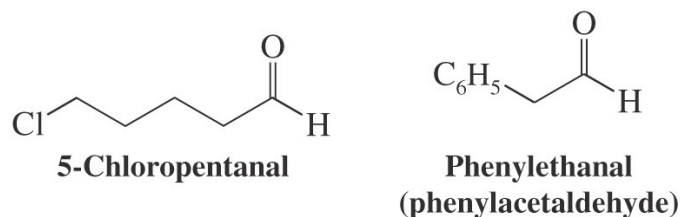
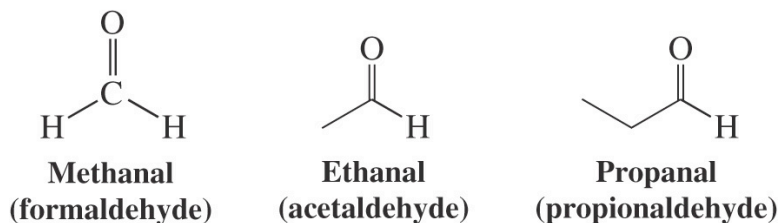


Aldehidoak eta Zetonak (I)

◆ Nomenklatura

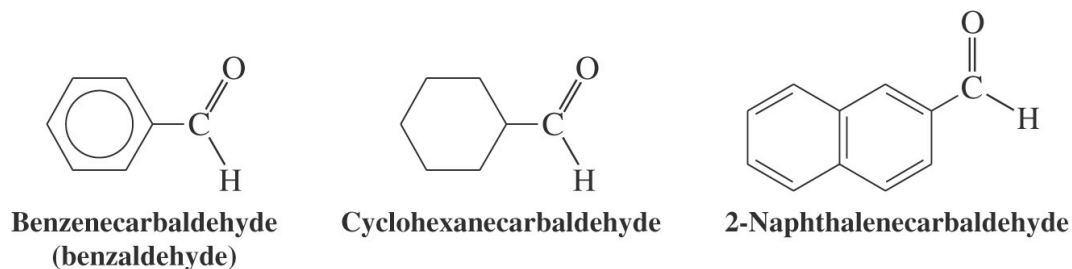
➔ Aldehidoak izendatzeko dagokion alkanoari **-O** atzizkia aldatzen zaio **-AL** atzizkiaz

- ★ Aldehido funtzio-taldeko karbonoa (beti 1) ez dago zenbatu beharrik
- ★ Ohizko izen batzuk azaltzen dira parentesi artean



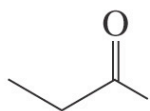
➔ Aldehido funtzioa eraztun bati lotua dagoenean **karbaldehido** atzizkia erabil daiteke

- ★ Bentzenokarbaldehido-ren ordez, ordea, bentzaldehido da erabiliena

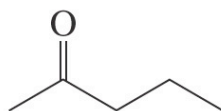


➡ Zetonak izandetzeko dagokion alkanoari –O atzikia aldatzen zaio –ONA atzizkiaz

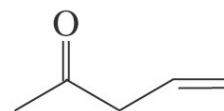
- ★ Zetonaren karbonilori ahal den zenbaki txikiena ematen zaio
- ★ Zetona arruntenetan bi alboetako alkilo taldeen izena gehi *zetona* hitza erabiltzen da



Butanone
(ethyl methyl ketone)



2-Pentanone
(methyl propyl ketone)

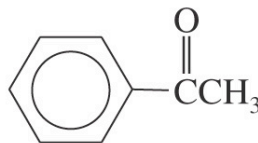


Pent-4-en-2-one
(*not* 1-penten-4-one)
(allyl methyl ketone)

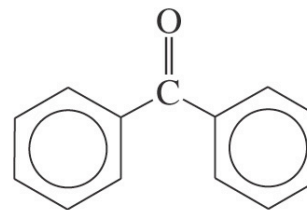
➡ Zetona arrunt batzuek IUPAC-ek onartutako izen bereziak hartzen dituzte



Acetone
(propanone)

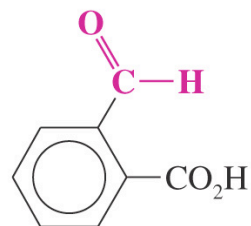


Acetophenone
(1-phenylethanone or
methyl phenyl ketone)

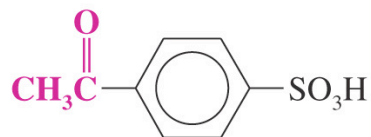


Benzophenone
(diphenylmethanone or
diphenyl ketone)

➔ Metanoil edo formil taldea (-CHO) eta etanoil edo acetil taldea (-COCH₃) azil taldearen bi adibide dira



2-Methanoylbenzoic acid
(*o*-formylbenzoic acid)

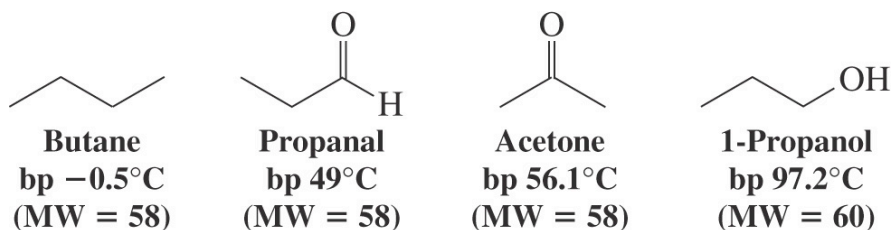


4-Ethanoylbenzenesulfonic acid
(*p*-acetylbenzenesulfonic acid)

◆ Ezaugarri Fisikoak

➔ Nahiz aldehido zein zetonen molekulek ezin dute elkarren arteko hidrogeno-loturarik osatu

★ Dipolo-dipolo elkarrekintzak azaltzen dira soilik eta, beraz, alkoholek baino irakite tenperatura baxuagoak dituzte



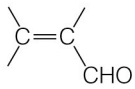
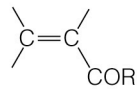
➔ Aldehidoek eta zetonek hidrogeno-loturak eman ditzakete urarekin. Ondorioz, pisu molekular baxukoak direnak uretan disolba daitezke

Formula	Name	mp (°C)	bp (°C)	Solubility in Water
HCHO	Formaldehyde	-92	-21	Very soluble
CH ₃ CHO	Acetaldehyde	-125	21	∞
CH ₃ CH ₂ CHO	Propanal	-81	49	Very soluble
CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	Butanal	-99	76	Soluble
CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	Pentanal	-91.5	102	Slightly soluble
CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	Hexanal	-51	131	Slightly soluble
C ₆ H ₅ CHO	Benzaldehyde	-26	178	Slightly soluble
C ₆ H ₅ CH ₂ CHO	Phenylacetaldehyde	33	193	Slightly soluble
CH ₃ COCH ₃	Acetone	-95	56.1	∞
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	Butanone	-86	79.6	Very soluble
CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	2-Pentanone	-78	102	Soluble
CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	3-Pentanone	-39	102	Soluble
C ₆ H ₅ COCH ₃	Acetophenone	21	202	Insoluble
C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	Benzophenone	48	306	Insoluble

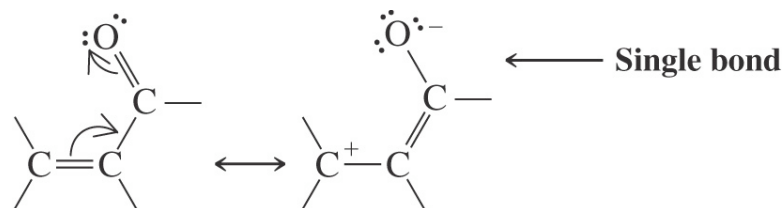
◆ Aldehido eta Zetonen Espektroskopia

● IG Espektroskopia

- ➔ Karbonilo taldeak $1665\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$ tartean absortzio sendoa ematen du, C=O taldearen tentsio dardarketa

C=O Stretching Frequencies			
Compound	Range (cm ⁻¹)	Compound	Range (cm ⁻¹)
R-CHO	1720-1740	RCOR	1705-1720
Ar-CHO	1695-1715	ArCOR	1680-1700
	1680-1690		1665-1680
		Cyclohexanone	1715
		Cyclopentanone	1751
		Cyclobutanone	1785

- ➔ Konjokatua denean absortzio-maiztasuna 40 cm^{-1} inguru jeitsi daiteke, loturaren izaera bikoitza zerbait galtzen delako



- ➔ Aldehidoen C-H loturaren dardarketak bi absortzio ahul ematen ditu $2700\text{-}2775$ eta $2820\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ tartetan, urrunez-urrun

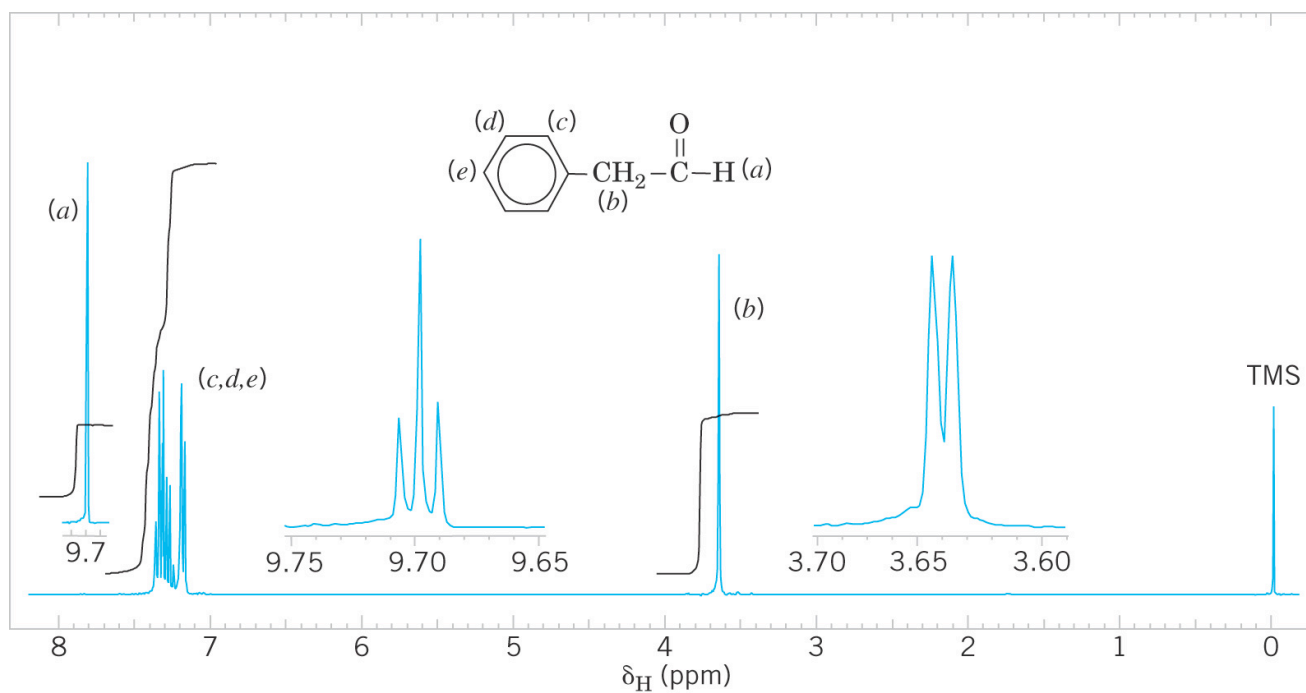
● Aldehido eta Zetonen EMN Espektoak

➔ ^{13}C EMN Espektoak

- ★ Karboniloen seinalea δ 180-220 ppm tartean agertzen da

➔ ^1H EMN Espektoak

- ★ Aldehidoen protoiak seinale zorrotza ematen du δ 9-12 ppm-tara
- ★ Sarritan protoi hau akoplatua agertzen da α -karbonoan egon daitezkenekin
- ★ α Karbonoan dauden protoiak δ 2.0-2.3 tartean agertu ohi dira

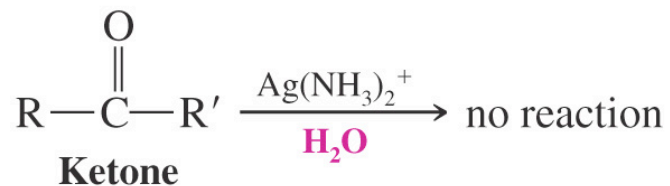
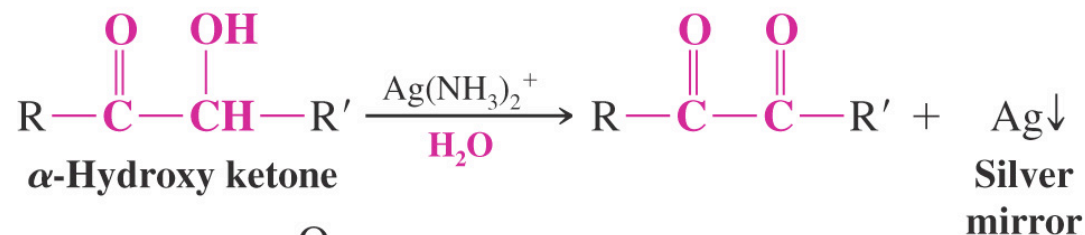
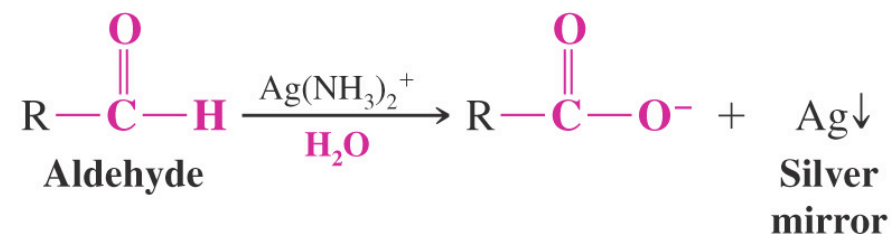


◆ Aldehido eta Zetonen Analisi Kimikoa

● Tollens-en Testa (Zilar Ispiluaren Testa)

