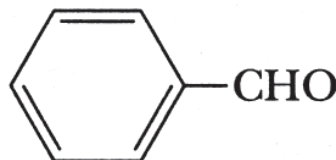
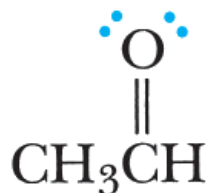


ALDEIDI E CHETONI

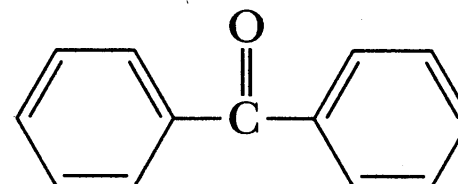
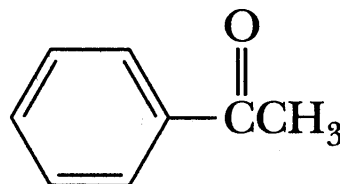
Aldeide

Sostanza caratterizzata dalla presenza di un gruppo carbonilico (C=O) legato ad un atomo di idrogeno ed a un gruppo alchilico od arilico



Chetone

Sostanza caratterizzata dalla presenza di un gruppo carbonilico (C=O) legato a due gruppi alchilici od arilici

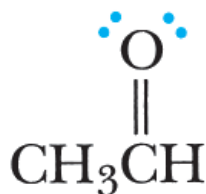


Nomenclatura delle Aldeidi

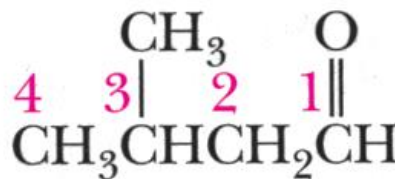
Il nome dell'aldeide si ricava cambiando il suffisso -**o** dell'alcano in -**ale**



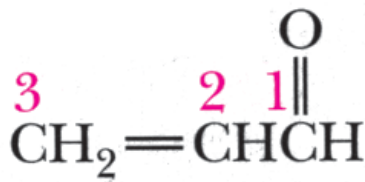
metanale
(formaldeide)



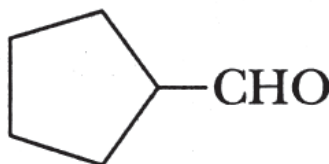
etanale
(acetaldeide)



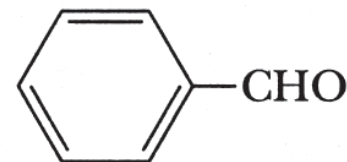
3-metilbutanale



2-propenale



ciclopentancarbaldeide



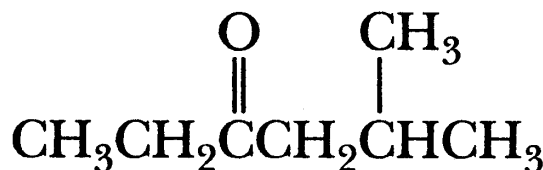
benzaldeide

Nomenclatura dei Chetoni

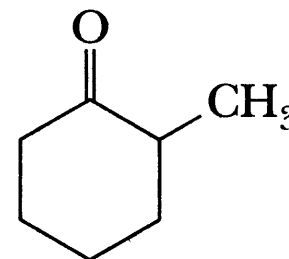
Il nome del chetone si ricava cambiando il suffisso **-o** dell'alcano in **-one**



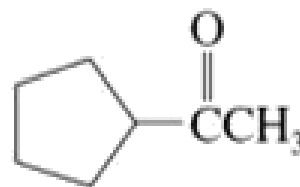
Propanone
(acetone)



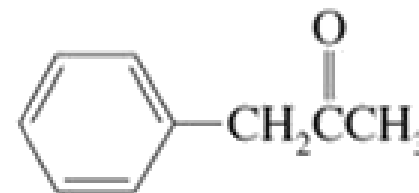
5-metil-3-esanone



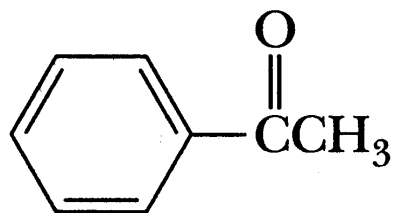
2-metilcicloesano



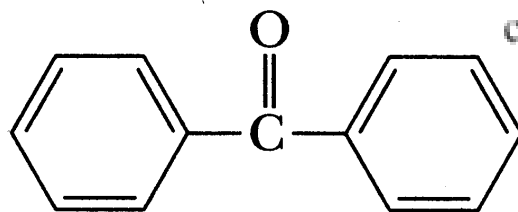
ciclopentil metil
chetone



1-fenil-2-propanone
benzil metil chetone



Acetofenone



Benzofenone

se il nome sistematico è troppo complesso, si considerano i gruppi organici come sostituenti del carbonile che, in tal caso, viene indicato con la parola “chetone”;

Nomenclatura

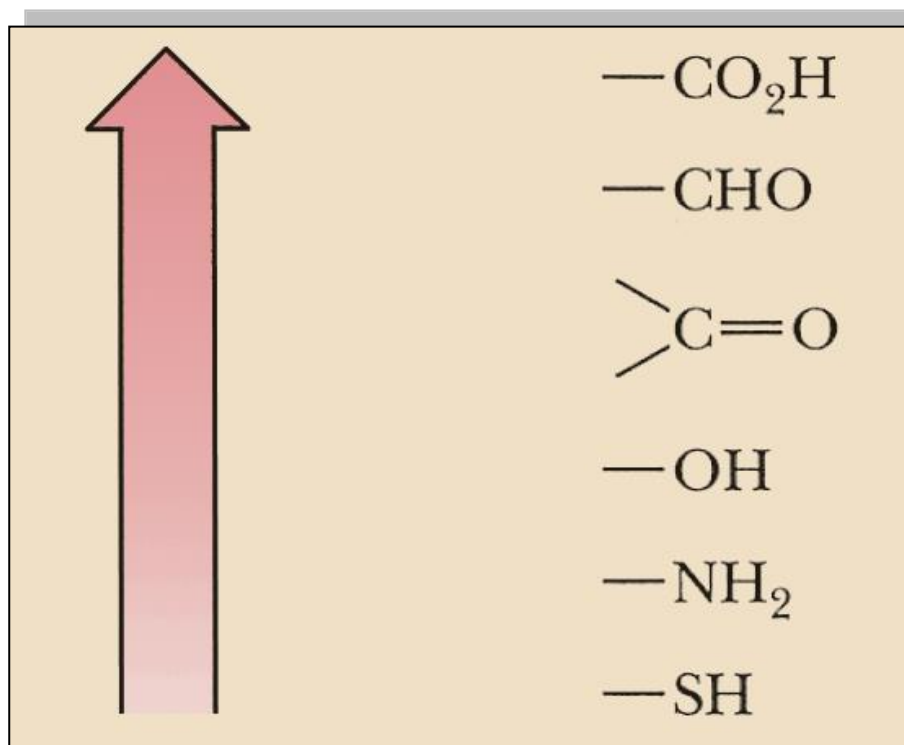
Classica e IUPAC - Aldeidi

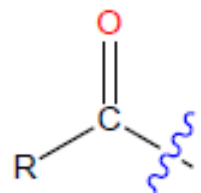
Fatta eccezione per le due aldeidi più semplici, formaldeide ed acetaldeide, è preferibile utilizzare le regole IUPAC:

- trovo la catena di atomi di carbonio più lunga contenente il gruppo CHO;
- sostituisco con il suffisso "ale" la desinenza "-o" del nome sistematico della porzione;
- la catena di atomi di carbonio è numerata a partire dalla funzione aldeidica che è, per sua natura, terminale;
- gli altri sostituenti sono indicati come prefissi preceduti da un numero che identifica la loro posizione rispetto al gruppo aldeidico;
- se il gruppo aldeidico è sostituyente di un anello, si usa il suffisso "carbaldeide" legato al nome del composto ciclico;
- il derivato del benzene in cui è presente un gruppo aldeidico viene generalmente indicato con il nome di benzaldeide.

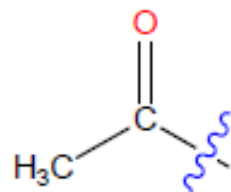
Regole per assegnare il nome IUPAC a composti con più gruppi funzionali diversi

Ordine di precedenza crescente di sei gruppi funzionali

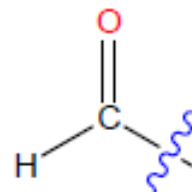




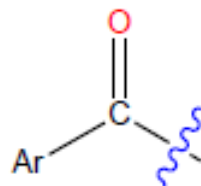
Acile



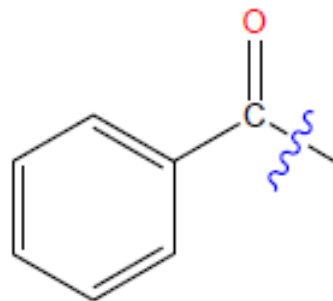
acetile



formile

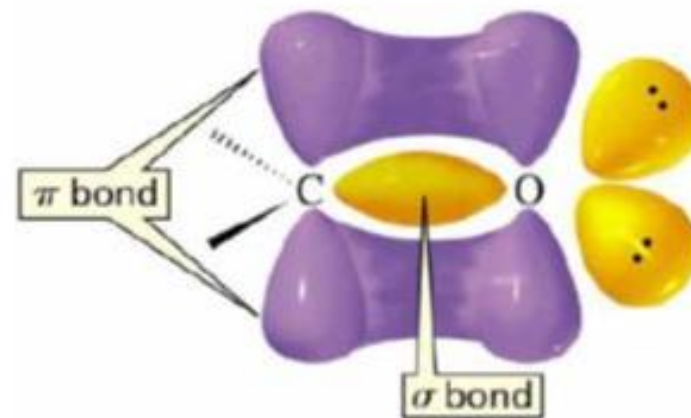
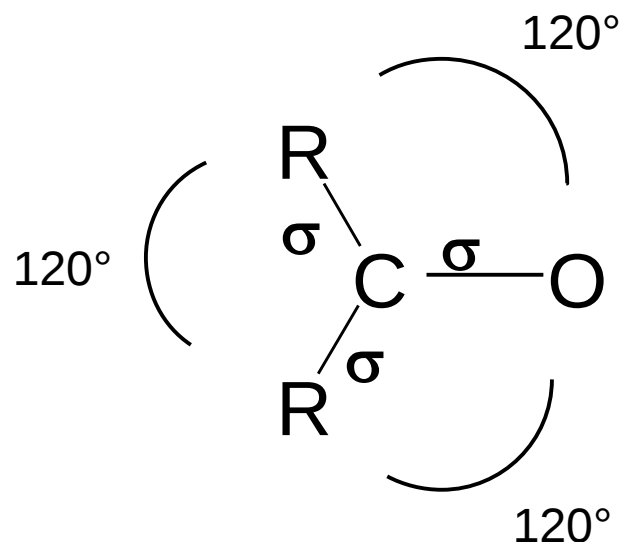


Aroile

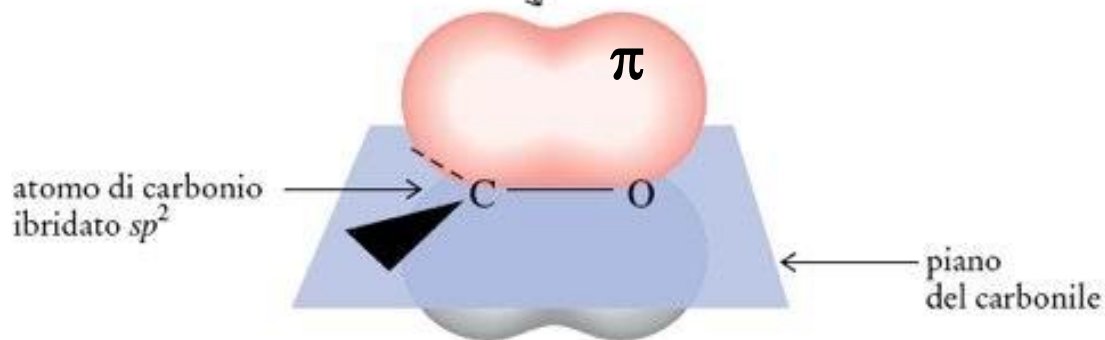


benzoile

Il gruppo carbonilico



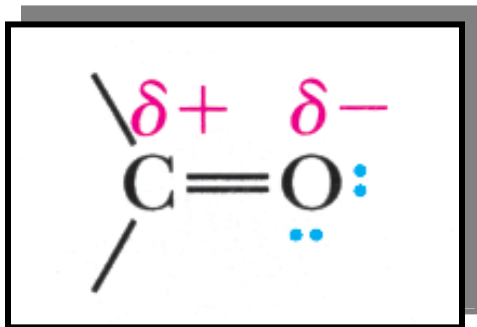
legame π formato per sovrapposizione di due orbitali p paralleli, uno del carbonio ed uno dell'ossigeno



