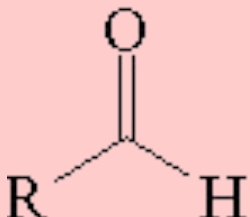
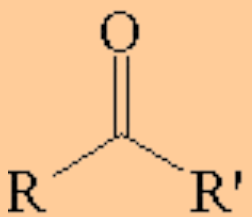
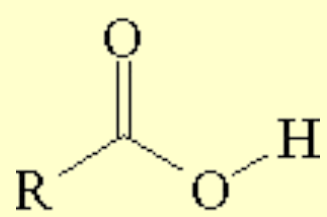
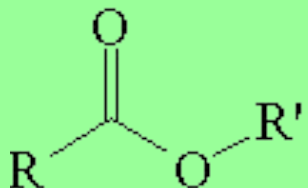
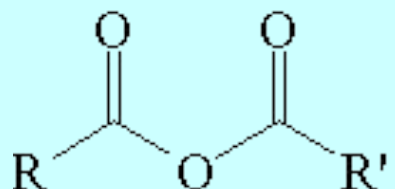
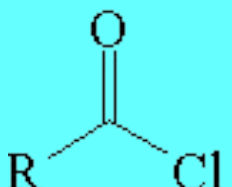
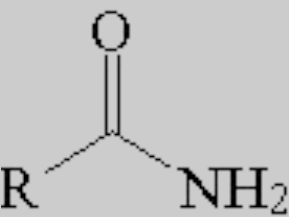


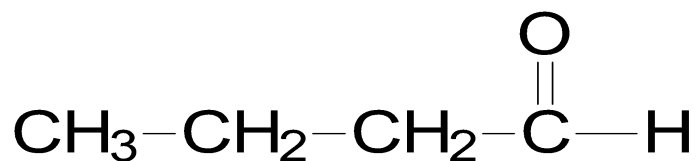
UNIDAD 5

COMPUESTOS CARBONÍICOS.
ALDEHIDOS Y CETONAS

El grupo carbonilo C=O forma parte de numerosas funciones orgánicas:

 <p>Aldehídos</p>	 <p>Cetonas</p>	 <p>Ácidos carboxílicos</p>	 <p>Ésteres</p>
 <p>Anhídridos</p>	 <p>Haluros de ácido</p>	 <p>Amidas</p>	Los grupo R modifican las propiedades del C=O

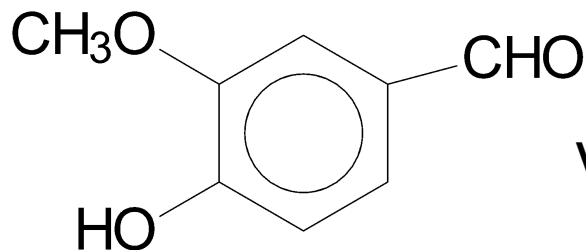
Cetonas y Aldehídos que se utilizan en el hogar



BUTIRALDEHÍDO

Olor: mantequilla

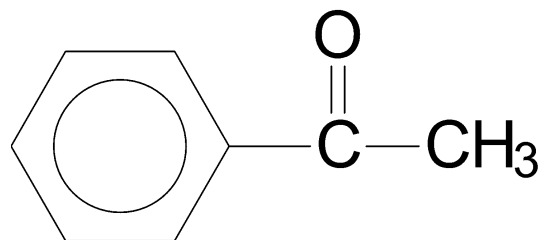
Usos: margarina, alimentos



VAINILLINA

Olor: vainilla

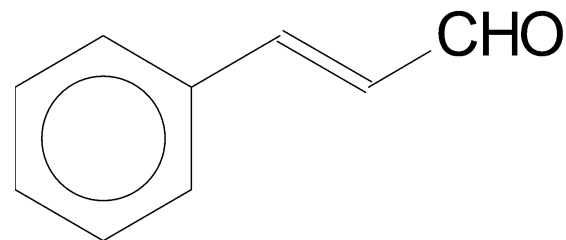
Usos: perfumes, alimentos



ACETOFENONA

Olor: pistacho

Usos: helados

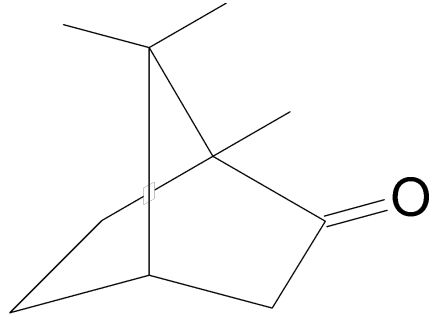


***trans*-CINAMALDEHÍDO**

Olor: canela

Usos: dulces, alimentos, medicamentos

Cetonas y Aldehídos que se utilizan en el hogar

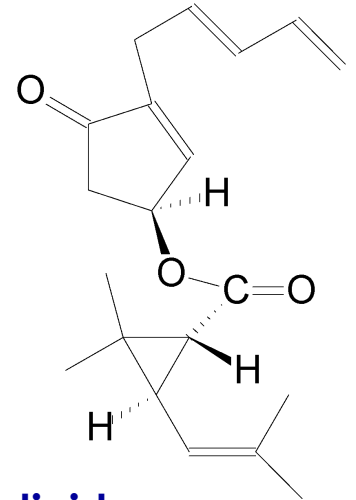


ALCANFOR

Olor: alcanforado

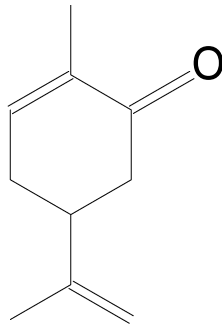
Usos: linimentos, inhalante

PIRETRINA



Olor: floral

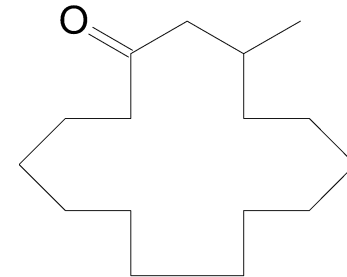
Usos: en jardinería insecticida



CARVONA

Olor: enantiómero (-) menta verde
enantiómero (+) semilla de alcaravea

Usos: dulces, pasta de dientes, etc.



MUSCONA

Olor: aroma almizclado

Usos: perfumes

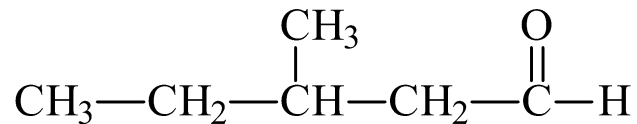
Nomenclatura

IUPAC

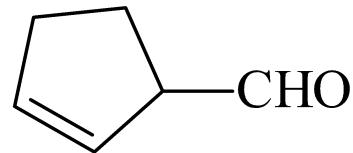
Aldehídos:

- Se sustituye la terminación *-o* del alcano por *-al*
- El carbono del grupo aldehído lleva el número 1
- Si *-CHO* está enlazado a un anillo, se utiliza el sufijo *-carbaldehído*

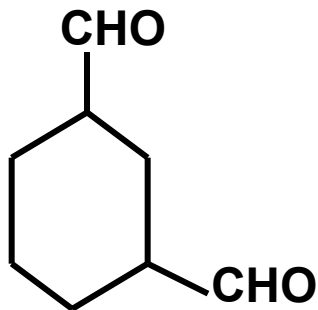
Ejemplos



3-metilpentanal



2-ciclopentenocarbaldehído

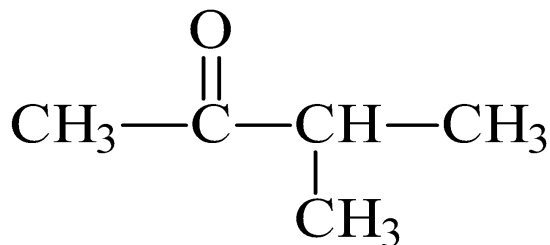


1,3-ciclohexanodicarbaldehído

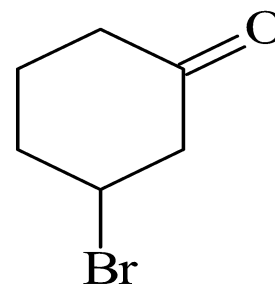
Cetonas:

- Se sustituye la terminación *-o* del alcano por *-ona*. Se indica la posición del grupo carbonilo mediante un número
- En cetonas de cadena abierta, se numera la cadena comenzando por el extremo más próximo al grupo carbonilo
- En las cetonas cíclicas, al átomo de carbono carbonílico se le asigna el número 1

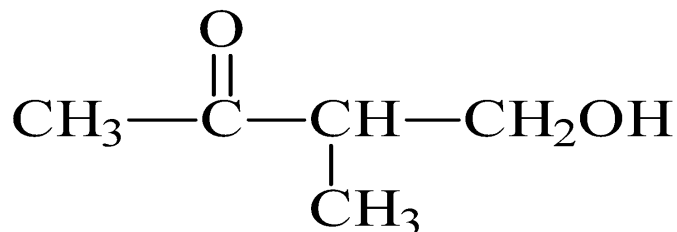
Ejemplos



3-metil-2-butanona



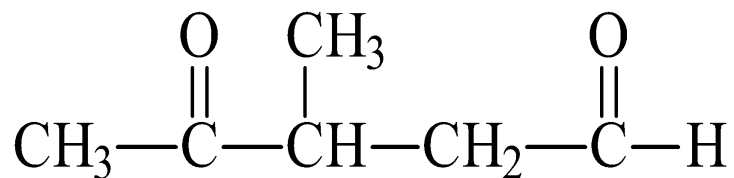
3-bromociclohexanona



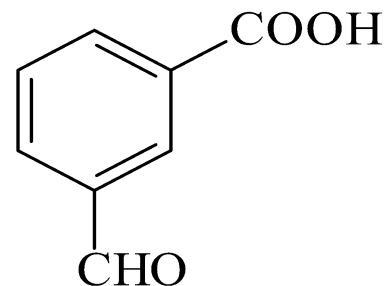
4-hidroxi-3-metil-2-butanona

Nombre como sustituyente

- En moléculas con otro grupo funcional más importante, C=O de una cetona se designa con el prefijo **oxo-** y -CHO se denomina **formilo**
- El aldehído tiene mayor prioridad que la cetona



3-metil-4-oxopentanal



ácido 3-formilbenzoico

Nombres comunes

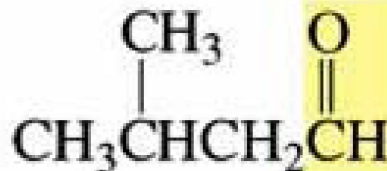
- Aldehídos:

- Derivan de los nombres comunes de los ácidos carboxílicos
 - 1 C: ácido fórmico, **formaldehído**
 - 2 C's: ácido acético, **acetaldehído**
 - 3 C's: ácido propiónico, **propionaldehído**
 - 4 C's: ácido butírico, **butiraldehído**

- Los sustituyentes se localizan con letras griegas, correspondiendo α al carbono aledaño al que tiene el grupo -CHO



