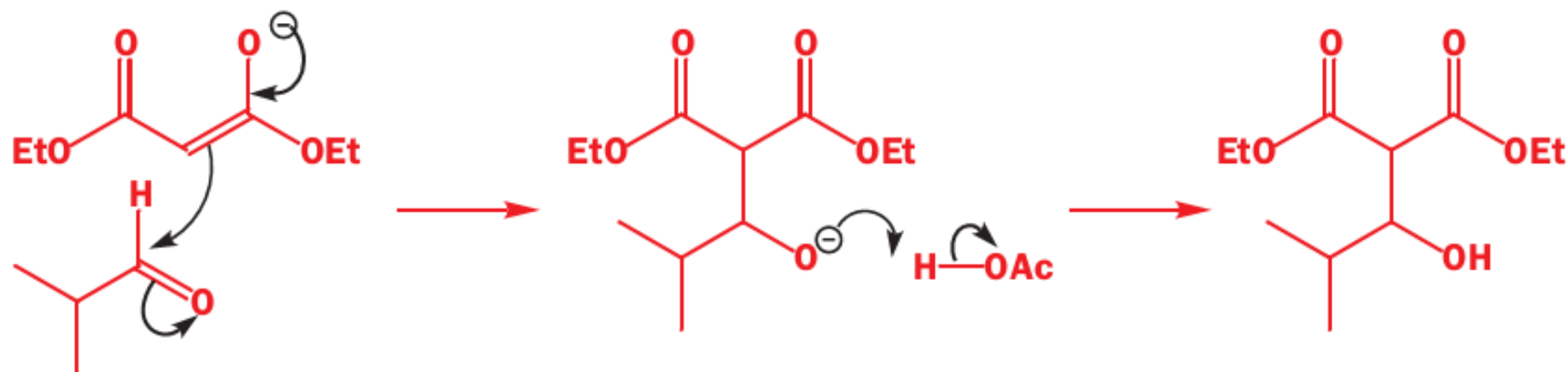
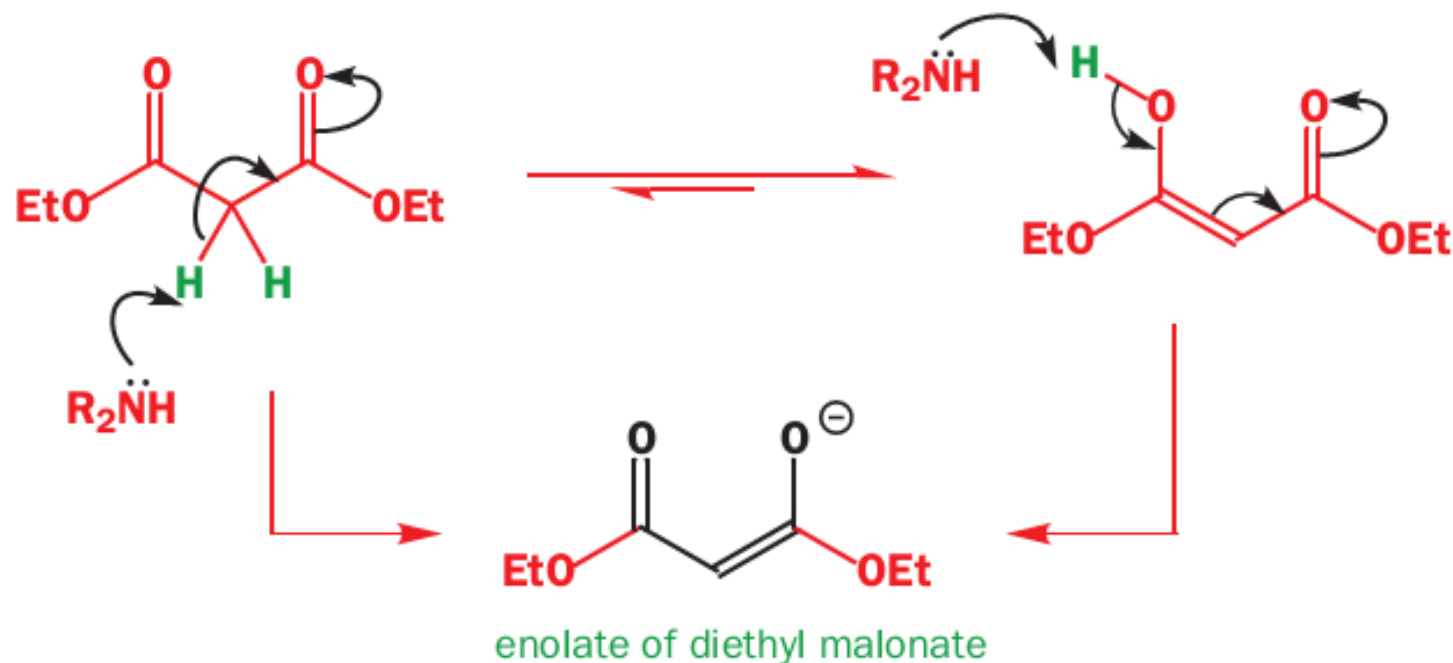


Y,Z =  $-\text{CO}_2\text{Et}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ...etc.