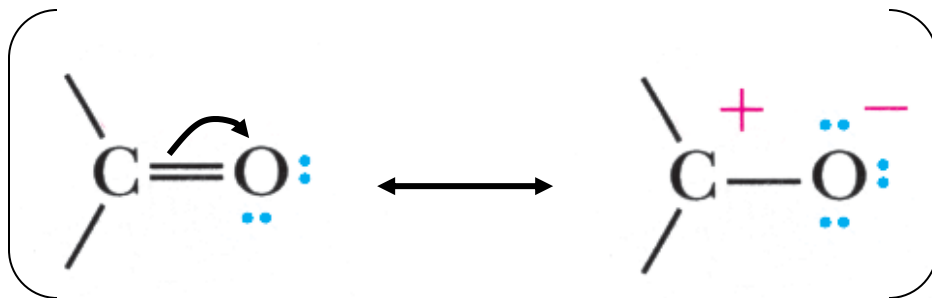
i doppietti non condivisi dell'ossigeno sono situati in orbitali ibridi sp^2 dell'atomo di ossigeno

Proprietà fisiche di aldeidi e chetoni

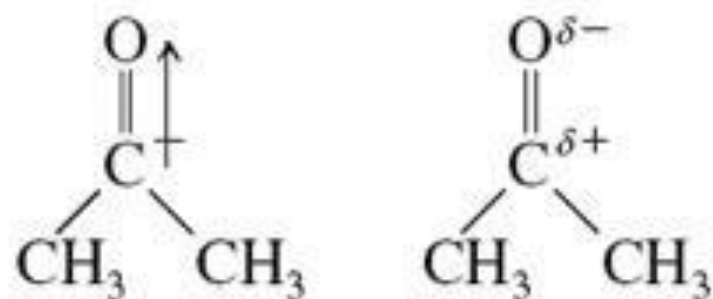
Il gruppo carbonilico è polarizzato, il che rende aldeidi e chetoni molecole polari aventi, quindi, dei punti di ebollizione più alti di composti non polari di pari peso molecolare.



Il gruppo carbonilico è polarizzato in ragione della differenza di elettronegatività tra carbonio ed ossigeno.

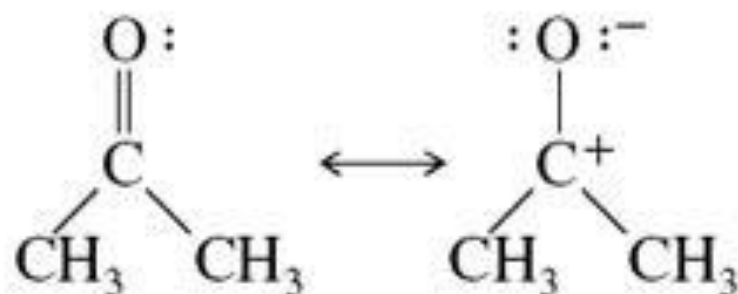


Alla stessa conclusione si arriva evidenziando che il carbonile è l'ibrido di due strutture limite di risonanza



$$\mu = 2.88 \text{ D}$$

*rappresentazioni diverse della
polarizzazione del gruppo carbonile*



forme limite di risonanza dell'acetone

Proprietà

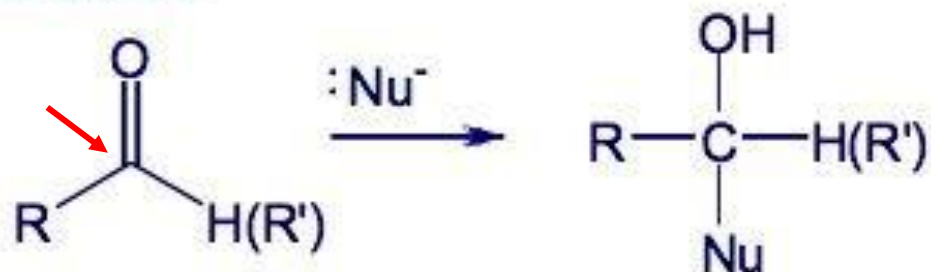
Composto	Peso Mol	Punto Ebol.	Solubilità in acqua
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	56	-7.0 °C	0.04 g/100
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	58	56.5 °C	infinita
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	70	30.0 °C	0.03 g/100
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$	72	76.0 °C	7 g/100
Metilencicloesano	96	103.0 °C	insolubile
Cicloesanone	98	155.6 °C	5 g/100

Nome	Formula di struttura	Peso molecolare	p.e. (°C)
Etere dietilico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	74	34
Pentano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	72	36
Butanale	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	72	76
2-Butanone	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	72	80
1-Butanolo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	74	117
Acido propanoico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	72	141

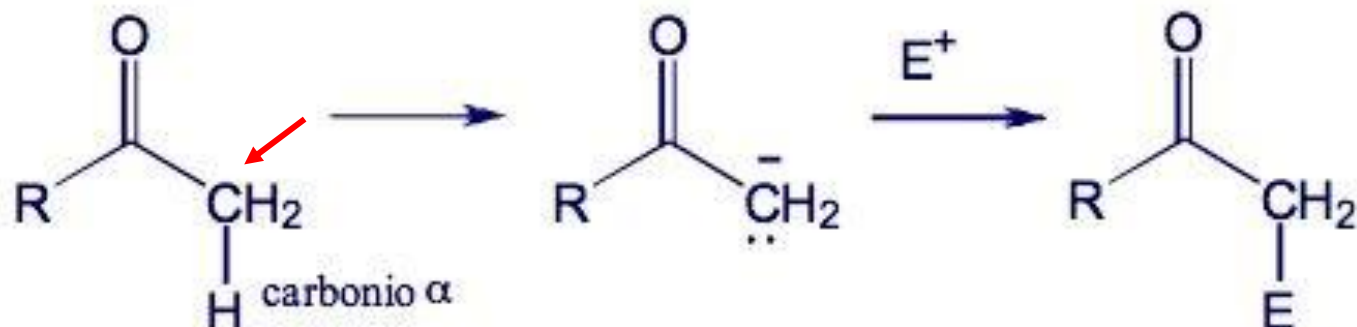
Nome IUPAC	Nome comune	Formula di struttura	p.e. (°C)	Solubilità (g/100 g di acqua)
Metanale	Formaldeide	HCHO	-21	infinita
Etanale	Acetaldeide	CH₃CHO	20	infinita
Propanale	Propionaldeide	CH₃CH₂CHO	49	16
Butanale	Butirraldeide	CH₃CH₂CH₂CHO	76	7
Esanale	Caproaldeide	CH₃(CH₂)₄CHO	129	modesta
Propanone	Acetone	CH₃COCH₃	56	infinita
2-Butanone	Metiletilchetone	CH₃COCH₂CH₃	80	26
3-Pentanone	Dietilchetone	CH₃CH₂COCH₂CH₃	101	5

Reattività dei composti carbonilici

reazioni al CO

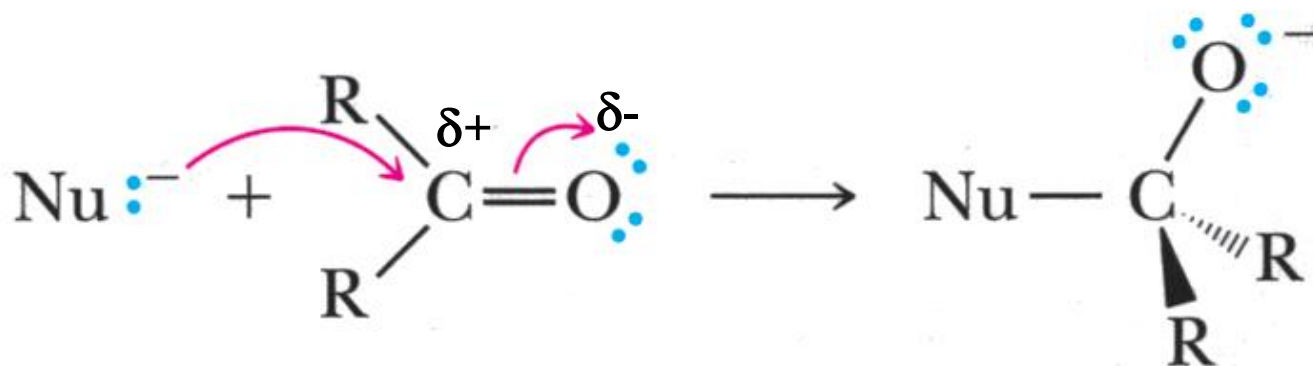


reazioni al carbonio α



Reazioni al carbonile

Il carbonio carbonilico, avente una parziale carica positiva (δ^+), è un centro elettrofilo, in grado di reagire con i nucleofili



Carbonio con geometria
trigonale planare, ibridato sp^2

Carbonio tetraedrico,
ibridato sp^3

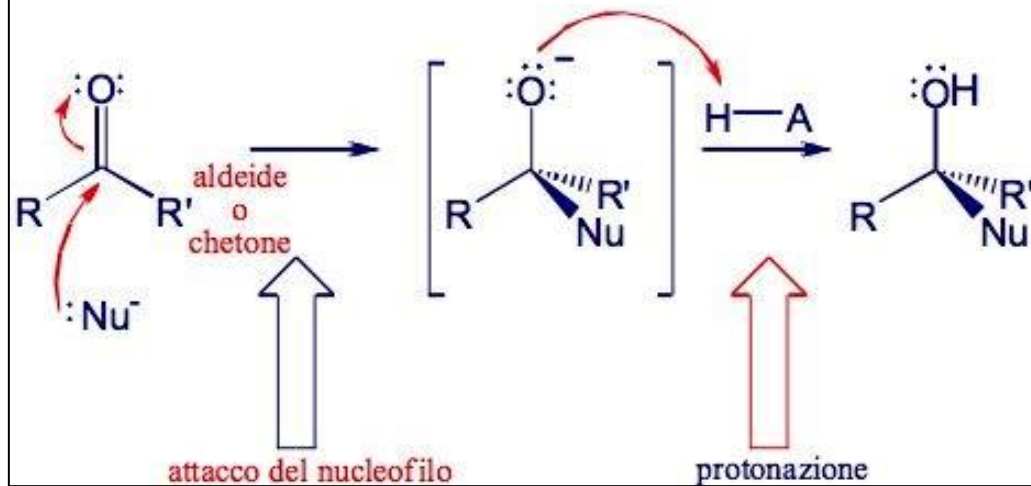
Questa reazione prende il nome di

**ADDIZIONE NUCLEOFILA AL
CARBONILE**

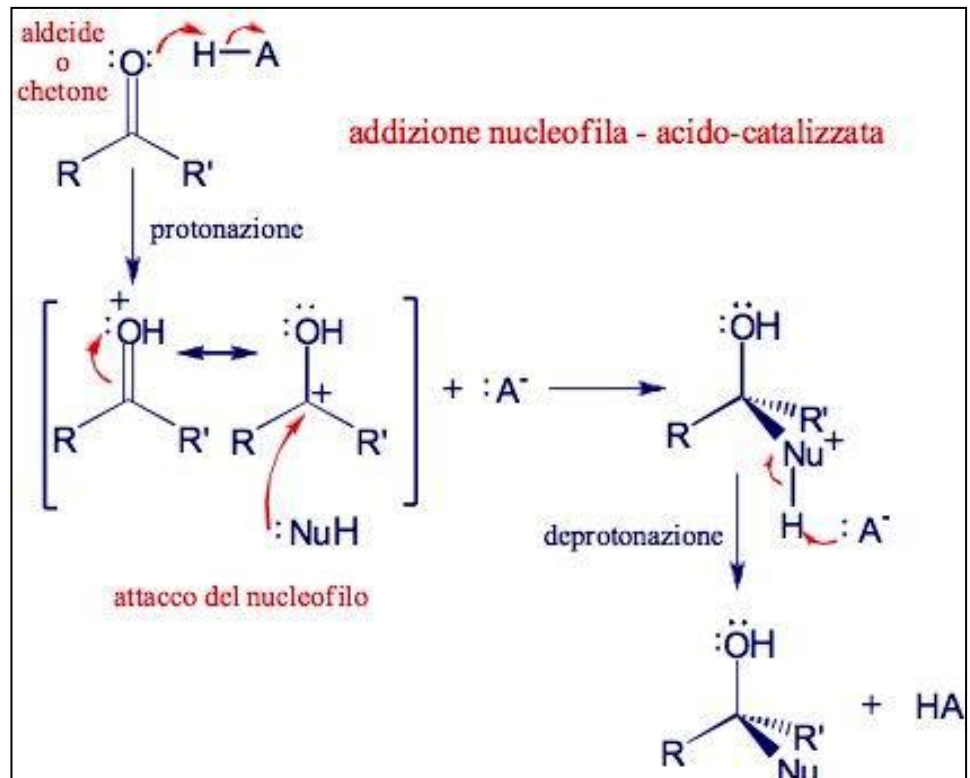
ESEMPI DI NUCLEOFILI:

Nucleofili Carichi negativamente (cond. basiche)		Nucleofili neutri (cond. acide)	
$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{H}^-$		$\text{H}_2\ddot{\text{O}}$	
:H^-		$\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$	
R_3C^-		:NH_3	
$\text{R}\ddot{\text{O}}^-$		RNH_2	

addizione nucleofila - meccanismo generale



Con un nucleofilo forte



Con un nucleofilo debole
(catalisi acida)

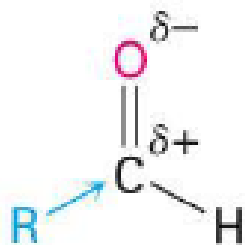
Stereochimica dell'Addizione Nucleofila al Carbonile



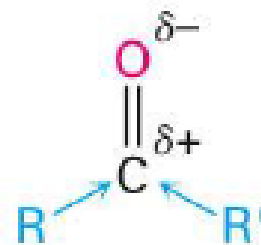
L'addizione del Nu converte il C carbonilico ibridato sp^2 (**C prochirale** se legato a 3 gruppi diversi) in un C ibridato sp^3 : si può generare un nuovo centro stereogenico (in maniera equimolecolare per i due enantiomeri, miscela racemica)

Le aldeidi sono più reattive dei chetoni

sia per ragioni steriche che elettroniche (infatti i due sostituenti R sui chetoni stabilizzano la carica positiva del C del CO, rendendolo meno reattivo);



Aldeide meno stabilizzata



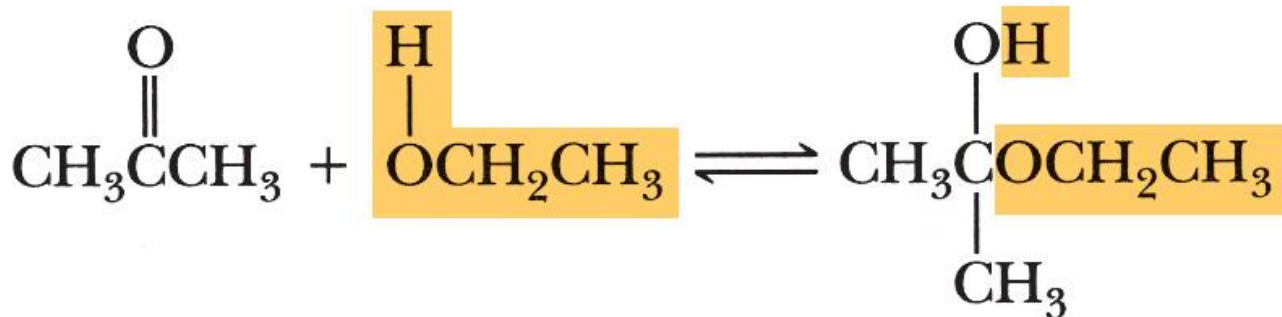
Chetone più stabilizzato

Reazioni di addizione nucleofile al carbonile (aldeidi e chetoni)

- Formazione di emiacetali e acetali
- Formazione di immine ed enammine
- Riduzione
- Ossidazione

Addizione di alcoli (nucleofili all'ossigeno) ad aldeidi o chetoni

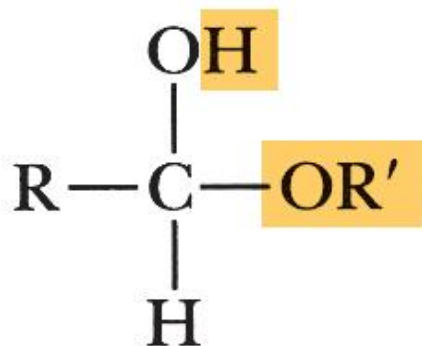
SINTESI DI
EMIACETALI/
EMICHETALI



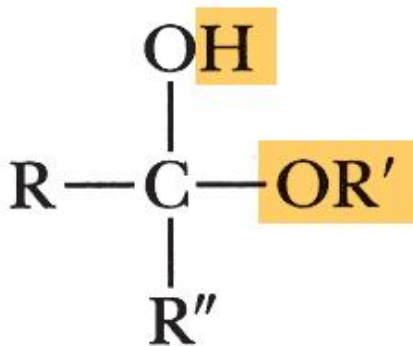
CHETONE

ALCOOL

EMICHETALE



EMIACETALE
da una aldeide

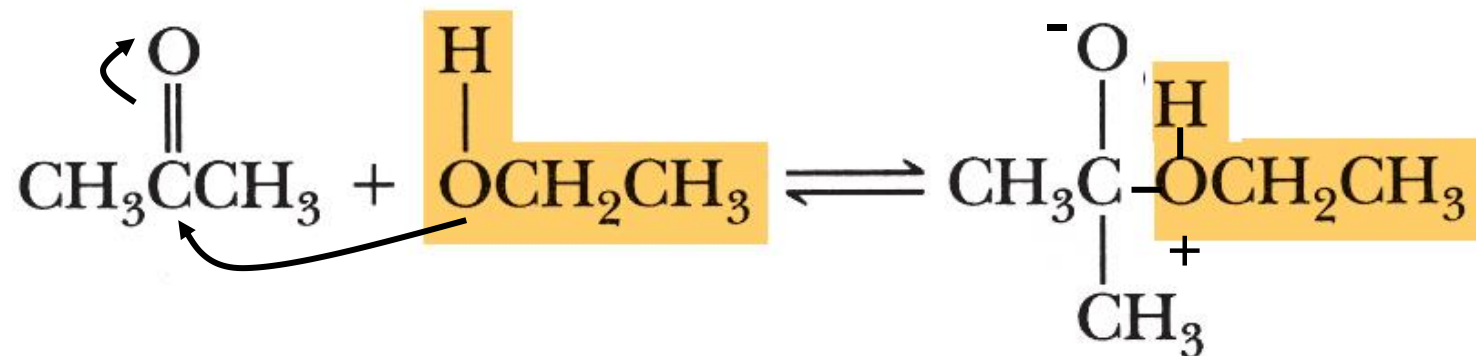


EMICHETALE
da un chetone

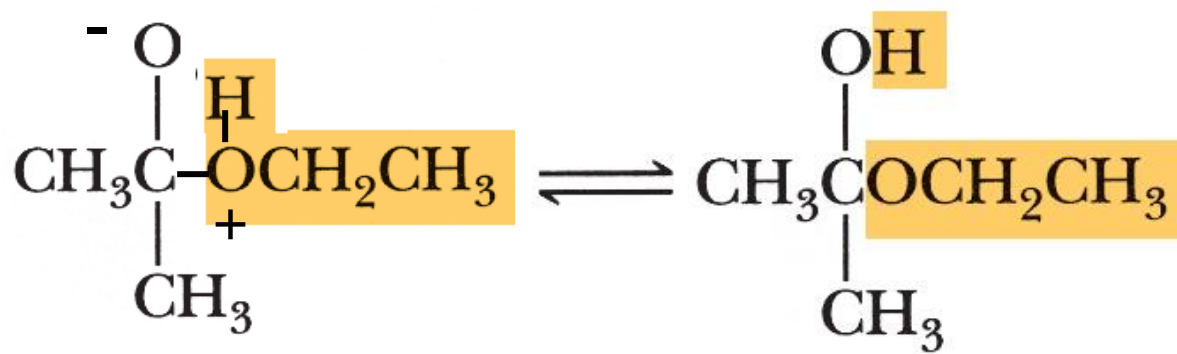
Gruppo
funzionale
caratteristico

Meccanismo della formazione di emichetali/emiacetali

1° stadio: addizione dell'alcool al carbonile



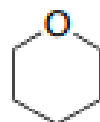
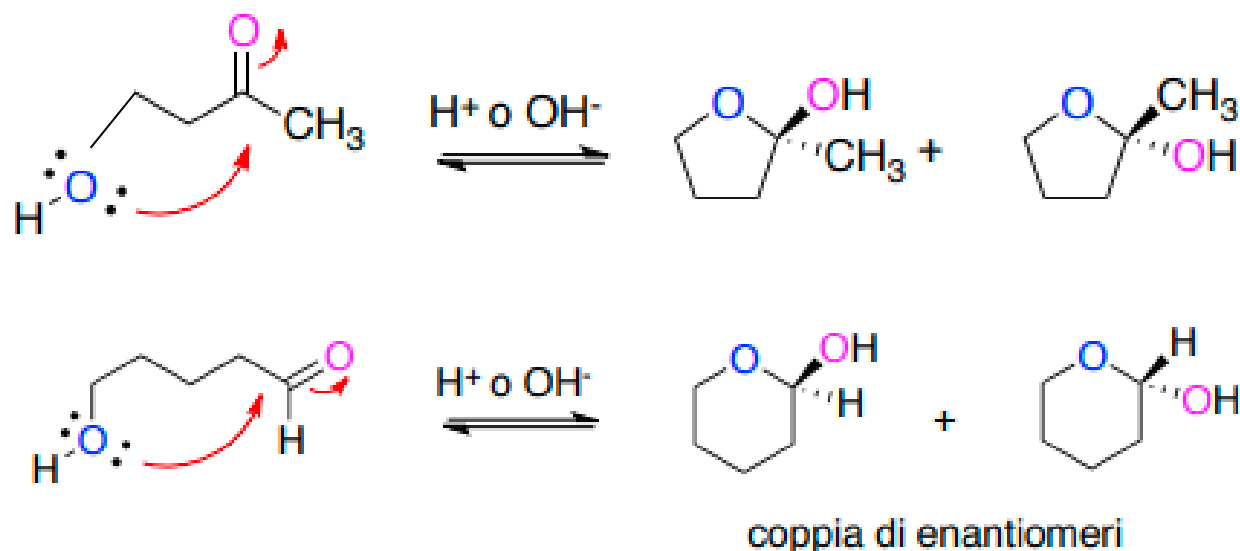
2° stadio: equilibrio rapido di protonazione-deprotonazione



emichetale

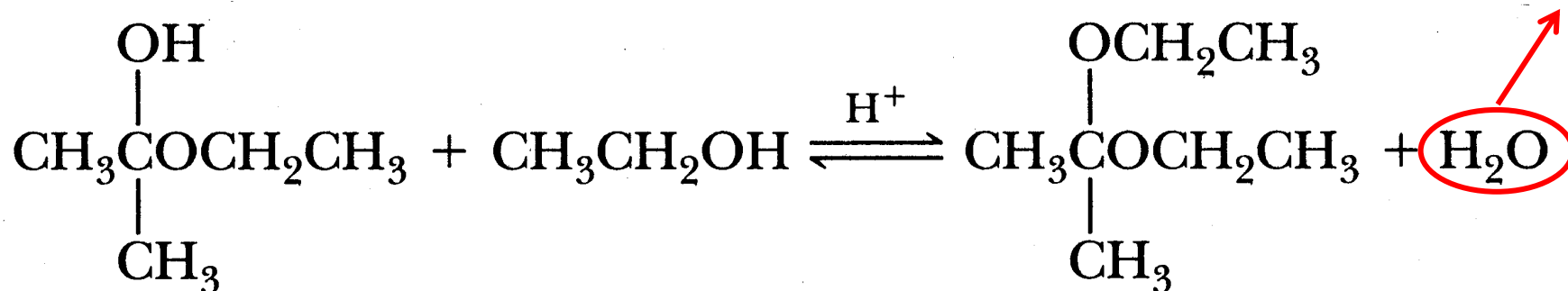
Gli EMICETALI sono
sempre in EQUILIBRIO
con la forma carbonilica
(sia in ambiente acido che
basico)

Gli **EMICETALI** sono sempre in **EQUILIBRIO** con la forma carbonilica (sia in ambiente acido che basico), la forma carbonilica prevale eccetto nel caso in cui la reazione sia **INTRAMOLECOLARE** e dia origine ad un **ciclo a 5 o 6**.



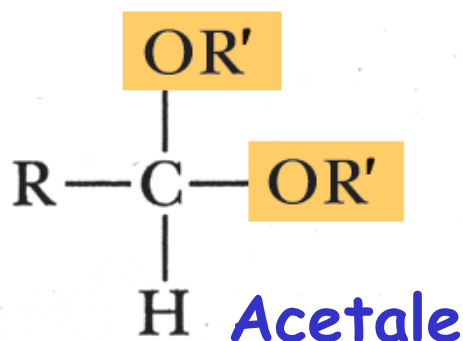
tetraidrofurano tetraidropirano

Emiacetali/emichetali possono ulteriormente reagire con una molecola di alcol a dare gli ACETALI/CHETALI

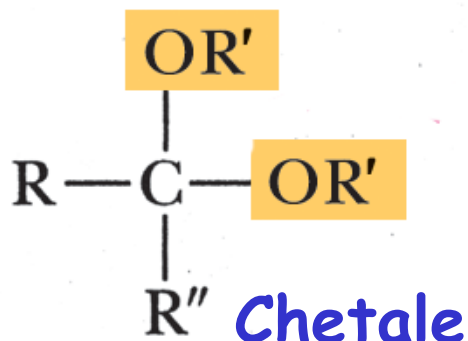


E' necessaria la catalisi acida !

