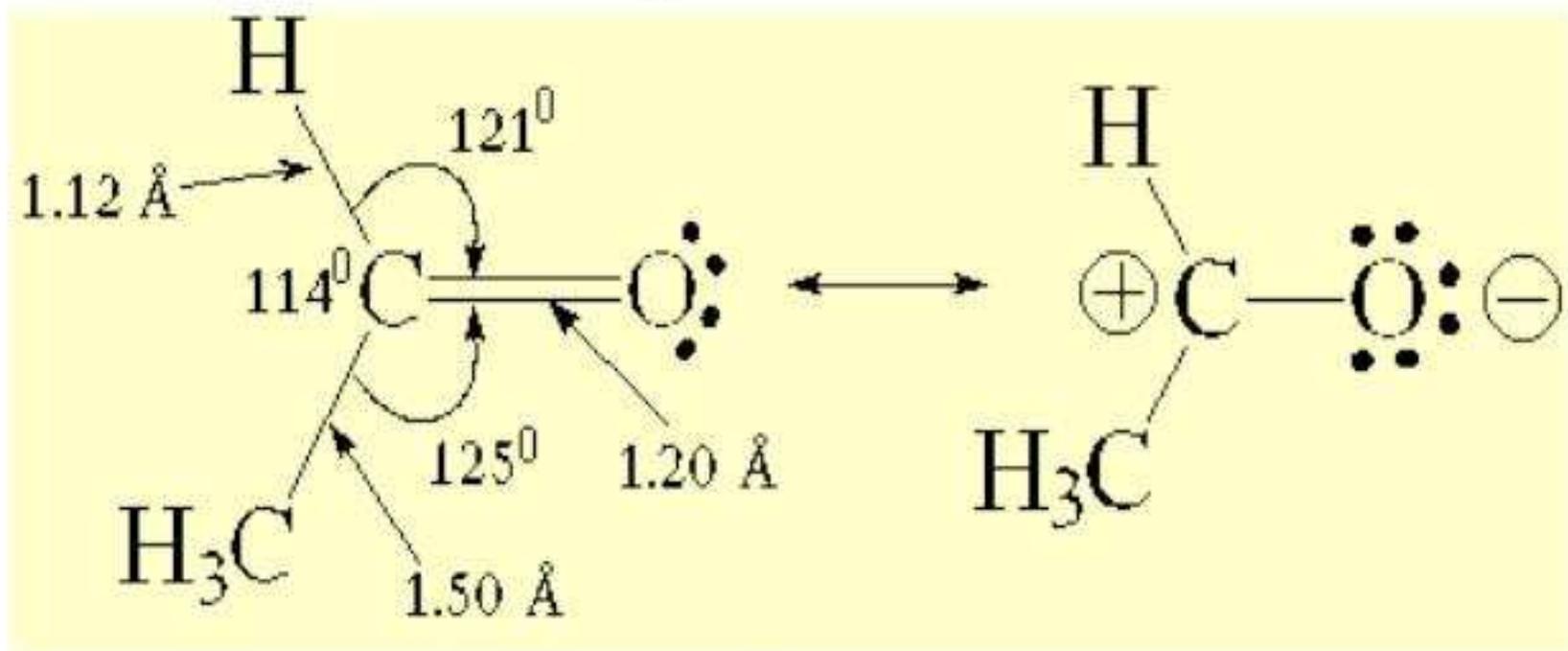


# REACTIVIDAD DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

La mayor electronegatividad del oxígeno provoca una polarización del enlace C=O que marca su reactividad.



Los ángulos y distancias de enlace medidos experimentalmente son compatibles con una hibridación  $sp^2$  de los átomos que forman el enlace C=O

La forma resonante con separación de cargas explica la deficiencia electrónica que el carbono tiene en un enlace C=O.

Las propiedades químicas de un aldehído o cetona son la consecuencia de su estructura electrónica.