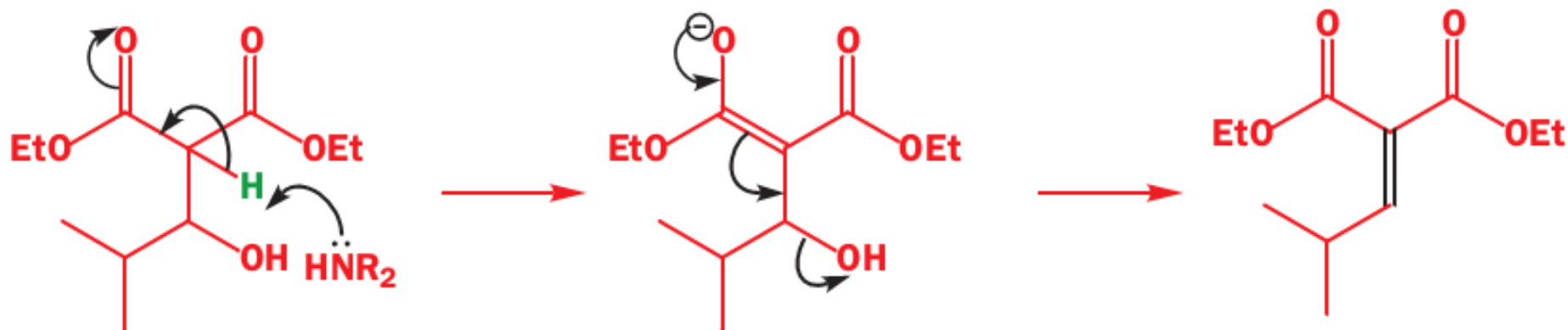
Cuando en la condensación de Knoevenagel se usa piridina como base, se denomina a la reacción **La Condensación de Doebner**.



# Reacción de Knoevenagel-Mecanismo



# Reacción de Knoevenagel- Mecanismo

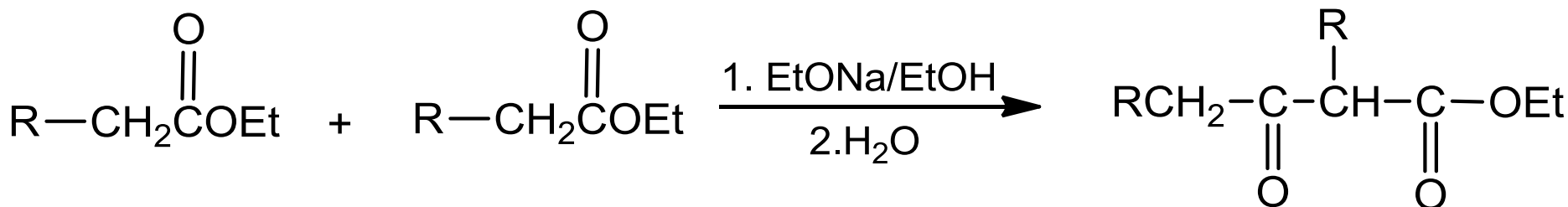


# REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

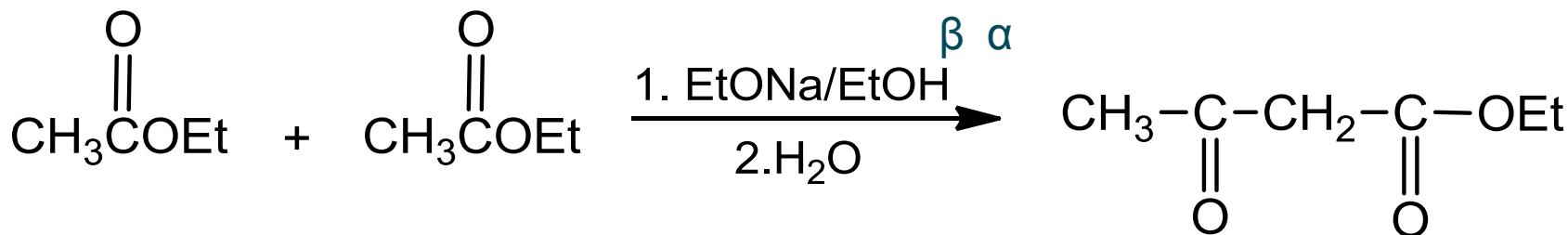
## REACCIONES RELACIONADAS CON LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA

### CONDENSACIÓN DE CLAISEN

Generalmente, es la condensación de 2 moléculas del mismo éster, para dar un  $\beta$ -cetoéster.