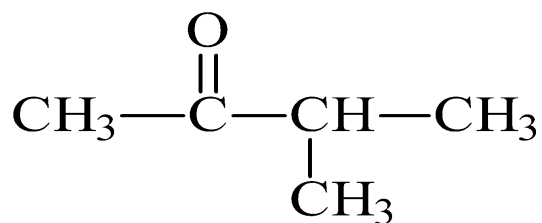
β -clorobutiraldehído



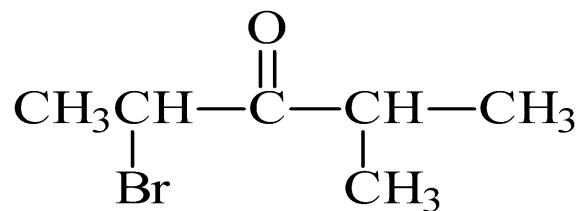
isovaleraldehído

• Cetonas:

- Se nombran los dos grupos alquilo o arilo que van unidos a $-C=O$ y añadiendo la palabra cetona
- Los sustituyentes se localizan con letras griegas

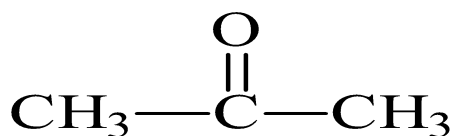


isopropil metil cetona

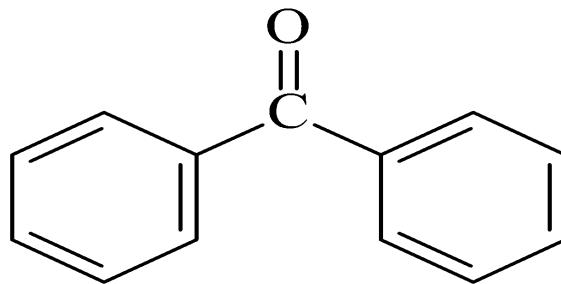


α -bromoetil isopropil cetona

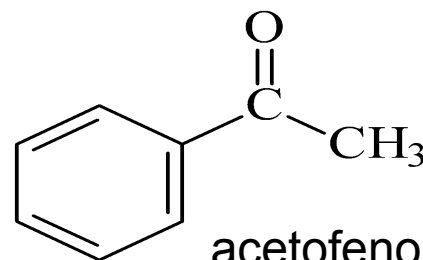
Nombres históricos comunes



acetona

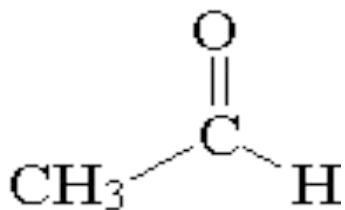


benzofenona

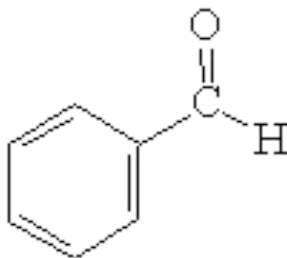


acetofenona

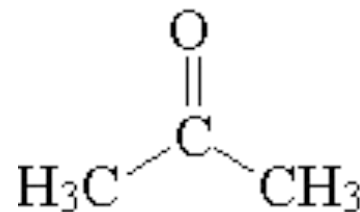
• **Resumiendo:**



Acetaldehído
Etanal



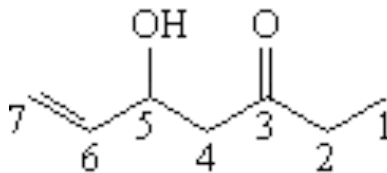
Benzaldehído
Benceno carbaldehído



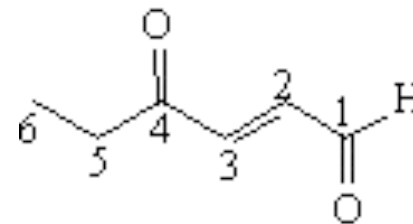
Acetona
Dimetil cetona
Propanona



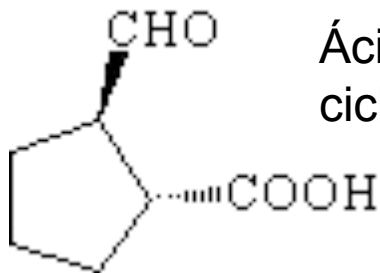
4-hidroxiciclohexano
carbaldehído



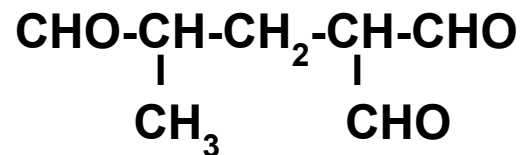
5-Hidroxi- 6-hepten-3-ona



4-Oxo-2- hexenal



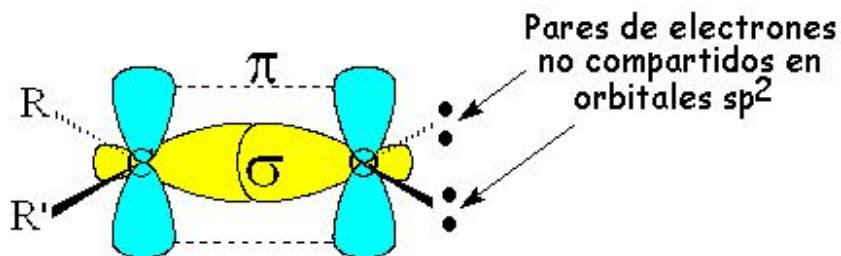
Ácido 2-formil
ciclopentanocarboxílico



2-formil-4-metilpentanodial

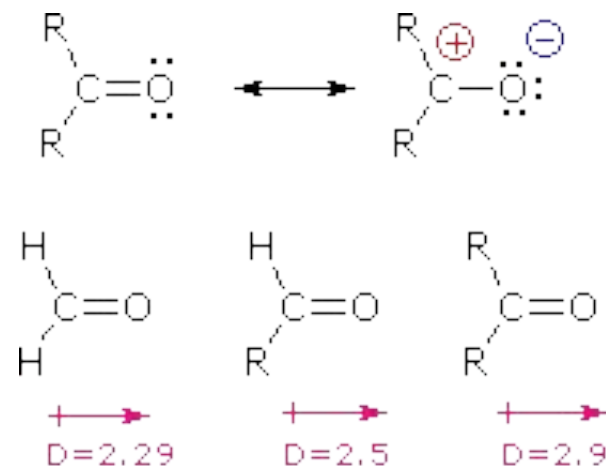
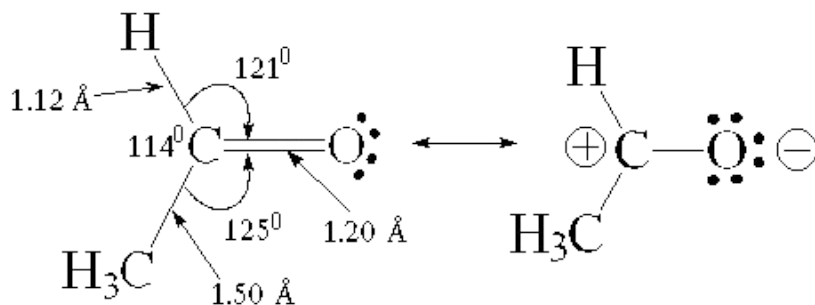
PROPIEDADES FÍSICAS Y DE ENLACE

La estructura electrónica del doble enlace C=O consta de un enlace σ y otro π .



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

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

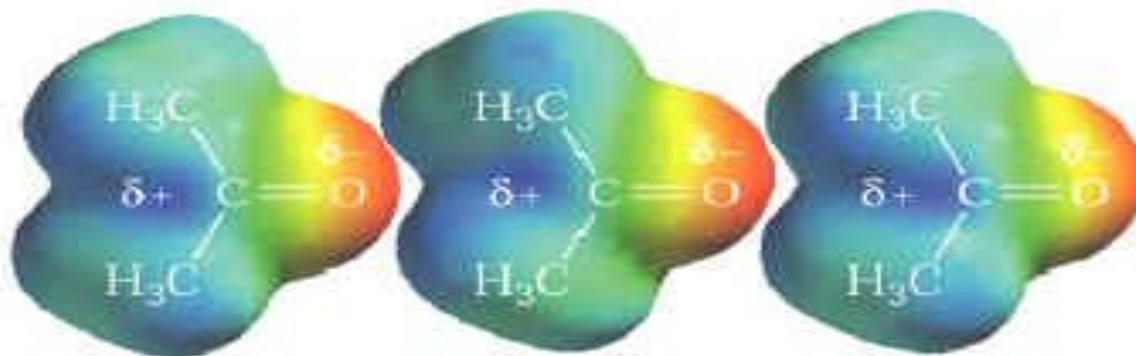


Los ángulos y distancias de enlace medidos experimentalmente son compatibles con una hibridación sp^2 de los átomos que forman el enlace C=O.

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

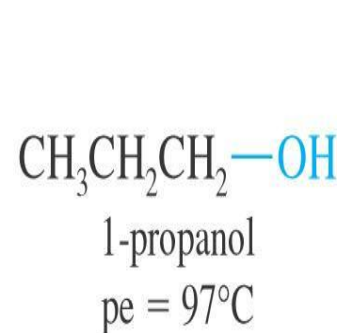
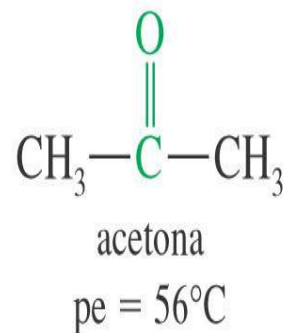
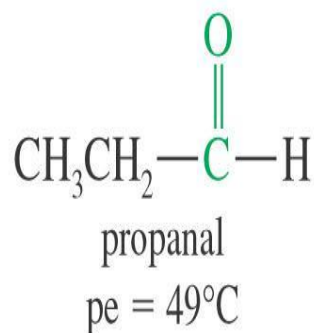
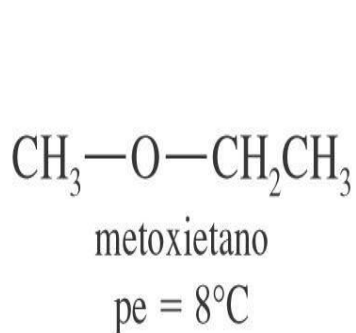
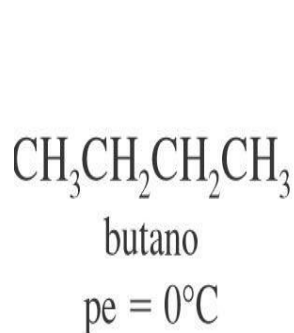
Propiedades físicas

Interacciones dipolo-dipolo



Puntos de ebullición:

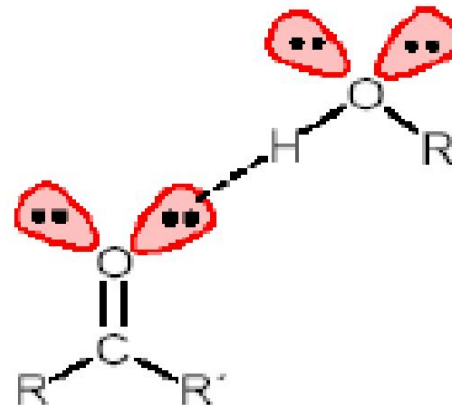
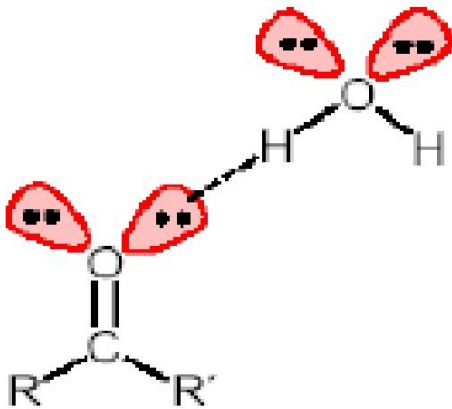
- P.e. más altos que los de hidrocarburos y éteres de masas molares comparables por ser aldehídos y cetonas más polares
- P.e. más bajos que alcoholes de masas molares comparables porque no forman enlace puente de hidrógeno intermolecular