➔ Aldehidoak zetonetatik bereizteko baliagarria

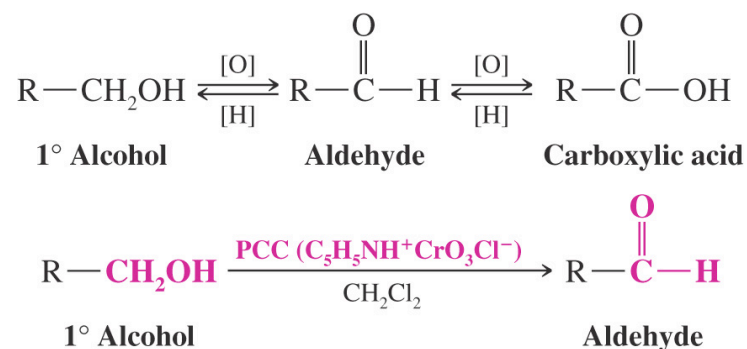
- ★ Aldehidorik bada “zilar ispilua” agertzen da (aldehidoak zilar katioia erreduzitzen bai du zilar metalikora)
- ★ α -Hidroxizetonek ere Tollens-en testa positiboa ematen dute



◆ Aldehidoen Sintesia

● Alkohol 1°-en Oxidazioa

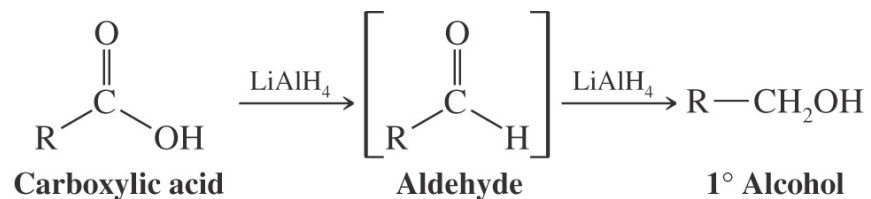
➔ Alkohol primarioak oxida daitezke PCC errektiboarekin (Cr-VI)



● Aldehidoak Azido Kloruroen, Esterren eta Nitriloen Erredukzioz

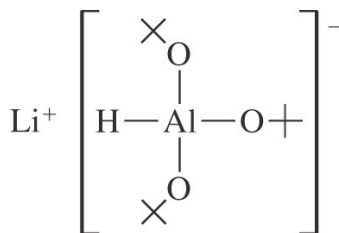
➔ Azido karboxilikoaren erredukzioa ezinezkoa da aldehidoan geratzea eta urrunago (alkoholeraino) doa

★ Aldehidoak errezago erreduzitzen bai dira azido karboxilikoak baino

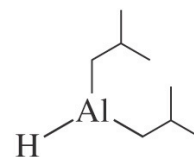


➔ Aldehidoak lor daitezke erredukzioz azido karboxilikoen deribatu aktiboagoak erabiliz (azido kloruroak, esterrak edo nitriloak) eta hidruro iturri ez hain erreaktiboak

★ Adibidez, eragozpen esterikodun aluminio hidruroak

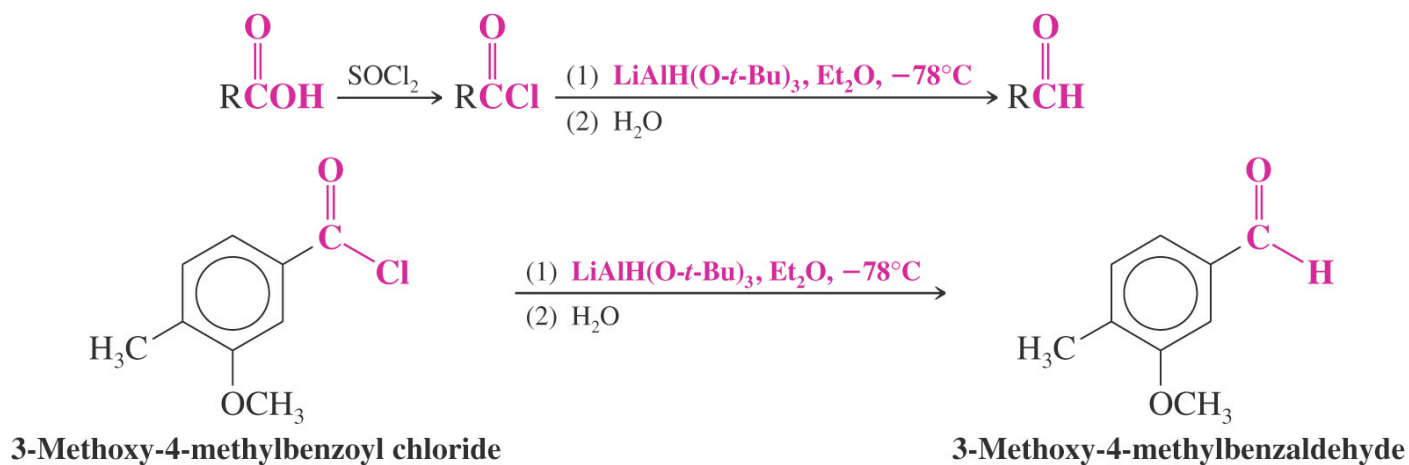


Lithium tri-*tert*-butoxyaluminum hydride



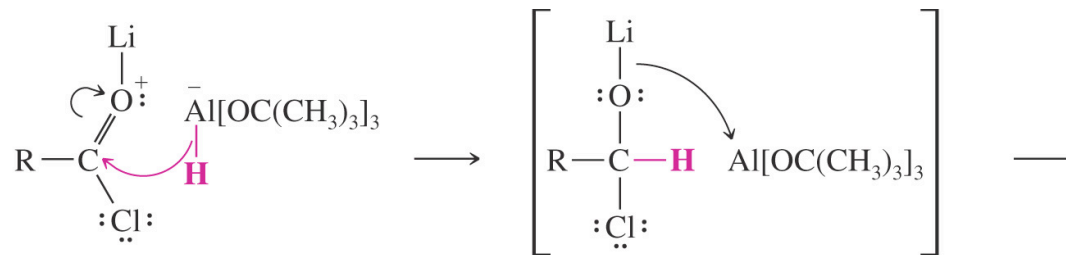
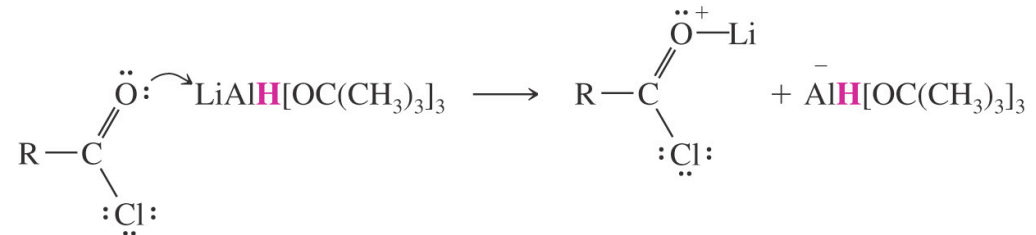
Diisobutylaluminum hydride
(abbreviated *i*-Bu₂AlH or DIBAL-H)

➔ Azido kloruroen eta litio tri-*tert*-butoxyaluminio hidruroaren arteko erreakzioan (temperatura bajura) aldehidoak lortzen dira



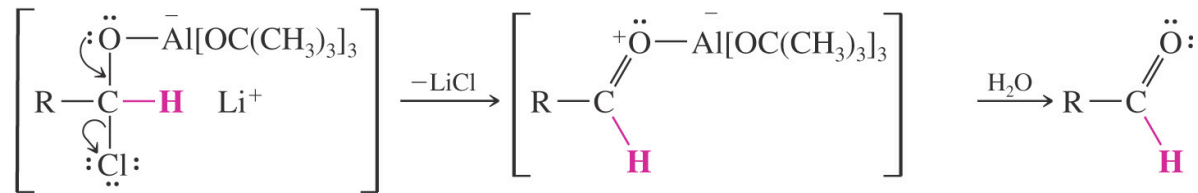
➔ Hidruro-transferentzia karbono karbonilikora gertatzen da

★ Karboniloa ber-osatzean, kloruro taldeak (talde aterakor ona) ihes egiten du



Transfer of a hydride ion to the carbonyl carbon brings about the reduction.

Acting as a Lewis acid, the aluminum atom accepts an electron pair from oxygen.

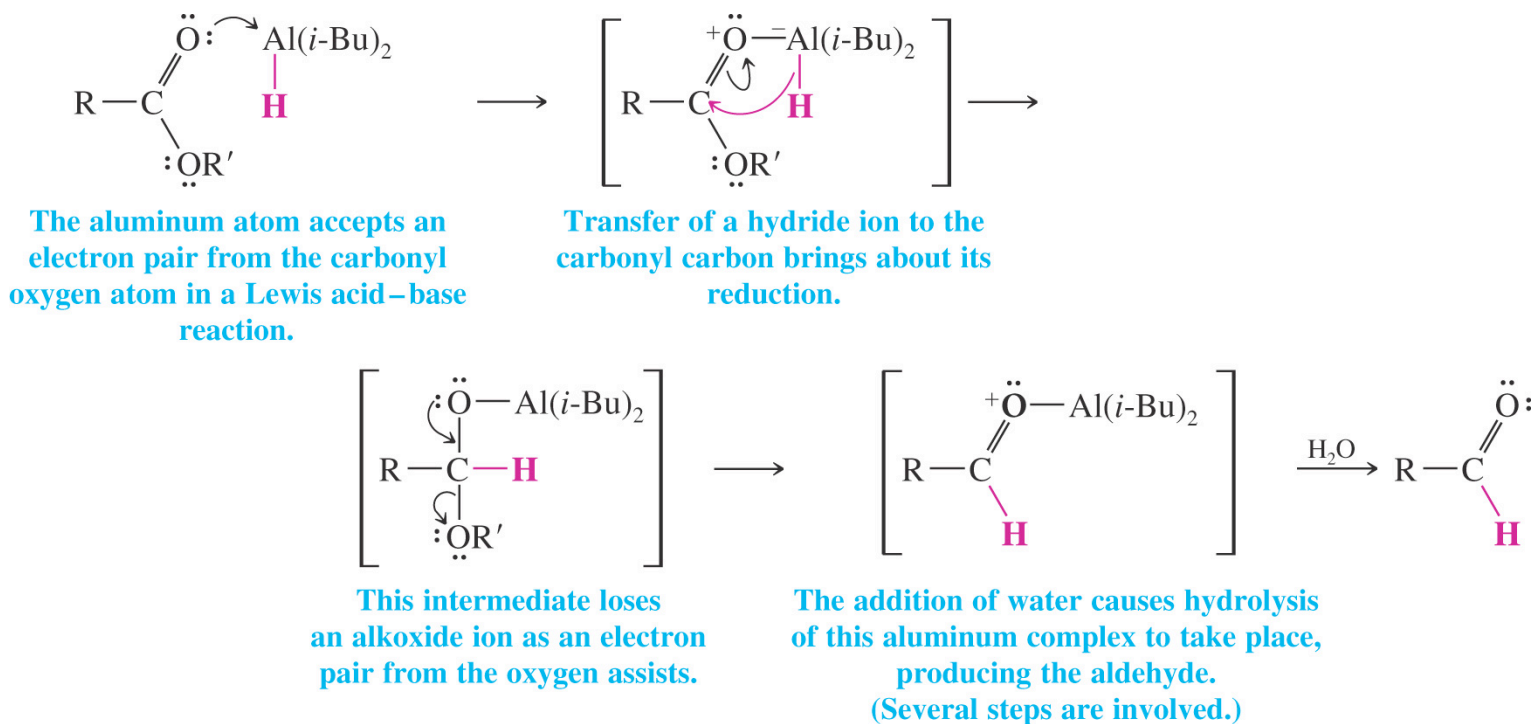


This intermediate loses a chloride ion as an electron pair from the oxygen assists.

The addition of water causes hydrolysis of this aluminum complex to take place, producing the aldehyde. (Several steps are involved.)