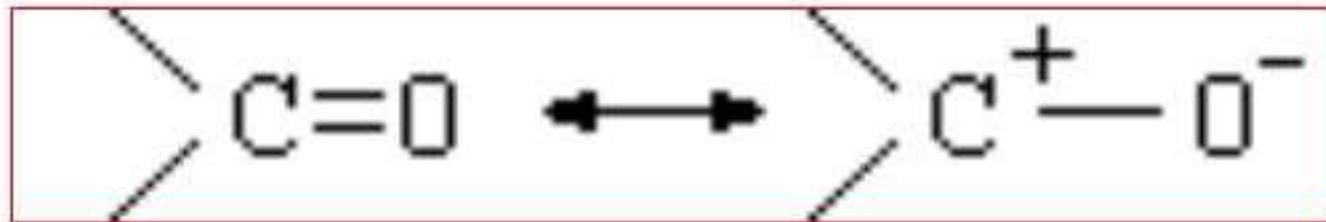


**La reacciones de los aldehídos y cetonas son esencialmente de tres tipos:**

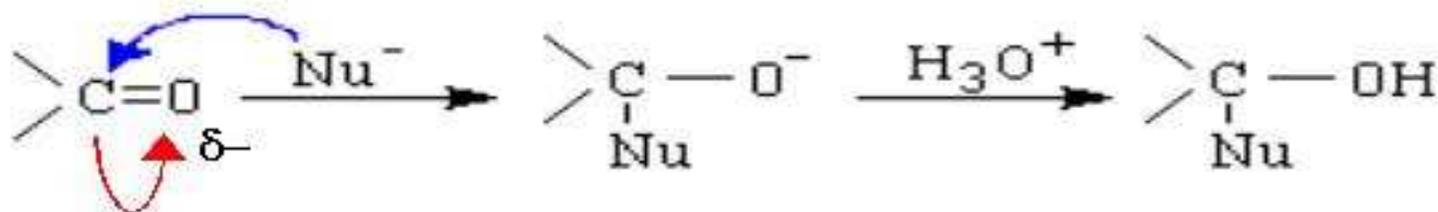
- 1. Adición nucleofílica**
- 2. Oxidación y reducción.**
- 3. Enolización**

# 1. ADICIÓN NUCLEOFÍLICA

Debido a la resonancia del grupo carbonilo



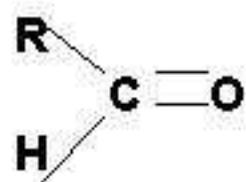
la reacción más importante de aldehídos y cetonas es la reacción de **adición nucleofílica** cuyo mecanismo es el siguiente:



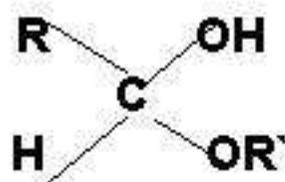
Siguen este esquema la reacción con hidruros  
(  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$  ) donde  $\text{Nu}^- = \text{H}^-$

# ADICIÓN NUCLEOFÍLICA: ALCOHOLES COMO NUCLEOFILOS

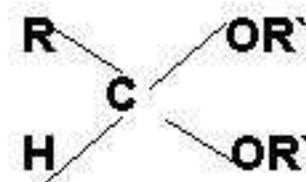
Forman hemiacetales, acetales, hemiacetales y cetales en presencia de aldehídos y cetonas, respectivamente



