

2ª Parte: Estructura y reactividad de los compuestos orgánicos.

2.- Principales familias de compuestos orgánicos:

- Hidrocarburos alifáticos: alcanos, alquenos y alquinos.
- Hidrocarburos aromáticos.
- Aminas.
- Compuestos halogenados.
- **Compuestos carbonílicos.**

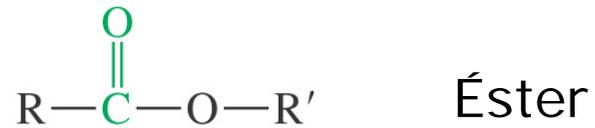
Tema 19. COMPUESTOS CARBONÍLICOS: aldehídos y cetonas

2.- Principales familias de compuestos orgánicos:

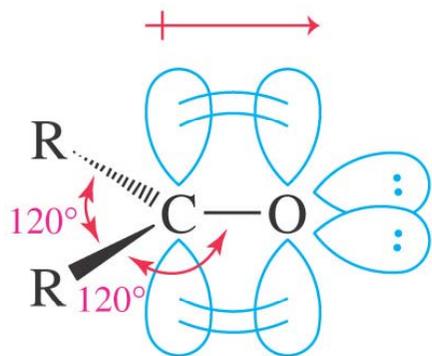
- Compuestos carbonílicos: *Cetonas y aldehídos*

1. Compuestos carbonílicos
2. Estructura del grupo carbonilo
3. Nomenclatura de cetonas y aldehídos
4. Propiedades físicas de cetonas y aldehídos
5. Importancia Industrial de cetonas y aldehídos
6. Síntesis:
 - A partir de 1,3-ditianos
 - A partir de ácidos carboxílicos
 - A partir de nitrilos
 - A partir de cloruros de ácido
7. Reacciones: Adición nucleófila
 - Hidratación

1. Compuestos carbonílicos



2. Estructura del grupo carbonilo



	<i>longitud</i>	<i>energía</i>
$\text{C}=\text{O}$	1.23 Å	745 kJ/mol (178 kcal/mol)
$\text{C}=\text{C}$	1.34 Å	611 kJ/mol (146 kcal/mol)

Carbono con hibridación sp^2 .

El enlace $\text{C}=\text{O}$ es más corto, más fuerte y más polar que el enlace $\text{C}=\text{C}$ de alquenos.

3. Nomenclatura

Nomenclatura IUPAC

-o → -ona

-o → -al

Sufijo –carbaldehído

Prefijo –oxo

-CHO grupo formilo

Nombres comunes

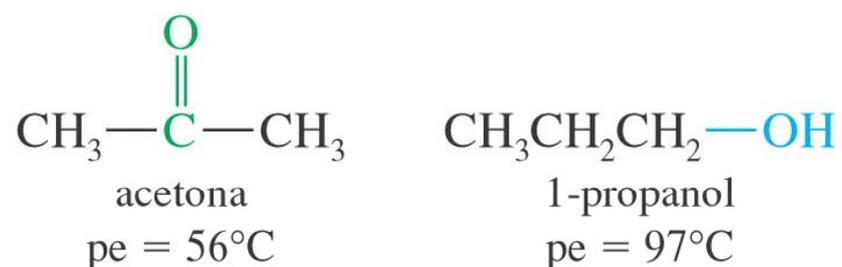
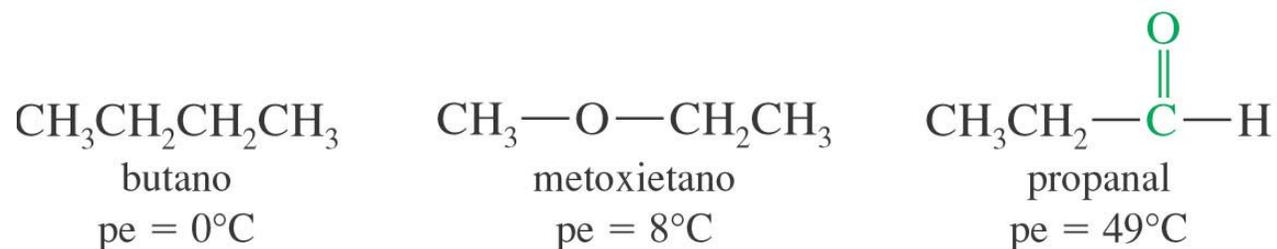
Acetona

-fenona

4. Propiedades físicas.

Temperatura de ebullición

Cuanto más polar, más alto es el punto de ebullición si se compara con el punto de ebullición de alcanos o éteres.



No se forman enlaces por puente de hidrógeno entre moléculas.

4. Propiedades físicas

Solubilidad

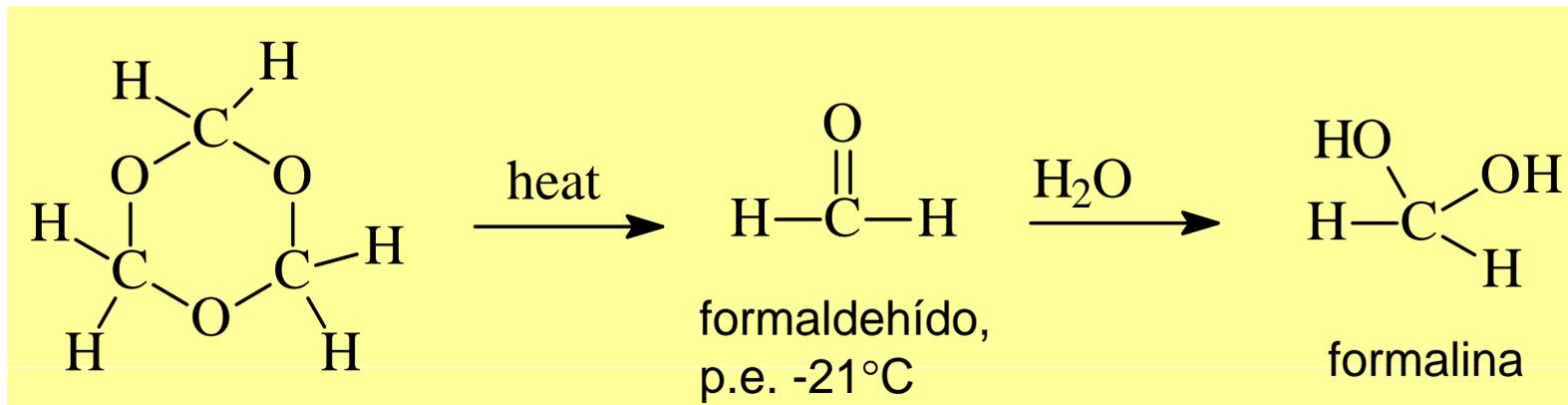
Las cetonas y los aldehídos son buenos disolventes de las **sustancias hidroxílicas polares** como los alcoholes.

El par de electrones libre del oxígeno del grupo carbonilo puede formar enlaces de hidrógeno con O-H o N-H de otros compuestos.

Las cetonas y los acetaldehídos son miscibles en agua.

Formaldehído

- Estado gaseoso a temperatura ambiente.
- Se almacena en una solución acuosa al 40% : Formalina



trioxano, p.f. 62°C



5. Importancia Industrial

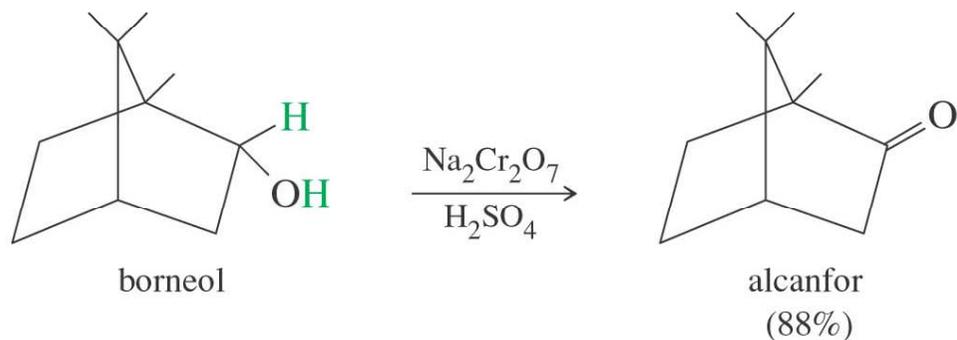


- La *acetona* y la *etil metil cetona* son disolventes
- El *formaldehído* se usa para preparar polímeros como la Bakelita®.
- Se emplean como saborizantes y aditivos: *vainilla*, *canela* y *margarina*.

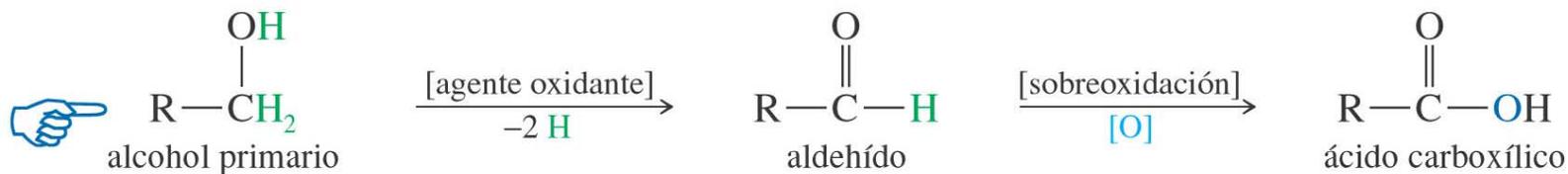


6. Resumen de la síntesis. Oxidación

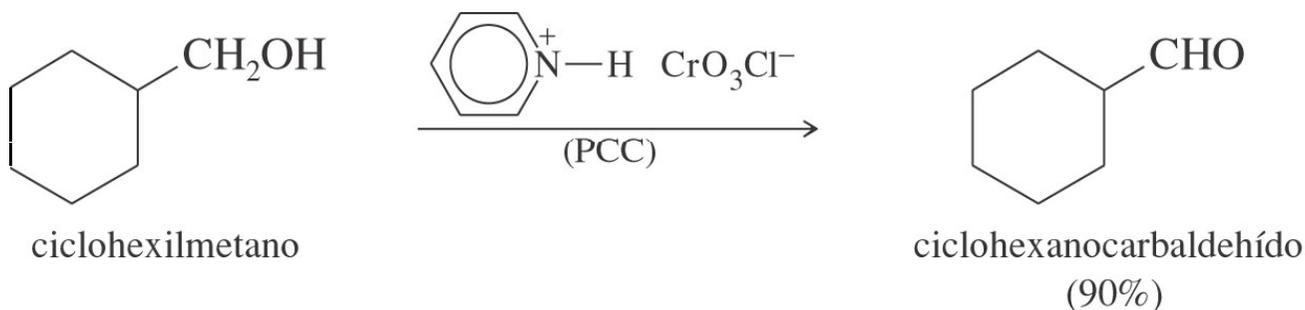
alcohol 2° + Na₂Cr₂O₇ → cetona



Alcoholes primarios → aldehídos

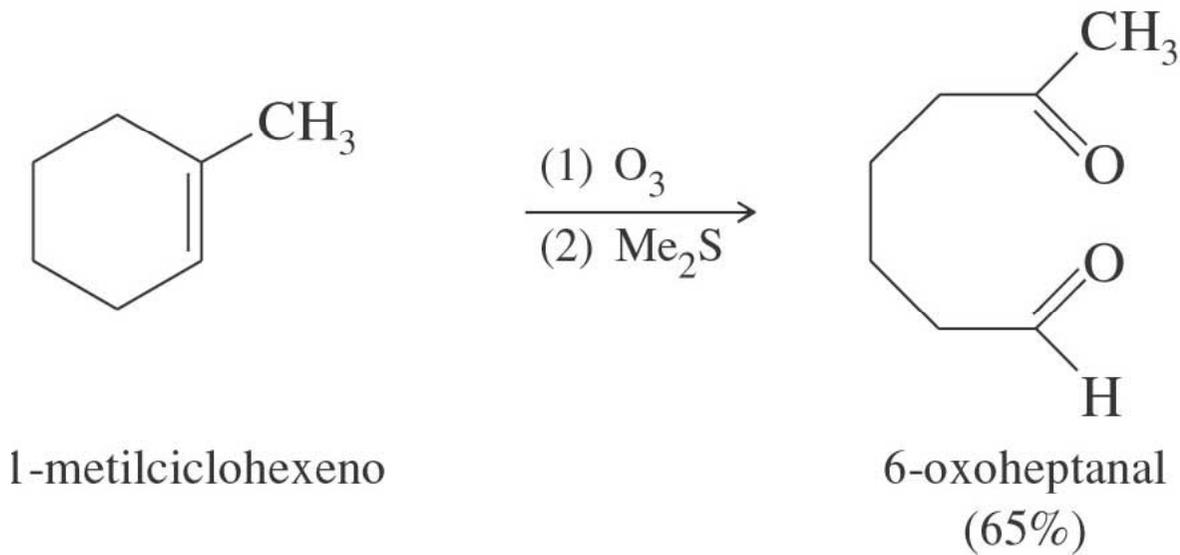
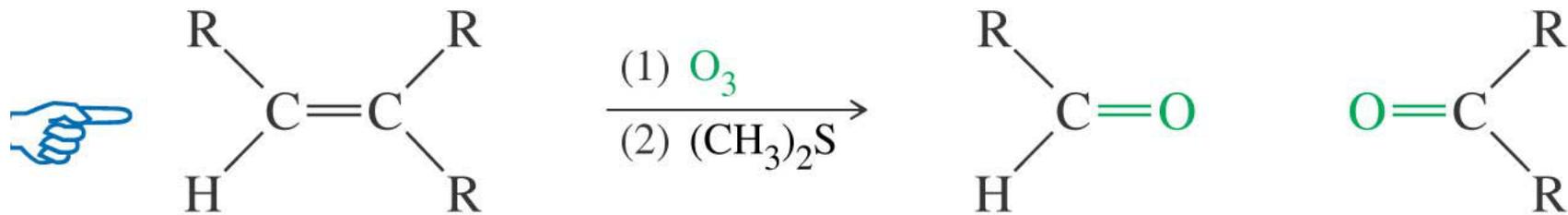


