

LECCIÓN 16

ALDEHÍDOS Y CETONAS

Objetivos

Formular y nombrar los aldehídos y cetonas. Predecir la reactividad de los aldehídos y cetonas en base a la estructura electrónica del grupo carbonilo. Conocer sucintamente el mecanismo de las adiciones nucleófilas y el papel catalítico jugado por los ácidos próticos y de Lewis en este tipo de reacciones. Comparar la reactividad relativa de los aldehídos y cetonas en base a los efectos electrónicos y estéricos. Conocer las más importantes reacciones de adición nucleófila de aldehídos y cetonas. Contrastar las reacciones de condensación con las de adición nucleófila, examinando sus puntos comunes y viendo sus diferencias. Conocer los diferentes métodos de oxidación y reducción de aldehídos y cetonas, poniendo énfasis en los aspectos estereoquímicos de la reducción de las cetonas. Conocer los más importantes métodos de preparación de aldehídos y de cetonas, escogiendo el más adecuado en función de la estructura del compuesto carbonílico deseado. Finalmente, repasar la presencia de algunos aldehídos y cetonas en la naturaleza destacando el papel que juegan.

Aldehídos y Cetonas: clasificación y nomenclatura

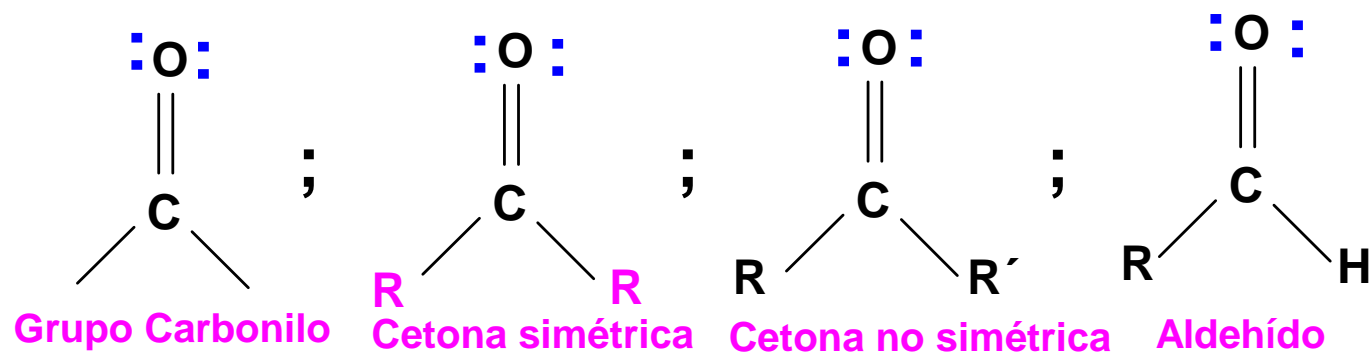
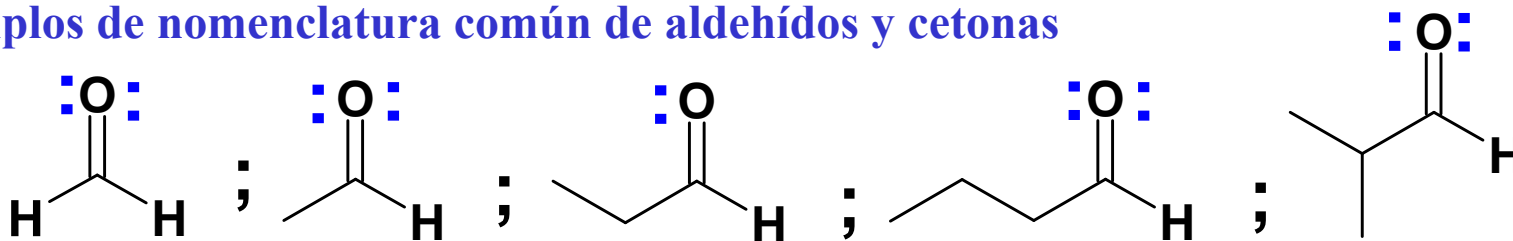


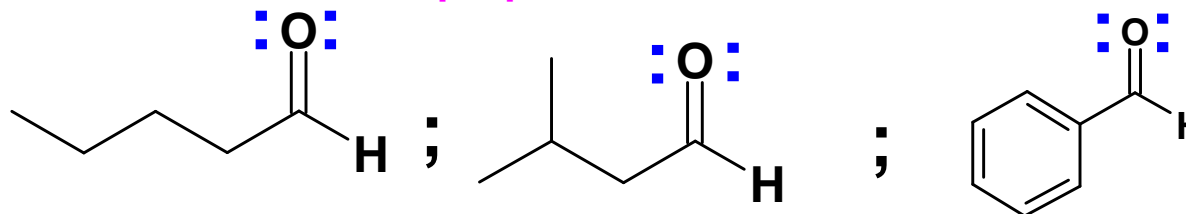
TABLA I. Prefijos para la nomenclatura común de aldehídos y cetona

Prefijo	R	Prefijo	R
Form-	H	Isobutir-	(CH ₃) ₂ CH-
Acet-	CH ₃ -	Valer-	n-C ₄ H ₉ -
Propion-	C ₂ H ₅ -	Isovaler-	(CH ₃) ₂ CCH ₂ -
Butir-	n-C ₃ H ₇ -	Benz-	C ₆ H ₅ -

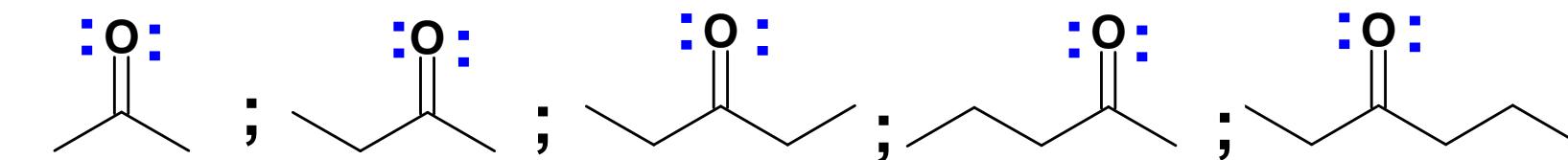
Ejemplos de nomenclatura común de aldeídos y cetonas



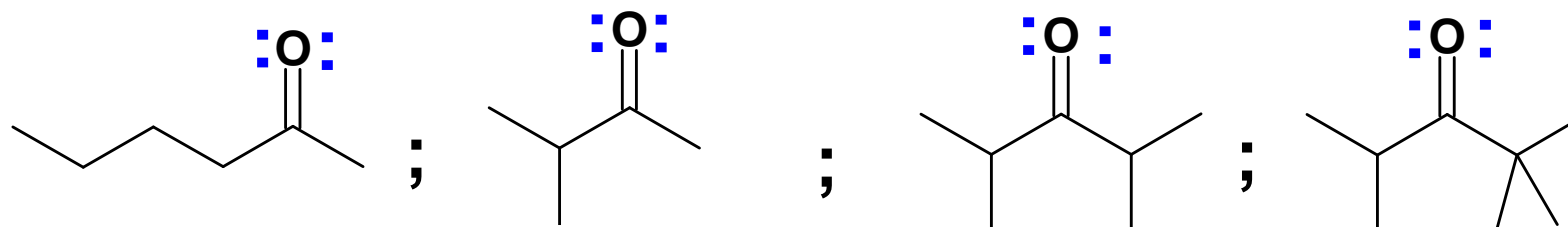
formaldehído acetaldehído propionaldehído Butiraldehído Isobutiraldehído



Valeraldehído Isovaleraldehído Benzaldehído

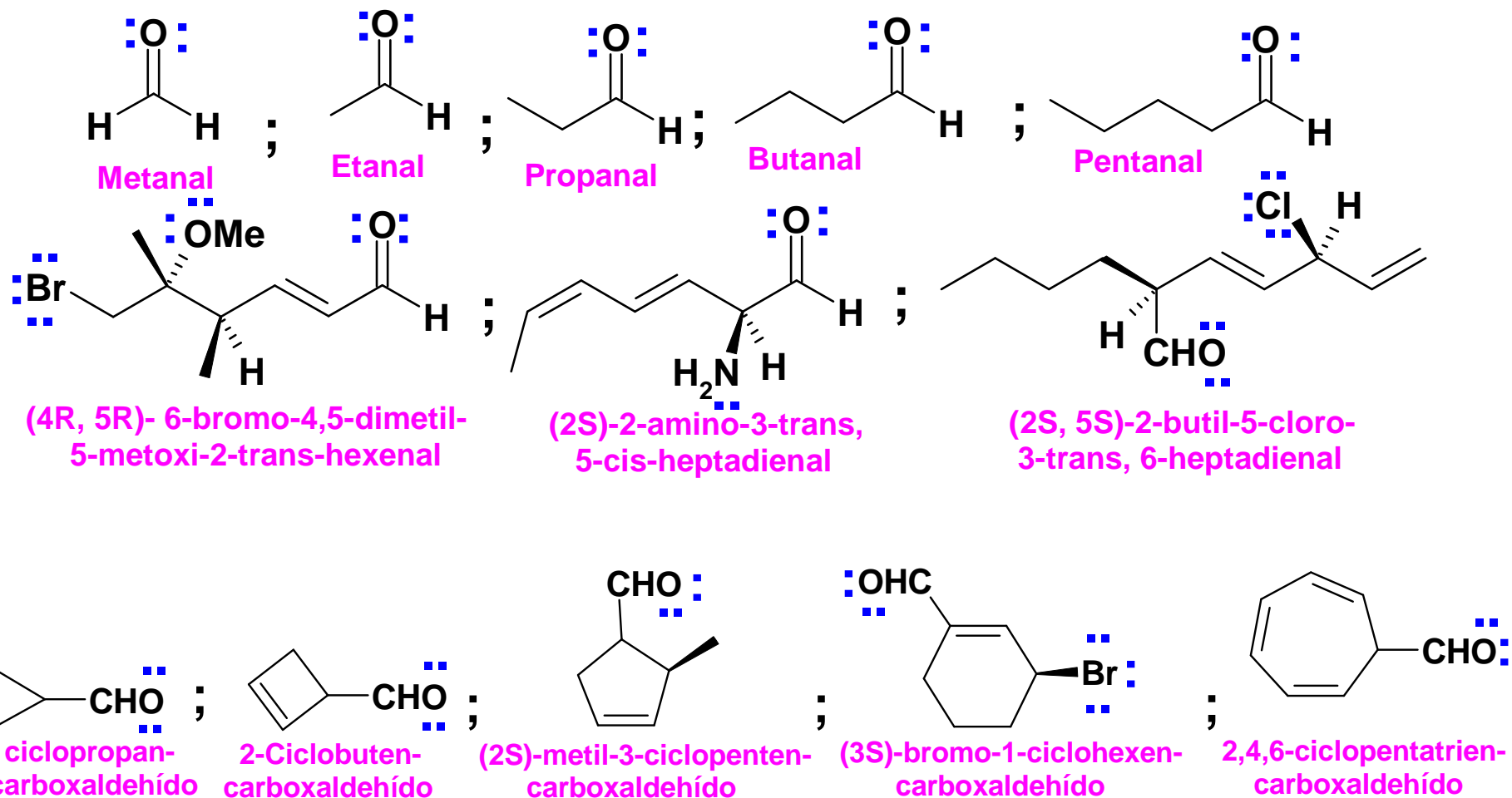


Dimetilcetona Etilmetilcetona Dietilcetona Metilpropilcetona Etilpropilcetona

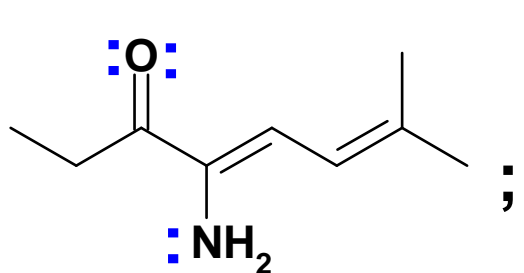


Butilmetilcetona Metilisopropilcetona Diisopropilcetona Terc-butilisopropilcetona

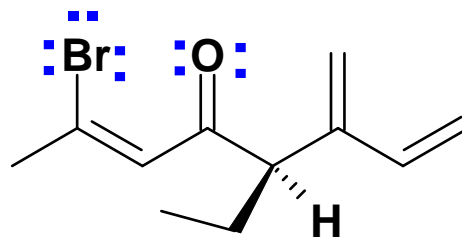
Nomenclatura sistemática de aldehídos



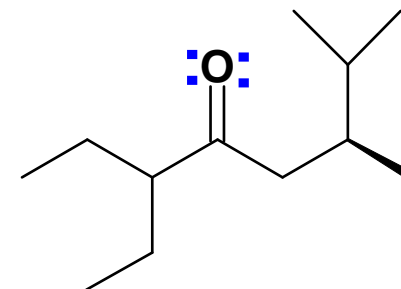
Nomenclatura sistemática de cetonas



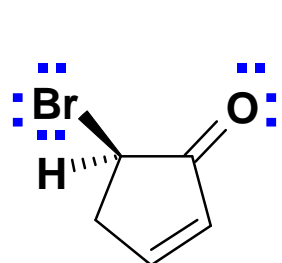
4-amino-7-metil-4Z, 6-octadien-2-ona



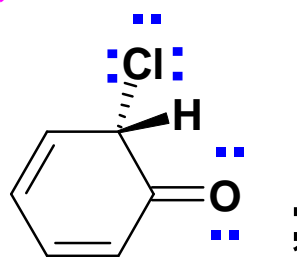
2-bromo-(5R)-etil-6-metilen-2Z,7-octadien-4-ona



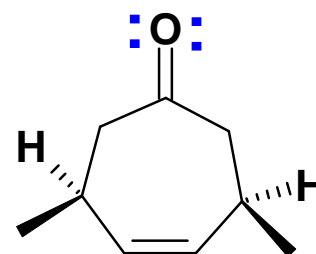
3-etil-(6S, 7)-dimetil-4-octanona



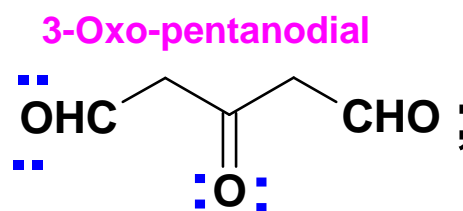
(5R)-Bromo-2-ciclopentenona



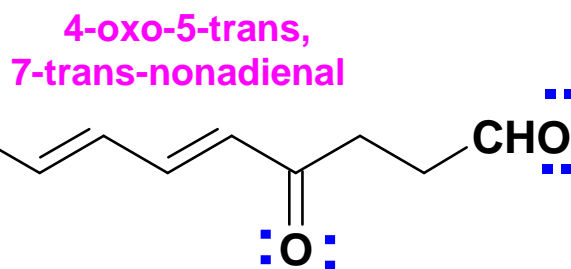
(6S)-cloro-2,4-ciclohexadienona



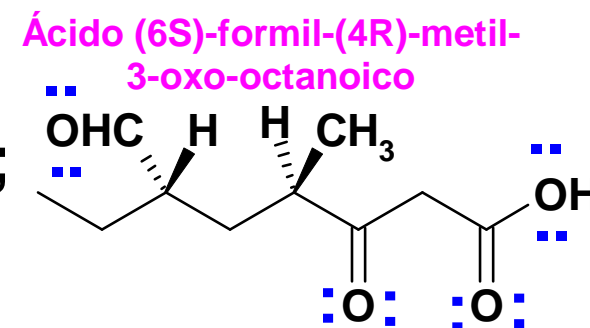
meso-3,6-dimetil-4-cicloheptenona



3-Oxo-pentanodial

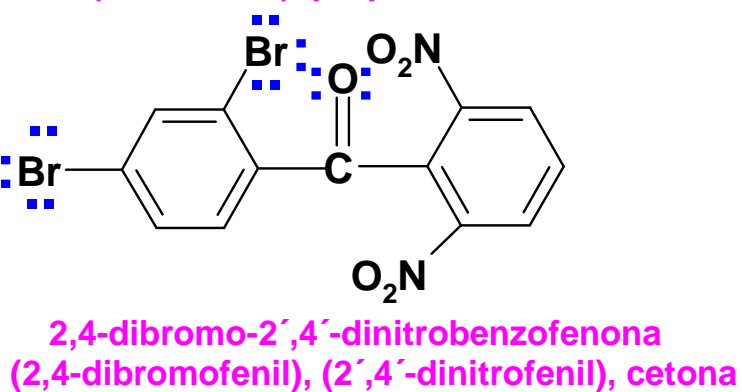
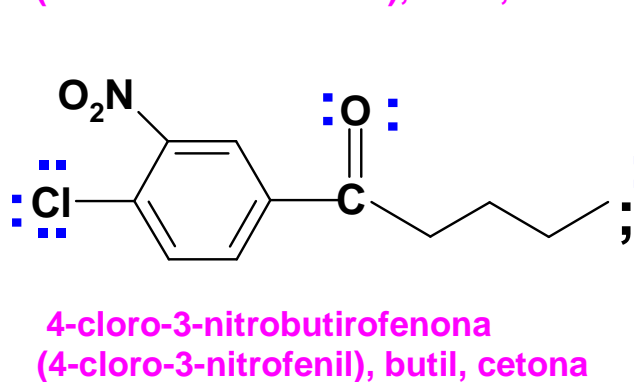
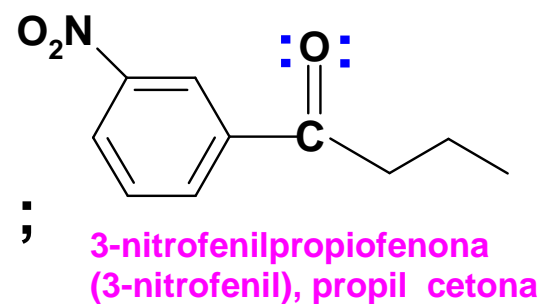
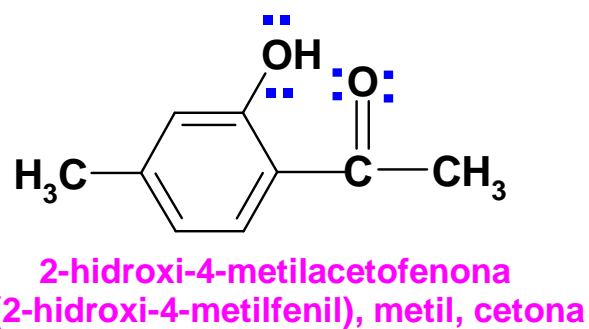
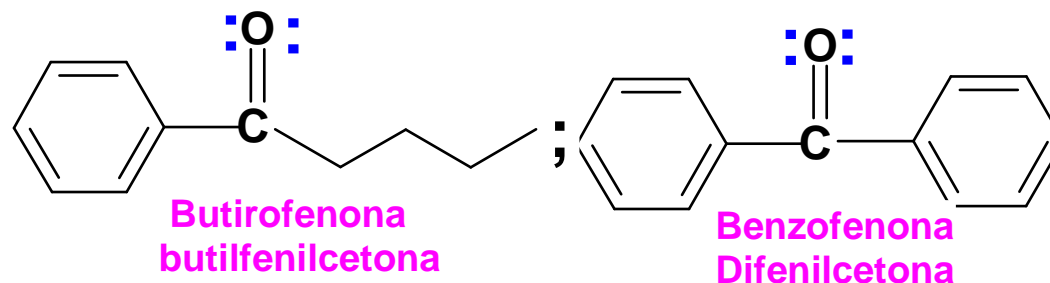
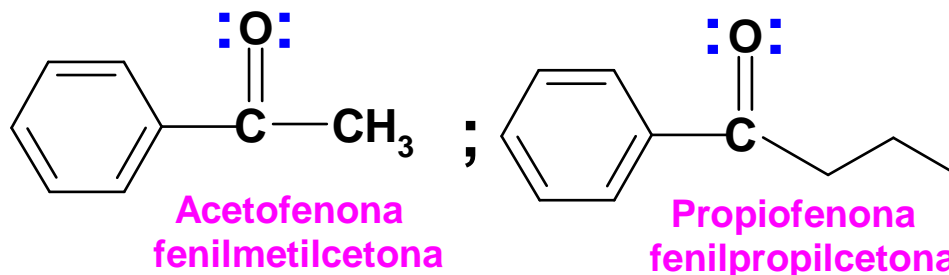


