

TEMA 5. Grupos Carbonilo y Carboxilo



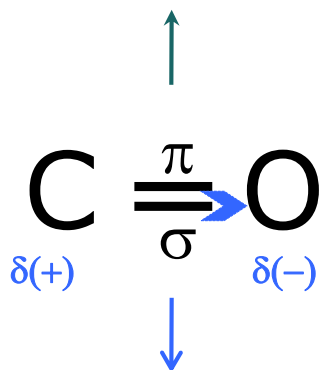
Grabado de Heinrich Khunrath, "Amphitheatrum Sapientiae Aeternae..." Hannover, 1609

TEMA 5. Grupos Carbonilo y Carboxilo

Grupo Carbonilo: características generales

MESÓMERO POLAR

Enlace más lábil



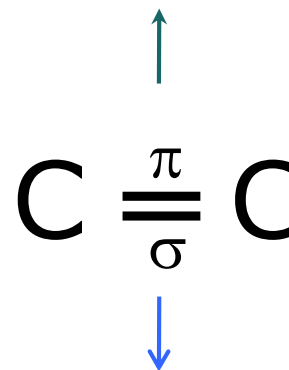
Efecto Inductivo

σ POLAR: reactivo



MESÓMERO APOLAR

Enlace más lábil



No efecto Inductivo

σ APOLAR: no reactivo



Reactividad similar

TEMA 5. Grupos Carbonilo y Carboxilo

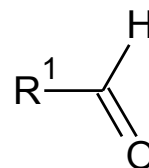
Grupo Carbonilo: características generales

MENOS REACTIVAS: CETONAS

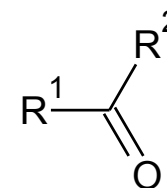


1. IMPEDIMENTO ESTÉRICO

Más impedimento estérico: cetonas



Aldehído: C 1^{ario}

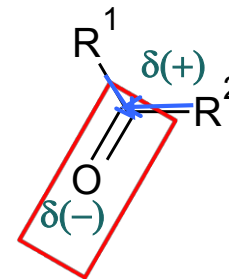


Cetona: C 2^{ario}



2. POLARIZACIÓN DEL ENLACE C=O

Menores densidades de carga: cetonas

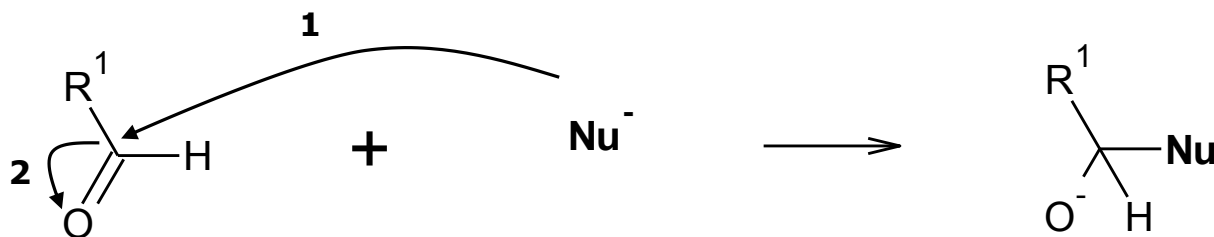


Efecto I(+) de R → Atenúa $\delta(+)$

TEMA 5. Grupos Carbonilo y Carboxilo

Grupo Carbonilo: reactividad

A_{Nu}



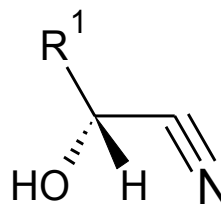
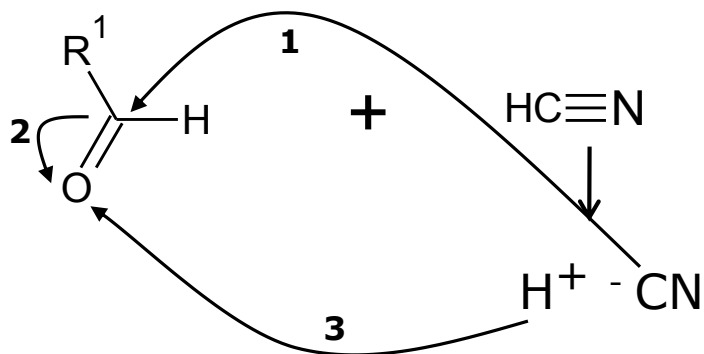
- Nu⁻**
- 1. $\text{Nu}^- = \text{Grignard y CN}^- \longrightarrow \text{Varía n}^\circ \text{ de átomos de C}^1$
 - 2. $\text{Nu}^- = \text{NH}_3 \text{ y derivados} \longrightarrow \text{Iminas, Oximas e Hidrazonas}^2$
 - 3. $\text{Nu}^- = \text{}^-\text{OH (alcoholes)} \longrightarrow \text{Hemiacetales y Acetales}^3$