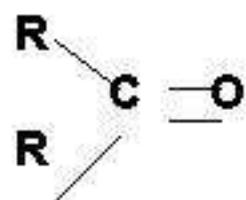
**ALDEHÍDO**



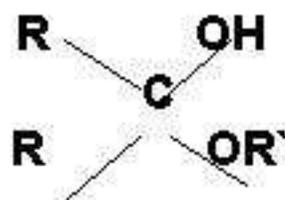
**HEMIACETAL**



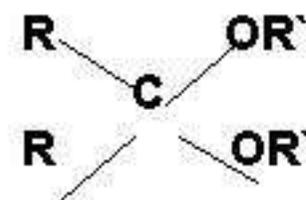
**ACETAL**



**CETONA**

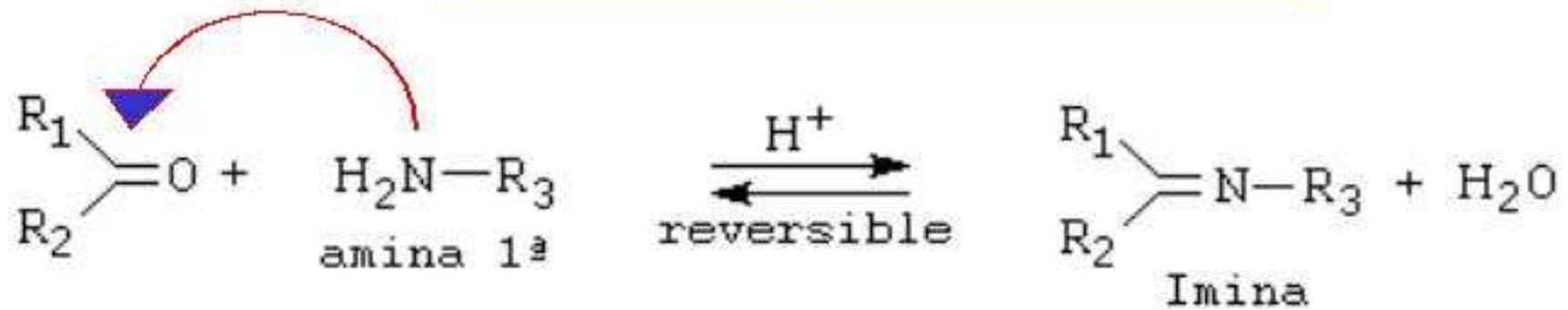


**HEMIACETAL**

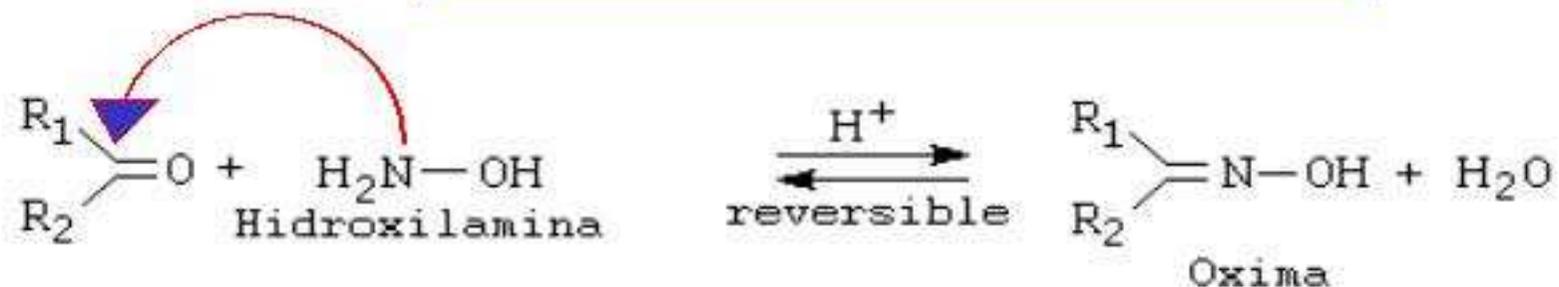


**CETAL**

## Adición de amina primaria

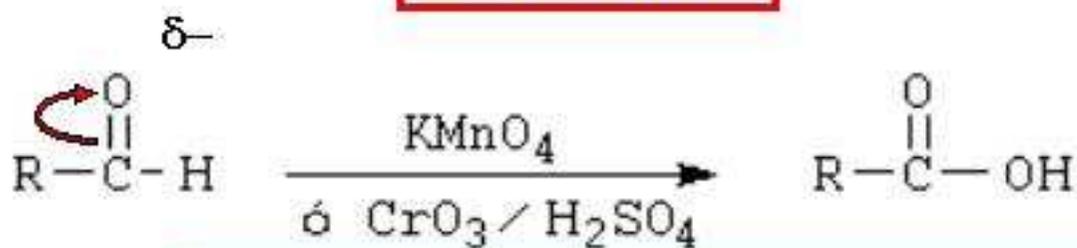


## Adición de Hidroxilamina

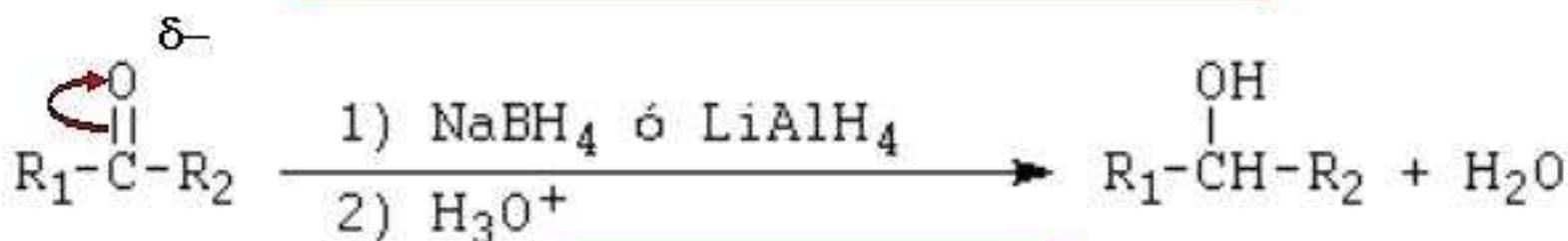