Chetale



da una aldeide



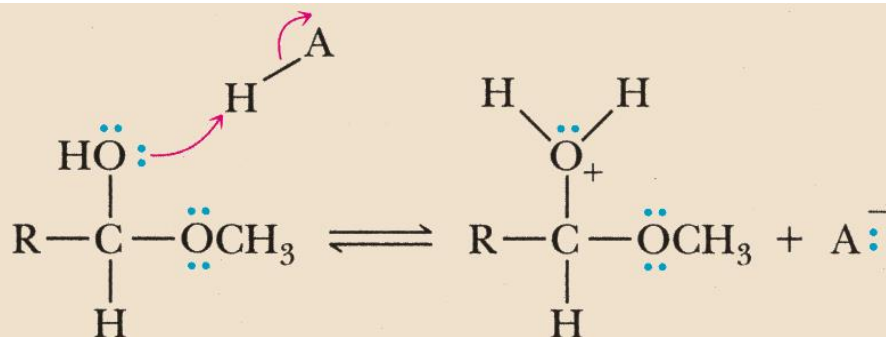
da un chetone

gruppo
funzionale
caratteristico

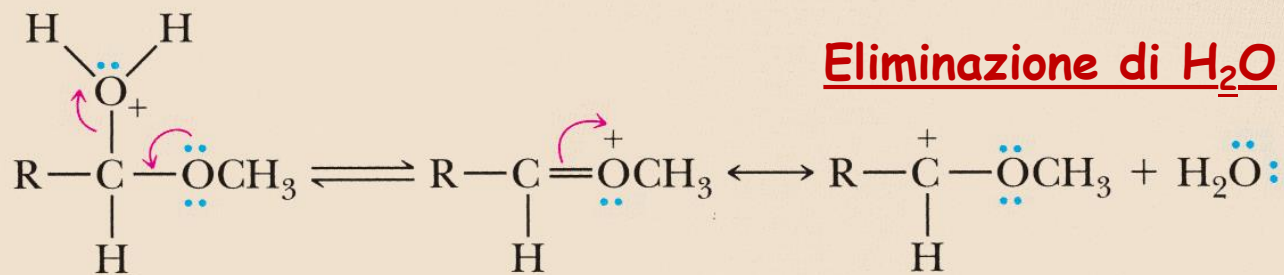
Stabili in
ambiente
basico !!!

Meccanismo di reazione per la formazione di acetal

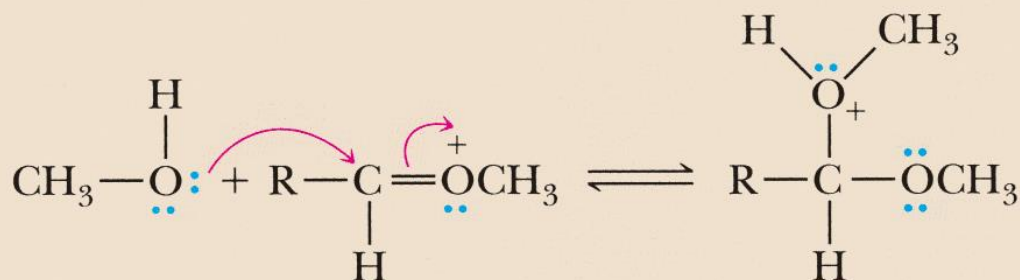
Stadio 1



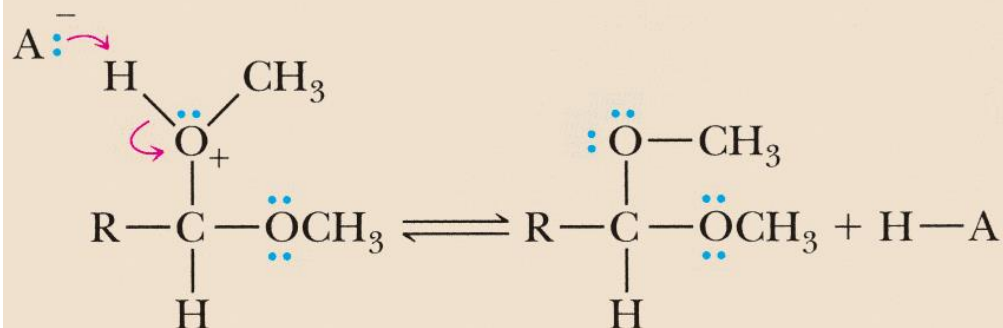
Stadio 2



Stadio 3



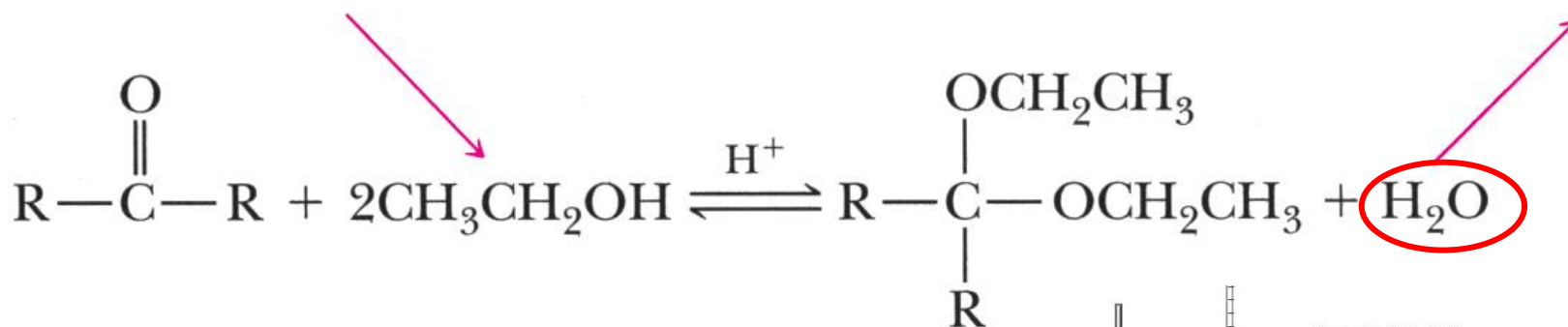
Stadio 4



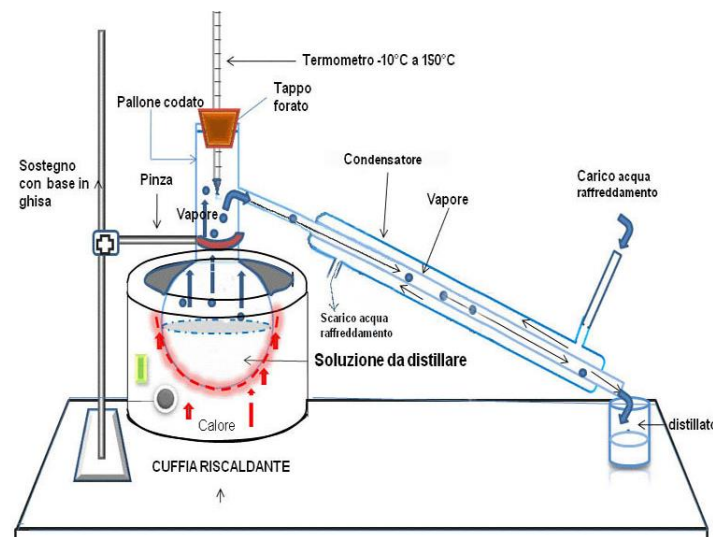
La reazione complessiva per la formazione di acetali è una reazione di equilibrio

Un eccesso di alcol spinge
l'equilibrio verso la
formazione dell'acetale

La rimozione dell'acqua favorisce
la formazione dell'acetale



L'acqua si può allontanare per distillazione quando si utilizza come reattivo un alcol semplice quale l'etanolo: distillazione azeotropica con benzene (da azeotropo binario, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ p.e. $78,1^\circ\text{C}$, a ternario p.e. $64,9^\circ\text{C}$).



Curiosità sintetica

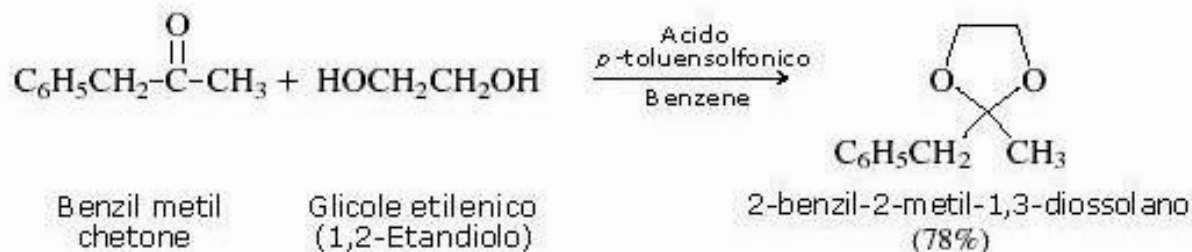
Gli acetali e i chetali vengono facilmente idrolizzati ai corrispondenti composti carbonilici e ad alcoli usando soluzioni acquose di acidi. Il meccanismo è esattamente il contrario rispetto a quello della loro formazione.

Chetali e acetali come gruppi protettivi

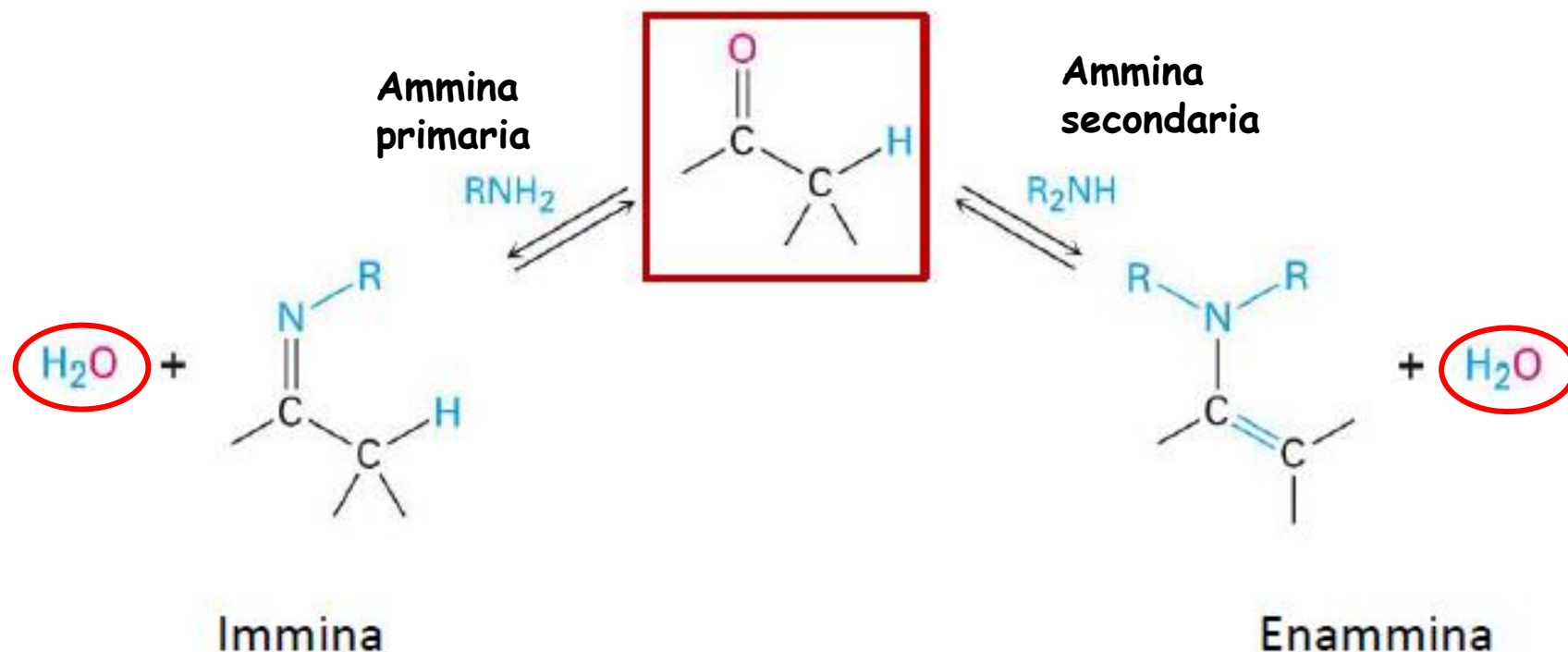
I chetali e gli acetali sono molto stabili alle basi. Il fatto di essere instabili agli acidi e stabili alle basi rende gli acetali ed i chetali dei reagenti utilizzati come "gruppi protettivi": mentre vengono fatti reagire gli altri gruppi presenti sulla molecola stessa, essi possono proteggere i gruppi carbonilici aldeidici o chetonici presenti nella molecola in modo da non farli reagire.