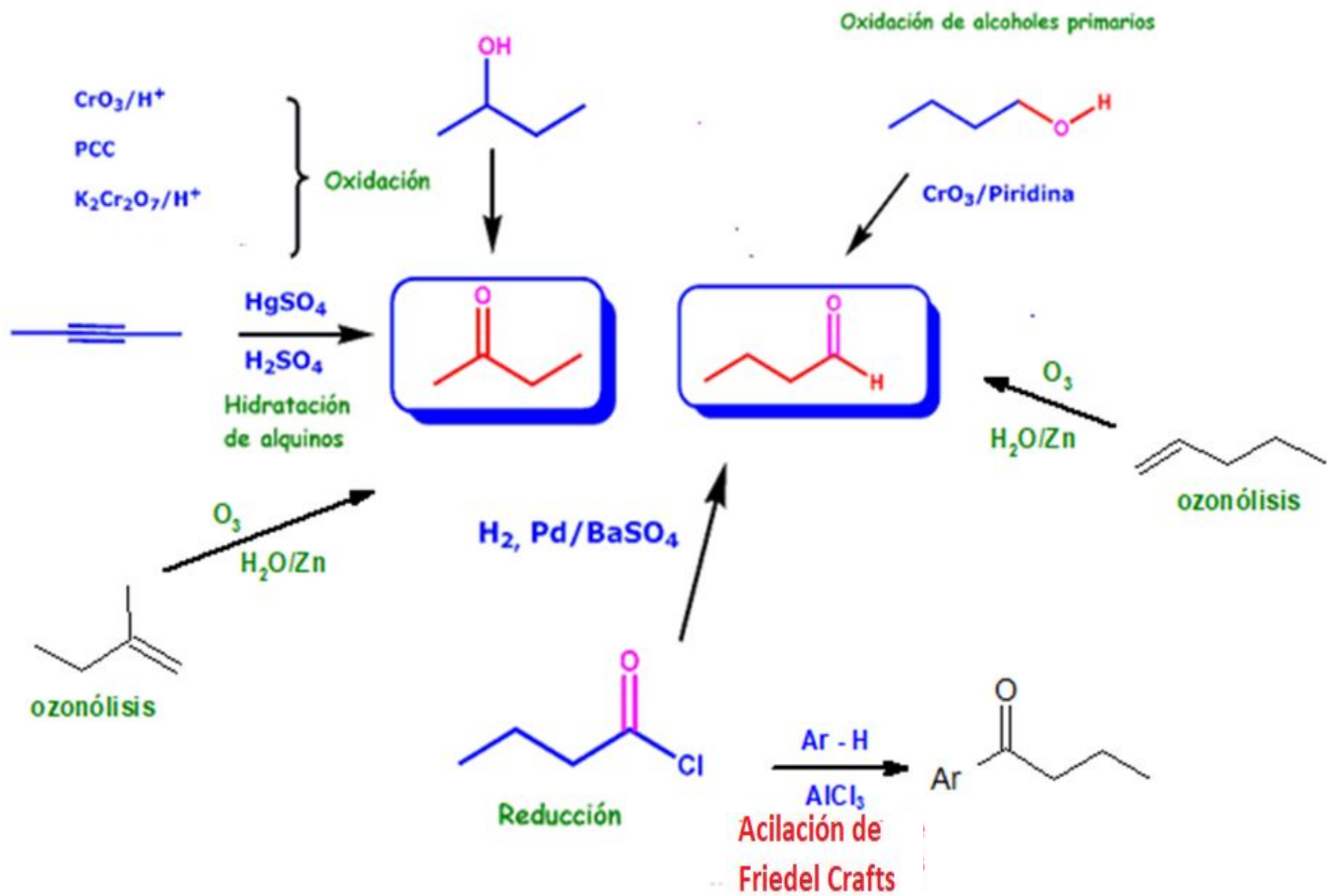


Solubilidad:

- Pueden actuar como aceptores de enlaces de hidrógeno con otros compuestos que posean enlaces O-H ó N-H
- Buenos solventes de alcoholes
- Acetaldehído y acetona miscibles en agua

Puentes de hidrógeno entre el grupo carbonilo y el agua o alcoholes





Preparación de aldehídos y cetonas

Métodos de Laboratorio

Oxidación de alcoholes

- alcohol 1° $\xrightarrow{[O]}$ aldehído
- alcohol 2° $\xrightarrow{[O]}$ cetona

Oxidantes:

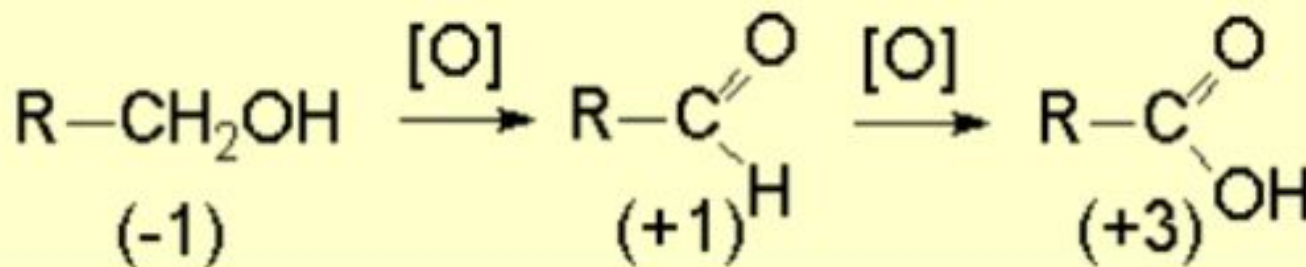
CrO₃ en ác. acético

CrO₃ en piridina

H₂CrO₄

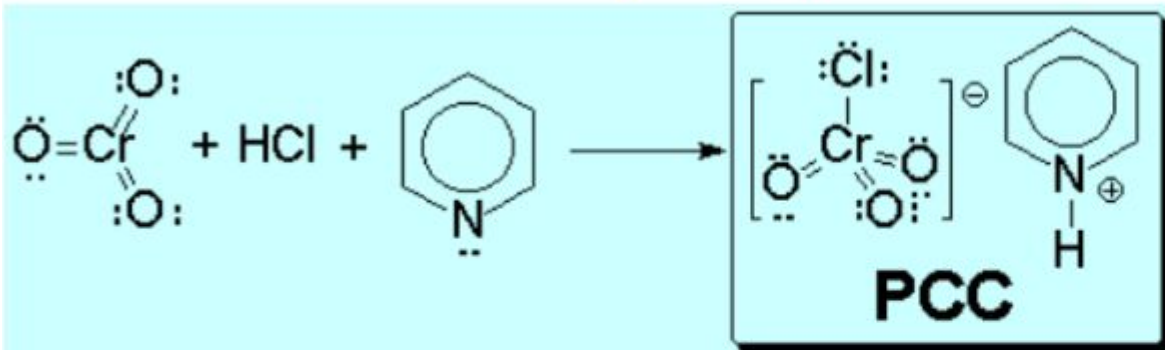
Na₂Cr₂O₇

PCC



Es muy difícil detener la oxidación del alcohol en la etapa de aldehído.

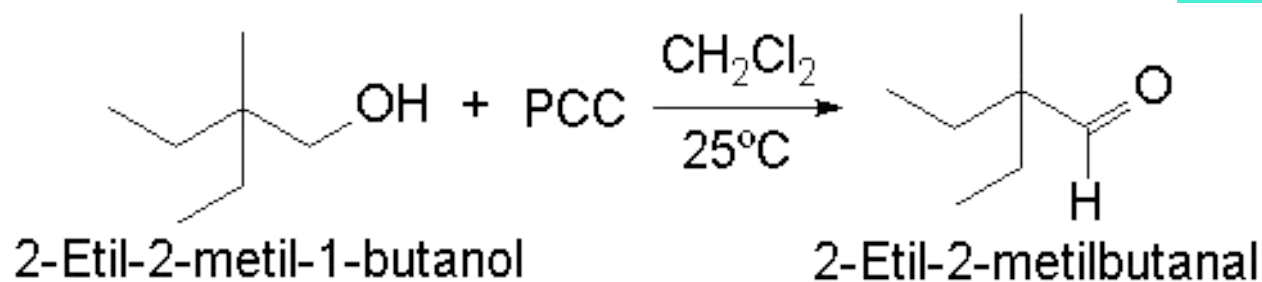
Para lograrlo, se deben utilizar reactivos con al menos una parte orgánica, haciéndolos solubles en solventes orgánicos y por lo tanto evitando la presencia de agua.



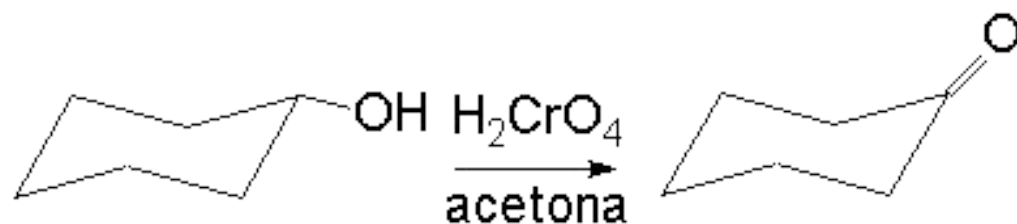
Clorocromato de piridinio PCC

El PCC es soluble en disolventes orgánicos.

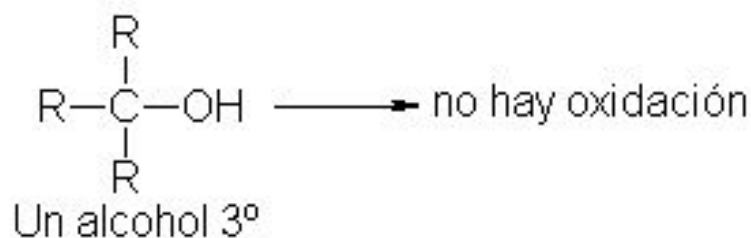
Su reacción con alcoholes primarios es selectiva y se detiene en el aldehído.