alcohol 1° + PCC → aldehído



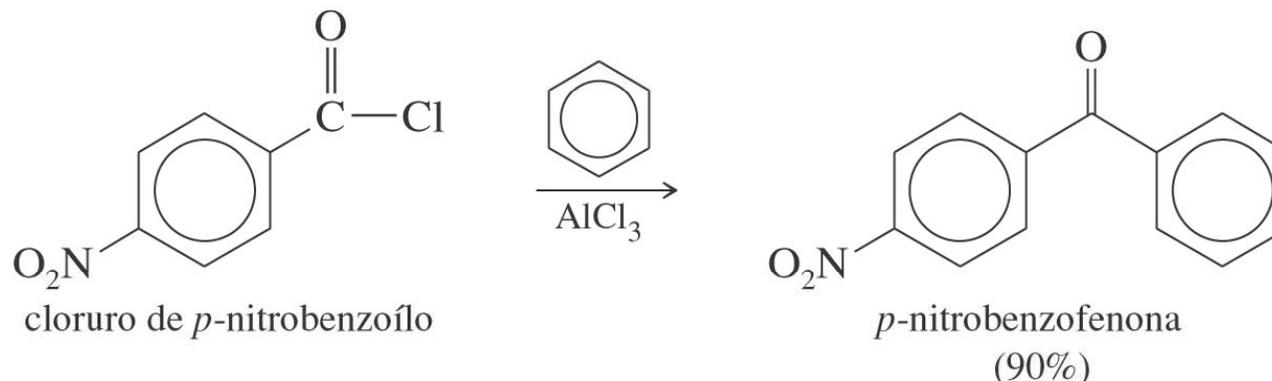
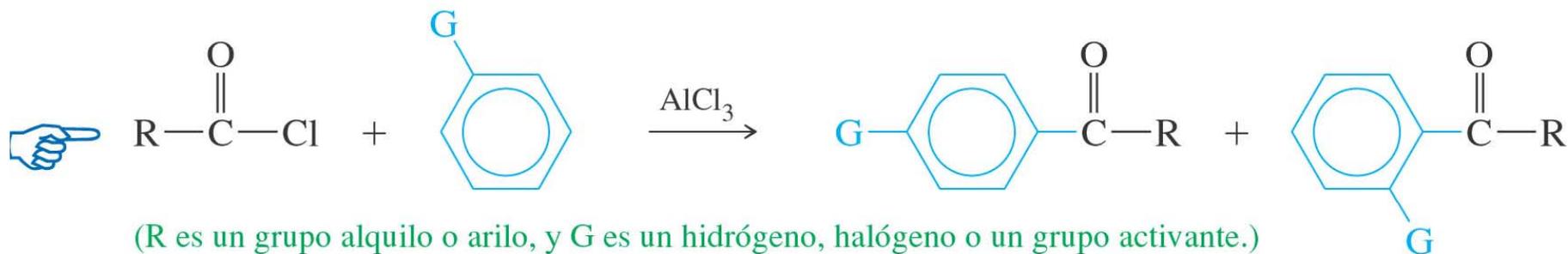
6. Resumen de la síntesis.

Ozonolisis de alquenos



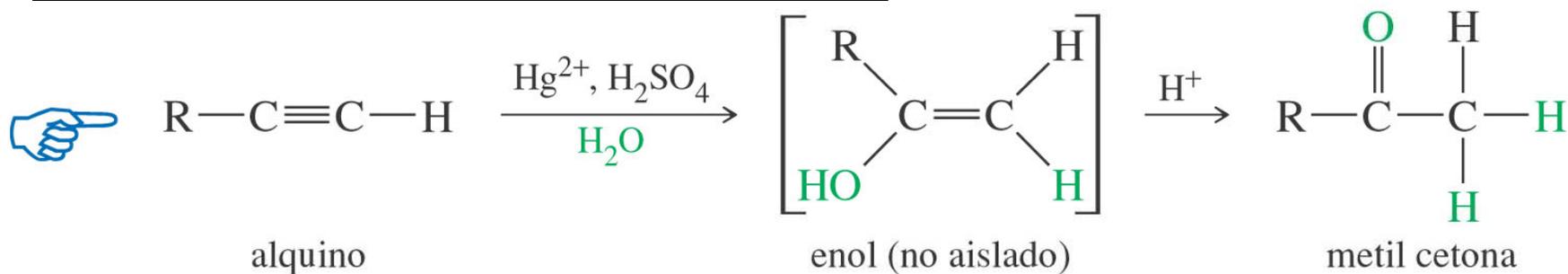
6. Resumen de la síntesis.

Acilación de Friedel-Crafts:

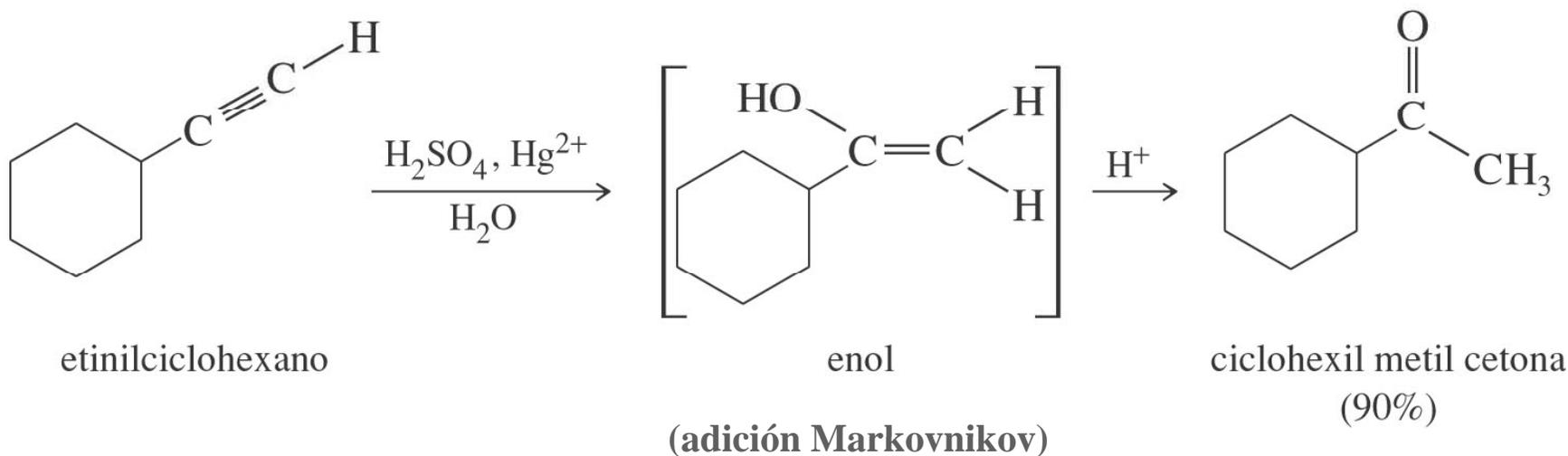


6. Resumen de la síntesis.

Hidratación de alquino terminal

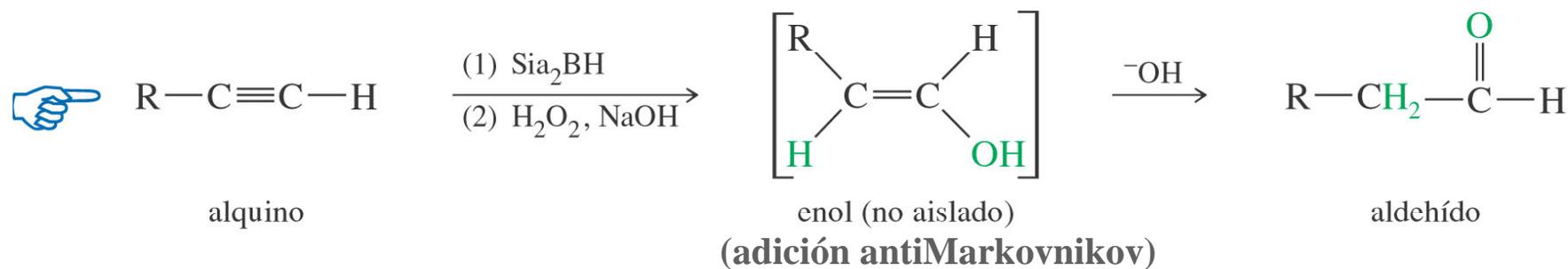


Ejemplo

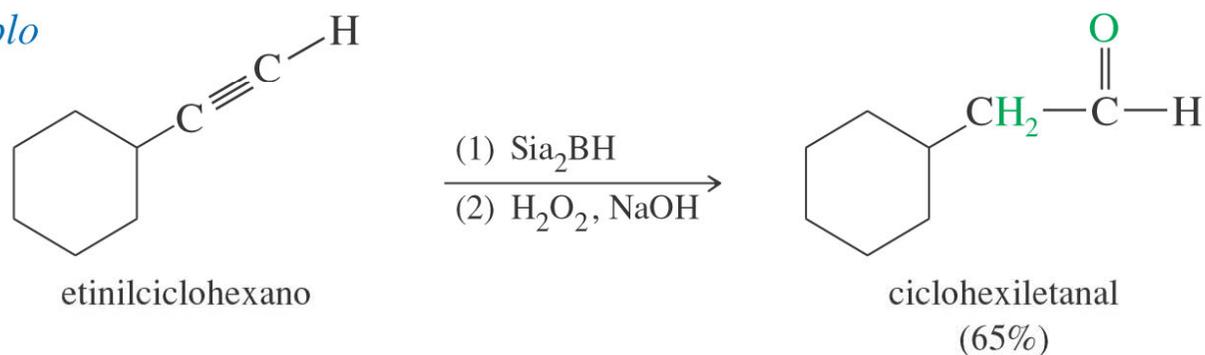


6. Resumen de la síntesis.

Hidratación de alquino terminal (Hidroboración-Oxidación).

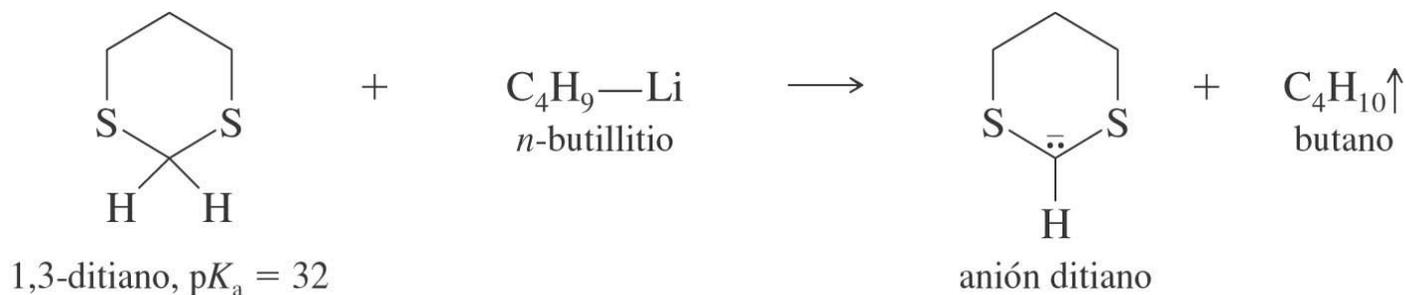


Ejemplo

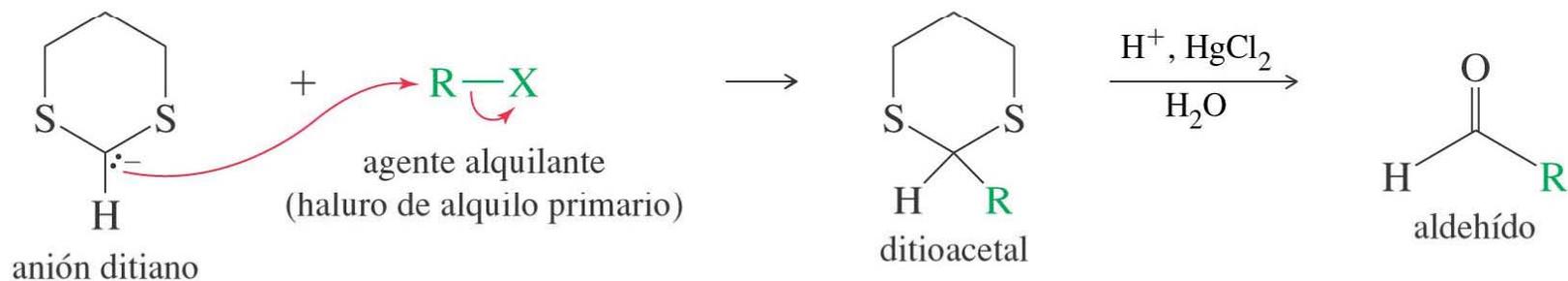


6. Síntesis utilizando 1,3-Ditiano

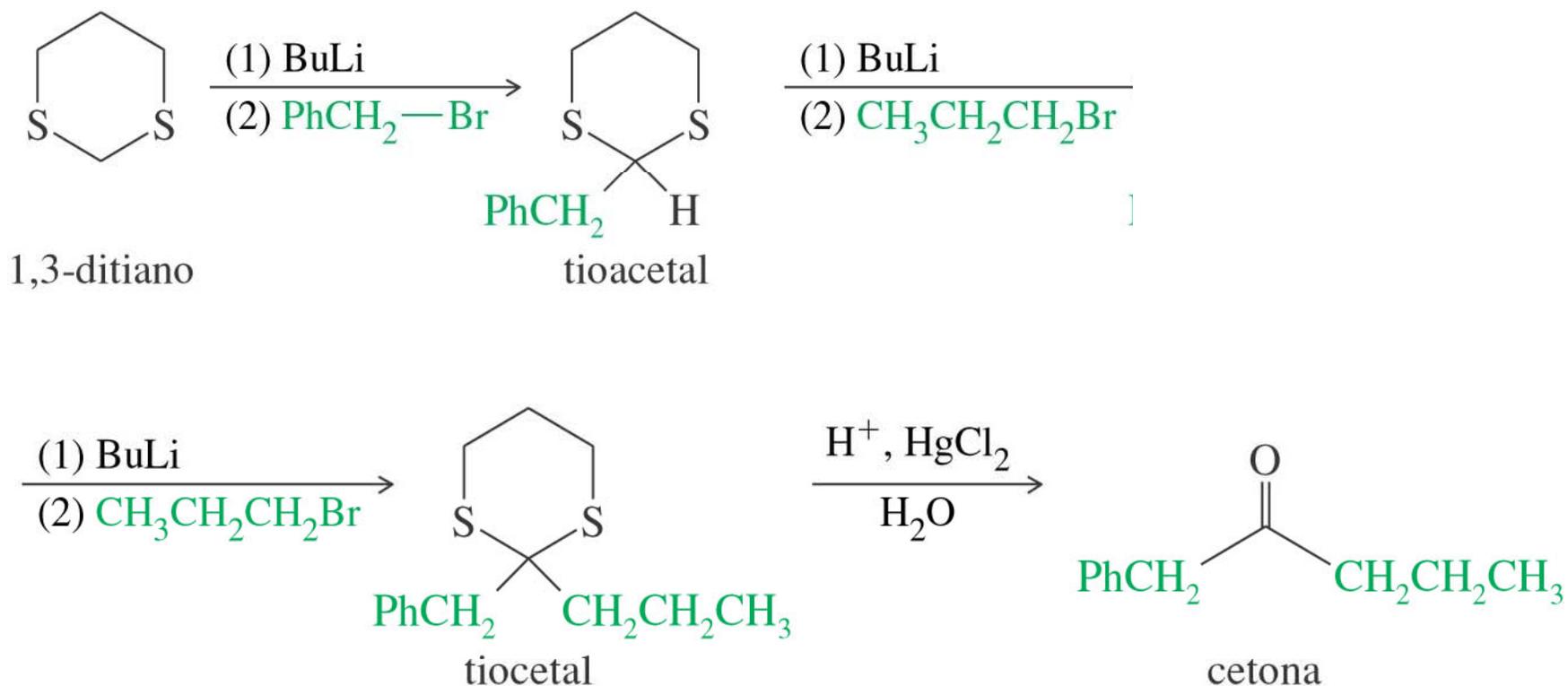
1) Eliminar H^+ con *n*-butilitio.



