TEMA 11(III) OTROS COMPUESTOS ORGÁNICOS

COMPUESTOS CARBONILO: ALDEHÍDOS Y CETONAS

- 11.1 Definición y nomenclatura de aldehídos y cetonas
- 11.2 Estructura y propiedades físicas de aldehídos y cetonas
- 11.3 Aldehídos y cetonas de mayor importancia industrial

11.1 Definición y nomenclatura

Los aldehídos y las cetonas son compuestos orgánicos que se caracterizan por presentar en su molécula un enlace π carbono-oxígeno, llamado también **grupo carbonilo**. Esta función es la más importante dentro de la Química Orgánica.

En los aldehídos el grupo carbonilo está unido a un radical y a un átomo de hidrógeno, mientras que en las cetonas dicho grupo está siempre unido a dos radicales.

11.1.1. Aldehídos.

Con la nomenclatura sistemática se nombra la cadena más larga que incluye el carbono carbonílico como si fuese un hidrocarburo con el sufijo "al" de aldehído, teniendo en cuenta que: a) Debido a que el grupo aldehído debe estar al final de la cadena de átomos de carbono, no es necesario indicar su posición y b) el carbono carbonílico tiene preferencia siempre sobre radicales libres, dobles y triples enlaces y grupos OH que pueda haber en la molécula.

butanal

$$CH_3$$
 $-CH_2$ $-CH_2$ $-C$

> Si hay dos grupos aldehídos se utiliza el término "-dial".

butanodial

$$\mathtt{OHC} - \mathtt{CH}_{\underline{2}} - \mathtt{CH}_{\underline{2}} - \mathtt{CHO}$$

Pero si son tres o más grupos aldehídos, o este no actúa como grupo principal, se utiliza el prefijo "formil-" para nombrar los grupos laterales.

3-formilpentanodial

ácido 3-formilpentanodioico

> Ejemplos:

| CH3—C € | etanal |
|---|--------------------|
| CH3-CH2-CH2-C | butanal |
| сн ₂ =сн-сн ₂ -с | 3-butenal |
| CH≡C-CH-CH ₂ -C H | 3-fenil-4-pentinal |
| онс-сн ₂ -сн ₂ -сно | butanodial |

Cuando el grupo carbonilo está unido a un anillo aromático, el compuesto se llama por ejemplo benzaldehído.

> Los nombres vulgares de los aldehídos se forman con un prefijo que indica la longitud de la cadena y la terminación aldehído.

11.1.2. Cetonas.

> Los nombres vulgares de las cetonas sencillas se forman nombrando ambos grupos unidos al carbono carbonílico y añadiendo la palabra cetona.

metil propil cetona

$$CH_3 - C - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

Se nombran más habitualmente, como derivado del hidrocarburo por substitución de un CH₂ por un CO, con la terminación "-ona", y su correspondiente número localizador, siempre el menor posible y prioritario ante dobles o triples enlaces.

3-pentanona o pent-3-ona

$$CH_3$$
 $-CH_2$ $-CO$ $-CH_2$ $-CH_3$

Otra forma de nombrar la función cetona cuando no tiene prioridad, es nombrando el grupo CO con el prefijo "oxo": ácido 4-oxopentanoico

$$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - COOH$$

Para aquellos compuestos en los que el grupo carbonilo está unido directamente al anillo bencénico o naftalénico, además de la nomenclatura ya citada, se utiliza con frecuencia el siguiente sistema.