Primario
Con PCC

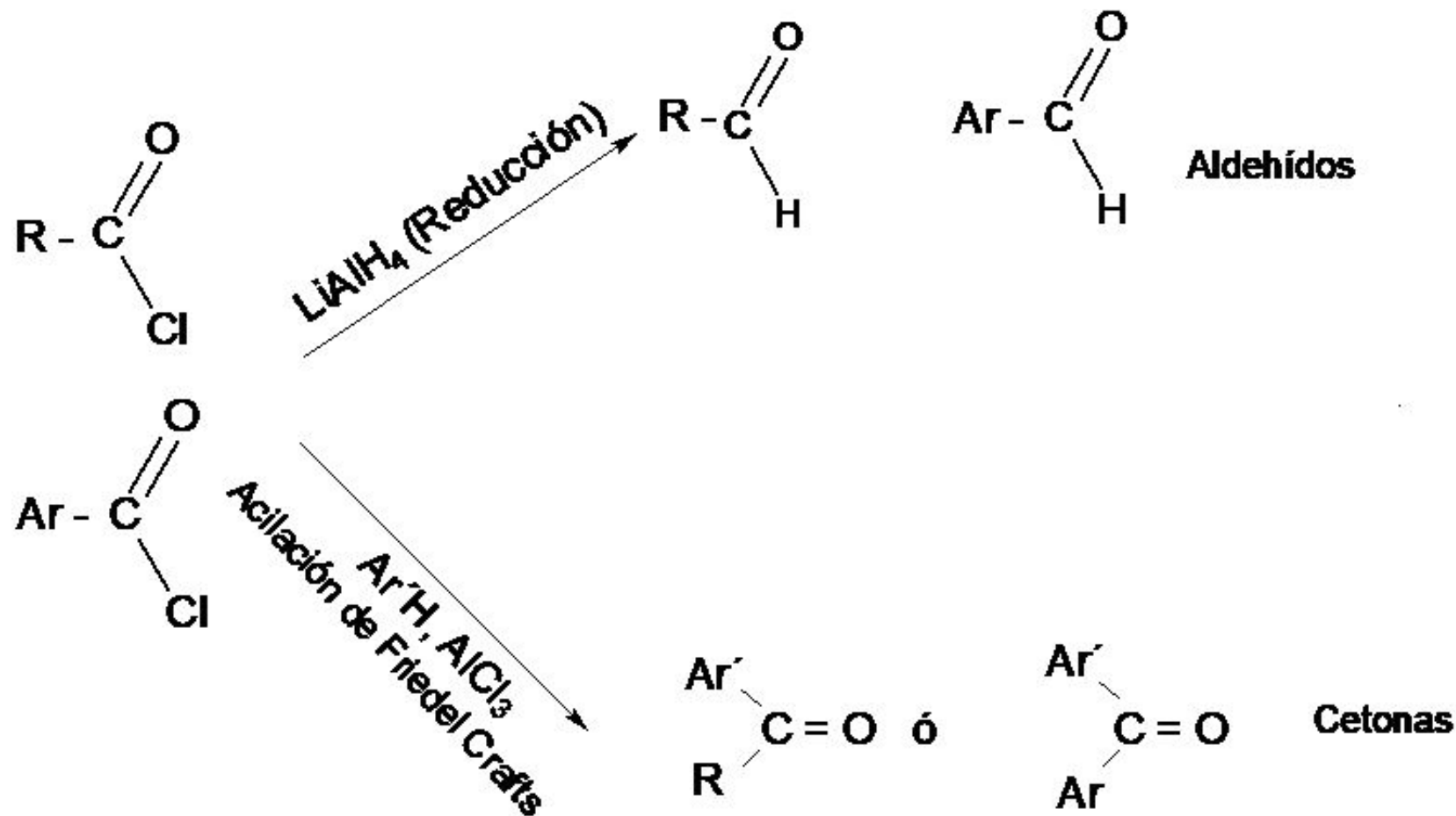


Secundario
Con ácido crómico

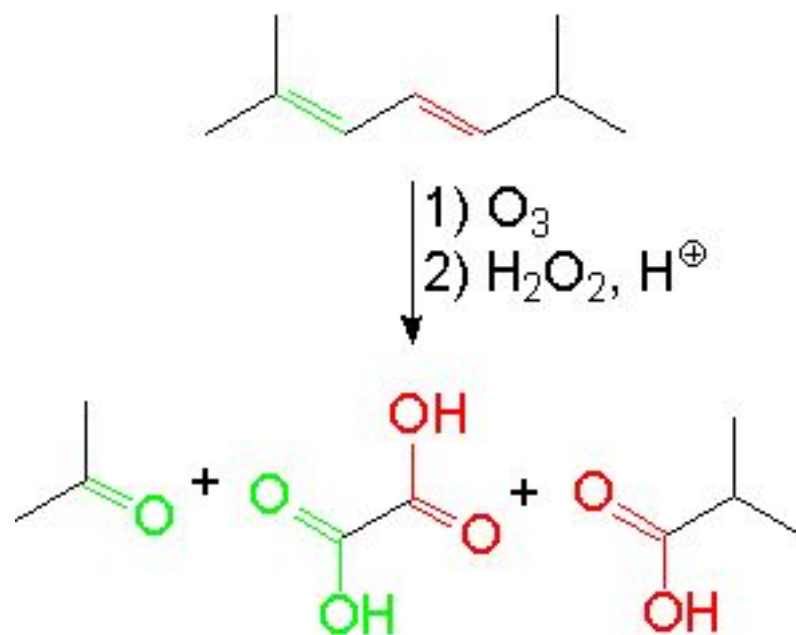
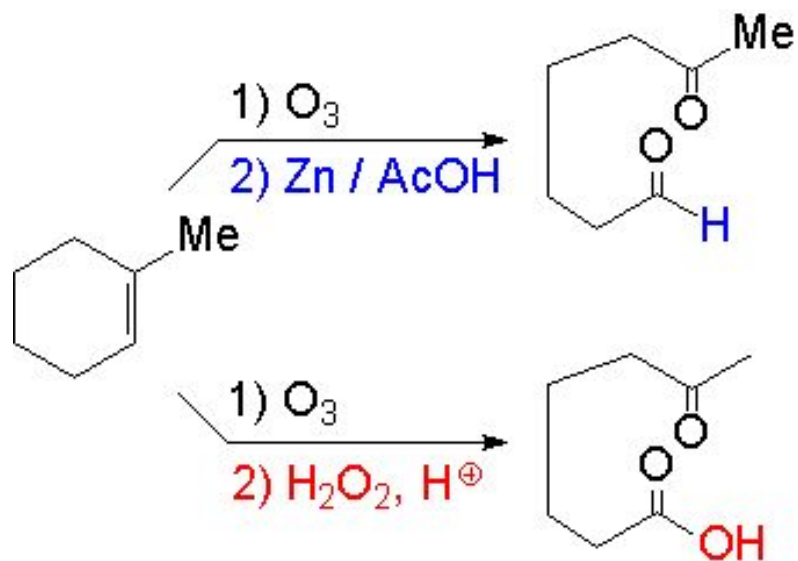
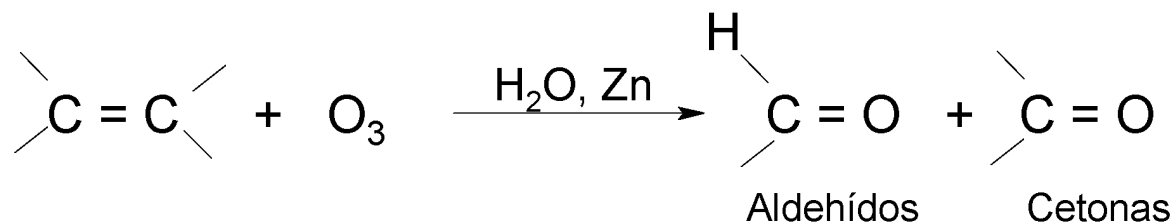


Alcohol Terciario
No da reacción

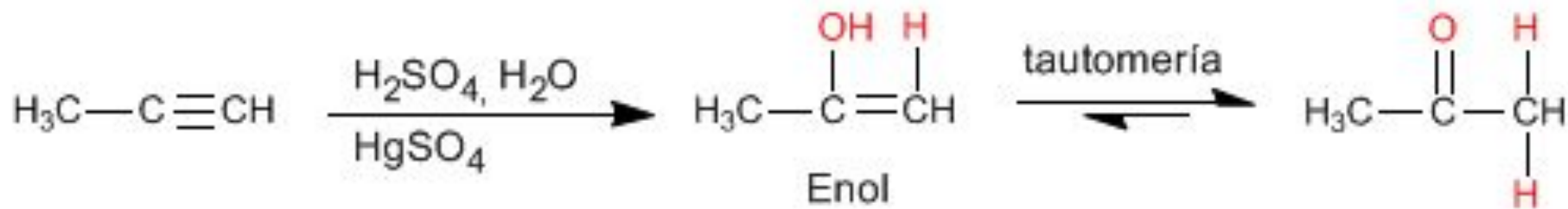
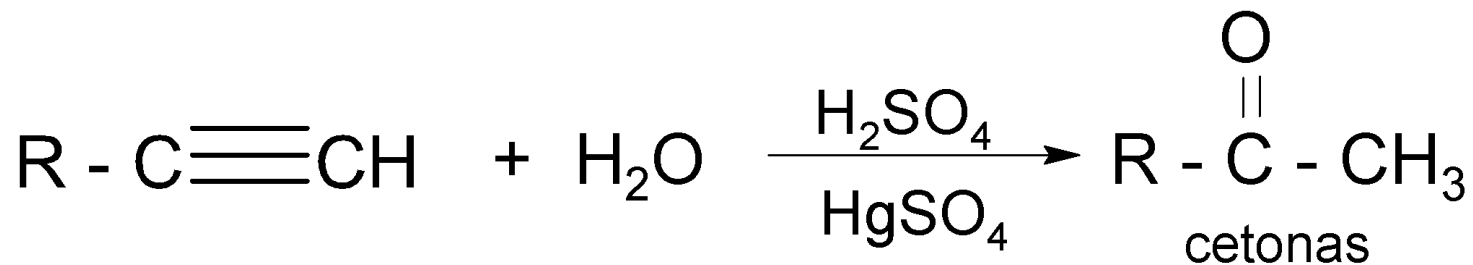
A partir de cloruros de ácido