2) Alquilación con halogenuros de alquilo, y después hidrolisis.

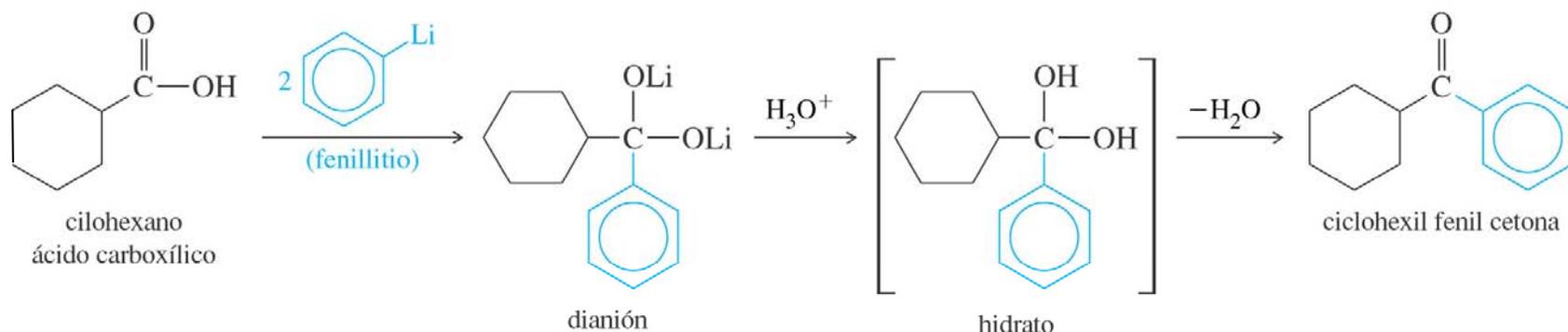
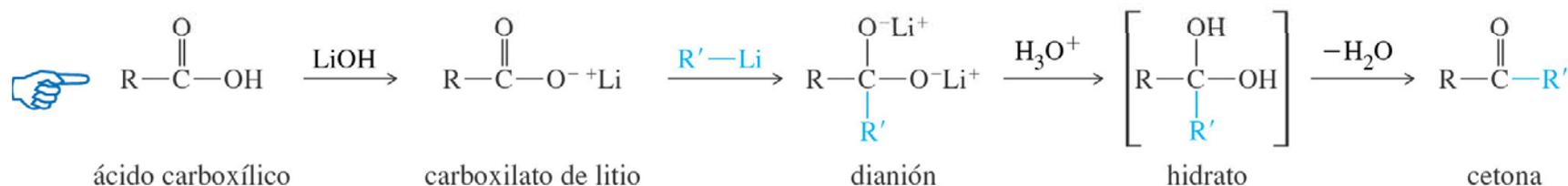


6. Cetonas preparadas a partir del 1,3-Ditiano



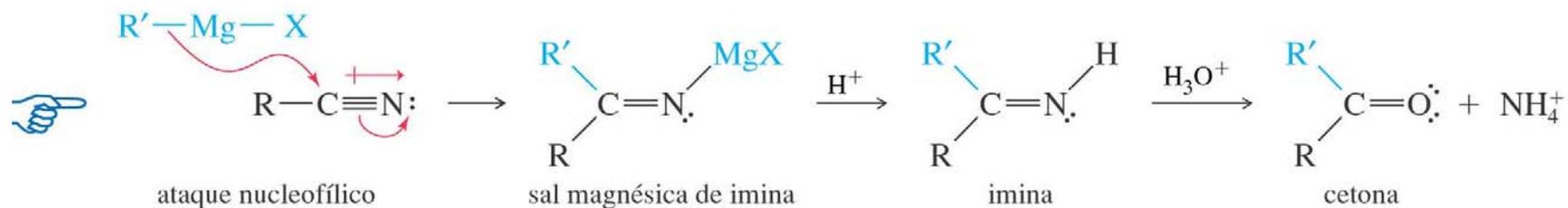
Después de la primera alquilación, se elimina el segundo H⁺, que reacciona con otro halogenuro de alquilo y después se hidroliza el ditioacetal para la obtención de cetona.

6. Cetonas preparadas a partir de Carboxilatos

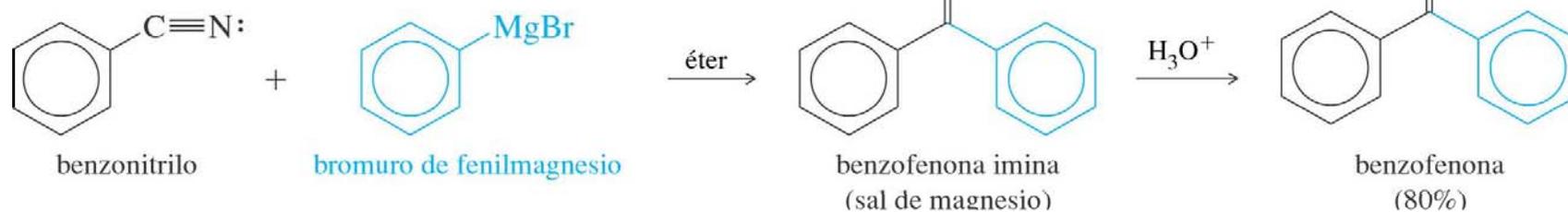


1. Compuestos organolíticos atacan al carbonilo y forman el dianión.
2. Neutralización con ácido acuoso produce un hidrato inestable que pierde agua y se forma una cetona.

6. Cetonas preparadas a partir de Nitrilos

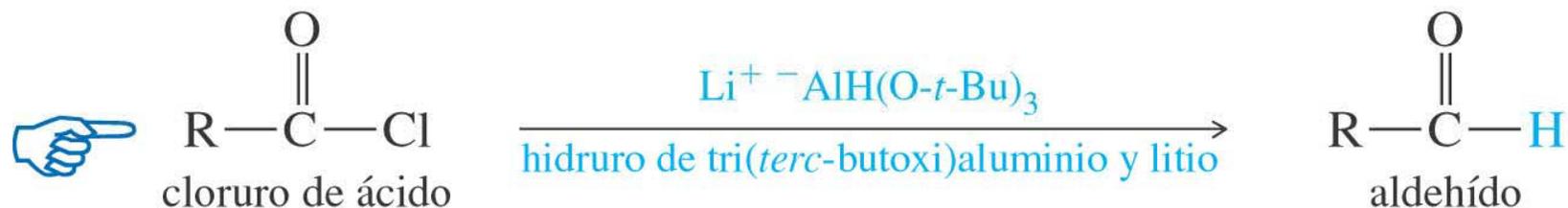


Ejemplo

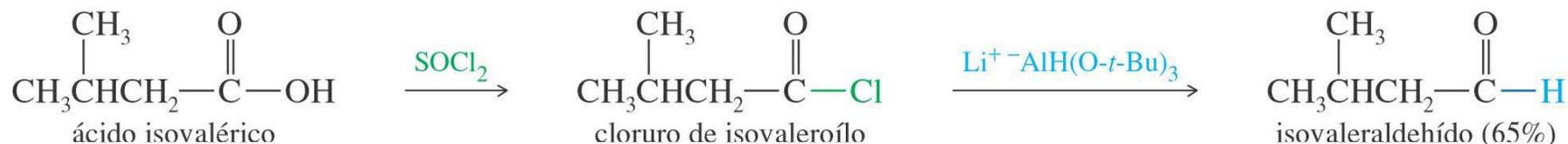


1. Un reactivo organomagnesiano ataca al nitrilo.
2. La sal de iminio se hidroliza para formar la cetona.

6. Aldehídos preparados a partir de Cloruro de Ácido

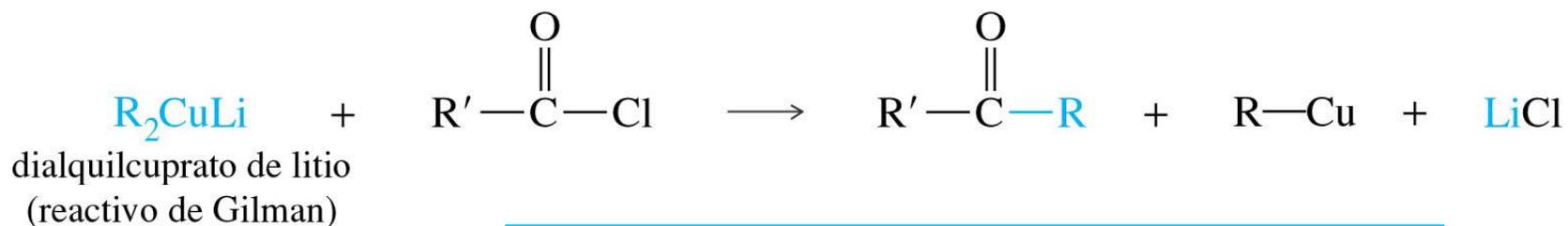


Ejemplo:

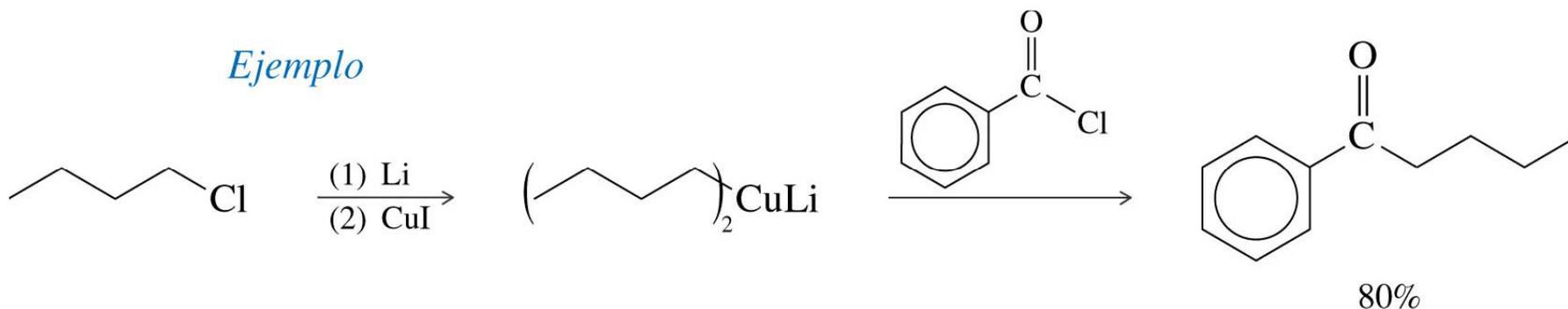


El uso de un reductor débil evita la reducción a alcohol primario

6. Cetonas preparadas a partir de Cloruros de Ácido



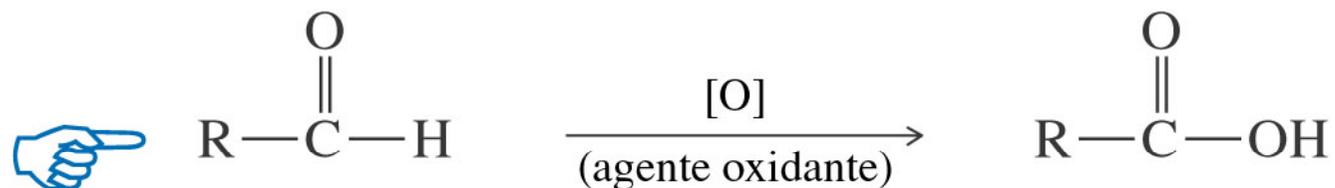
Ejemplo



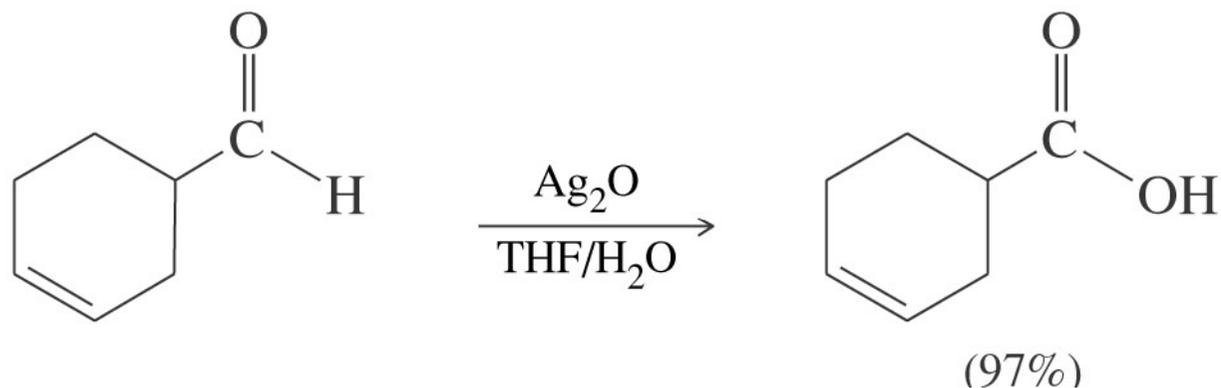
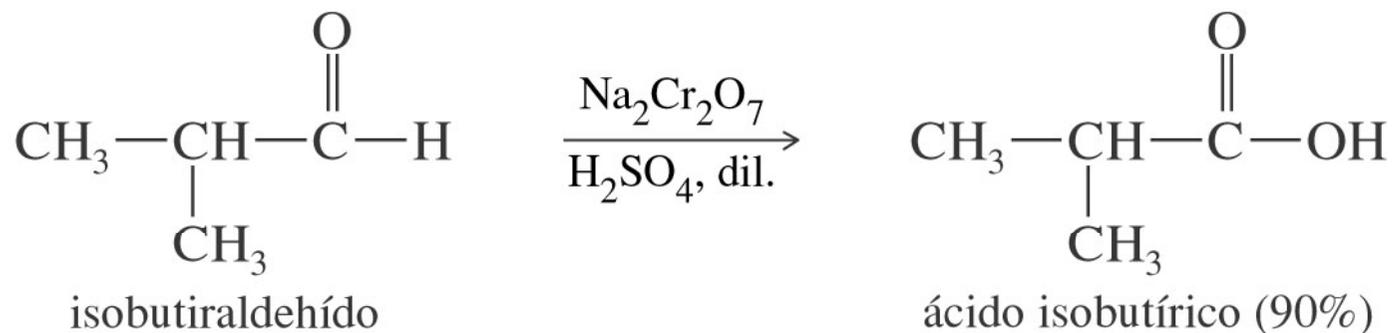
El dialquilcuprato de litio (R_2CuLi) usado para preparar cetonas se obtiene a partir de 2 moles de alquil litio, $\text{R}-\text{Li}$, y CuI .