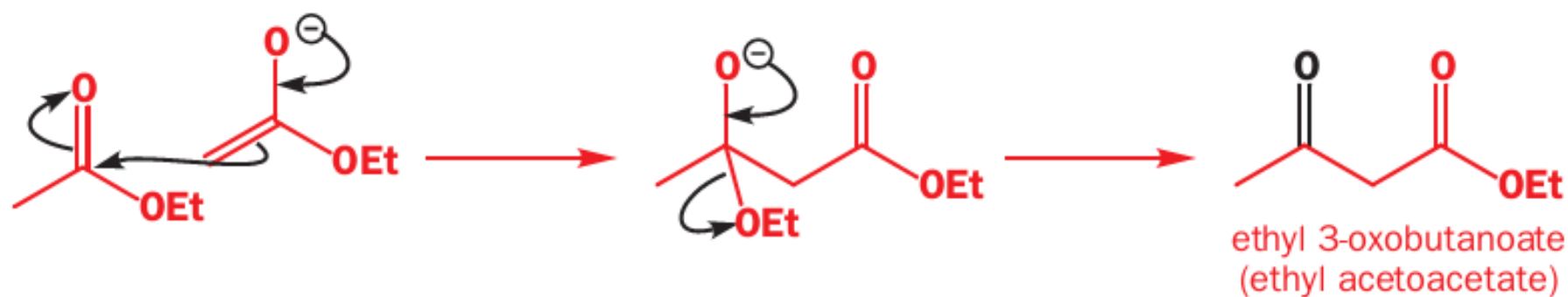
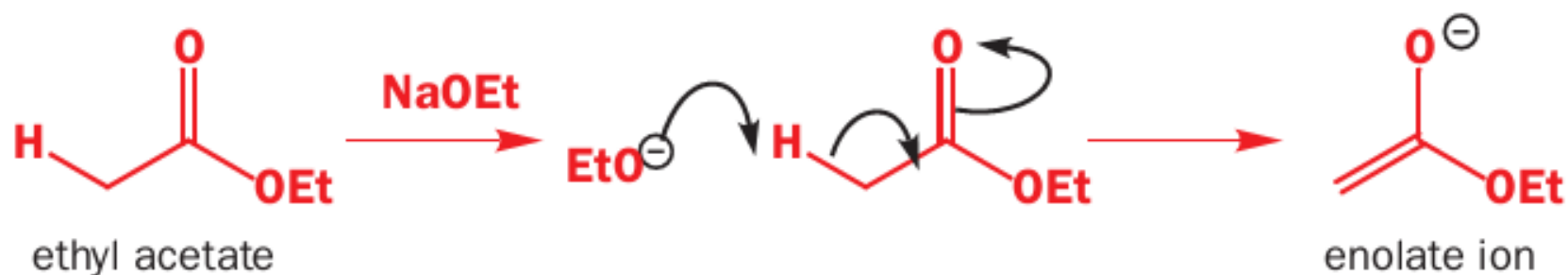


EJEMPLO:



Acetoacetato de etilo

# Reacción de Claisen-Mecanismo

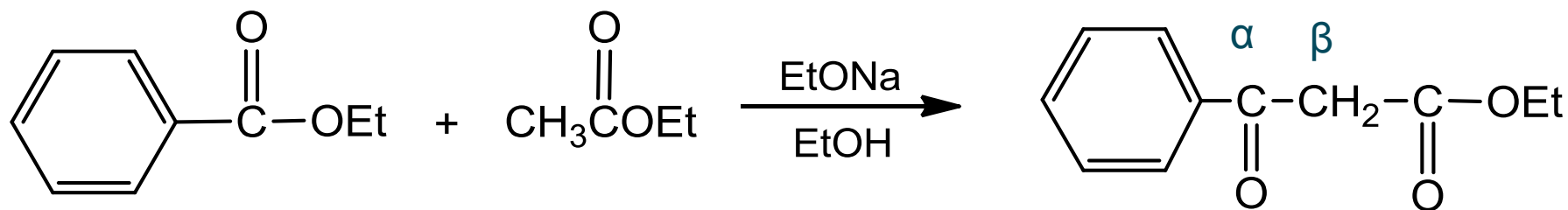


# REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

## REACCIONES RELACIONADAS CON LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA

### CONDENSACIÓN DE CLAISEN CRUZADA

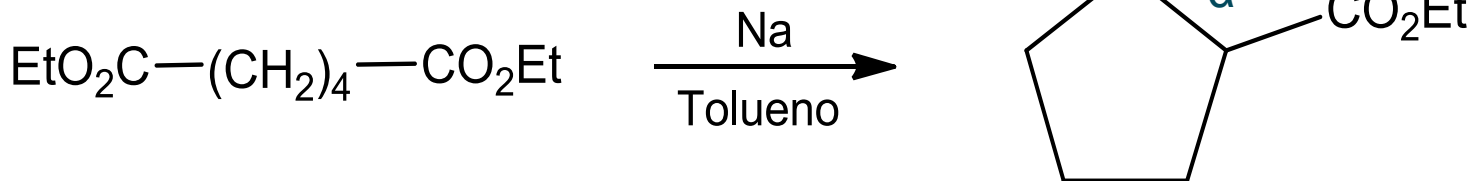
Ocurre entre 2 ésteres diferentes. Es útil cuando uno de ellos carece de H $\alpha$ .