## 2. REACCIONES DE OXIDO - REDUCCIÓN

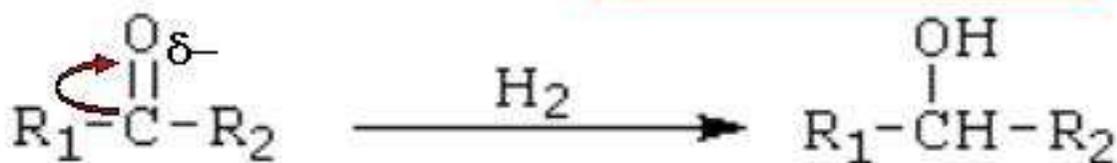
### Oxidación



### Reducción Hidruro

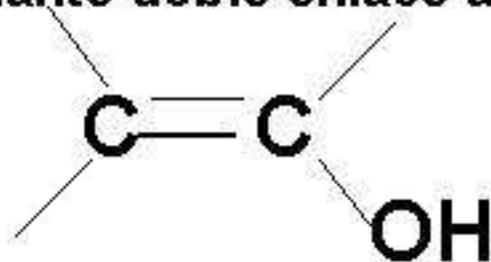


### Hidrogenación



### 3. ENOLIZACIÓN

El enol es un alcohol en el cual el grupo hidroxilo está en un carbono unido mediante doble enlace a otro carbono

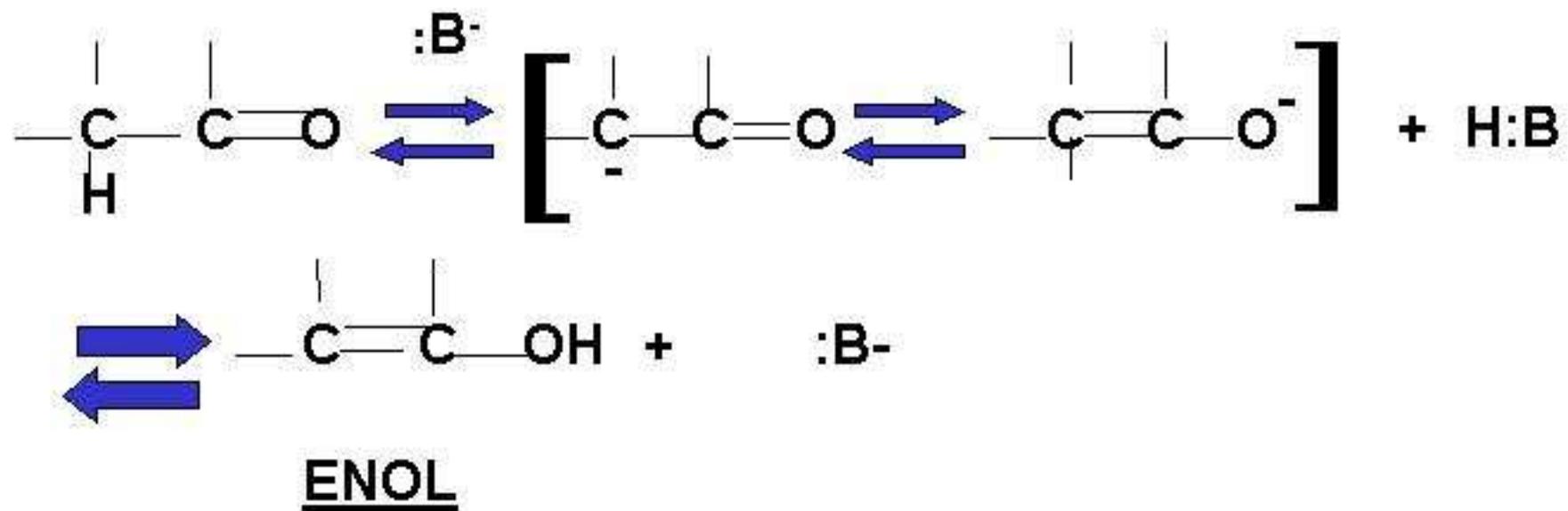


Las cetonas, tanto en medio básico como ácido pueden formar un **enol**, estableciéndose un equilibrio entre la forma **cetónica** y la forma **enólica**