TEMA 5. Grupos Carbonilo y Carboxilo

Grupo Carbonilo: reactividad

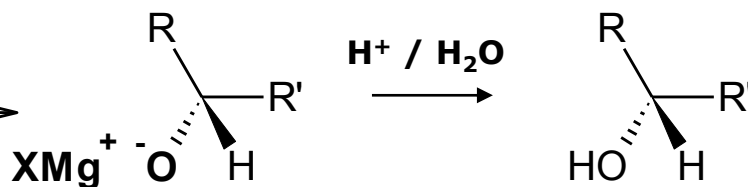
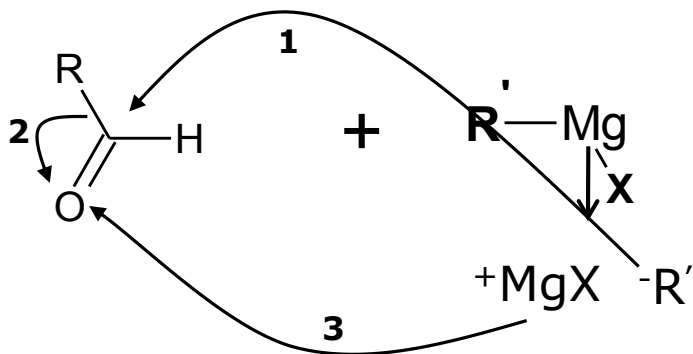


A



ALCOHOL
(n+1) átomos de C
-C≡N
MUY VERSÁTIL

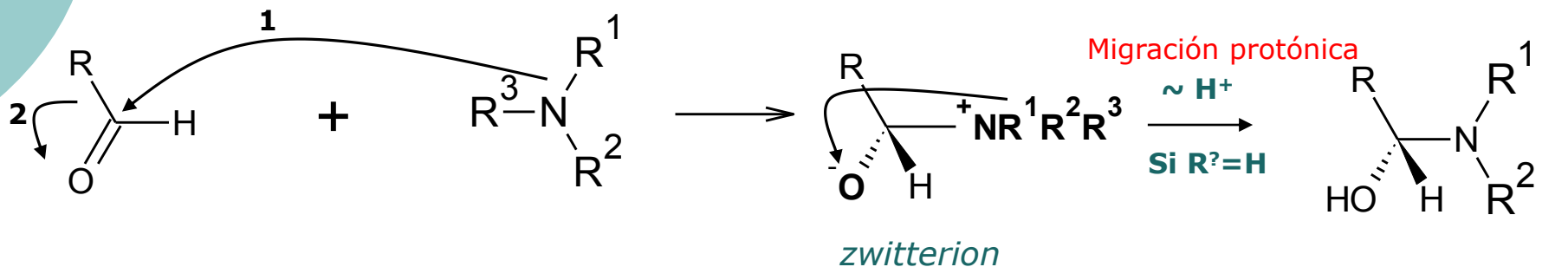
B



ALCOHOLES
Aumentan C en función de R'