Benzoilacetato de etilo

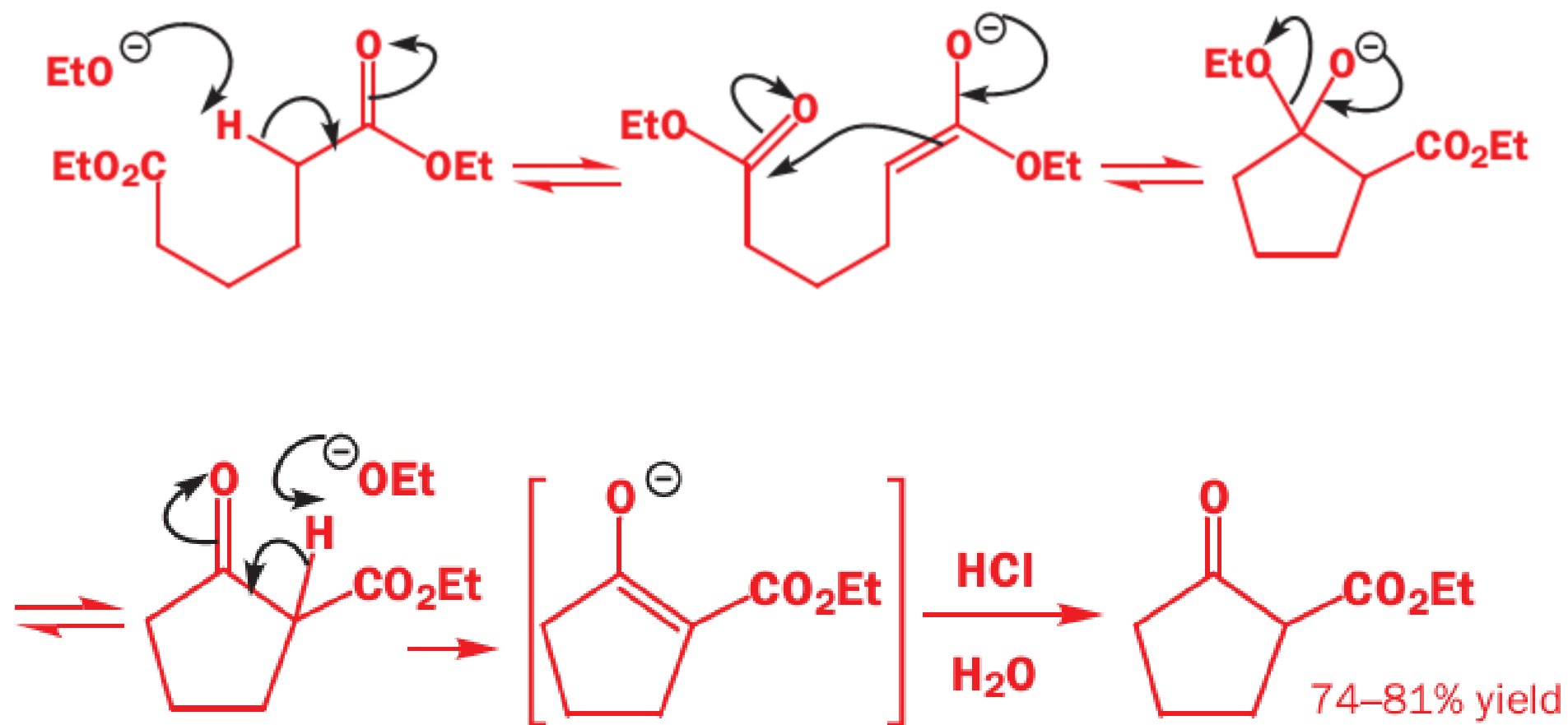
### CONDENSACIÓN DE DIECKMANN

Es la ciclación intramolecular de un diéster.



$\beta$  -cetoéster "cíclico"

# Condensación Intramolecular de Dieckman-Mecanismo



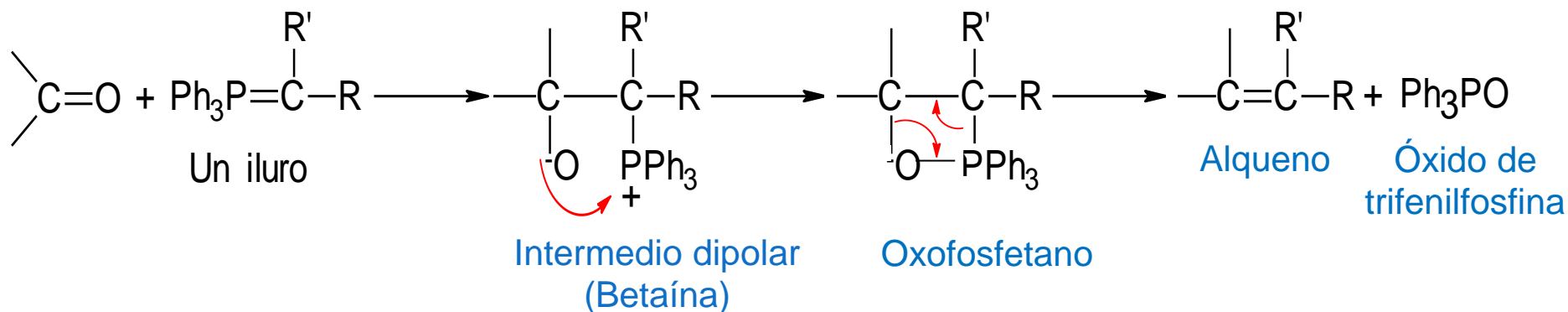
# REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

## REACCIONES RELACIONADAS CON LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA

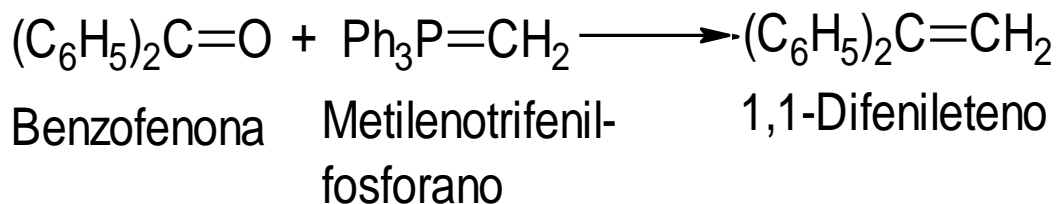
### LA REACCIÓN DE WITTIG

Es la condensación entre un iluro de fósforo y un aldehído ó cetona.

✓ Esta reacción y la química del fósforo, le sirvió a George Wittig para recibir el PREMIO NOBEL en 1979.