4-oxo-5-trans, 7-trans-nonadienal

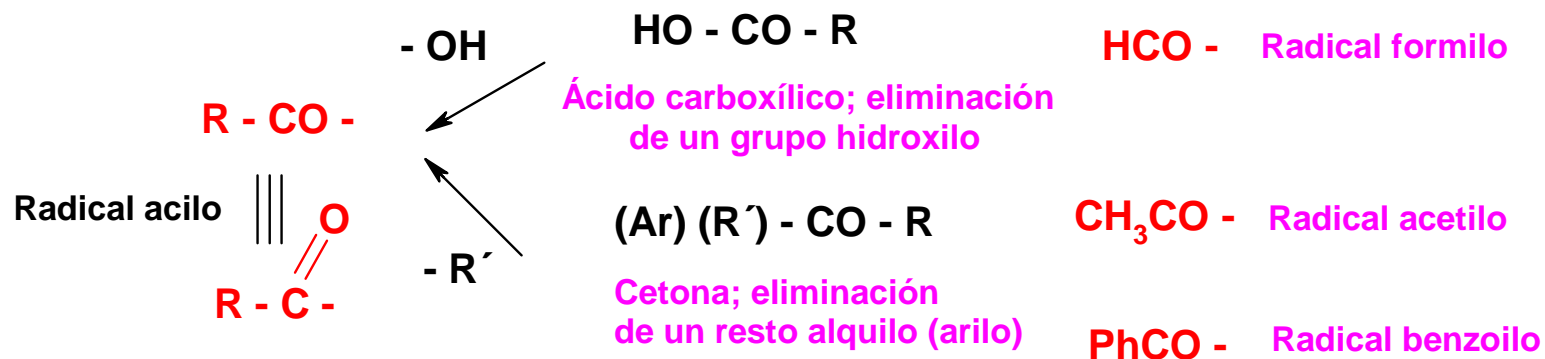


Ácido (6S)-formil-(4R)-metil-3-oxo-octanoico

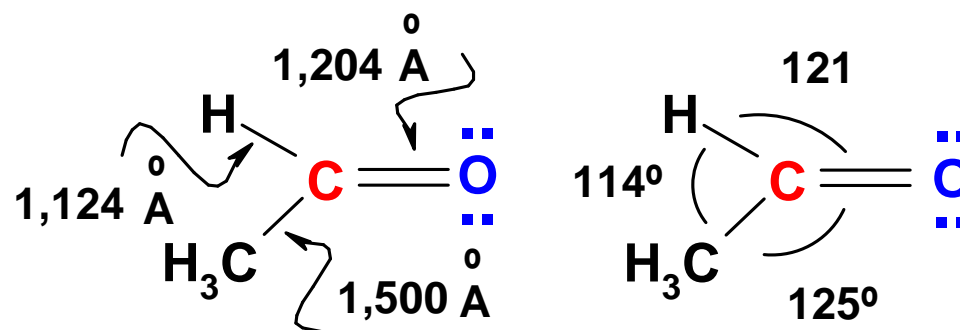
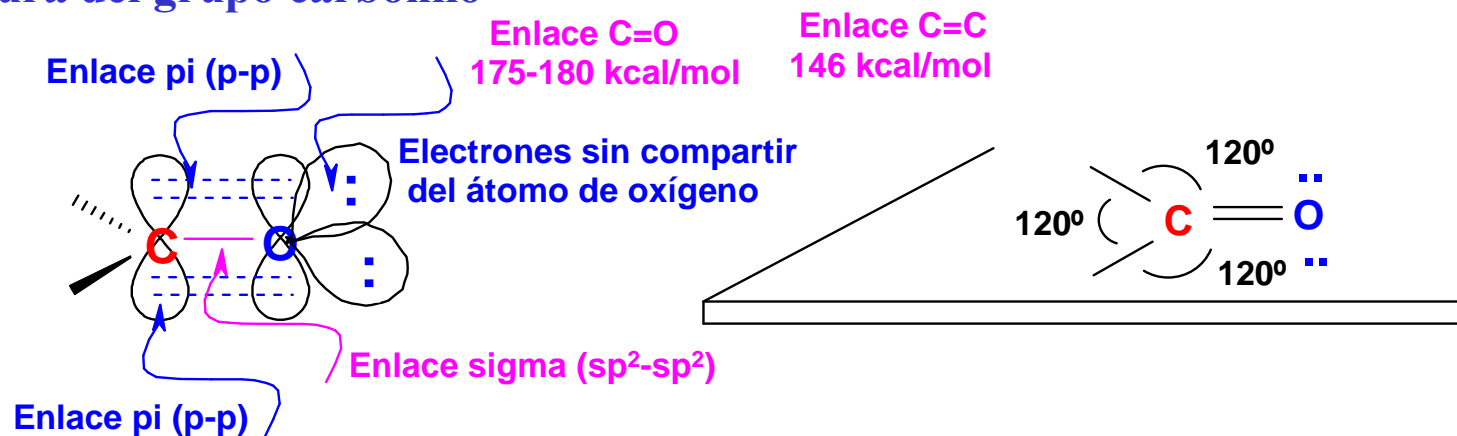
LECCIÓN 16

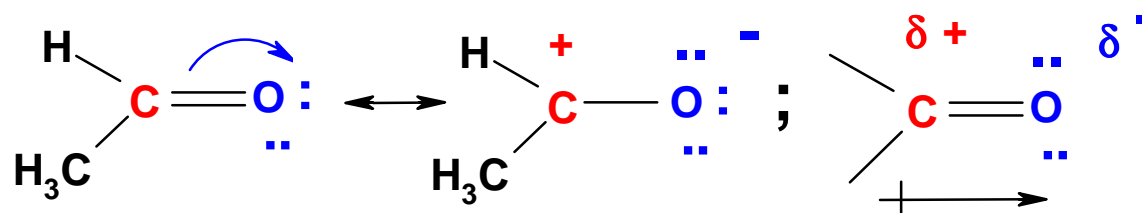


Radicales acilo



Estructura del grupo carbonilo





Propiedades físicas de los aldehídos y cetonas

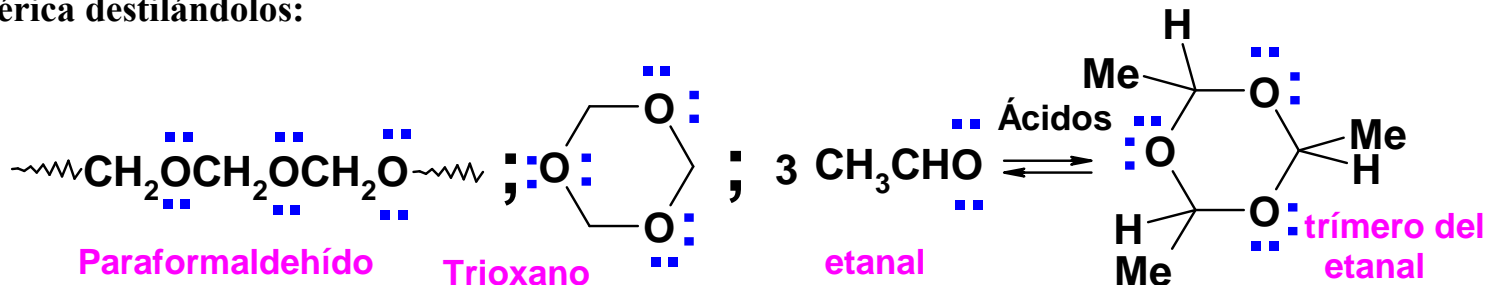
μ aproximadamente 2,7 D

TABLA II. Momentos dipolares de aldehídos y cetonas comparados con otras sustancias

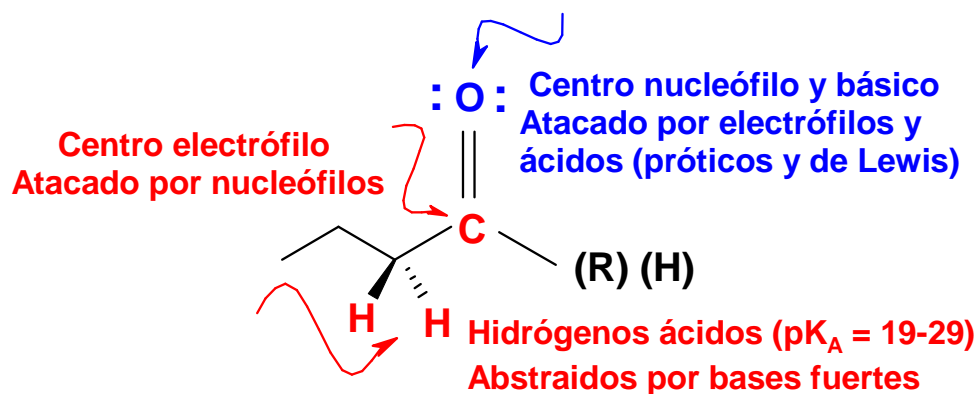
Sustancia	Tipo	Fórmula	μ (D)	G. Funcional
Metanal	Aldehído	HCHO	2,33	-CHO
Etanal	Aldehído	CH ₃ CHO	2,72	-CHO
Propanal	Aldehído	CH ₃ CH ₂ CHO	2,52	-CHO
Propanona	Cetona	CH ₃ COCH ₃	2,88	-CO-
Acetofenona	Cetona	CH ₃ COPh	3,02	-CO-
Ciclobutanona	Cetona	C ₄ H ₆ O	2,99	-CO-
Ácido acético	A. Carboxílico	CH ₃ COOH	1,74	-COOH
Cloruro de acetilo	Cloruro de ácido	CH ₃ COCl	2,72	-COCl
Acetato de metilo	Éster	CH ₃ COOCH ₃	1,72	-COOR
Acetamida	Amida	CH ₃ CONH ₂	3,76	-CONH ₂
1-Buteno	Alqueno	CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	0,30	-C=C-

Aldehídos	Cetonas	Fórmula	PF (°C)	PE (°C)	Solubilidad g/100ml agua
Metanal		HCHO	- 92	-21	Muy soluble
Etanal		CH₃CHO	- 123,5	20,2	∞
Propanal		CH₃CH₂CHO	- 81	49,5	20
Butanal		CH₃(CH₂)₂CHO	- 99	75,7	4
Pentanal		CH₃(CH₂)₃CHO	- 92	103,4	Ligera
Hexanal		CH₃(CH₂)₄CHO		131	Ligera
Heptanal		CH₃(CH₂)₅CHO	- 42	155	0,1
Benzaldehído		PhCHO	- 28	178	0,3
o-Tolualdehído		(o-CH₃)-PhCHO		196	
m-Tolualdehído		(m-CH₃)-PhCHO		199	
p-Tolualdehído		(p-CH₃)-PhCHO		205	
	Propanona	CH₃COCH₃	- 94, 8	56,2	∞
	Butanona	CH₃CH₂COCH₃	- 86,9	79,6	37
	2-Pentanona	CH₃(CH₂)₂COCH₃	- 77,8	102,4	Ligera
	3-Pentanona	CH₃CH₂COCH₂CH₃	- 39,9	102,0	4,7
	2-Hexanona	CH₃(CH₂)₃COCH₃	- 35	150	2,0
	3-Hexanona	CH₃CH₂CH₂COCH₂CH₃		124	Ligera
	Acetofenona	PhCOCH₃	21	202	Insoluble
	Benzofenona	PhCOPh	48	306	Insoluble

Los primeros aldehídos (metanal y etanal) polimerizan fácilmente en solución, pero se puede obtener la forma monomérica destilándolos:

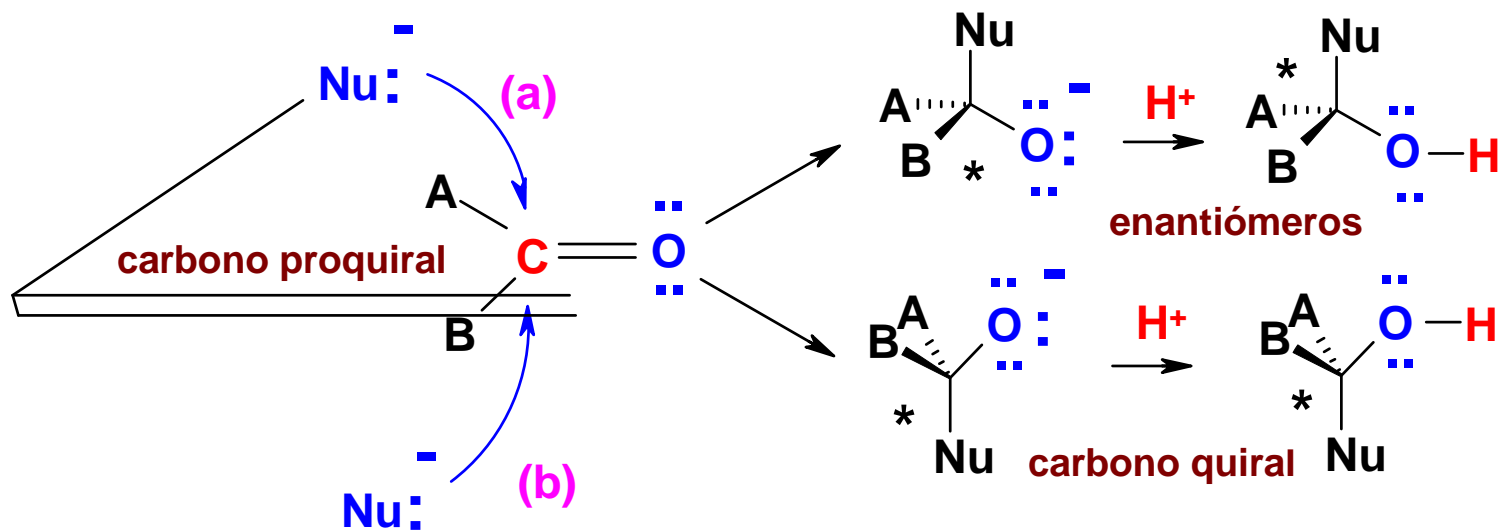
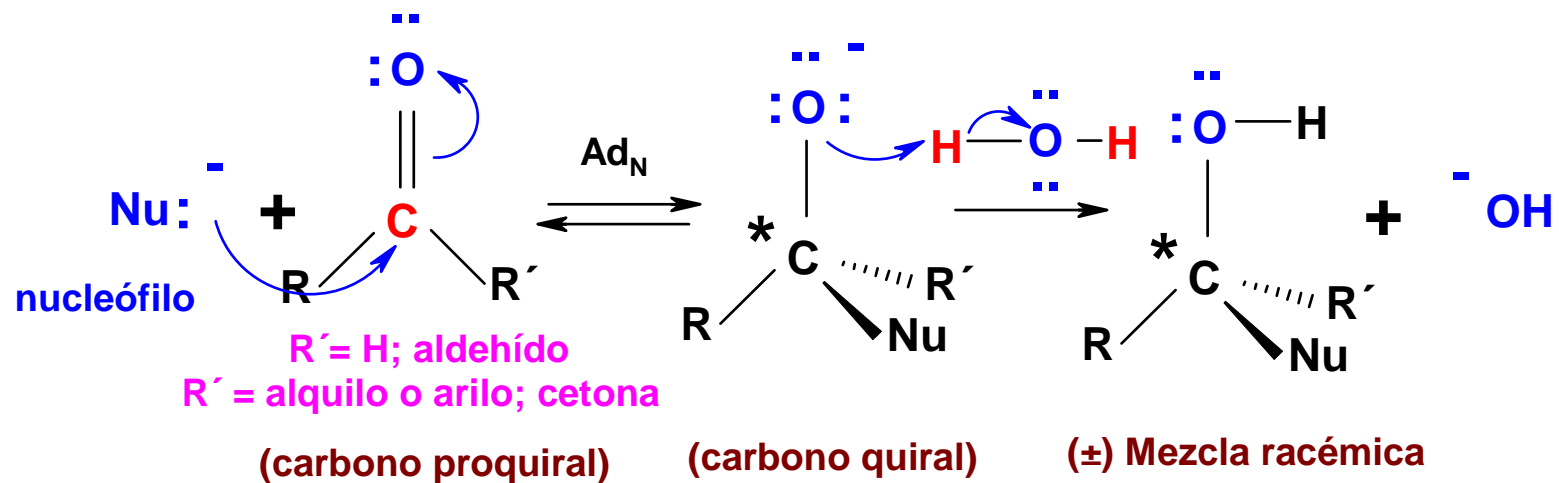


Reactividad química de los aldehídos y cetonas



Dado que el átomo de carbono del grupo carbonilo de los aldehídos y cetonas es un centro deficiente en electrones (un centro electrófilo), será atacado por nucleófilos y como el punto débil del grupo carbonilo es el enlace π (π), la reacción típica de los aldehídos y cetonas será la ruptura del doble enlace por ataque de un nucleófilo, es decir, la formación de un enlace carbono-nucleófilo con ruptura del enlace π , de modo, que el proceso globalmente, es una adición nucleófila (Ad_N):

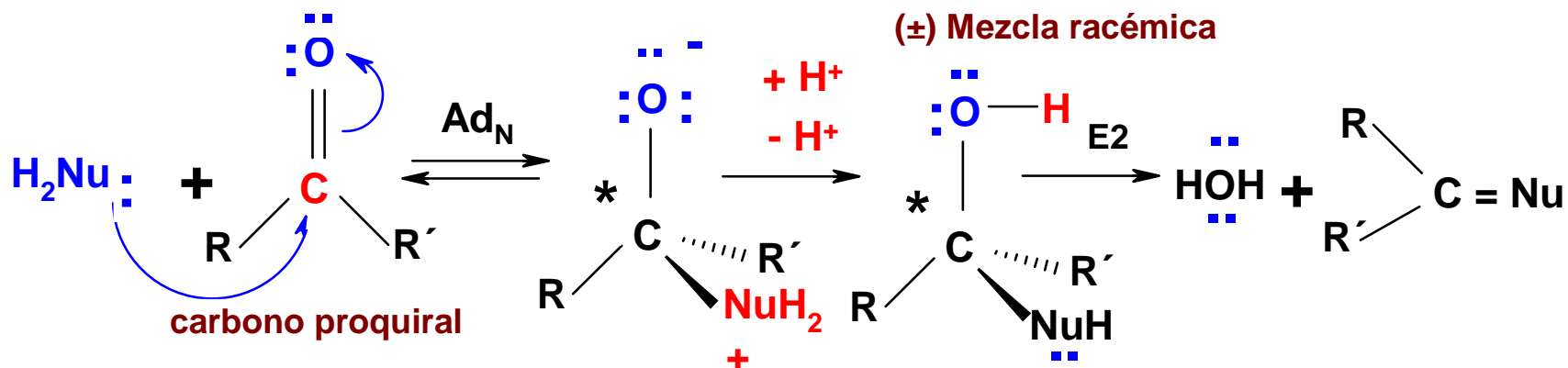
Adiciones nucleófilas: mecanismo y estereoquímica



Reacciones de condensación

R' = H; aldehído

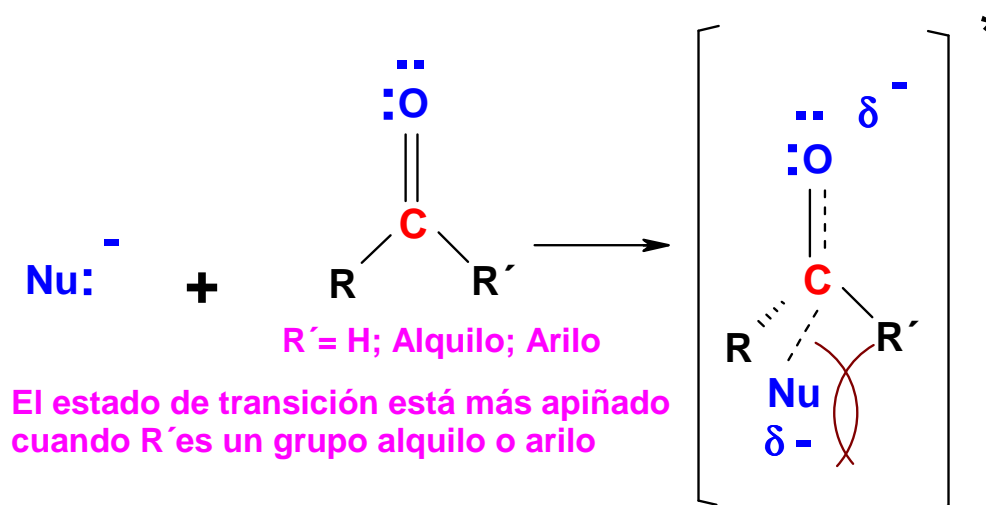
R' = alquilo o arilo; cetona



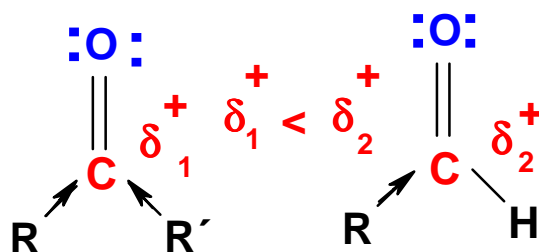
Reactividad relativa de aldehídos y cetonas en las reacciones Ad_N

Los aldehídos reaccionan más rápidamente que las cetonas en las reacciones Ad_N tanto por razones estéricas como electrónicas