Ozonólisis de alquenos



Hidratación de alquinos

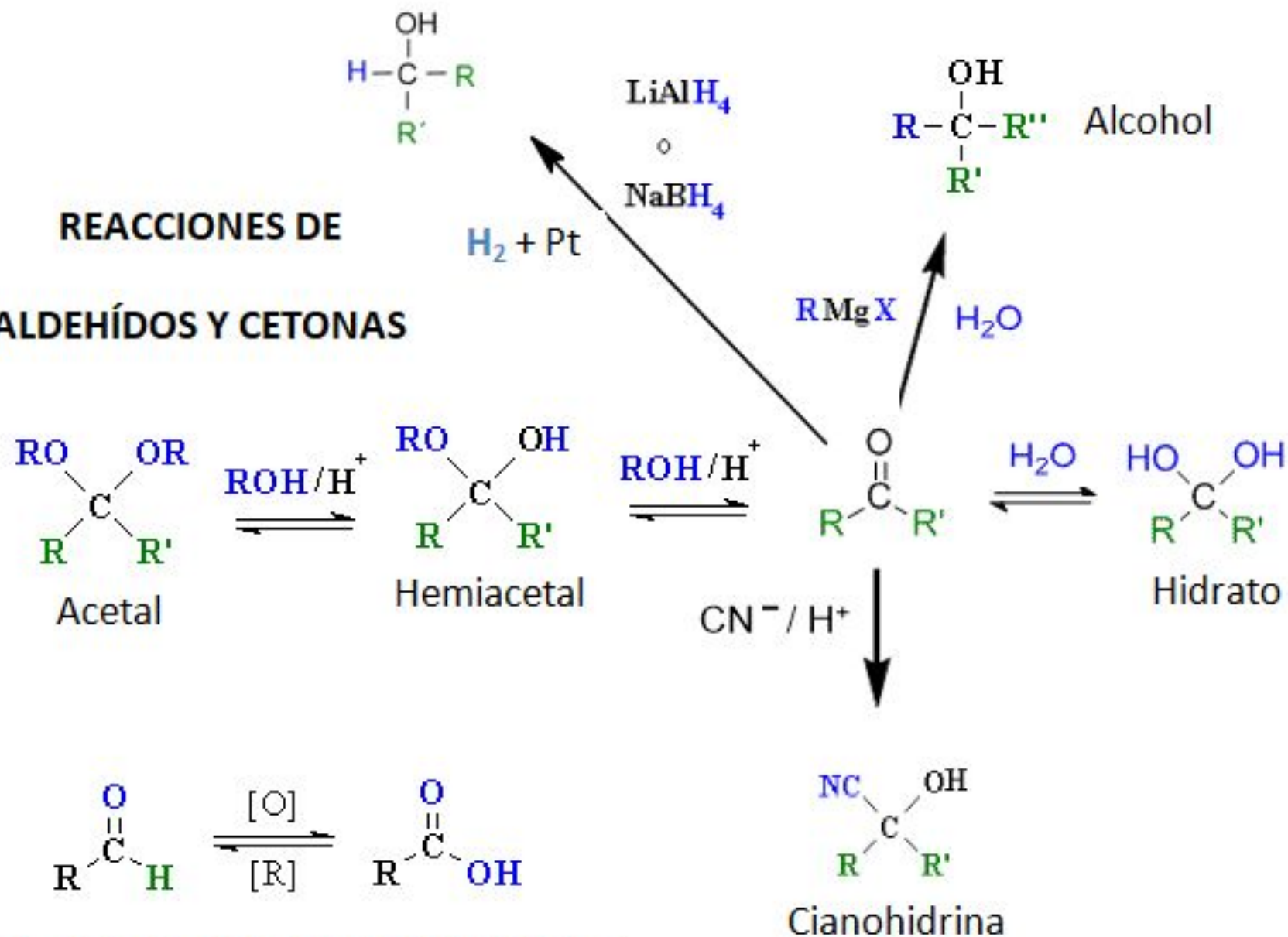


REACTIVIDAD DE ALDEHIDOS Y CETONAS

Analizando la estructura del grupo funcional



REACCIONES DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

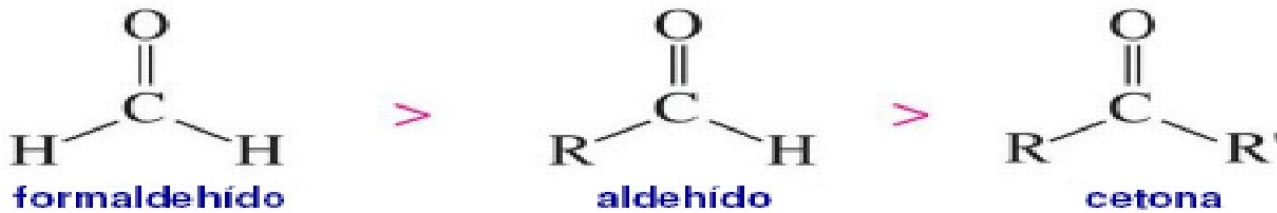


[O] = KMnO₄, K₂Cr₂O₇, Ag(NH₃)₂⁺, Cu²⁺

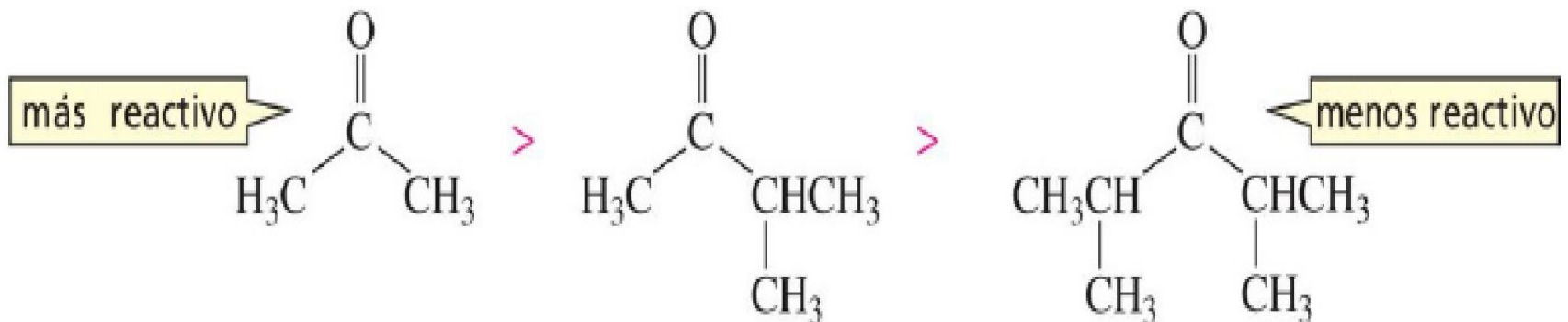
Cuando los aldehídos y cetonas actúan como electrófilos: adición nucleofílica sobre C sp²



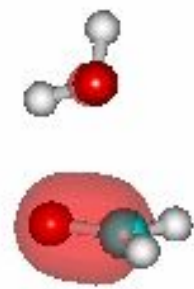
reactividad relativa



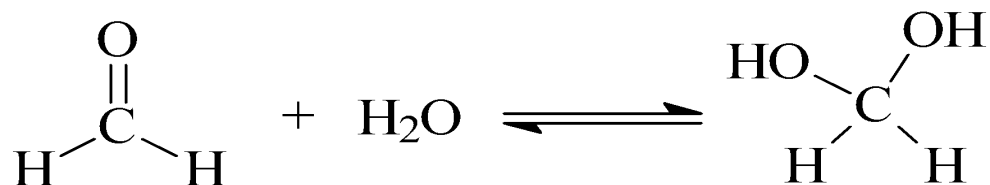
Reactividad y efectos estéricos



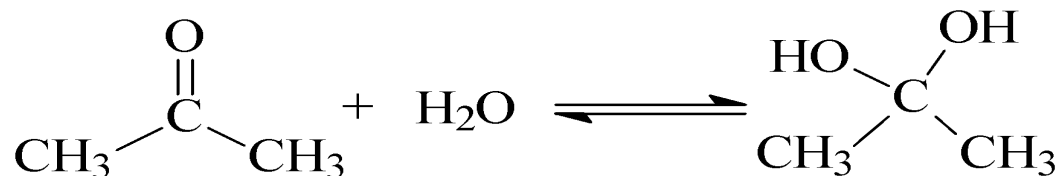
FORMACIÓN DE ENLACE C-O



1) Adición de agua: formación de hidratos

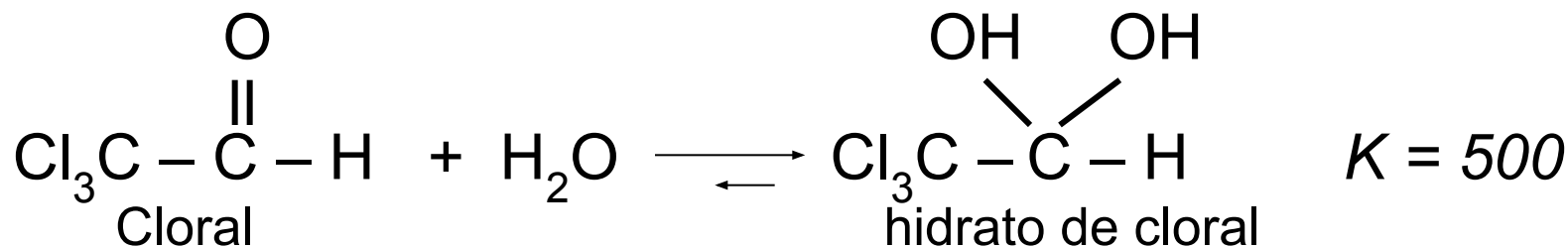


$K = 40$



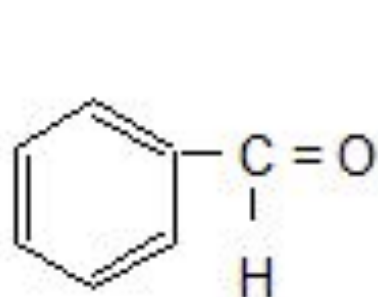
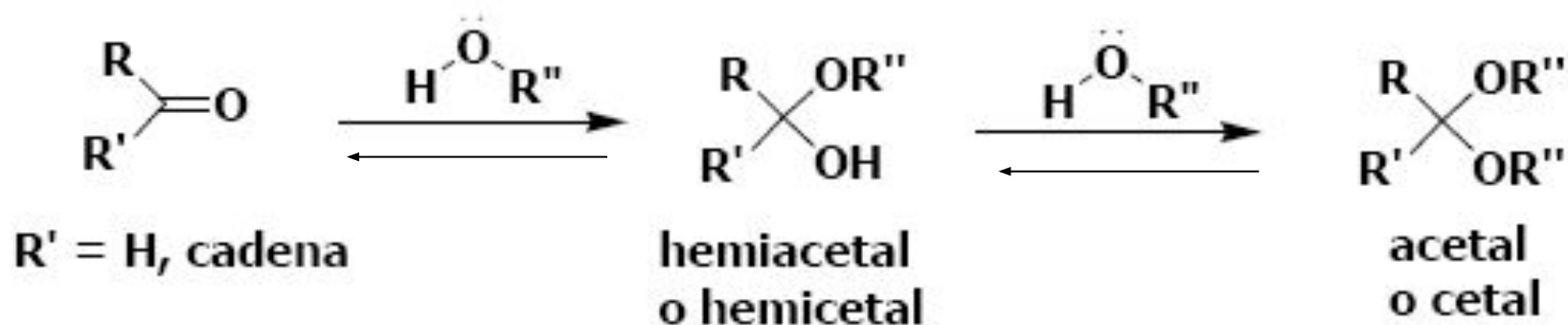
$K = 0.002$

- Los aldehídos tienen más probabilidad que las cetonas de formar hidratos estables

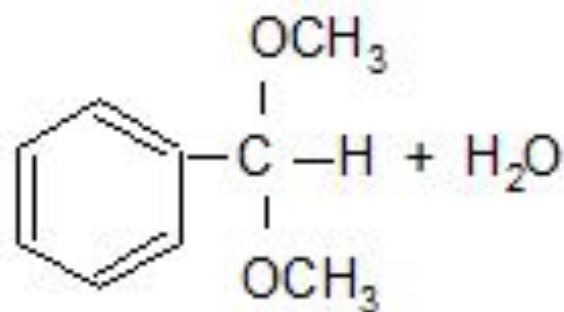
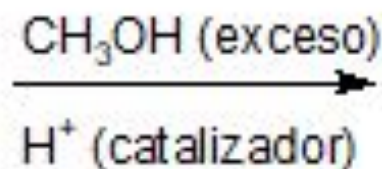