Formazione di chetali e acetali ciclici

I chetali ciclici o gli acetali ciclici vengono facilmente preparati dal **glicole etilenico** o dall'1,3-propandiolo.



Addizione nucleofila di ammine: la formazione di IMMINE ed ENAMMINE



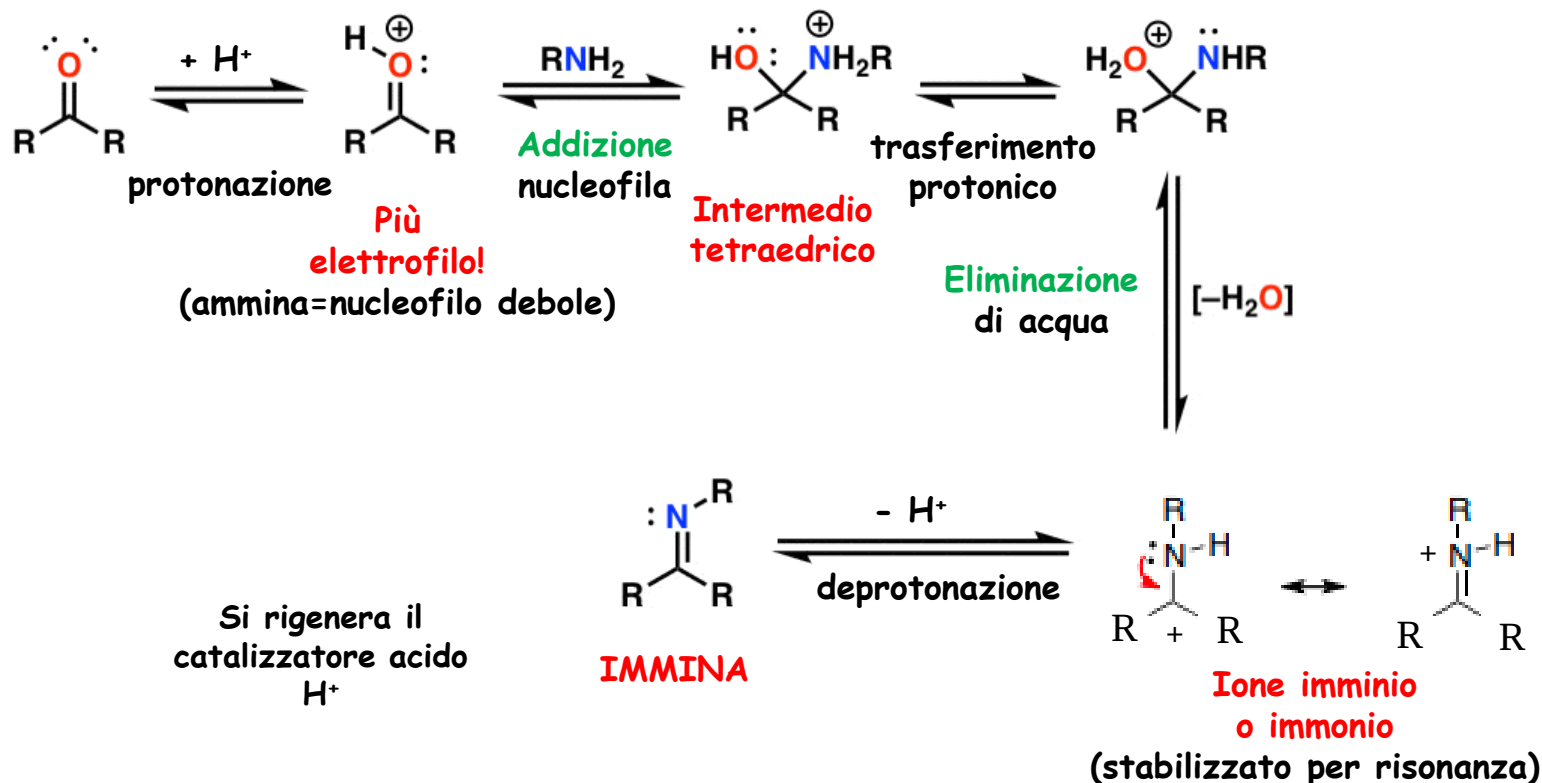
**Addizione-Eliminazione
(eliminazione di H_2O)**

Meccanismo di formazione di un'immina (Base di Schiff) (debole catalisi acida, pH=6-7)

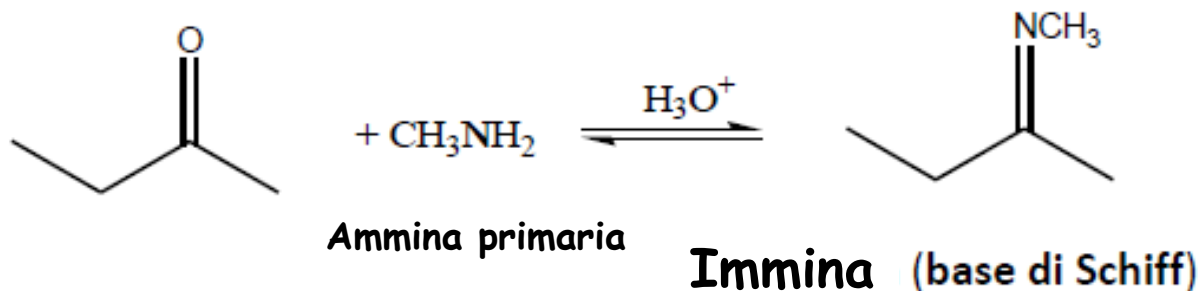
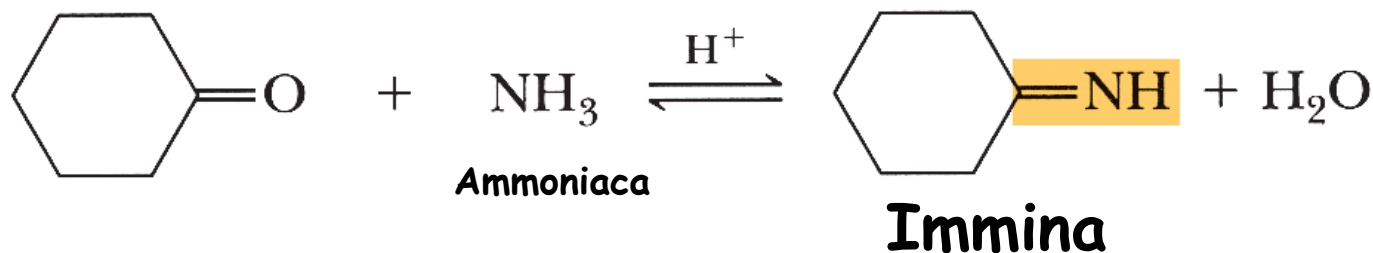
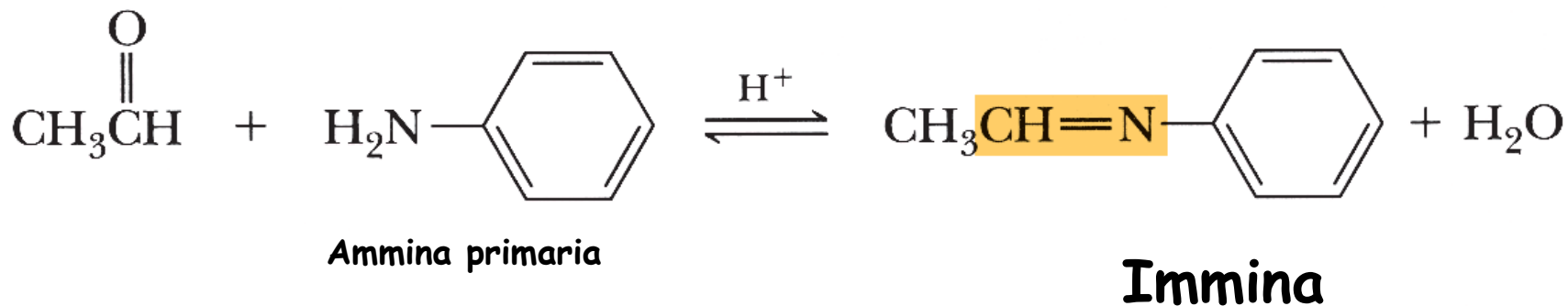


NB: la quantità di acido DEVE essere CATALITICA

*Equilibrio ammina 1^{ria}
in ambiente acido*

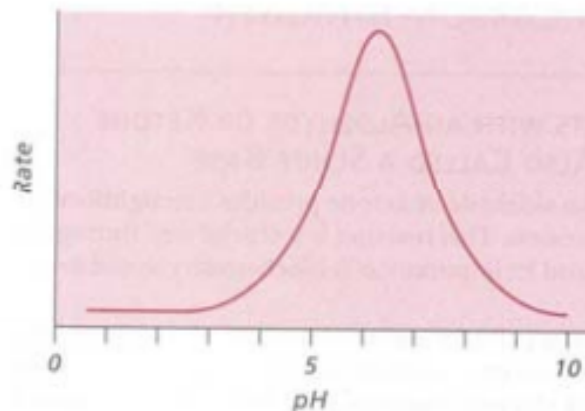


Addizione di ammoniaca e ammine primarie ad aldeidi e chetoni

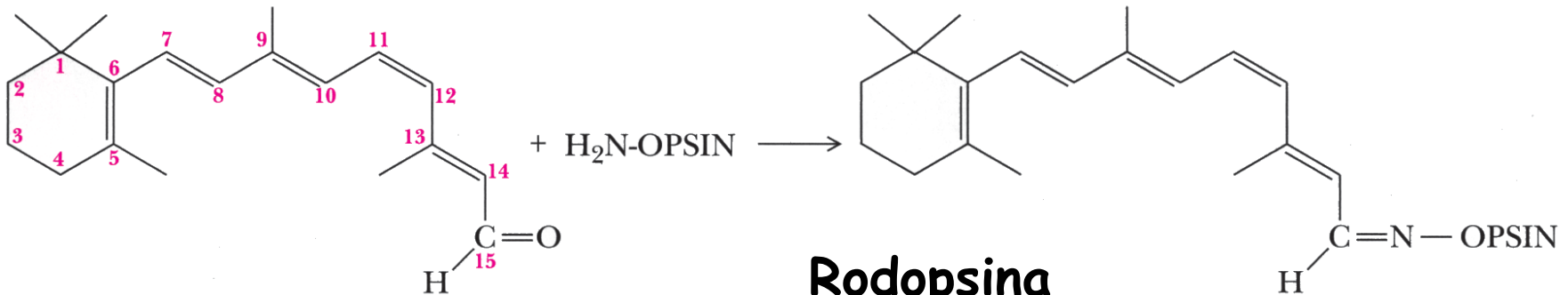


Sintesi di Immine – effetto pH

La reazione di formazione delle immine viene facilitata dall'ambiente acquoso. Comunque, essendo le ammine delle basi, la loro protonazione può diminuire la concentrazione di reagente rallentando la velocità del processo. pH ottimale: 6-7



Un esempio dell'importanza delle immine nei sistemi biologici



11-cis-retinale
(vitamina A)

