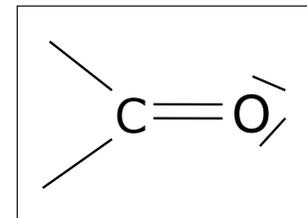


ALDEIDI E CHETONI

Struttura e proprietà

ALDEIDI E CHETONI CONTENGONO
IL GRUPPO CARBONILICO



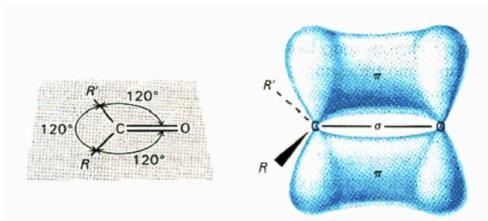
Molti altri composti presentano questo gruppo:
Acili, acidi, esteri, ammidi, carboidrati, proteine

Il gruppo carbonilico

È il più importante gruppo funzionale
della chimica organica

Nel doppio legame tra C ed O troviamo
un legame sigma (σ) ed uno pigreco (π)

Carbonio ed Ossigeno hanno ibridizzazione sp^2
ed il gruppo carbonilico è planare con angoli di 120°

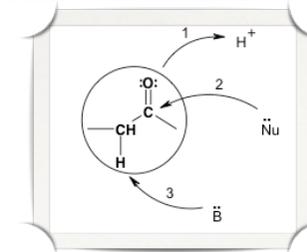


R e R' possono essere due differenti gruppi
e danno origine a vari gruppi funzionali
contenenti il gruppo carbonilico

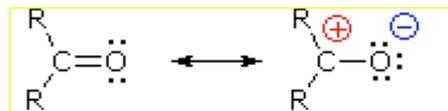
Reattività dei composti carbonilici

I punti più reattivi nelle molecole di aldeidi e chetoni sono tre:

- 1) l'**ossigeno** del carbonile dove può avvenire una protonazione in caso di catalisi acida
- 2) il **carbonio** del carbonile dove possono avvenire attacchi nucleofili.
- 3) gli **idrogeni in posizione alfa** che risultano parzialmente acidi e che vengono strappati nelle reazioni che coinvolgono la tautomeria cheto-enolica e che hanno l'enolo come intermedio.

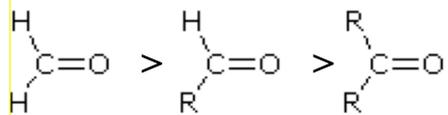


La differente elettronegatività tra C ed O fa sì che il legame **C=O** sia molto **polare**



Stabilità del carbonile

$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	170 kcal/mole
$\text{RCH}=\text{O}$	175 kcal/mole
$\text{R}_2\text{C}=\text{O}$	180 kcal/mole



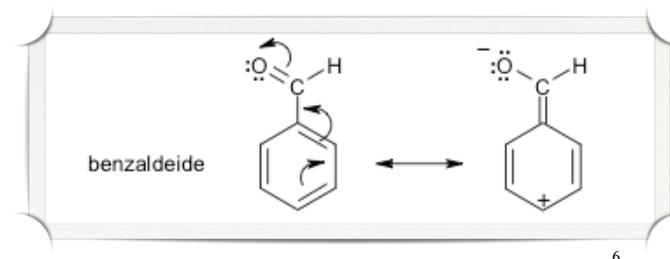
- stabile + stabile
+reattivo -reattivo

- **fattore elettronico:** la carica positiva sul C carbonilico viene stabilizzata da gruppi elettrondonatori (-R)
- **fattore sterico:** i gruppi R legati al C carbonilico destabilizzano soprattutto il prodotto finale di addizione in cui C è ibridato sp^3

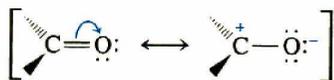
- Le aldeidi aromatiche sono meno reattive di quelle alifatiche per la stabilizzazione dovuta alle forme di risonanza con l'anello aromatico

Ordine di reattività:

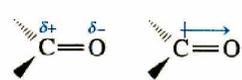
formaldeide > aldeide alifatica > aldeide aromatica > chetone