- El cloral (tricloroacetaldehído) tiene un grupo triclorometilo sustractor de electrones que favorece la formación del hidrato

2) Adición de alcoholes: hemiacetales y acetales

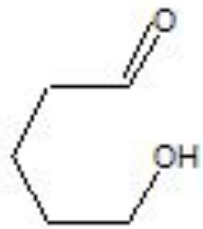


Benzaldehído

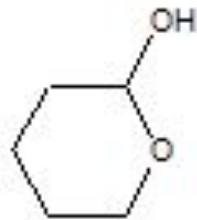
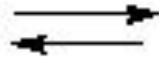


Dimetilacetal del benzaldehído

Hemiacetales cíclicos



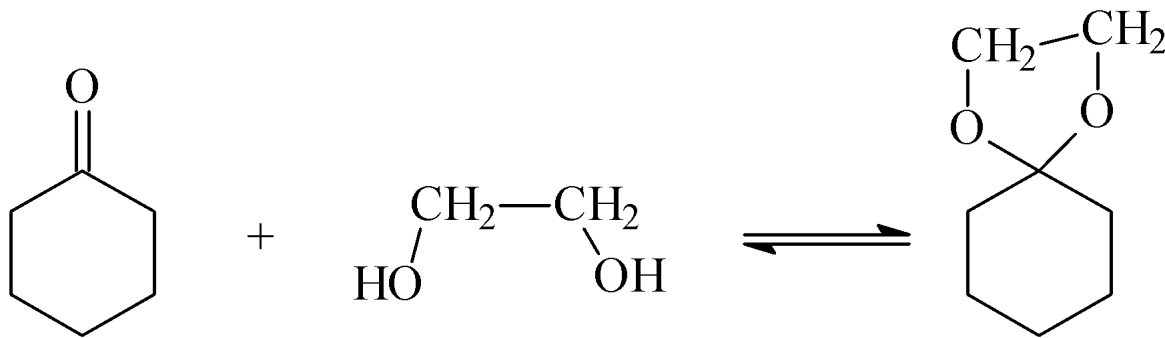
5-hidroxipentanal



hemiacetal cíclico
hemiacetal del 5-hidroxipentanal
(2-hidroxitetrahidropirano)

Acetales cíclicos

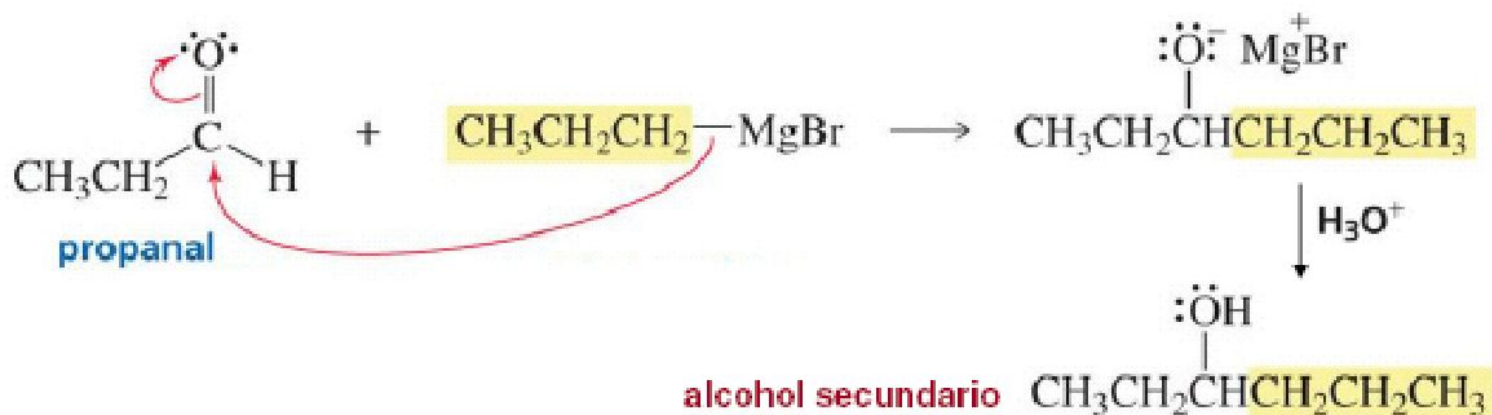
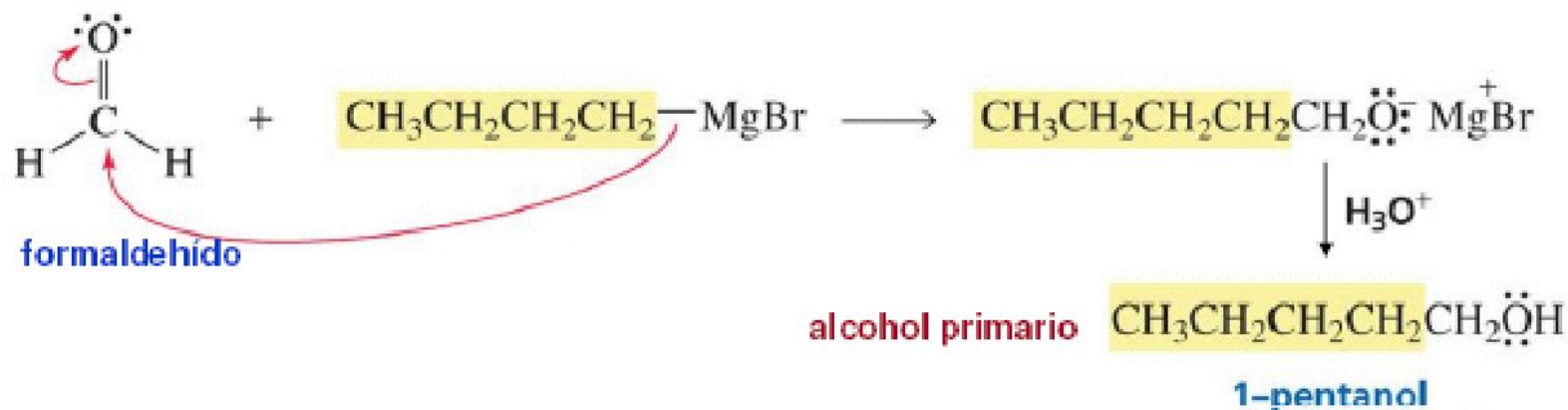
- La adición de un diol da lugar a una acetal cíclico

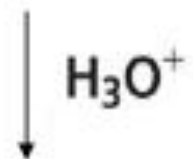
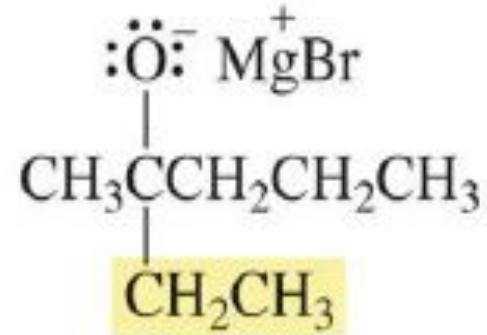


- Los azúcares y otros carbohidratos se suelen encontrar en la naturaleza como acetales cíclicos y hemiacetales

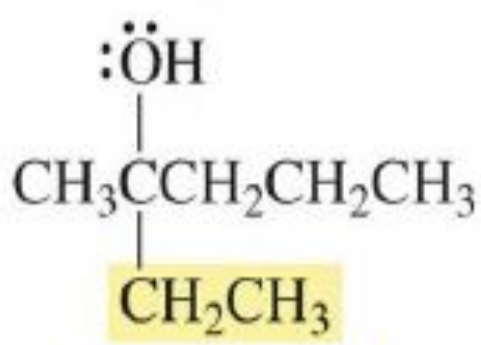
FORMACIÓN DE ENLACE C-C

3) Adición de reactivos organometálicos



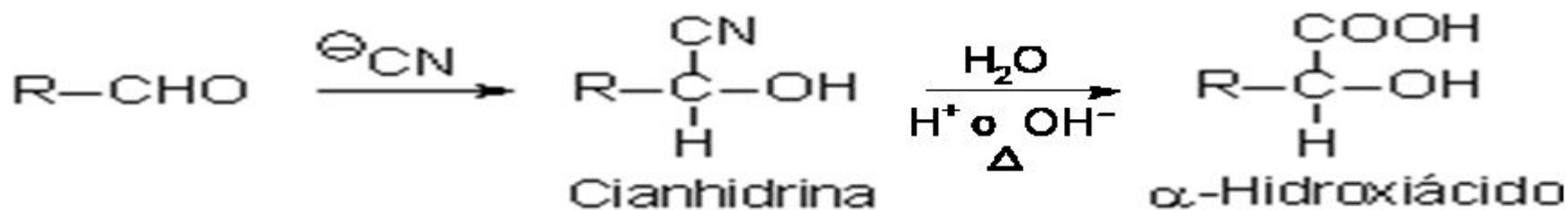
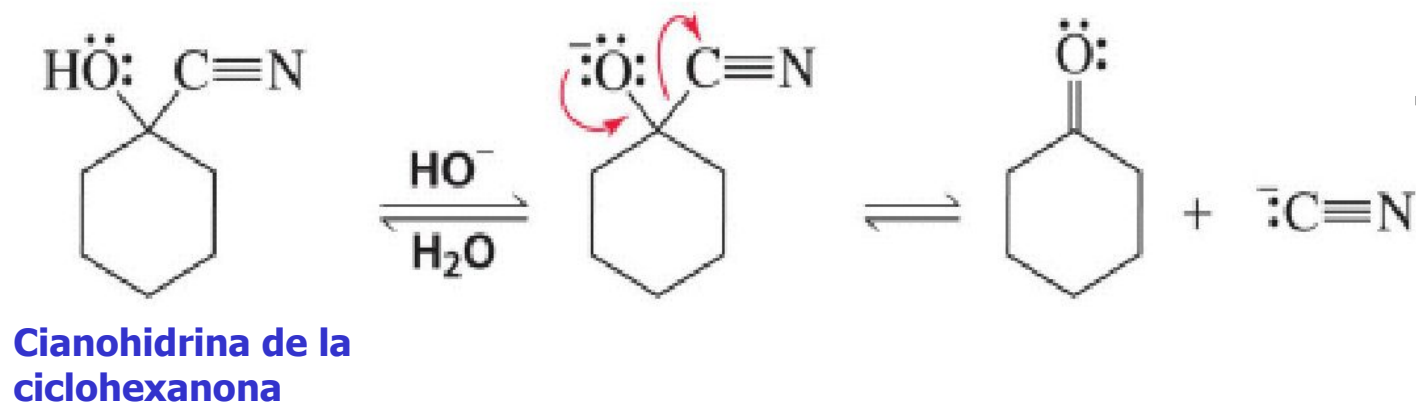
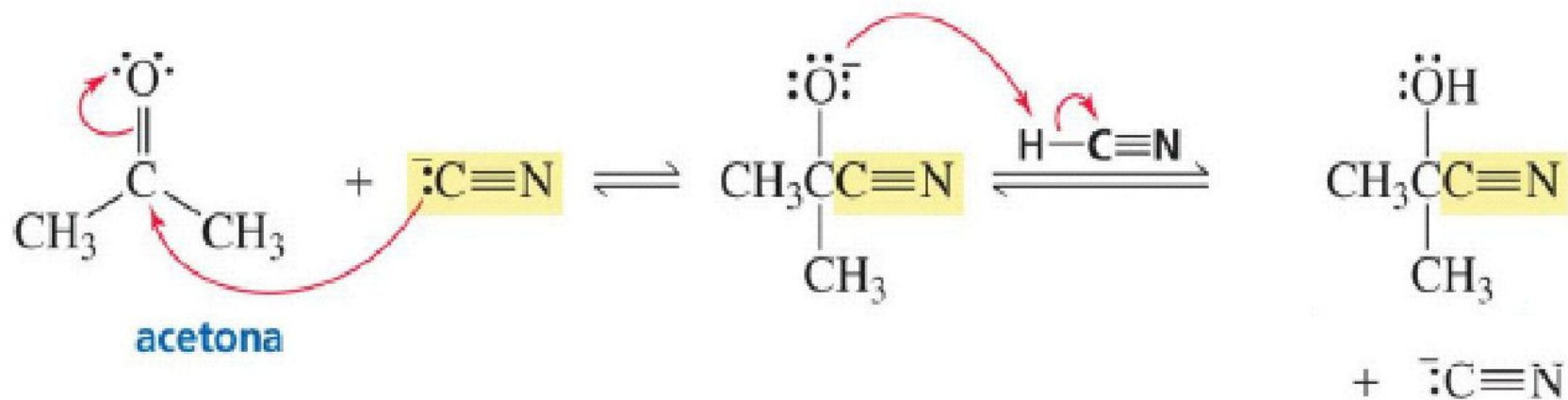