Efectos estéricos



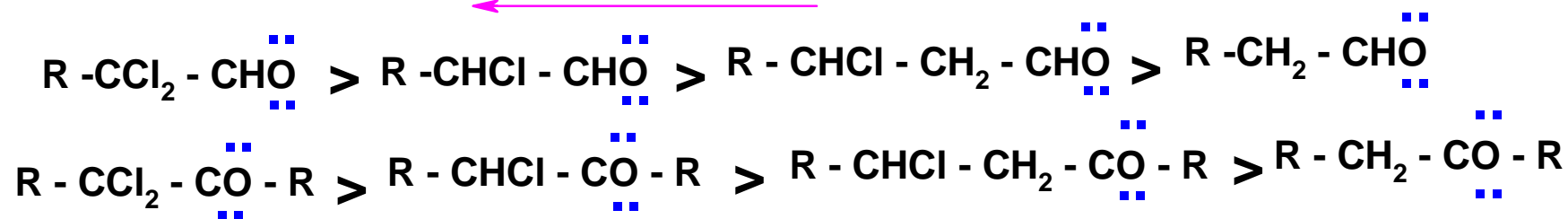
Efectos electrónicos



R y R' donan electrones al Carbono
El H no es donante electrónico, por lo que las cetonas son menos reactivas

Efectos electrónicos de los sustituyentes (efecto - I)

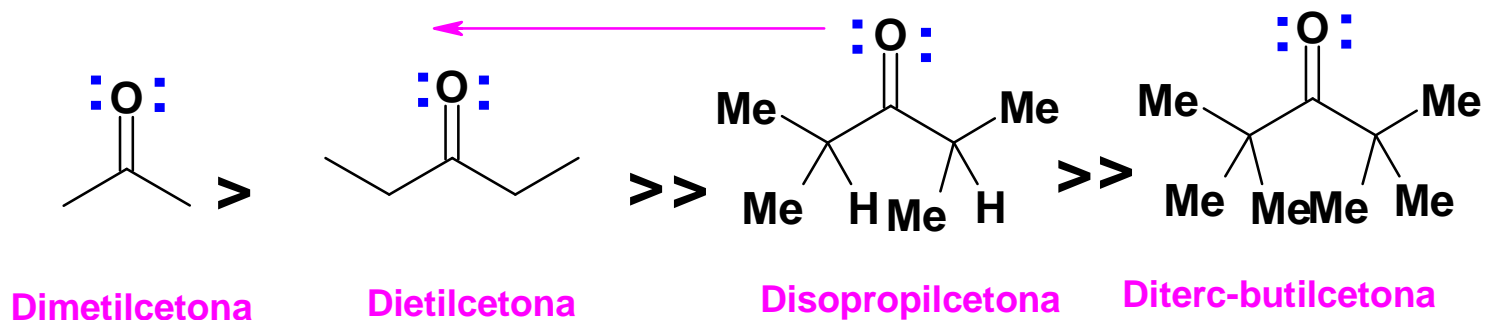
Reactividad creciente ←



El Cloro retira electrones por efecto -I

Efectos estéricos

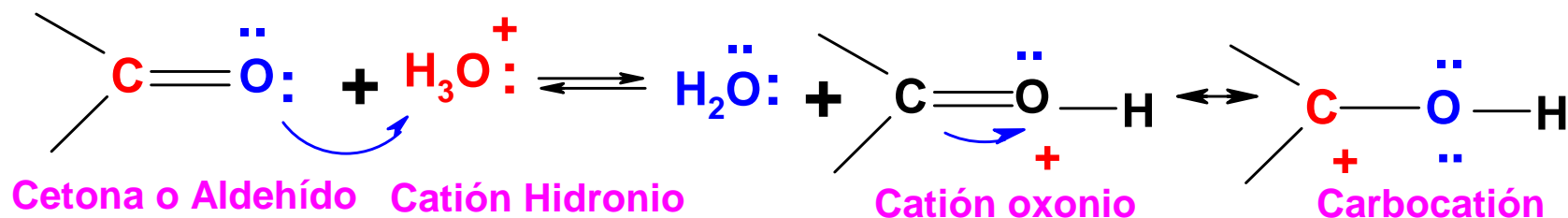
Reactividad creciente ←



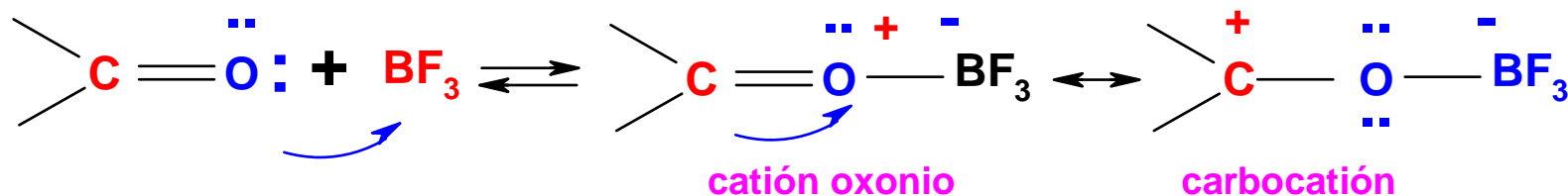
Adiciones nucleófilas de aldehídos y cetonas

Catálisis ácida.- Los ácidos próticos y de Lewis aumentan la reactividad de los aldehídos y cetonas, porque aumentan la deficiencia electrónica del carbono carbonílico. Sin embargo, la catálisis ácida debe hacerse con cuidado para que el nucleófilo no se protone, porque ello disminuye la nucleofilia ralentizando la reacción:

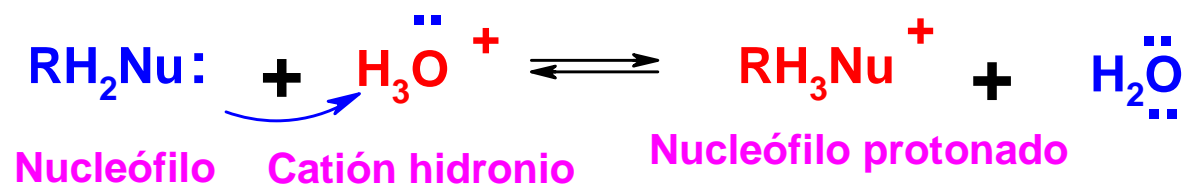
La catálisis ácida hace al carbono más deficiente en electrones



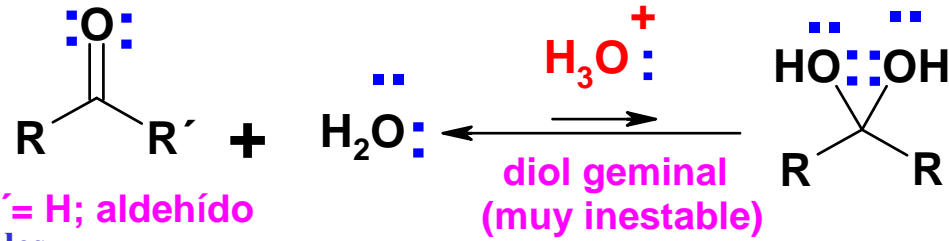
Los ácidos de Lewis hacen más deficiente al carbono



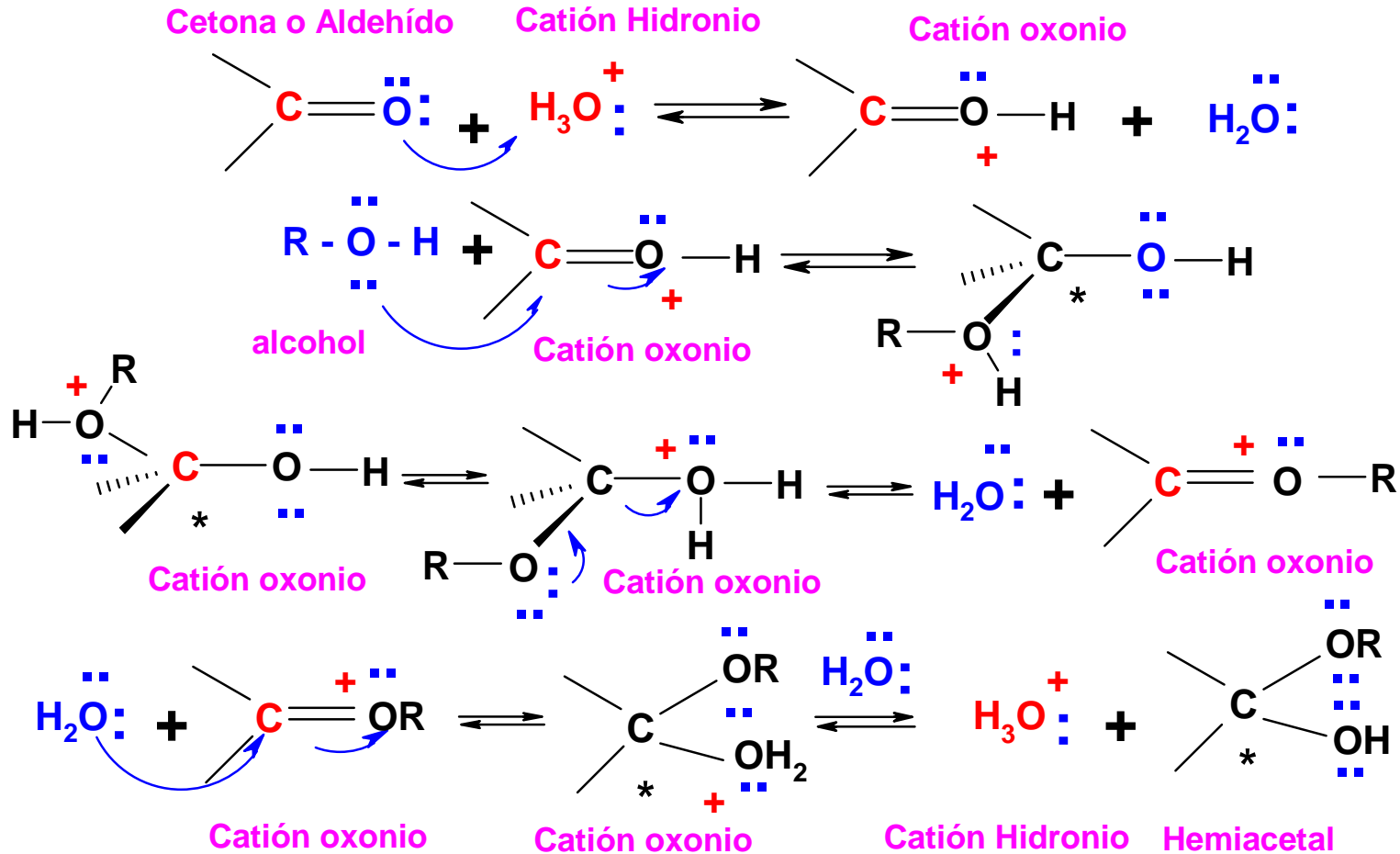
La protonación del nucleófilo disminuye la nucleofilia



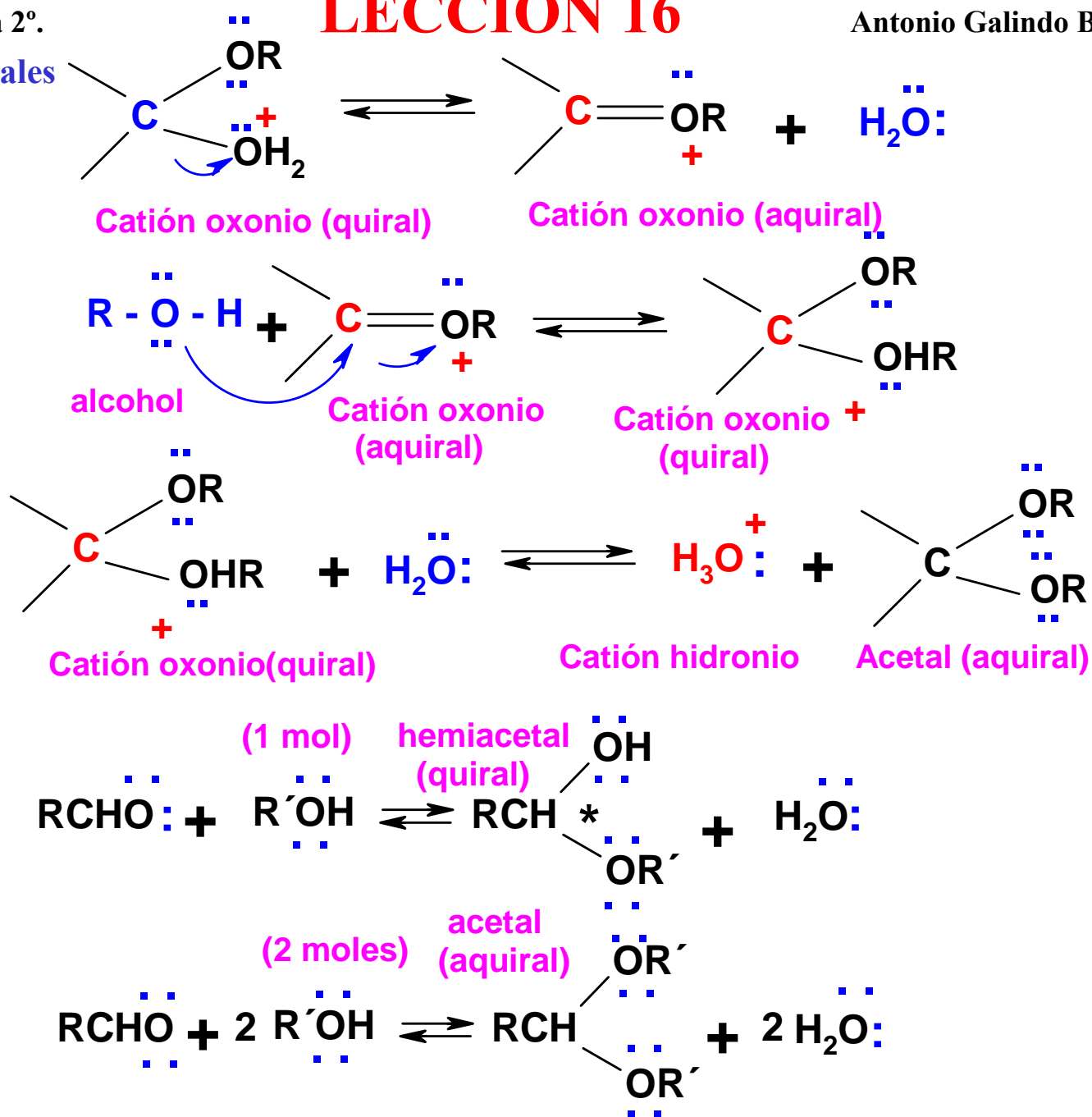
Adición de agua y alcoholes a aldehídos y cetonas



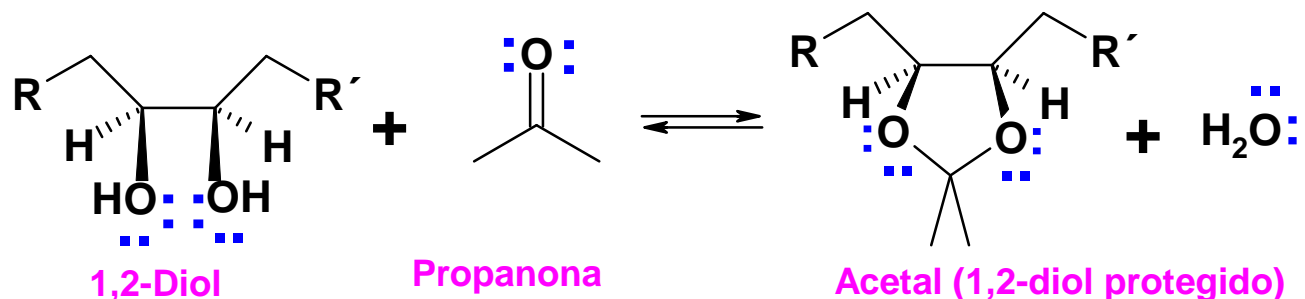
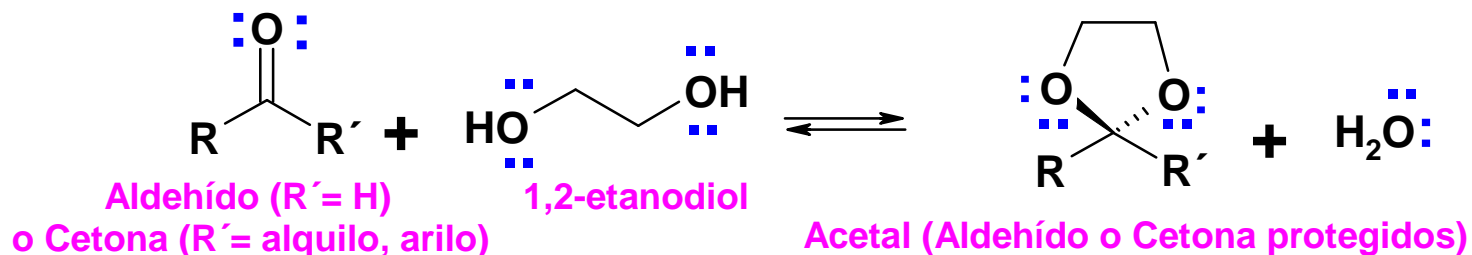
Formación de hemiacetales



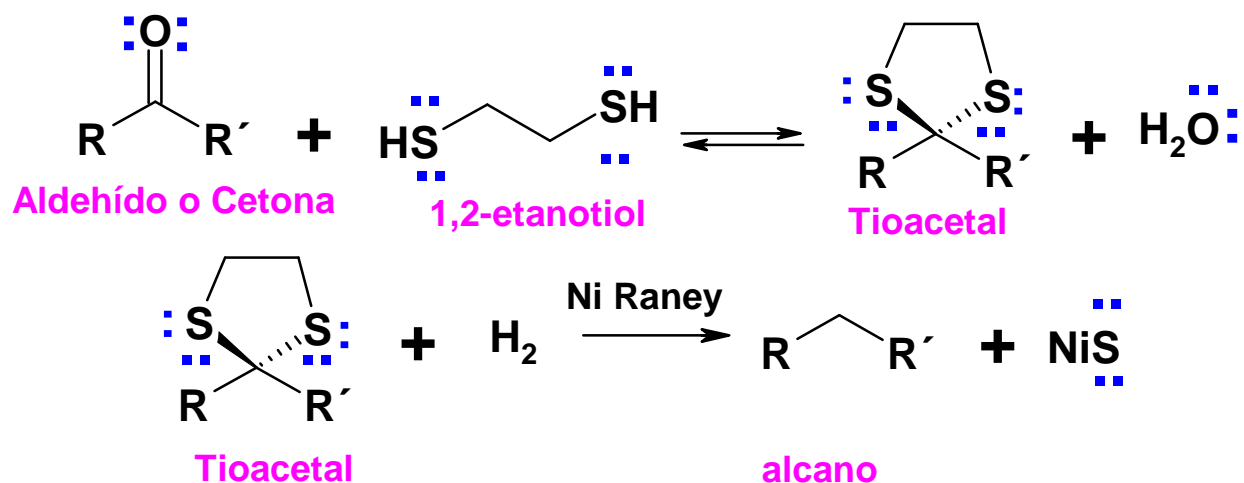
LECCIÓN 16



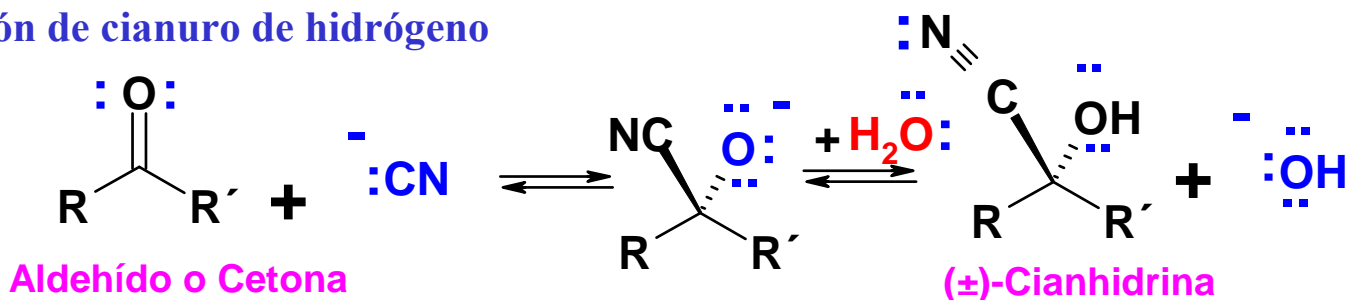
Acetales como grupo protectores de aldehídos, cetonas y 1,2-dioles