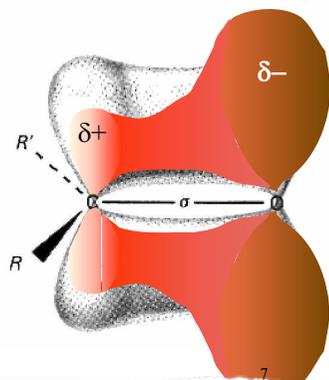
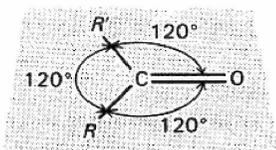
Polarizzazione del carbonile



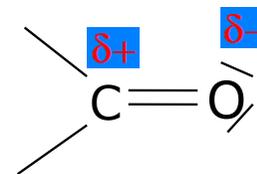
forme di risonanza del carbonile



polarizzazione del carbonile



La polarità del legame tra C ed O e la presenza del legame debole π fanno del gruppo carbonilico un gruppo molto reattivo



Il gruppo può subire attacco nucleofilo al Carbonio e attacco elettrofilo al legame π ed all'Ossigeno

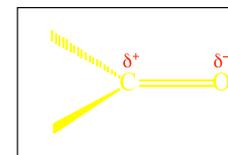
Composti contenenti il carbonile

formula	famiglia	formula	famiglia
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Aldeide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{R}' \end{array}$	Estere
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{R}' \end{array}$	Chetone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ammide
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Acido Carbossilico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Cloruro Acilico

Proprietà

MODERATA POLARITÀ

Dovuta al gruppo C=O



PUNTO DI EBOLLIZIONE

- **Basso rispetto a quella degli alcoli corrispondenti per l'incapacità di dare estese interazioni via legame ad idrogeno.**
- **Alto rispetto a quella degli eteri corrispondenti e agli alcani a causa della maggiore polarità**

SOLUBILITÀ

La solubilità in acqua dei termini a più basso peso molecolare, riflette il carattere polare del gruppo funzionale.

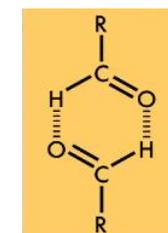
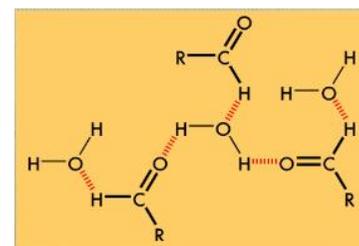
Essa decresce con l'aumentare della catena di R e R'

Proprietà a confronto

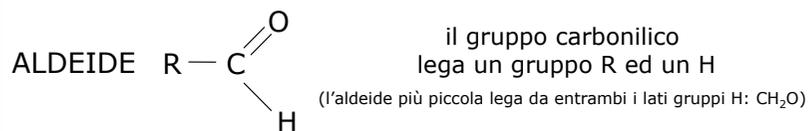
Nome	Formula	MW	BP	Sol. in acqua
Butano	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	58	0	Insol.
Etile metil etere	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	60	11	Sol.
Propanale	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	58	49	Sol.
Acetone	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	58	56	Sol.
1-Propanolo	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	60	97	Sol.

Dipolo e legame a idrogeno

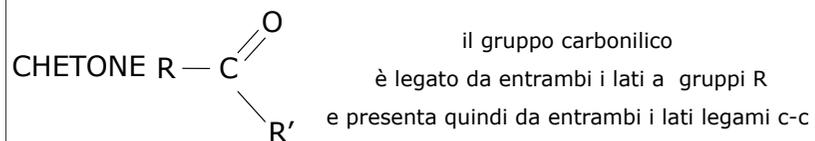
Il gruppo C=O è polare e forma legami ad idrogeno con acqua e con altri gruppi carbonilici



Aldeidi e Chetoni



La nomenclatura IUPAC assegna alle aldeidi il suffisso **-ALE**
(es. CH_2O metanale)



