



UNIVERSIDAD DE NARIÑO

PROGRAMA DE QUÍMICA

ASIGNATURA: QUÍMICA ORGÁNICA III

CARBANIONES I Y II

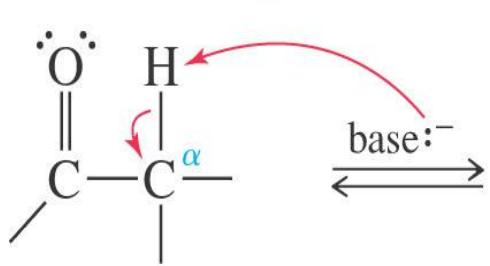
Profesor:
Henry Insuasty, Ph.D.



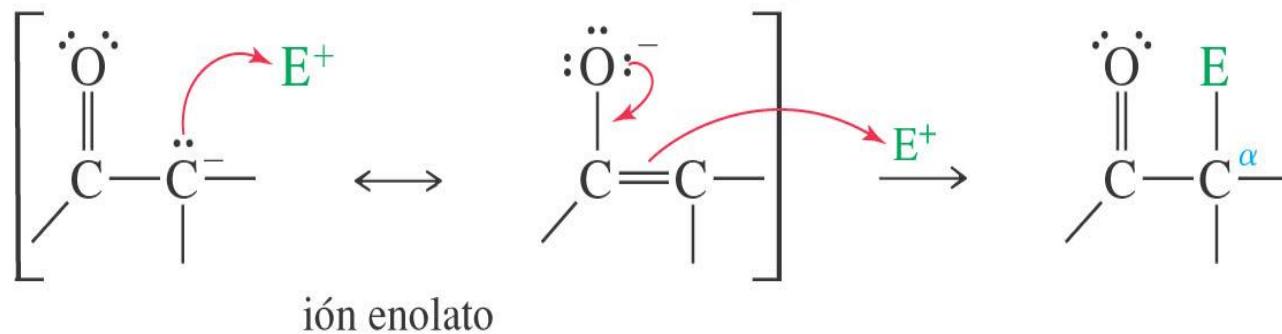
ACIDEZ DE LOS HIDRÓGENOS α

En la sustitución en α , un átomo de hidrógeno del átomo de carbono α (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 α , haciendo que ese carbono sea nucleofílico. El carbono atacará a un electrófilo y completará la reacción de sustitución.

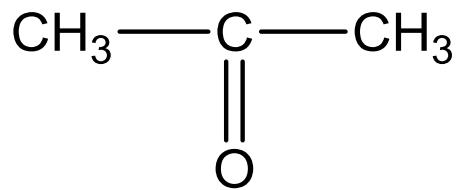
ACIDEZ DE LOS HIDRÓGENOS α

Los $\text{H}\alpha$ 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 compuesto carbonílico, se conoce, a menudo como: **Anión enolato** (porque proviene de las formas **cetónica y enólica**)

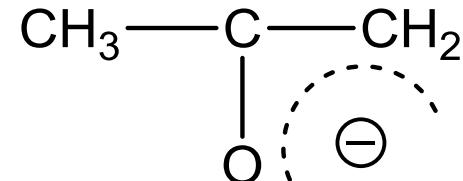
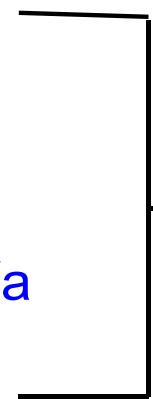
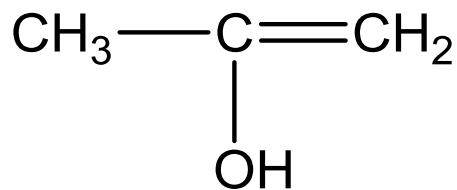
ACIDEZ DE LOS HIDRÓGENOS α

Forma
Ceto



Tautomería

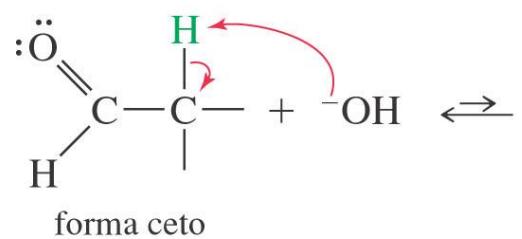
Forma
Enol



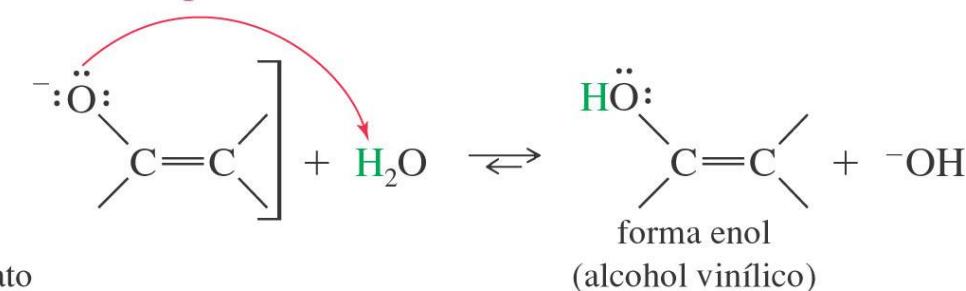
Anión enolato

Tautomería Ceto-enólica

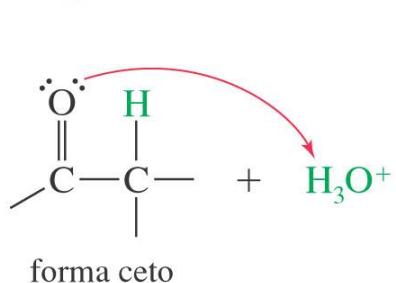
Paso 1: desprotonación del C.



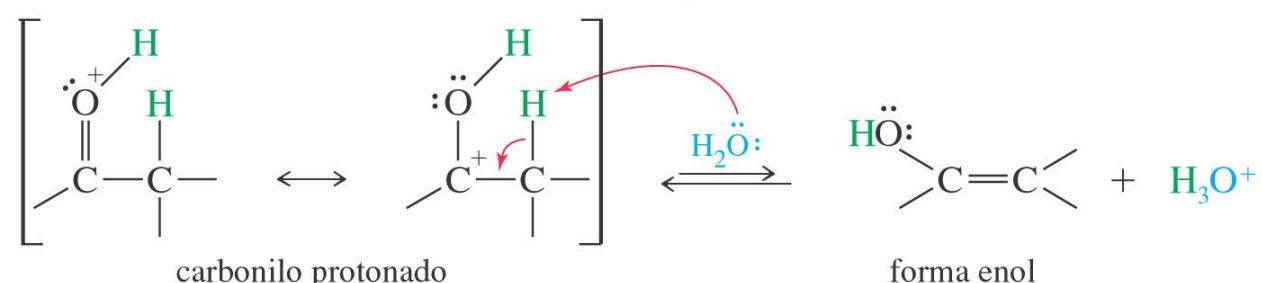
Paso 2: reprotonación del O.



Paso 1: protonación del O.

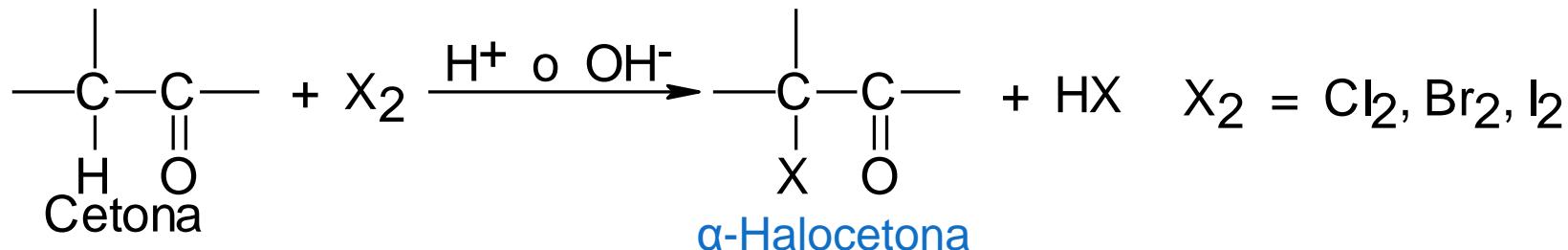


Paso 2: desprotonación del C.

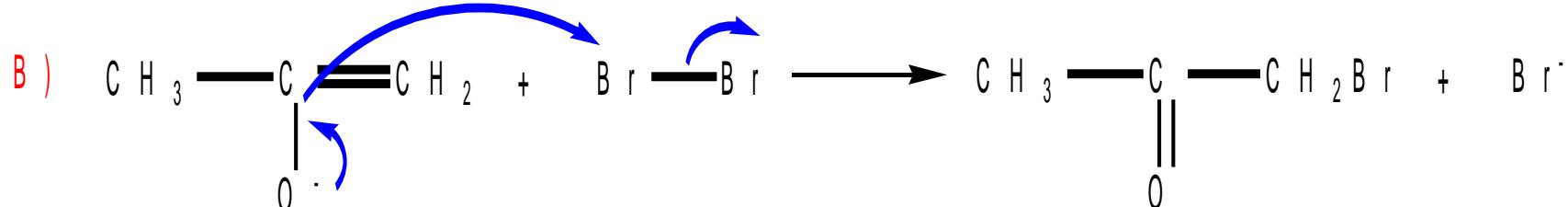
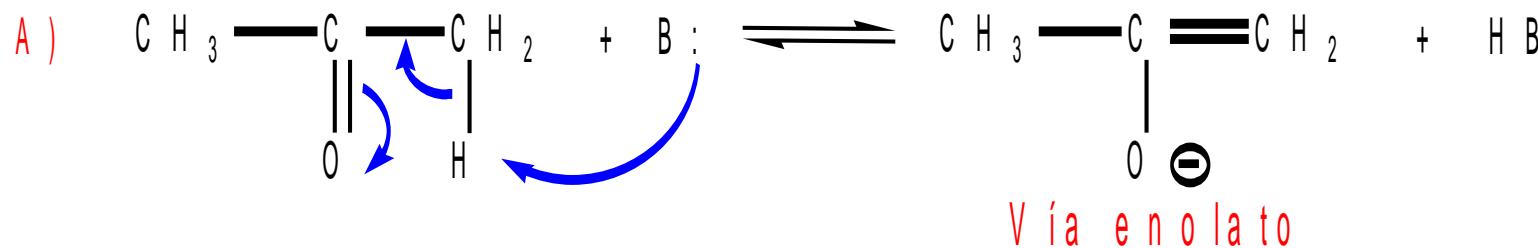


REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

1. HALOGENACIÓN DE CETONAS (EN MEDIO ÁCIDO Ó BASICO).

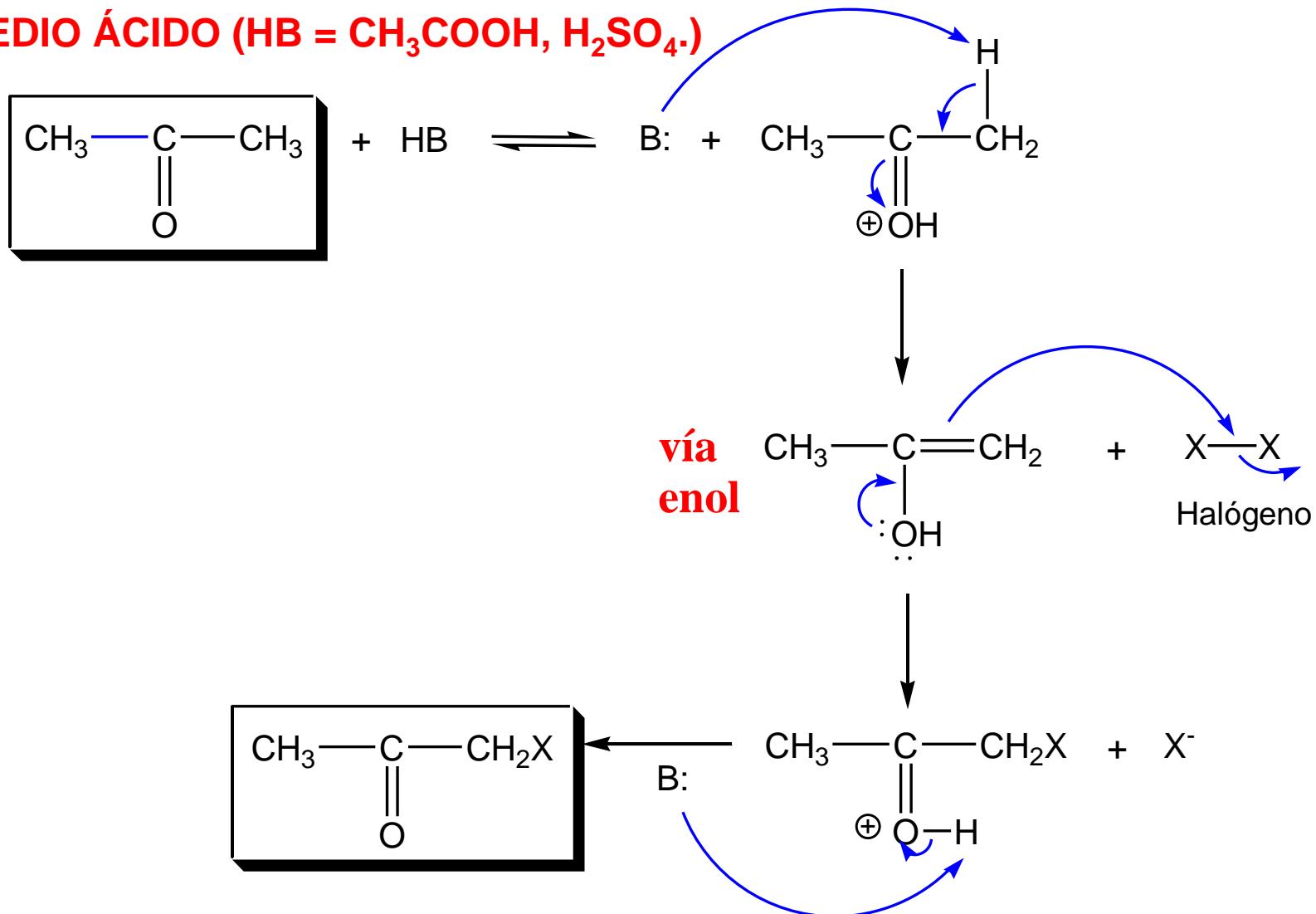


EN MEDIO BÁSICO (B: = OH⁻, CH₃COO⁻, etc.)



REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

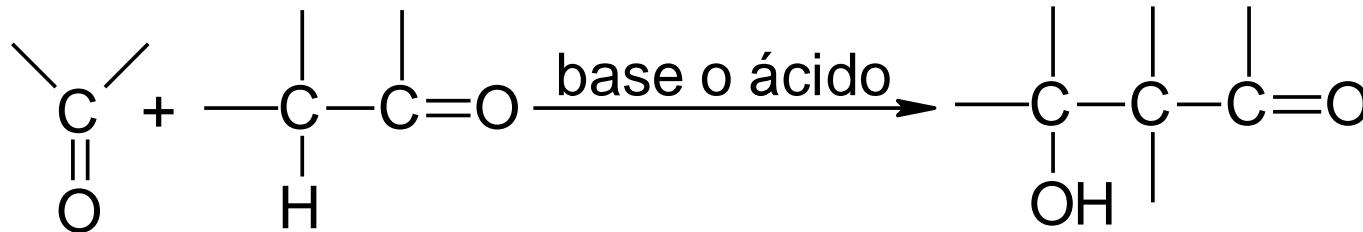
EN MEDIO ÁCIDO (HB = CH_3COOH , H_2SO_4 .)



REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

2. ADICIÓN NUCLEOFÍLICA A COMPUESTOS CARBONÍLICOS

2.1 CONDENSACIÓN ALDÓLICA

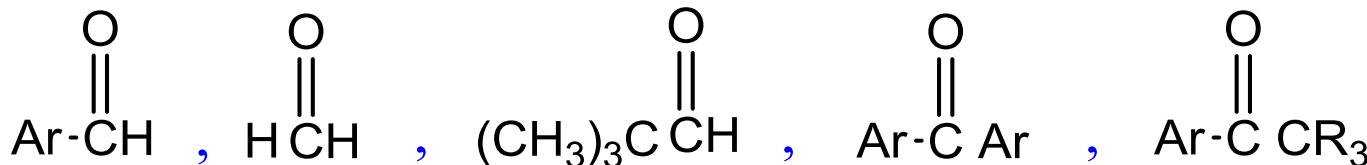


Aldol ó Cetol
(compuesto β -hidroxicarbonílico)

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”.

Compuestos sin H α

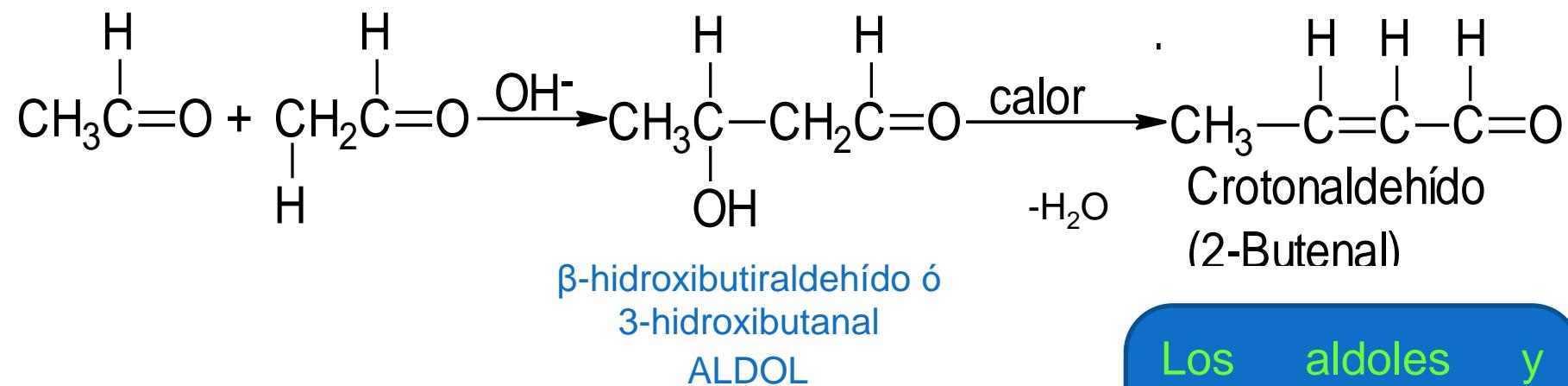


REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

2. ADICIÓN NUCLEOFÍLICA A COMPUESTOS CARBONÍLICOS

2.1 CONDENSACIÓN ALDÓLICA

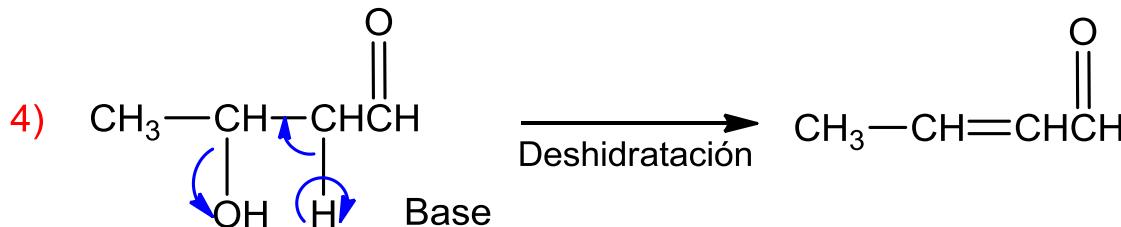
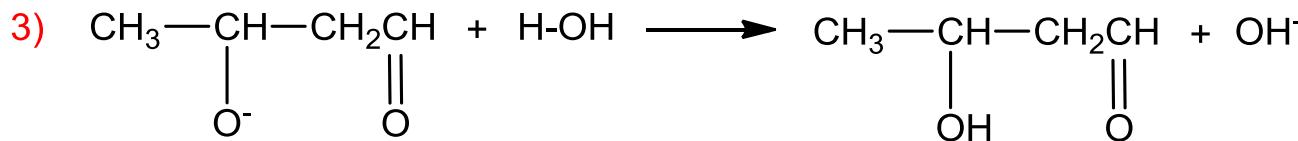
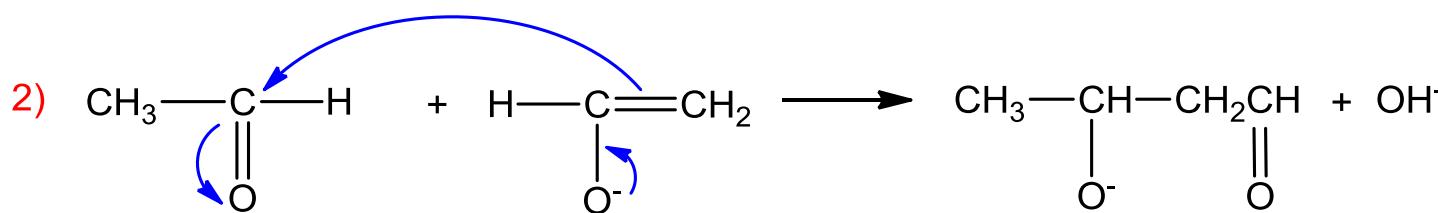
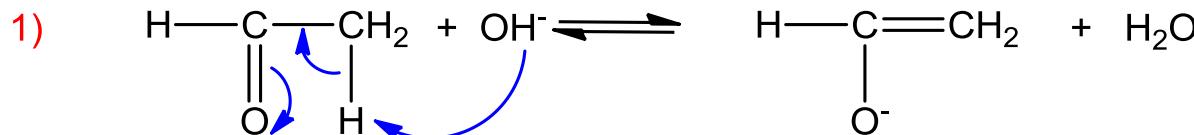
EJEMPLOS DE LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA SIMPLE