 CH_3 -CO- aceto CH_3CH_2 -CO- propio + terminación fenona o naftona CH_3CH_2 - CH_2 -CO- butiro

Acetofenona

Las dicetonas cíclicas se nombran genéricamente como quinonas.
 p-benzoquinona

> Ejemplos:

| CH ₃ —C— CH ₃ | propanona dimetilcetona (acetona) |
|--|---|
| СН ₃ —С—СН ₂ —СН ₃ | butanona etil metil cetona |
| CH ₃ -C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ | 2-pentanona penta-2-ona metil propil cetona |

| О СН ₂ = СН — С— СН ₃ | 3-buten-2-ona but-3-en-2-ona |
|--|---|
| =0 | ciclohexanona |
| CH ₃ -C=C-CH ₂ -CO-CH ₃ | 4-hexin-2-ona hex-4-in-2-ona 2-butinil metil cetona |

11.2 Estructura y propiedades físicas de los aldehídos y cetonas

11.2.1 Estructura de los aldehídos y cetonas

Podemos hablar de tres puntos reactivos que presentan los aldehídos y cetonas:

Ataque electrófilo
$$\begin{array}{c|c} R^2 & O \\ \hline R^1 - C - C - R^3(H) \\ \hline \\ Carácter ácido & Ataque nucleófilo \end{array}$$

> El átomo de nucleófilos.

- le ser atacado por
- > El átomo de oxígeno es fácilmente atacable por electrófilos.
- El átomo de hidrógeno en posición a respecto al grupo carbonilo presenta carácter ácido, por lo que puede desplazarse por acción de una base originando un carbanión

11.2.2 Propiedades físicas de aldehídos y cetonas

Debido a la polaridad del grupo C = O los compuestos carbonílicos presentan altos valores del momento bipolar, lo que hace que los puntos de ebullición de los aldehídos y cetonas sean más altos que los de los hidrocarburos de PM análogo, pero más bajos que los de los alcoholes y aminas porque aquellos no forman puentes de hidrógeno entre sus moléculas.

En el siguiente cuadro se comparan los puntos de ebullición de alcanos, alcoholes, aldehídos y cetonas de peso molecular análogo, puede observarse que la diferencia entre los puntos de ebullición de los alcanos y los aldehídos es menor cuanto mayor es el peso molecular. Esto se debe a la menor

proporción e influencia de la parte polar en la molécula. También es interesante comparar los aldehídos con otros compuestos polares que no forman puentes de hidrógeno.

| Comparación de los puntos de ebullición de alcanos, alcoholes, aldehídos y cetonas de peso molecular análogo | | | | | |
|--|---------------------------------|------------------------------------|------------------|---------------------------------|-----|
| P.M. | Etano 30 | Metanal 30 | | Metanol | |
| P.eb. | -89 | -21 | | 65 | |
| | Butano | Propanal | Acetona | Propanol | |
| P.M. P.eb. | 58 -0.5 | 58 49 | 58 56 | 60 97 | |
| | Pentano | n-Butanal | Metiletilcetona | <i>n</i> -Butanol | |
| P.M. P.eb. | 72 35 | 72 76 | 72 80 | 74 118 | |
| | <i>n</i> -Heptano | n-Hexanal | Etilpropilcetona | Hexanol | |
| P.M. P.eb. | 100 98 | 100 129 | 100 124 | 102 156 | |
| o: | | | | | |
| | H ₃ CNO ₂ | H ₃ C — CH ₂ | _c H | H ₃ CCH ₂ | -CI |
| P.eb. P.M. Polaridad | 101 °C 61 Mayor | 49 58 — | | 12 °C 64 Menor | |

Los pares de electrones no compartidos del grupo carbonilo forman puentes de hidrógeno con el agua,

y por ello los primeros aldehídos y cetonas son solubles en agua; a partir de los 5 carbonos son poco solubles o insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos. La acetona es un disolvente de amplia gama, de gran interés industrial y de laboratorio.

Los aldehídos y cetonas de hasta 12 carbonos son líquidos. Los alifáticos tienen densidades próximas a 0,8 y, por tanto, los insolubles flotan sobre el agua; la ciclohexanona tiene densidad próxima a 1 y los aromáticos ligeramente más alta que el agua.