7. Oxidación de Aldehídos

Se oxida fácilmente a ácidos carboxílicos.



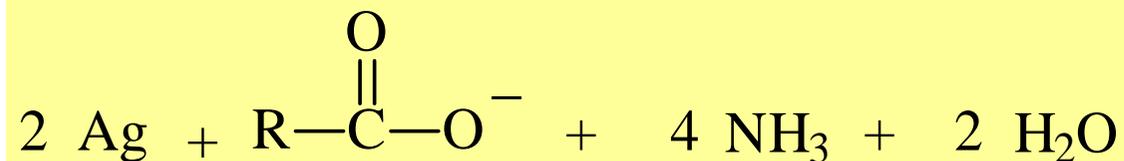
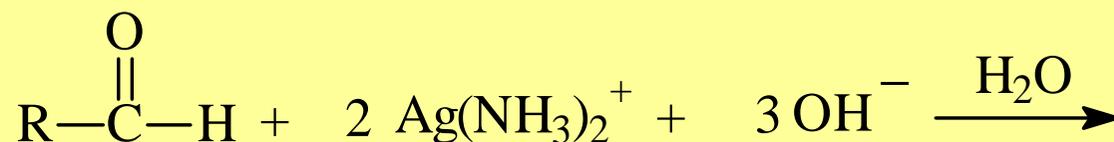
Ejemplos



7. Oxidación de Aldehídos.

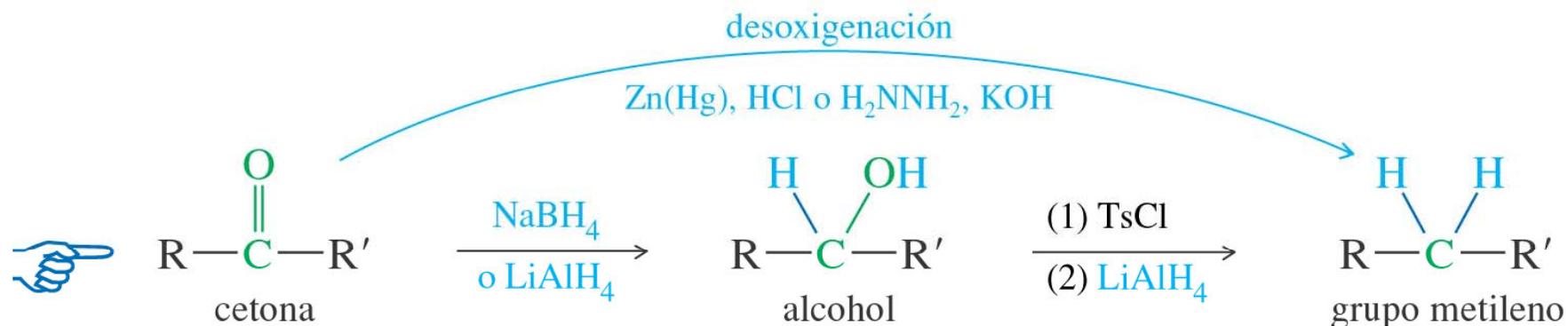
Test con el reactivo de Tollens

- Se añade una solución de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_3^+$ hasta que el precipitado se disuelve.
- La reacción del aldehído genera un espejo de plata.

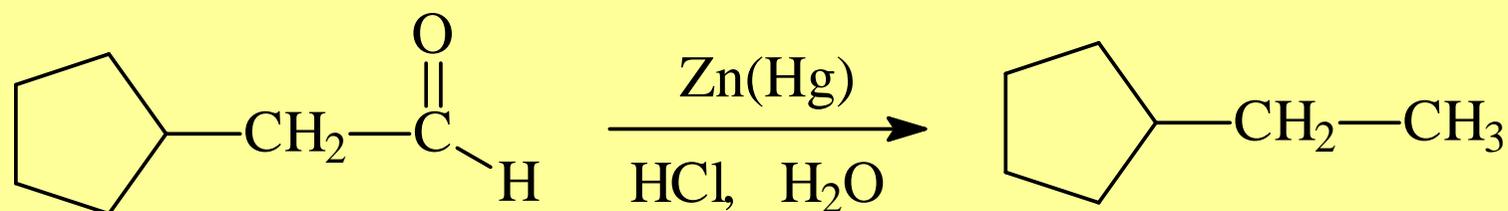
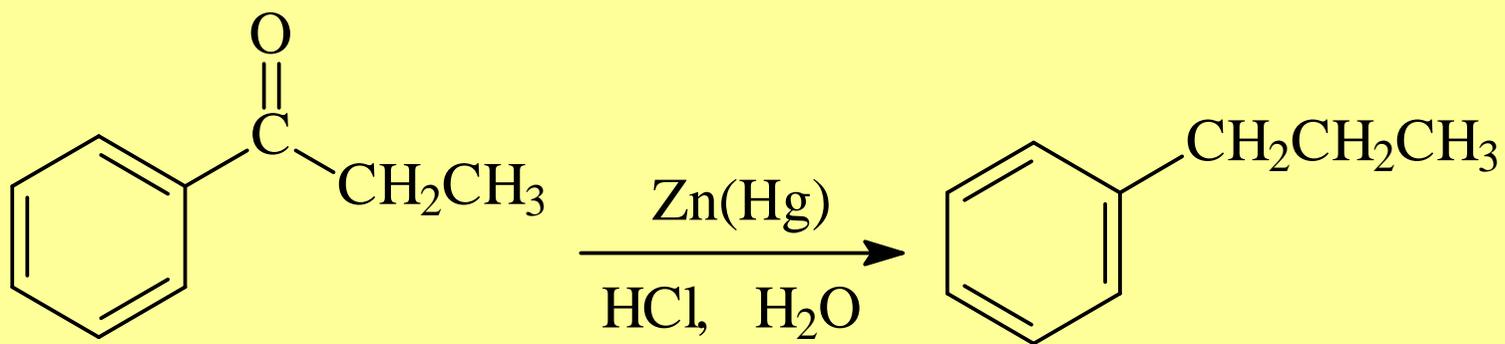


7. Reducción de cetonas

Desoxigenación de cetonas y aldehídos

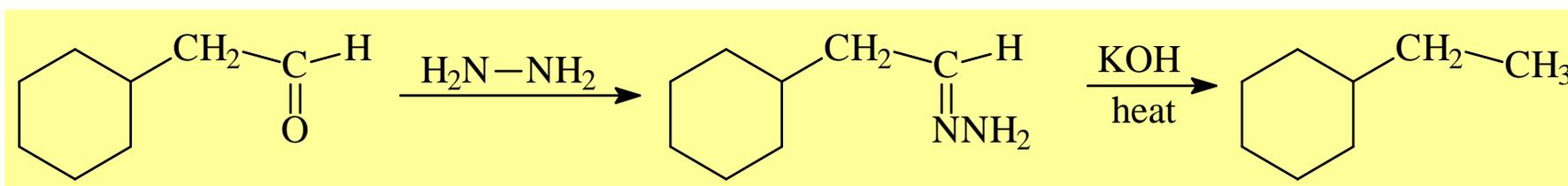


7. Reducción de Clemmensen



7. Reducción de Wolff-Kisher

- Se forma la hidrazona, y entonces se calienta con una base fuerte como el KOH o el *t*-butóxido potásico.
- Se usa un disolvente de alta temperatura de fusión: etilenglicol, dietilenglicol, o DMSO.

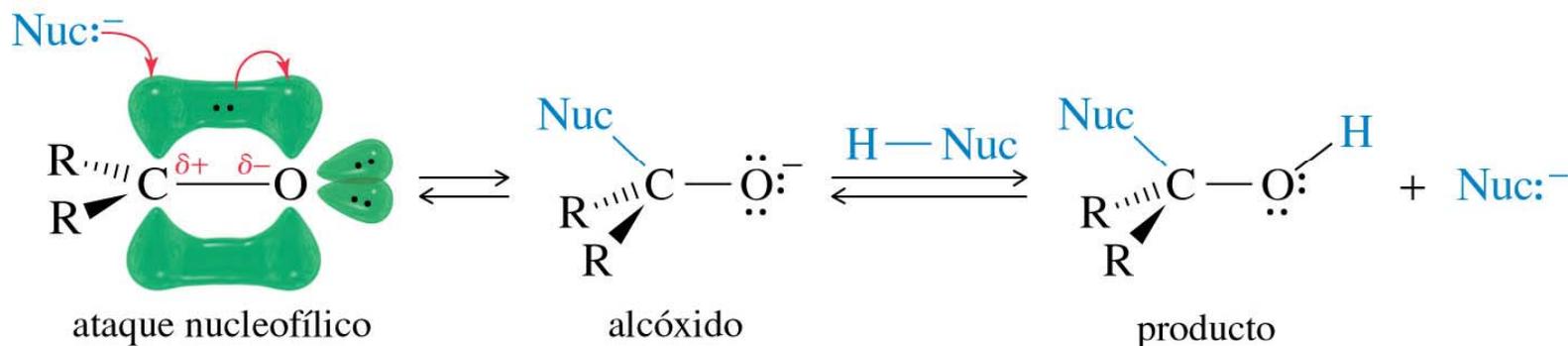


REACTIVIDAD

- 7.1. Adición nucleofílica
- 7.2. Reacción de Wittig
- 7.3. Hidratación de cetonas y aldehídos
- 7.4. Formación de cianohidrininas
- 7.5. Formación de iminas
- 7.6. Condensación de hidroxilaminas
- 7.7. Adición de alcoholes. Formación de acetales
- 7.8. Oxidación de aldehídos
- 7.9. Reducción del grupo carbonilo

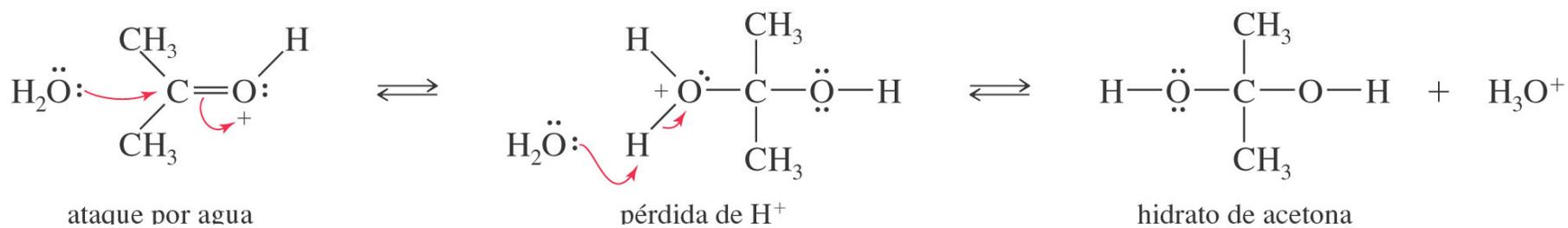
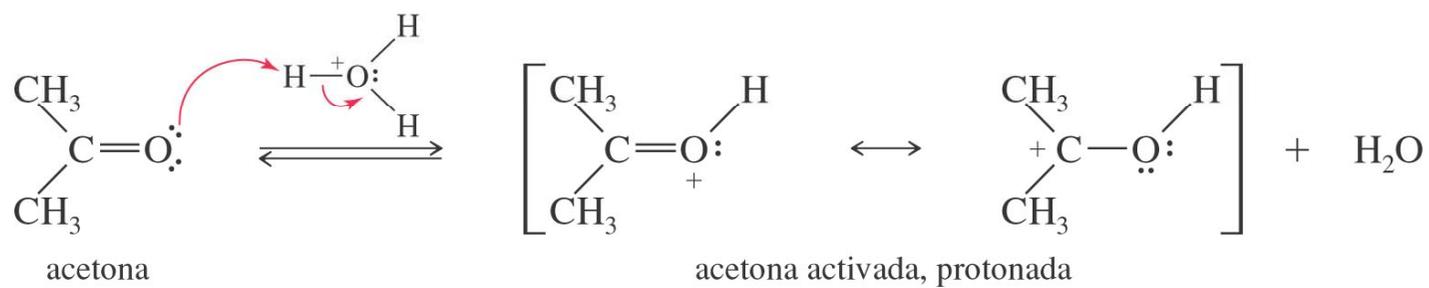
7.1. Adición Nucleófila

Un nucleófilo fuerte ataca el carbono del grupo carbonilo y se forma un *alcóxido* que entonces se protona.