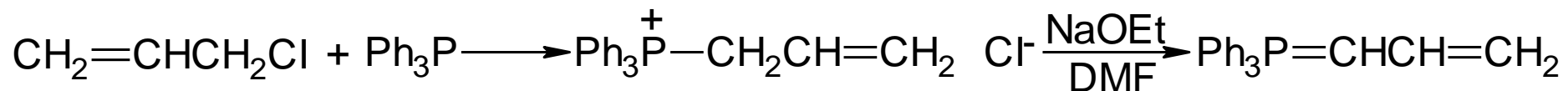
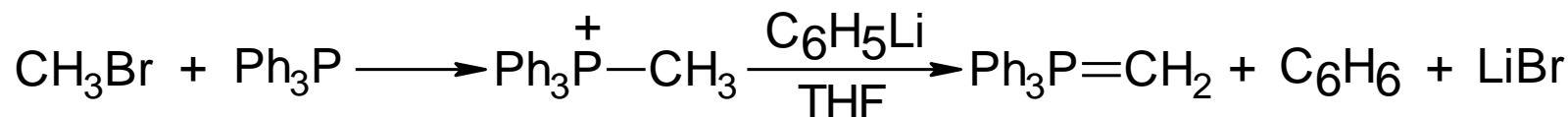
### EJEMPLO:



# REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

## REACCIONES RELACIONADAS CON LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA

### LA REACCIÓN DE WITTIG-Preparación de los Iluros





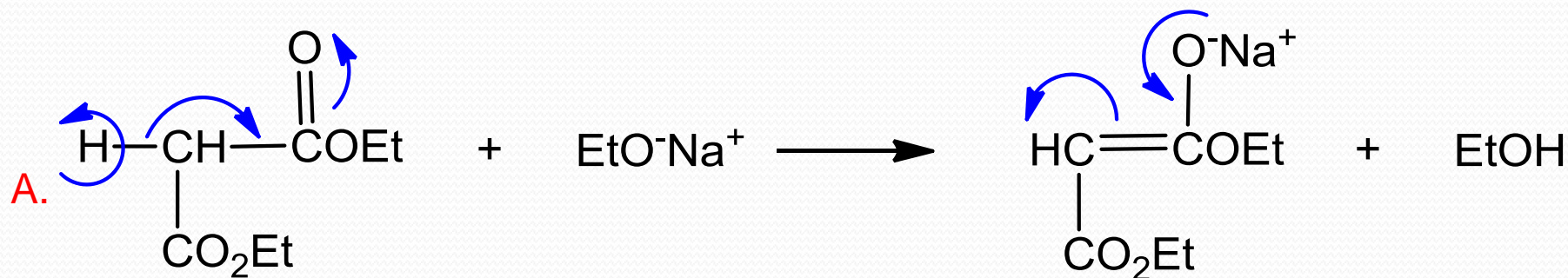
# SÍNTESIS MALÓNICA DE RCOOH

## SÍNTESIS MALÓNICA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

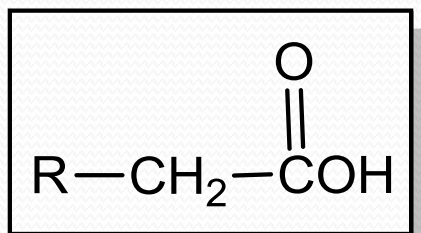
- ✓ El nombre se debe a que el material de partida es Malonato de etilo ó Ester malónico  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ .
- ✓ La síntesis malónica, se favorece porque:
  - a) El éster malónico posee  $\text{H}_\alpha$ .
  - b) La facilidad de descarboxilación.

# SÍNTESIS MALÓNICA DE RCOOH

## ESTRATEGÍA USADA EN LA SÍNTESIS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

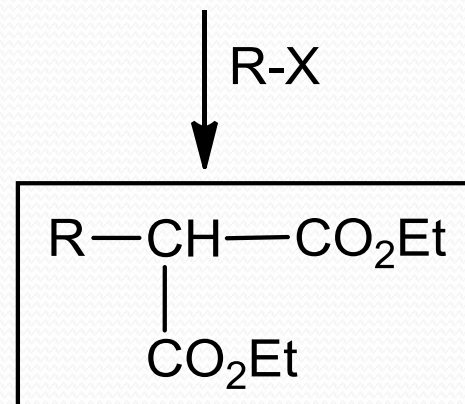


Éster sodiomalónico



Ácido carboxílico

1.  $\text{H}_2\text{O}, -\text{OH}$
2.  $\text{H}^+$
3. Calor  $140\text{ }^\circ\text{C}$