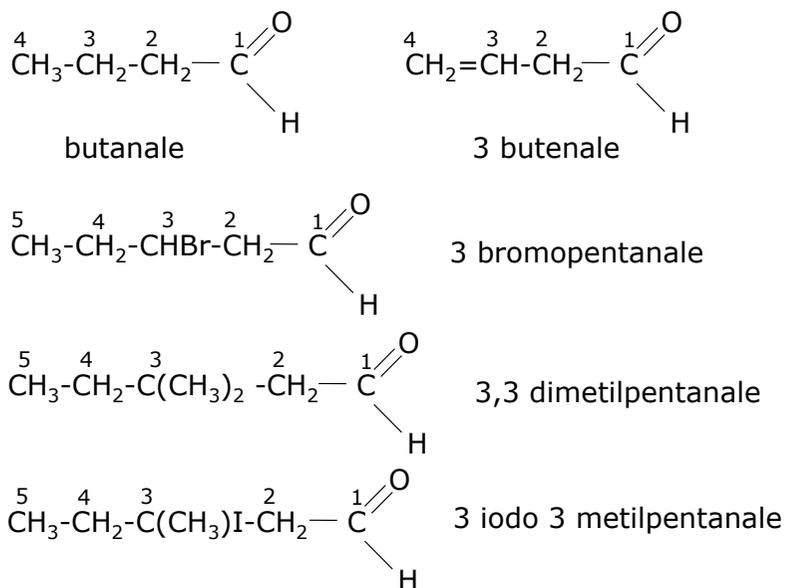
La nomenclatura IUPAC assegna ai chetoni il suffisso **-ONE**
(es. CH_3COCH_3 propanone).

NOMENCLATURA IUPAC DELLE ALDEIDI

Si considera la **catena più lunga** di atomi di carbonio
che contiene il gruppo aldeidico

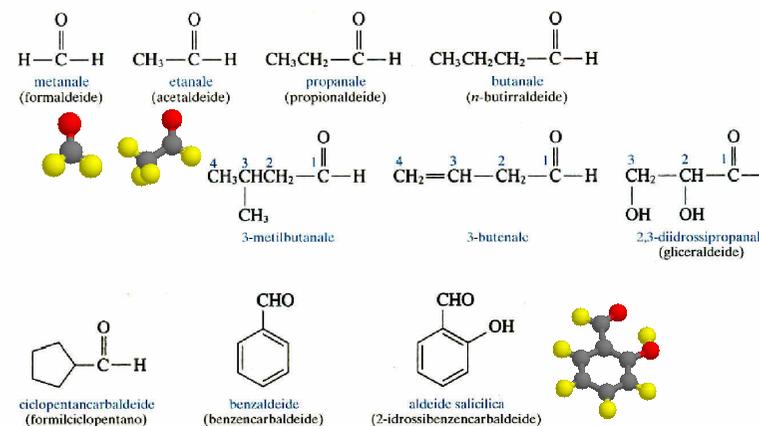
Il nome sistematico si ottiene per rimozione della **-O**
finale del corrispondente alcano ed aggiunta del
suffisso **-ALE**

Tutti gli altri rami e gruppi sono nominati usando il
sistema di nomenclatura sostituzionale standard IUPAC



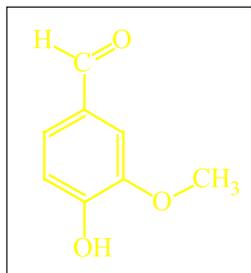
Nomenclatura

Nelle aldeidi la desinenza della aldeidi e' **-ale**

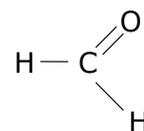


Aldeidi – esempi dalla vita reale

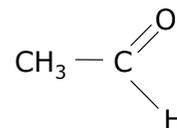
- Nota i tre gruppi funzionali:
- Un carbonile.
- Un Etere.
- Un fenolo.
- Questo composto è l'aroma della **vaniglia**.



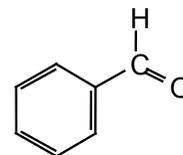
Aldeidi – esempi dalla vita reale



Formaldeide conservazione delle mummie



Etanale ciò che causa i postumi di una sbornia



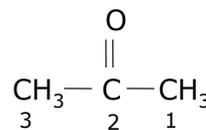
Benzaldeide l'aroma delle mandorle

NOMENCLATURA DEI CHETONI

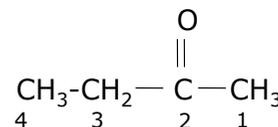
Si considera la **catena più lunga** di atomi di carbonio **che contiene il C=O** chetonico

Il nome sistematico si ottiene per rimozione della **-o** finale del corrispondente alcano ed aggiunta del suffisso **-one** ed un prefisso numerico, più piccolo possibile, che indica la posizione del gruppo carbonile

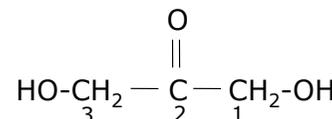
Il nome e il numero degli altri sostituenti vengono elencati prima del nome sistematico seguendo l'ordine alfabetico