➔ Ester baten erredukzioa aldehidora DIBAL-H erabiliz ematen da temperatura bajaran

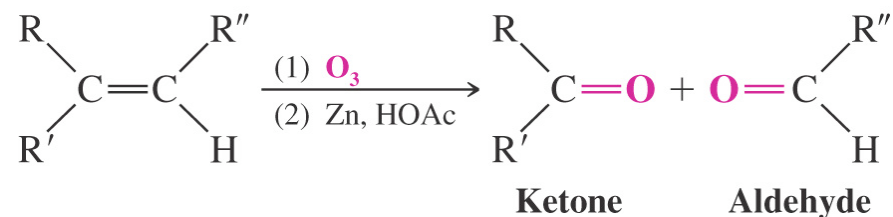
★ Karboniloa ber-osatzean alkoxido taldea da ateratzen dena



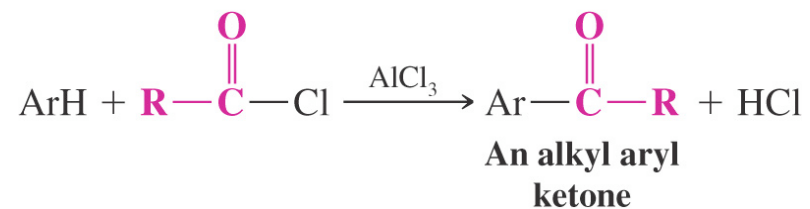
◆ Zetonen Sintesia

● Alkeno, Areno eta Alkohol 2°-tik abiatuz

➔ Alkenoen ozonolisia



➔ Friedel-Crafts-en Azilazioa (aromatikoak)

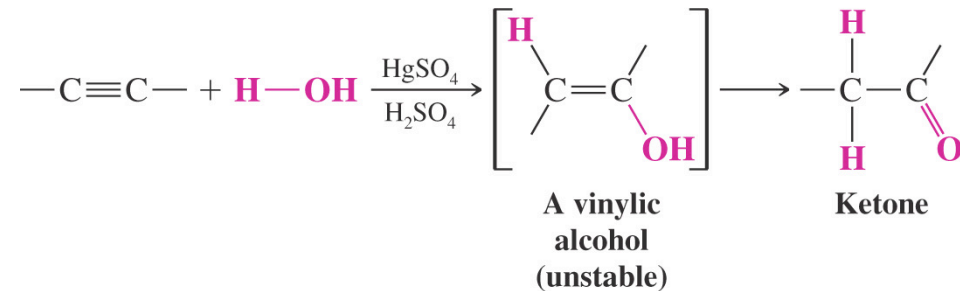


➔ Alkohol 2°-en oxidazioz



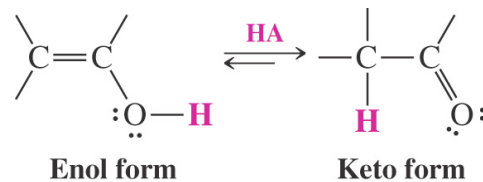
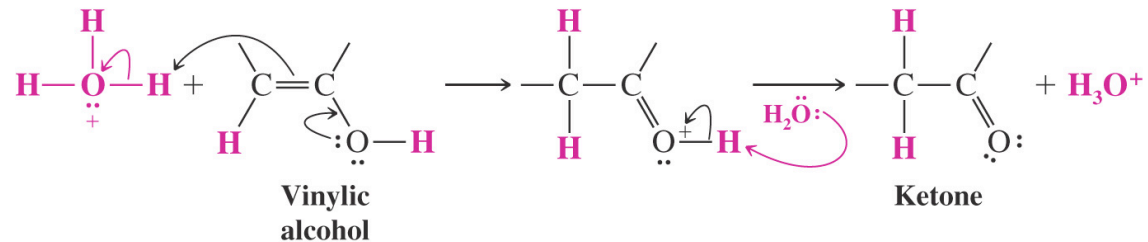
● Zetonak Alkinoetatik Abiatuz

- ➔ Alkino baten hidratazioan (Markovnikov) alkohol binilikoa sortzen da lehenik (*enola*), baina berehala birmoldatzen da zetonara (*zeto*)



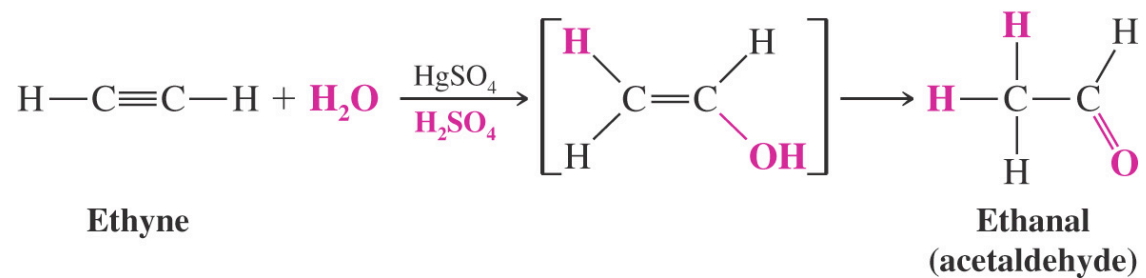
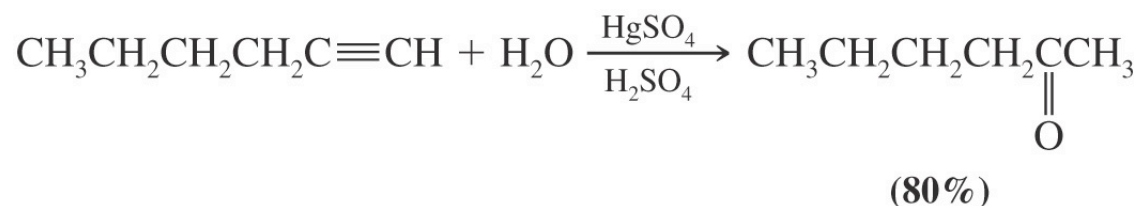
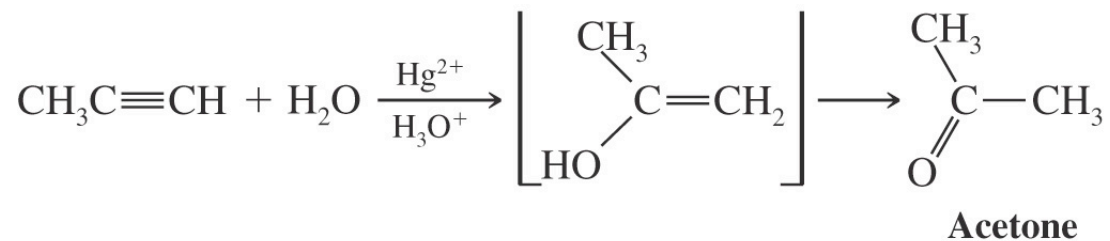
- ➔ Birmoldaketa hau tautomerizazio *zeto-enoliko-z* ezagutzen da

★ Oreka bat da, gehienetan *zeto* egoeraruntz lerrotua



➔ **Muturreko alkinoetatik zetonak osatzen dira hidratazioak
Markovnikov-en araua jarraitzen duelako**

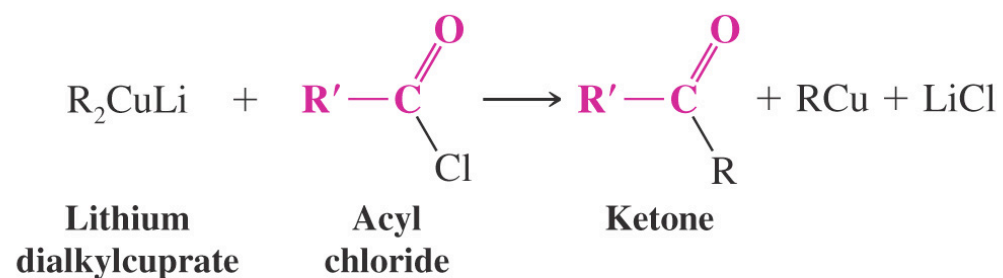
- ★ Etinoak azetaldehidoa emango luke
- ★ Barne-alkinoek bi zetonen nahastea ematen dute (simetrikoak ez direnean)



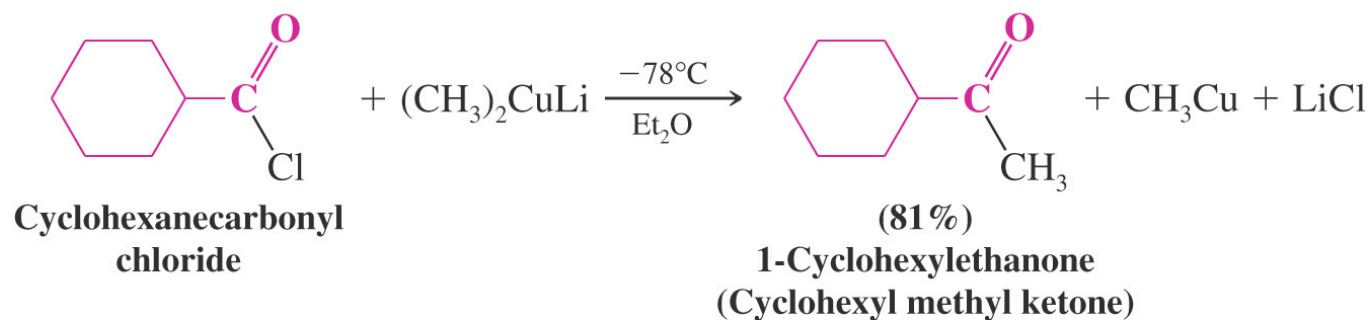
- **Zetonak Litio Dialkilkupratoetatik abiatuz**

- ➔ **Azido kloruroek dialkilkupratoekin akoplatzen dira (Corey-Posner edo Whitesides-House erreakzioen aldaketa)**

General Reaction



Specific Example

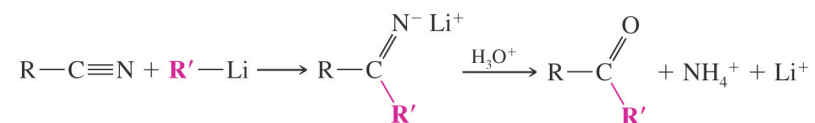
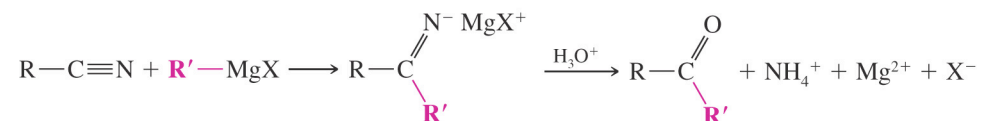


● Zetonak Nitriloetatik abiatuz

➔ Organolitikoak zein Grignard-en errektiboak nitriloekin erreakzionatzean zetonak osatzen dira

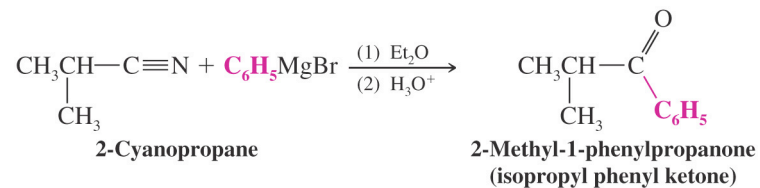
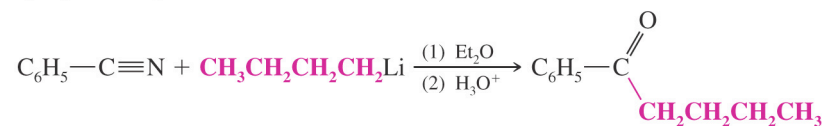
★ Organometalikoaren bigarren adizioa ez da gertatzen (horrek 2 kargadun nitrogenoa emango luke)

General Reactions



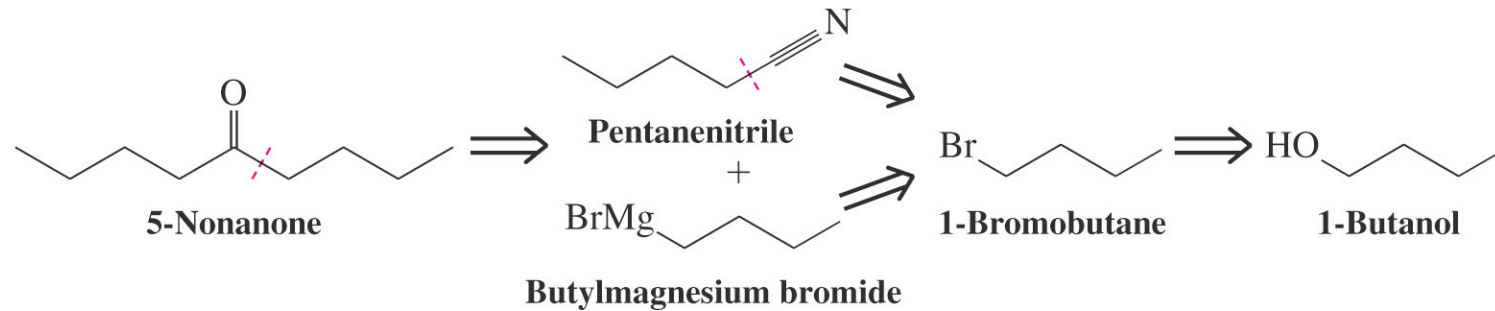
(The dianion does not form.)

Specific Examples

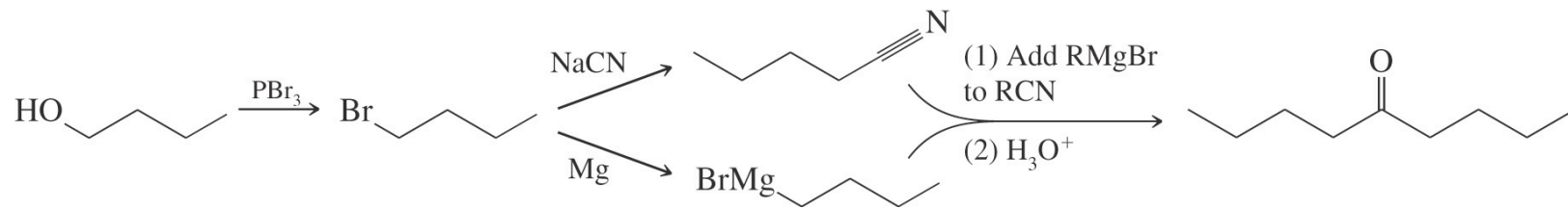


- **Ariketa : Sintetizatu 5-nonanona 1-butanoletik soilik abiatuz**

Retrosynthetic Analysis



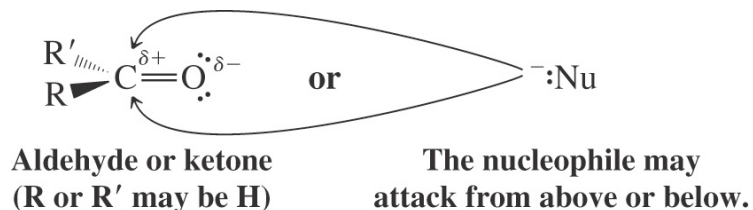
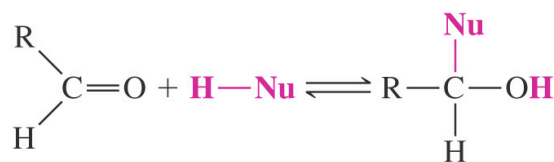
Synthesis



