

ALDEHIDOS Y CETONAS

- La presencia del grupo carbonilo confiere a estos compuestos una reactividad especial. La reacción típica de aldehídos y cetonas es la ADICION NUCLEOFILICA.
- Los aldehídos son más reactivos que las cetonas frente a la oxidación y la adición nucleofílica.

NOMENCLATURA

Aldehído: - principal: -al Cetona: - principal: -ona

- secundario: formil - secundario: -oxo

- El grupo carbonilo confiere a estos compuestos cierta polaridad, pero no pueden formar puentes de H y tienen P_f y P_{eb} menores que los de los alcoholes, son más volátiles, y se separan por destilación
- Los miembros inferiores de la serie son solubles en agua (acetona, p. ej.) porque el H del H₂O establece puentes de H cruzados con los electrones libres del O del carbonilo
- Los aldehídos se obtienen por oxidación de alcoholes 1° (Cu, O₂) y por reducción de cloruros de ácido (H₂/Pd/SO₄Ba/Quinoleína) (Condiciones Rosemund)
- Las cetonas se obtienen por oxidación de alcoholes 2° (KMnO₄, Cr₂O₇K₂..)
- Se pueden también obtener cetonas por Acilación de Friedel-Crafts (sustitución electrofílica aromática). Es necesario que el anillo aromático no esté muy desactivado
- Al hacer reaccionar cloruros de ácido (R'-COCl) con compuestos organocadmicos (R-Cd-R) se obtienen cetonas (R'-CO-R). No se pueden emplear magnesianos (R-Mg-Cl) porque la reacción continúa hasta la obtención del alcohol. (Entra 2 veces es magnesiano)
- ! La reacción característica de aldehídos y cetonas es la adición nucleofílica. La reacción es de orden 2: en el primer paso (determinante de la velocidad total de reacción) intervienen el aldehído o la cetona y el reactivo nucleofílico. El estado de transición se estabiliza por factores estéricos y electrónicos (inductivos). El aldehído es más reactivo que la cetona por el menor volumen del H y porque el grupo alquilo o arilo de la cetona es electrodonante aumentando la carga negativa del O en el estado de transición. La adición nucleofílica se cataliza con ácidos; se protona el O del carbonilo y la carga positiva se transfiere al C facilitando así el ataque del nucleófilo
- Los aldehidos dan positivas las pruebas de TOLLENS (espejo de plata), FEHLING y BENEDICT (coloración roja)
- Las metilcetonas dan positiva la prueba del IODOFORMO (precipitado amarillo)

- La tautomería cetoenólica se da entre las formas ceto y enol. El equilibrio está desplazado hacia la forma ceto, y es posible gracias a la acidez del H en el carbonilo. Ambas formas son isómeros estructurales
- En la adición de amoníaco y derivados es necesatria una catálisis ácida (pH: 3,5 a 4,5). Si hay demasiados protones, se protona el N básico del reactivo perdiendo su carácter nucleofílico. Si hay pocos no se protona el carbonilo del aldehido ó cetona y no hay reacción.
- La reacción de Cannizzaro la dan únicamente los aldehidos sin H en α . Es una autooxidación-reducción (dismutación).