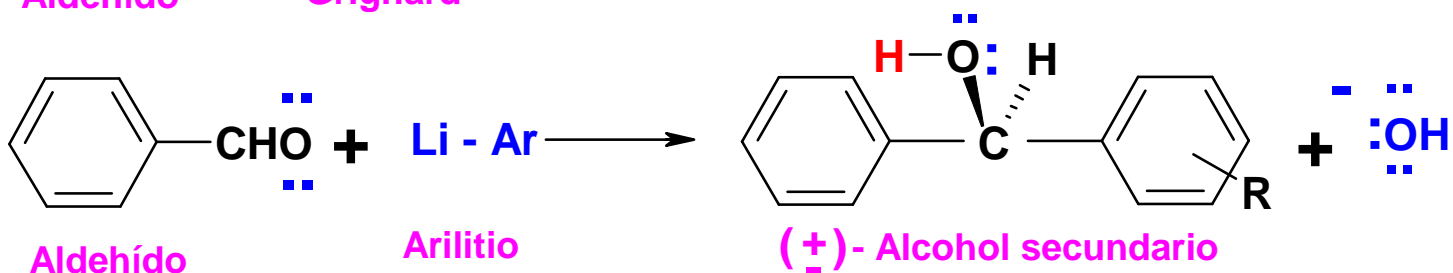
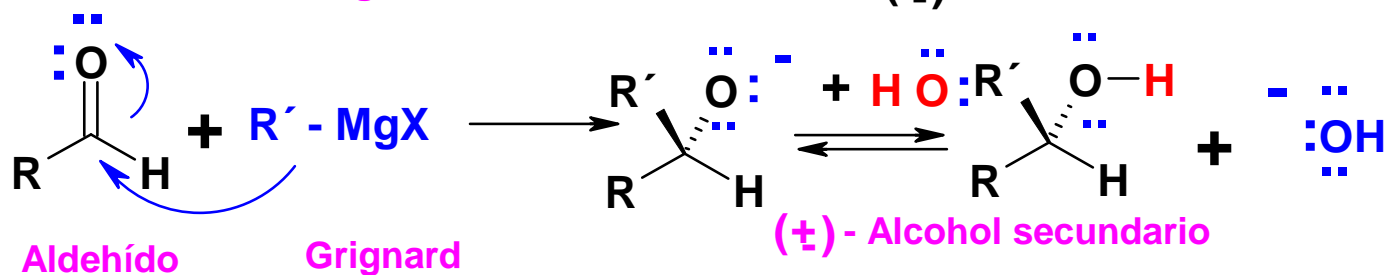
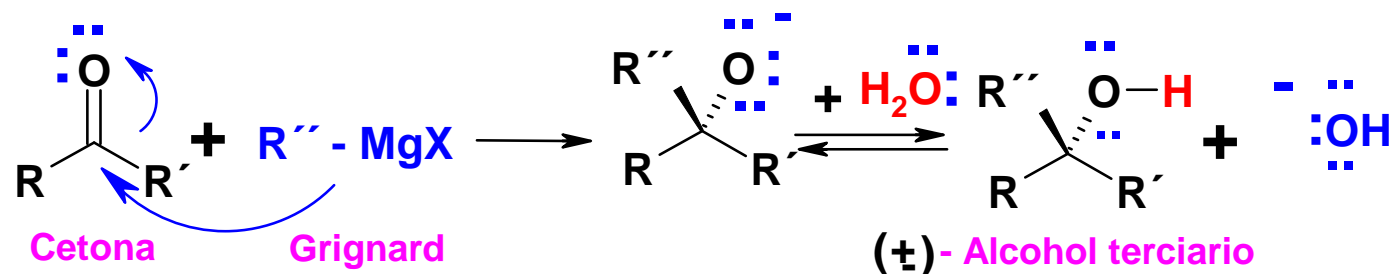
Eliminación del grupo carbonilo vía tioacetales



Adición de cianuro de hidrógeno

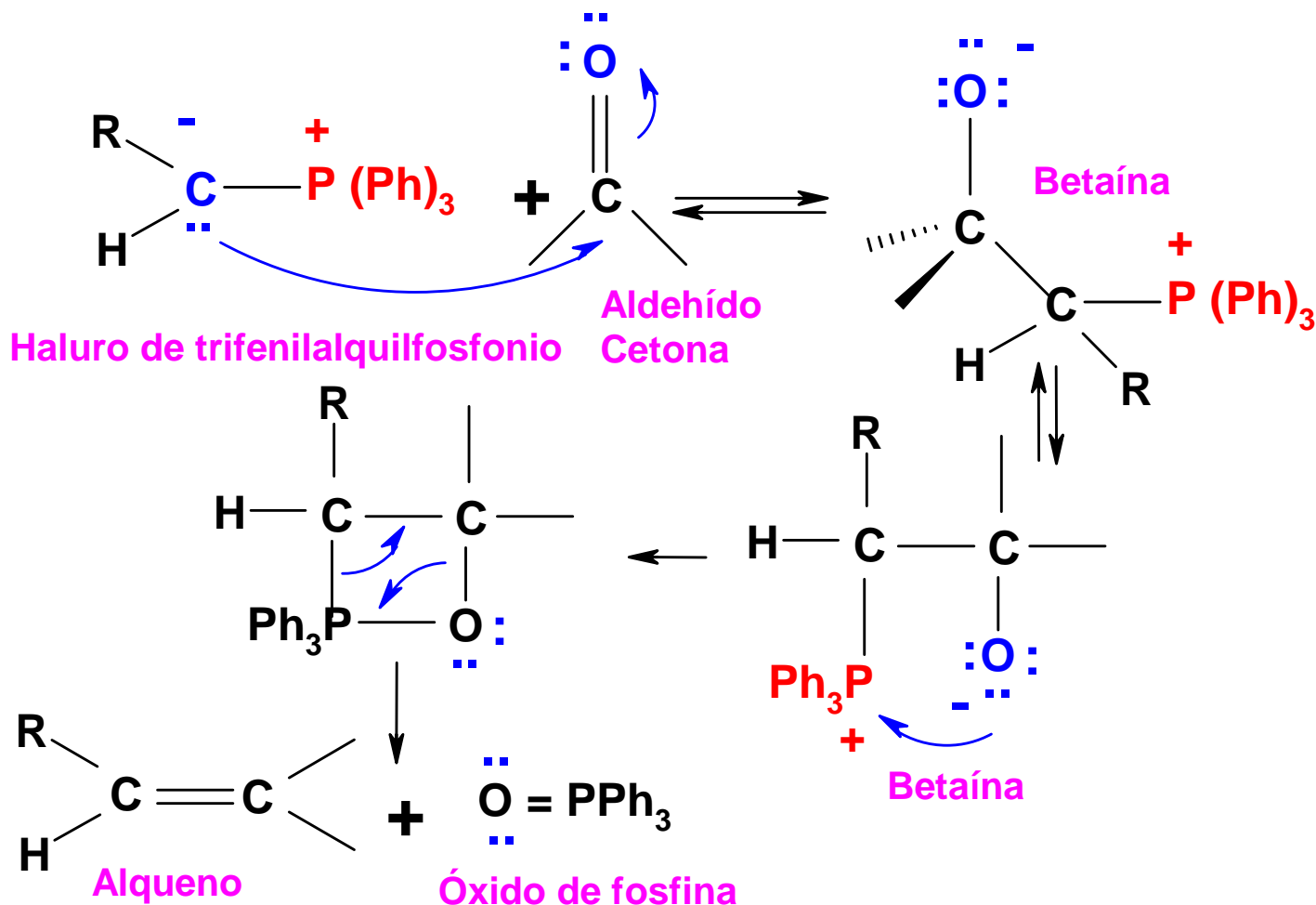


Adición de organometálicos

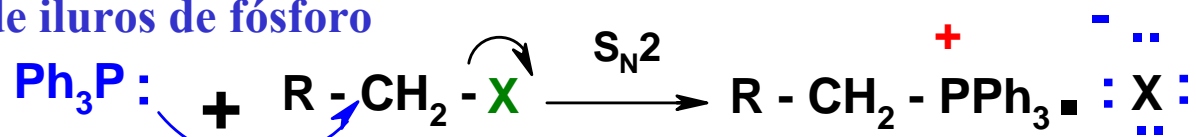


Reacción de Wittig. Síntesis de olefinas

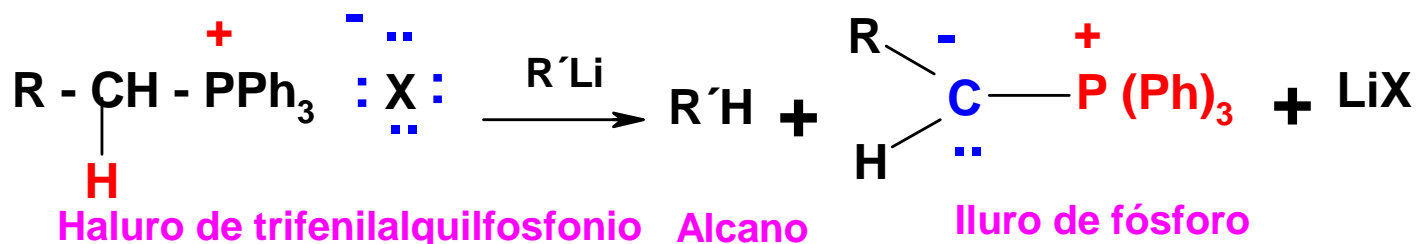
Las cetonas y los aldeídos se convierten en alquenos por acción de los iluros de fósforo (fosforanos), en un proceso conocido como reacción de Wittig. Los iluros se preparan **in situ** por acción de trifenilfosfina sobre un haluro de alquilo seguido de tratamiento básico:



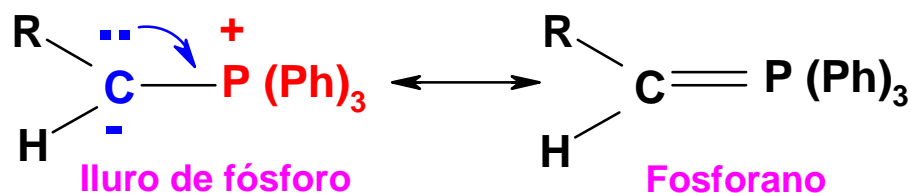
Preparación de iluros de fósforo



Trifenilfosfina Haluro de alquilo Haluro de trifenilalquilfosfonio



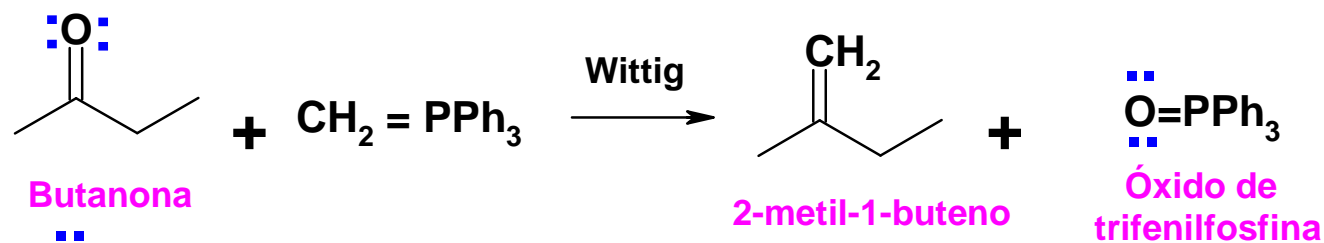
Haluro de trifenilalquilfosfonio Alcano Iluro de fósforo



Iluro de fósforo

Fosforano

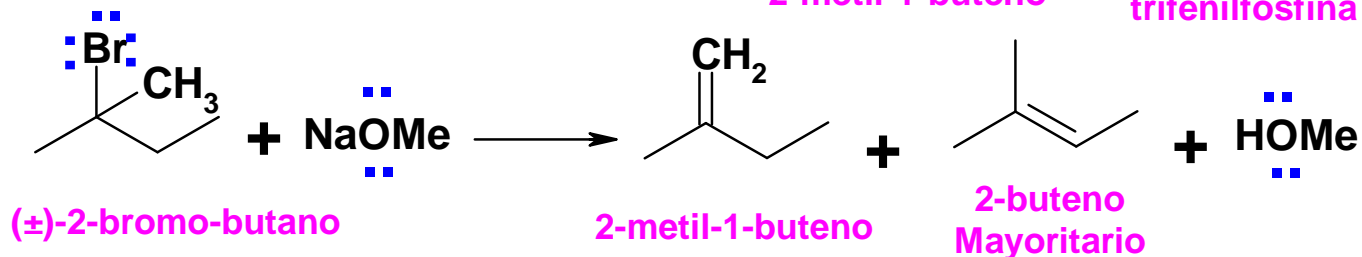
Ventajas de la reacción de Wittig



Butanona

2-metil-1-buteno

Óxido de trifenilfosfina



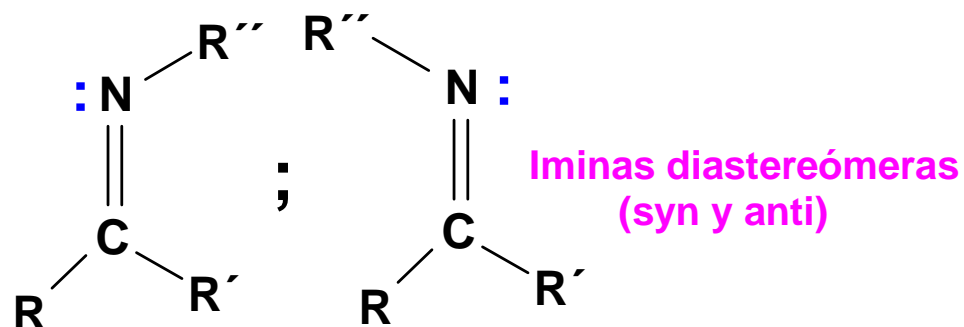
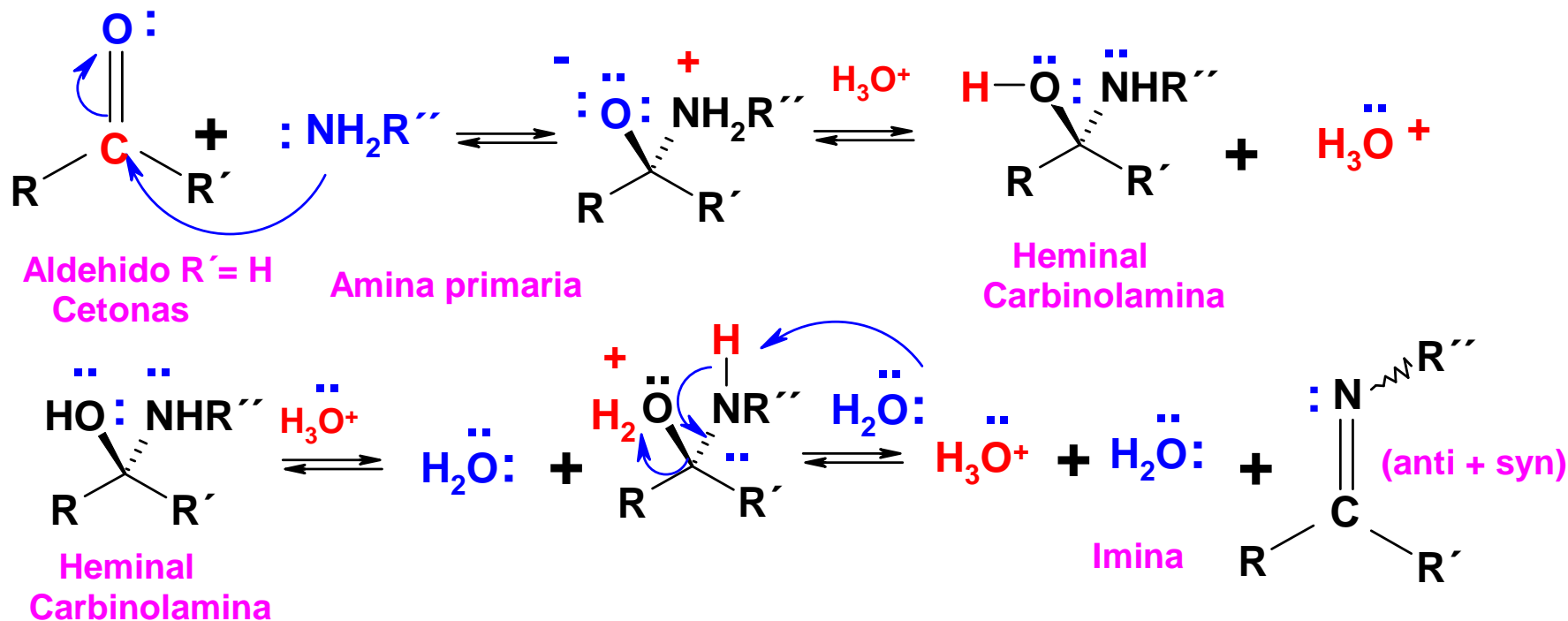
(±)-2-bromo-butano