Los aldoles y cetoles pierden agua fácilmente

REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

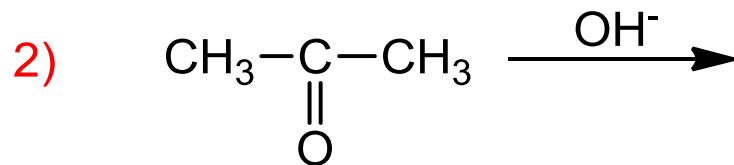
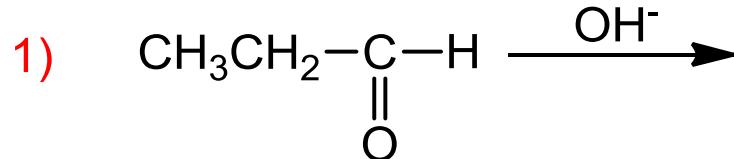
2. CONDENSACIÓN ALDÓLICA SIMPLE-MECANISMO



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:

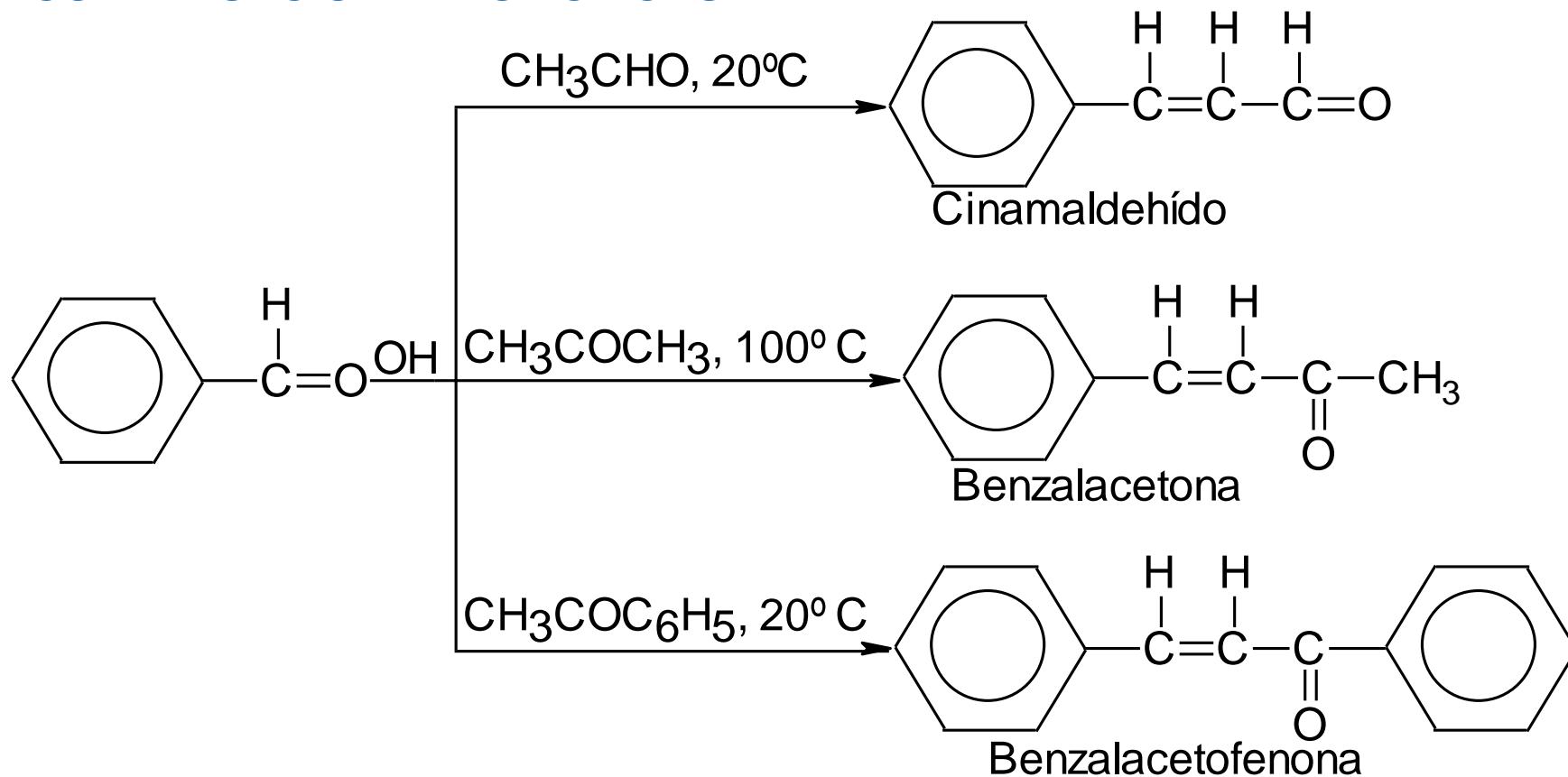
- ✓ Entre 2 cetonas diferentes.
- ✓ Entre 2 aldehídos diferentes.
- ✓ Entre un aldehído y una cetona.

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

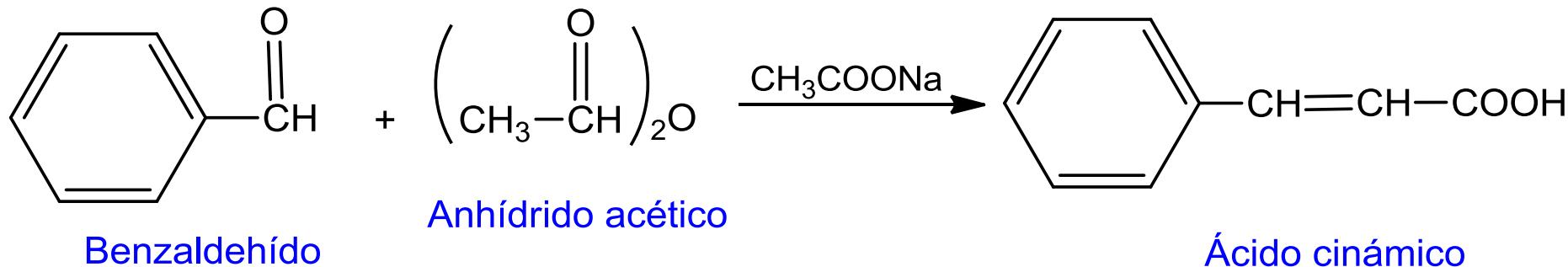


REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

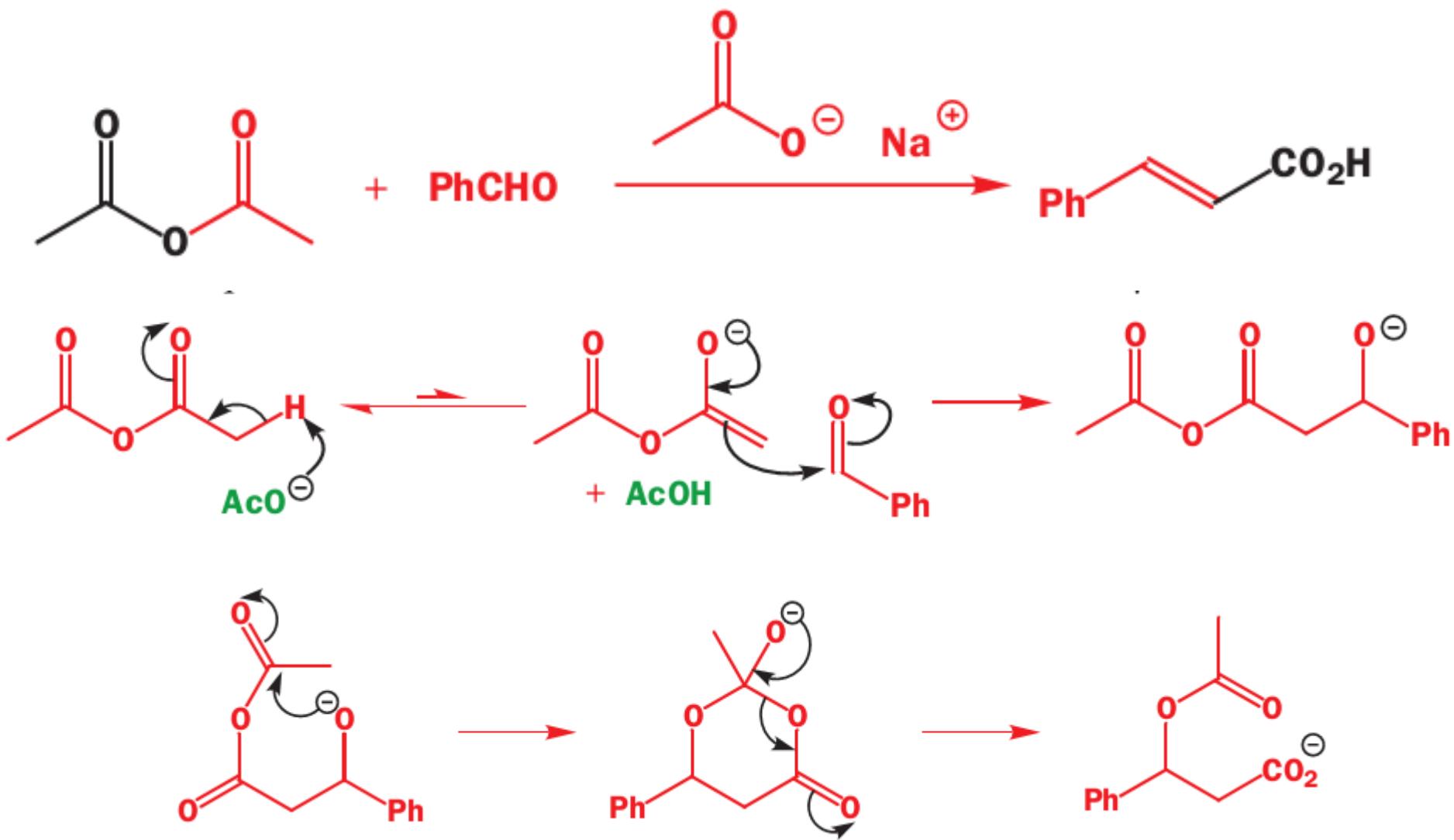
REACCIONES RELACIONADAS CON LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA

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

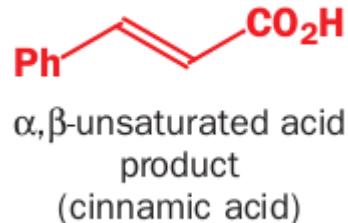
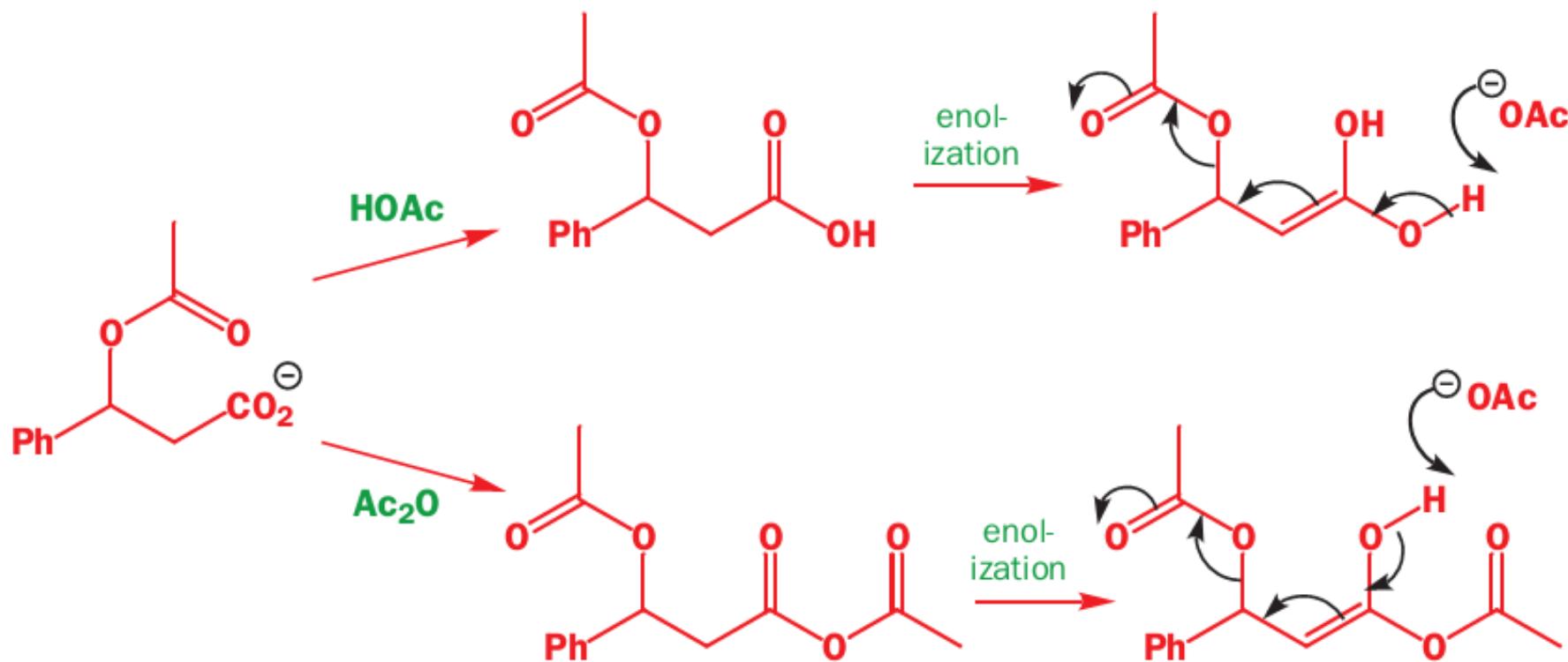
CONDENSACIÓN DE PERKIN



Condensación de PERKIN-Mecanismo



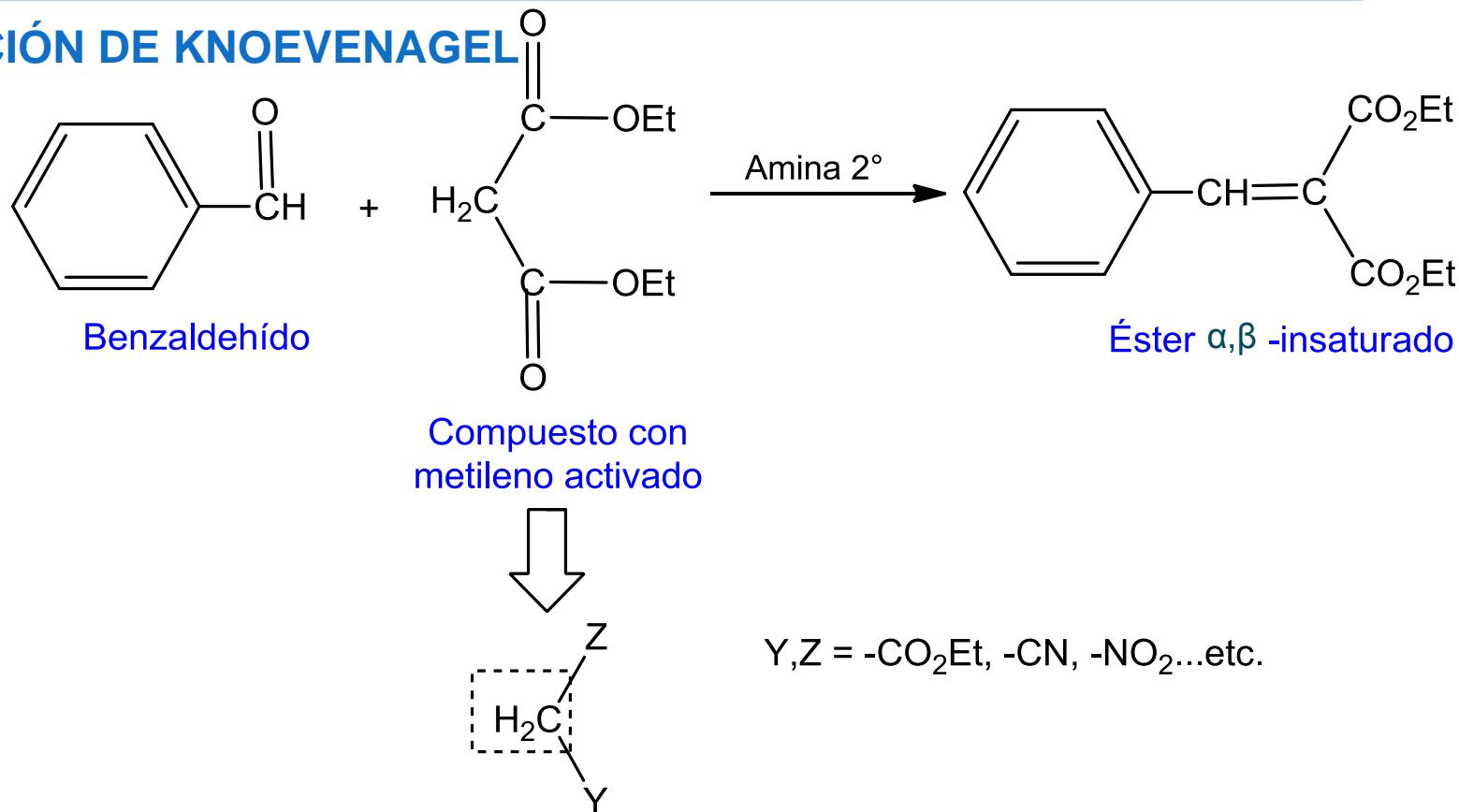
Condensación de PERKIN-Mecanismo



REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

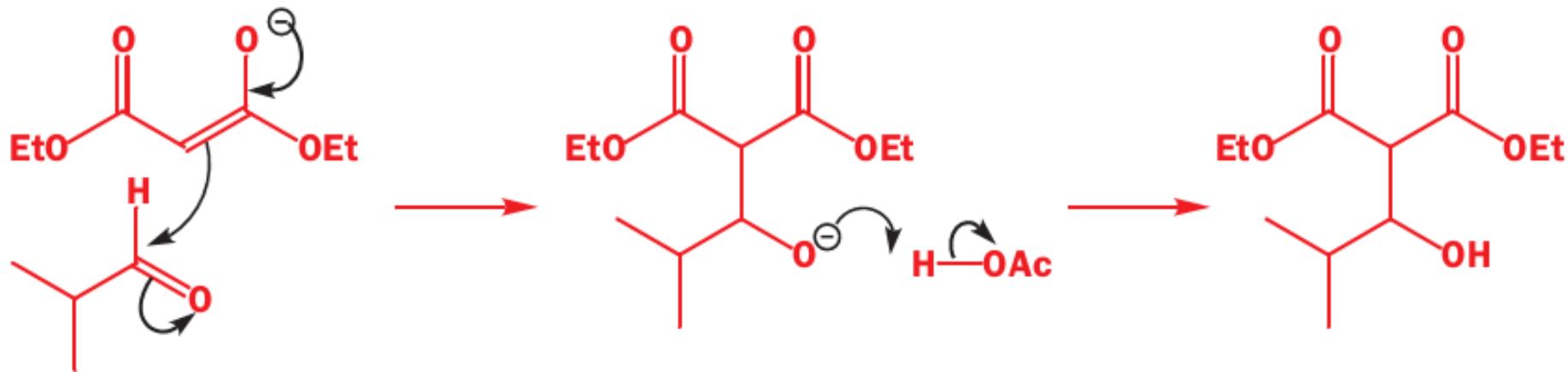
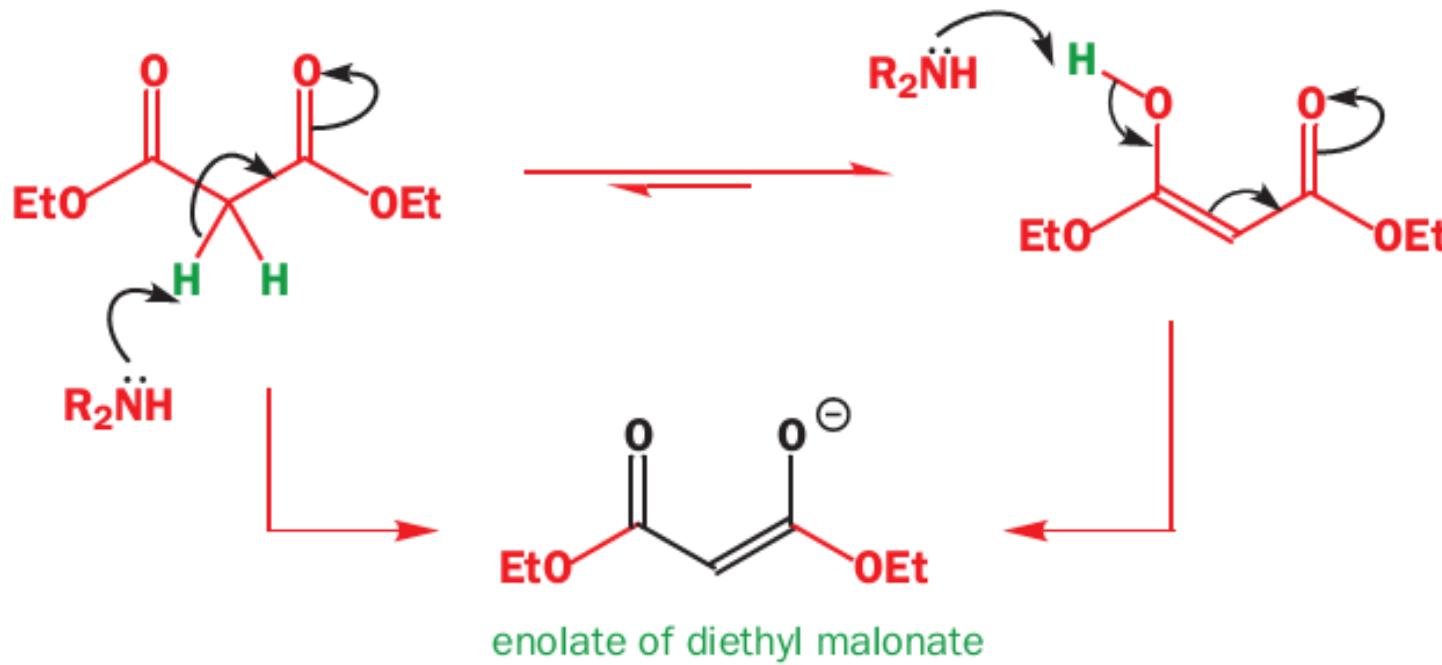
REACCIONES RELACIONADAS CON LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA

CONDENSACIÓN DE KNOEVENAGEL

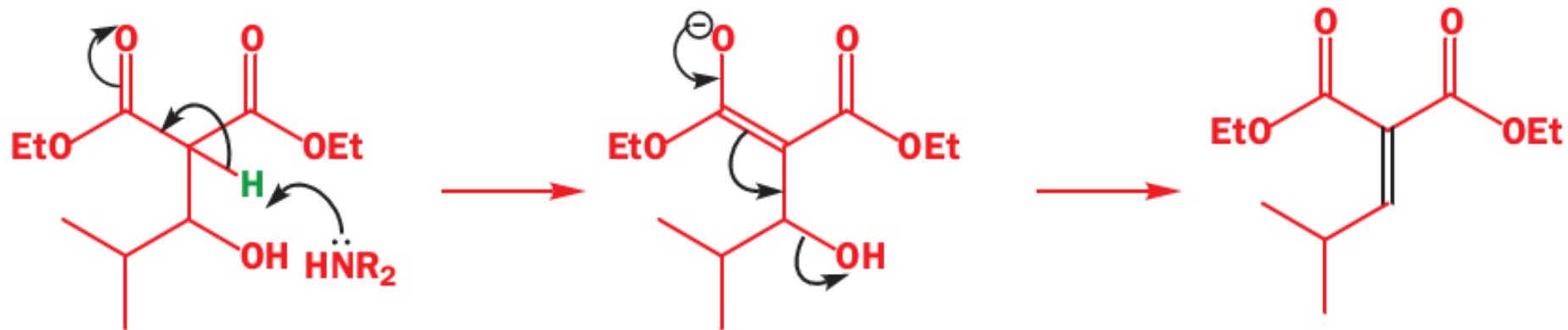


Cuando en la condensación de Knoevenagel se usa piridina como base, se denomina a la reacción **La Condensación de Doebner**.

Reacción de Knoevenagel- Mecanismo



Reacción de Knoevenagel- Mecanismo

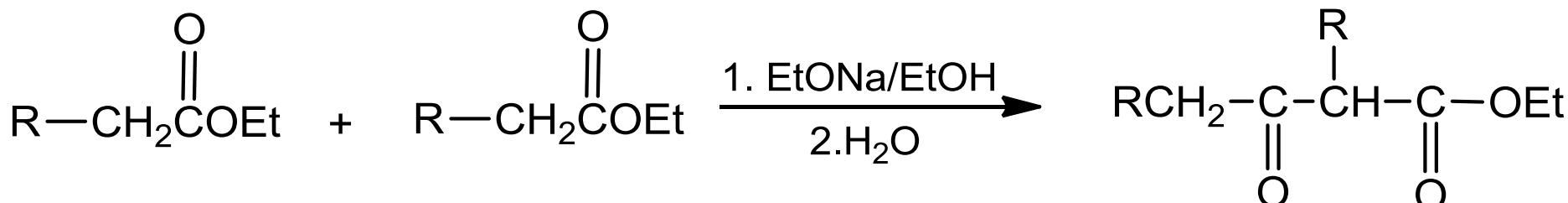


REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

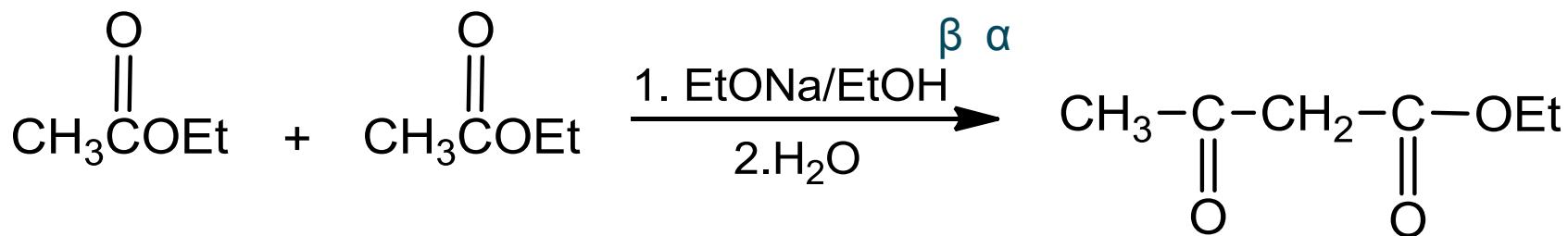
REACCIONES RELACIONADAS CON LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA

CONDENSACIÓN DE CLAISEN

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

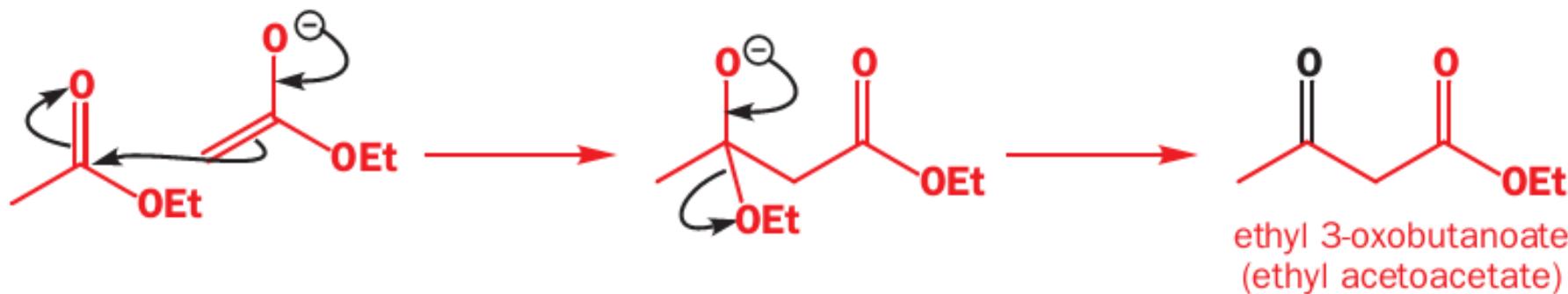
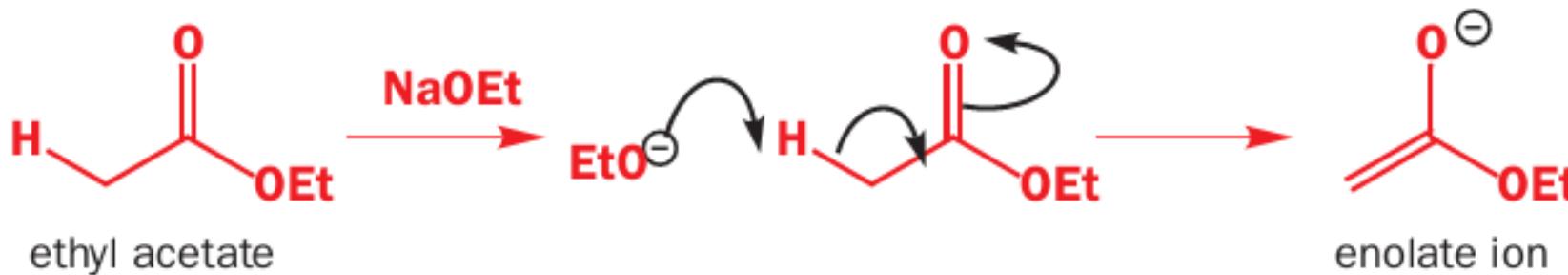


EJEMPLO:



Acetoacetato de etilo

Reacción de Claisen-Mecanismo

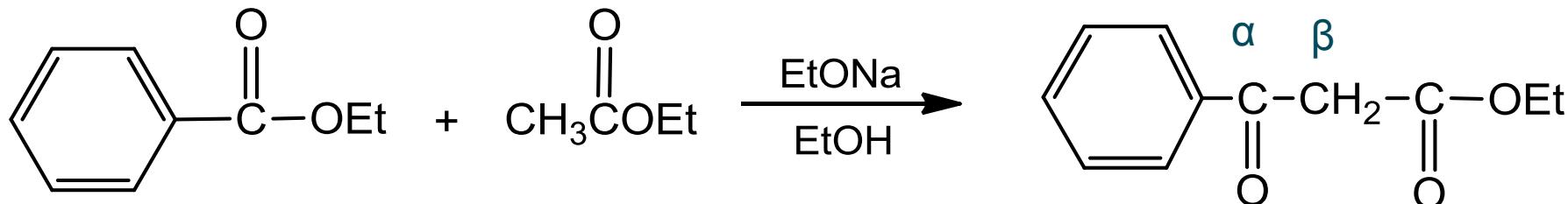


REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

REACCIONES RELACIONADAS CON LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA

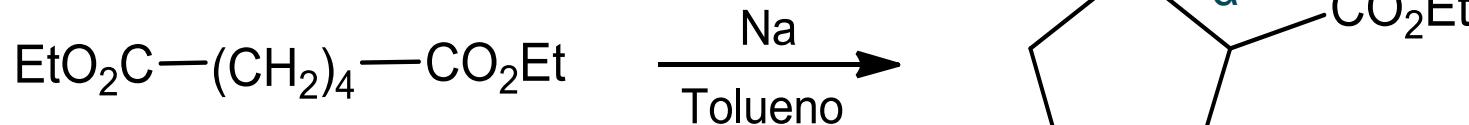
CONDENSACIÓN DE CLAISEN CRUZADA

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



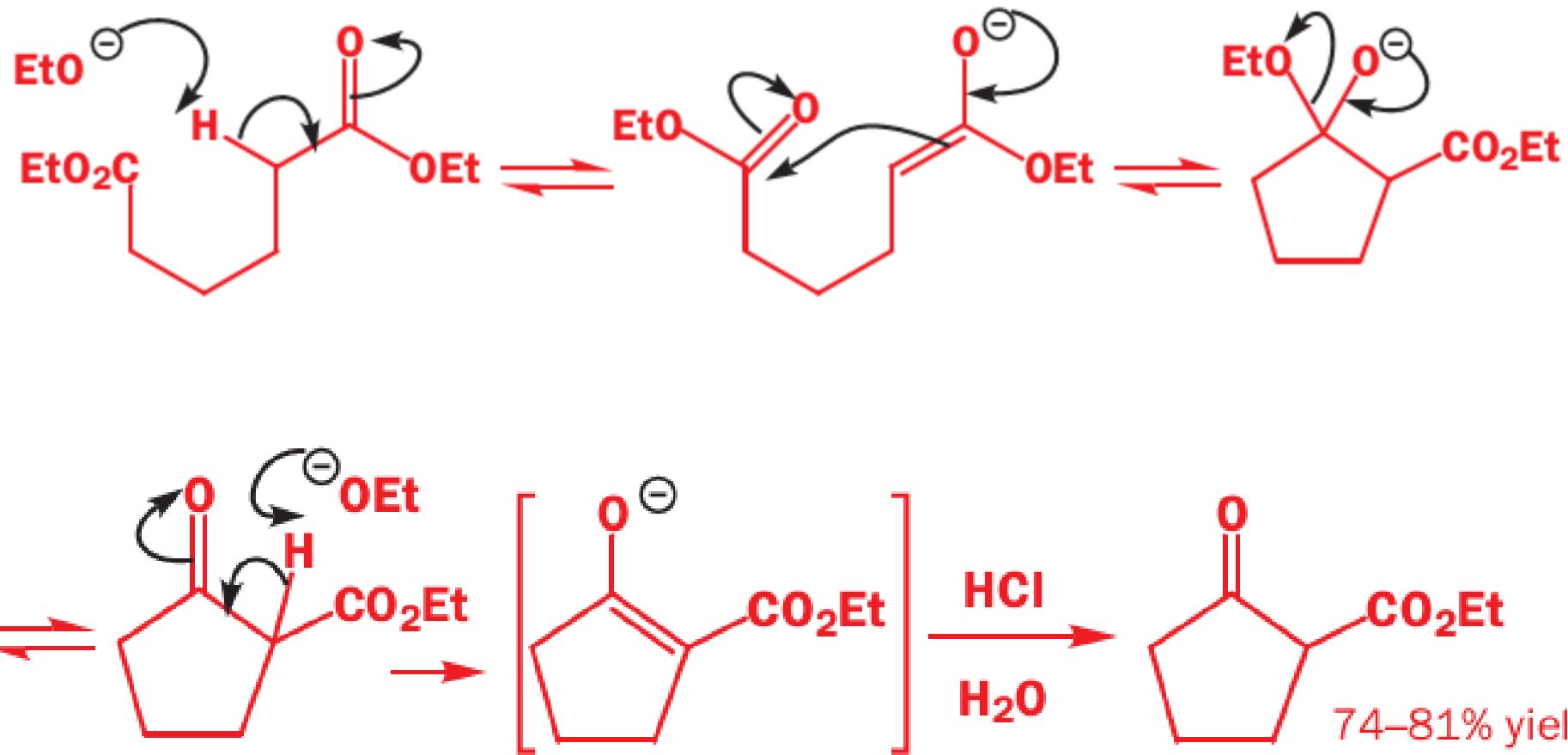
CONDENSACIÓN DE DIECKMANN

Es la ciclación intramolecular de un diéster.



β -cetoéster "cíclico"

Condensación Intramolecular de Dieckman-Mecanismo



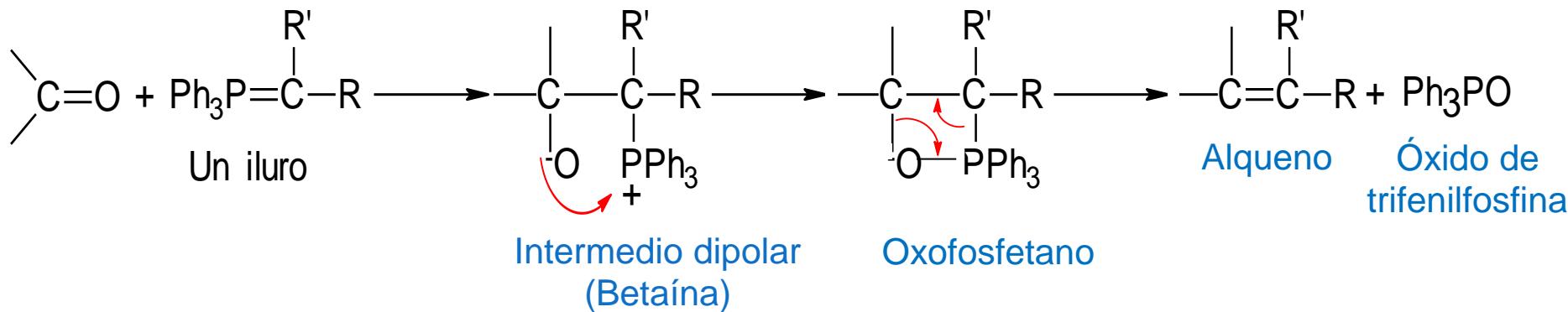
REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

REACCIONES RELACIONADAS CON LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA

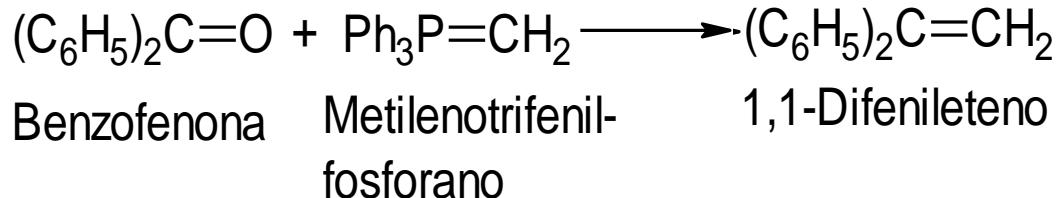
LA REACCIÓN DE WITTIG

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.



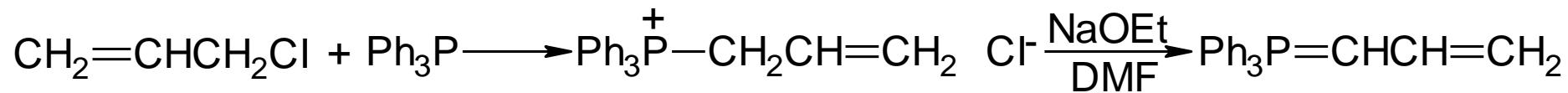
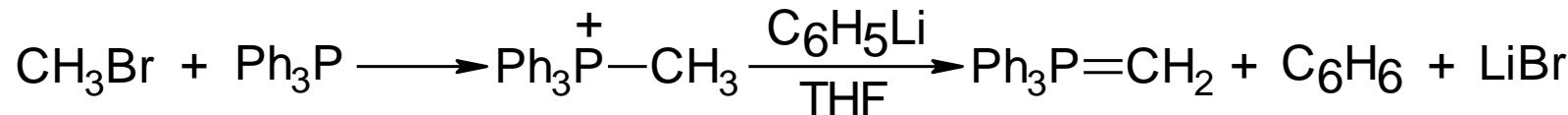
EJEMPLO:



REACCIONES QUE IMPLICAN CARBANIONES

REACCIONES RELACIONADAS CON LA CONDENSACIÓN ALDÓLICA

LA REACCIÓN DE WITTIG-Preparación de los Iluros



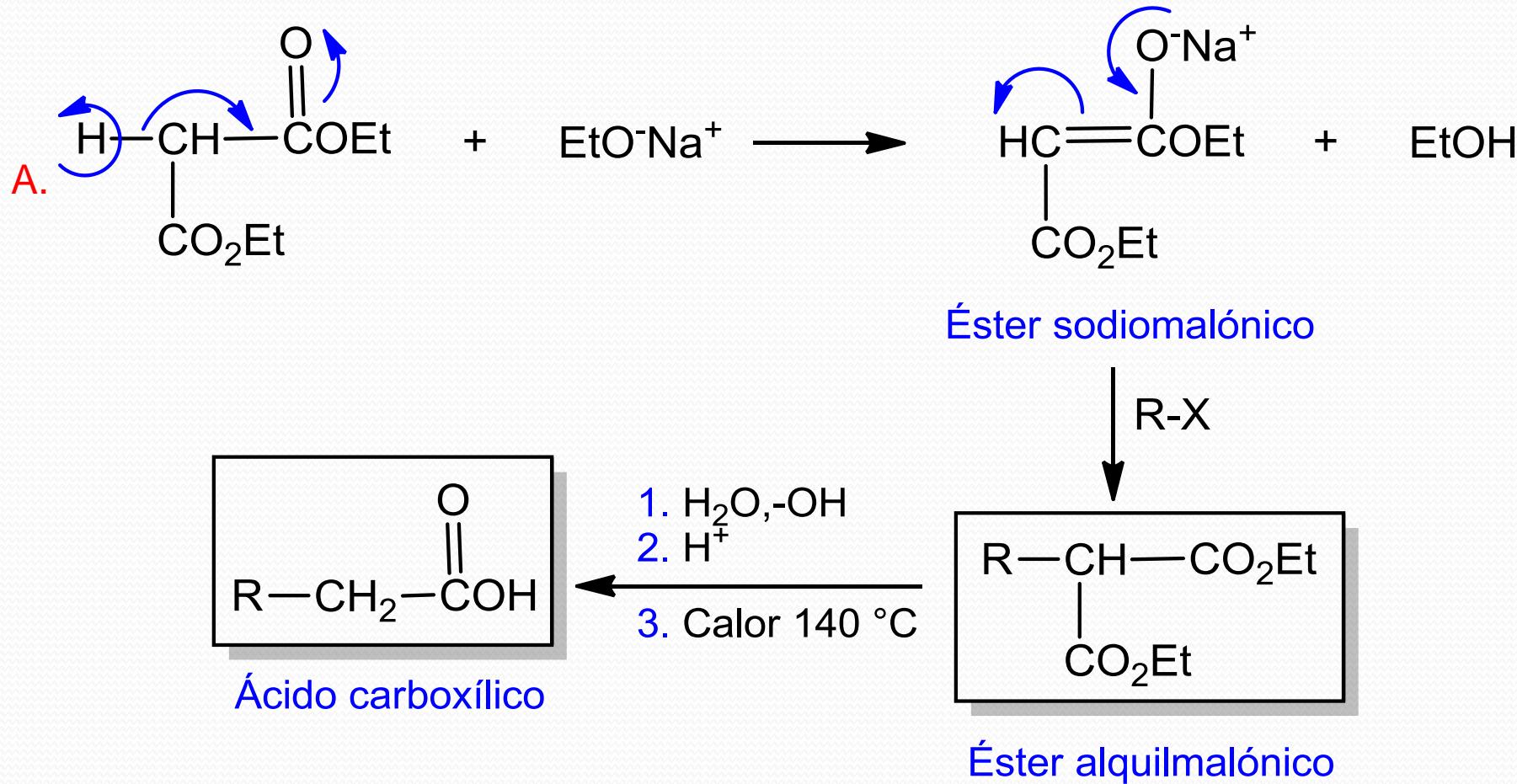
SÍNTESIS MALÓNICA DE RCOOH

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 H_a .
 - b) La facilidad de descarboxilación.