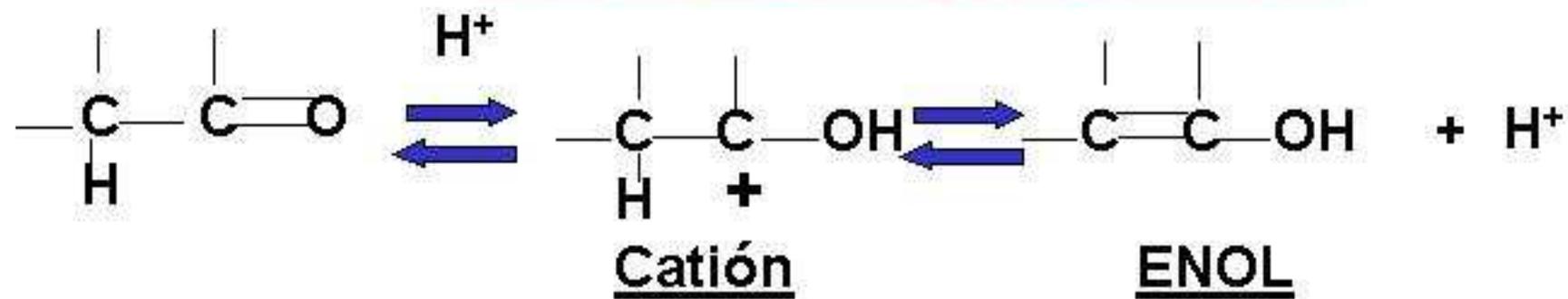
**TAUTOMERÍA:** Se denomina al fenómeno químico en el cual se produce la migración de un átomo desde un punto a otro en una molécula

**TAUTOMERÍA CETO ENÓLICA:** Una cetona en medio ácido o alcalino está en equilibrio con un enol, debido a la migración de un protón

### TAUTOMERÍA CATALIZADA POR BASE:



### TAUTOMERÍA CATALIZADA POR ACIDO:



# REACTIVIDAD DE AMINAS

## FORMACION DE SALES DE AMONIO

BASICIDAD DEBIDO AL PAR DE ELECTRONES NO COMPARTIDOS  
DEL NITRÓGENO



n-etil amina

nitrato de etil amonio

## REACTIVIDAD DE AMINAS

LAS AMINAS SE CONVIERTEN EN SALES POR ÁCIDOS MINERALES Y SON LIBERADAS DE SUS SALES POR OH<sup>-</sup>.

LAS AMINAS SON MÁS BÁSICAS QUE EL AGUA, PERO MENOS BÁSICAS QUE EL IÓN OH<sup>-</sup>



LA BASICIDAD DE LAS DIFERENTES AMINAS SE COMPARA MIDIENDO SUS CONSTANTES DE BASICIDAD, Kb



$$K_b = \frac{[\text{R-NH}_2][\text{OH}^-]}{[\text{R-NH}_3^+]}$$

- AMINAS ALIFÁTICAS TIENEN Kb, QUE FLUCTÚAN ENTRE 10<sup>-3</sup> A 10<sup>-4</sup>
- AMINAS AROMÁTICAS TIENEN Kb, QUE FLUCTÚAN ENTRE 10<sup>-9</sup> O MENORES