◆ Adizio Nukleozalea Karbonilo Taldearengan

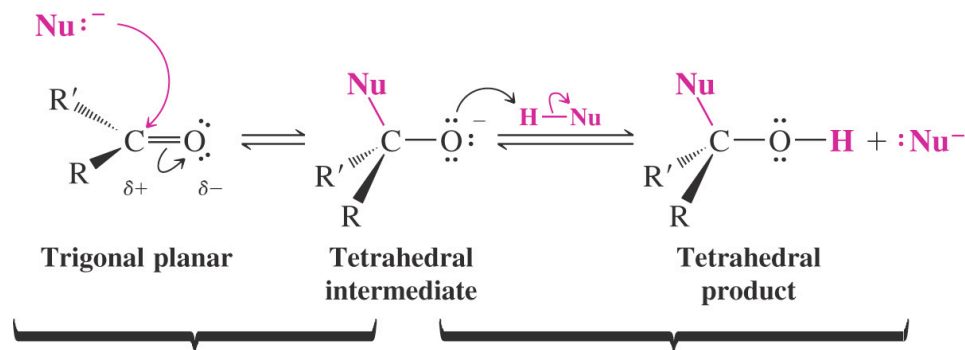
➔ Nukleozale baten adizioa karbono karbonilikoaren $\delta+$ kargak errazten du

General Reaction



➔ Nukleozale sendoen adizioek (hidruoa, Grignard-en erreaktiboak) artekari moduan alkoxido tetrahedrikoa ematen dute

- ★ π Elektroiak alkoxidoaren oxigenoan amaitzen dute
- ★ Karboniloaren karbonoa trigonala izatetik tetrahedrikoa izatera pasatzen da



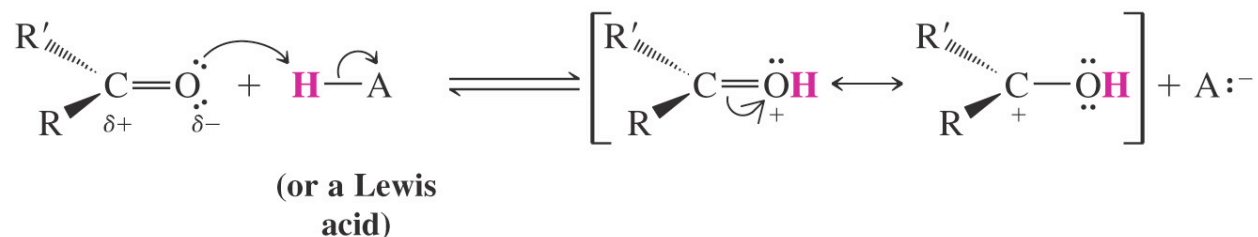
In this step the nucleophile forms a bond to the carbon by donating an electron pair. An electron pair shifts out to the oxygen.

In this step the alkoxide oxygen, because it is strongly basic, removes a proton from H—Nu or some other acid.

➔ **Katalisi azidoa erabiltzen da, horrela nukleozaile ahulek karboniloarengan adizioa eman dezaten**

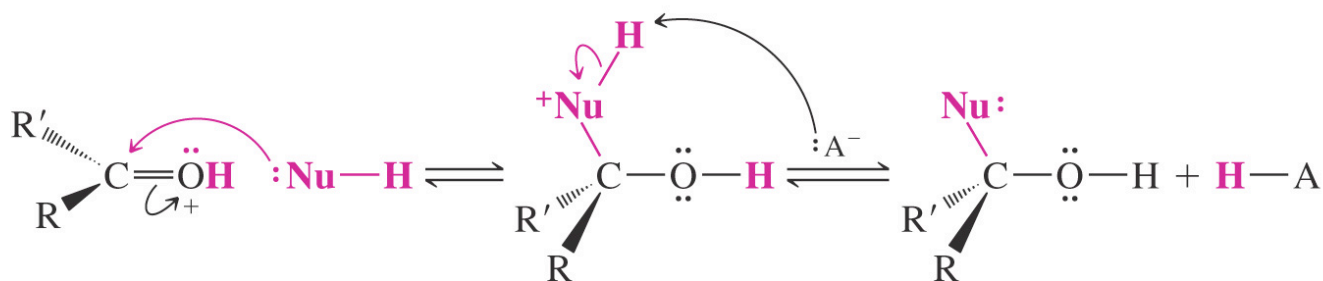
★ Oxigenoa protonatzean karbonoaren elektrozaletasuna areagotzen da

Step 1



In this step an electron pair of the carbonyl oxygen accepts a proton from the acid (or associates with a Lewis acid), producing an oxonium cation. The carbon of the oxonium cation is more susceptible to nucleophilic attack than the carbonyl of the starting ketone.

Step 2

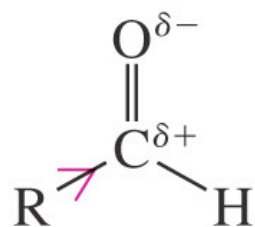


In the first of these two steps, the oxonium cation accepts the electron pair of the nucleophile. In the second step, a base removes a proton from the positively charged atom, regenerating the acid.

● Erreaktibotasun Erlatiboa: Aldehidoak versus Zetonak

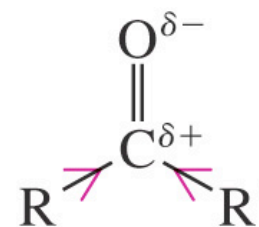
➔ Orokorrean aldehidoak zetonak baino erreaktiboagoak dira

- ★ Zetonetan sortzen den adizio-artekari tetrahedrikoan pilaketa esterikoa haundiagoa da
- ★ Aldehidoen karboniloa elektrozaleagoa da R talde elektro-emale bakarra duelako



Aldehyde

Carbonyl carbon is more positive.



Ketone

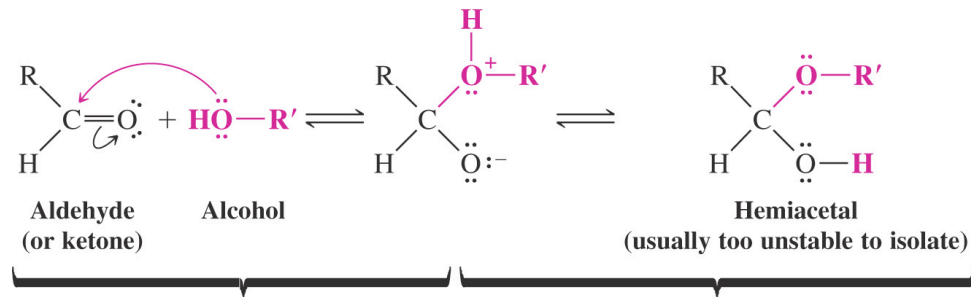
Carbonyl carbon is less positive.

◆ Alkoholen Adizioa: Hemiazetalak eta Zetalak

● Hemiazetalak

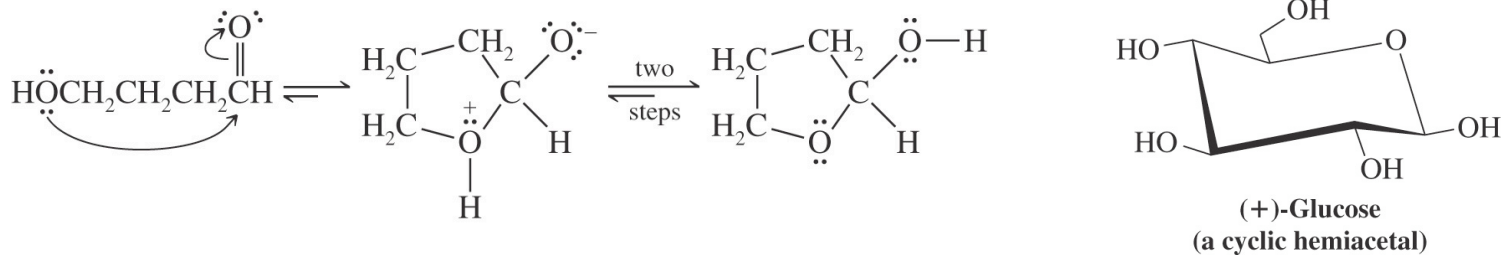
➔ Aldehido edo zetonek alkoholen adizioz hemiazetalak ematen dituzte oreka baten bitartez

- ★ Hemiazetalak hidroxilo eta alkoxido taldeak ditu karbono berean
- ★ Hemiazetal aziklikoak ezegonkorak izan ohi dira; ziklikoak ordea (5 eta 6-ko eraztuna dutenak) egonkorak izan daitezke

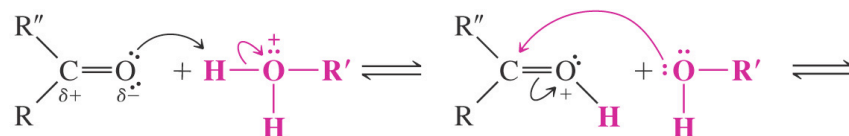


In this step the alcohol attacks the carbonyl carbon.

In two intermolecular steps, a proton is removed from the positive oxygen and a proton is gained at the negative oxygen.



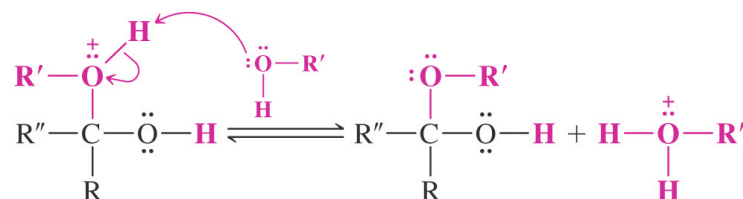
➔ Hemiazetalen sortzea azidoek nahiz baseek katalizatzen dute



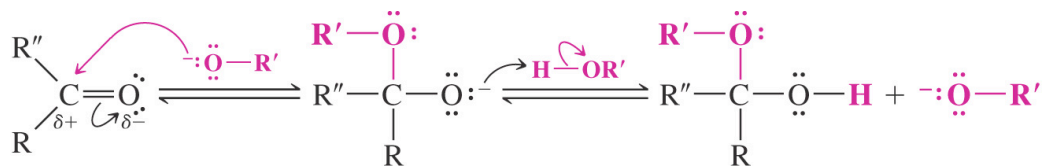
(R'' may be H)

Protonation of the aldehyde or ketone oxygen atom makes the carbonyl carbon more susceptible to nucleophilic attack. [The protonated alcohol results from reaction of the alcohol (present in excess) with the acid catalyst, e.g., HCl.]

An alcohol molecule adds to the carbon of the oxonium cation.



The transfer of a proton from the positive oxygen to another molecule of the alcohol leads to the hemiacetal.



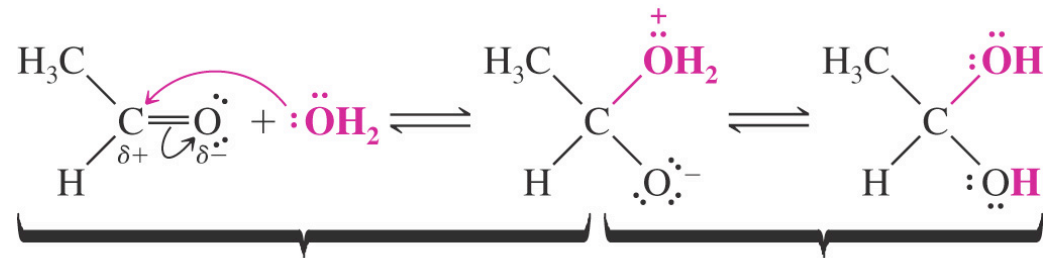
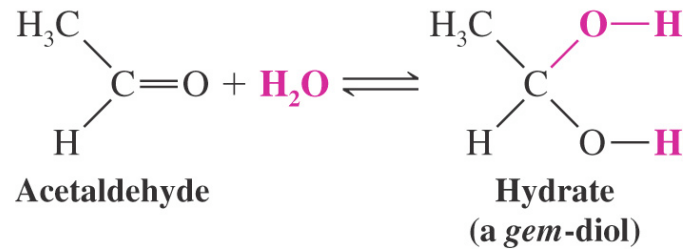
(R'' may be H)

An alkoxide anion acting as a nucleophile attacks the carbonyl carbon atom. An electron pair shifts onto the oxygen atom, producing a new alkoxide anion.

The alkoxide anion abstracts a proton from an alcohol molecule to produce the hemiacetal and regenerates an alkoxide anion.

➔ **Aldehidoak (edo zetonak) uretan disolbatzean beraien hidratoarekin orekan ipintzen dira**

- ★ Hidratoa *gem*-diola da (*gem* = geminal, bi ordezkatzailleak karbono berean daudela adierazten du)
- ★ Zetonen hidratoetan oreka zetonaruntz lerrotua dago, hidratoan ematen den pilaketa esterikoarengatik



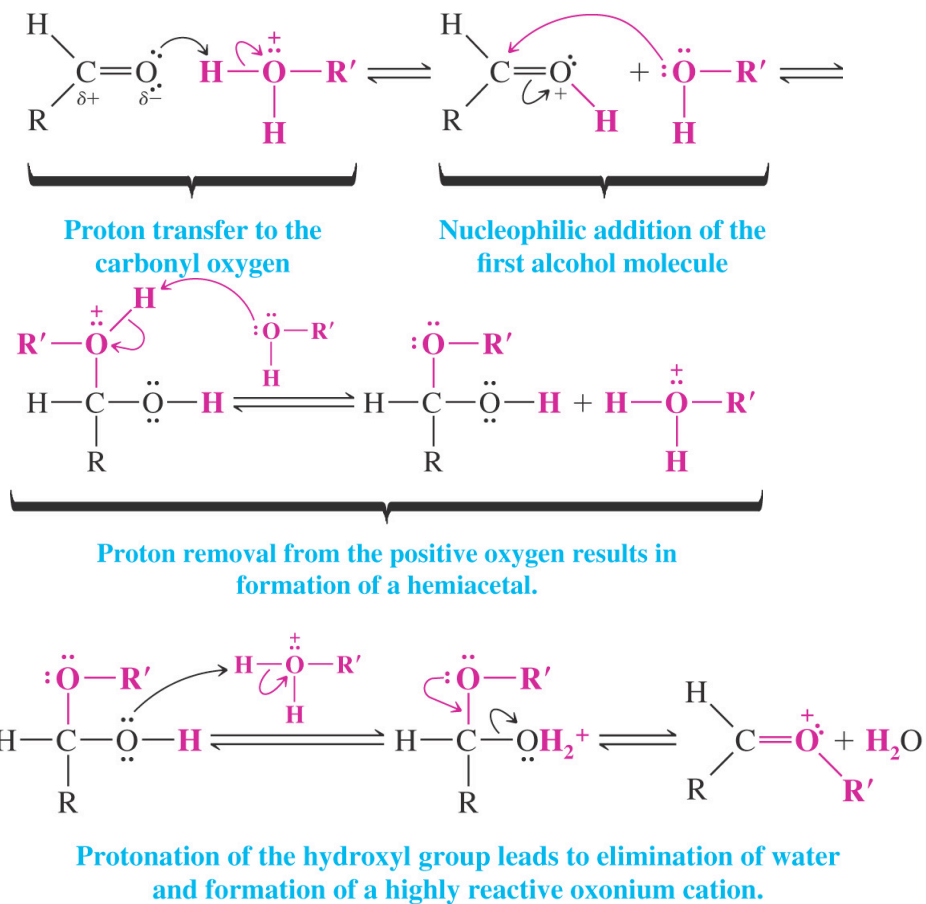
In this step water attacks the carbonyl carbon atom.