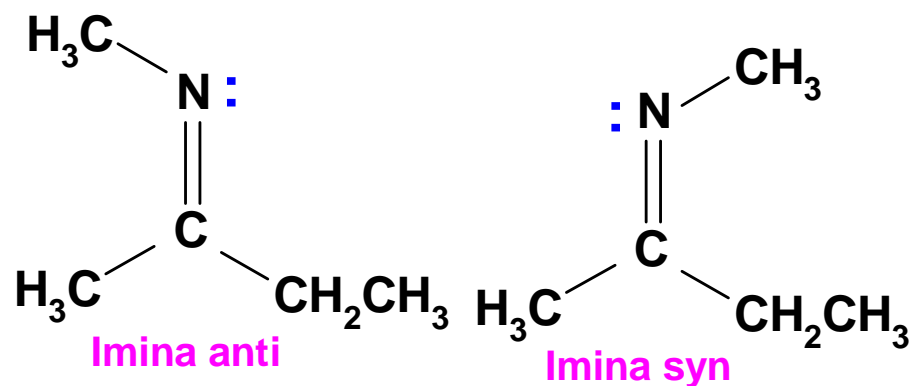
2-metil-1-buteno

2-buteno Mayoritario

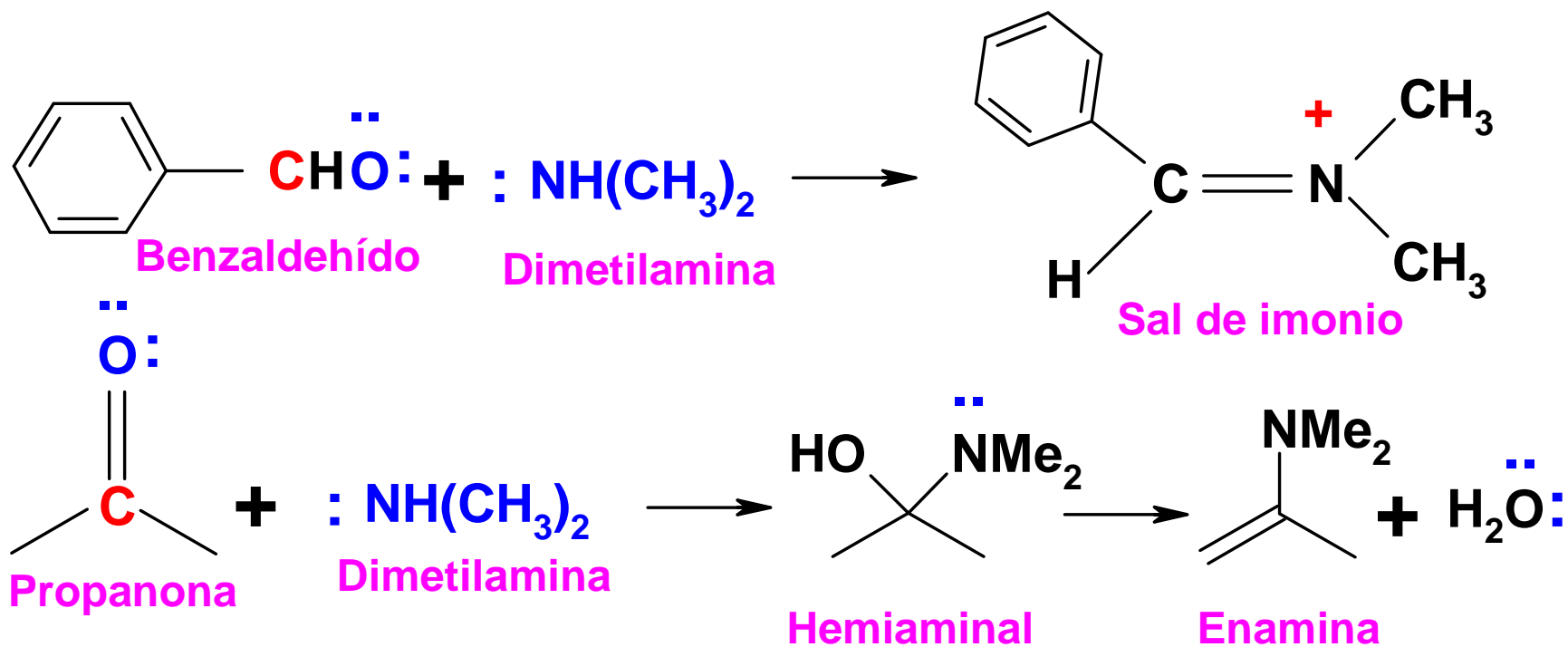
Reacciones de condensación

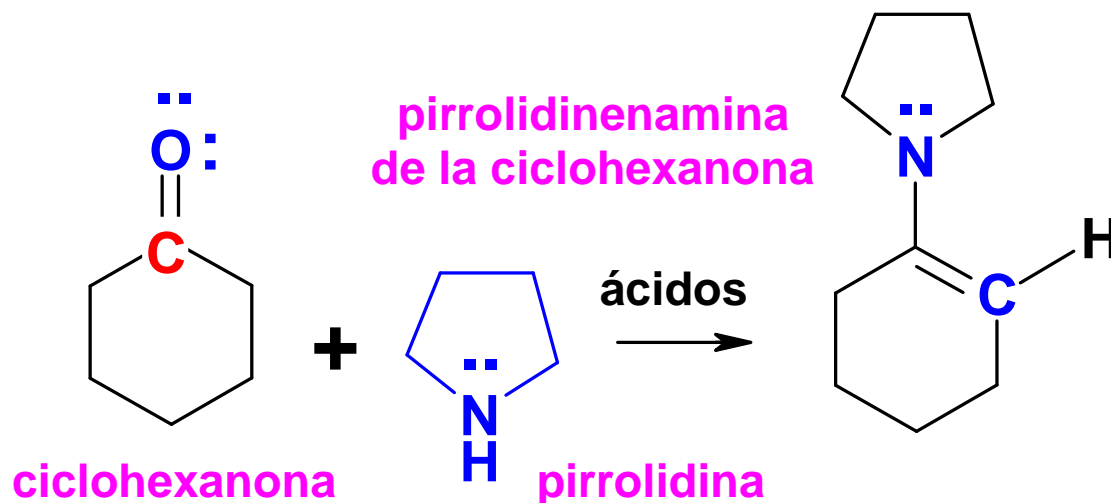
Formación de iminas



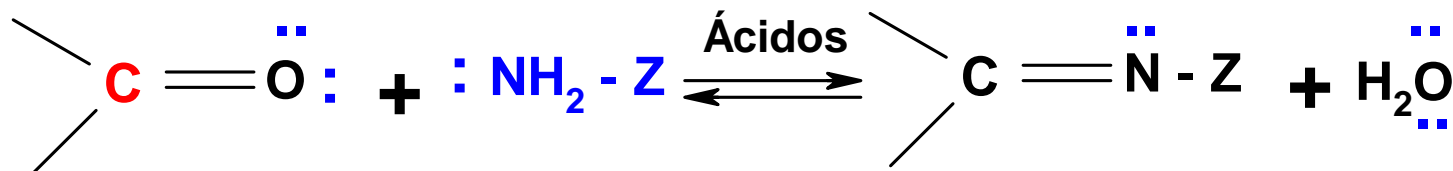


Formación de sales de imonio y enaminas





Condensaciones con hidroxilamina e hidracinas

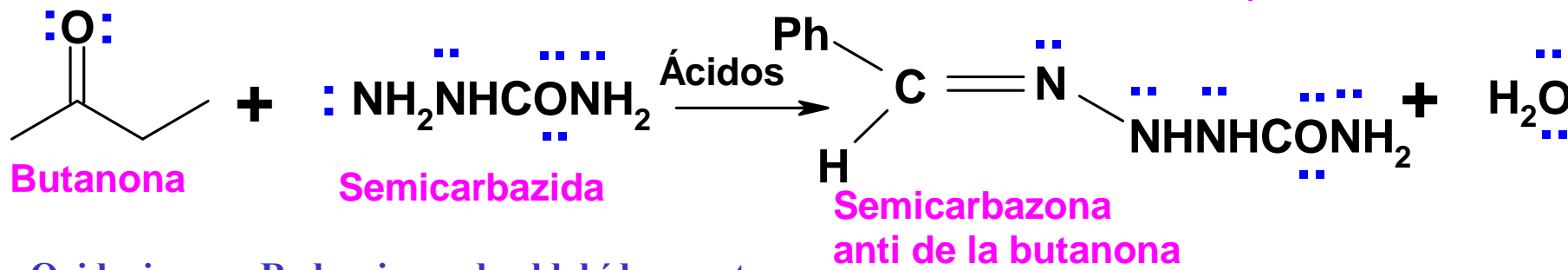
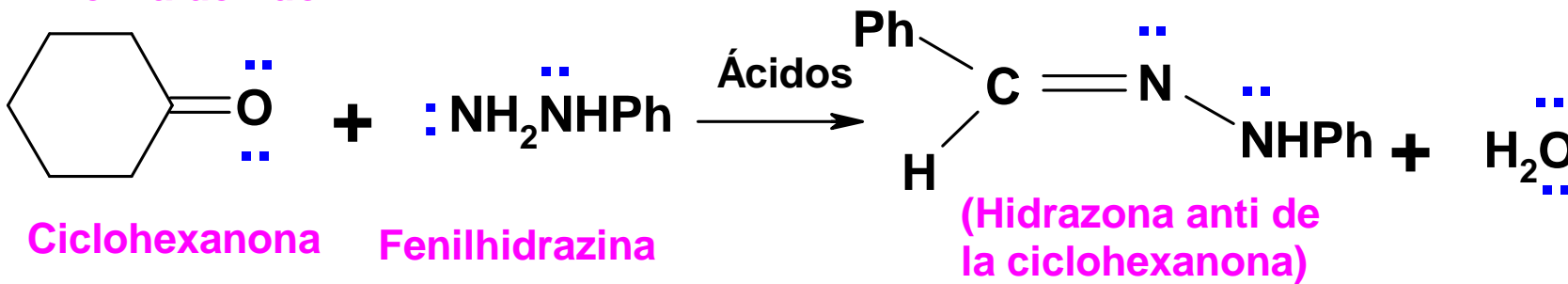
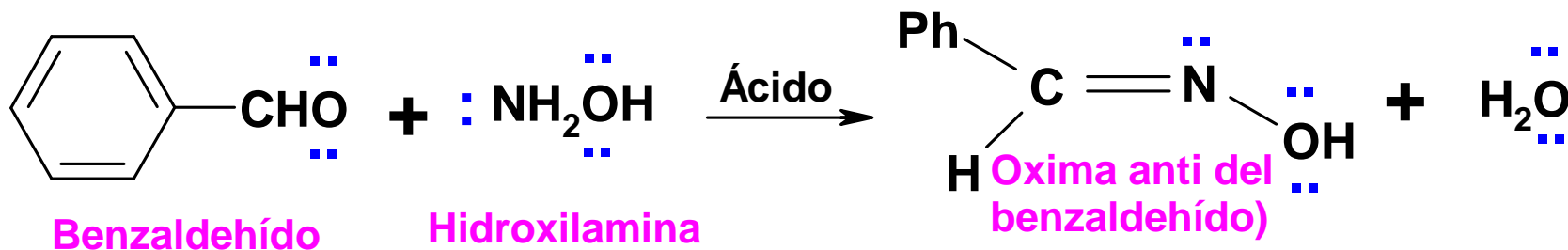


El esquema anterior representa una reacción genérica entre un compuesto carbonílico (aldehído o cetona) y una serie de derivados que contienen un grupo amino (-NH₂) unido a un grupo Z variable. Así, cuando **Z = H** el reactivo es el **amoniaco**, cuando **Z = alquilo o arilo** será una **alquil- o arilamina primaria**, cuando **Z = OH** será la **hidroxilamina**, cuando **Z = NH₂** será la **hidracina** (si **Z = - NHPH** será la **fenilhidracina**) y finalmente, cuando **Z = -NHCONH₂** tendremos la **semicarbacida**.

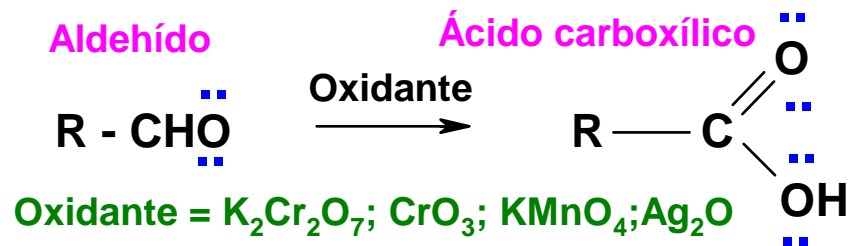
TABLA IV

Z	Reactivo (NH ₂ – Z) (nucleófilo)	Producto (syn + anti)
- H	H ₂ N – H (amoníaco)	C = N H ₂ (Iminas)
-R	H ₂ N – (R, Ar) (amina primaria)	C = NH (R , Ar) (Base de Schiff)
- OH	H ₂ N – OH (hidroxilamina)	C = N OH (Oximas)
- NH ₂	H ₂ N – NH ₂ (hidracina)	C = N – NH ₂ (Hidrazonas)
- NHPH	H ₂ N – NHPH (fenilhidracina)	C = N – NHPH (Fenilhidrazonas)
- NHCONH ₂	H ₂ N – NHCONH ₂ (semicarbazida)	C = N – NHCONH ₂ (Semicarbazonas)

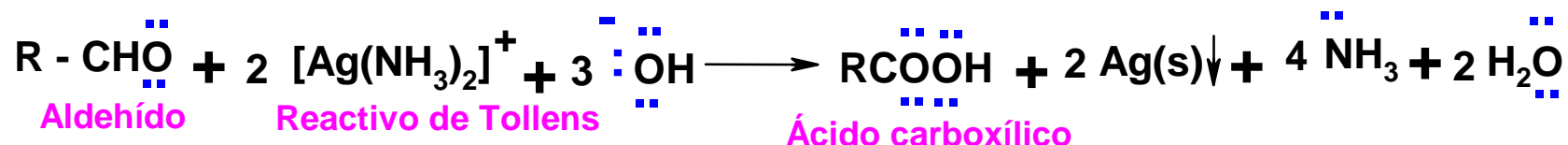
Las bases de Schiff, las oximas, las hidrazonas y las semicarbazonas pueden existir como dos diastereómeros llamados **anti** y **syn**, de las que el más estable siempre es el diastereómero **anti**, pues coloca a los grupos más voluminosos lo más alejados posible.



Oxidaciones y Reducciones de aldehídos y cetonas

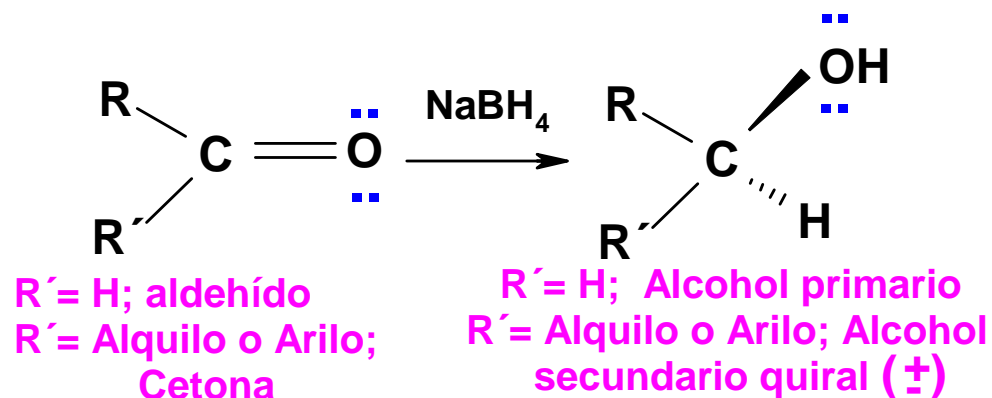


El Ag_2O es un oxidante muy suave que oxida selectivamente los aldehídos a ácidos carboxílicos en presencia de alcoholes. La reacción se conoce como prueba de Tollens y es usada como certeza de la existencia de un grupo aldehído en la molécula. El reactivo en realidad es una solución amoniacal de sales de plata y si el ensayo es positivo se deposita plata metálica en las paredes del tubo de ensayo (**espejo de plata**).



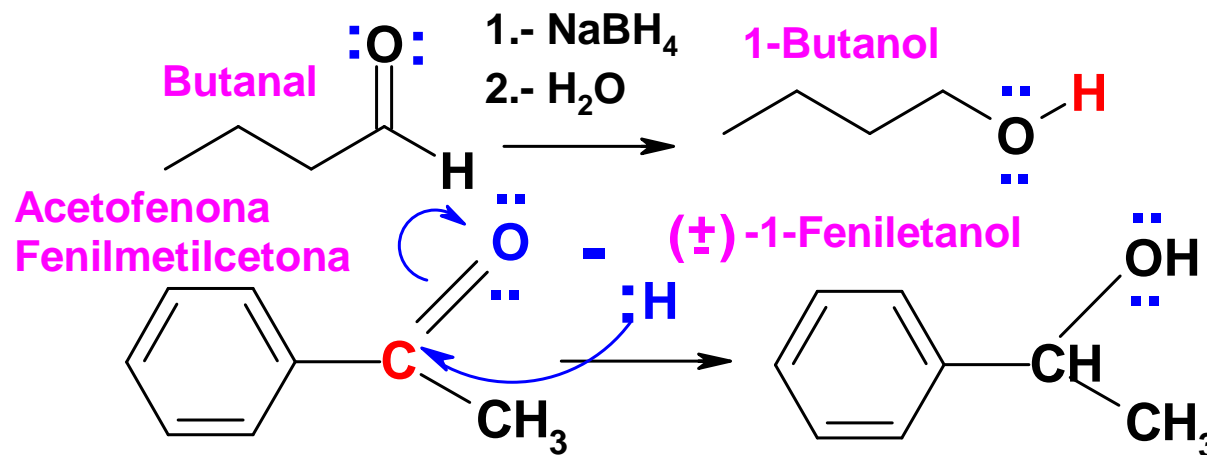
Las cetonas en condiciones normales no se oxidan y si se fuerzan las condiciones experimentales se rompen en dos fragmentos.

Reducciones de aldehídos y cetonas

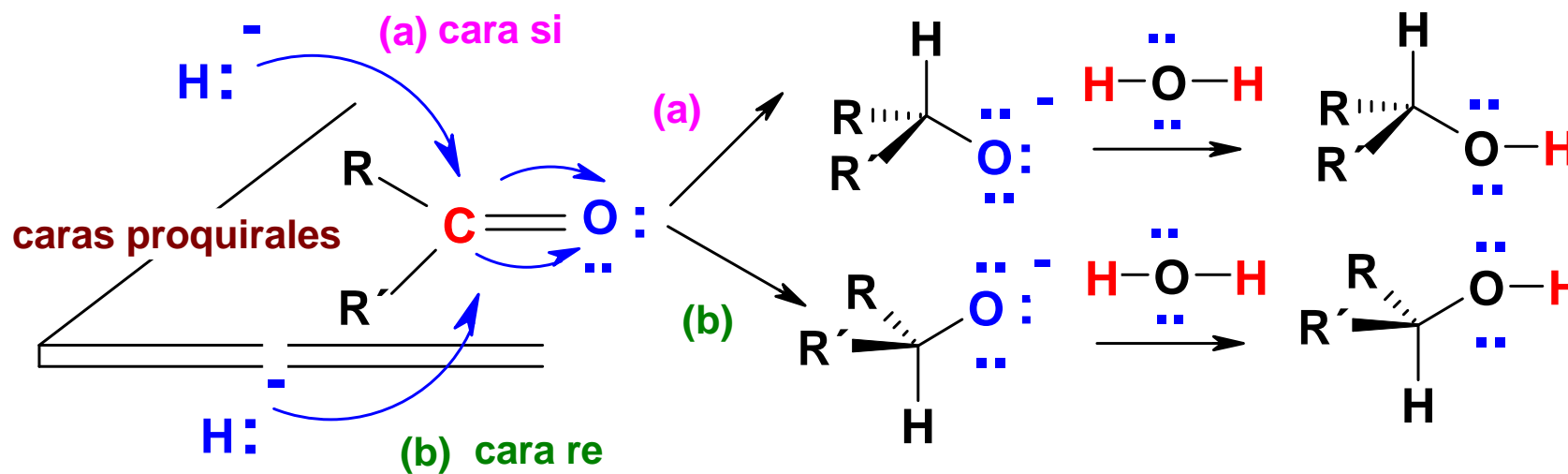


Las reducciones también pueden hacerse con boranos (BHR_2 ; BH_2R ; BH_3) y con hidrógeno molecular (H_2) en presencia de níquel como catalizador, pero estos reactivos no son compatibles con la presencia de dobles y triples enlaces en la molécula que se hidrogenarían.

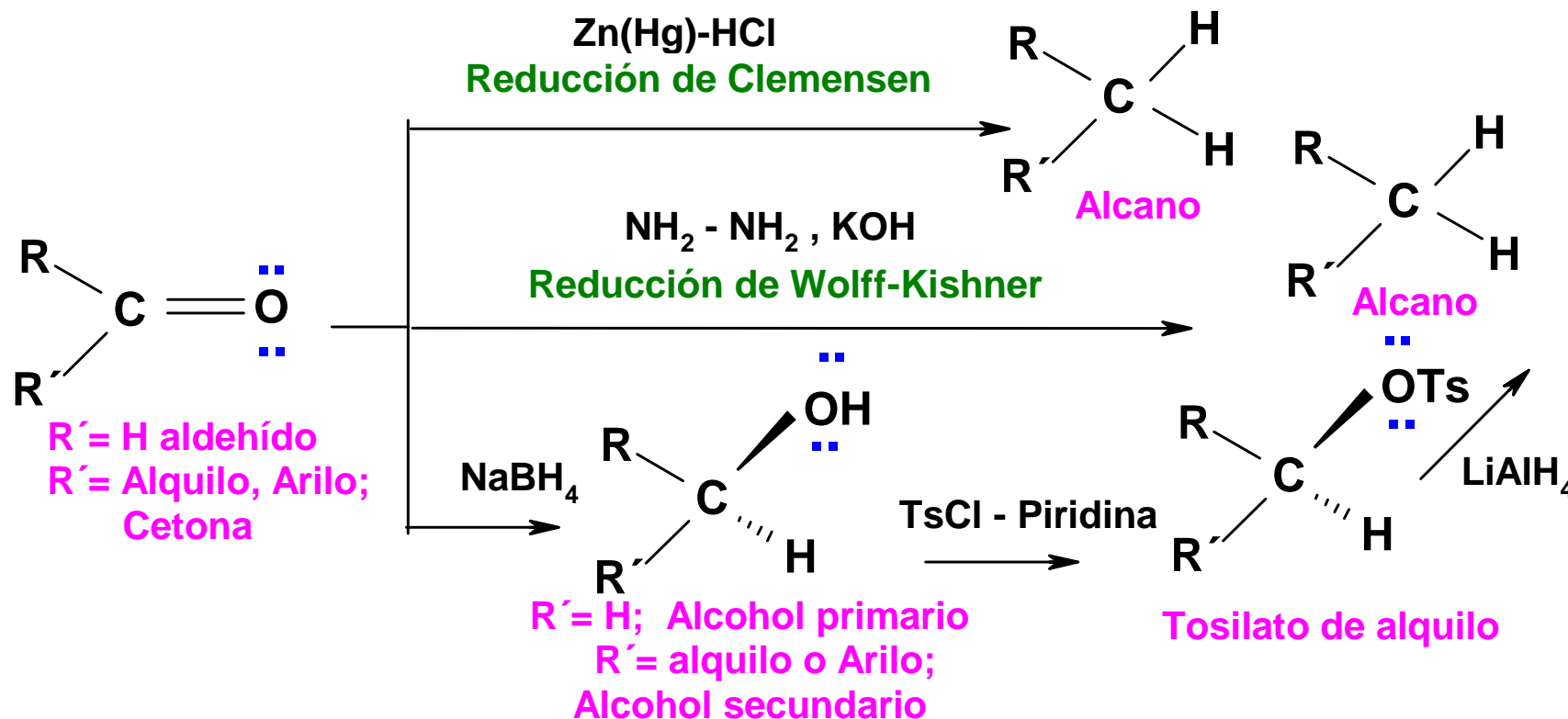
A efectos prácticos, el NaBH_4 puede considerarse como una fuente de aniones hidruro (H^-) y es preciso tener en cuenta los aspectos estereoquímicos de la reducción de cetonas ya comentados anteriormente. Este reactivo no hidrogena los dobles enlaces no conjugados.