11.3 Aldehídos y cetonas de mayor importancia industrial

Muchos de estos compuestos son importantes materias intermediarias en la industria química y disolventes de gran consumo; otros son productos naturales de gran interés y varios constituyen los aromas de distintos vinos, frutas y otros alimentos o se utilizan en perfumería, por ello ocupan un lugar central en la Química orgánica.

> Aldehído fórmico o formol

Se obtiene por oxidación del metanol. Generalmente en la industria se usa una mezcla de metanol/ aire necesaria para mantener la temperatura del reactor, ya que la reacción es exotérmica y un catalizador de red de plata o plata sobre soporte poroso.

$$n \ \mathrm{CH_3OH} \ \frac{\mathrm{O_2}}{\mathrm{Ag} \ 600^{\circ}\mathrm{C}} \ n \ \mathrm{H-C} \ O$$
 + x H₂O + Oxideshidrogenación

El tiempo de contacto es de centésimas de segundo.

Es un gas incoloro, picante, soluble en agua que se polimeriza fácilmente como hemos visto anteriormente. Se almacena en solución acuosa del 35 % al 55% (formalina) o bien en forma de polímero sólido despolimerizable por calor (paraformaldeído). El formol no se suele transportar sino que se produce en las mismas fábricas que lo consumen.

El principal consumo de formol es para:

- resinas fenol-formol (PF) por ejemplo la baquelita, producto de la polimerización de formol y fenol, fue la primera resina sintética.
- Las resinas de urea-formol (UF) y de melamina- formol (MF) formadas por la condensación del formol con urea o con melamina tienen múltiples aplicaciones prácticas, para esmaltes, accesorios eléctricos, paneles adhesivos, etc.
- Polioximetileno (POM). Este plástico es de los más resistentes y tenaces que se conocen., por ello se utiliza para remplazar piezas metálicas en los automóviles, maquinaria, utensilios, fontanería, etc, y para cubiertas resistente al choque de aparatos eléctricos. Es uno de los llamados "plásticos técnicos" (engineering plastics).
- Dos explosivos importantes derivados del formol son el tetranitrato de pentaeritrol y la ciclonita. La ciclonita es un explosivo más rompedor que el TNT y la mezcla de los dos es un explosivo muy utilizado por los terroristas.

> El furfuraldehído

Llamado corrientemente furfural, es un aldehído muy importante industrialmente que se obtiene a partir de desechos agrícolas como las cáscaras de avena y las mazorcas de maiz. Es un líquido incoloro cuando está recién destilado, pero expuesto al aire se oxida convirtiéndose en un líquido muy oscuro o incluso negro. Se usa como disolvente para refinar aceites lubricantes, como material de partida para obtener ciertos tipos de nylon y resinas sintéticas. Su estructura es la siguiente

> Acetona

La acetona es un buen disolvente para resinas y lacas. Su mayor consumo es para la fabricación de plexiglás y, en menor cantidad para producir disolventes (MIBK= metilisobutilcetona,isoforona etc.) y para sintetizar difenol, materia prima para las resinas epoxi y poliuretanos.

Se utiliza en gran escala para obtener la caprolactama, monómero para la fabricación del nylon 6.

> Otros aldehídos y cetonas

Muchos aldehídos y cetonas se encuentran en los complejos aromas de muchas flores, frutas, condimentos y bebidas. En el vino de Jerez, por ejemplo se mide el grado de envejecimiento por la proporción de etanal. El aldehído anísico se obtiene por oxidación del anetol que es el componente mayoritario de la esencia de anís, con aroma menos fino que el aldehído. El aldehído cinámico esencia de la canela artificial, es la esencia de la canela artificial.

BIBILOGRAFÍA:

- WALTER W. LINSTROMBERG. "Química orgánica". Reverté S.A., 1979.
- Mª DEL PILAR CABILDO. "Química Orgánica". UNED, Madrid 1999.
- PRIMO YUFERA. " Química orgánica básica y aplicada". Reverté S.A., 1994.