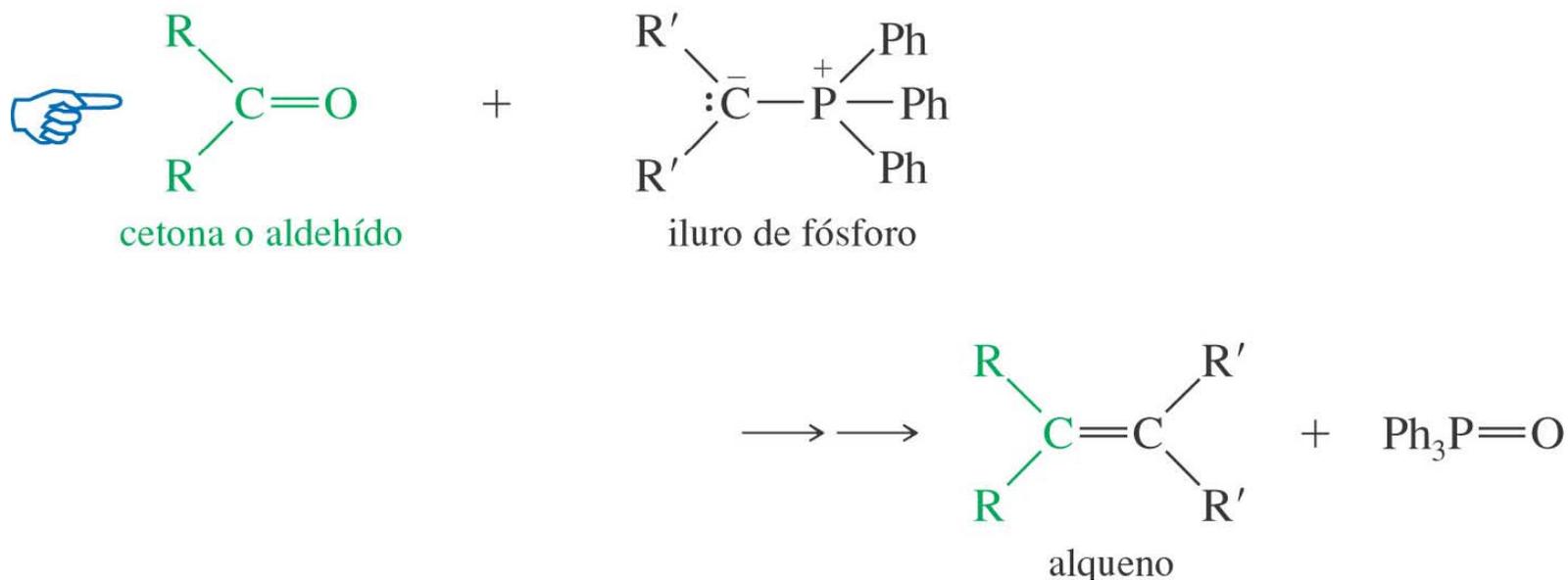


Nota: Los aldehídos son más reactivos que las cetonas (los aldehídos son ligeramente más pobres en electrones y por tanto son más electrofílicos).

7.1. Adición Nucleófila



7.2. Reacción de Wittig

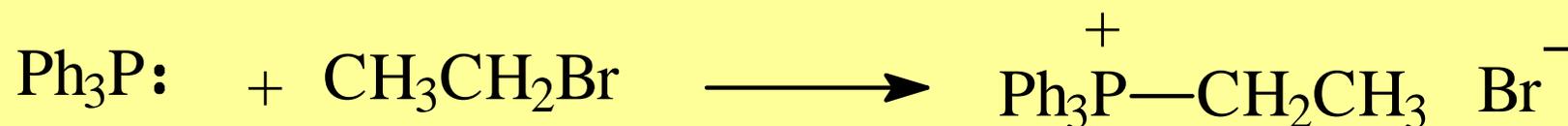


Adición nucleófila de iluros de fósforo.
El producto final es un alqueno.

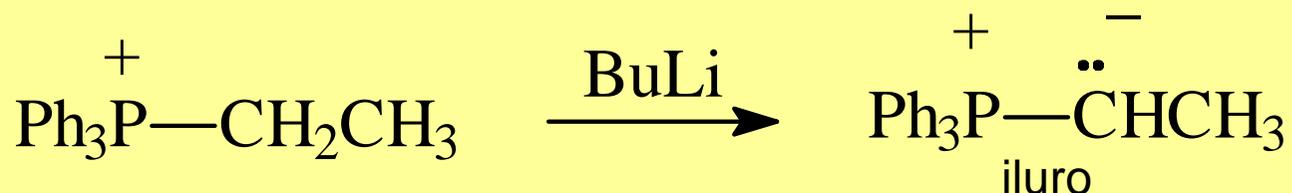
7.2. Reacción de Wittig.

Formación de un Iliuro de Fósforo

- Se prepara a partir de **trifenilfosfina** y un **halogenuro de alquilo** no impedido.

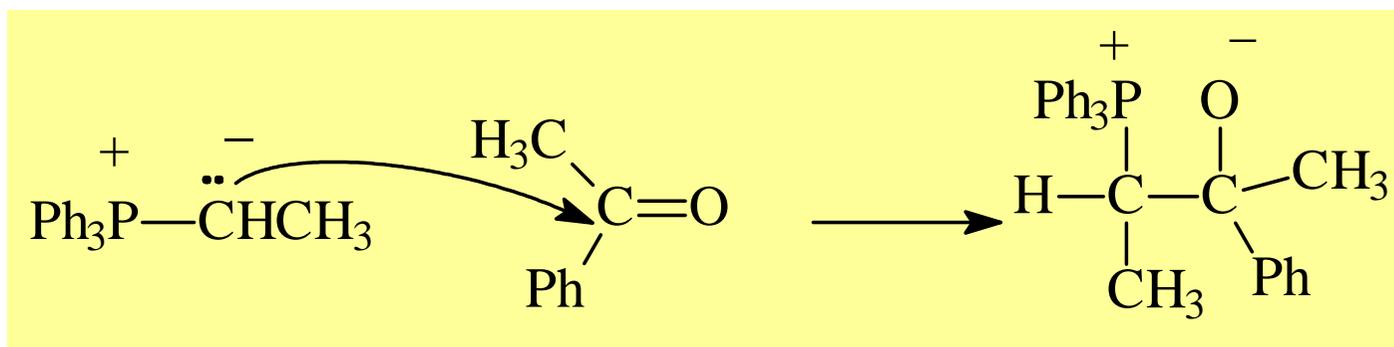


- Butilitio** actúa como base y abstrae un hidrógeno ácido del carbono unido al fósforo.

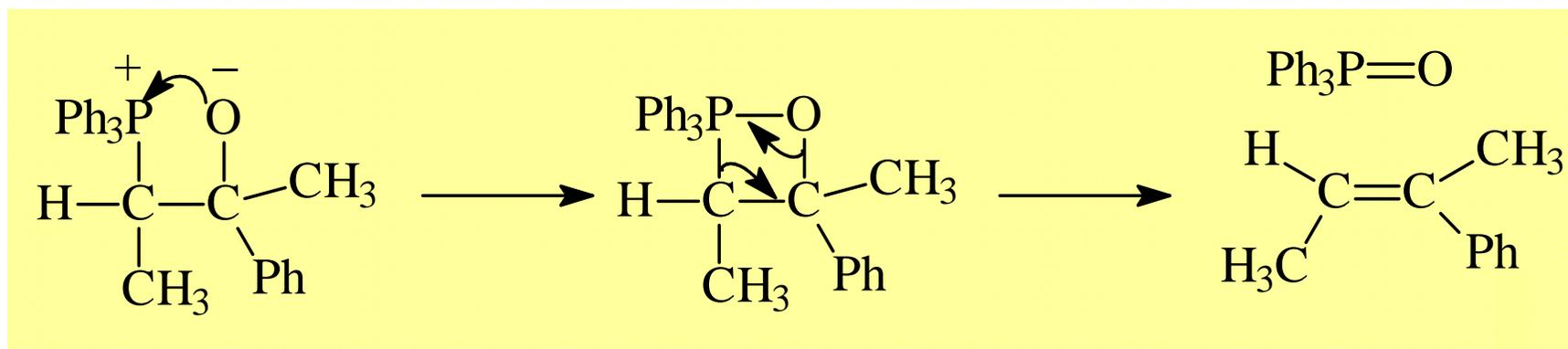


7.2. Mecanismo de la reacción de Wittig

- El **carbono negativo del *iluro*** ataca el carbono positivo del carbonilo para formar la ***betaína***.



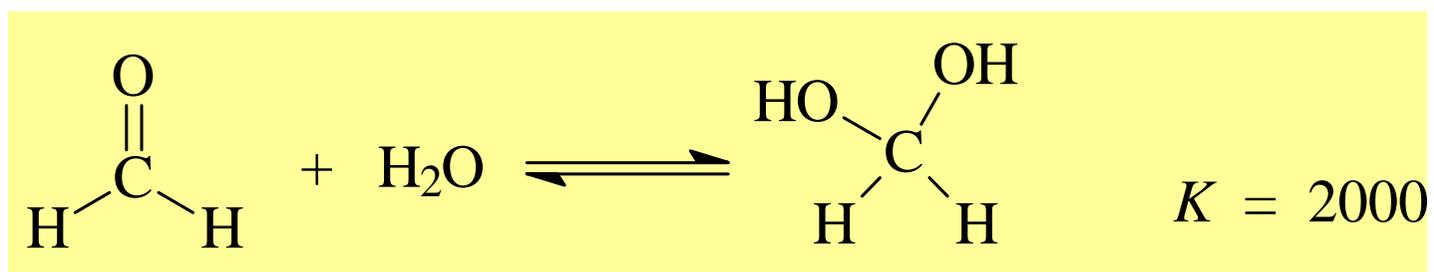
- El oxígeno se combina con la fosfina para formar el ***óxido de fosfina***.



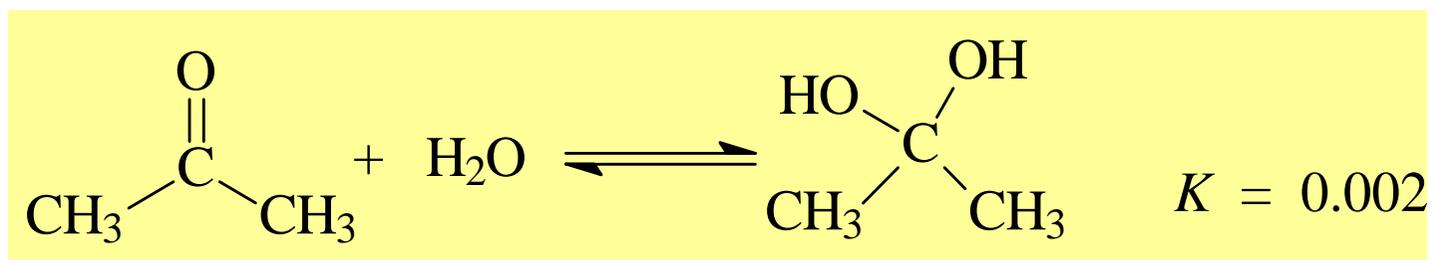
7.3. Adición de agua

- En *medio ácido*, el agua es el nucleófilo.
- En *medio básico*, el hidróxido es el nucleófilo.

Aldehídos



Cetonas

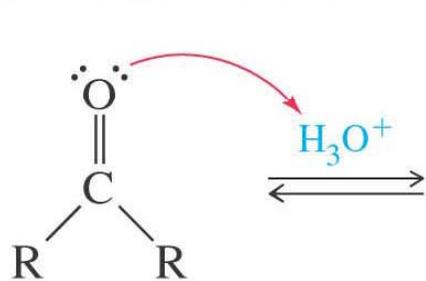


- Los aldehídos son más electrófilos dado que tienen menor número de grupos alquilo que dan electrones.

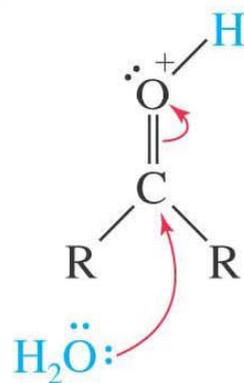
7.3. Adición de agua. Mecanismo.

En medio ácido

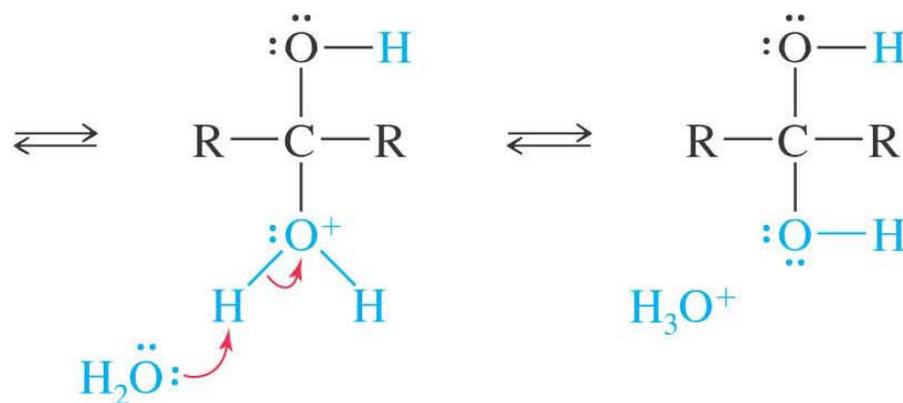
Paso 1: protonación.



Paso 2: adición de agua.

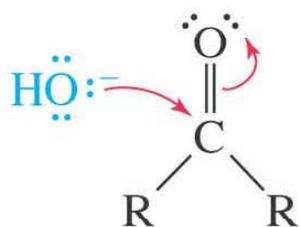


Paso 3: desprotonación.