TEMA 5. Grupos Carbonilo y Carboxilo

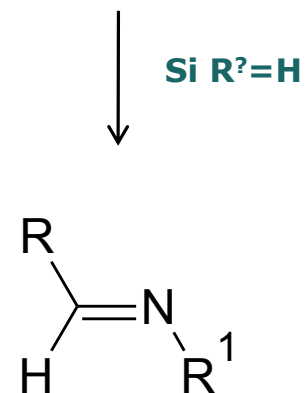
Grupo Carbonilo: reactividad



1. R¹ = H ó R → **IMINAS** (Reactivos: amoniacó y aminas)

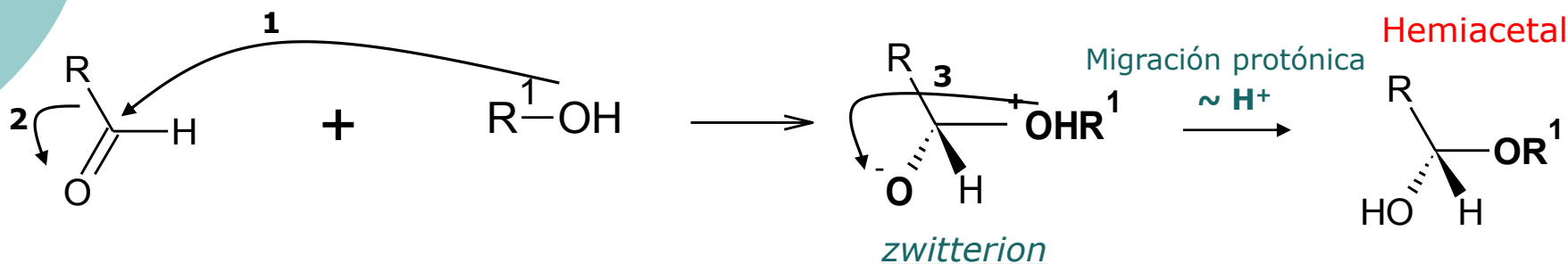
2. R¹ = OH → **OXIMAS** (Reactivo: hidroxilamina)

3. R¹ = NH₂, NHR ó NR₂ → **HIDRAZONAS (Precipitan)**
(Reactivos: hidracina y derivados)



TEMA 5. Grupos Carbonilo y Carboxilo

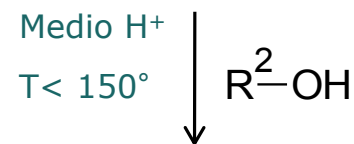
Grupo Carbonilo: reactividad



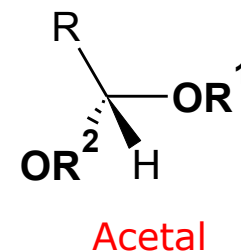
¡¡IMPORTANTE!!

Los acetales son estructuras inertes (protección del grupo carbonilo)

Revierten fácilmente a carbonilo por hidrólisis básica



Deshidratación Intermolecular



¿Y SI UN CARBONILO REACCIONA CON UN DIOL??