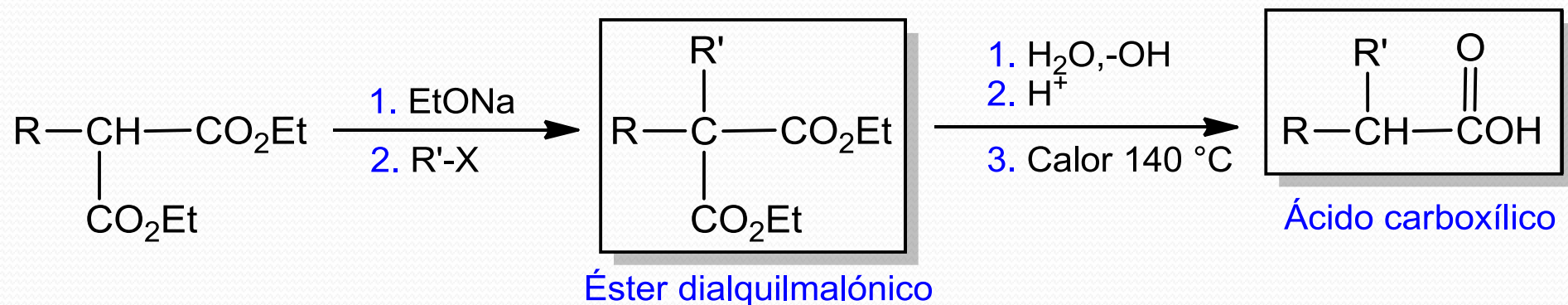


Éster alquilmalónico

# SÍNTESIS MALÓNICA DE RCOOH

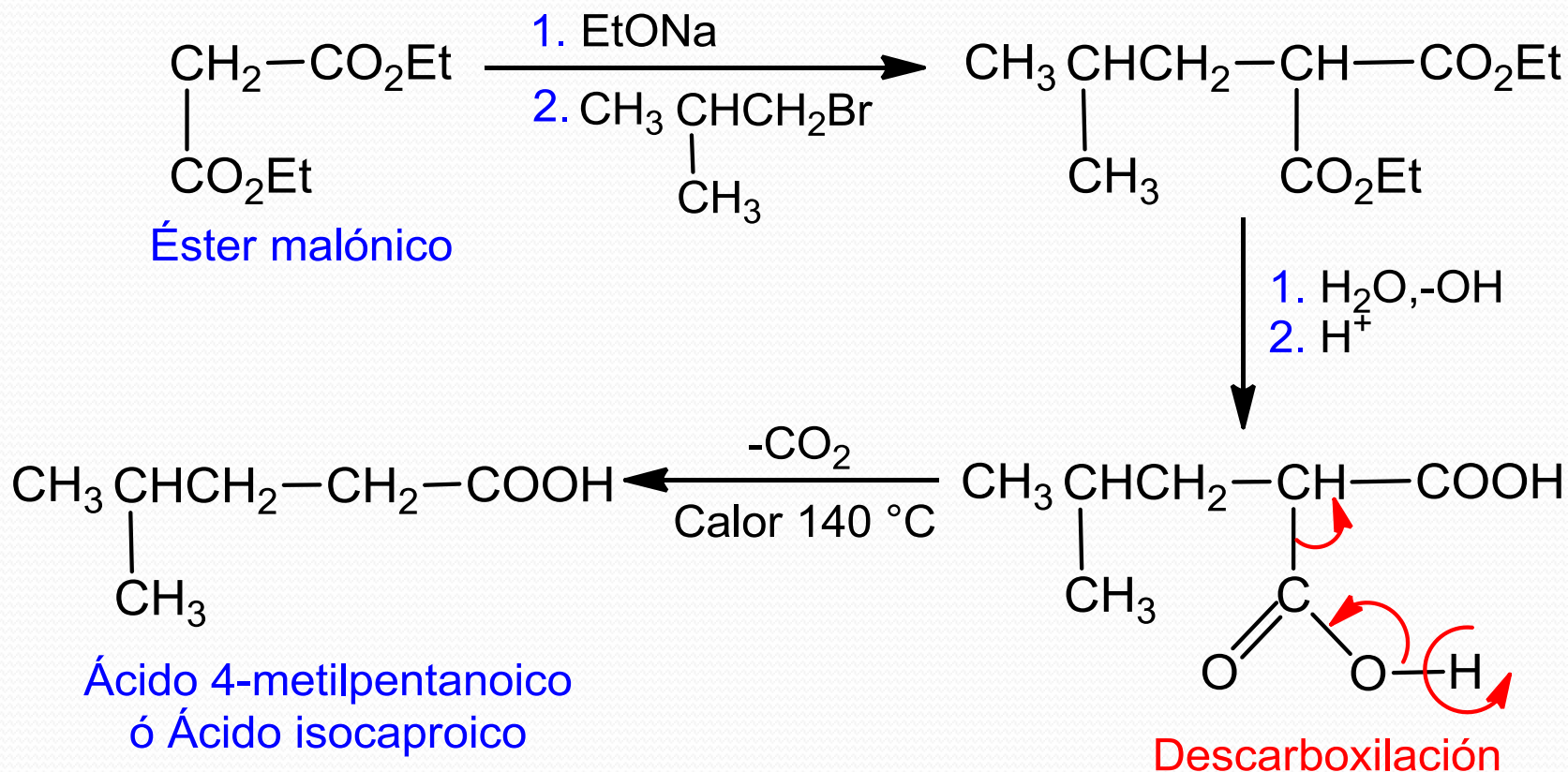
## ESTRATEGÍA USADA EN LA SÍNTESIS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

**B.** A partir del éster alquilmalónico, se puede obtener el éster dialquilmalónico.



**EN RESUMEN:** una síntesis malónica produce un ácido acético, en el que se ha reemplazado uno ó los dos H $\alpha$  por los grupos alquilo.