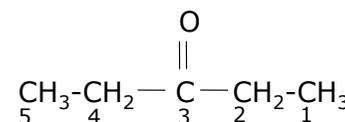
propanone
dimetilchetone
acetone



2-butanone
metiletilchetone



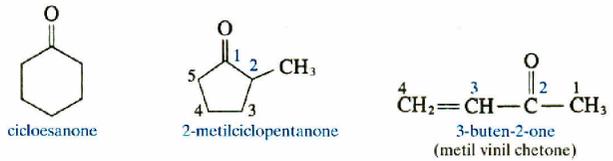
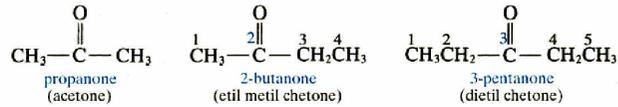
1,3-diidrossipropanone
è usato in cosmetica



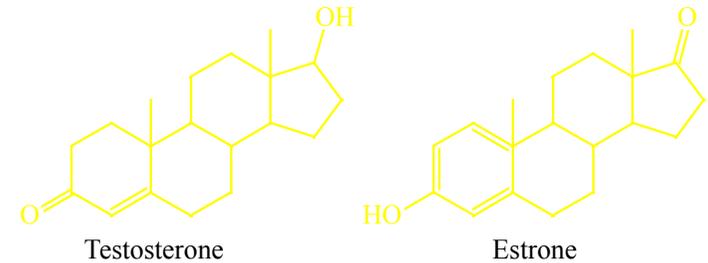
2-butanone
diethylchetone

Nomenclatura

Nei chetoni la desinenza della aldeidi e' **-one**



Chetoni – esempi dalla vita reale

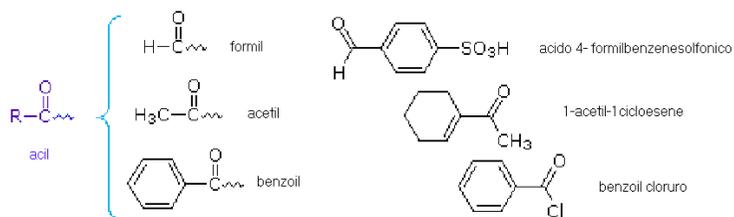


ACILI

SOSTITUENTI CHE INCORPORANO UN GRUPPO CARBONILE
 Il nome generico attribuito a tali gruppi è acile

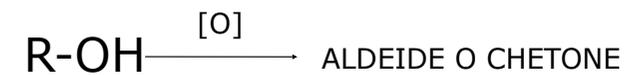


Tre esempi sono dati di seguito:



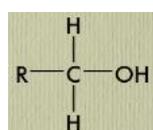
Preparazione aldeidi e chetoni

Ossidazione degli alcoli

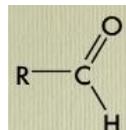


Il tipo di alcol determina il prodotto

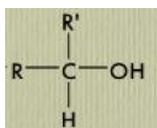
Ossidazione degli alcoli



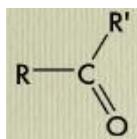
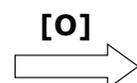
primario



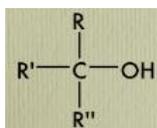
aldeide



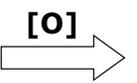
secondario



chetone



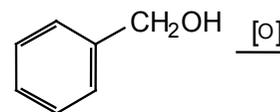
terziario



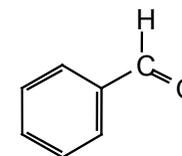
Nessuna reazione

Esempi di ossidazione degli alcoli

Alcol primario

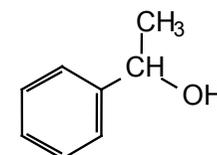


Aldeide

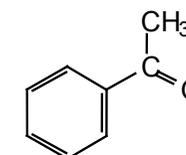


Le aldeidi a differenza dei chetoni subiscono facilmente un'altra reazione di ossidazione almeno fino all'acido corrispondente o, in extremis, a CO₂

Alcol secondario



Chetone



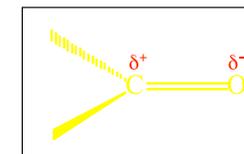
Reazioni di aldeidi e chetoni

- Addizione nucleofila
 - di acqua
 - di alcoli
 - di acido cianidrico
 - di ammoniacca e derivati
 - di reattivi organometallici
- Ossidazione
- Riduzione ad alcoli e idrocarburi
- Condensazione aldolica
- Alfa-alogenazione

27

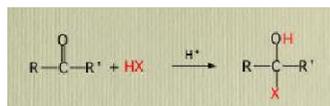
Addizione nucleofila

- Le reazioni di addizione nucleofila hanno un ruolo importante in questa classe di composti.
- E' opportuna una buona comprensione del meccanismo generale di tali reazioni.
- E' ancora una volta la *polarizzazione* del legame C=O a controllare la reattività.