alcohol terciario



3-metil-3-hexanol

5) Adición de ácido cianhídrico: Cianohidrinas

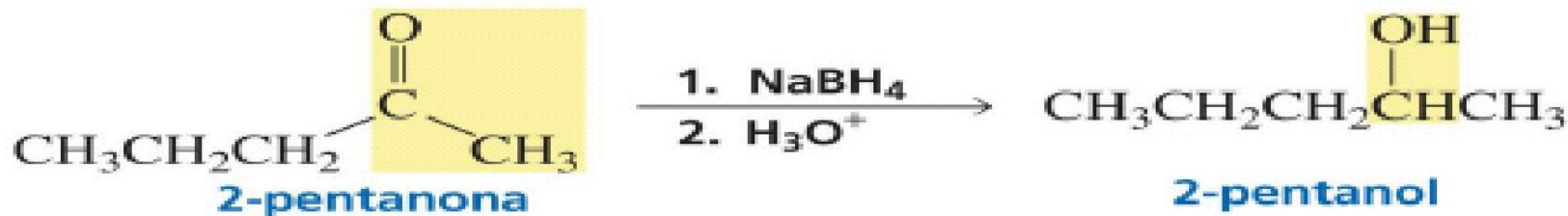
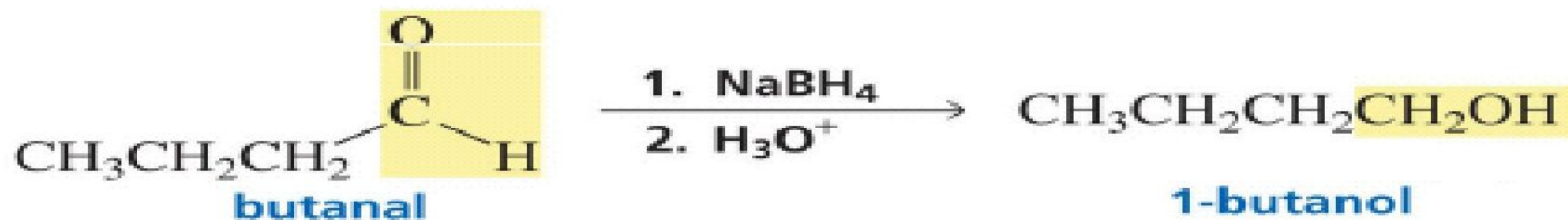
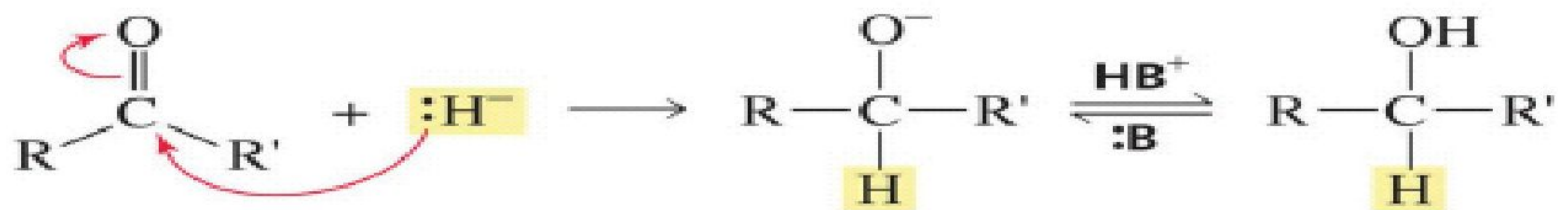


REDUCCIÓN

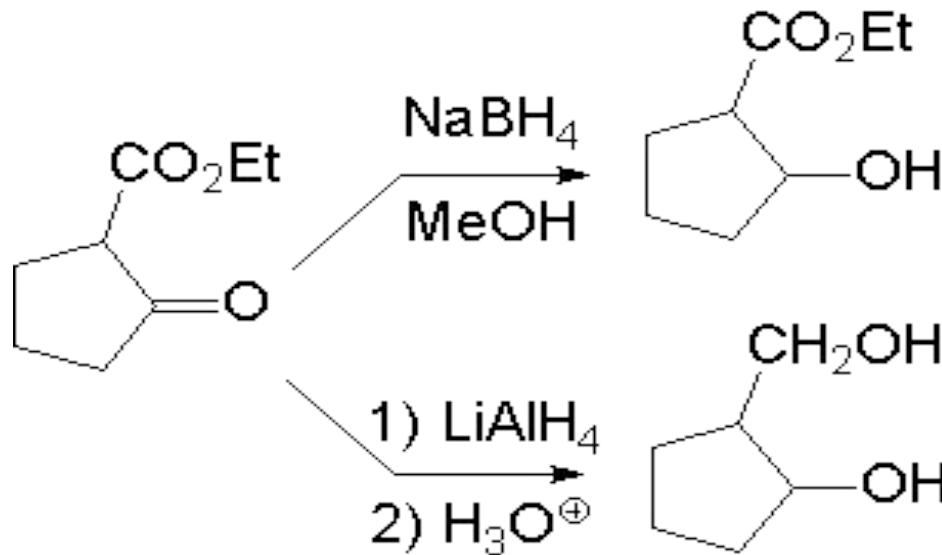
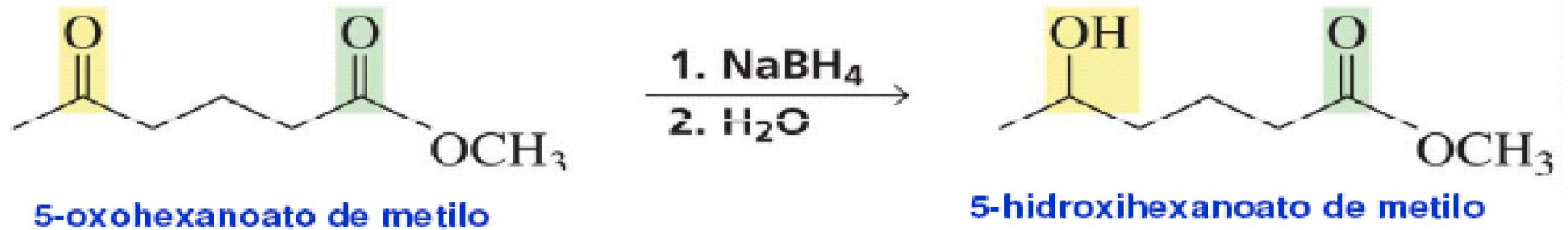
A alcoholes

Agentes reductores: - Hidrógeno, catalizador (Ni, Pt o Pd)

-Hidruros metálicos: LiAlH_4 , NaBH_4



Selectividad en la reducción



El borohidruro de Na es más selectivo, reduciendo sólo al grupo carbonilo de cetona o aldehído

El hidruro de Li y Al es más reactivo y menos selectivo

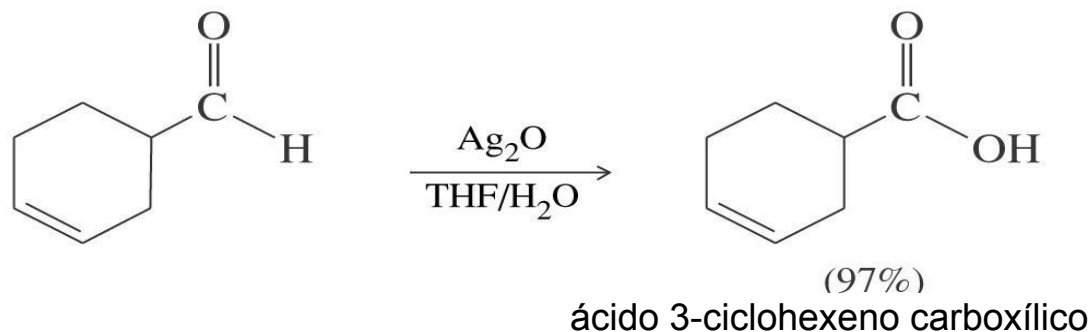
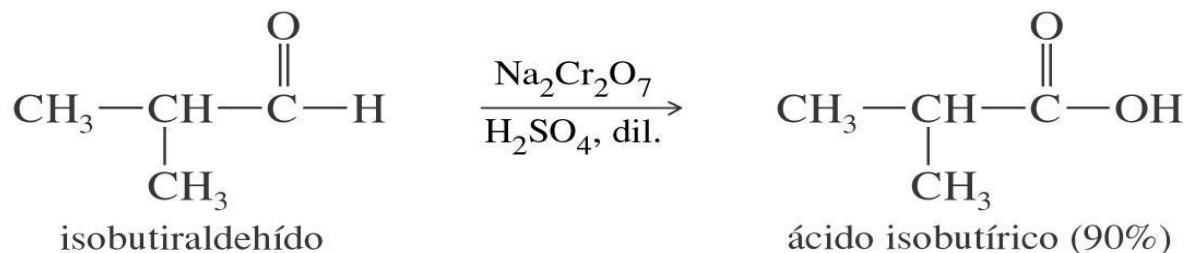
OXIDACIÓN

De aldehídos

- ✓ Se oxidan fácilmente a ácidos carboxílicos utilizando oxidantes comunes como el ácido crómico, trióxido de cromo, permanganato y peroxiácidos
- ✓ Como los aldehídos se oxidan tan fácilmente, agentes oxidantes tan débiles como el Ag_2O los pueden oxidar selectivamente en presencia de otros grupos funcionales



Ejemplos



IDENTIFICACIÓN ANALÍTICA DE ALDEHÍDOS POR OXIDACIÓN

TOLLENS: $\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$

(espejo de plata)

↓ Ag

FEHLING: $\text{Cu}^{++}/\text{ácido tartárico}$

↓ Cu_2O

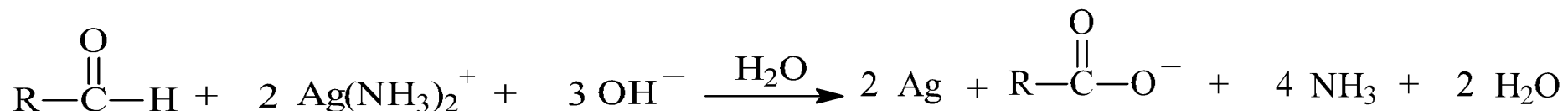
BENEDICT: $\text{Cu}^{++}/\text{ácido cítrico}$

↓ Cu_2O

Los aldehídos, con su facilidad para la oxidación, reducen al catión plata hasta $\text{Ag}(0)$ y al $\text{Cu}(\text{II})$ a $\text{Cu}(\text{I})$ produciendo precipitados de plata metálica (espejo) o de óxido cuproso (pardo rojizo). En estos procesos los aldehídos pasan a ácidos carboxílicos. Las cetonas no dan esta reacción.