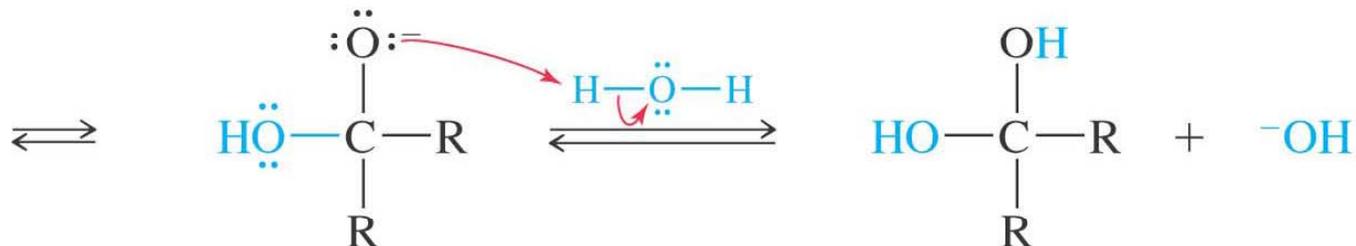


En medio básico

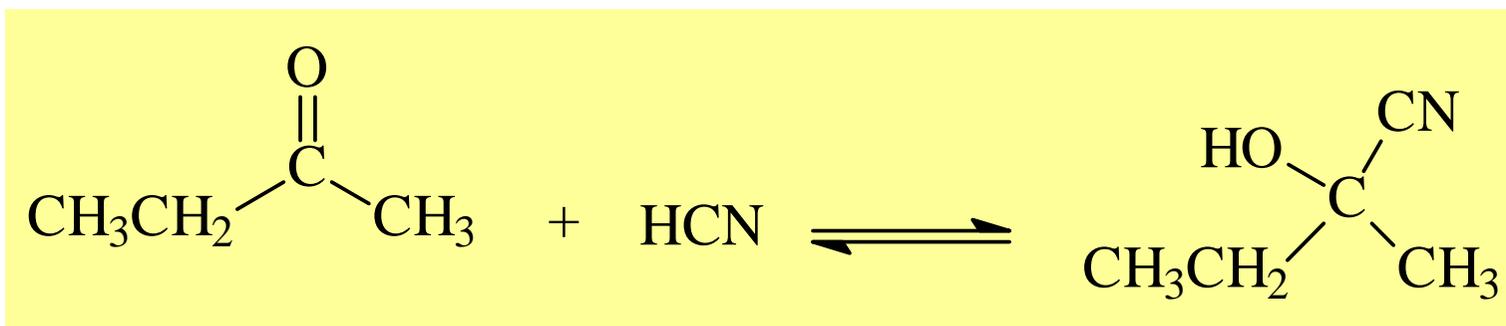
Paso 1: adición de hidróxido.



Paso 2: protonación.



4. Adición de HCN



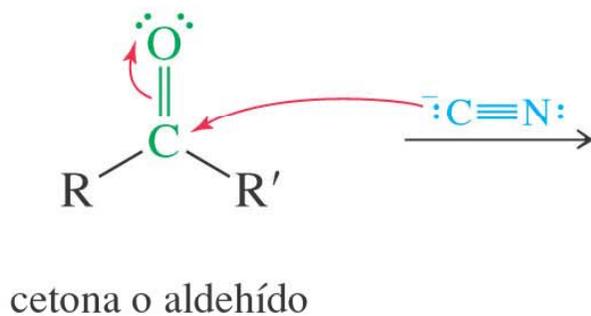
- HCN es muy tóxico.
- Se usa NaCN o KCN en medio básico.

Reactividad:

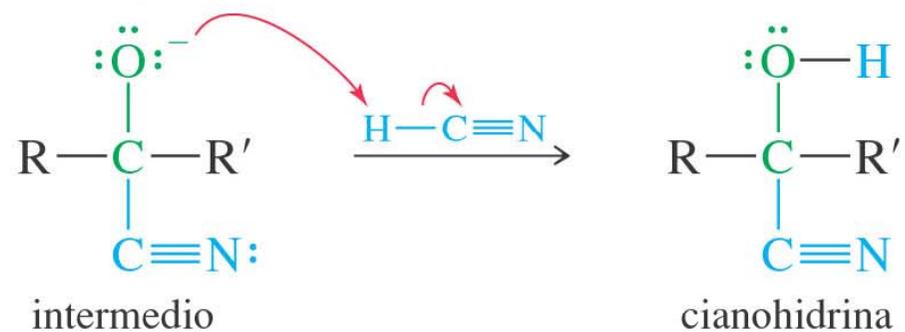
formaldehído > aldehídos > cetonas >> cetonas impedidas.

4. Adición de HCN. Mecanismo

Paso 1: adición de cianuro.

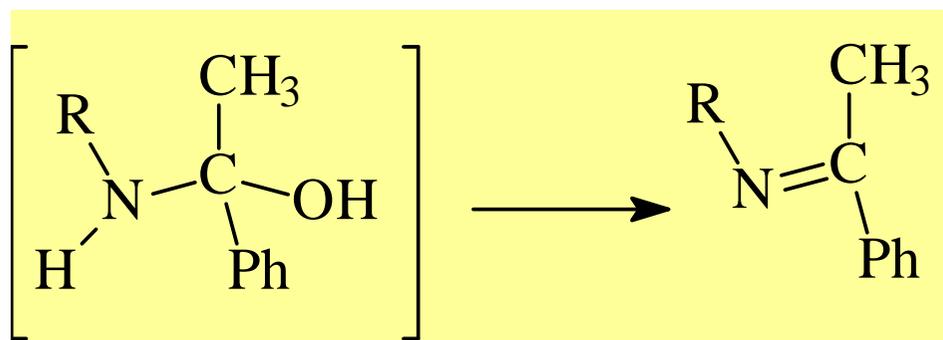
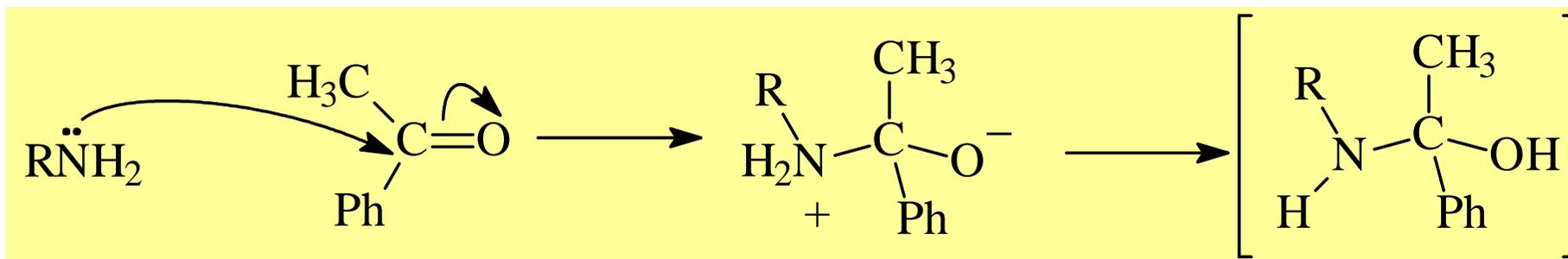


Paso 2: protonación.



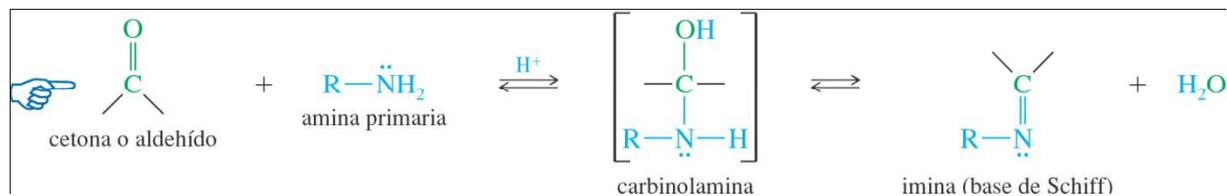
5. Formación de Iminas

- La adición nucleófila de amoniaco o aminas primarias seguidas de la eliminación de una molécula de agua.



- C=O se convierte en C=N-R .

6. Otras Condensaciones



Z en Z—NH₂

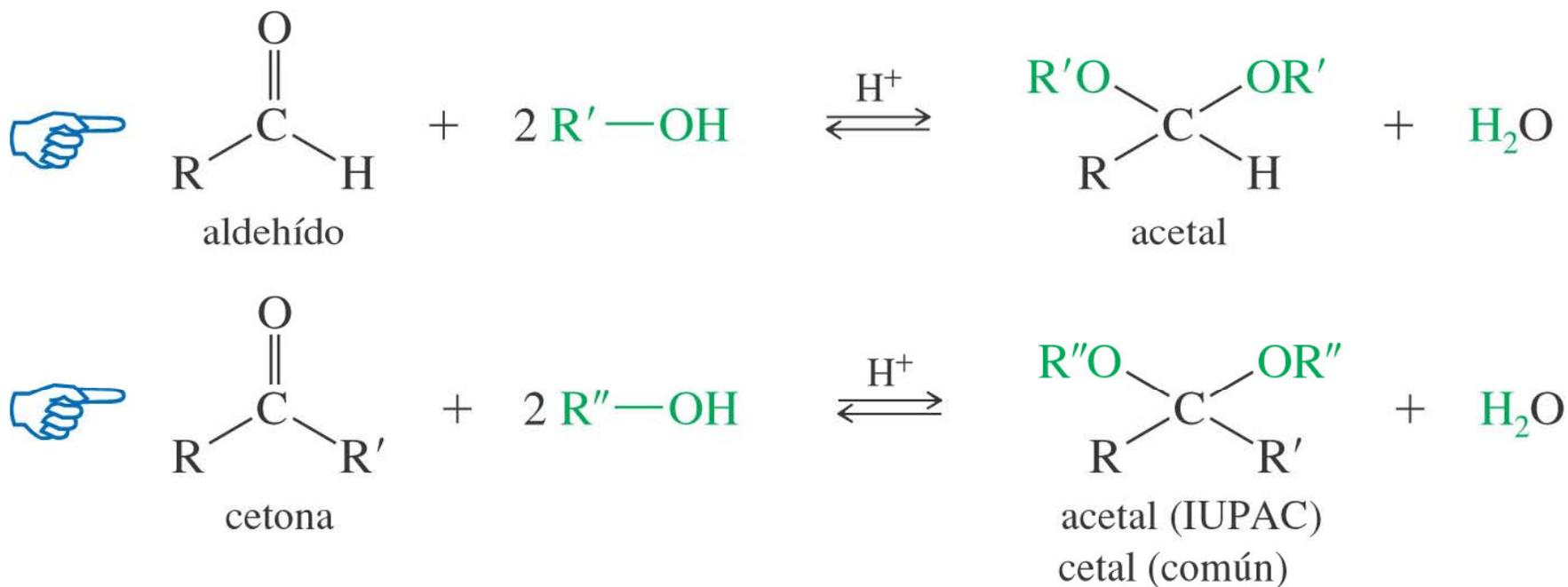
Reactivo

Producto

—H	H ₂ N—H amoniaco	>C=N—H imina
—R	H ₂ N—R amina primaria	>C=N—R imina (base de Schiff)
—OH	H ₂ N—OH hidroxilamina	>C=N—OH oxima
—NH ₂	H ₂ N—NH ₂ hidrazina	>C=N—NH ₂ hidrazona
—NPh	H ₂ N—NPh fenilhidrazina	>C=N—NPh fenilhidrazona
—NHC(=O)NH ₂	H ₂ N—NH—C(=O)—NH ₂ semicarbazida	>C=N—NH—C(=O)—NH ₂ semicarbazona

7. Formación de acetales.

Adición de Alcoholes



7. Mecanismo. Adición de Alcoholes

Ocurre con **catálisis ácida**.

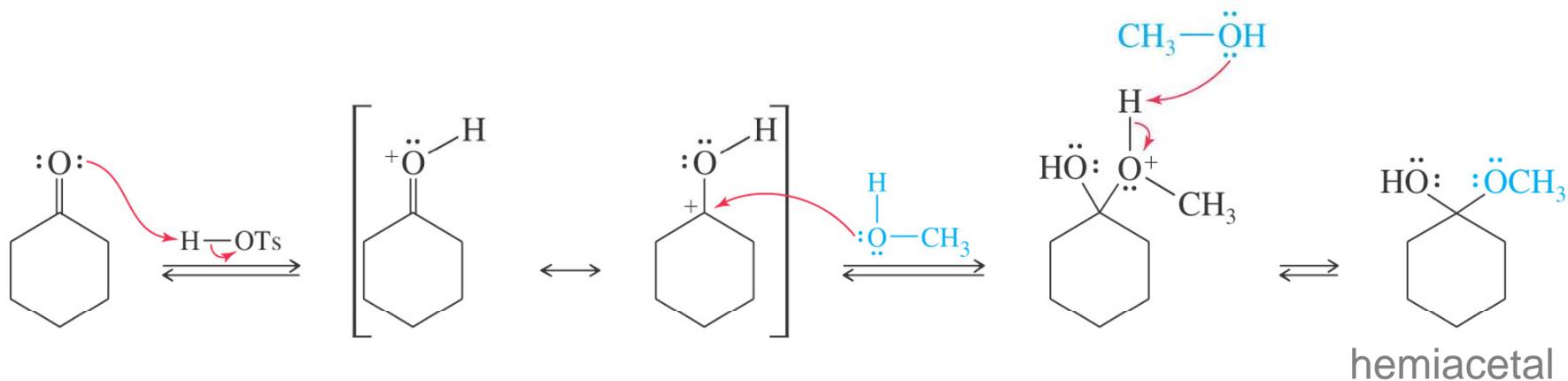
Con la adición del H^+ al carbonilo se hace más reactivo con un nucleófilo débil como el ROH.

El **hemiacetal** se forma primero, y entonces se produce pérdida de agua catalizada por ácido, y se adiciona una segunda molécula de ROH para formar el **acetal**.

Todos los pasos son reversibles.