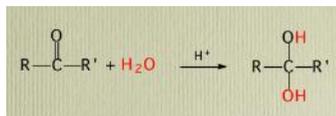


Addizione Nucleofila

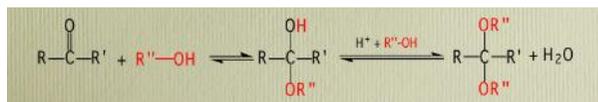
Addizione di HX



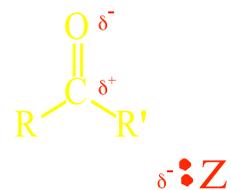
Addizione di H₂O



Addizione di R'-OH

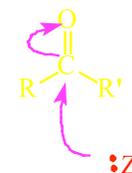


Alla base del processo vi è una interazione elettrostatica
Possiamo descrivere un generico nucleofilo come :Z

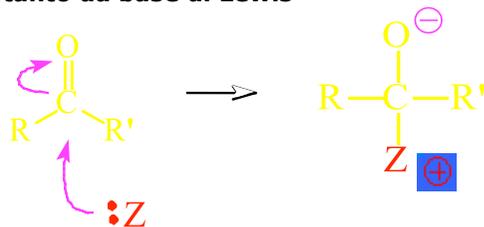


:Z può avere una carica negativa (es. ione cianuro) o può più semplicemente disporre di una coppia di elettroni in grado di interagire con la carica positiva al carbonio carbonilico.

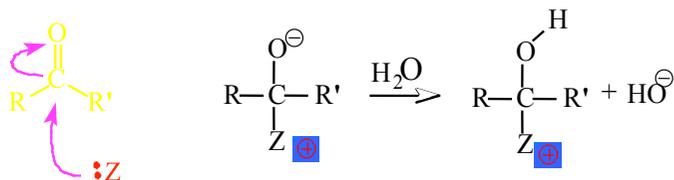
L'interazione tra la carica (δ+) sul carbonio e quella (-) o (δ-) del nucleofilo porta alla formazione di un legame (freccia).



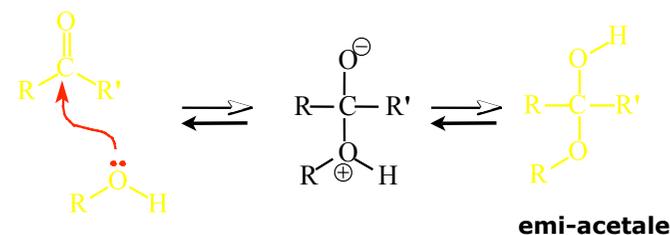
Caso di un nucleofilo recante una coppia di elettroni che si comporta pertanto da base di Lewis



Lo zwitterione (ione recante contemporaneamente una carica positiva ed una negativa) non è stabile e reagisce con l'acqua neutralizzando le sue cariche

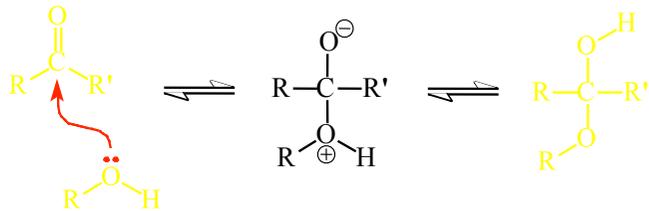


Addizione di alcoli: acetali/chetali

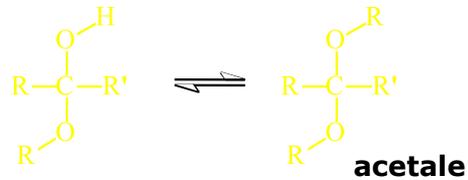


**Il prodotto finale prende il nome di emi-acetale.
Tutte le reazioni sono reversibili e generalmente avvengono con catalisi acida**