POSIBLES: 1,2-Etanodiol Y 1,3-Propanodiol

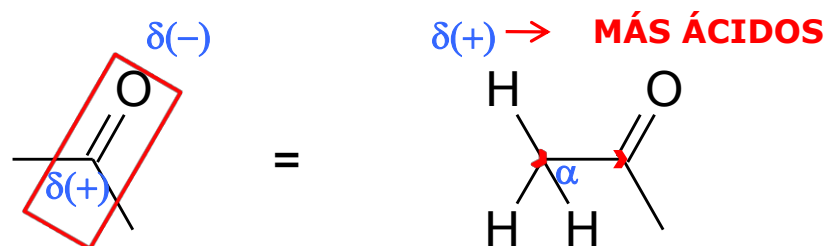
TEMA 5. Grupos Carbonilo y Carboxilo

Grupo Carbonilo: reactividad

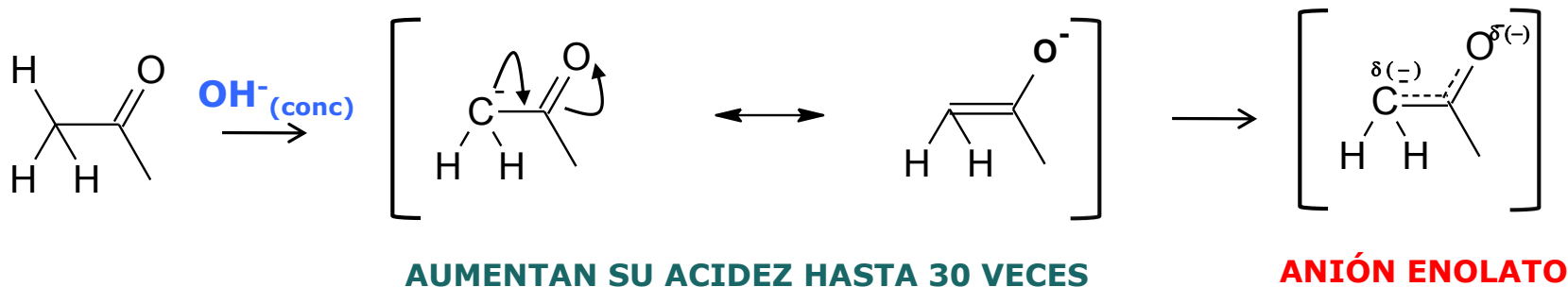
OTRAS REACCIONES: CONDENSACIÓN ALDÓLICA

LOS H DE LOS C_α AL CARBONILO AUMENTAN MUCHO SU CARÁCTER PROTÓNICO

MOTIVO 1. POLARIZACIÓN DEBIDA AL C=O



MOTIVO 2. ESTABILIDAD POR RESONANCIA DEL ANIÓN FORMADO



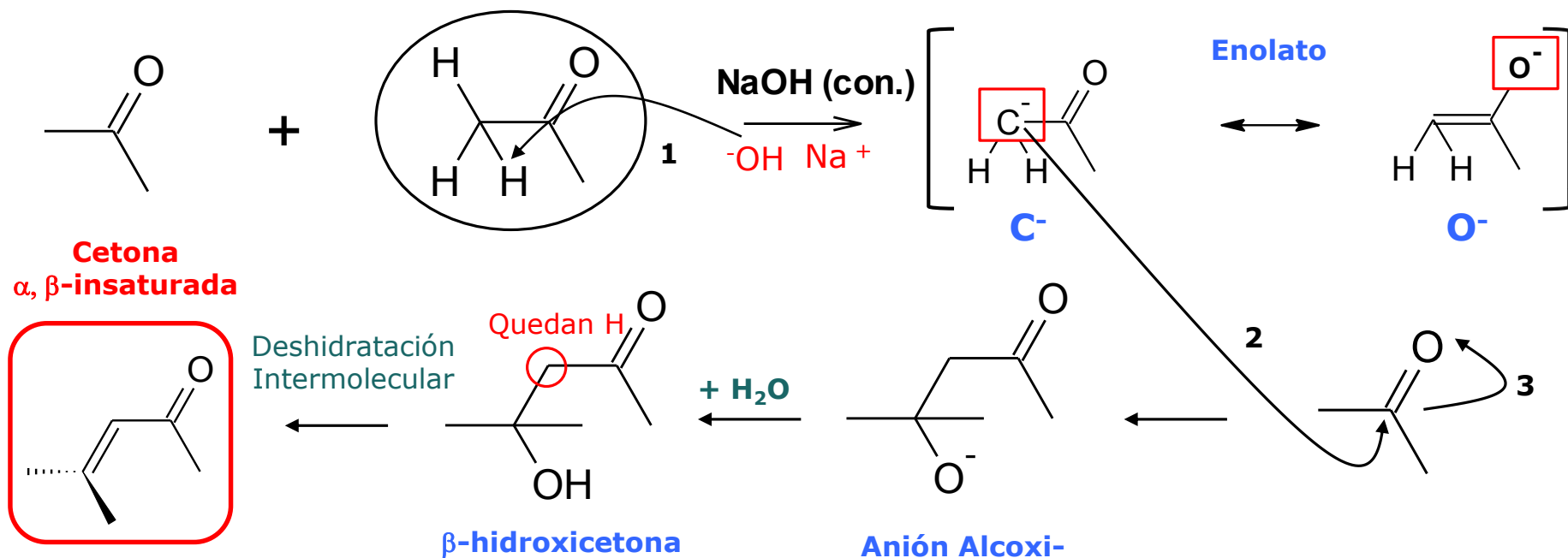
TEMA 5. Grupos Carbonilo y Carboxilo

Grupo Carbonilo: reactividad

OTRAS REACCIONES: CONDENSACIÓN ALDÓLICA

REQUISITOS

1. DOS COMPUESTOS CARBONÍLICOS
(ALDÓLICA PURA: iguales, ALDÓLICA MIXTA: DISTINTOS)
2. AL MENOS UNO DE ELLOS CON H EN EL C α AL CARBONILO
3. UNA BASE CONCENTRADA (Reactivo)



TEMA 5. Grupos Carbonilo y Carboxilo

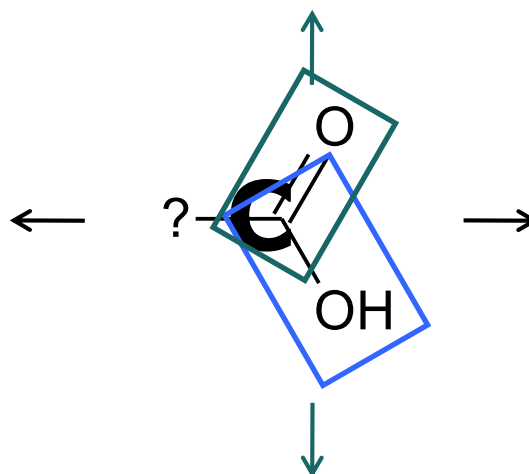
Grupo Carboxilo: características generales