7. Mecanismo de Hemiacetales

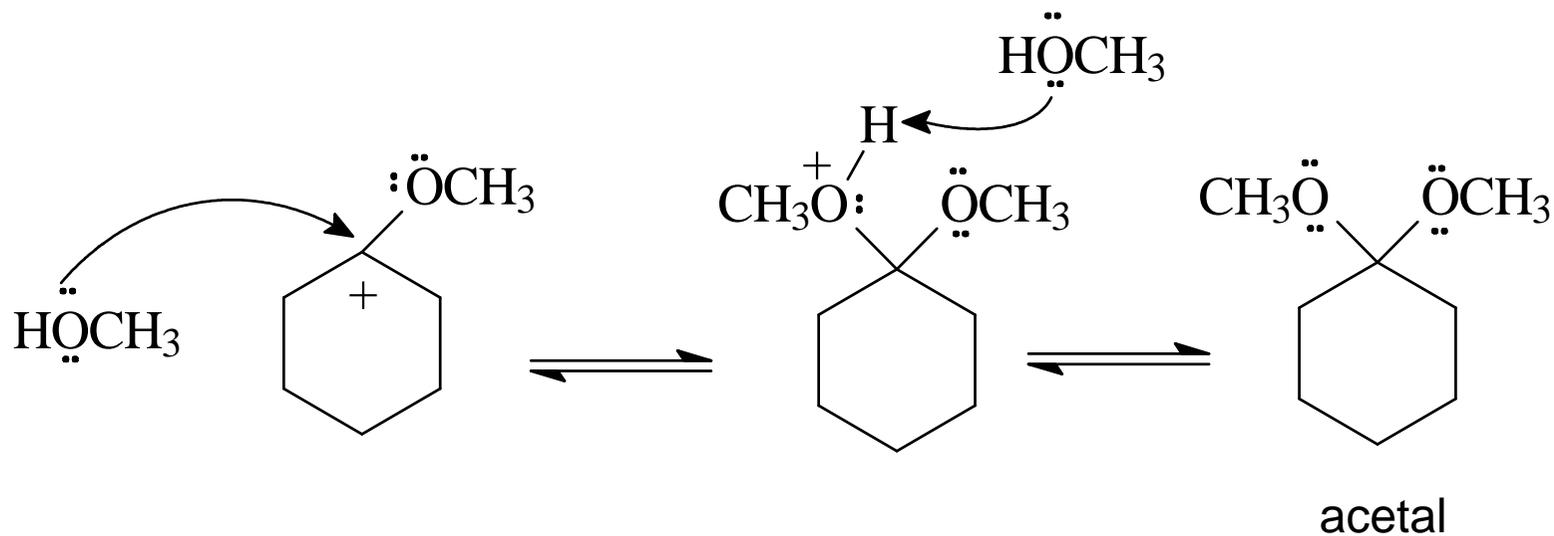
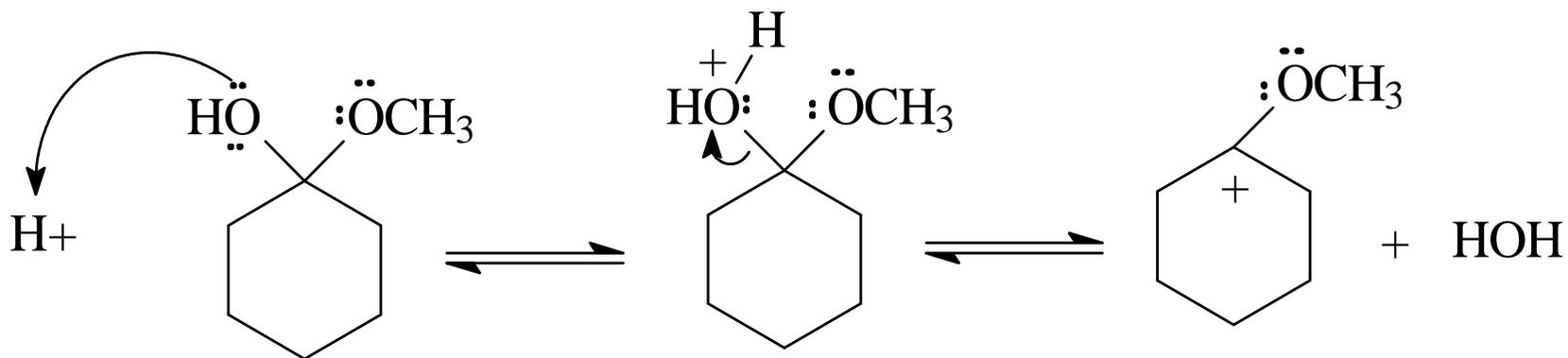
1ª Parte



El oxígeno está protonado.
El alcohol es el nucleófilo.
H⁺ se elimina.

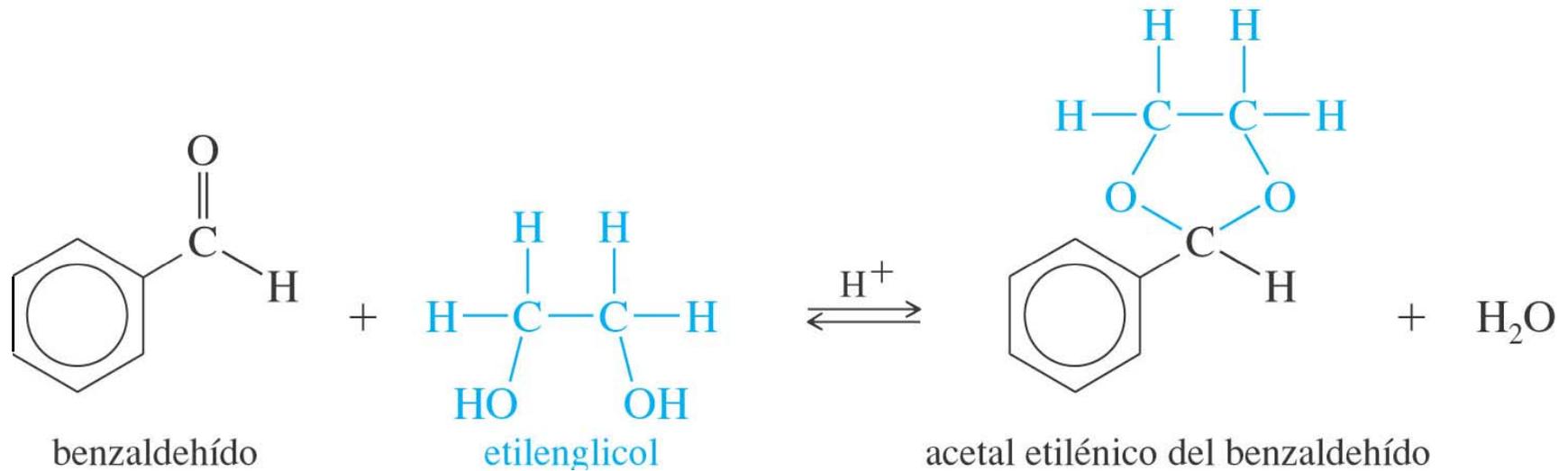
7. De Hemiacetal a Acetal

2ª Parte



7. Acetal cíclico

Acetal Cíclico

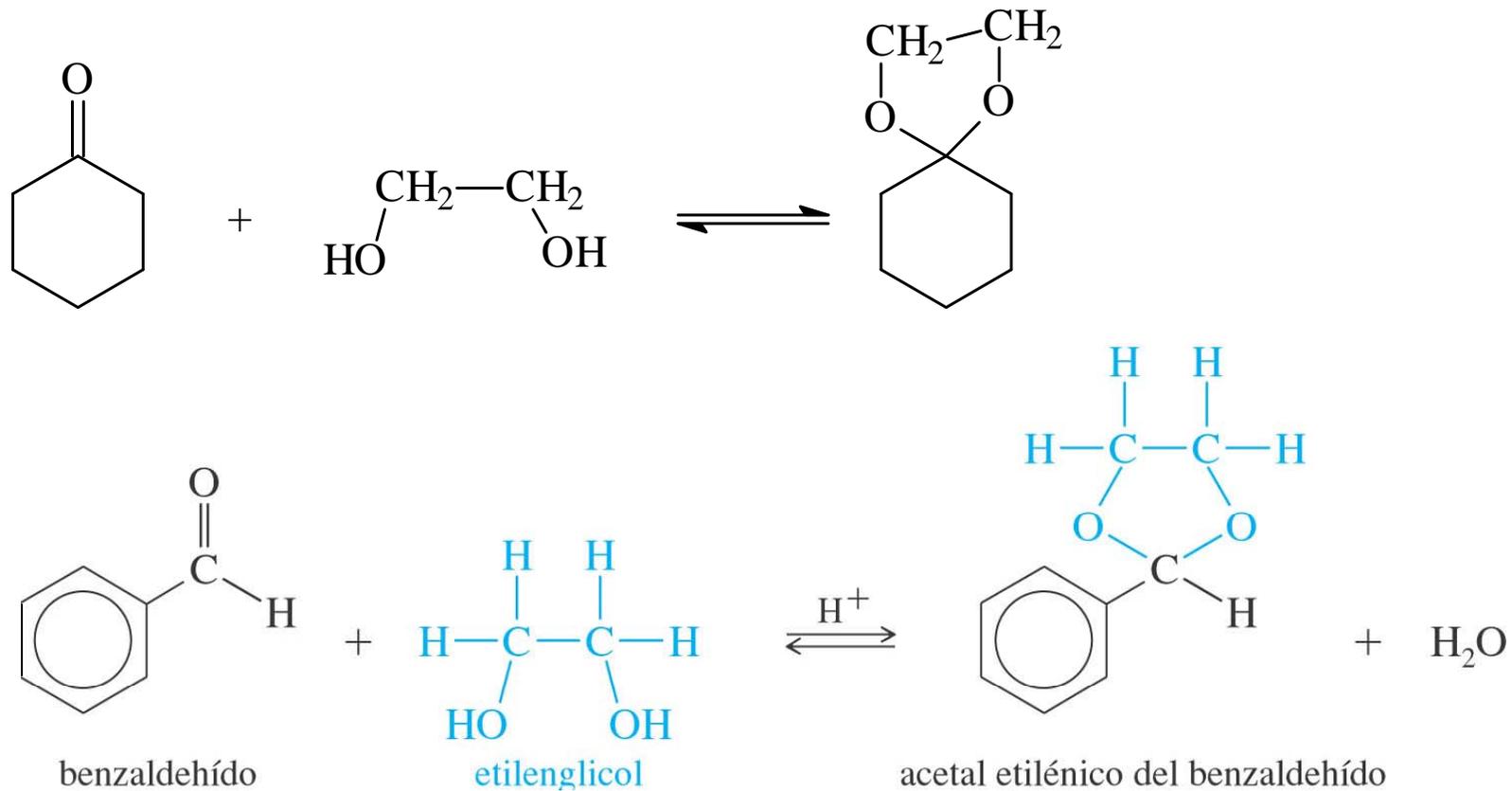


La adición de un diol produce un acetal cíclico.

Los azúcares existen comúnmente como acetales o hemiacetales.

7. Acetal Cíclico

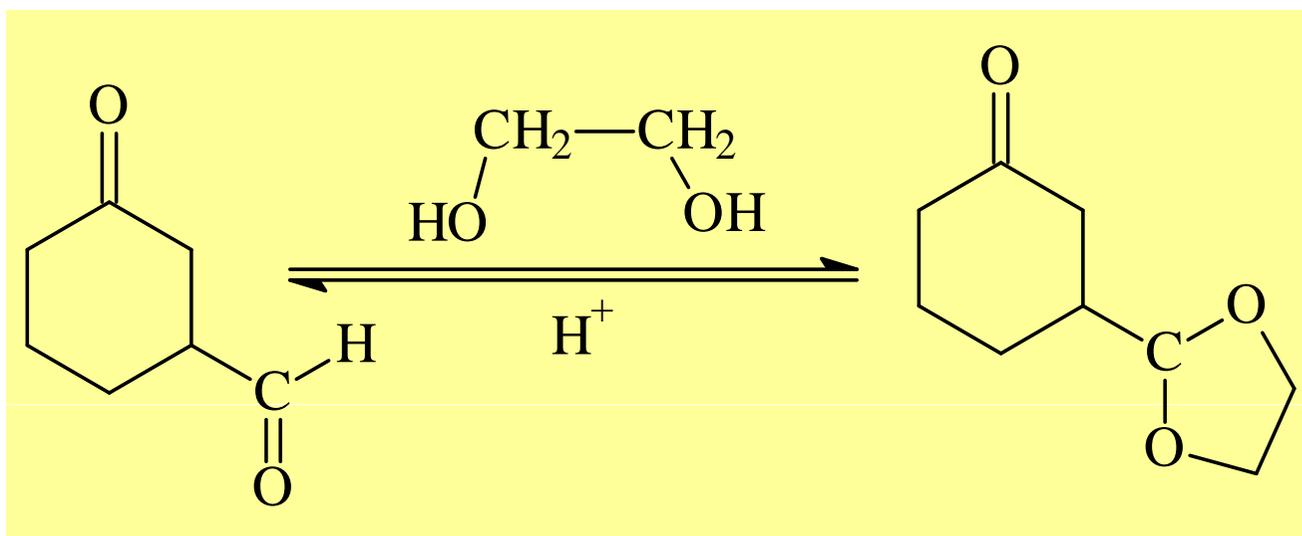
La adición de un diol produce un acetal cíclico.



Nota: Los azúcares existen como acetales o hemiacetales.

7. Acetales como Grupos Protectores

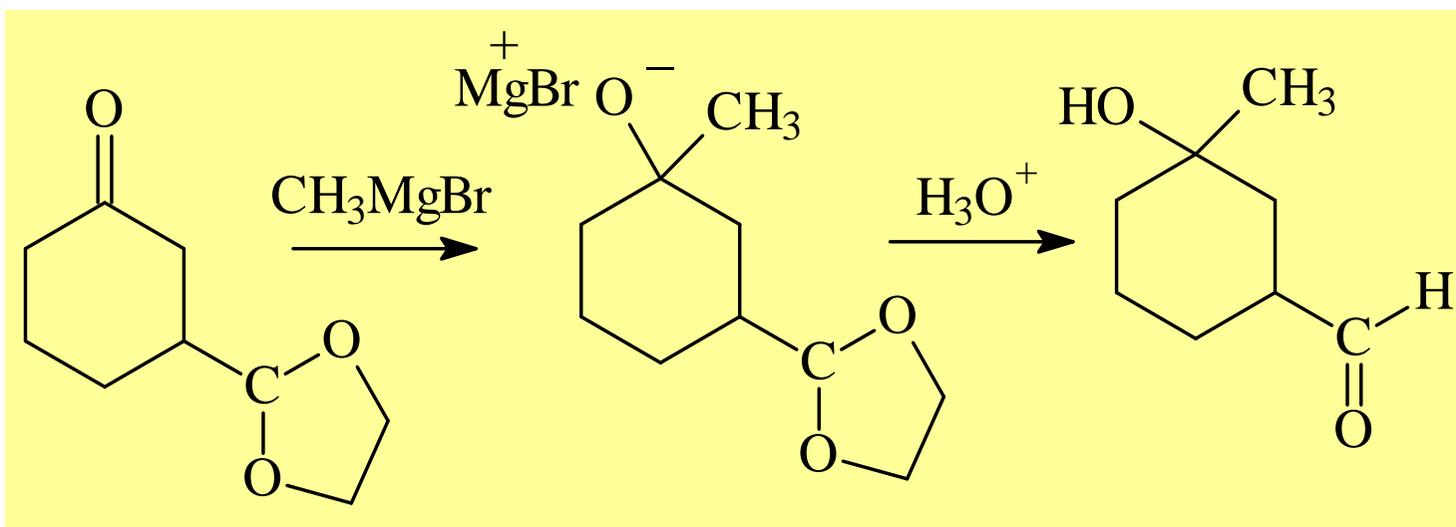
Se hidroliza fácilmente en medio ácido, estable en medio básico.