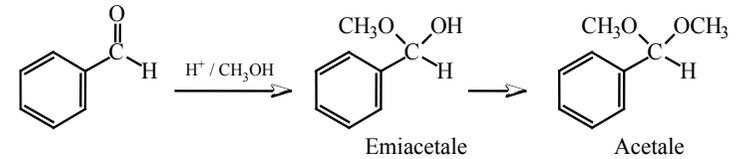
Per i derivati non-ciclici, la formazione di emiacetali dà luogo ad un prodotto **instabile** che facilmente si decompone riformando l'aldeide e l'alcol



Sotto appropriate condizioni (eccesso di alcol) tuttavia, la reazione può procedere con la formazione di un **acetale**



Un semplice esempio di questa reazione:



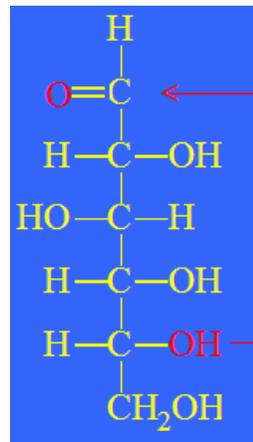
Dapprima si forma un emiacetale instabile e quindi l'acetale stabile.

Esattamente lo stesso processo avviene nel caso dei chetoni solo che i due prodotti sono chiamati rispettivamente **emichetali** e **chetali**



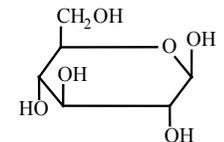
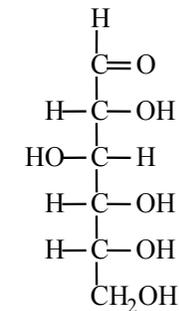
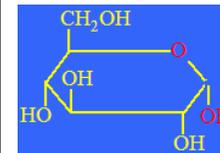
Emiacetali nei carboidrati

- Il glucosio è un aldo-esoso (contiene un gruppo aldeidico e diversi gruppi alcolici)
- Esso esiste nella forma aperta solo in piccolissima quantità
- Invece, con l'-OH in posizione 5 si ha reazione di emiacetalizzazione con formazione di un anello a sei atomi.

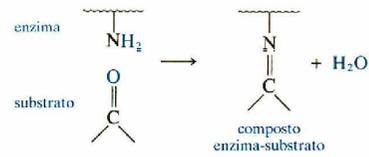


Mutarotazione

L'aldeide a catena aperta rappresenta circa l'1%.



Le immine sono intermedi di alcune reazioni biochimiche nelle quali certi composti carbonilici si fissano sui gruppi amminici liberi degli enzimi.



Altri derivati.

Formula del derivato dell'ammoniaca	Nome	Formula del derivato del composto carbonilico	Nome
RNH_2 o ArNH_2	ammina primaria	$\text{C}=\text{NR}$ oppure $\text{C}=\text{NAr}$	immina
NH_2OH	idrossilammina	$\text{C}=\text{NOH}$	ossima
NH_2NH_2	idrazina	$\text{C}=\text{NNH}_2$	idrazone
$\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	fenilidrazina	$\text{C}=\text{NNHC}_6\text{H}_5$	fenilidrazone
$\text{NH}_2\text{NHC(NH}_2)_2$	semicarbazide	$\text{C}=\text{NNHC(NH}_2)_2$	semicarbazone

Addizione di composti organometallici (reattivi di Grignard)



I reattivi di Grignard si comportano da nucleofili e permettono di produrre alcoli a partire da composti carbonilici.

Con la formaldeide si ottengono alcoli primari, con le aldeidi si ottengono alcoli secondari, con i chetoni si formano alcoli terziari.

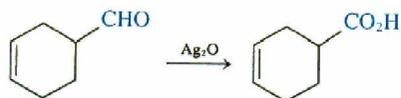
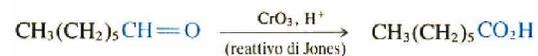
Ossidazione

Le aldeidi si ossidano più facilmente dei chetoni.