# SÍNTESIS MALÓNICA DE RCOOH



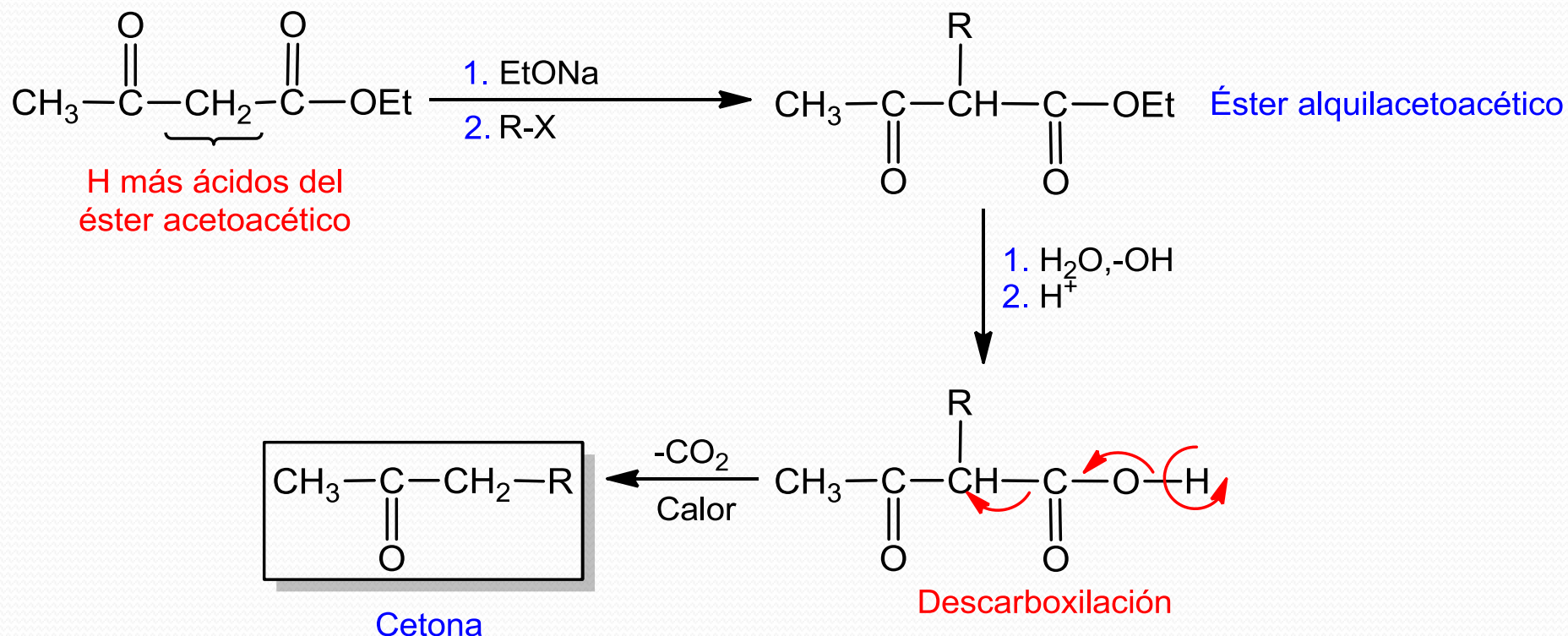
En la síntesis malónica se puede cambiar la base y el halogenuro.  
Otras bases: t-BUOK  
Otros halogenuros:  $\alpha$ -bromoésteres, sulfonatos de alquilo.

# SÍNTESIS ACETOACÉTICA DE CETONAS

## SÍNTESIS ACETOACÉTICA DE CETONAS

El nombre se debe a que parte del acetoacetato de etilo ó éster acetoacético.

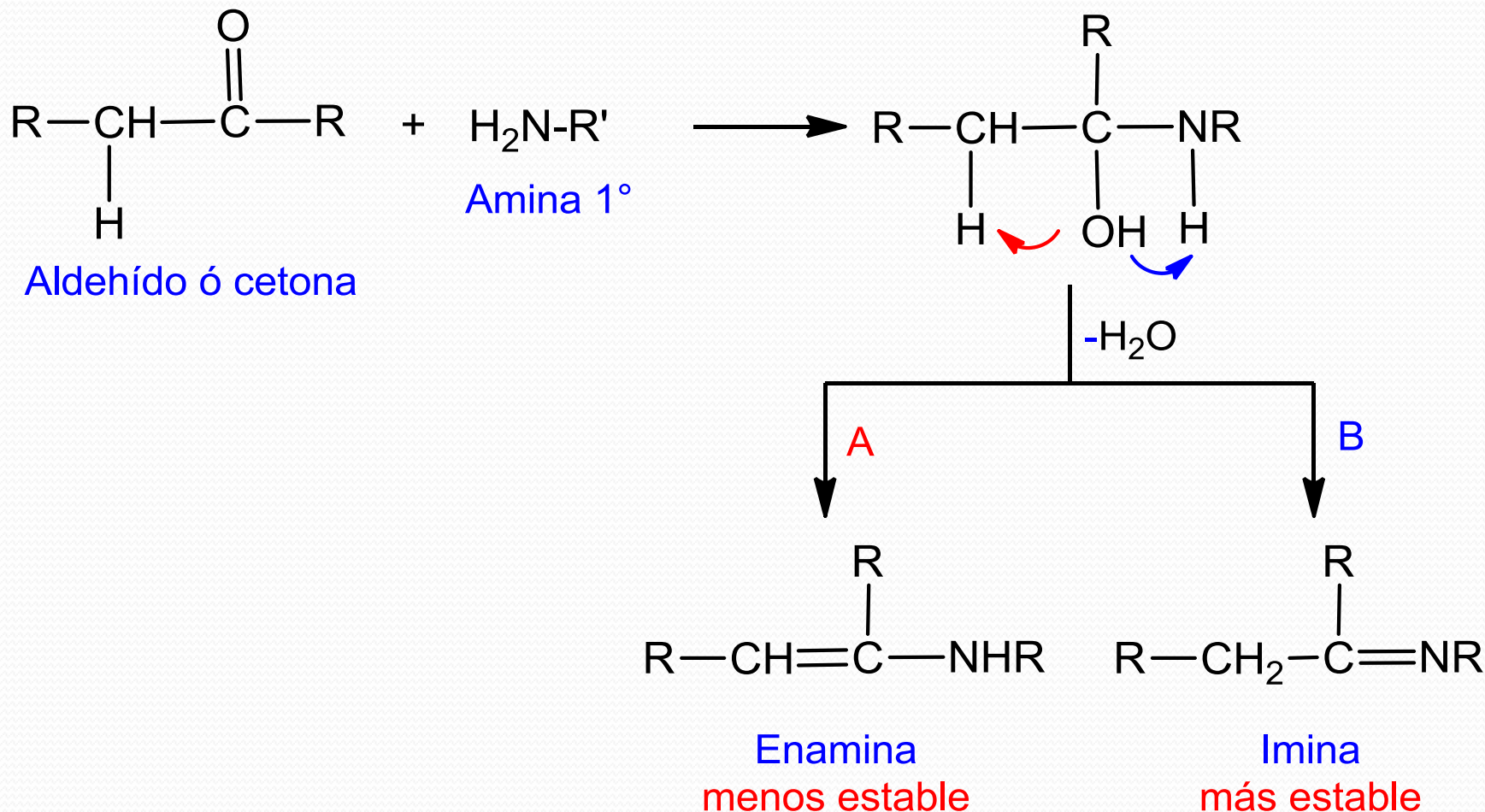
La síntesis acetoacética de cetonas da una molécula de acetona donde se ha reemplazado uno ó dos H $\alpha$  por grupos alquilo.