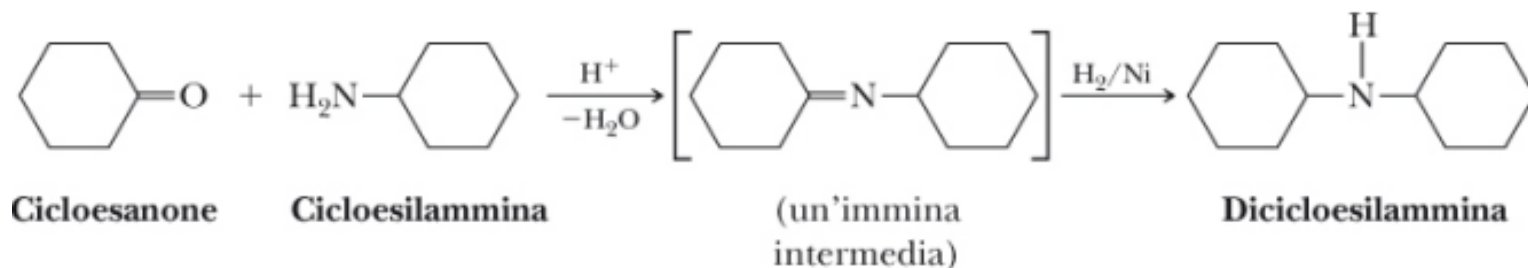
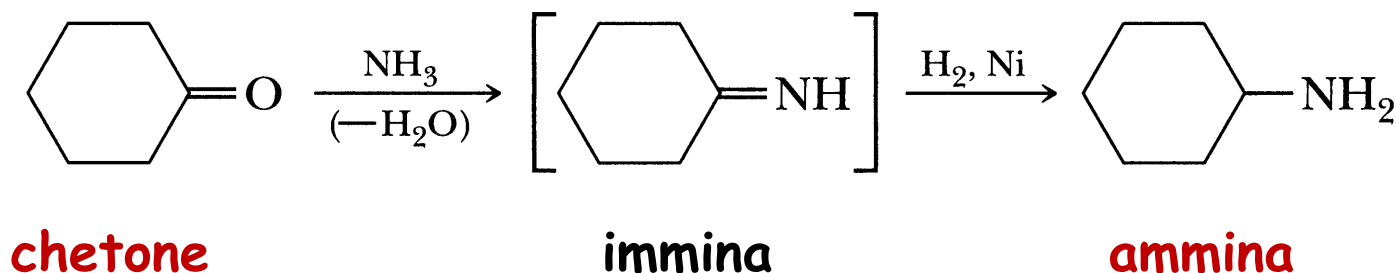
Rodopsina
(Porpora visiva)

Proteina opsina
(legata alla retina)

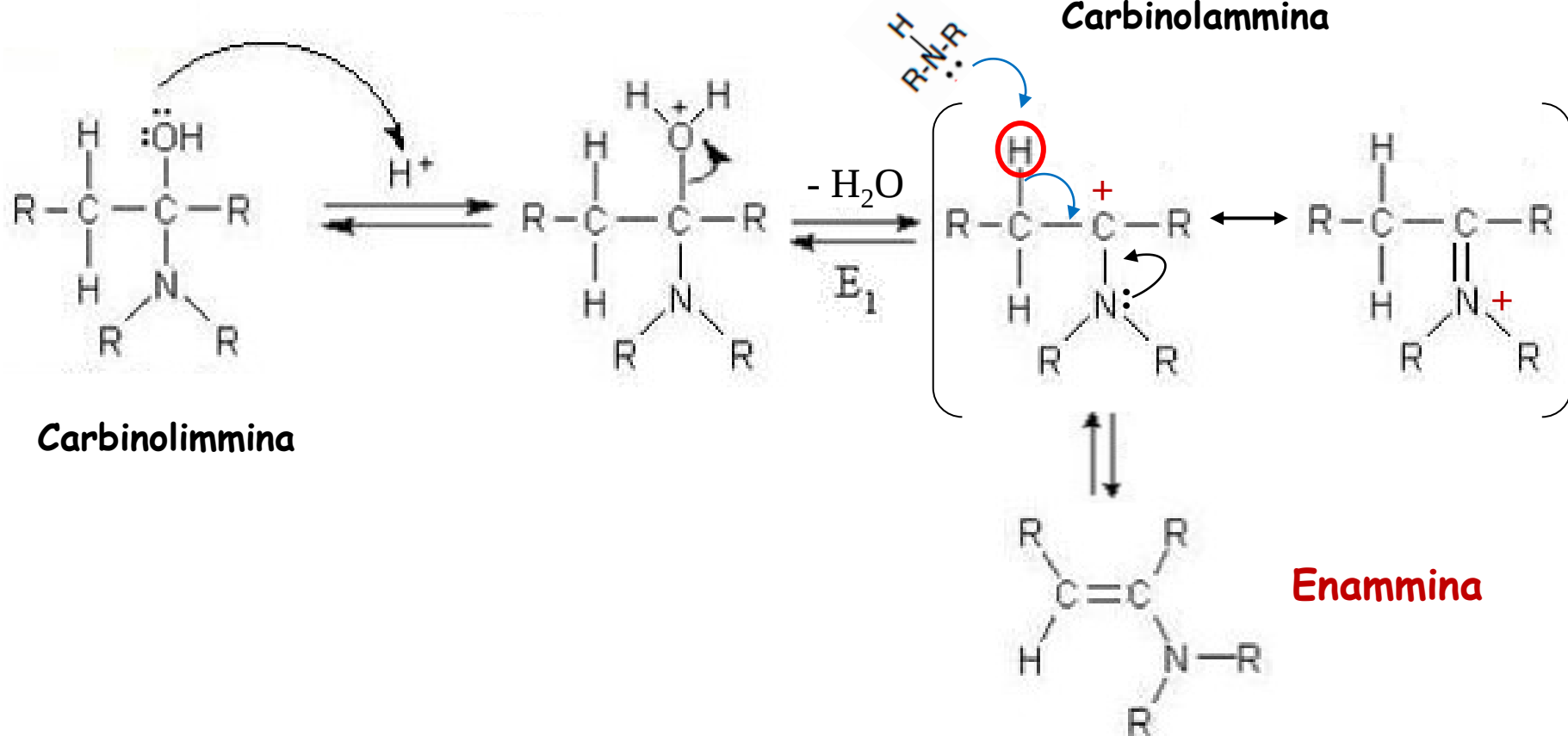
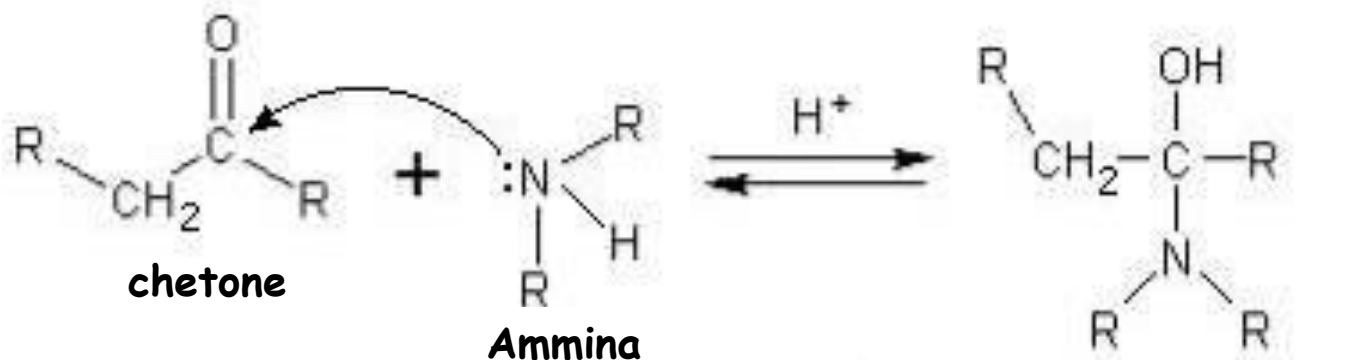


Amminazione riduttiva di aldeidi e chetoni

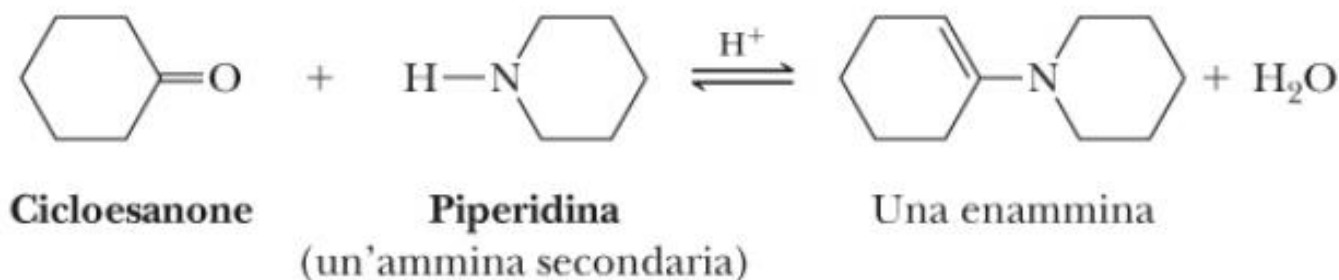
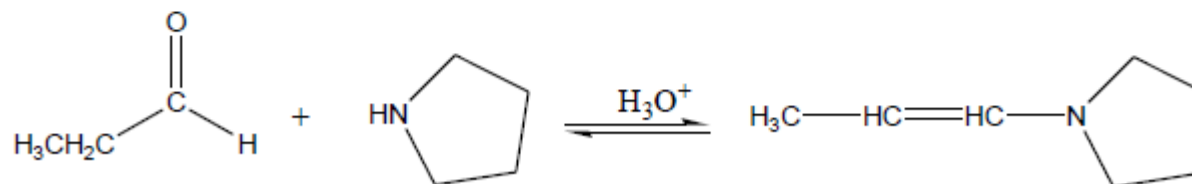
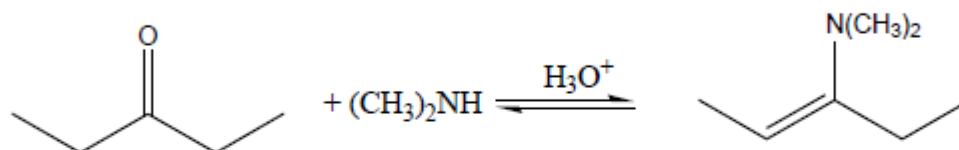
Formazione di una immina seguita
dalla sua riduzione ad ammina



Meccanismo di formazione di un'enammina

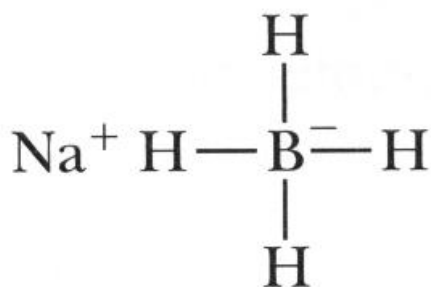


La formazione di ENAMMINE

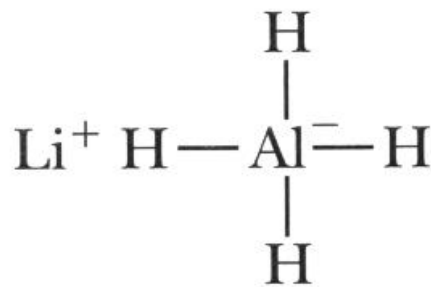


Addizione nucleofila di uno ione idruro (riduzione con idruri metallici)

Fonti di idruro



Sodio boroidruro



Idruro di litio alluminio



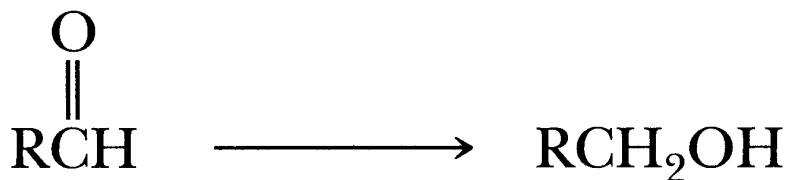
ione idruro

LiAlH_4 è un riducente molto più forte di NaBH_4

Riduzione delle aldeidi



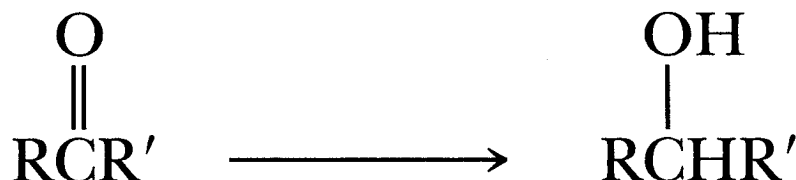
Alcoli primari



Riduzione dei chetoni



Alcoli secondari

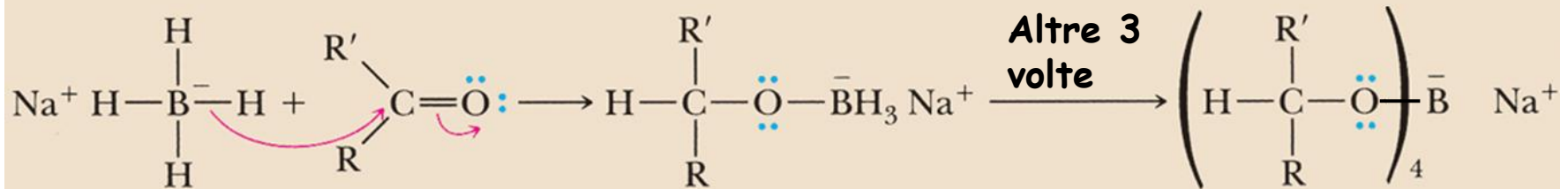


Con NaBH_4 si ha riduzione selettiva di aldeidi e chetoni in presenza di doppi legami isolati e di acidi carbossilici!