SÍNTESIS MALÓNICA DE RCOOH

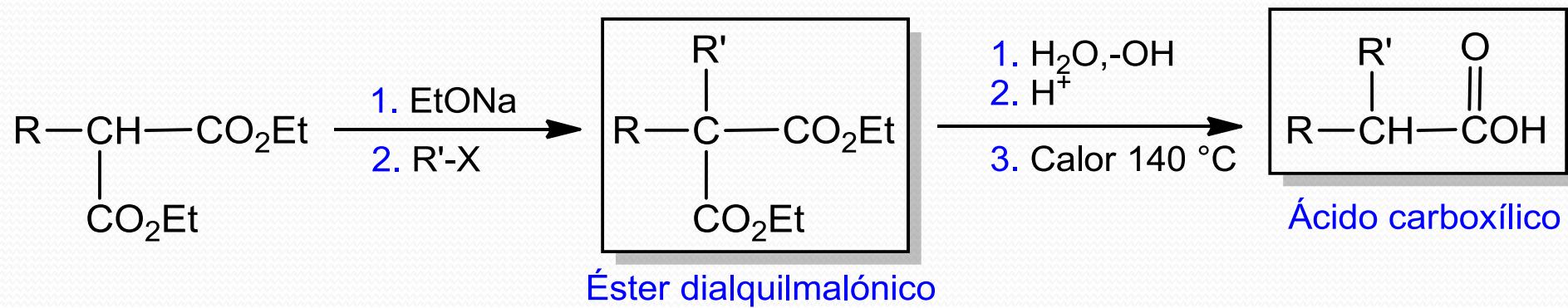
ESTRATEGÍA USADA EN LA SÍNTESIS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS



SÍNTESIS MALÓNICA DE RCOOH

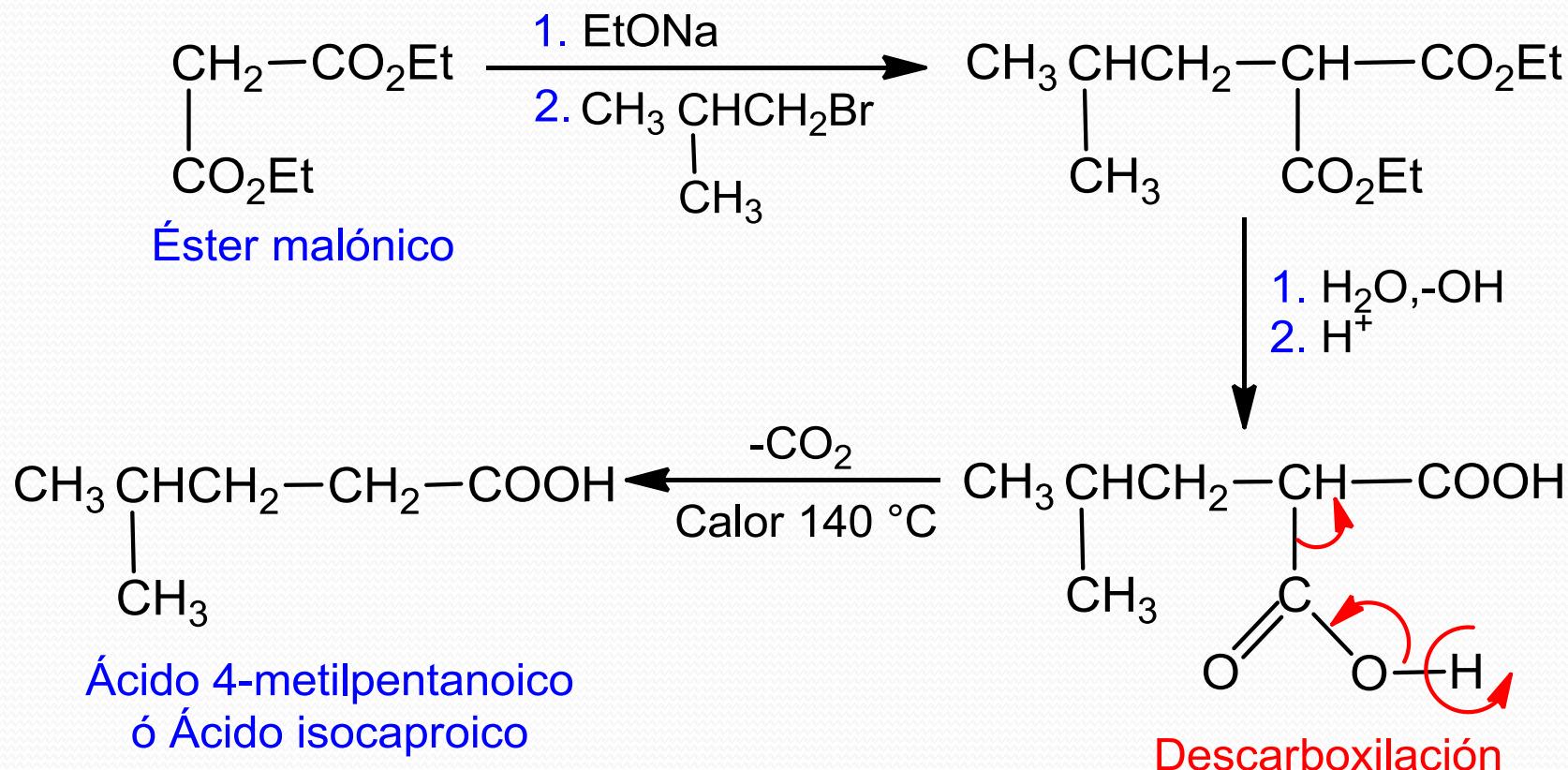
ESTRATEGÍA USADA EN LA SÍNTESIS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

B. A partir del éster alquimalónico, se puede obtener el éster dialquimalónico.



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

SÍNTESIS MALÓNICA DE RCOOH



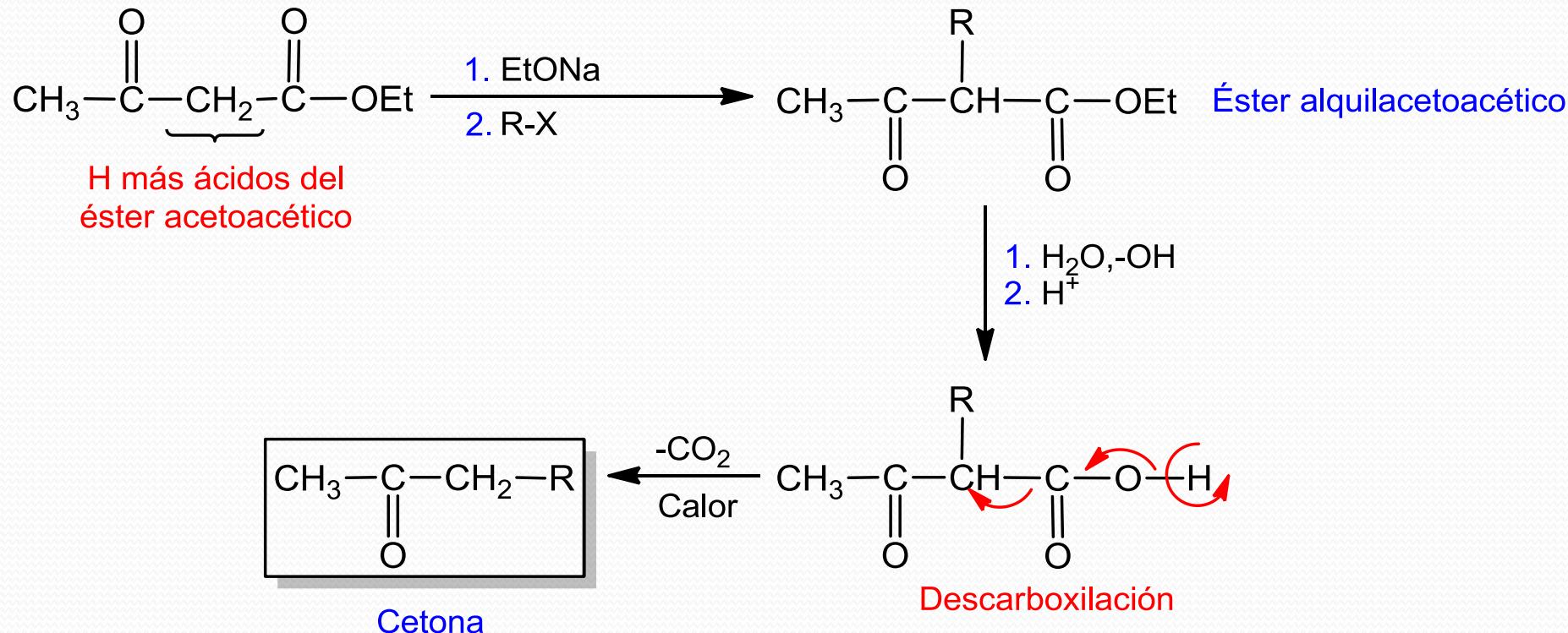
En la síntesis malónica se puede cambiar la base y el halogenuro.
Otras bases: t-BUOK
Otros halogenuros: α -bromoésteres, sulfonatos de alquilo.