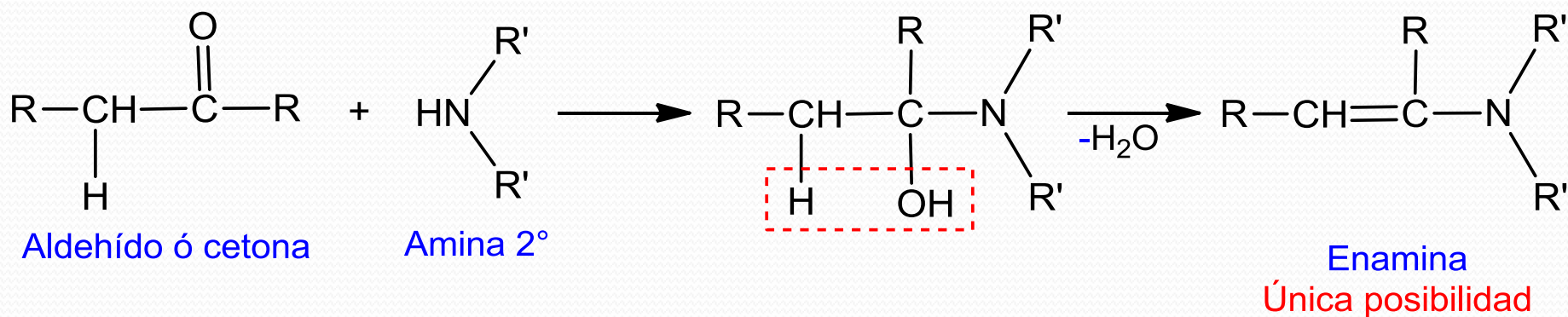
# ALQUILACIÓN DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS VÍA ENAMINAS

## TAUTOMERÍA IMINA-ENAMINA

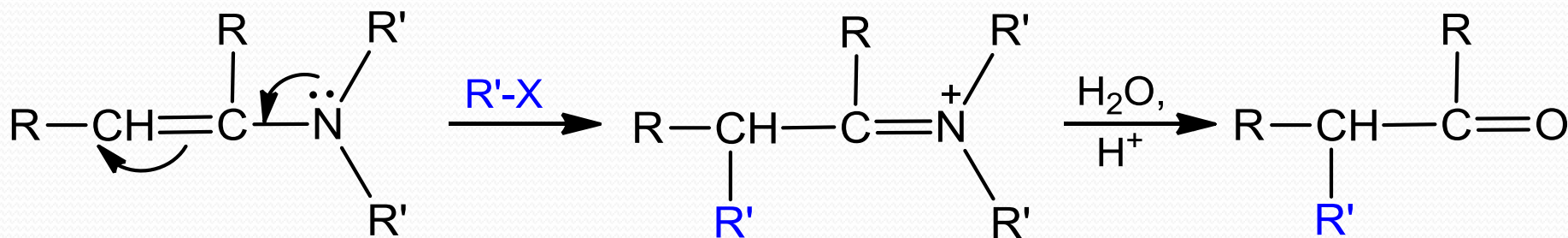


# ALQUILACIÓN DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS VÍA ENAMINAS

## TAUTOMERÍA IMINA-ENAMINA



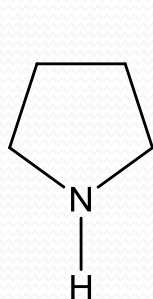
## ALQUILACIÓN VÍA ENAMINAS:



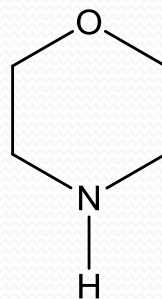


# ALQUILACIÓN DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS VÍA ENAMINAS

Las aminas 2<sup>as</sup> más usadas son:



Pirrolidina



Morfolina