## REACTIVIDAD DE AMINAS

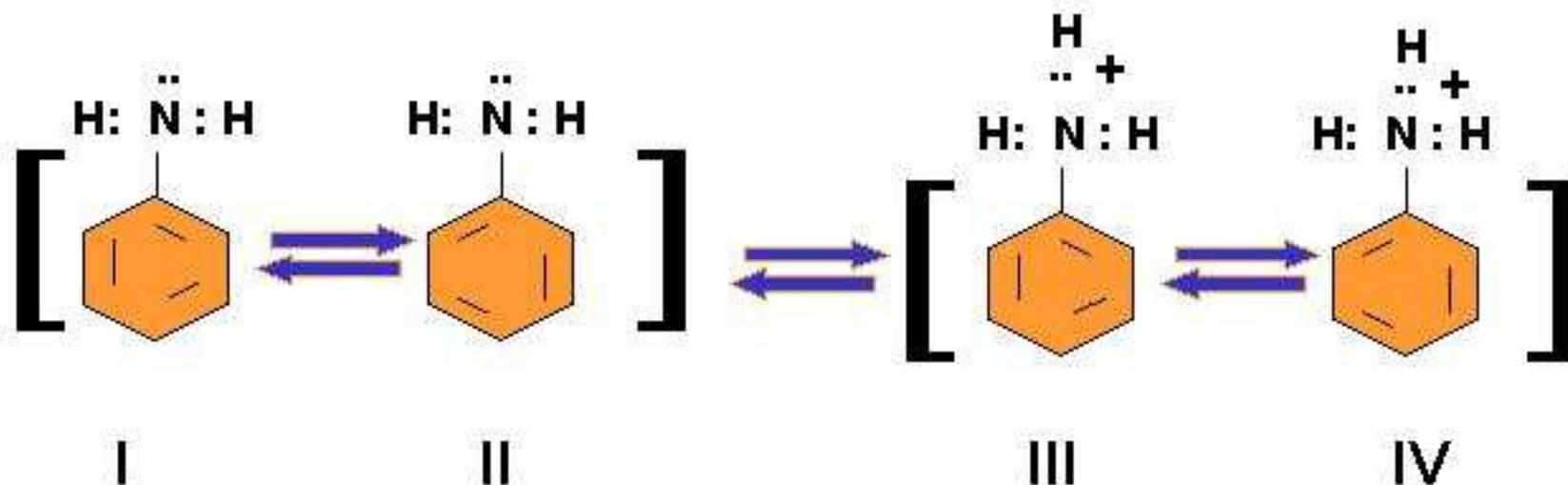
### LA BASICIDAD DE LAS AMINAS SE RELACIONA CON LA ESTRUCTURA

**A. AMINAS ALIFÁTICAS:** Más básicas que el amoníaco, debido a los grupos alquílicos que desplazan la carga eléctrica sobre el nitrógeno, Razón por la que se les denomina **DADORES DE ELECTRONES**.  
**POR LO TANTO:**

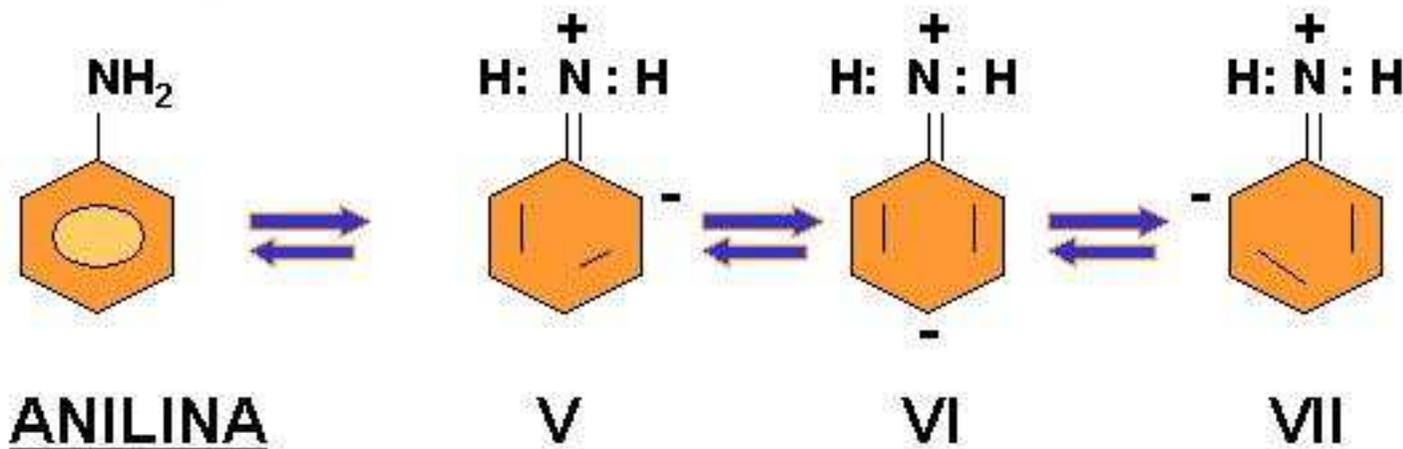
- Dispersan la carga positiva en el ión amino sustituido ó ácido conjugado de la amina
2. Aumentan la densidad electrónica sobre el nitrógeno, de tal forma que se hace más fácil que el par de electrones sea compartido con el ácido

## REACTIVIDAD DE AMINAS

**B. AMINAS AROMÁTICAS:** Son bases más débiles que las aminas alifáticas, debido a que el anillo bencénico es capaz de deslocalizar el par de electrones Sin compartir del nitrógeno