3 DE LAS 4 COVALENCIAS DEL C

Siempre en C 1^{ario}
(poco impedimento estérico)

REACTIVIDAD

Ácido-Base y S_{Nu}



PRESENTA CARBONILO E
HIDROXILO

Reactividad propia
(Efectos Inductivo y Mesómero)

FUNCIÓN MÁS "OXIDADA" DE LOS ANFÍGENOS

Susceptible de reducción, no de oxidación

TEMA 5. Grupos Carbonilo y Carboxilo

Grupo Carboxilo: reactividad

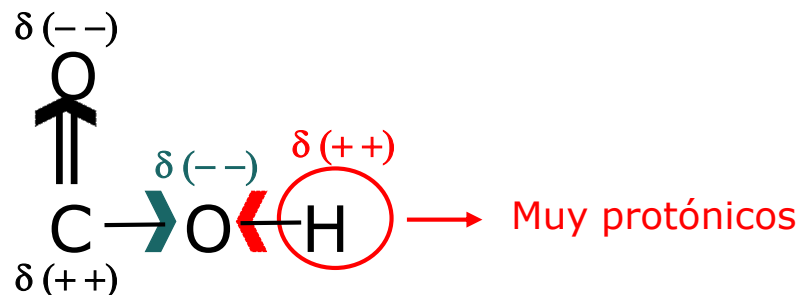
-COOH

1. REACCIONES ÁCIDO-BASE

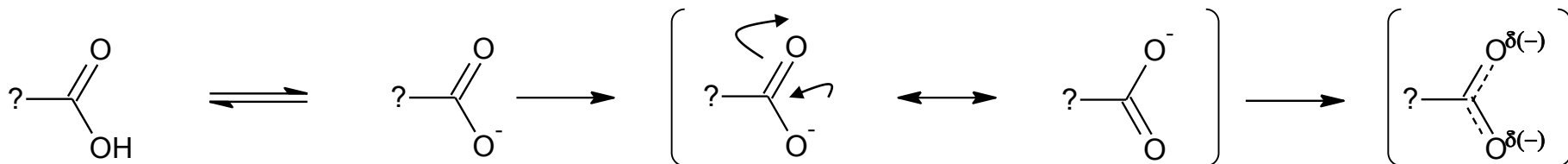
(Mucho más fácil que en alcoholes)

→ K_a muy altas

a. EFECTO I(-) DEL CARBONILO



b. ESTABILIDAD POR RESONANCIA DEL ANIÓN FORMADO: CARBOXILATO



Aumenta la acidez

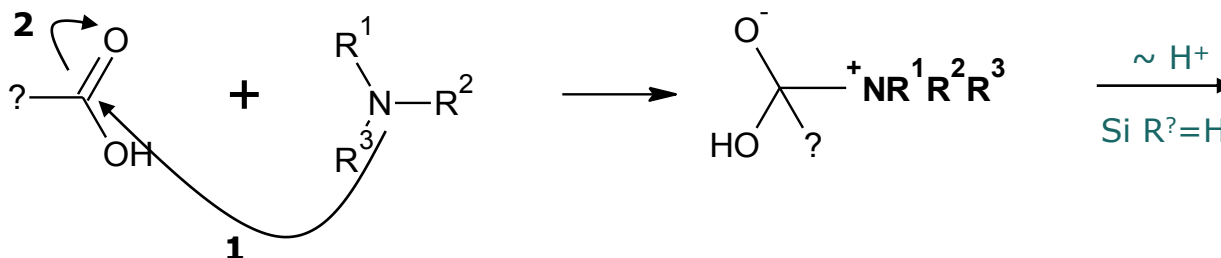
TEMA 5. Grupos Carbonilo y Carboxilo

Grupo Carboxilo: reactividad

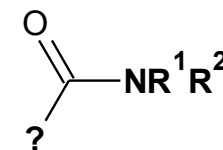
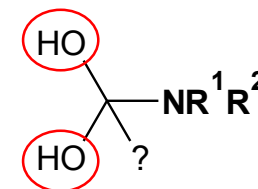
2. S_{NU}

-COOH

A. Con Derivados Nitrogenados



Diol en un C: INESTABLE



AMIDAS

R

1. Si R¹, R² y R³ son H: **Reactivo: NH₃, Producto: Amida**
2. Si R¹ y R² son H: **Reactivo: NH₂R, Producto: Amida N-sustituida**
3. Si R¹ es H: **Reactivo: NHR₂, Producto: Amida N,N'-disustituida**