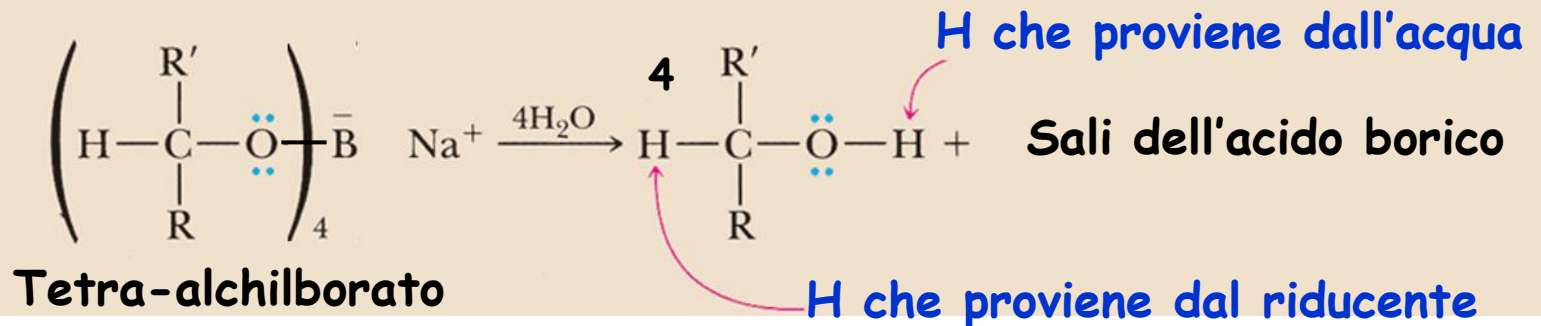
LiAlH_4 più forte di NaBH_4 !

Meccanismo della riduzione con idruri

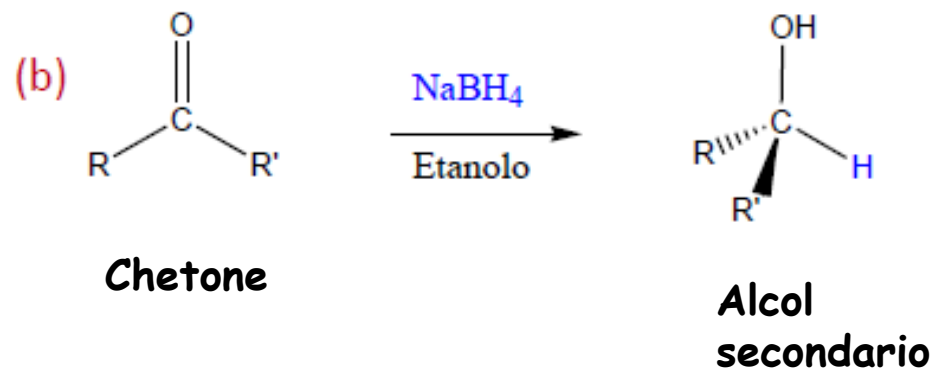
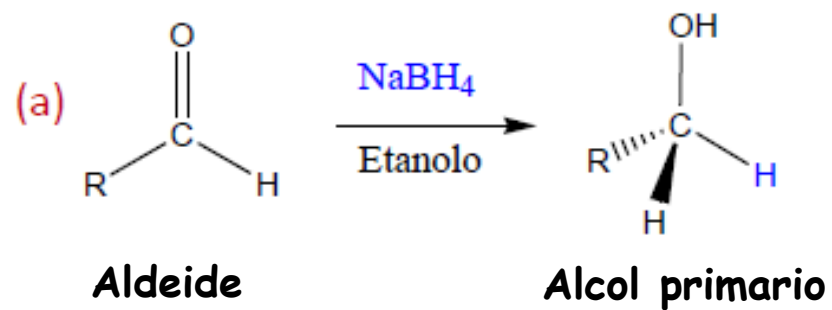
1)

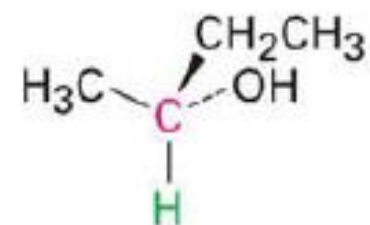
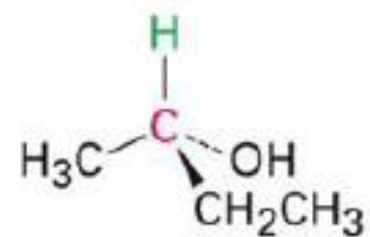
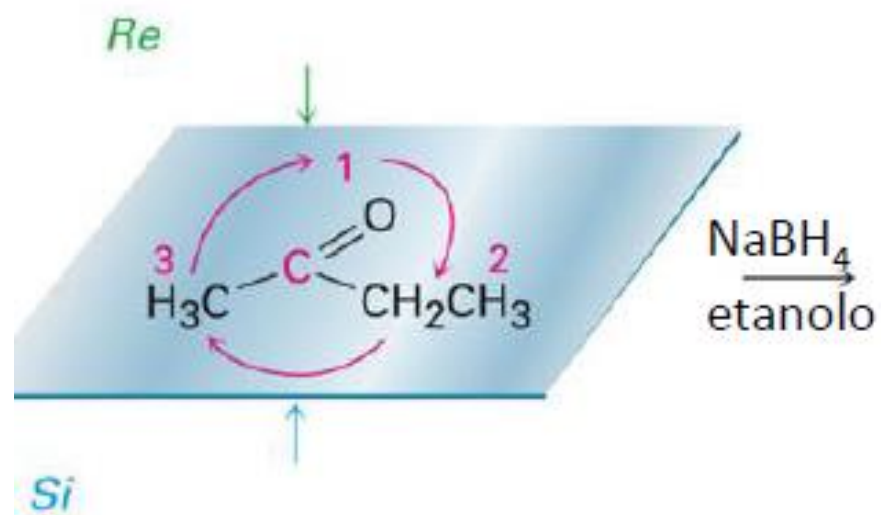


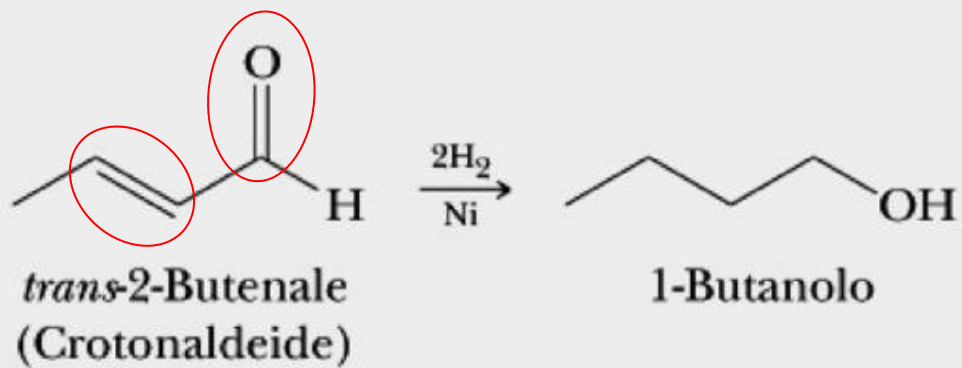
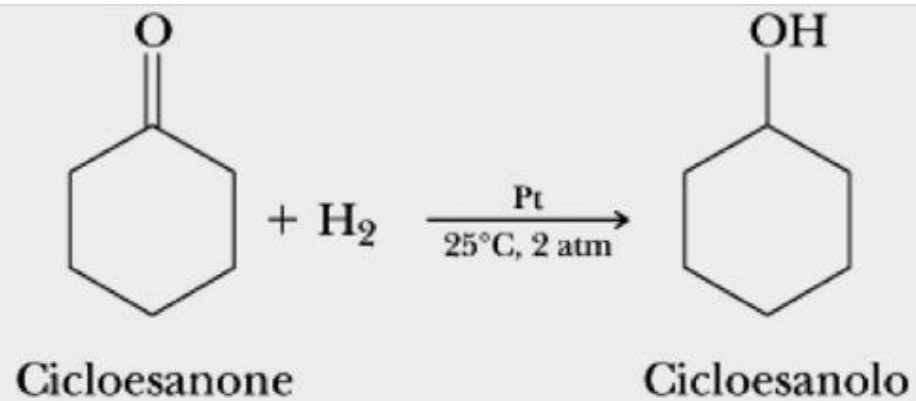
2)



Riduzioni



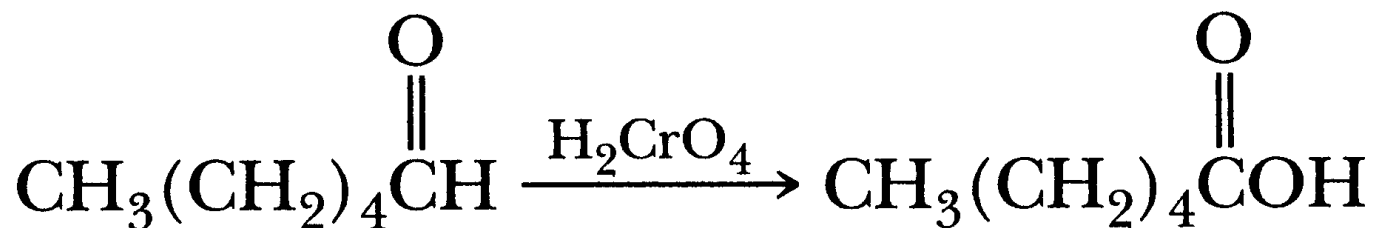




**Ossidazione delle
aldeidi**

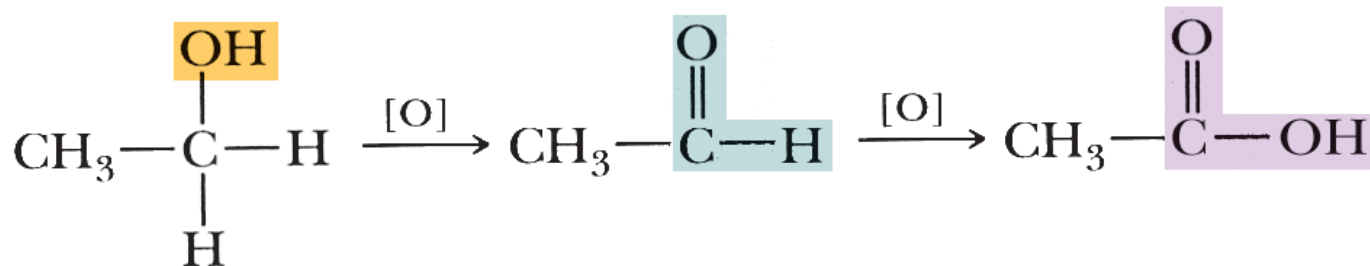


Acidi carbossilici



esanale

acido esanoico



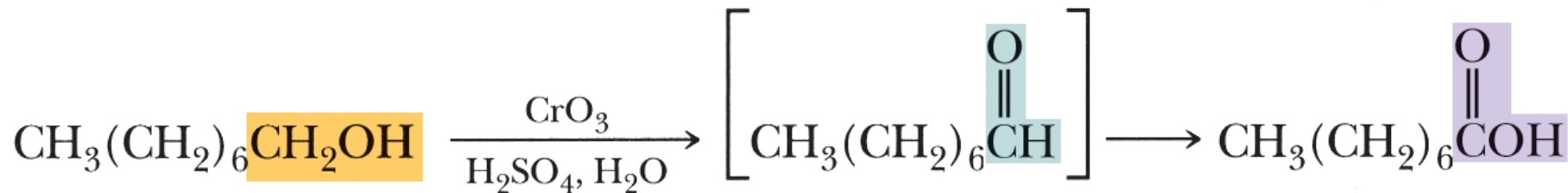
alcol primario

aldeide

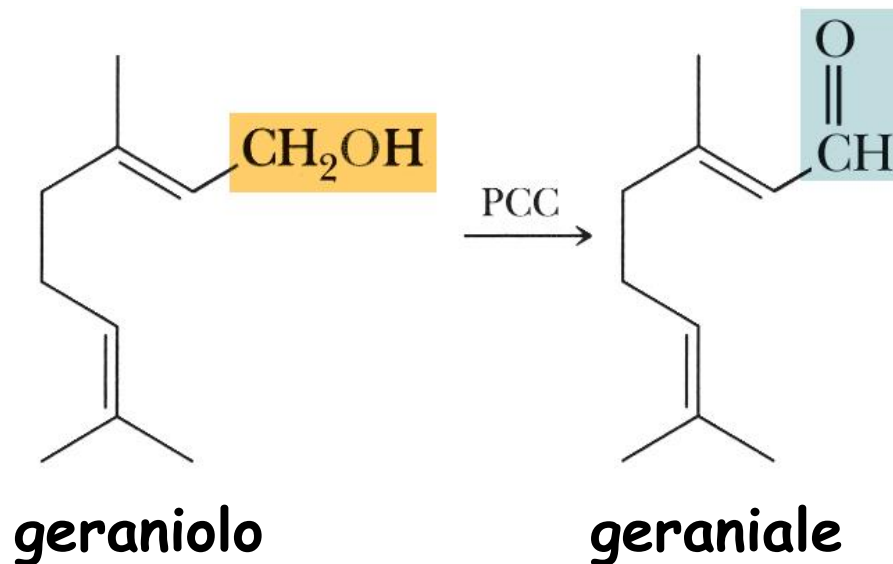
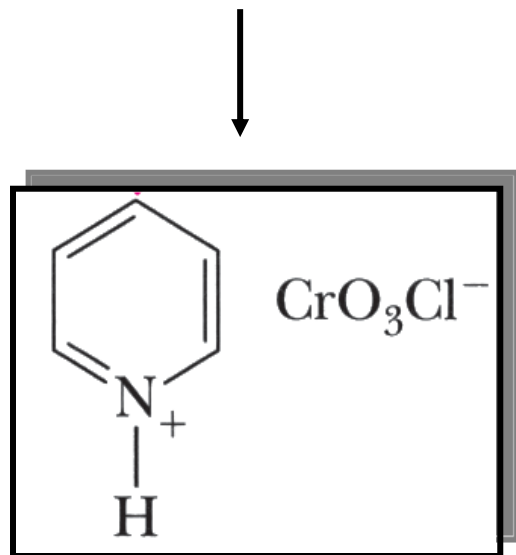
acido carbossilico