## REACTIVIDAD DE AMINAS

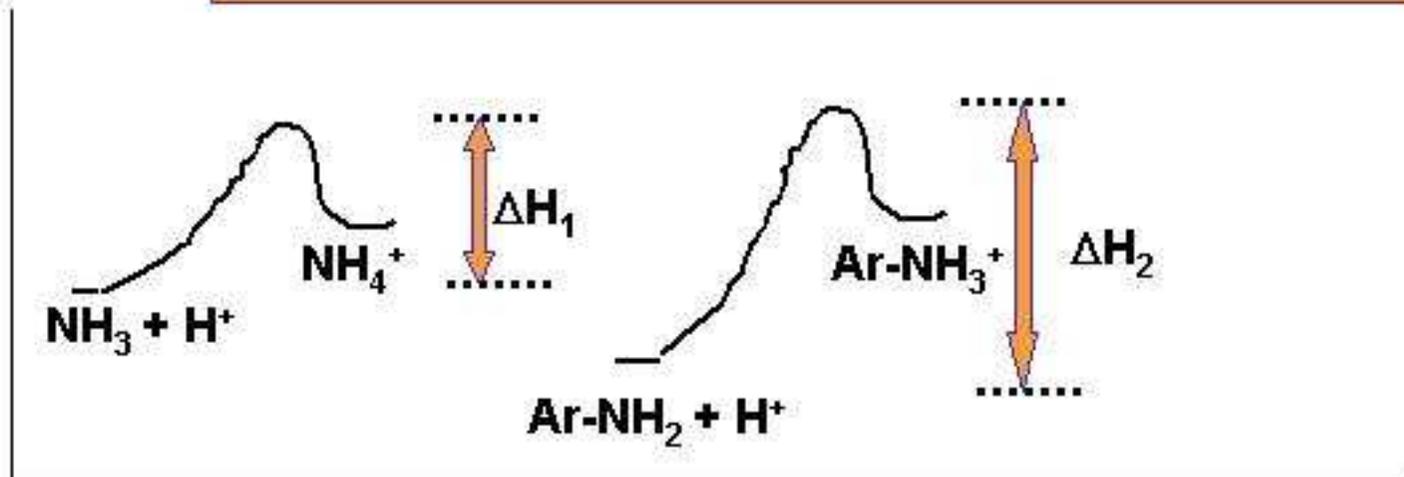


La anilina es un híbrido de resonancia entre las estructuras I a la VII.

Sin embargo, las estructuras v a la VII mut comunes para la anilina. Los electrones no compartidos del nitrógeno resuenan a través del anillo aromático y por lo tanto están **menos disponible** que en el  $\text{NH}_3$ , para ser compartidos con un protón  
 **$\text{NH}_3$  es mejor base que Anilina**

## REACTIVIDAD DE AMINAS

Energía potencial



Coordenada de reacción

$\Delta H_1$  = calor de reacción de ionización de amoníaco

$\Delta H_2$  = calor de ionización de amina aromática

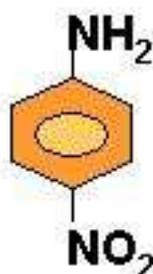
Para anilina el  $\Delta H$  de ionización es mayor y el  $K_b$  es más pequeño,  
que para amoníaco

**$\text{NH}_3$  es mejor base que Anilina**

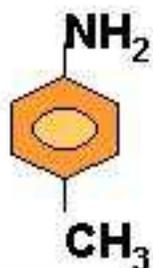
# REACTIVIDAD DE AMINAS

## EFFECTO DE SUSTITUYENTES SOBRE LA BASICIDAD DE LA AMINAS AROMÁTICAS

- A. Sustituyentes que atraen electrones, intensifican la carga positiva en el ácido conjugado desestabilizando el ión relativo de la amina. Esto produce una **disminución de la basicidad**.**