LAS PROTEÍNAS SON POLIAMIDAS*



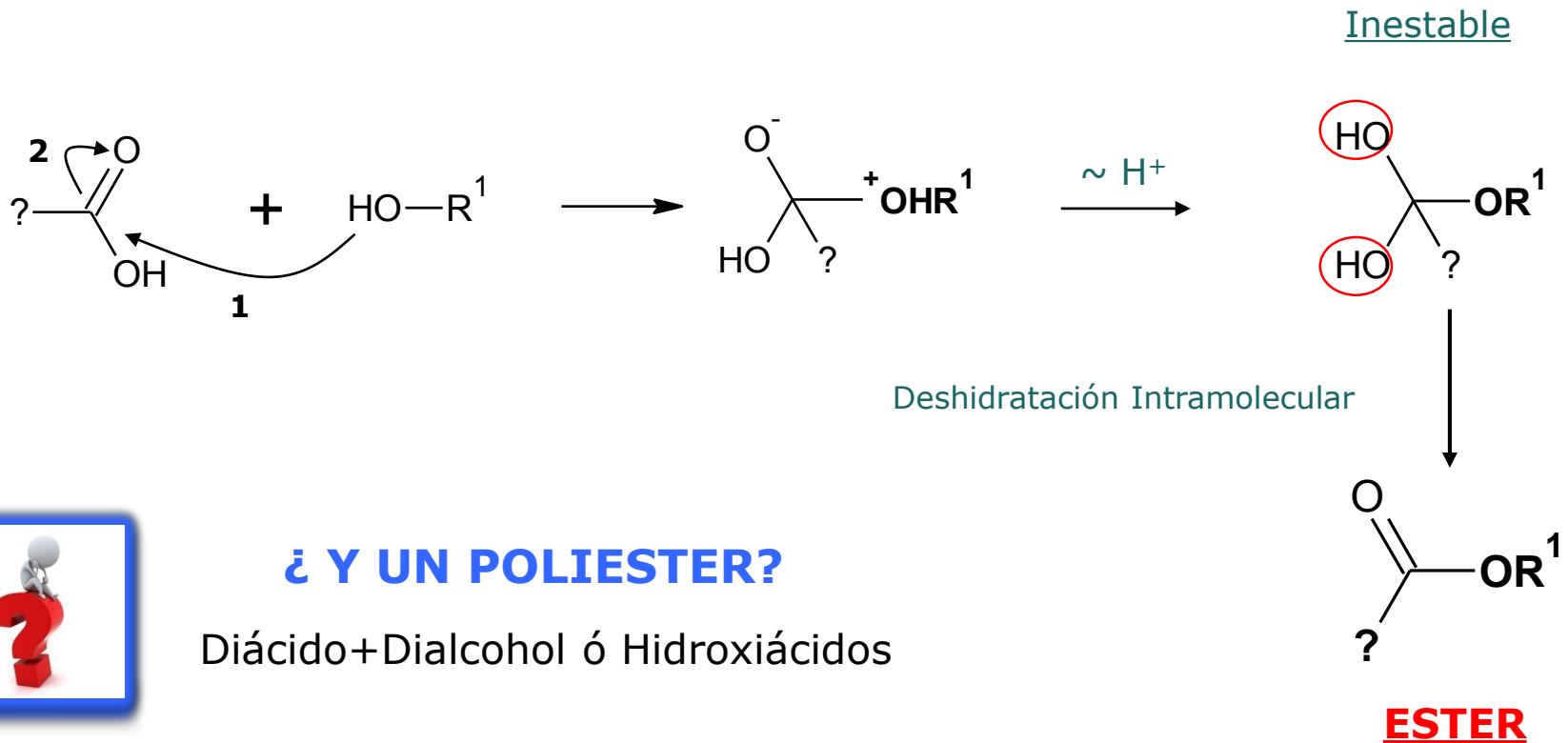
TEMA 5. Grupos Carbonilo y Carboxilo

Grupo Carboxilo: reactividad

2. S_{NU}

-COOH

B. Con Alcoholes \longrightarrow Reacción de Esterificación



TEMA 5. Grupos Carbonilo y Carboxilo



Grabado de Heinrich Khunrath, "Amphitheatrum Sapientiae Aeternae..." Hannover, 1609