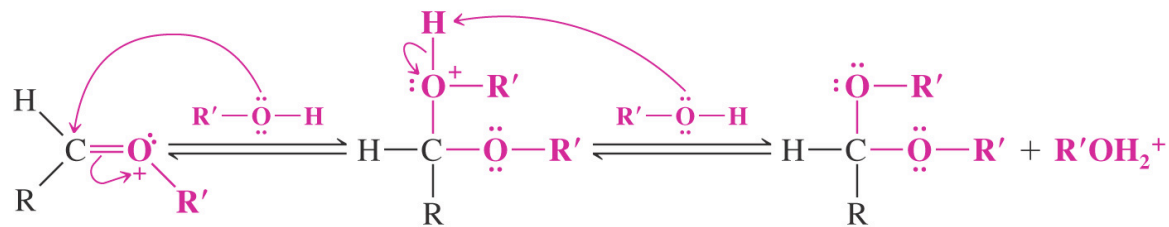
In two intermolecular steps a proton is lost from the positive oxygen atom and a proton is gained at the negative oxygen atom.

● Azetalak

➔ Aldehidoek (edo zetonek) alkoholaren soberakin batekin eta katalizatzaile azidoren laguntzaz azetala osatzen dute

- ★ Lehendabizi hemiazetala osatzen da
- ★ Azetalak bi alkoxi talde ditu karbono berean



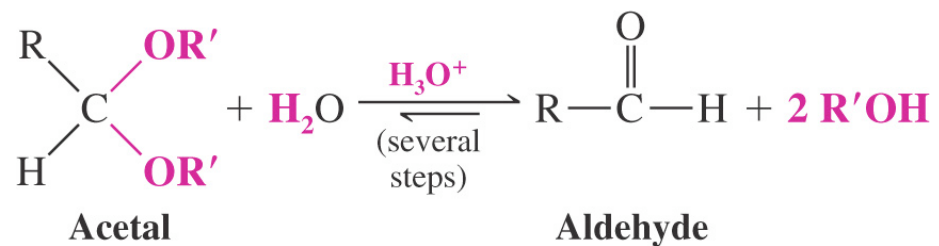


Attack on the carbon of the oxonium ion by a second molecule of the alcohol, followed by removal of a proton, leads to the acetal.

➡ Azetalak egonkorak dira isolatu eta purifikatu ondoren

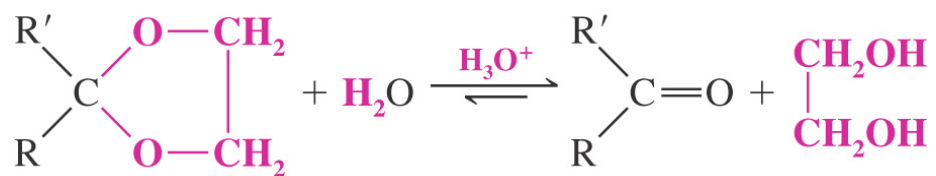
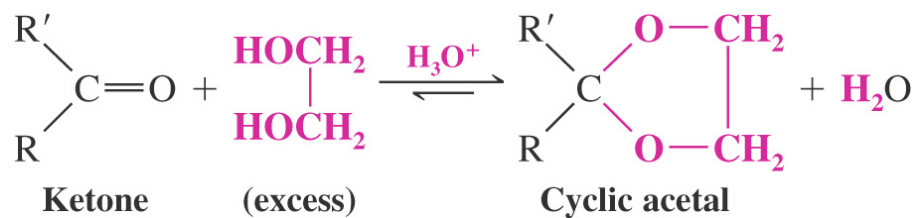
➡ Azetalen sortzea itzulkorra da

★ Azetalak hidroliza daitezke katalizatzaile azido bat erabiliz eta ura soberan, aldehidoa (edo zetona) eta alkohola bereskuraturaz



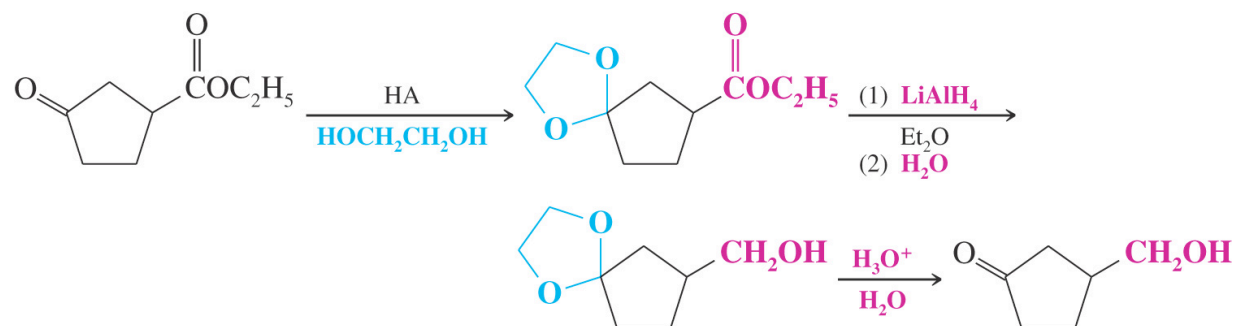
➔ **Azetalen osatzea zetonetik eta alkohol arruntetik abiatuz nekezagoa da (aldehidoetatik baino)**

- ★ 5 eta 6 unitateko azetal ziklikoak, ordea, erraz sor daitezke
- ★ Hauek aldehido eta zetonen talde babestzaile bezala erabil daitezke
- ★ Azido ahulekin uretan talde babestzailea ken daiteke (hidrolisia)



● Azetalak Talde Babestzaile Moduan

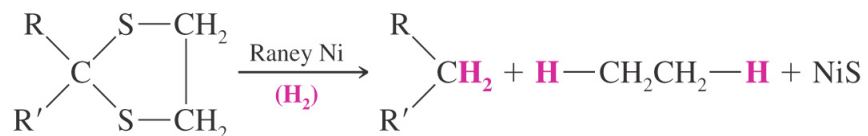
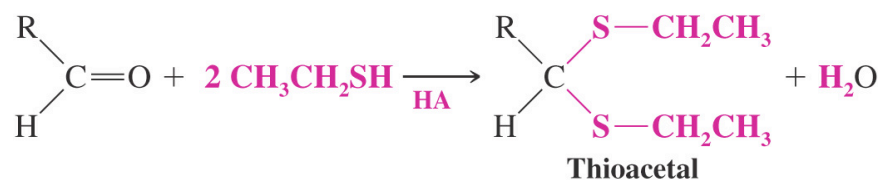
- ➔ Azidoekiko izan ezik, gainontzeko erreaktiboekiko inerteak dira
- ➔ Adibidez: Ester bat erreduzitu daiteke zetona taldea ikutu gabe azken hau azetal moduan babestua dagoenean



● Tioazetalak

➔ Aldehidoek edo zetonek tiolekin osatzen dituzte

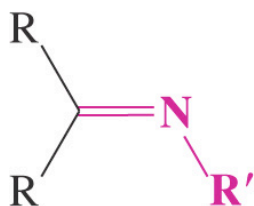
- ★ Tioazetalak CH₂ (metileno) taldean bihur daitezke hidrogenatuz katalizatzaile baten laguntzaz, adibidez Ni Raney-a



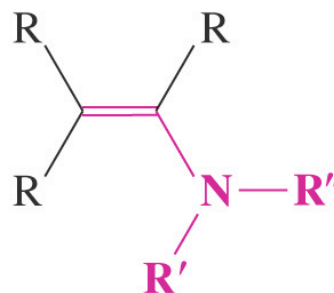
◆ Amina Primario eta Sekundarioen Adizioa

➔ Aldehido eta zetonek amina primarioekin (amoniakoa barne) erreakzionatzean iminak ematen dituzte

★ Amina sekundarioa bada enamina sortzen dira



Imine



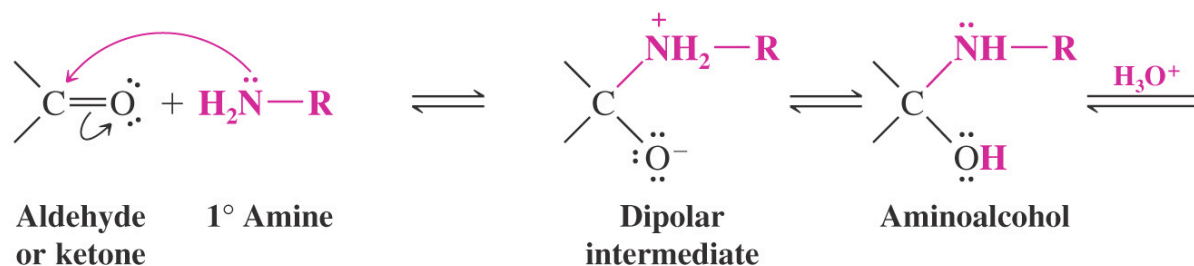
Enamine

$R', R'' = C;$
 $R = C \text{ or } H$

● Iminak

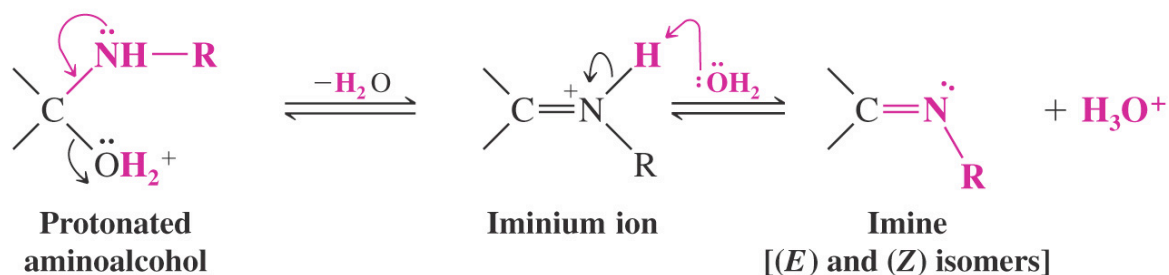
➔ Azkarren sortzen dira erreakzioaren pH 4-5 denean

- ★ Azido ahulak hidroxilo taldearen ihesa errazten du aminoalkohol artekaritik; azido sendoak, ordea, hasierako aminaren nitrogenoa protonatuko luke deaktibatuz



The amine adds to the carbonyl group to form a dipolar tetrahedral intermediate.

Intermolecular proton transfer from nitrogen to oxygen produces an aminoalcohol.



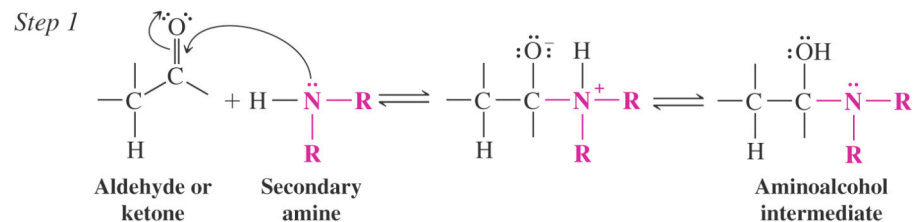
Protonation of the oxygen produces a good leaving group. Loss of a molecule of water yields an iminium ion.

Transfer of a proton to water produces the imine and regenerates the catalytic hydronium ion.

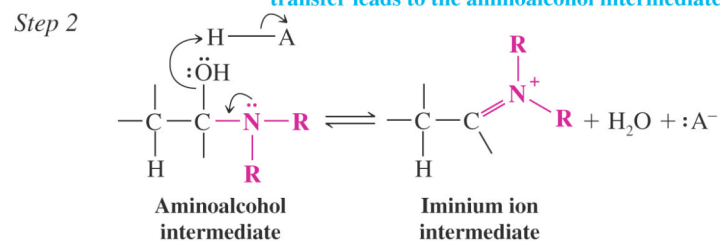
● Enaminak

➔ Amina sekundarioek ezinezkoa dute imina neutroa ematea nitrogenoak bigarren protoia galduz

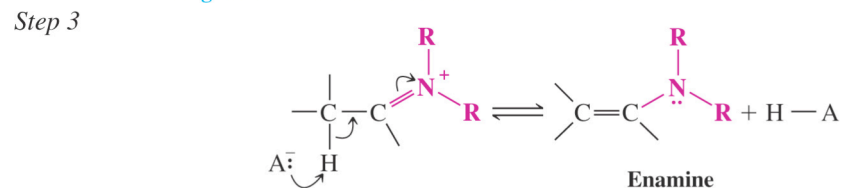
★ Ordez, enamina bat ematen dute



The amine adds to the ketone or aldehyde carbonyl to form a tetrahedral adduct. Intermolecular proton transfer leads to the aminoalcohol intermediate.