Los aldehídos son más reactivos que las cetonas.

7. Acetales como Grupos Protectores.

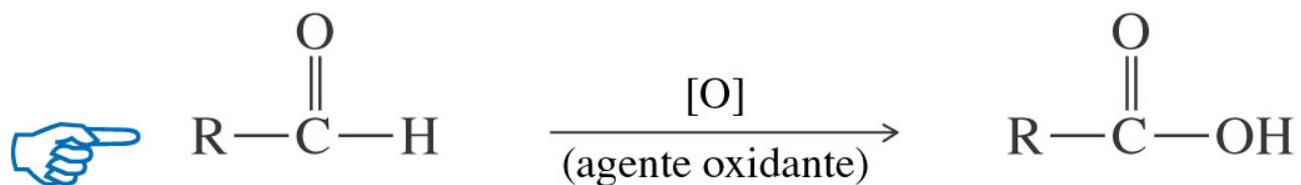
Reacción Selectiva de Cetonas



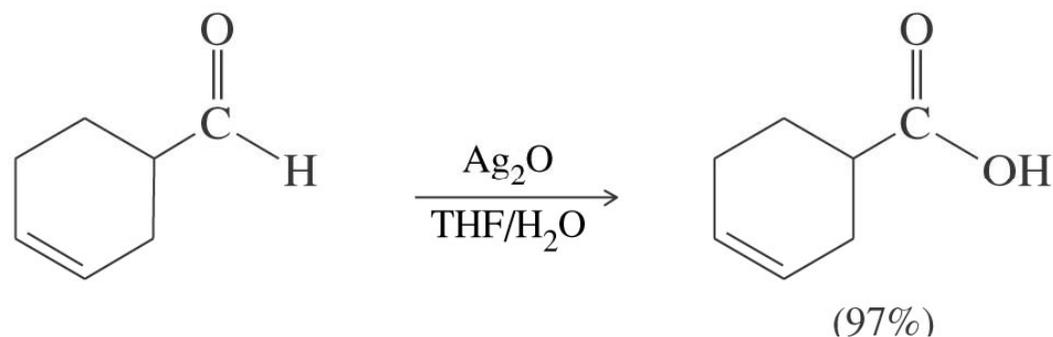
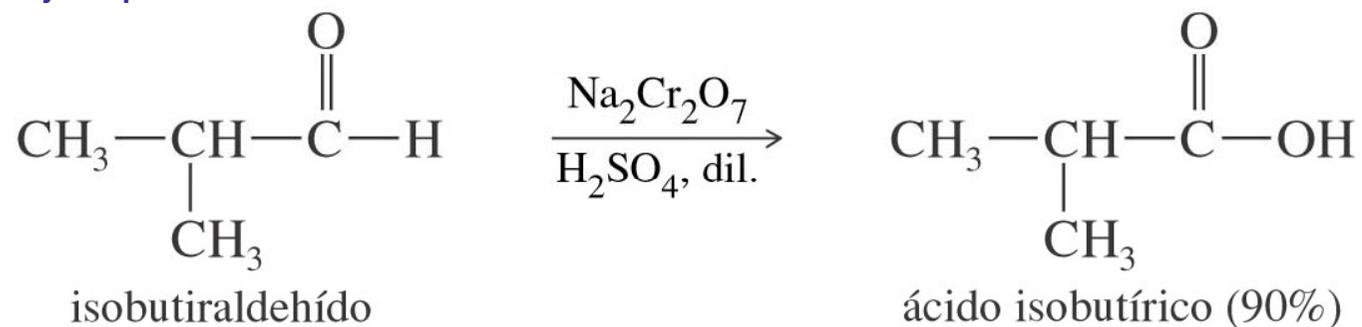
Reacciona con nucleófilos fuertes (base).
Se eliminan los grupos protectores.

8. Oxidación de Aldehídos

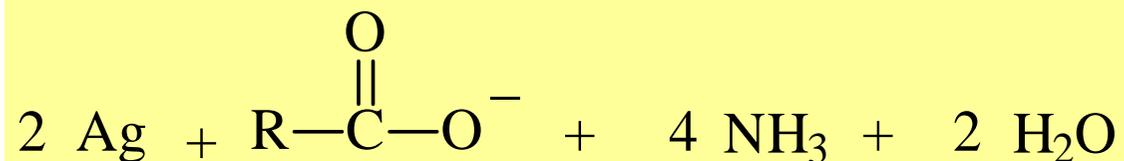
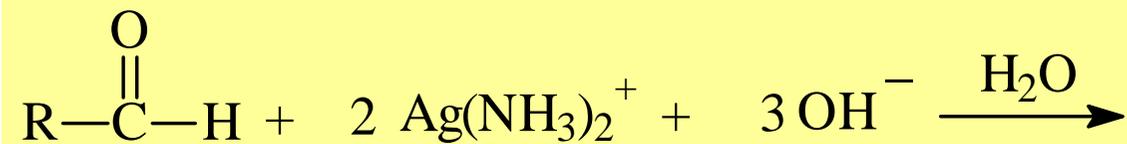
Se oxida fácilmente a ácidos carboxílicos.



Ejemplo:



8. Test con el reactivo de Tollens



- Se añade una solución de $\text{Ag}(\text{NH}_3)_3^+$ hasta que el precipitado se disuelve.
- La reacción del aldehído genera un espejo de plata.

9. Reducciones de cetonas y aldehídos

Interés Industrial

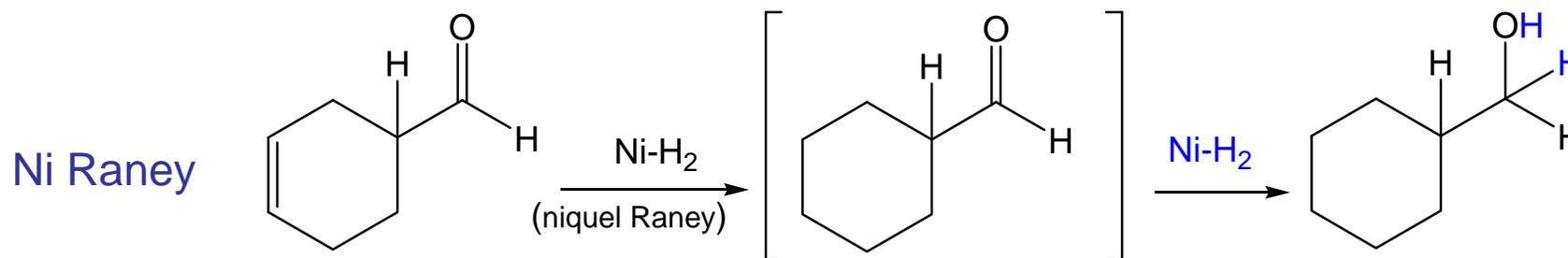


Hidrogenación catalítica

Laboratorio

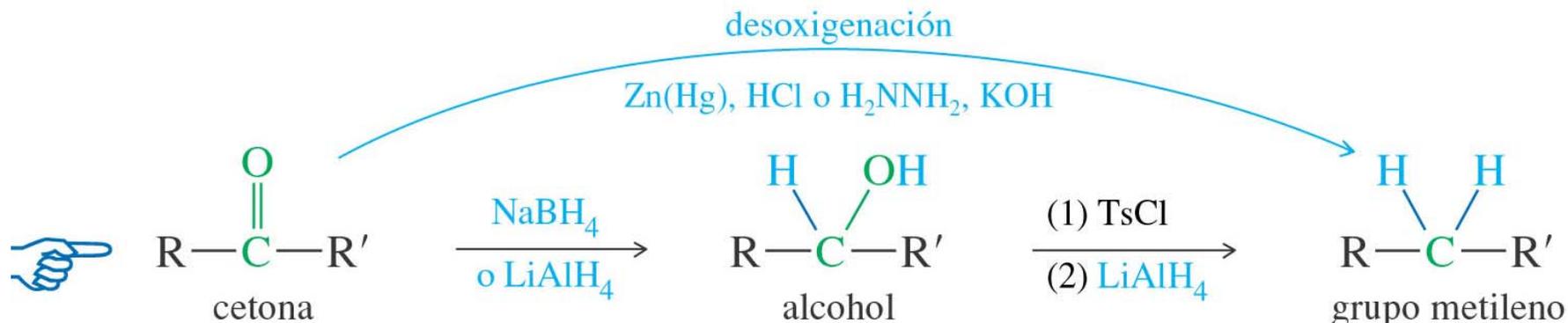


NaBH₄

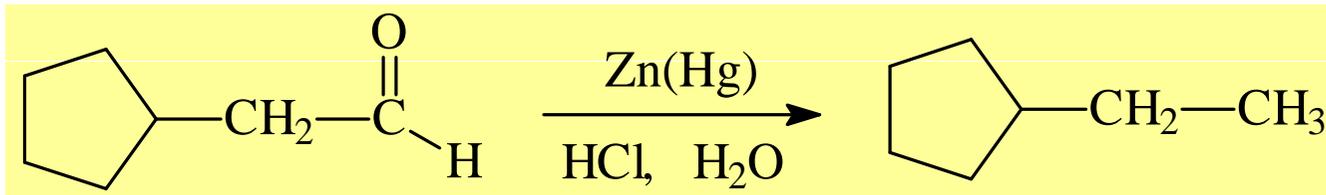
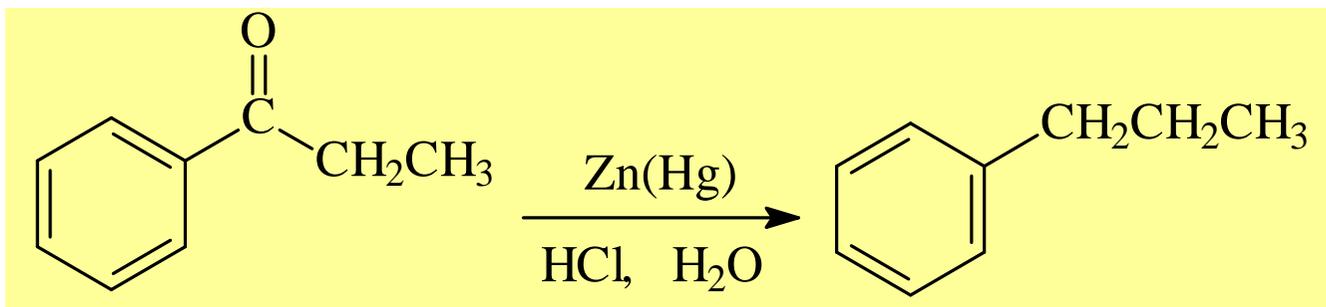


9. Reducciones de cetonas y aldehídos

Desoxigenación de cetonas y aldehídos



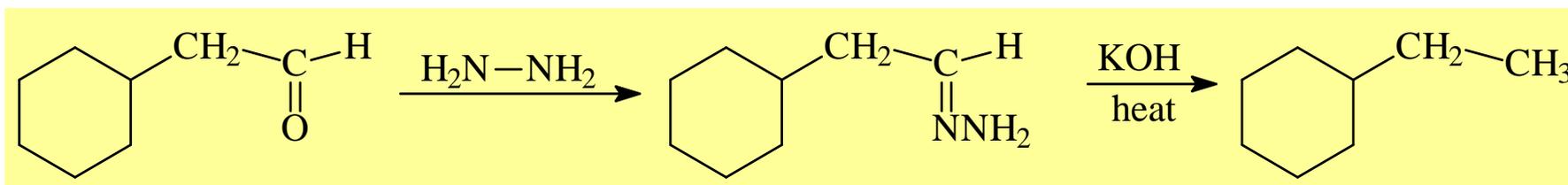
Reducción de Clemmensen



9. Reducciones de cetonas y aldehídos

Reducción de Wolff-Kishner

- Se forma la **hidrazona**, y entonces se calienta con una base fuerte como el KOH o el *t*-butóxido potásico.



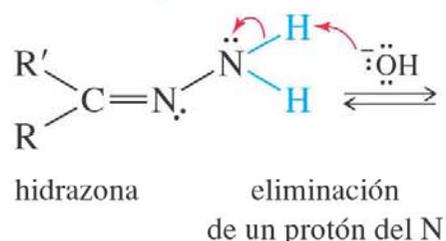
- Se usa un disolvente de alta temperatura de ebullición: etilenglicol, dietilenglicol, o DMSO.

9. Reducciones de cetonas y aldehídos

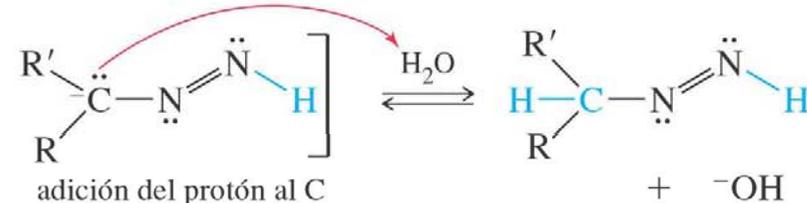
Reducción de Wolff-Kishner

Mecanismo

Paso 1: desprotonación del N.



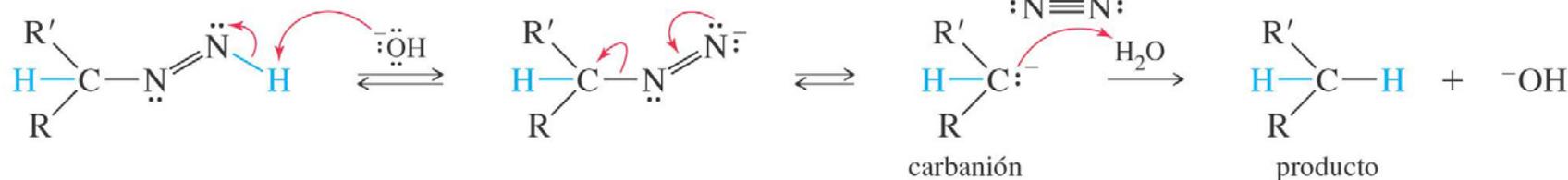
Paso 2: reprotonación del C.



Paso 3: eliminación del segundo protón del N.

Paso 4: pérdida de N₂.

Paso 5: protonación.



Tema 19. COMPUESTOS CARBONÍlicos: aldehídos y cetonas

Las imágenes utilizadas para la preparación de este tema proceden de dos libros de Química Orgánica:

- *L.G. Wade, Organic Chemistry, 6^aEd. Pearson International, 2005*
- *K.P.C. Vollhardt, Organic Chemistry, 4^aEd, Freeman 2003*