Per ossidazione di un'aldeide si ottiene un acido con lo stesso numero di atomi di carbonio:



Esempio:

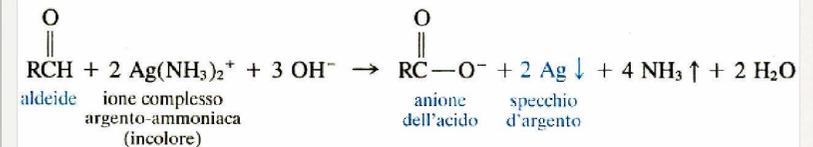


43

Il saggio di Tollens

Un saggio che distingue le aldeidi dai chetoni in base alla loro differente ossidabilità è il **saggio di Tollens dello specchio d'argento**.

Lo ione argento complessato dall'ammoniaca è ridotto dalle aldeidi (ma non dai chetoni) ad argento metallico



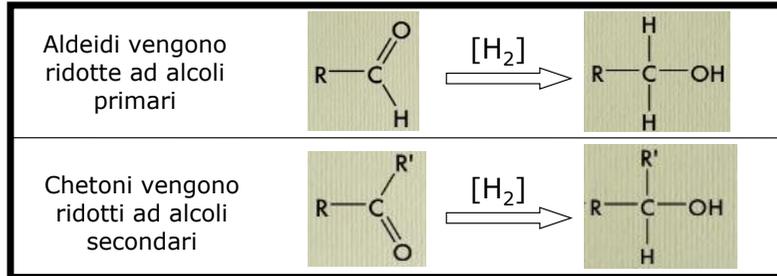
Ci si serve di questa reazione per argentare il vetro: l'aldeide usata è la formaldeide, a causa del suo basso costo.

44

Riduzione

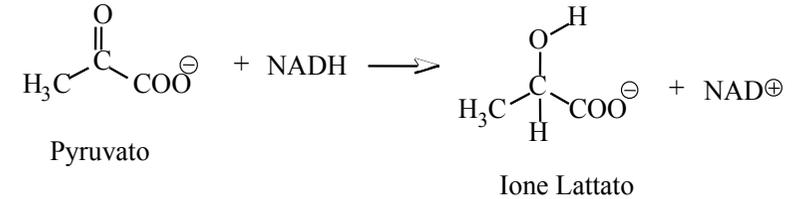
In un processo opposto alla ossidazione, aldeidi e chetoni si riducono ai rispettivi alcoli.

La reazione può avvenire con idrogenazione catalitica o mediante attacco nucleofilo da parte di idruri metallici (es. NaBH_4 ed il più efficace LiAlH_4)

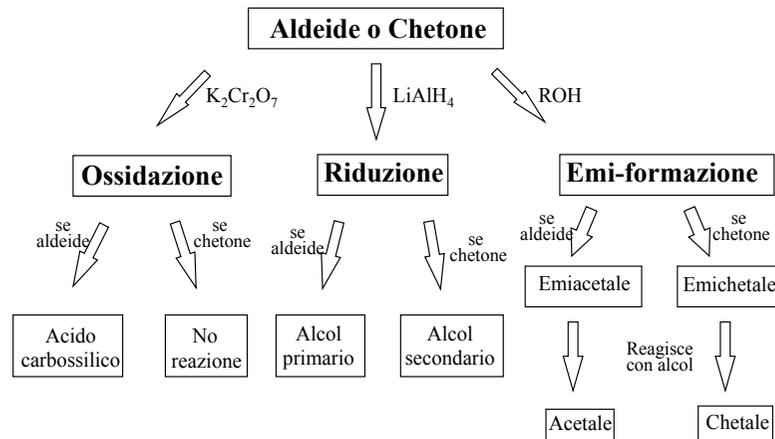


La riduzione aggiunge essenzialmente una molecola di idrogeno al doppio legame $\text{C}=\text{O}$

Simili riduzioni sono importanti nel corpo umano durante esercizi faticosi (elevato consumo di O_2)



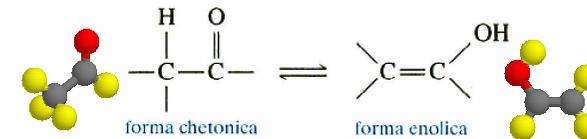
Overview



Tautomeria Cheto-Enolica

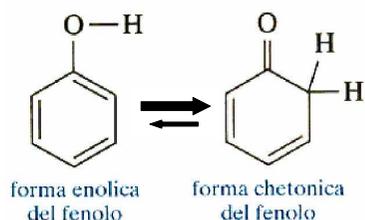
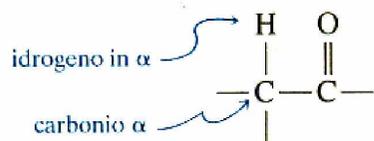
Aldeidi e chetoni possono esistere all'equilibrio come miscela di due forme: **chetonica** ed **enolica**.