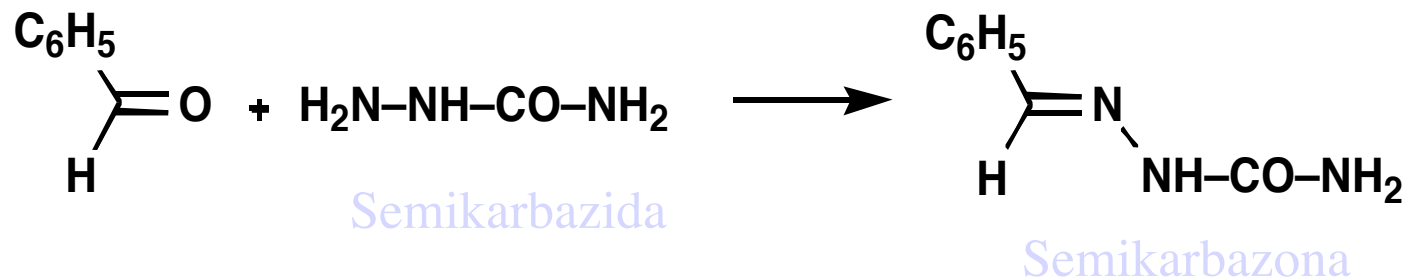
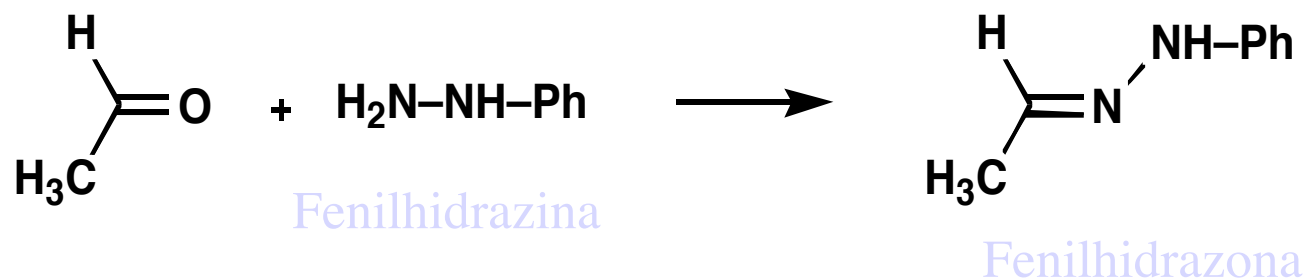
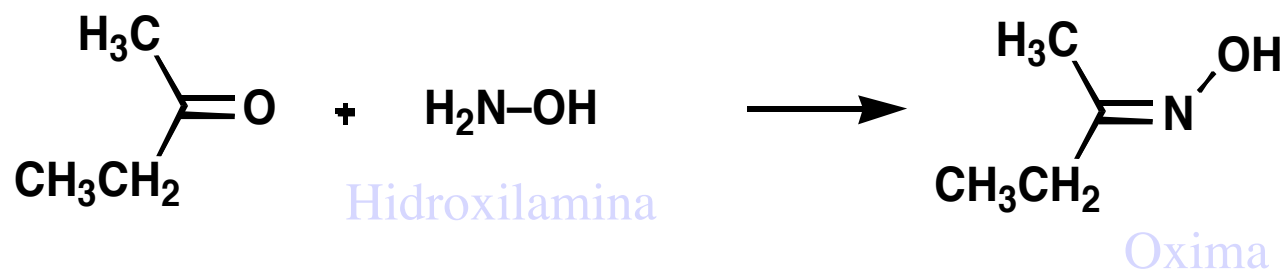


The aminoalcohol intermediate is protonated by the catalytic acid and a water molecule departs. Contribution of an unshared electron pair from the nitrogen atom leads to an iminium cation intermediate.

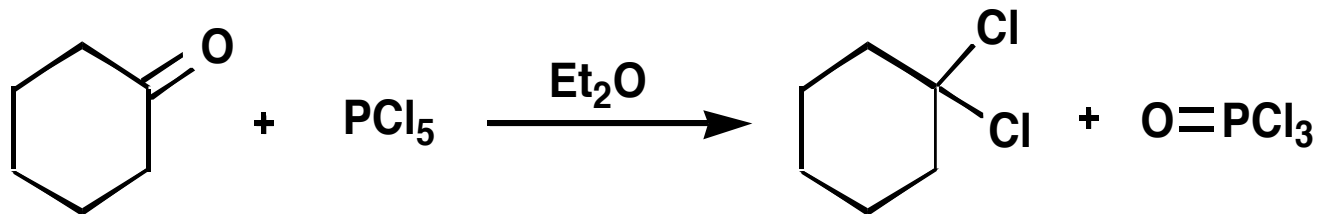


A proton is removed from the carbon adjacent to the iminium group. Proton removal occurs from the carbon because there is no proton to remove from the nitrogen of the iminium cation (as there would have been if a primary amine had been used). This step forms the enamine, neutralizes the formal charge, and regenerates the catalytic acid. (If there had been a proton to remove from the nitrogen of the iminium cation, the final product would have been an imine.)

- Amino-deribatu askorekin, aldehidoak eta zetonak, *oximak*, *hidrazonak* eta *semikarbazonak* ematen dituzte. Substantzia hauek solido kristaltsuak izaten dira, eta beraien koloreak eta fusio-puntuak sarritan erabiltzen dira jatorrizko konposatu karbonilodunak karakterizatzen.

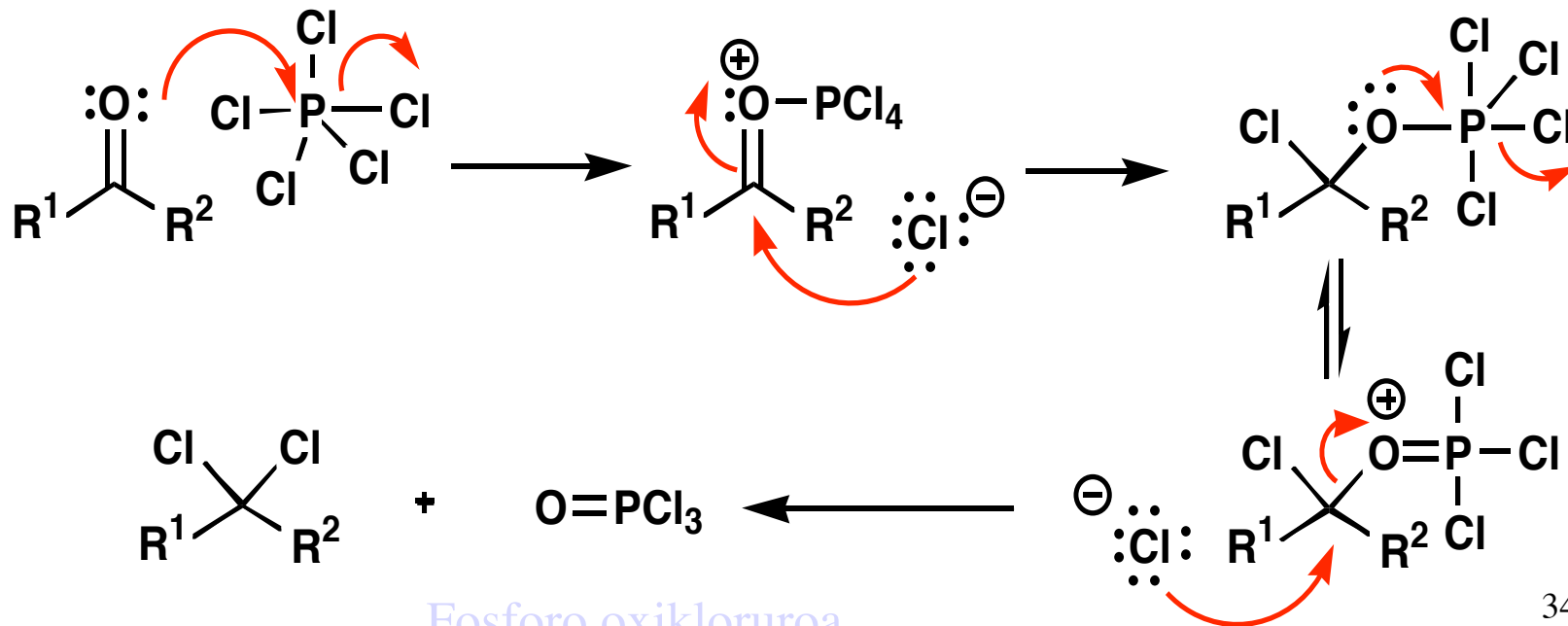


- Fosforo pentakloruroak eta pentabromuroak aldehido eta zetonekin erreakzionatzerakoan *gem-dihalogenuroak* ematen dituzte.



1,1-Dikloroziklohexanoa

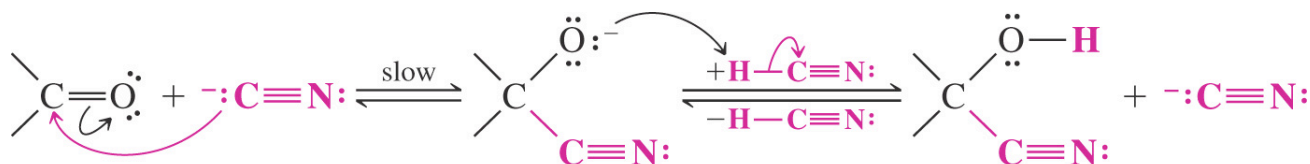
- Erreakziobidea:



◆ Hidrogeno Zianuroren Adizioa

➔ Aldehido eta zetonek HCN-rekin zianohidrina ematen dute

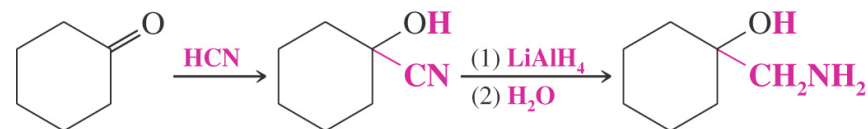
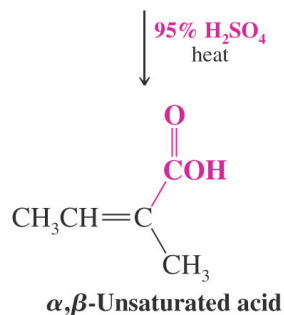
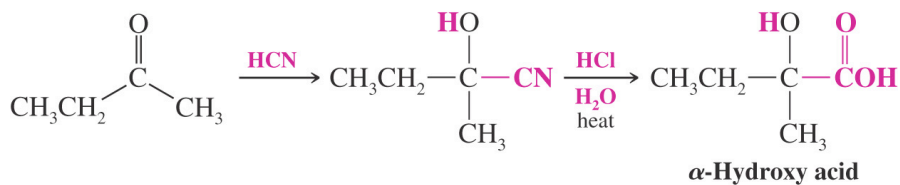
★ Zianuro kantitate katalitikoak erreakzioa azkartzen du



➔ Ziano (nitrilo) taldea hidrolizatu nahiz erreduzitu daiteke

★ Hidrolisiz azido α -hidroxi karboxilikoak osatzen dira

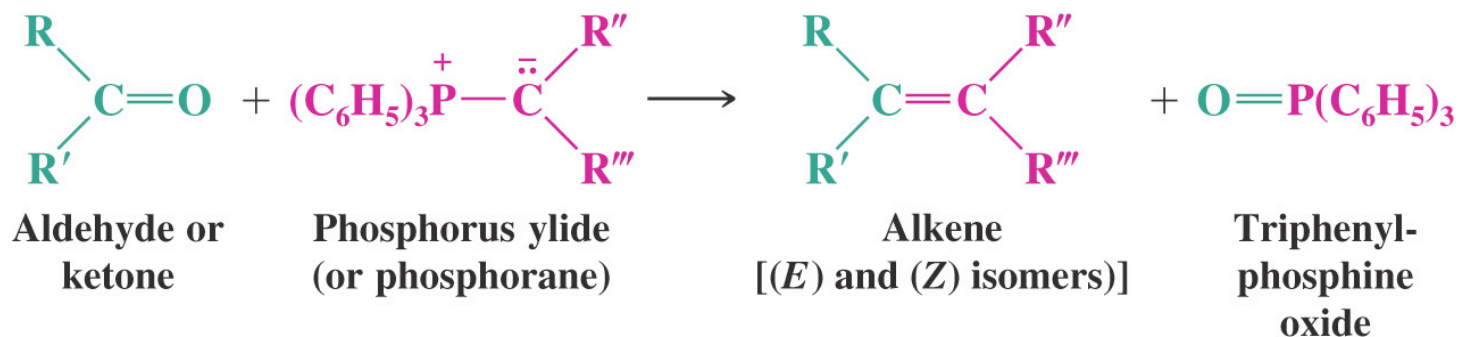
★ Erredukzioz β -aminoalkoholak osatzen dira



◆ Iluroen Adizioa: Wittig-en Erreakzioa

➔ Aldehido eta zetonek fosforo iluroekin erreakzionatzen dute alkenoak emanez

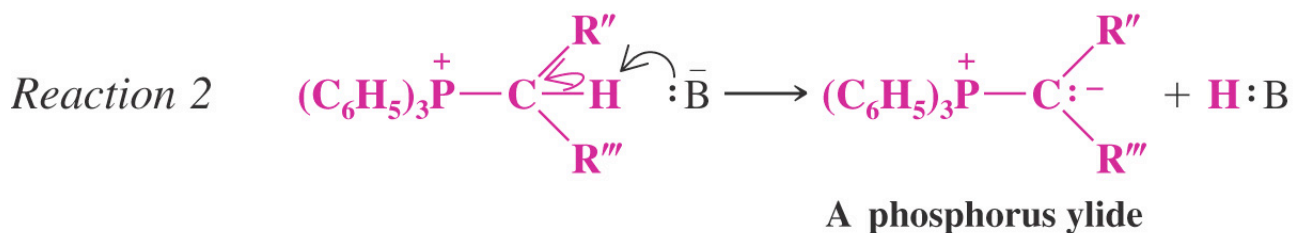
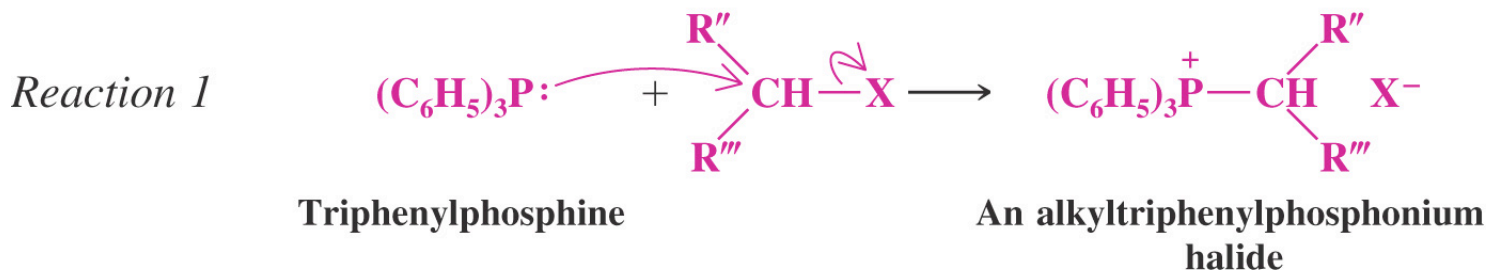
★ Iluroak, neutroak izanik, karga positiboa eta negatiboa jarraian daukate