R prioritario sobre R' alcoholes enantiómeros

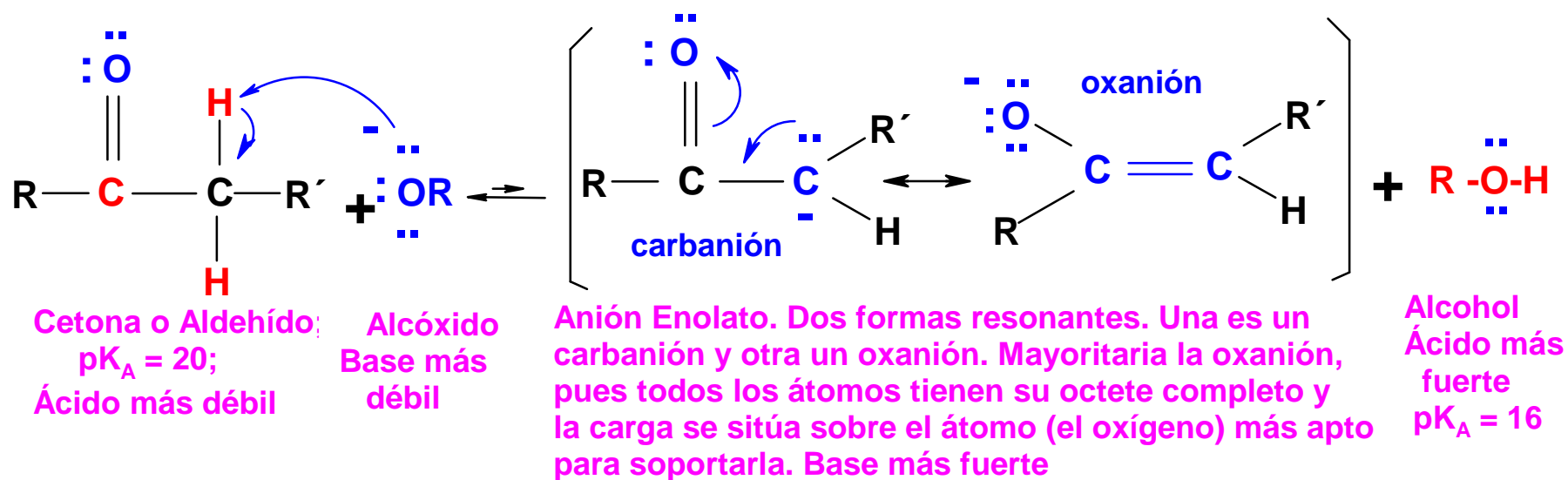
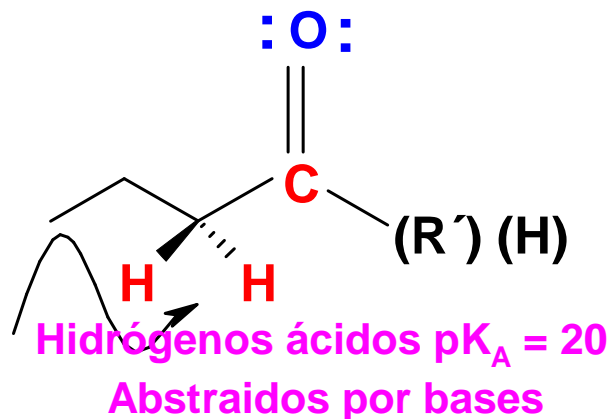


Reacciones de desoxigenación: conversión de aldehídos y cetonas en alcanos

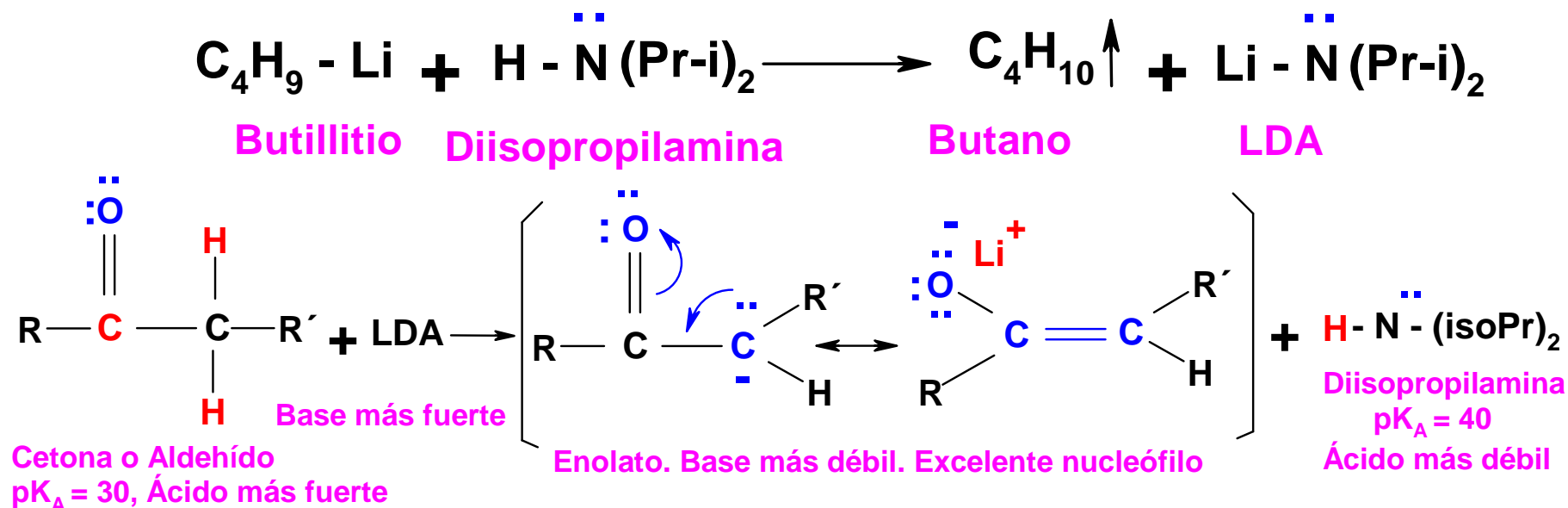


Sustituciones en posición alfa: halogenaciones, enolatos

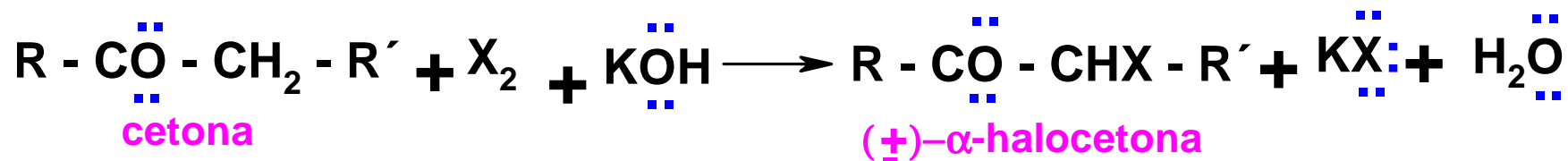
Los α -H (en relación al grupo carbonilo) de los aldehídos y cetonas son ácidos ($pK_A = 20$) y son abstraídos por bases tales como hidróxidos y alcóxidos, para formar una nueva entidad conocida como **enolato (un potente nucleófilo)**, aunque es preciso tener en cuenta que cuando se usan las bases citadas, en el equilibrio la cantidad de **enolato** presente es muy pequeña:

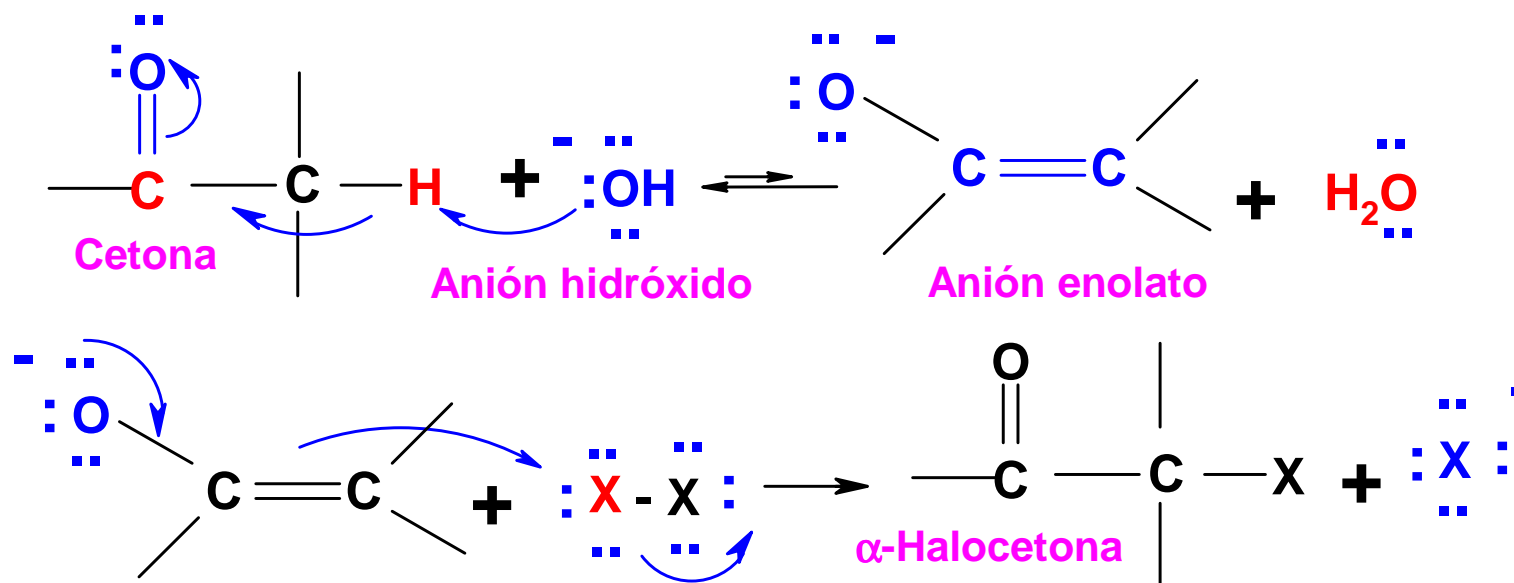


Es posible transformar completamente una cetona o un aldehído en el correspondiente enolato usando una base fuerte como un amiduro, siendo la más utilizada el **LDA** (Litio**D**iisopropil**A**miduro) que puede prepararse tratando el butilitio con diisopropilamina:

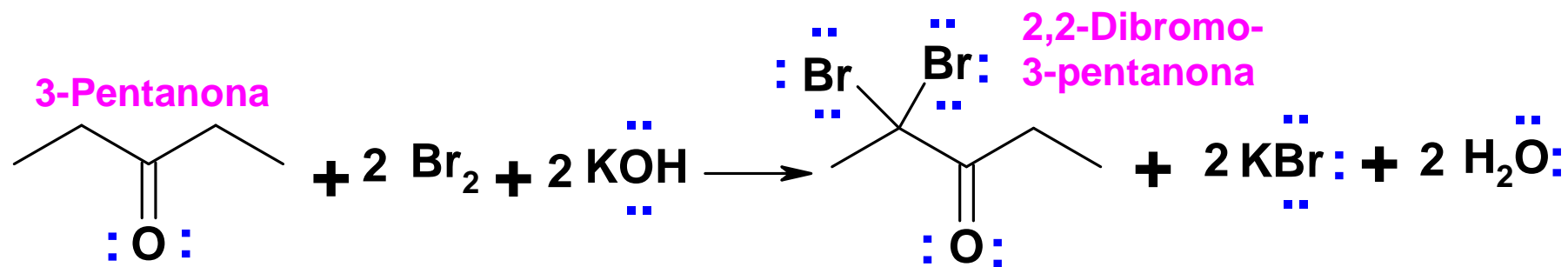


Halogenación promovida por bases

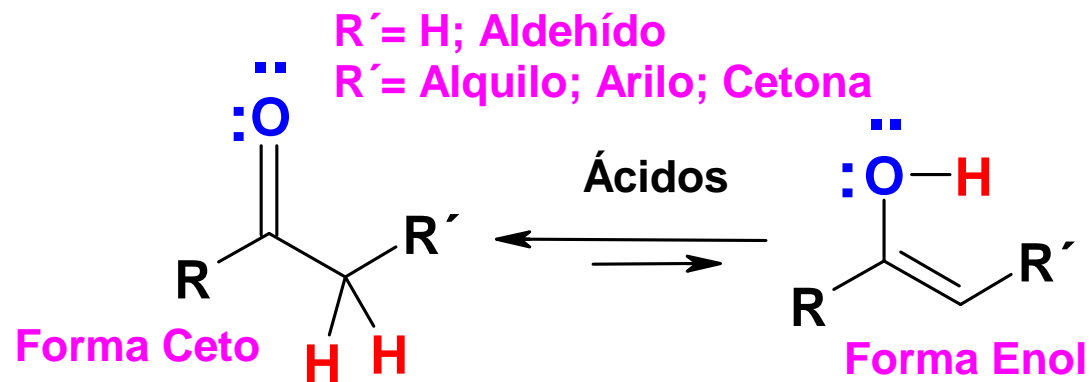
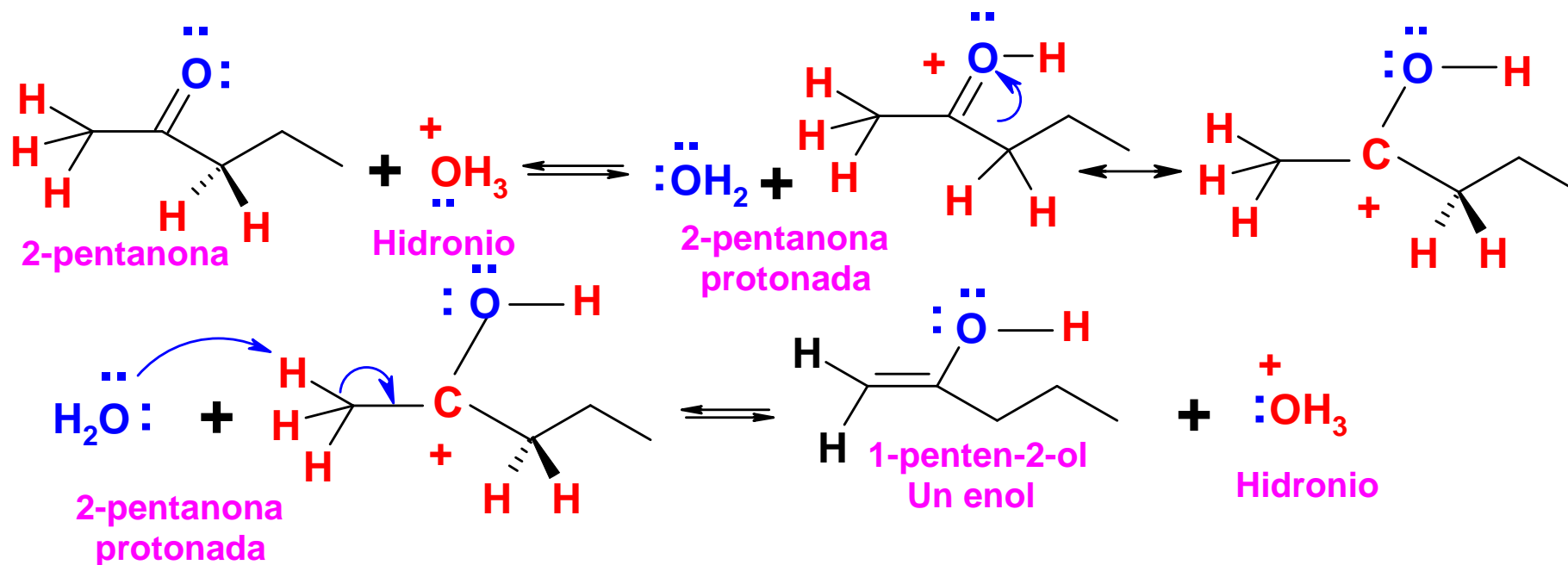


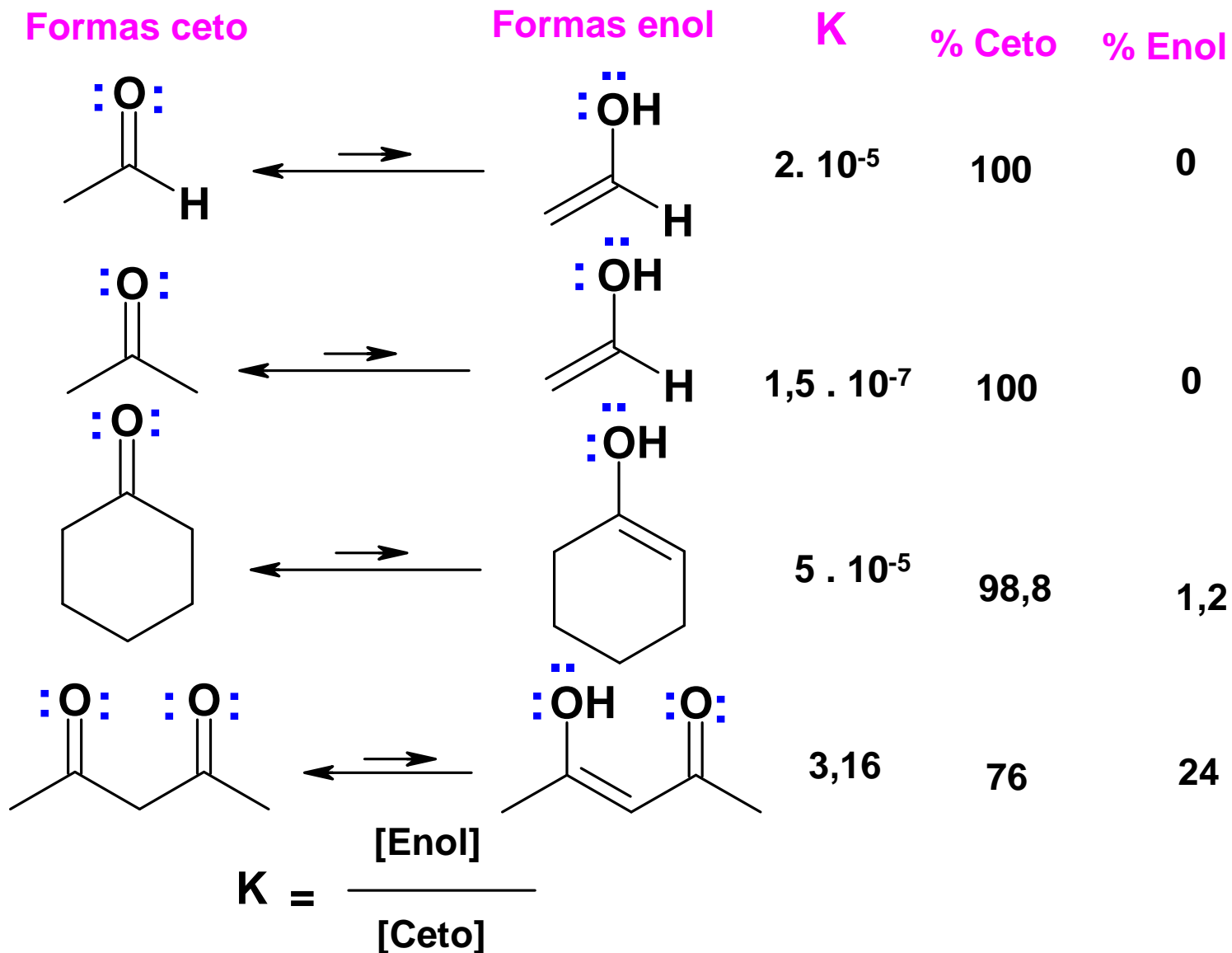


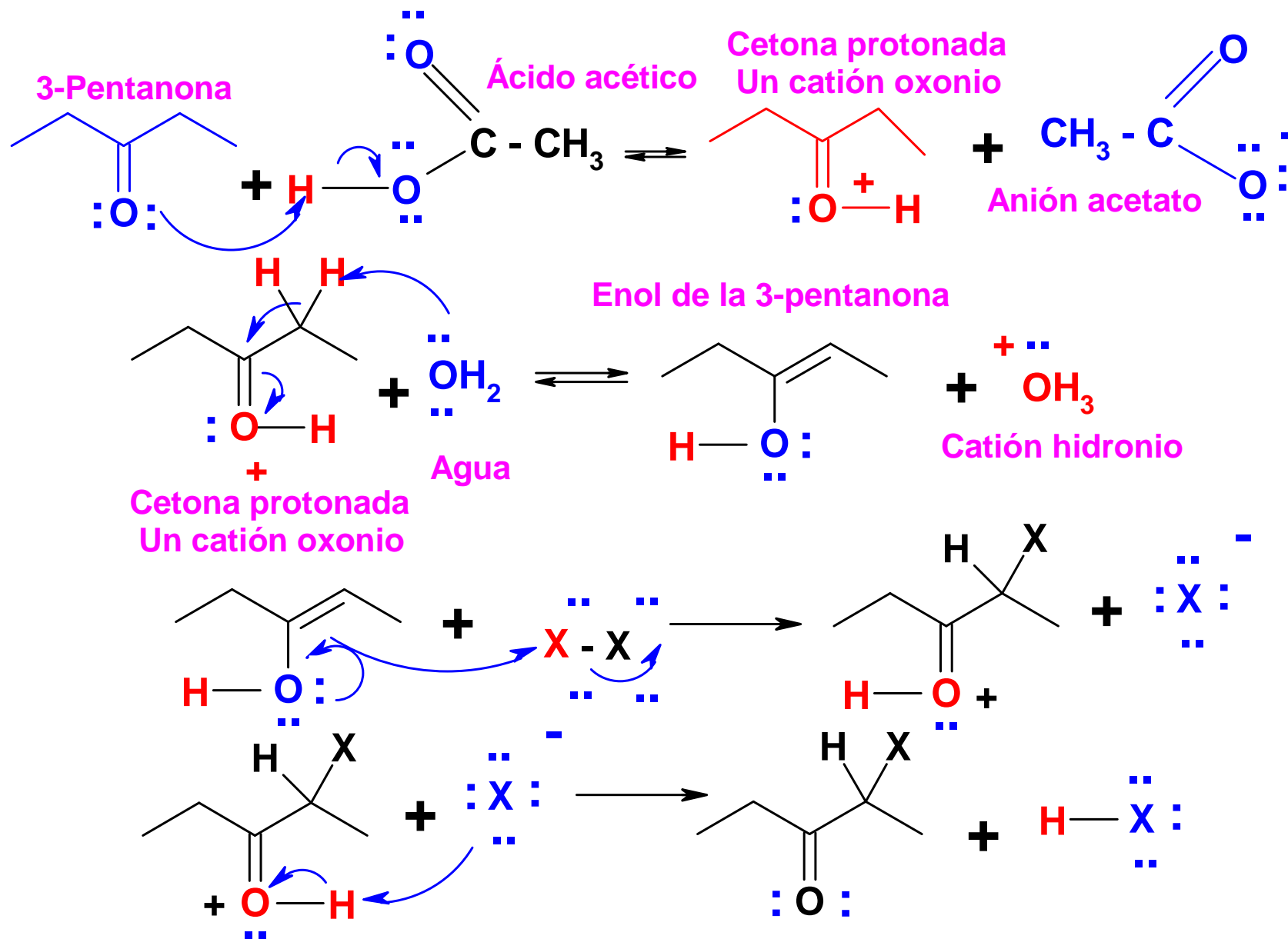
Si la reacción se efectúa en medio alcalino puede ocurrir polihalogenación, es decir, la entrada de varios átomos de halógeno. Es posible evitarlo efectuando la reacción en medio ácido (ácido acético) y en estas condiciones el proceso transcurre a través del enol intermedio y no por el enolato:

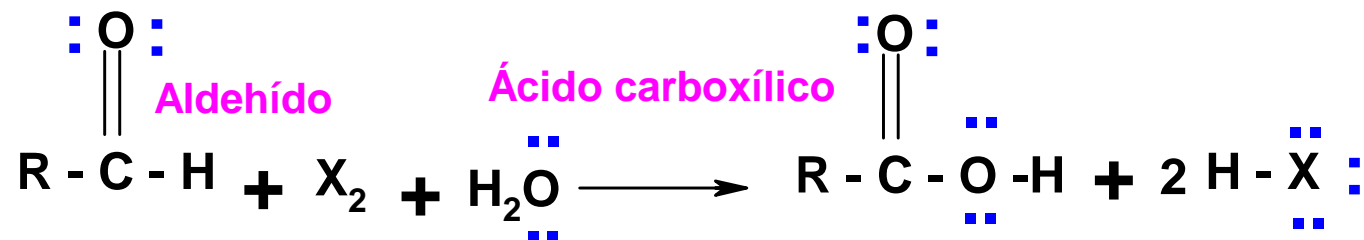


Tautomería ceto-enol

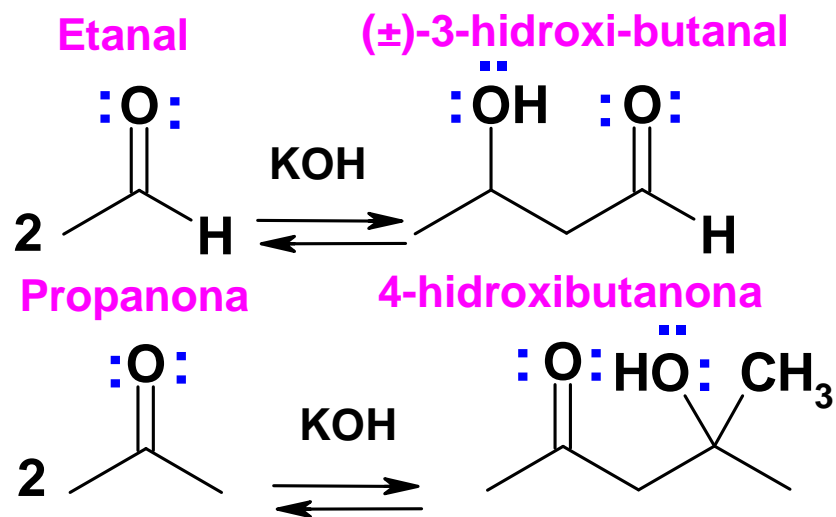




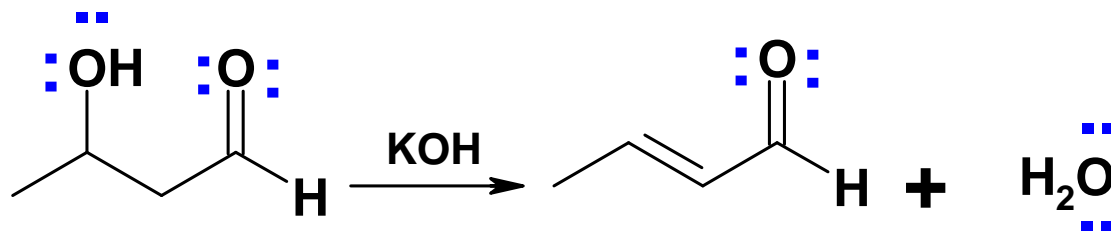




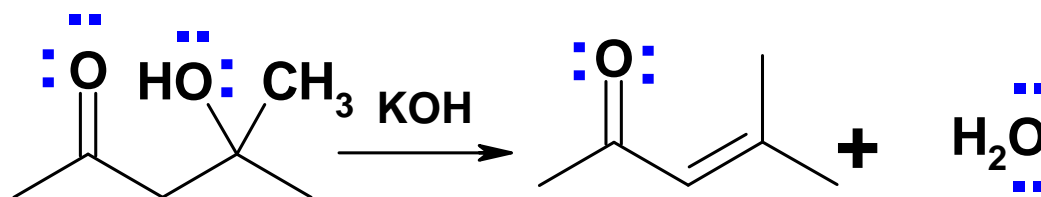
Condensaciones aldólicas catalizadas por bases



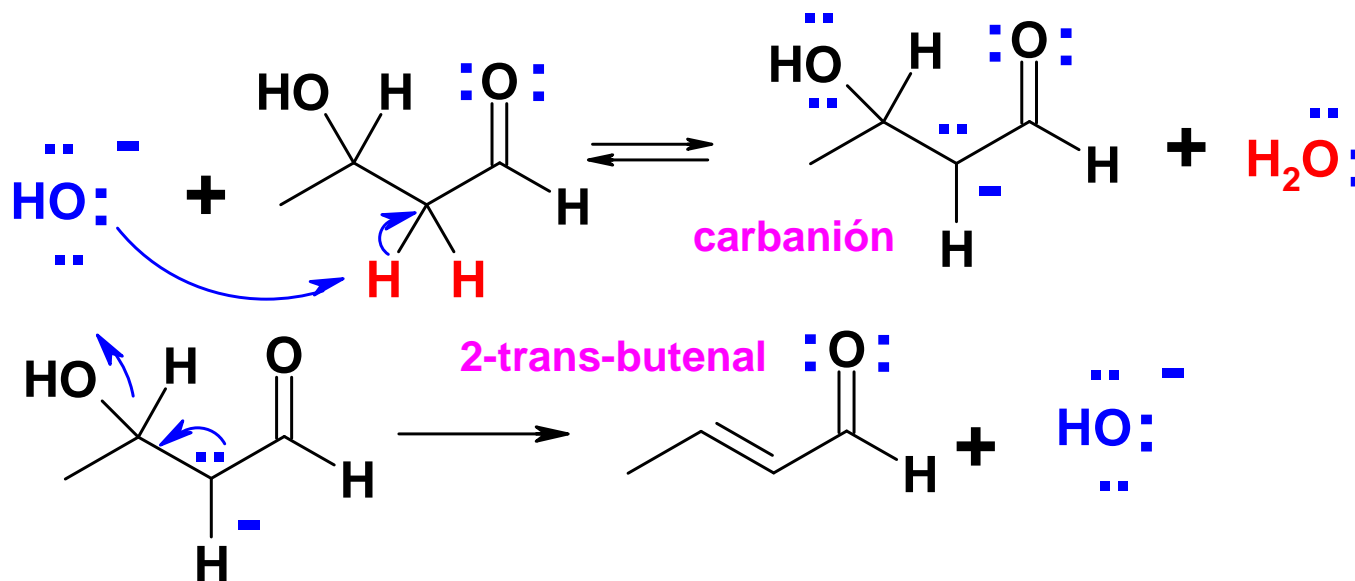
Los aldehídos y las cetonas dan una reacción de condensación en medio alcalino, proporcionando unos aductos conocidos como **aldoles**, que en realidad son β -hidroxi-aldehídos o **β -hidroxicetonas**. Los aldehídos reaccionan más rápidamente que las cetonas por razones fundamentalmente estéricas. En muchas ocasiones los **aldoles** se deshidratan formando compuestos carbonílicos α , β - insaturados, o sea, aldehídos o cetonas α , β - insaturados.



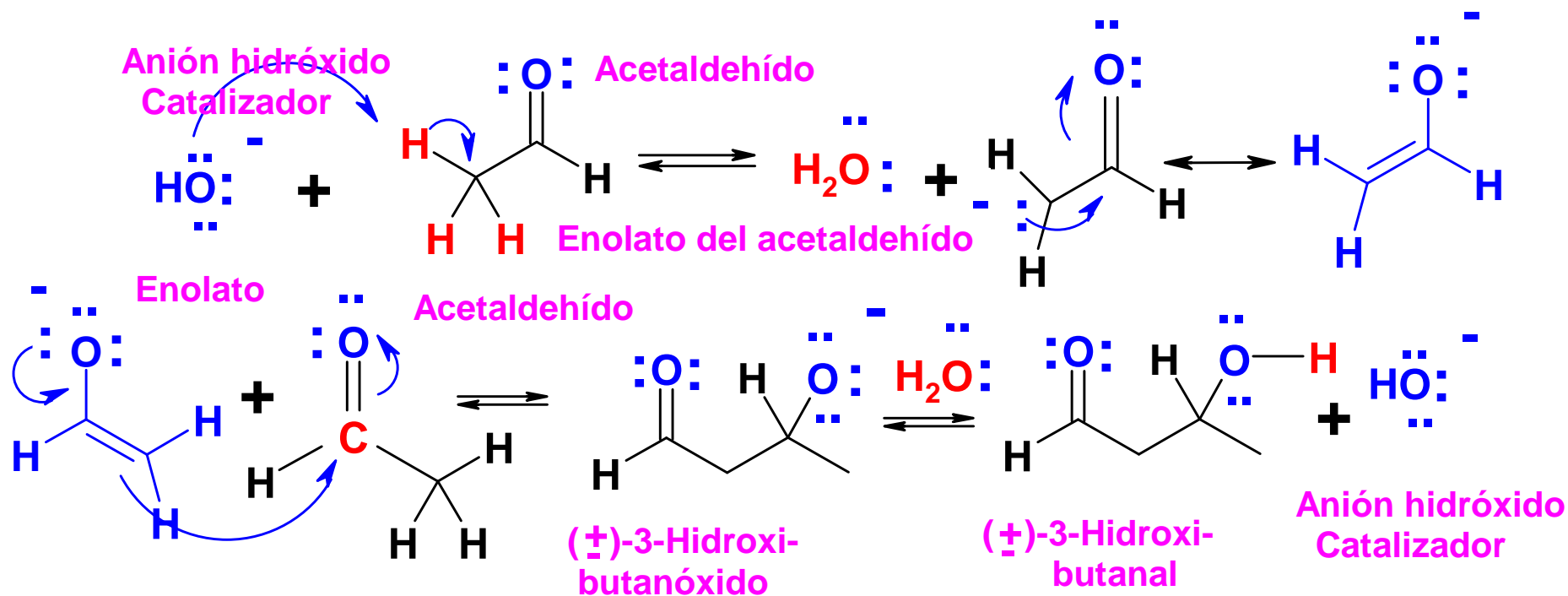
3-hidroxi-butanal; un aldol 2-trans-butenal



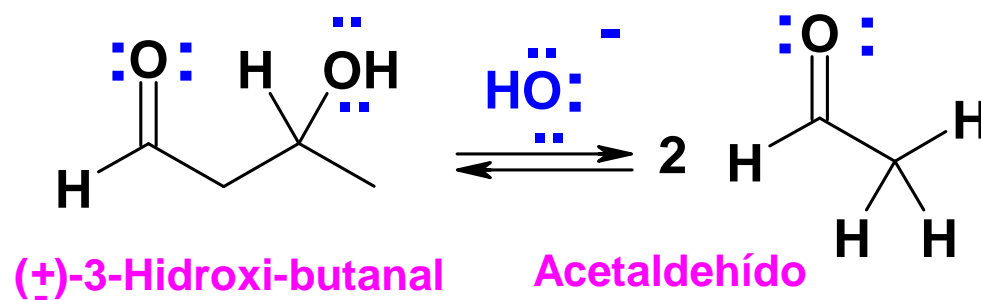
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona; un aldol 4-metil-3-penten-2-ona



Mecanismo de la condensación aldólica

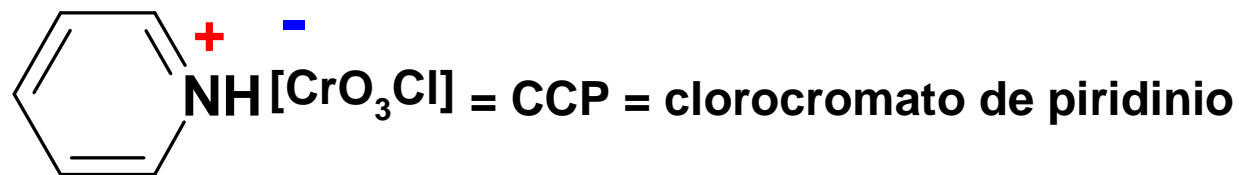
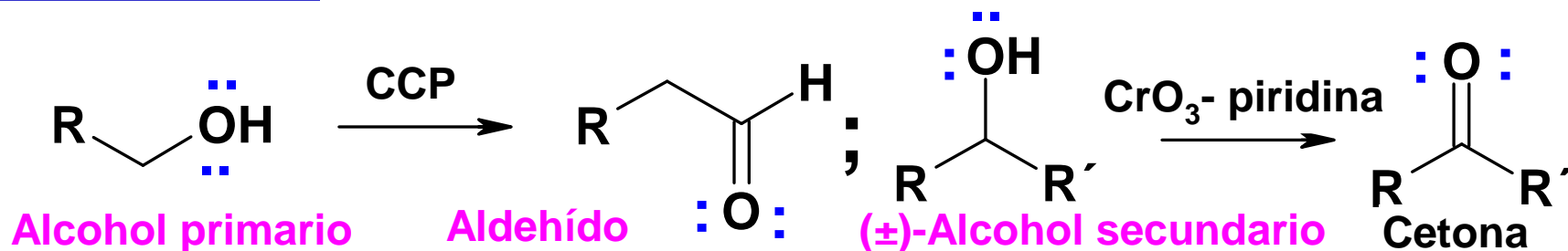


La condensación aldólica es reversible y la reacción inversa es conocida como **retro-aldólica**.

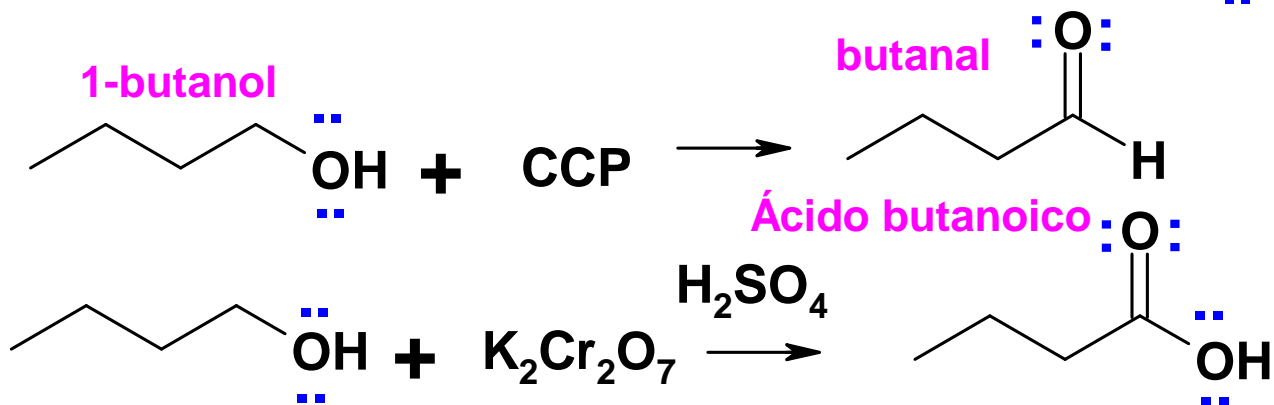
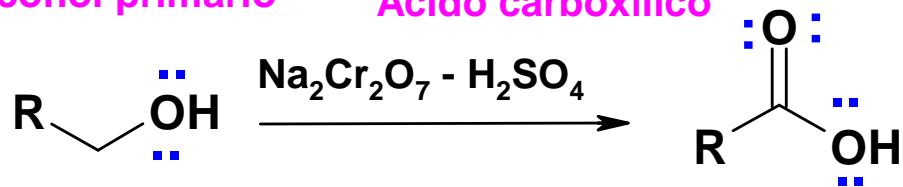


Preparación de aldehídos y cetonas

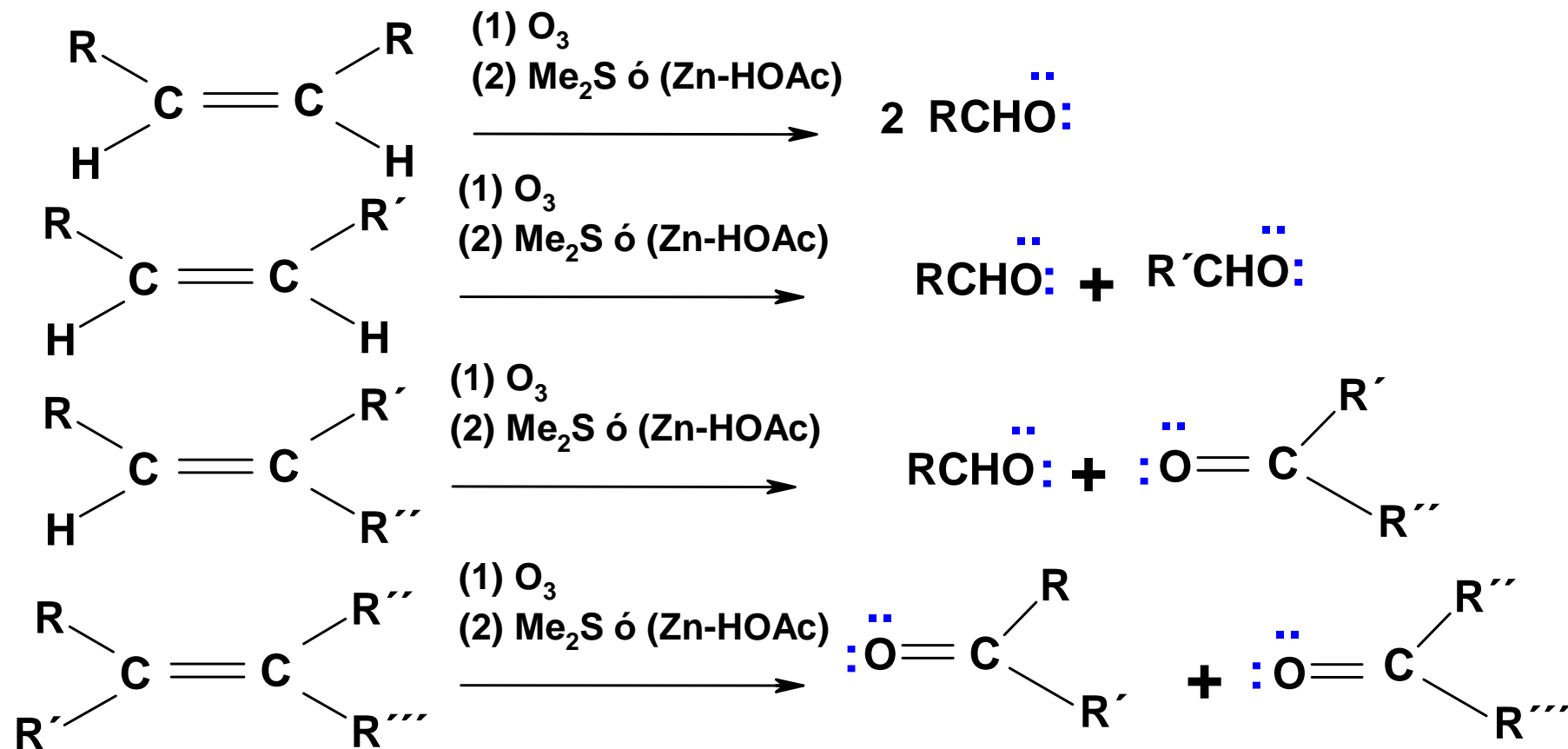
Oxidación de alcoholes



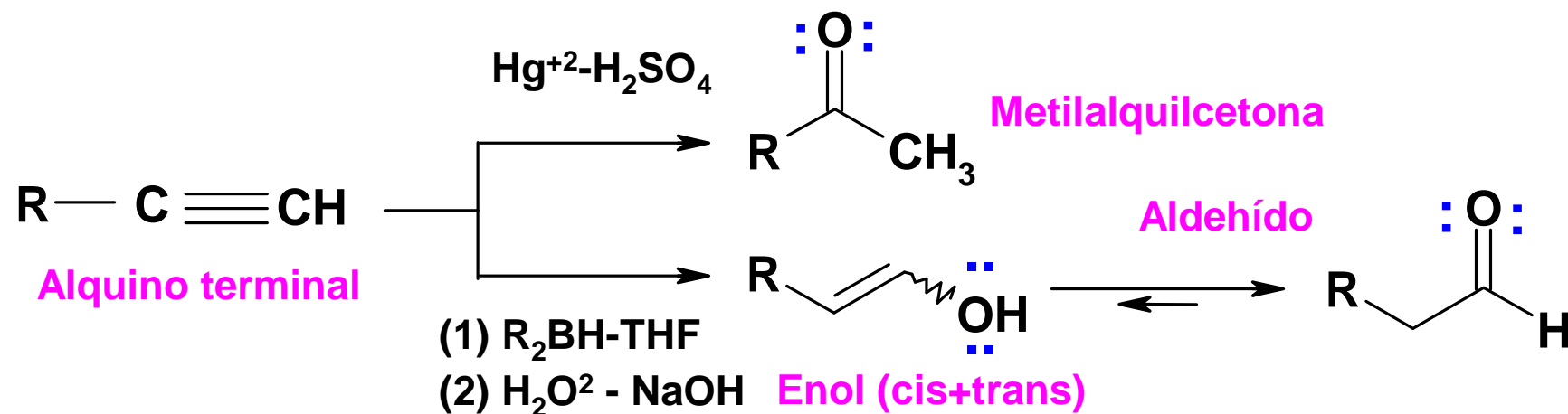
Alcohol primario \rightarrow Ácido carboxílico