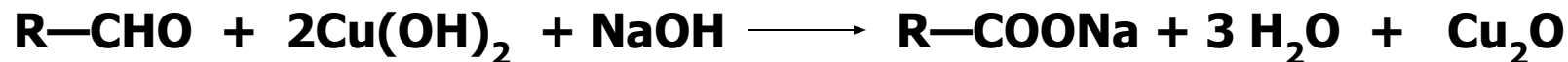
Ensayo de Tollens

- ✓ Reactivo de Tollens: solución amoniacal de AgNO_3
- ✓ Los aldehídos forman un espejo de plata



Ensayo de Fehling

- ✓ Reactivo de Fehling: solución alcalina de ión cúprico complejoado con ión tartrato



Aldehído

**Fehling
Solución azul**

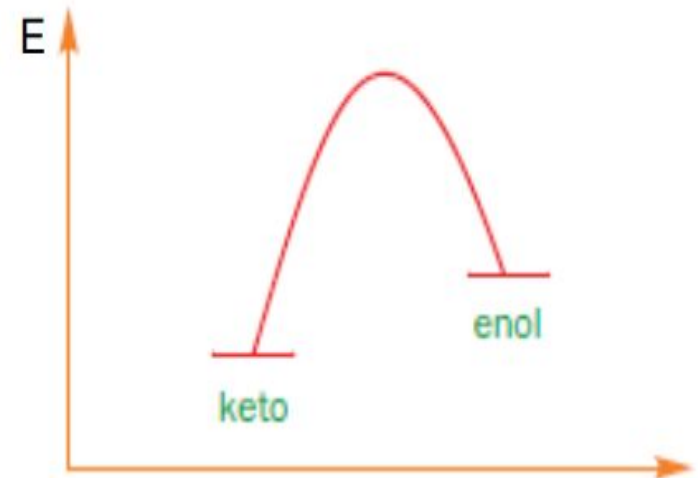
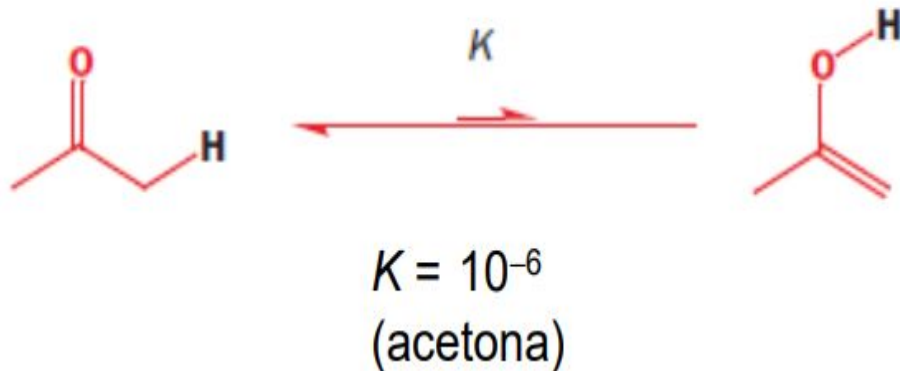
**sal amoniacal del
ácido carboxílico**

ppdo. rojizo

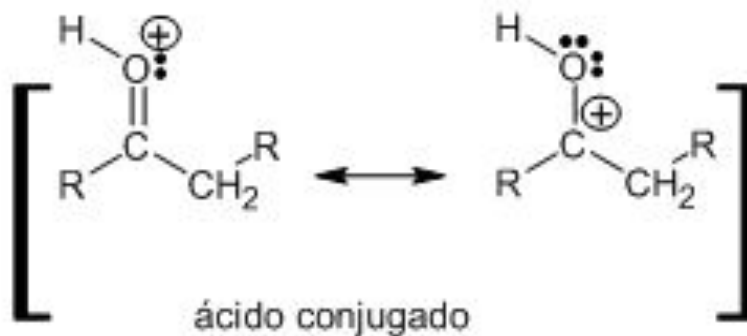
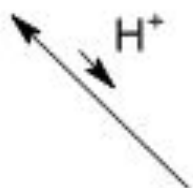
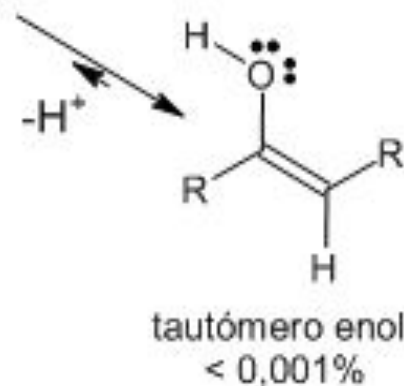
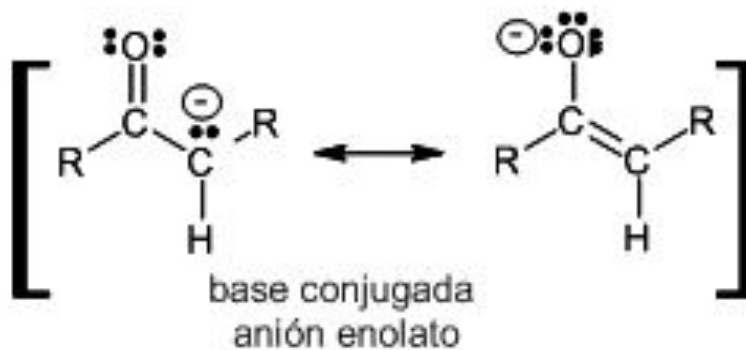
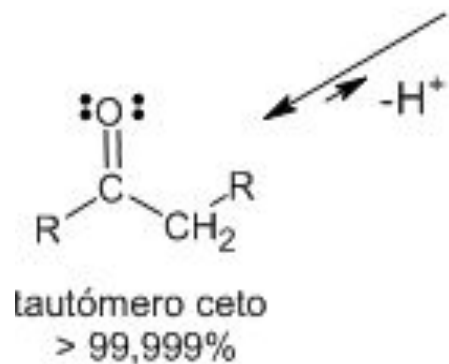
Tautomería ceto-enólica

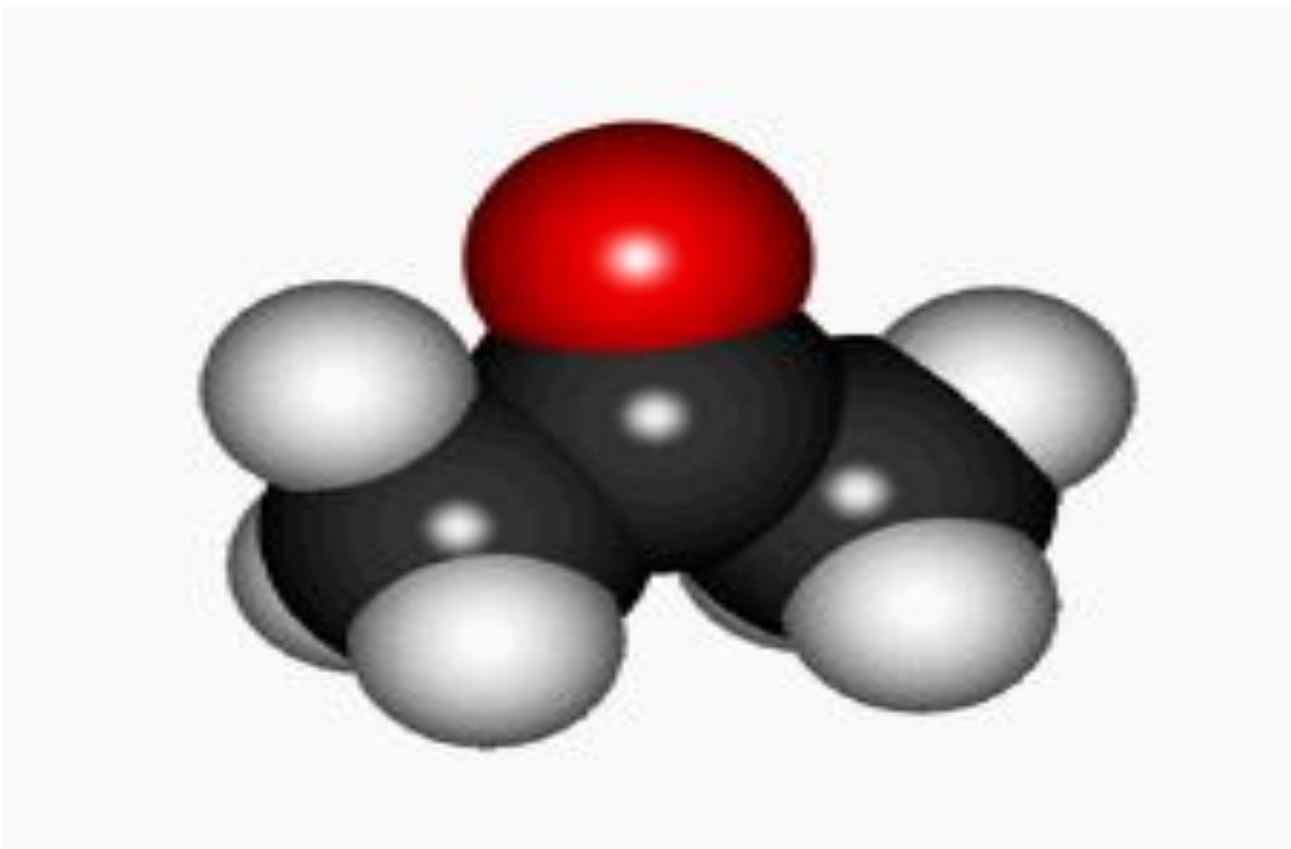
Los aldehídos y cetonas que tengan hidrógenos α presentan tautomería ceto-enólica. Es un equilibrio entre dos compuestos diferentes por intercambio de la posición de un H y un doble enlace.

El equilibrio está desplazado normalmente hacia la forma ceto, y es posible gracias a la acidez del H en α del carbonilo. Ambas formas son isómeros estructurales interconvertibles = TAUTÓMEROS.



Enolización





El equilibrio está generalmente muy desplazado hacia la forma ceto en aldehídos y cetonas "normales"

- ✓ El pKa para la eliminación de un protón de un aldehído o de una cetona es del orden de 20. Esto indica una acidez menor que la del agua (pKa= 15,7) o la de los alcoholes (pKa= 16 a 19)

Tautomería ceto-enólica