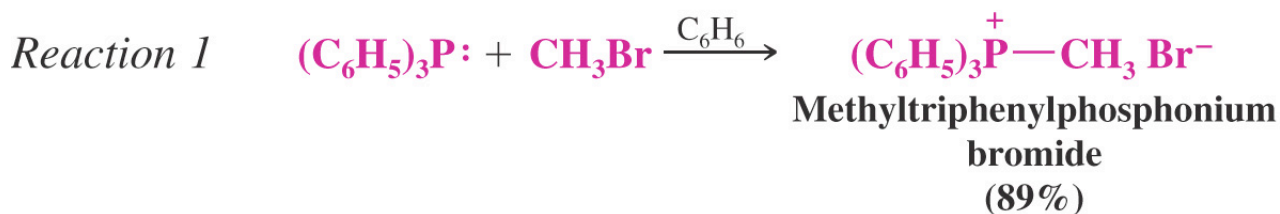
➔ **Trifenilfosfinak alkil halogenuro 1. edo 2. batekin erreakzionatzean fosfonio gatza osatzen da**

★ Iluroa osatzeko fosfonio gatza base sendo batez deprotonatzen da

General Reaction

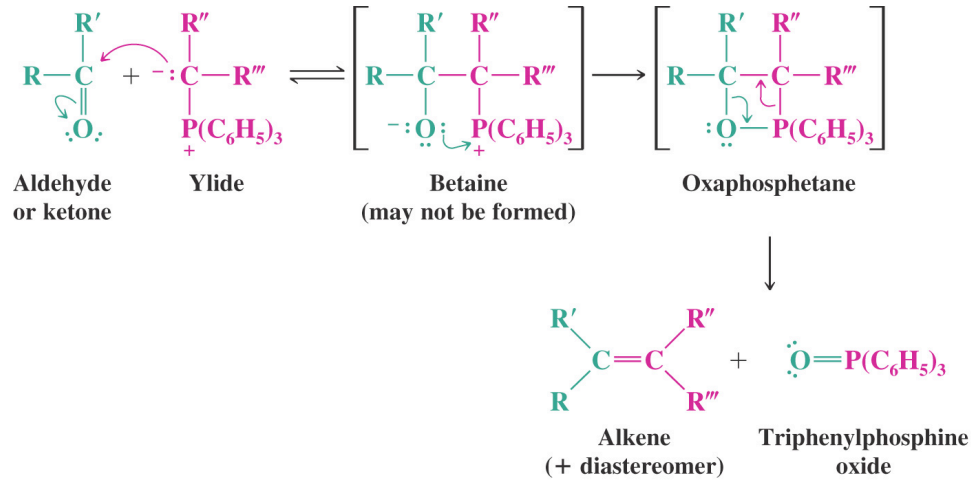


Specific Example

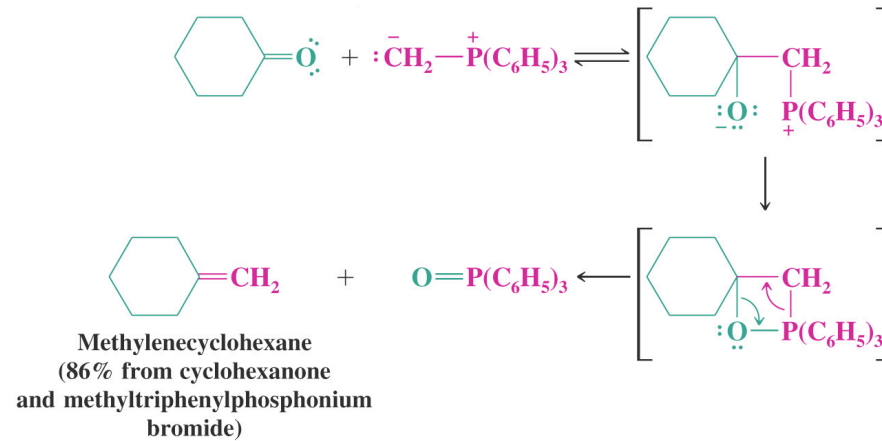


➔ **Iluroaren adizioa: lehen urratsean oxafosfetanoa (4-ko eraztuna) sortzen da**

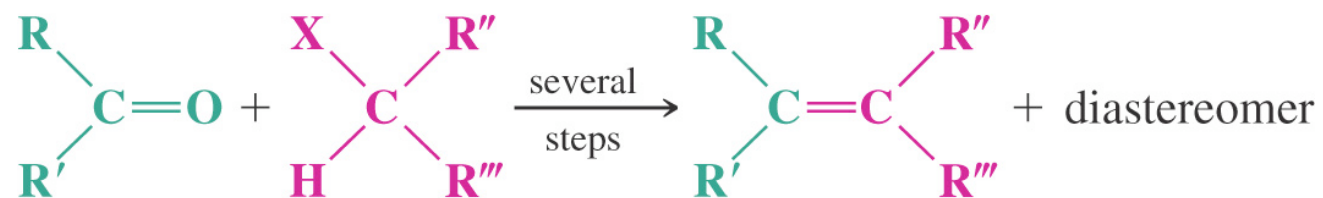
- ★ Oxafosfetanoaren apurtzeak alkenoa gehi trifenilfosfina oxidoa ematen du
- ★ Prozesu osoa produktoruntz lerrotzearen arrazoa P=O loturaren egonkortasunean datza



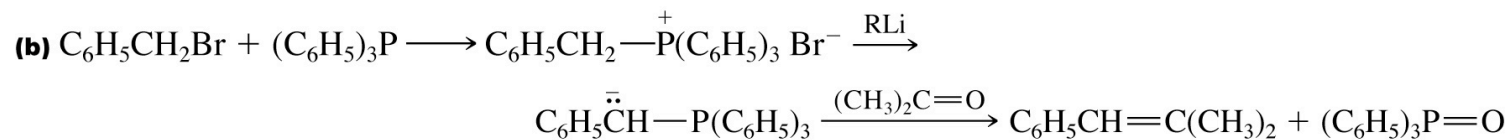
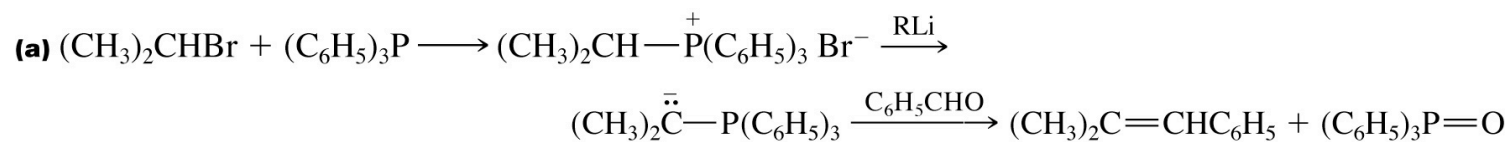
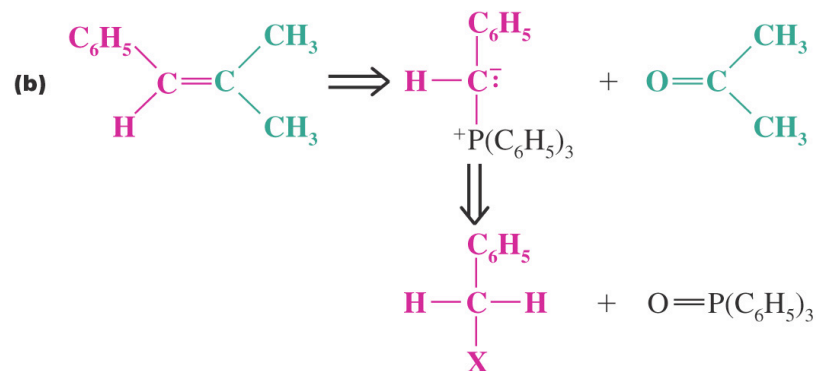
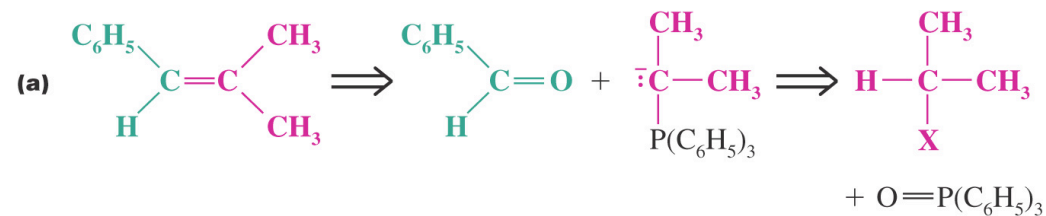
Specific Example



➔ Wittig-en erreakzioan, sinpleki esanda, C=O lotura C=C loturan bihurtzen da

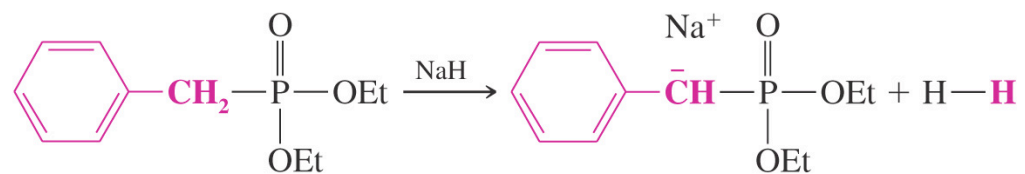


➔ **Ariketa: Prestatu 2-Metil-1-fenilprop-1-enoa Wittig-en erreakzioaren bidez**



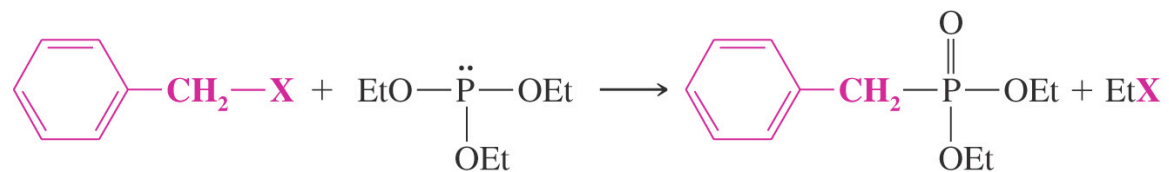
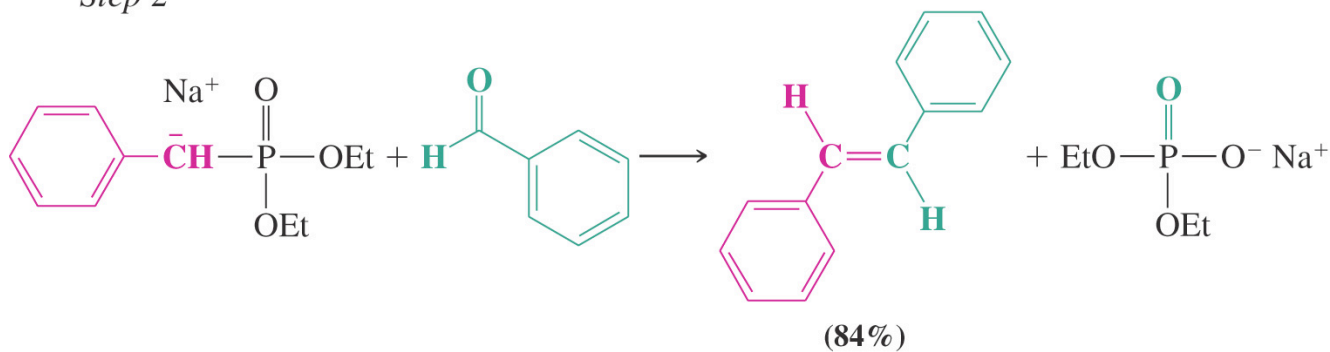
➔ **Horner-Wadsworth-Emmons-en erreakzioan fosfonato esterra erabiltzen da eta nagusiki (*E*)-alkenoa osatzen da**