**I chetoni, a differenza delle aldeidi, non sono
facilmente ossidati**

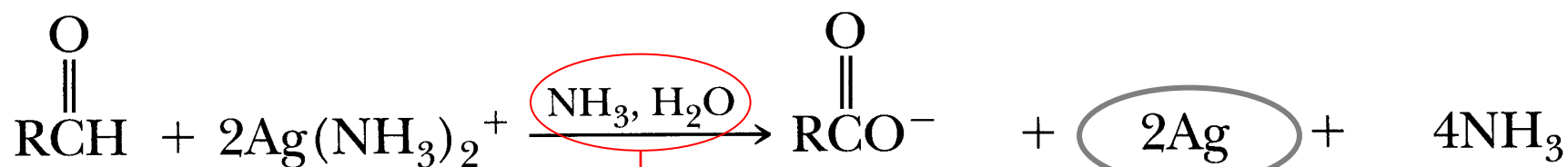
Il reagente più utilizzato per l'ossidazione di un alcool primario ad acido carbossilico è H_2CrO_4 (acido cromatico)



Per fermare l'ossidazione ad aldeide si usa come ossidante il clorocromato di piridinio (PCC)



Il reattivo di Tollens come
ossidante tipico delle aldeidi



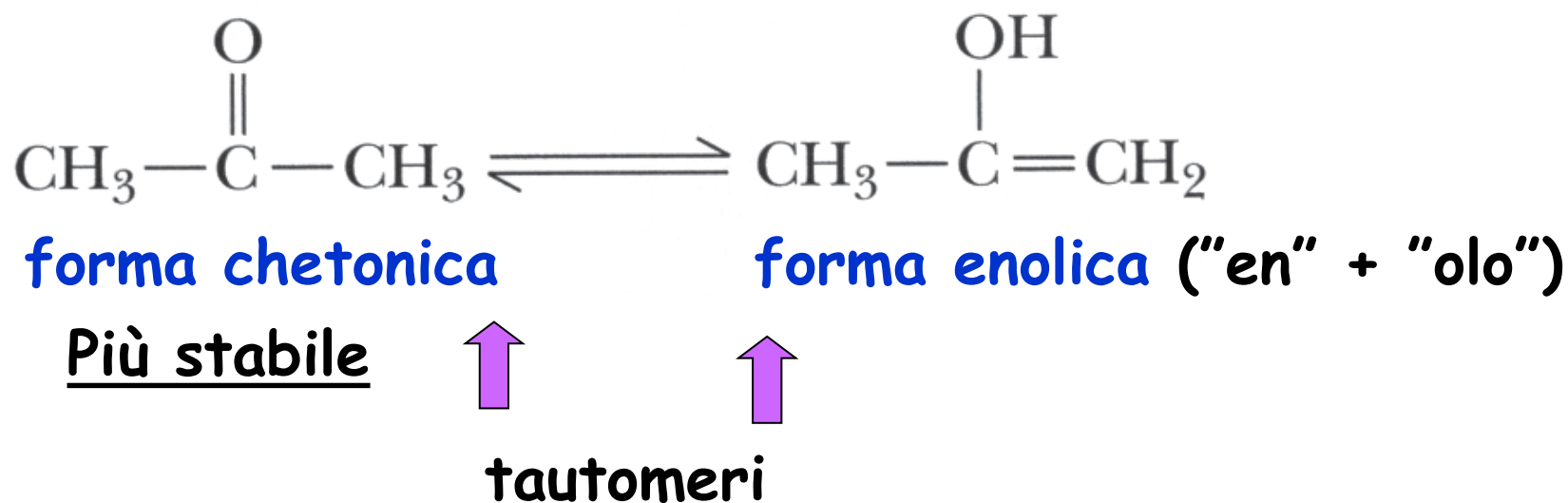
Ambiente
basico

Precipita come
specchio di argento
(Ag metallico)



Forma chetonica ed enolica dei composti carbonilici

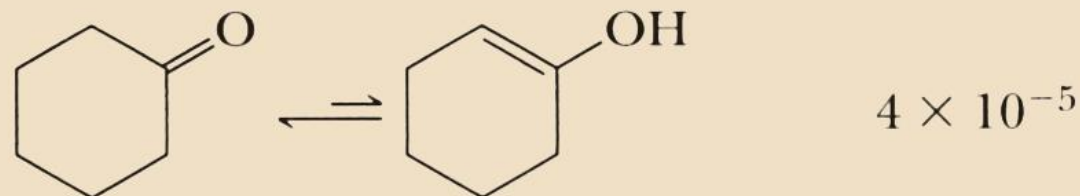
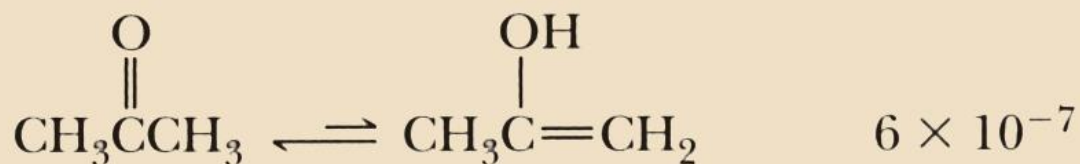
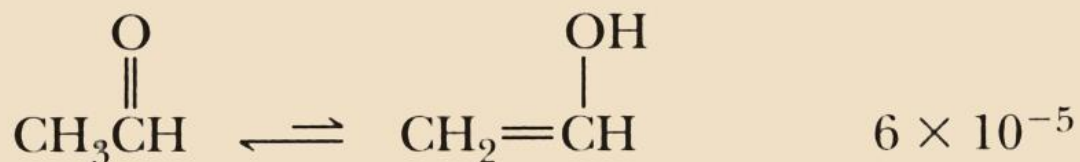
Questo è un equilibrio cheto-enolico



Questo equilibrio è detto anche
TAUTOMERIA CHETO-ENOLICA

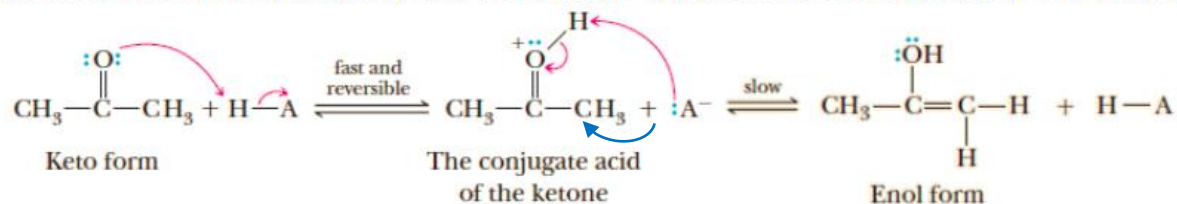
Posizione dell'equilibrio per quattro aldeidi e chetoni

Forma chetonica	Forma enolica	% all'equilibrio di forma enolica
-----------------	---------------	-----------------------------------

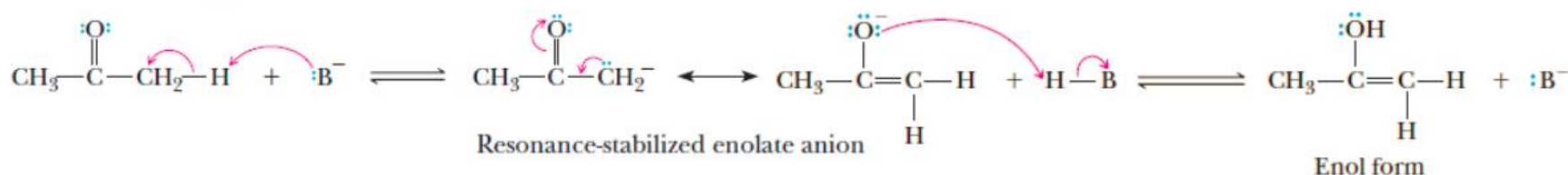


Tautomeria cheto-enolica

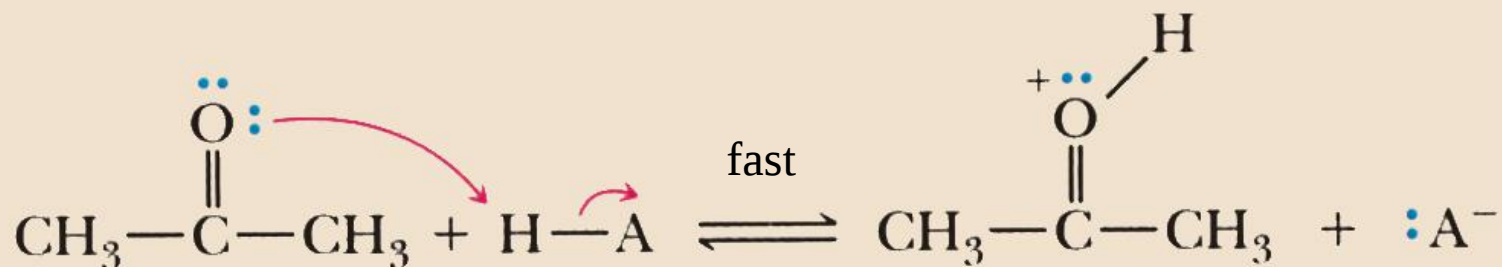
Equilibratura acido-catalizzata tra le forme tautomere chetonica ed enolica



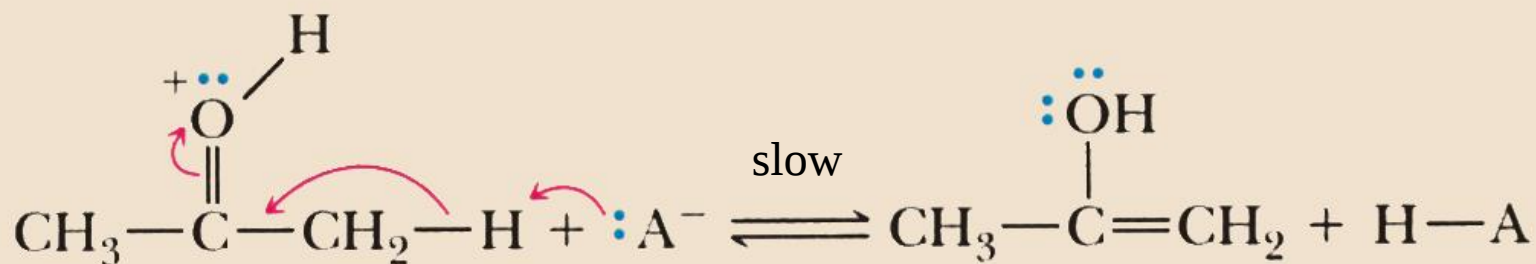
Equilibratura base-catalizzata tra le forme tautomere chetonica ed enolica



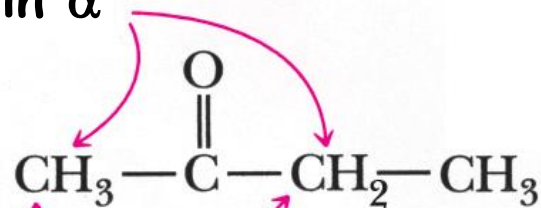
Stadio 1



Stadio 2



Idrogeni in α



Carboni in α