SÍNTESIS ACETOACÉTICA DE CETONAS

SÍNTESIS ACETOACÉTICA DE CETONAS

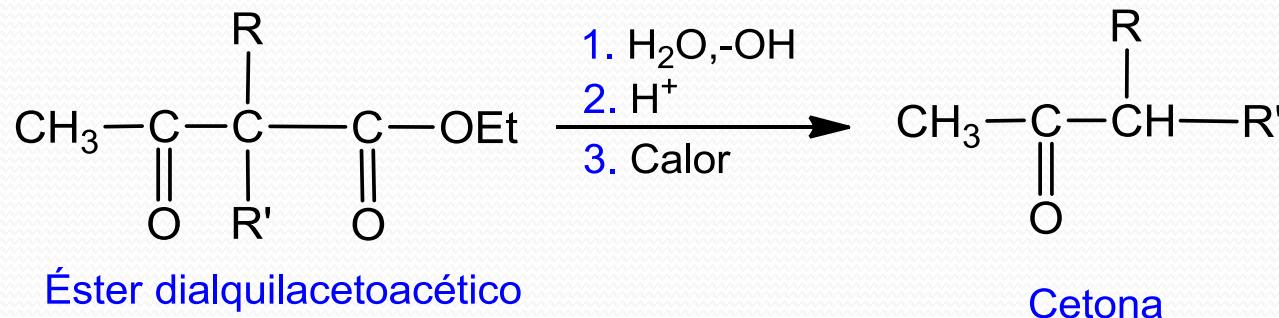
El nombre se debe a que parte del acetoacetato de etilo ó éster acetoacético.

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

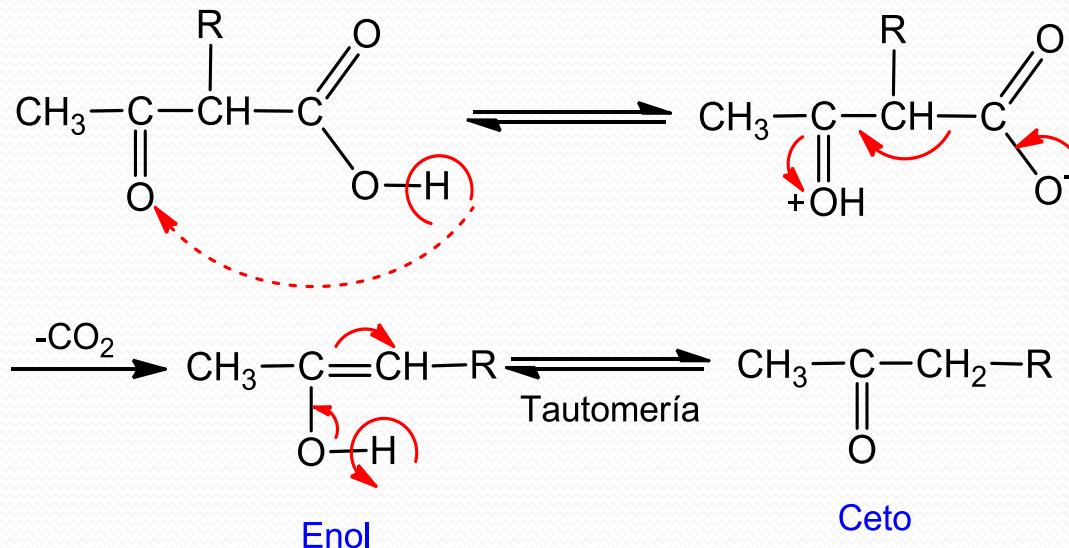


SÍNTESIS ACETOACÉTICA DE CETONAS

También se puede preparar el éster dialquilacetoacético:

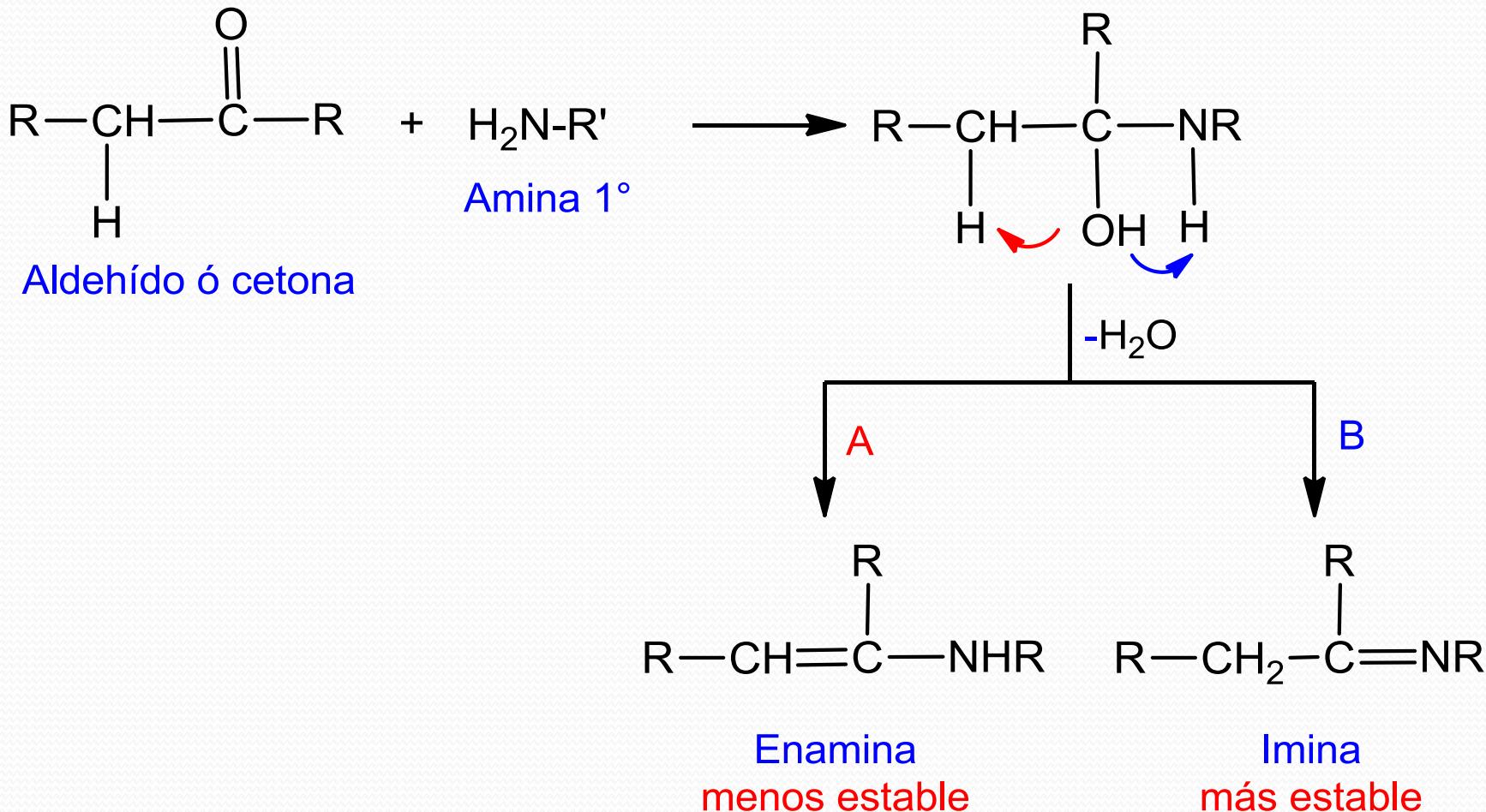


Proceso de **Descarboxilación** del ácido acetoacético comprende la transferencia de un protón del $-\text{COOH}$ al C=O antes de eliminar el CO_2 .



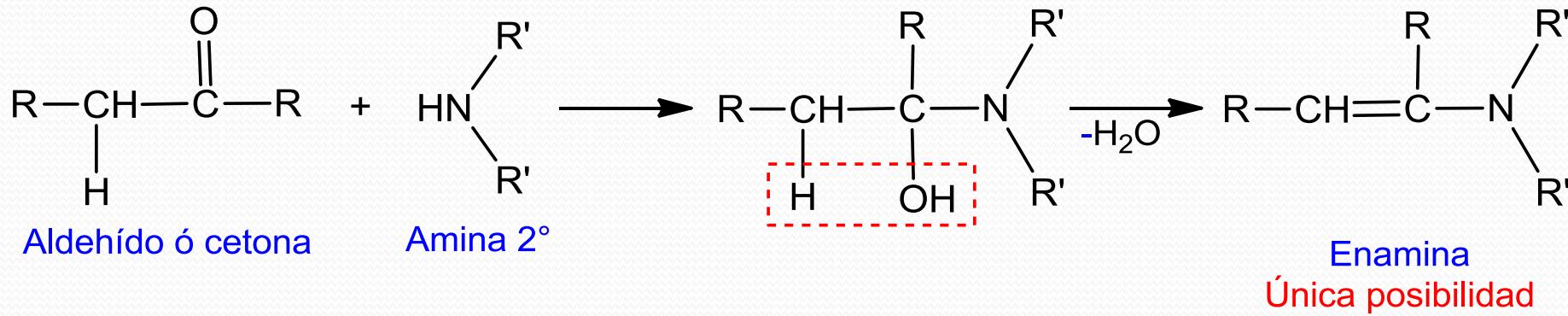
ALQUILACIÓN DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS VÍA ENAMINAS

TAUTOMERÍA IMINA-ENAMINA

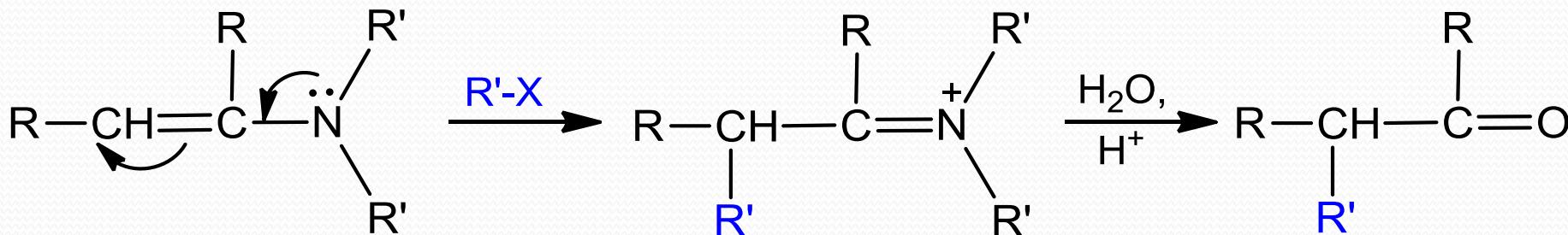


ALQUILACIÓN DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS VÍA ENAMINAS

TAUTOMERÍA IMINA-ENAMINA

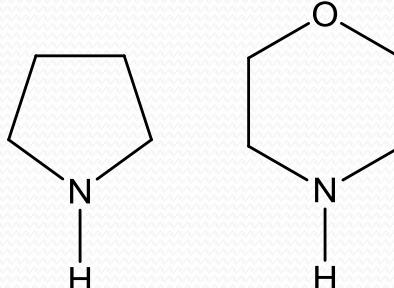


ALQUILACIÓN VÍA ENAMINAS:



ALQUILACIÓN DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS VÍA ENAMINAS

Las aminas 2^{as} más usadas son:



Pirrolidina

Morfolina