Le due forme differiscono per la posizione di un protone e di un doppio legame e vengono dette **tautomeri**:



I tautomeri sono **isomeri di struttura** hanno la proprietà di porsi fra loro **in equilibrio** (non come forme limite di un ibrido di risonanza).

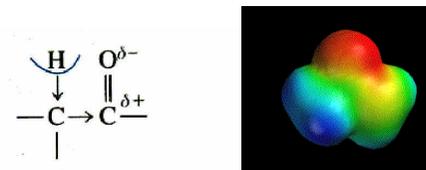
Un composto carbonilico, per poter esistere in forma enolica, deve avere un atomo di idrogeno legato all'atomo di carbonio (α) adiacente al carbonile: **idrogeno in alfa**



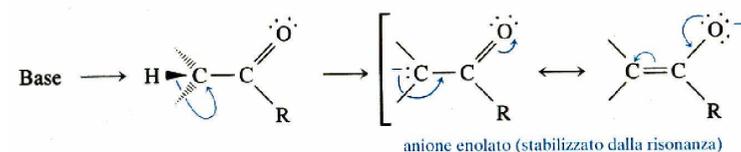
Le aldeidi e i chetoni più comuni esistono prevalentemente in forma chetonica.



Acidità degli H in α



l'anione risultante è stabilizzato per risonanza



Nell'**anione enolato** la carica negativa si distribuisce fra il carbonio in alfa e l'atomo di ossigeno carbonilico.



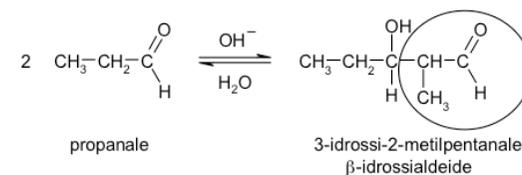
Acidità degli H in α

Composto	Nome	pK_a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	propano	~ 50
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	acetone	19
CH_3CHO	acetaldeide	17
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	etanolo	15,9

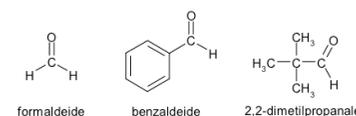
51

Condensazione aldolica

Le aldeidi, se trattate in ambiente acquoso moderatamente basico, danno condensazione aldolica, cioè due aldeidi condensano tra di loro per formare le beta-idrossialdeidi chiamate **aldoli**.

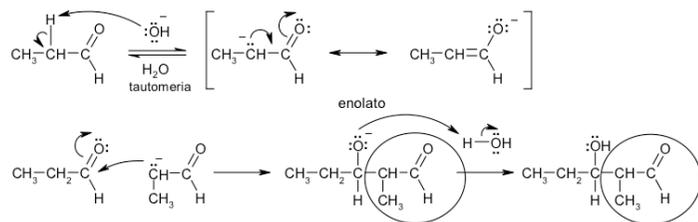


Le aldeidi che **non possiedono idrogeni in posizione alfa** non sono enolizzabili e quindi non possono dare condensazione aldolica.



Condensazione aldolica

Il primo passaggio della reazione è dunque la **tautomeria cheto enolica** catalizzata dalle basi che produce enolati. L'intermedio enolato dà poi una reazione di **addizione nucleofila** al carbonile di un'altra aldeide con formazione di un alcossido che nell'ultimo passaggio si protona formando l'aldolo.

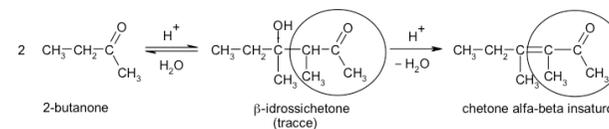


53

Condensazione crotonica

Con i chetoni la condensazione aldolica in ambiente basico non avviene perchè il carbonile dei chetoni è meno reattivo per l'effetto induttivo dei sostituenti che stabilizza il carbonile e per l'ingombro sterico che destabilizza i prodotti.

I chetoni possono però condensare in ambiente acido (condensazione crotonica), in questo caso infatti il beta-idrossichetone che si forma in minima quantità si disidrata producendo un **chetone alfa beta insaturo**, in questo modo si sottrae all'equilibrio e trascina avanti la reazione.



54