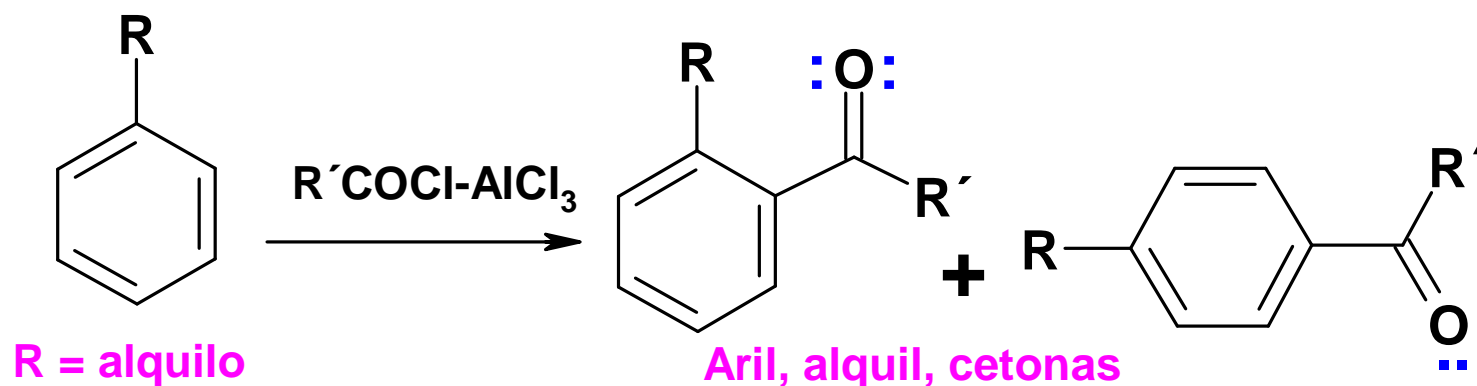
Ozonólisis de alquenos



Hidratación de alquinos

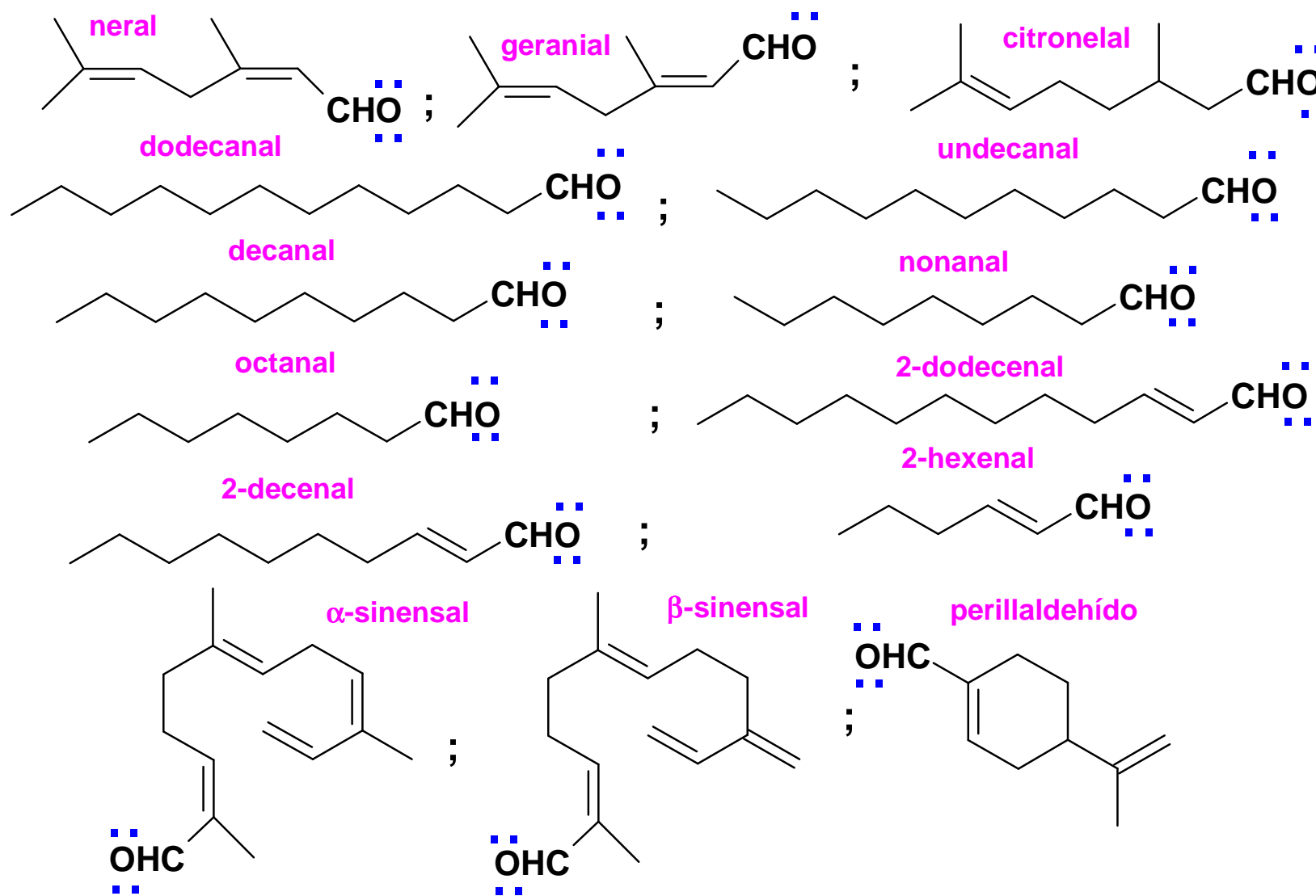


Síntesis de arilcetonas por acilación de Friedel-Cratts

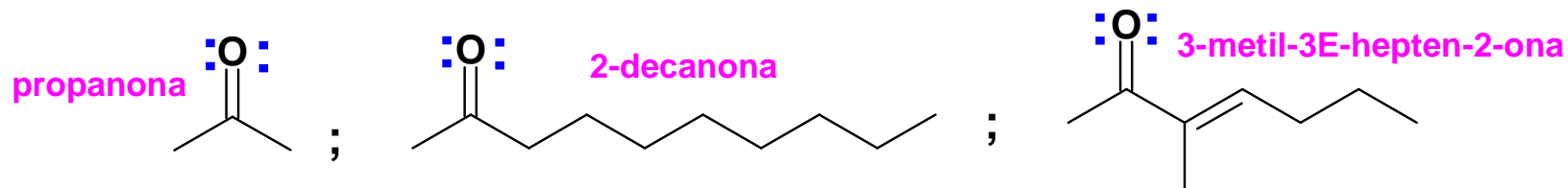


Reducciones de ácidos carboxílicos y sus derivados (Se estudiarán en la lección 18).

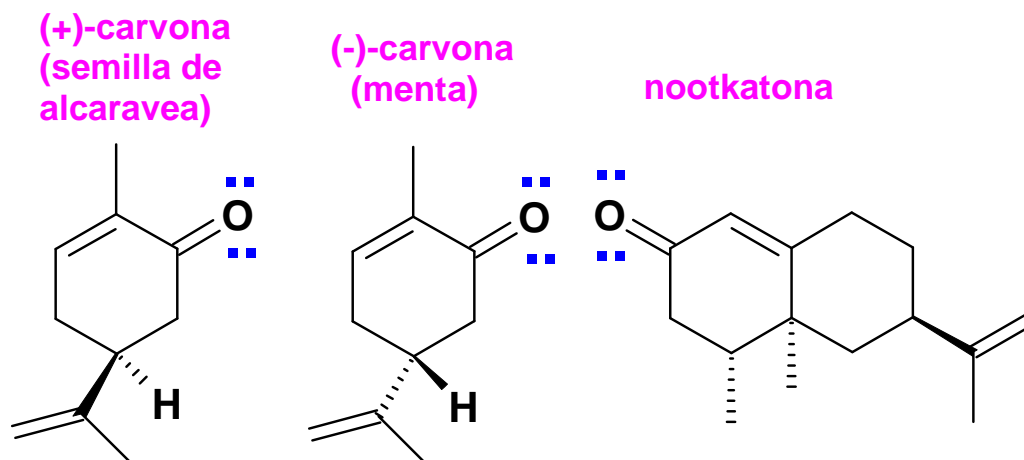
Aldehídos y cetonas en la naturaleza. Aldehídos de la corteza de la naranja



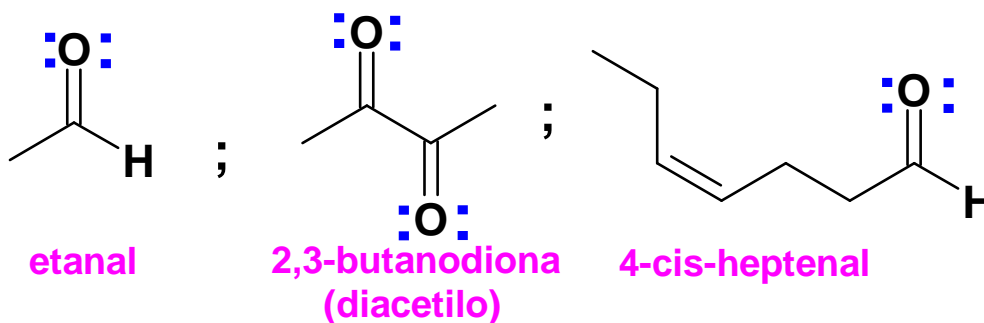
Componentes cetónicos del aceite de naranja



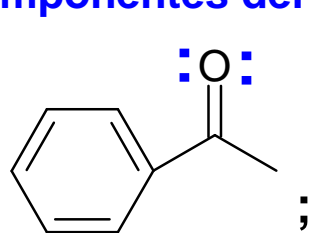
Componentes cetónicos del aceite de vegetales



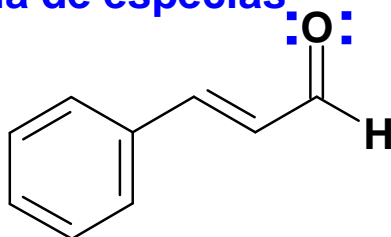
Componentes del aroma de la margarina



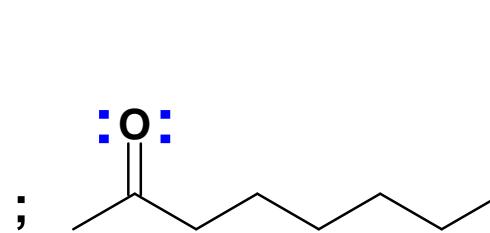
Componentes del aroma de especias



benzaldehído
(olor almendras amargas)



3-fenil-2-trans-propenal
(cinamaldehído; canela)

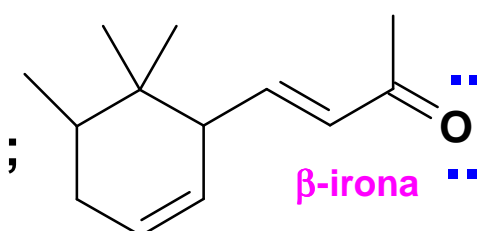


2-heptanona (clavo)

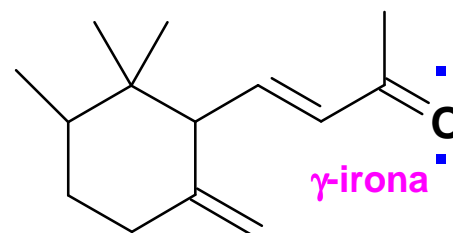
Cetonas en perfumería



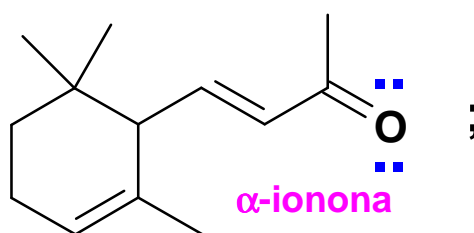
α -irona



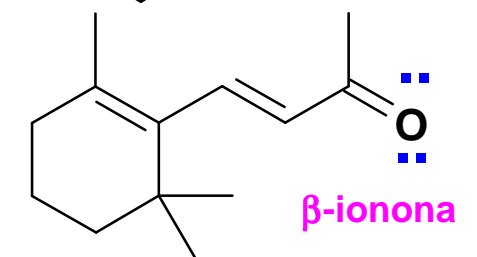
β -irona



γ -irona

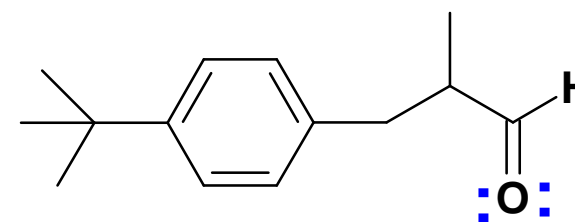


α -ionona

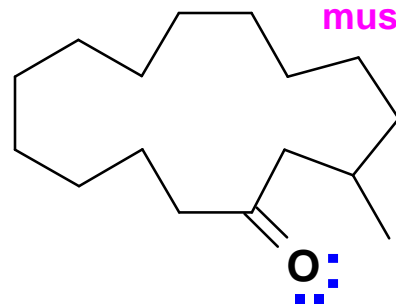


β -ionona

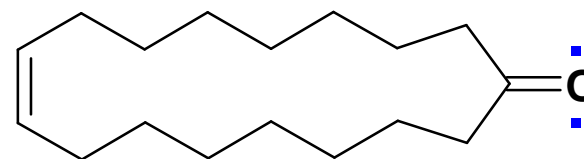
2-metil-3-(p-t-butilfenil)-propanal



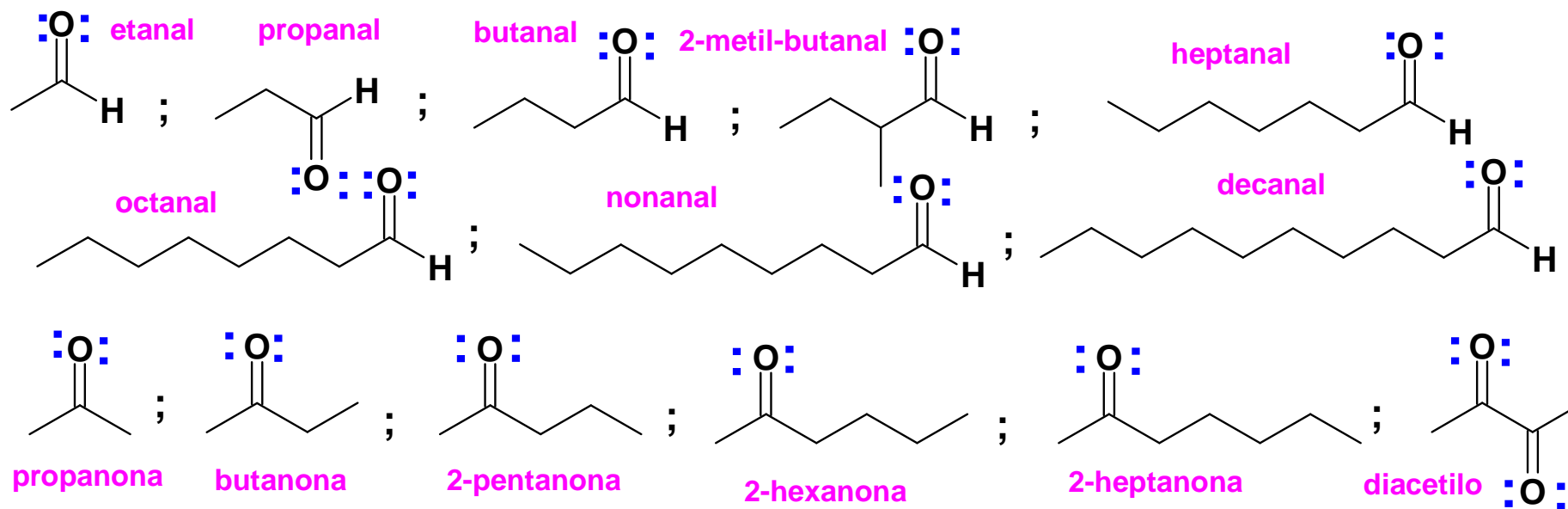
muscona



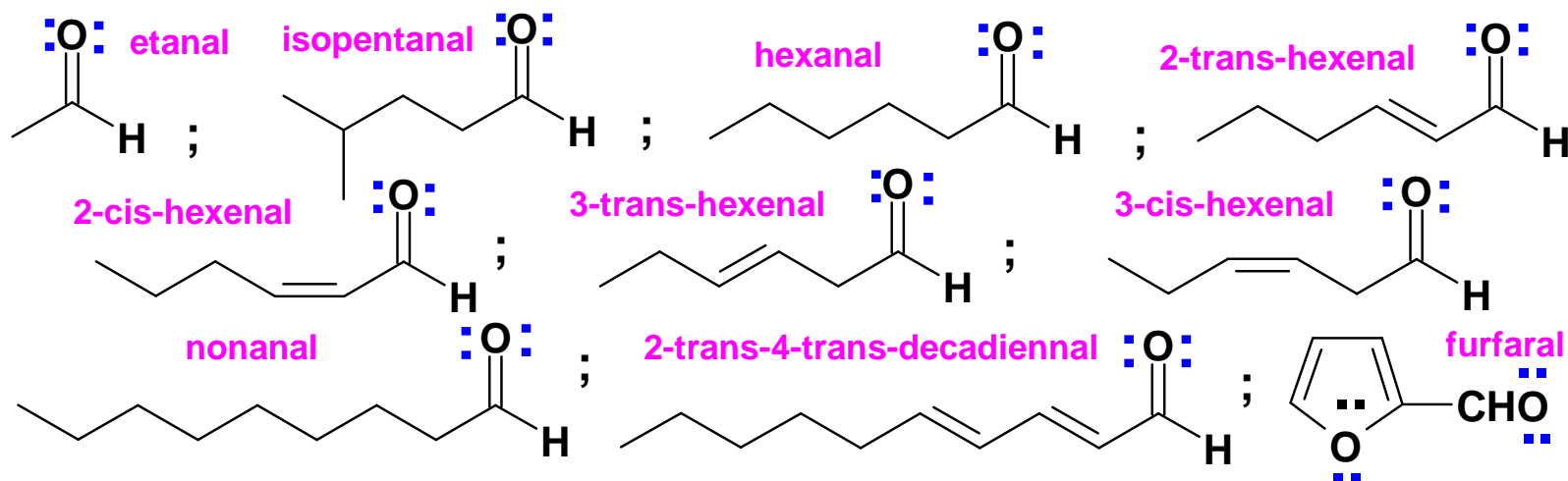
civetona



Aldehídos y cetonas del vino



Aldehídos y cetonas del zumo de melocotón



Cetonas con esqueleto esteroidal