Step 1



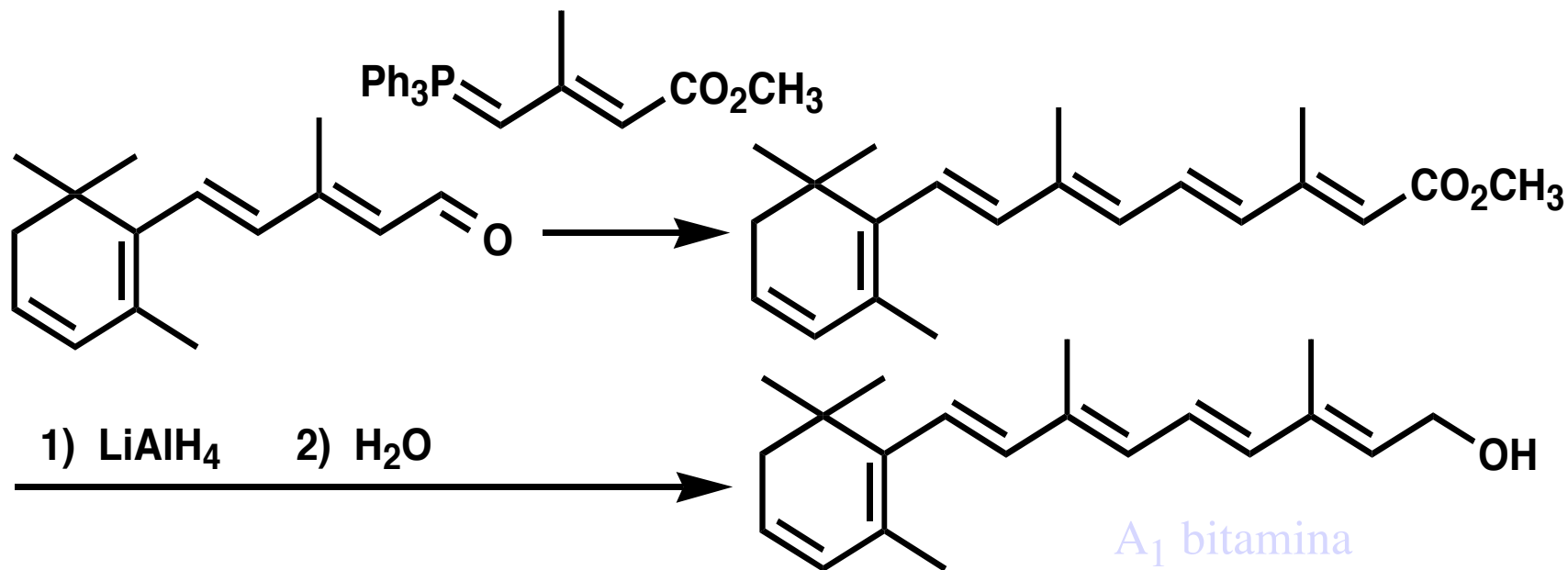
A phosphonate ester

Step 2

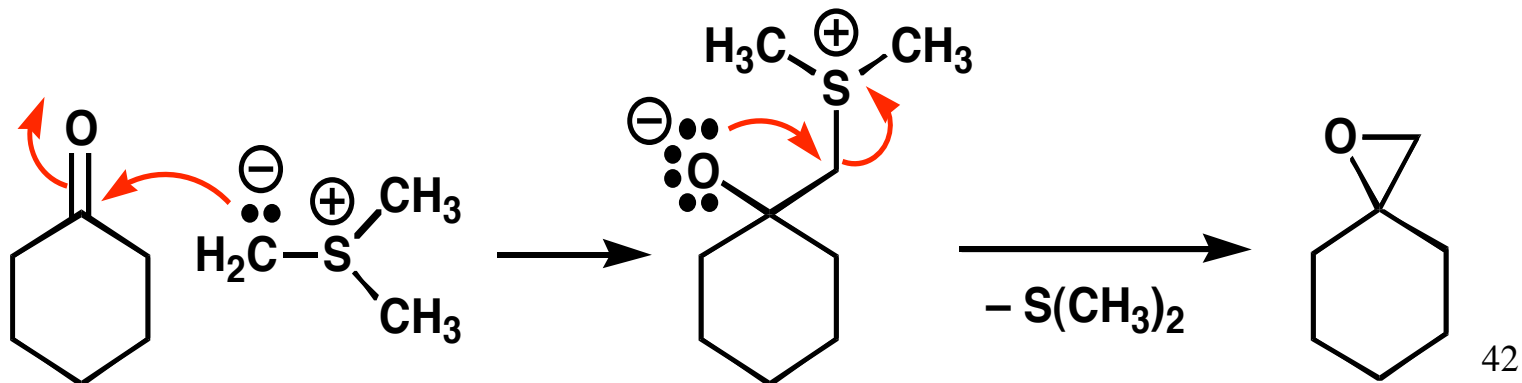


Triethyl phosphite

- Wittig-en erreakzioa oso baliagarria da sintesian. Adibidez, A₁ bitamina prestatzeko.



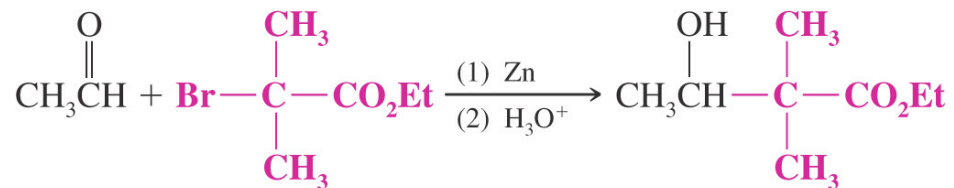
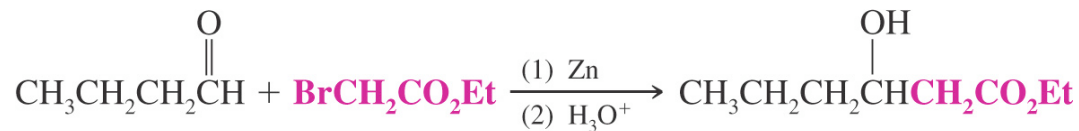
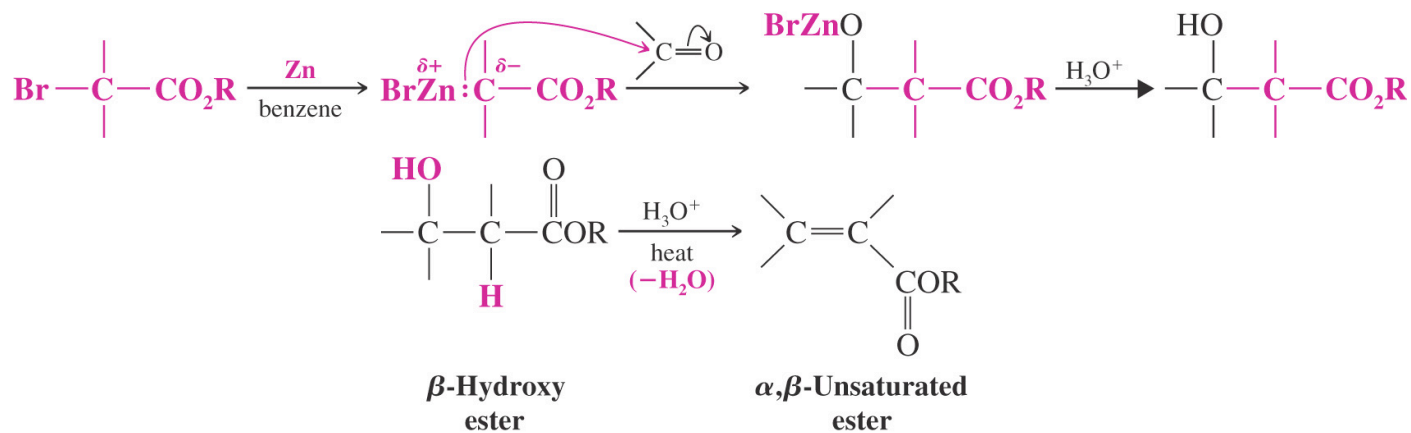
- Sufre iluroek, aldehido eta zetonekin erreakzionatuz, epoxidoak ematen dituzte.



◆ Organometalikoen Adizioa: Reformatsky-ren Erreakzioa

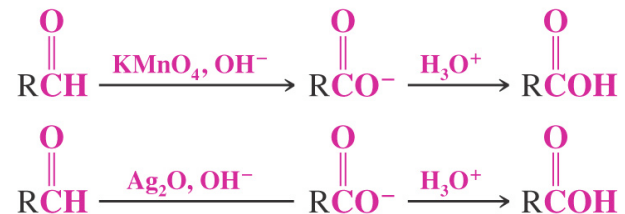
➔ Organozinkiko bat eta aldehido edo zetonaren artekoa

- ★ Organozinkikoa α -bromoesterretik prestatzen da
- ★ Produktoa β -hidroxiesterra da, zein erraz deshidratatu daiteken ester α,β -asegabea emanez azkenean



◆ Aldehido eta Zetonen Oxidazioa

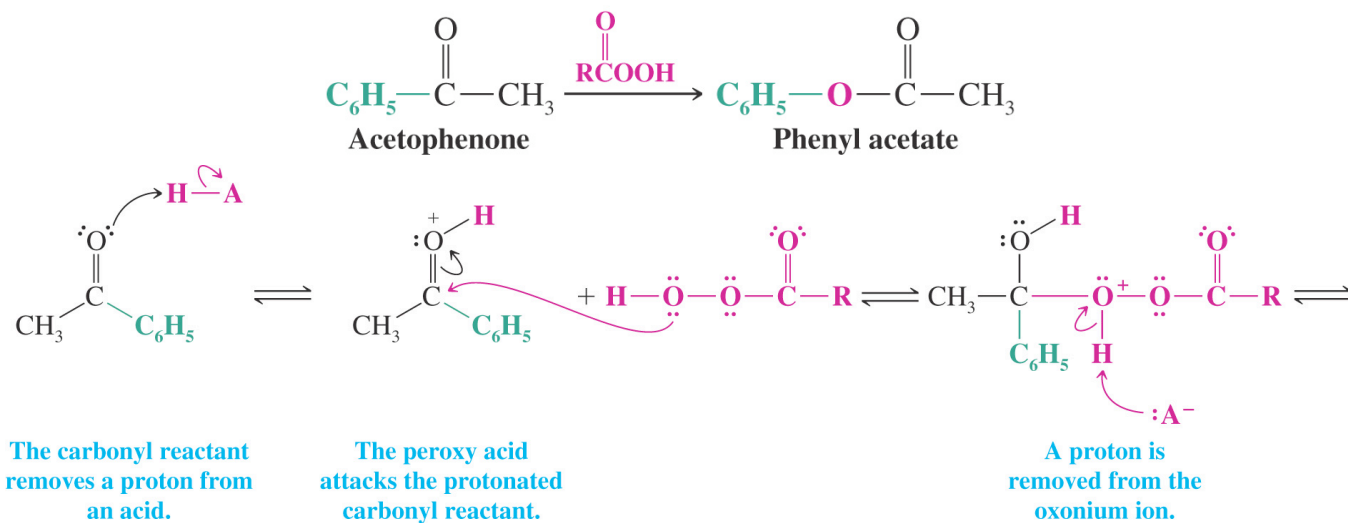
➔ Orokorrean aldehidoak zetonak baino errazago oxidatzen dira

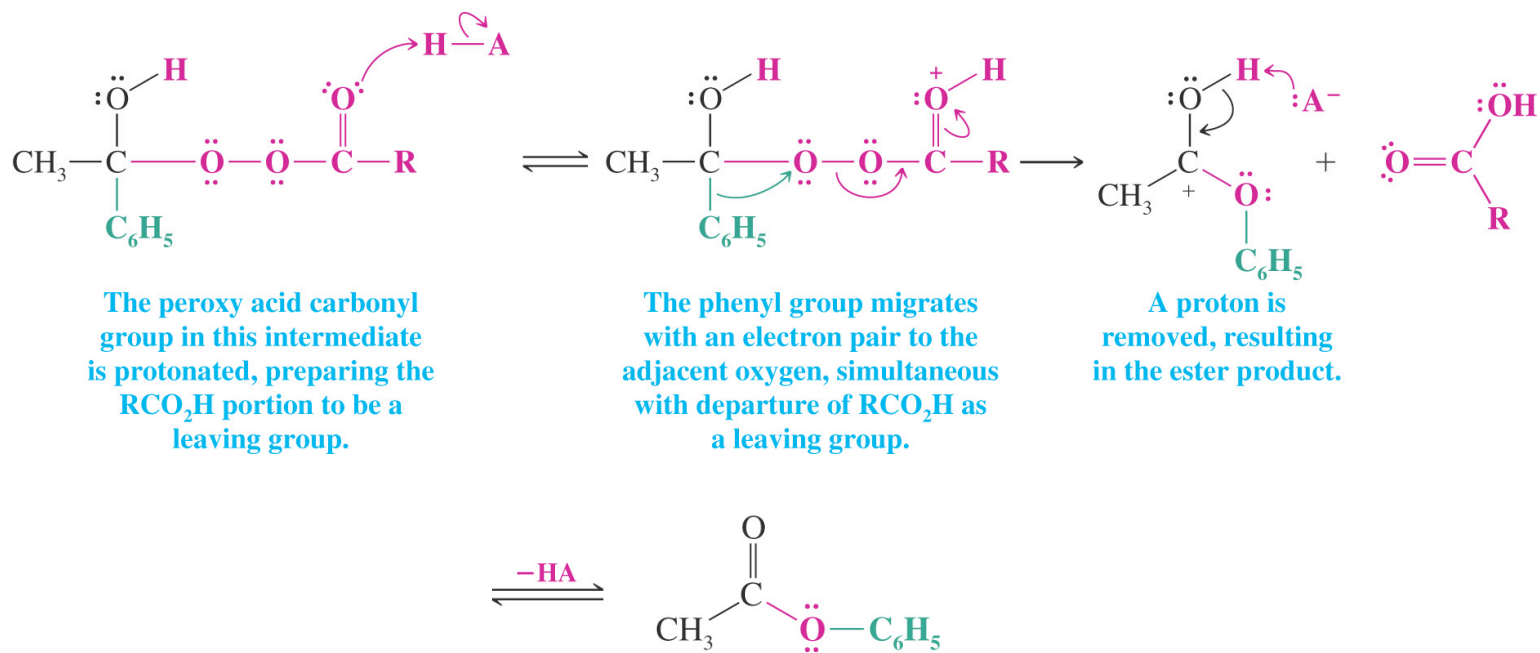


● Baeyer-Villiger-en Oxidazioa

➔ Oxigeno atomo berri bat karboniloaren alboan sartzen da

- ★ Zetonen oxidazioak esterra ematen du
- ★ Oxidatzailea peroxiazido bat izaten da (-OOH), adibidez azido m-kloroperbentzoikoa (MCPBA)





➔ Migraziorako joera karbonilora lotutako taldeen artean:
 $\text{H} > \text{fenilo} > \text{alkilo } 3^\circ > \text{alkilo } 2^\circ > \text{alkilo } 1^\circ > \text{metilo}$