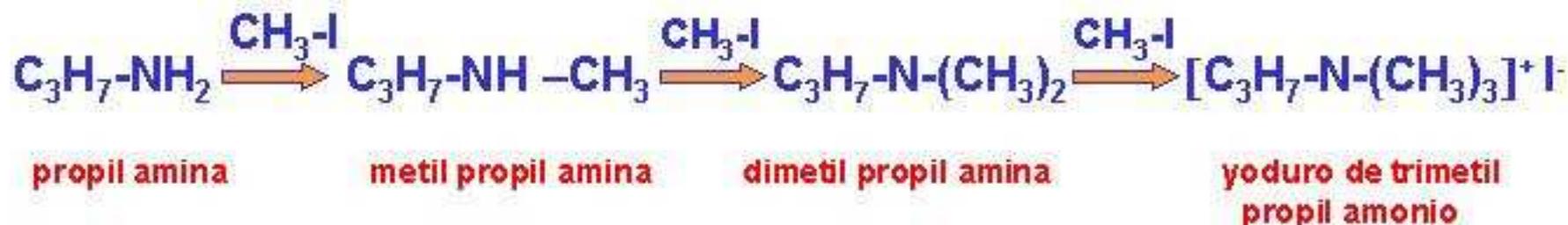
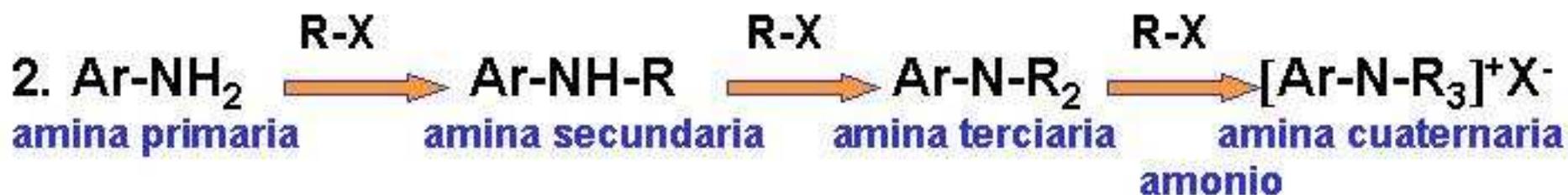
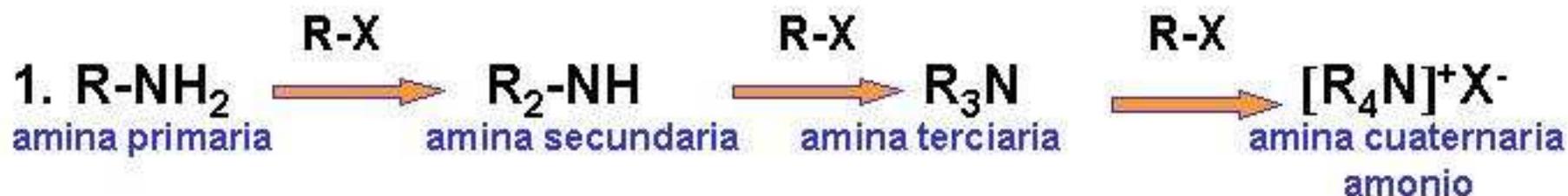


- B. Sustituyentes que dan electrones, dispersan la carga positiva en el ácido conjugado, estabilizando el ión relativo de la amina. Esto produce un **aumento de la basicidad**.**



# REACTIVIDAD DE AMINAS

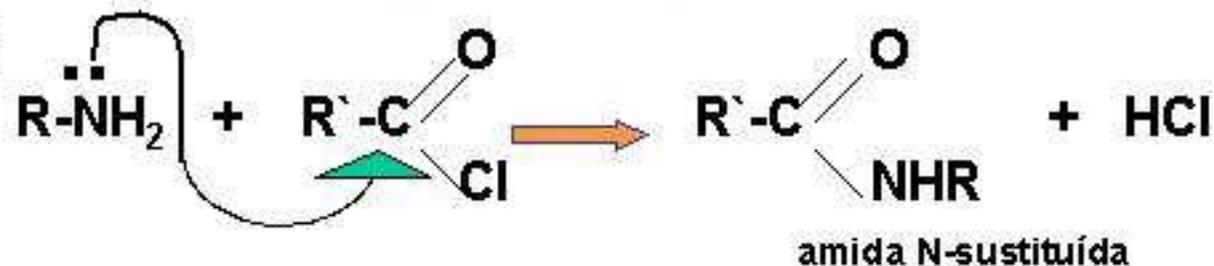
## AMINAS COMO NUCLEÓFILOS EN REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA ALIFÁTICA: ALQUILACIÓN



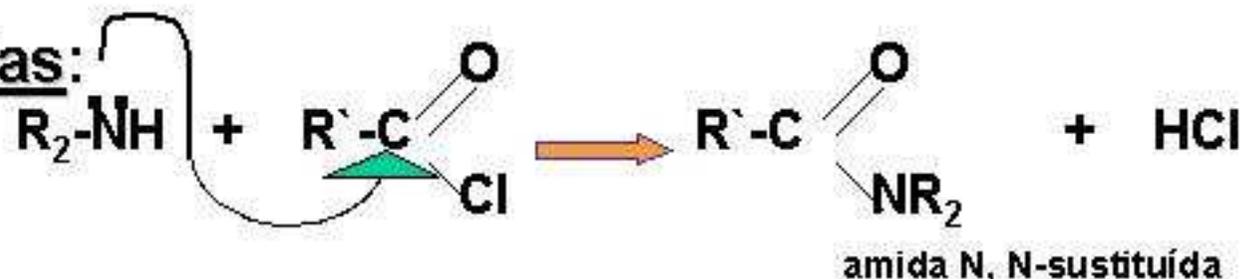
# REACTIVIDAD DE AMINAS

## AMINAS COMO NUCLEÓFILOS EN REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA : ACILACIÓN

Aminas Primarias:



Aminas Secundarias:



Aminas Terciarias:

