

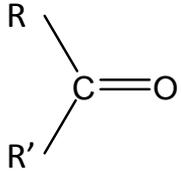
Aldeidi e Chetoni

Francesca Anna Scaramuzzo, PhD

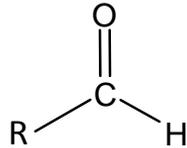
Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria - Centro di Nanotecnologie Applicate all'Ingegneria

francesca.scaramuzzo@uniroma1.it

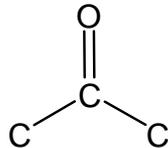
Definizione e struttura



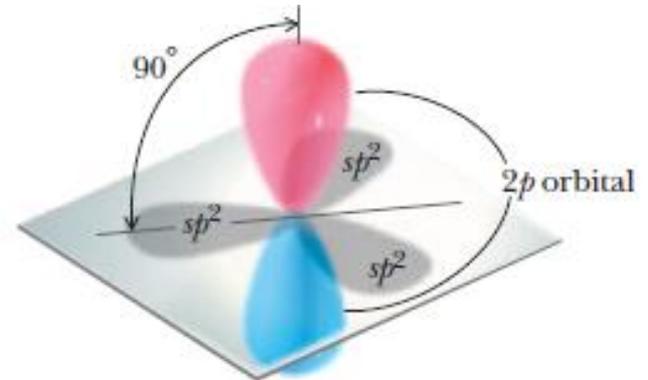
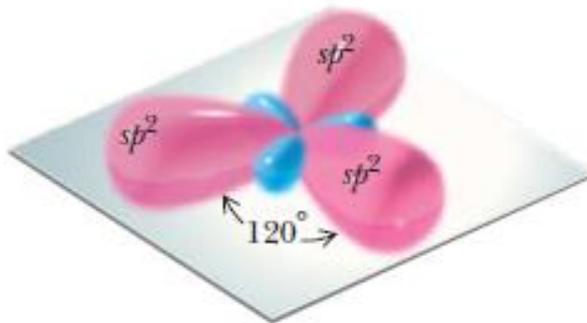
Gruppo carbonile: gruppo funzionale composto da un atomo di C sp^2 legato a un atomo di O sp^2 tramite un legame σ e un legame π



Aldeide: composto contenente un gruppo carbonilico legato a un idrogeno (CHO)



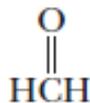
Chetone: composto contenente un gruppo carbonilico legato a due carboni



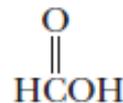
Nomenclatura comune

Aldeidi

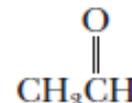
- Si deriva dal nome dell'acido carbossilico corrispondente, cambiando il suffisso *-ico* o *-oico* in **-aldeide**



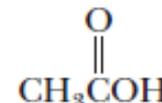
Formaldehyde



Formic acid



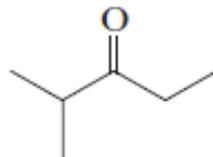
Acetaldehyde



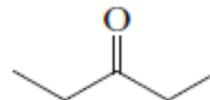
Acetic acid

Chetoni

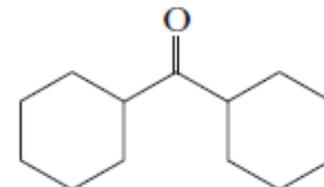
- Si deriva nominando i due gruppi alchilici (o arilici) legati al gruppo carbonilico + **chitone**



Ethyl isopropyl ketone



Diethyl ketone

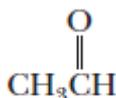


Dicyclohexyl ketone

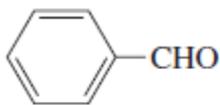
Composti per cui la IUPAC conserva la nomenclatura comune



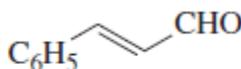
Formaldehyde



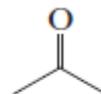
Acetaldehyde



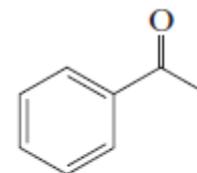
Benzaldehyde



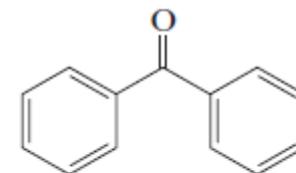
trans-3-Phenyl-2-propenal
(Cinnamaldehyde)



Propanone
(Acetone)



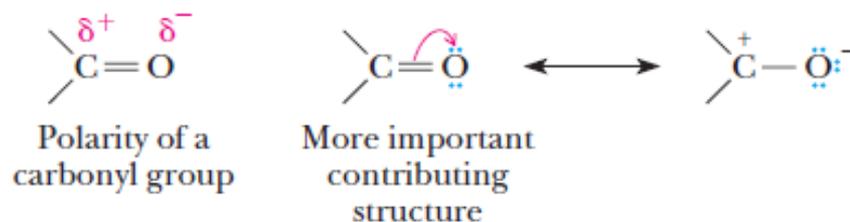
Acetophenone



Benzophenone

Proprietà fisiche di aldeidi e chetoni

- Sono composti polari: C ha parziale carica positiva, O ha parziale carica negativa
- Le loro molecole interagiscono con legami dipolo-dipolo
- Hanno p.e. più alti di idrocarburi e eteri, ma più bassi di alcoli e acidi carbossilici di peso molecolare paragonabile
- P.e. aumenta all'aumentare della lunghezza della catena



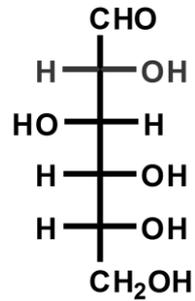
Name	Structural Formula	Molecular Weight (g/mol)	Boiling Point (°C)
Diethyl ether	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	74	34
Pentane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	72	36
Butanal	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	72	76
2-Butanone	CH ₃ CH ₂ COCH ₃	72	80
1-Butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	74	117
Propanoic acid	CH ₃ CH ₂ COOH	74	141

- Sono accettori di legame idrogeno
- La solubilità in acqua diminuisce all'aumentare della lunghezza della catena

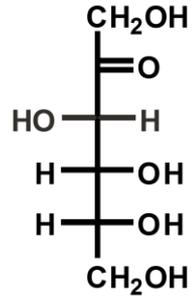
IUPAC Name	Common Name	Structural Formula	Boiling Point (°C)	Solubility (g/100 g water)
Methanal	Formaldehyde	HCHO	-21	Infinite
Ethanal	Acetaldehyde	CH ₃ CHO	20	Infinite
Propanal	Propionaldehyde	CH ₃ CH ₂ CHO	49	16
Butanal	Butyraldehyde	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	76	7
Hexanal	Caproaldehyde	CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	129	Slight
Propanone	Acetone	CH ₃ COCH ₃	56	Infinite
2-Butanone	Ethyl methyl ketone	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	80	26
3-Pentanone	Diethyl ketone	CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	101	5

Aldeidi e chetoni in natura e in chimica farmaceutica

Carboidrati

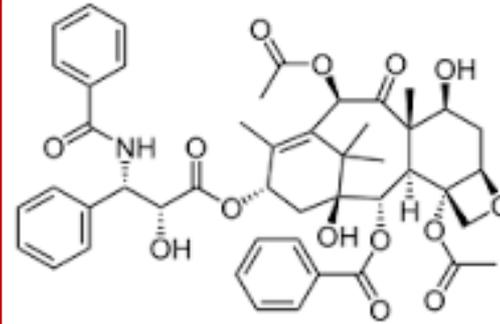


D-glucosio



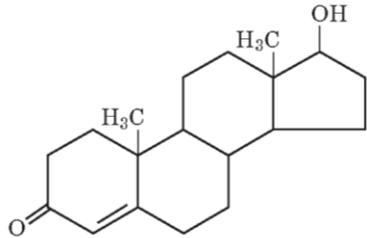
D-fruttosio

Farmaci



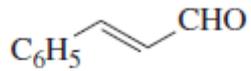
Tassolo

Ormoni



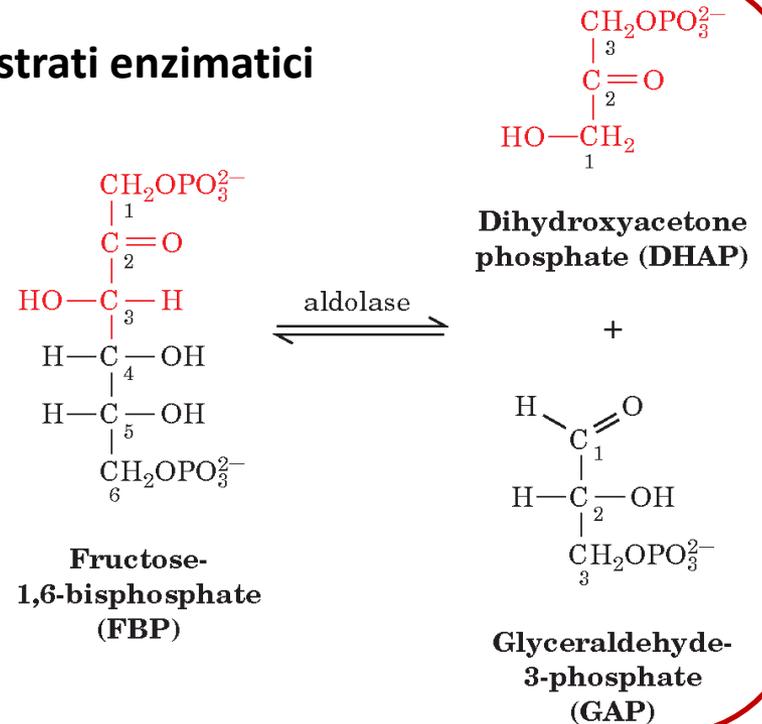
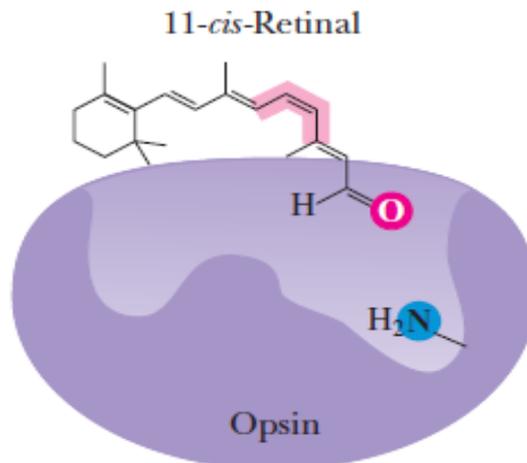
Testosterone

Metaboliti vegetali



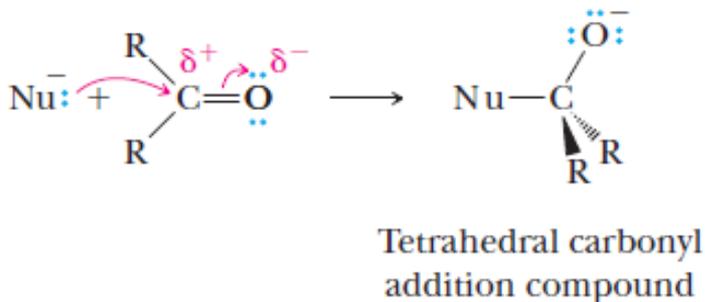
trans-3-Phenyl-2-propenal
(Cinnamaldehyde)

Metaboliti e substrati enzimatici

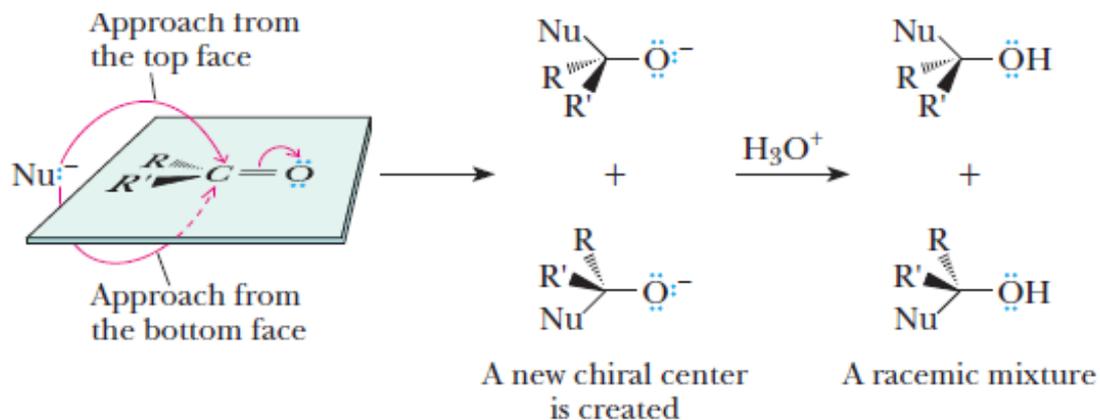


Le reazioni di aldeidi e chetoni

Reazione di addizione di nucleofili al carbonio: reazione che porta alla formazione di un nuovo legame C-C

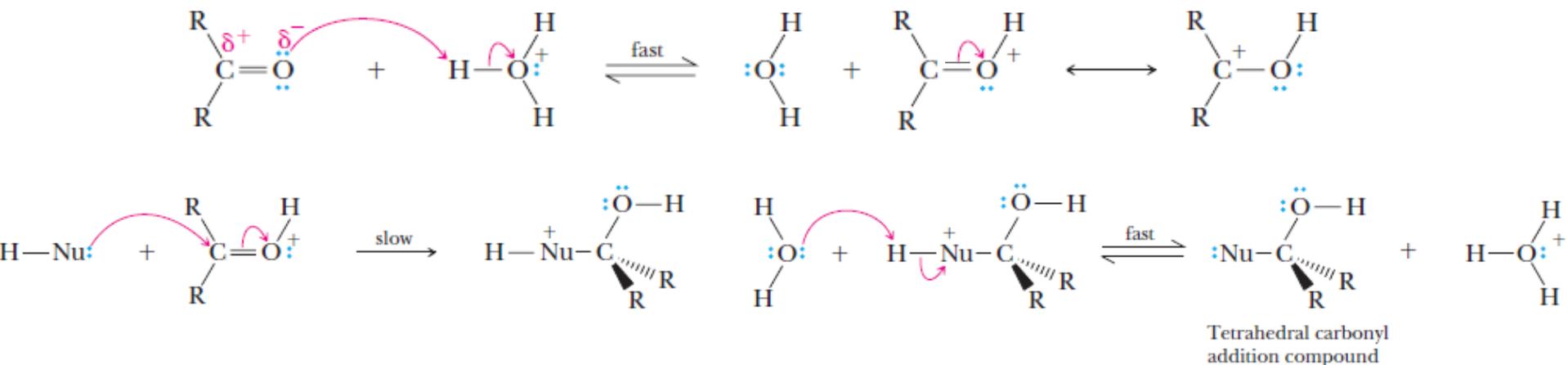


Stereochimica

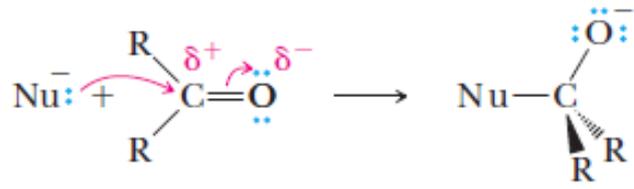


Reazione con protoni o acido di Lewis:

si forma un catione stabilizzato per risonanza che reagisce con un nucleofilo



Addizione di nucleofili



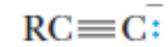
Tetrahedral carbonyl addition compound



A Grignard reagent



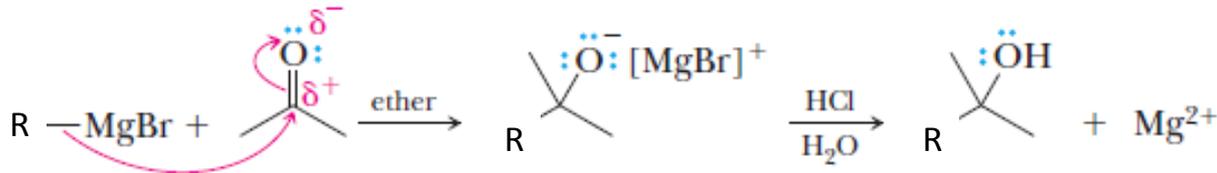
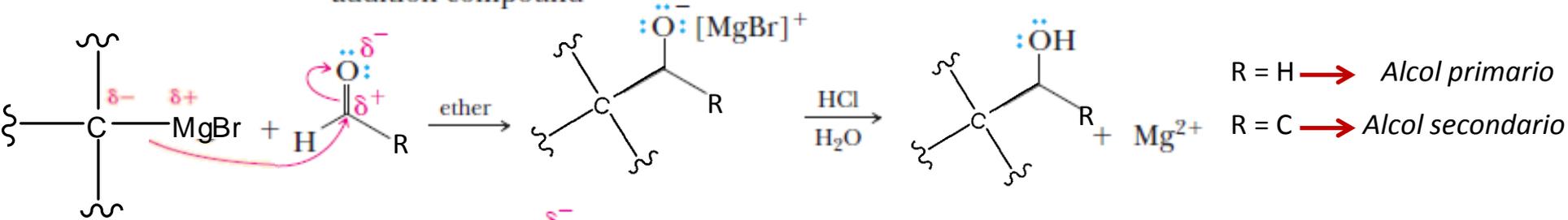
An organolithium reagent



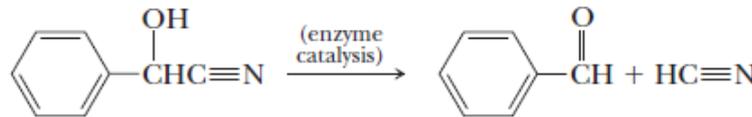
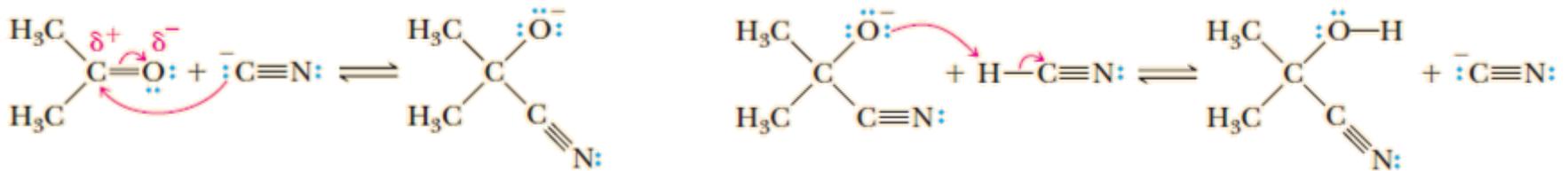
An anion of a terminal alkyne



Cyanide ion



Cianidrina: molecola contenente un $-\text{OH}$ e un $-\text{CN}$ sullo stesso C

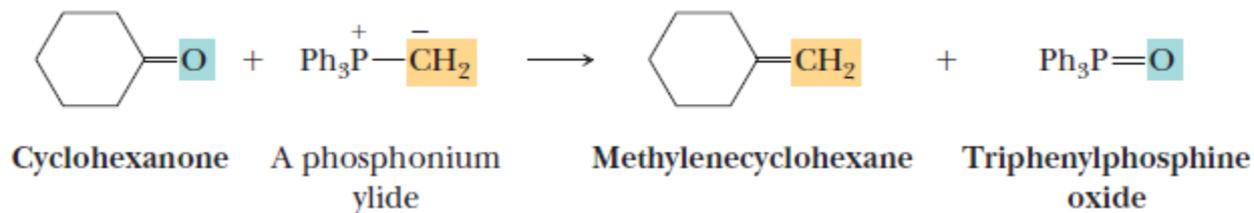


Benzaldehyde cyanohydrin
(Mandelonitrile)

Benzaldehyde

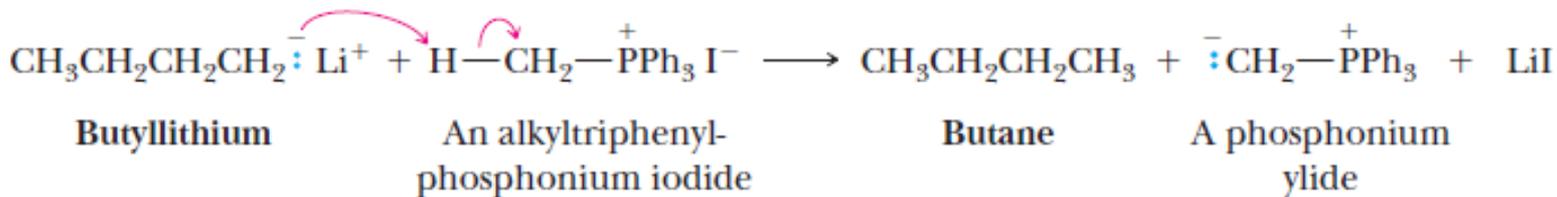
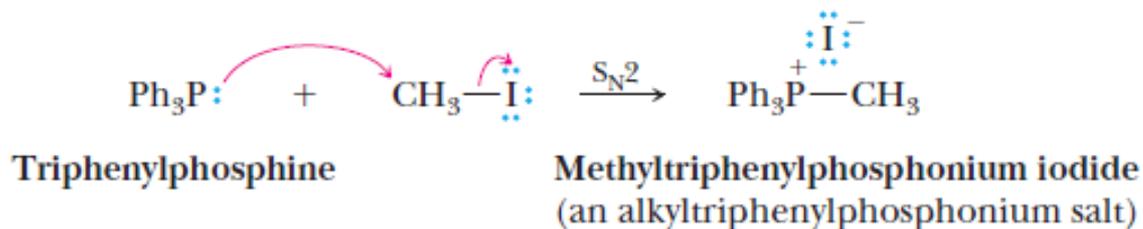
La reazione di Wittig

Reazione che permette di ottenere un alchene a partire da un'aldeide o da un chetone utilizzando un'ilide di fosfonio



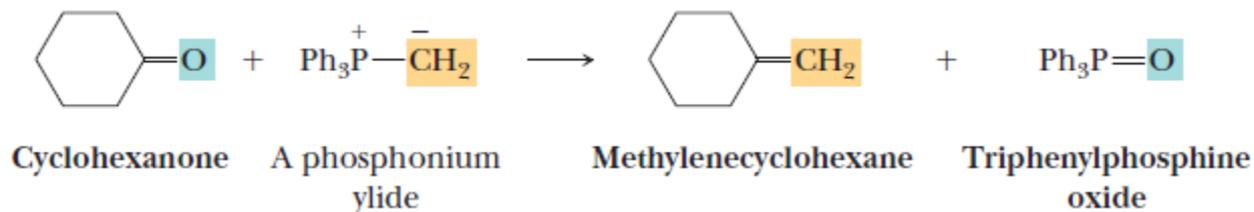
Ilide: molecola che, se rappresentata da una struttura di Lewis con tutti gli atomi con l'ottetto completo, presenta una carica positiva ed una negativa adiacenti

Sintesi di una ilide

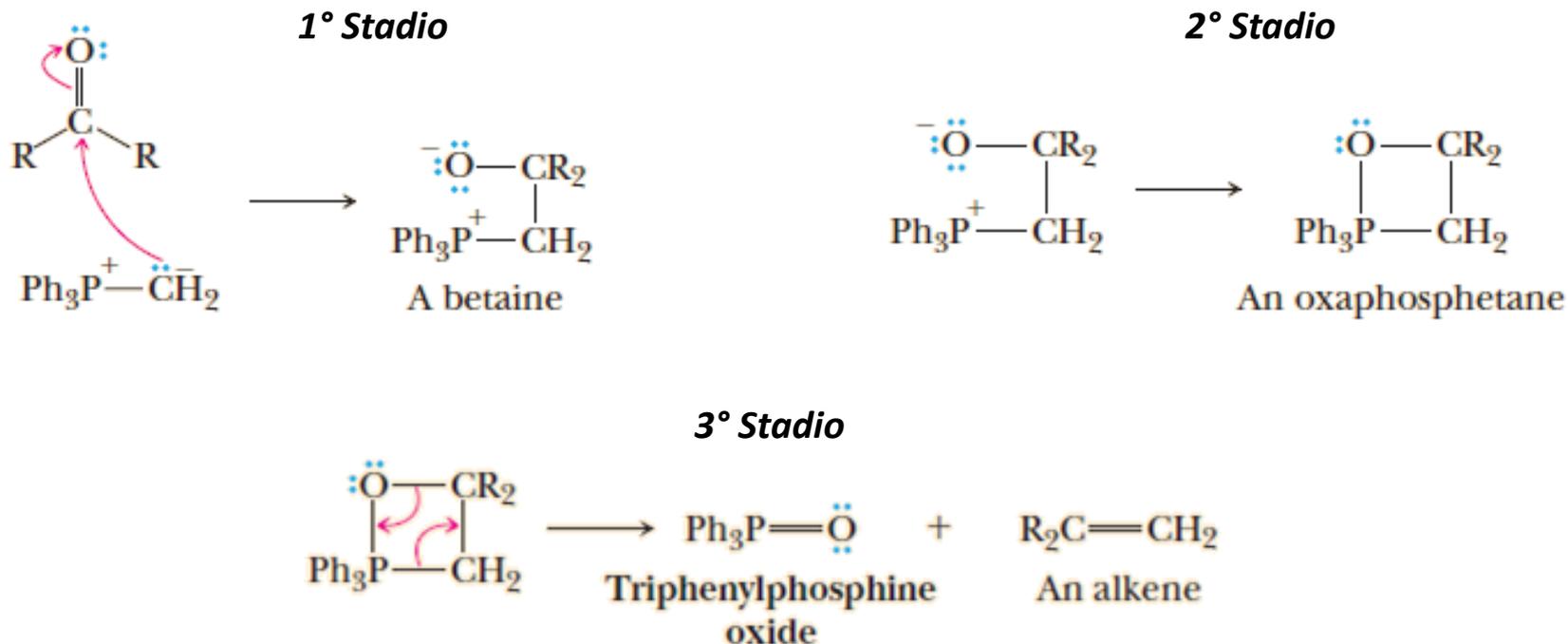


La reazione di Wittig

Reazione che permette di ottenere un alchene a partire da un'aldeide o da un chetone utilizzando un'ilide di fosfonio

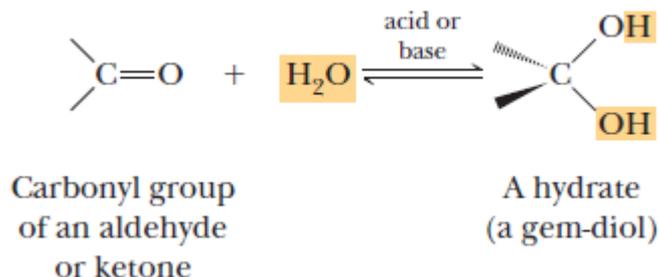


Meccanismo di reazione



Addizione di nucleofili ossigenati

Addizione di acqua

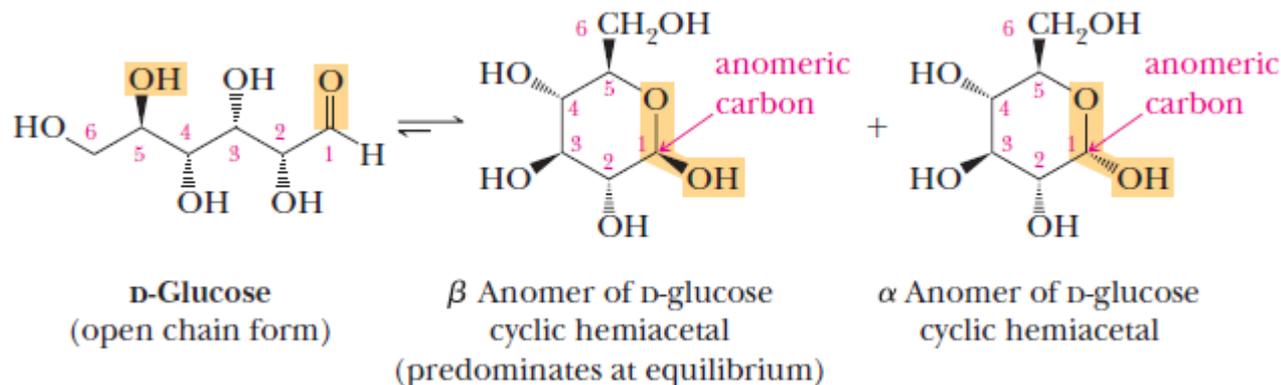


- Dioli geminali instabili
- Idratazione reversibile
- Equilibrio spostato a dx o a sn a seconda del substrato

Addizione di alcol



Emiacetale: molecola contenente un -OH e un -OR (o -OAr) sullo stesso C

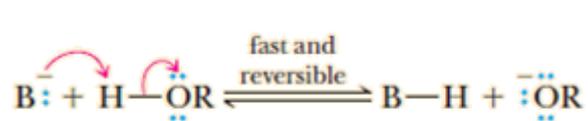


La formazione di emiacetali è sfavorita a meno che non si formi un composto ciclico a 5 o 6 termini

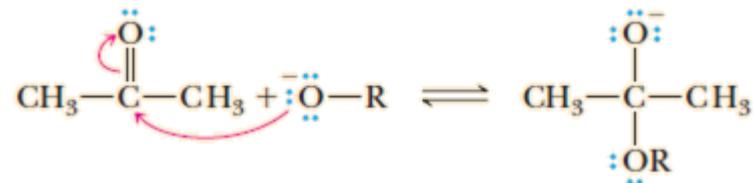
Addizione di nucleofili ossigenati

Meccanismo di formazione di emiacetali catalizzata da base

1° Stadio

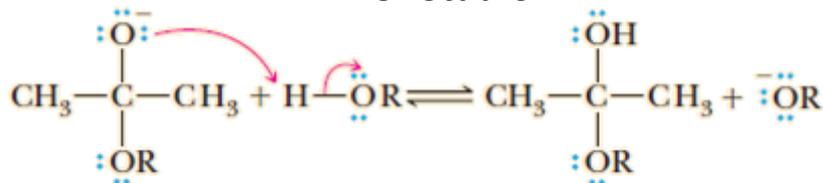


2° Stadio



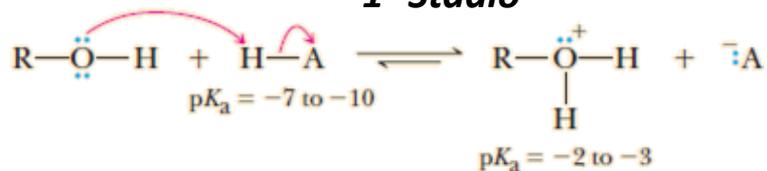
A tetrahedral carbonyl addition compound

3° Stadio

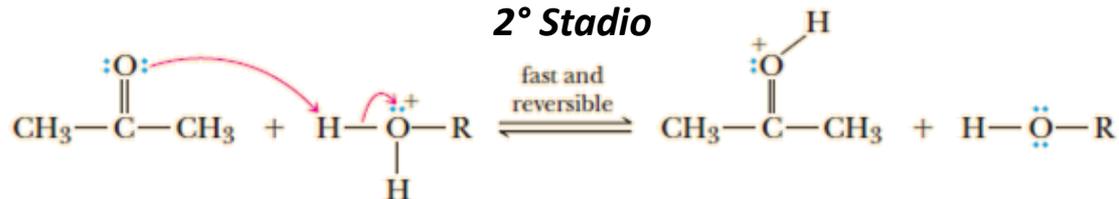


Meccanismo di formazione di emiacetali catalizzata da acido

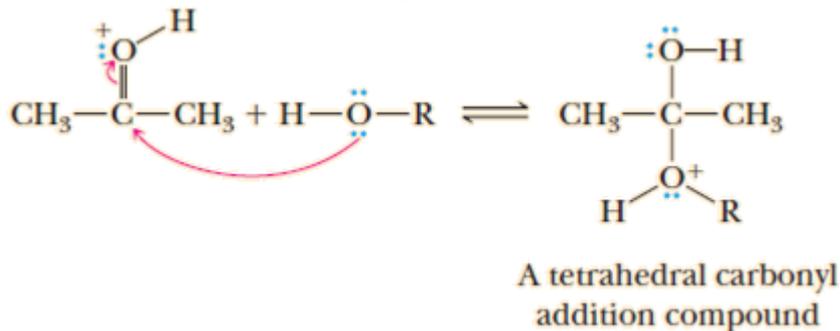
1° Stadio



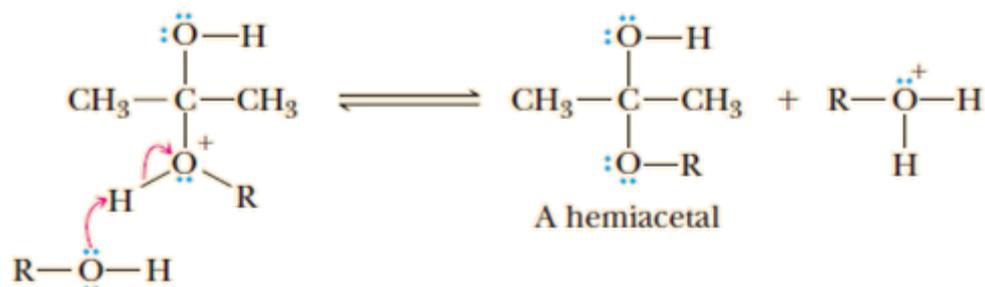
2° Stadio



3° Stadio



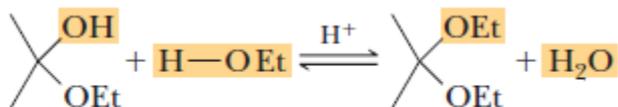
4° Stadio



Addizione di nucleofili ossigenati

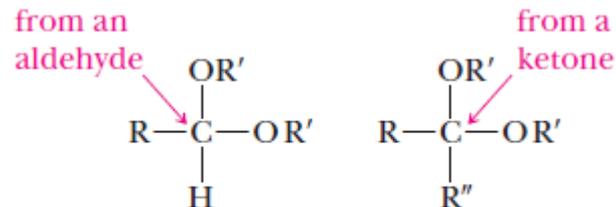
Formazione di acetali

Acetale: molecola contenente due -OR (o -OAr) sullo stesso C



A hemiacetal

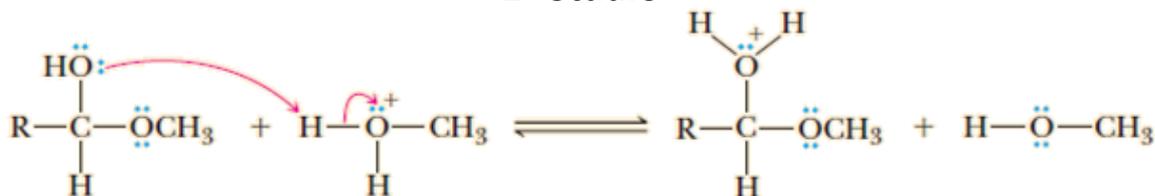
A diethyl acetal



Acetals

Meccanismo di formazione di emiacetali catalizzata da acido

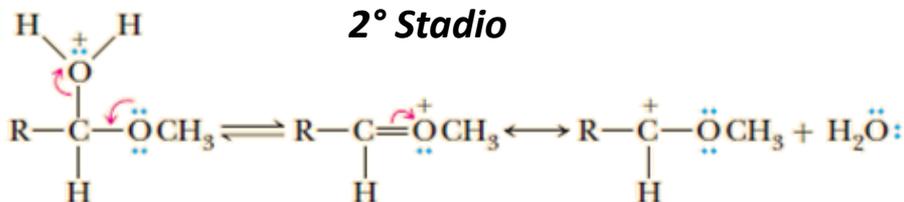
1° Stadio



A hemiacetal

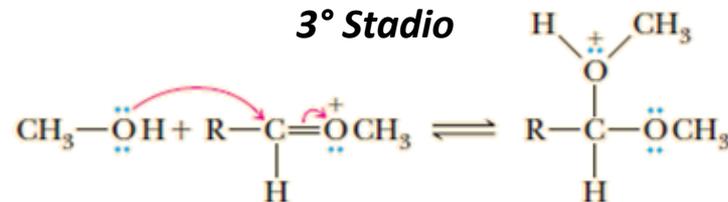
An oxonium ion

2° Stadio



A resonance-stabilized cation

3° Stadio



A protonated acetal

4° Stadio

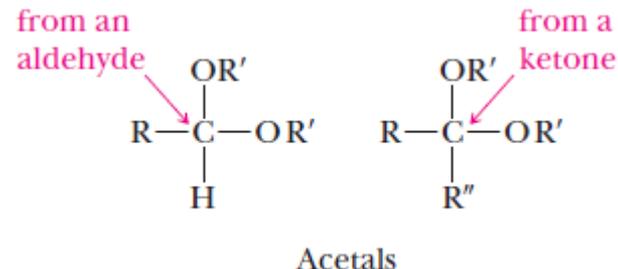
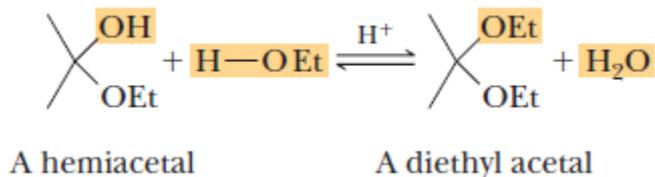


An acetal

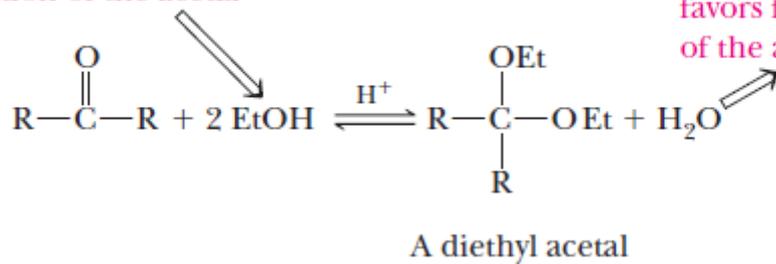
Addizione di nucleofili ossigenati

Formazione di acetali

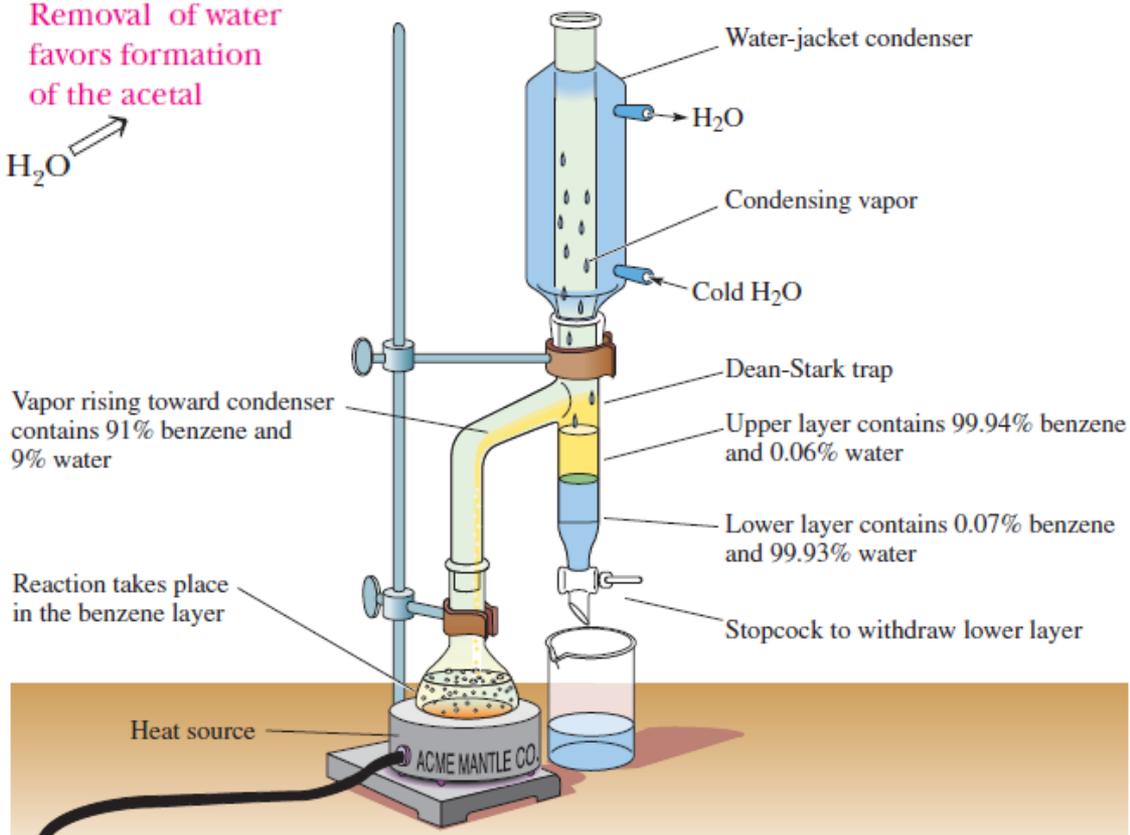
Acetale: molecola contenente due $-OR$ (o $-OAr$) sullo stesso C



An excess of alcohol pushes the equilibrium toward formation of the acetal



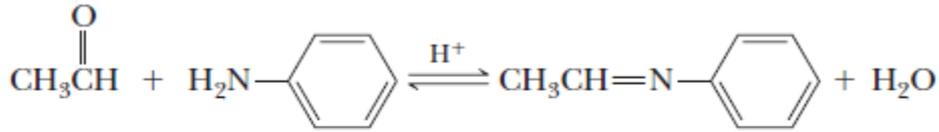
Removal of water favors formation of the acetal



Addizione di nucleofili azotati

Addizione di ammoniaca e ammine primarie

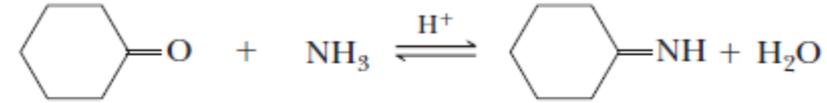
Immina (base di Schiff): composto contenente un doppio legame C=N



Acetaldeide

Anilina

An imine
(a Schiff base)



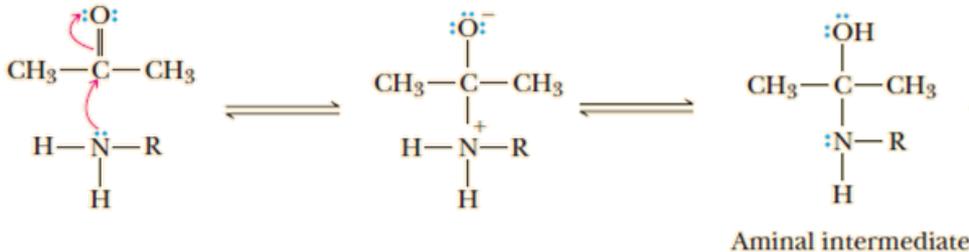
Ciclohexanone

Ammonia

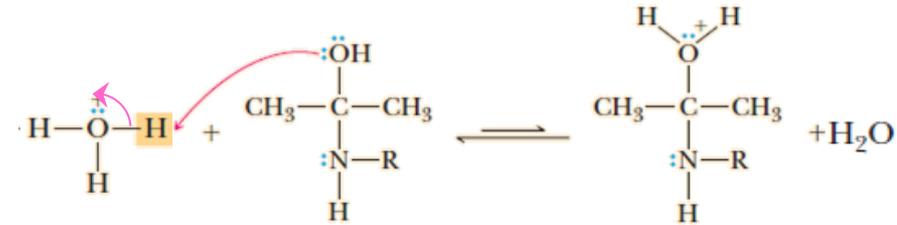
An imine

Meccanismo di reazione

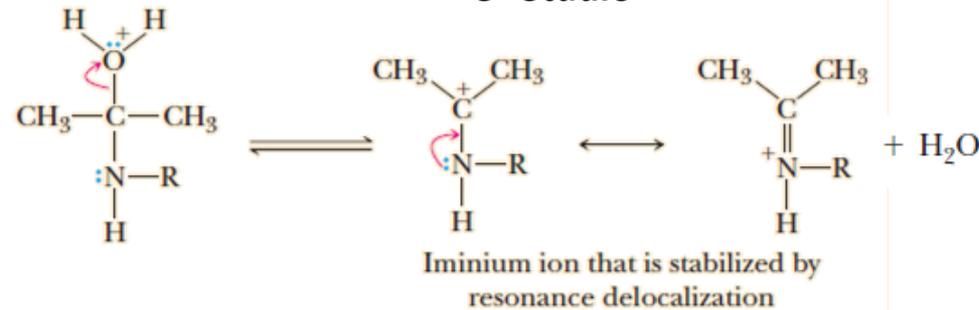
1° Stadio



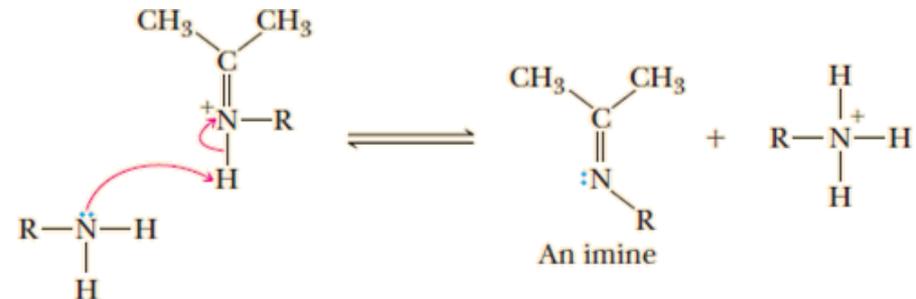
2° Stadio



3° Stadio



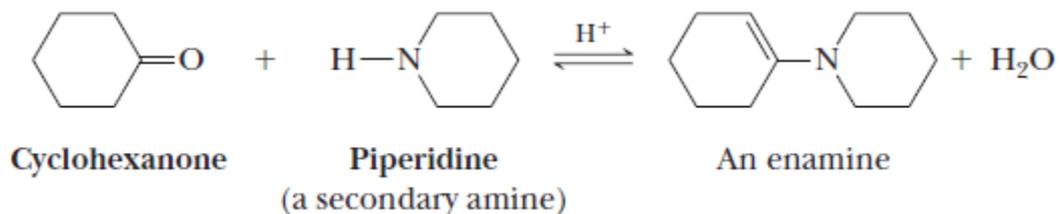
4° Stadio



Addizione di nucleofili azotati

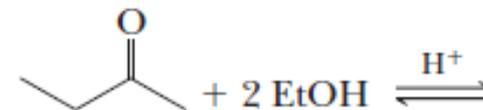
Addizione di ammine secondarie

Enammina: composto insaturo ottenuto dalla reazione di un composto carbonilico con un'ammina secondaria seguita dalla perdita di acqua ($\text{CH}_2=\text{CR}-\text{NR}_2$)

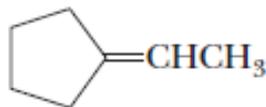


Esercizio: Scrivere le formule di struttura di tutti i composti carbonilici aventi formula bruta $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, assegnare a ciascuno il corretto nome IUPAC. Individuare eventuali stereocentri e scrivere i possibili enantiomeri, assegnando a ciascuno la corretta configurazione assoluta

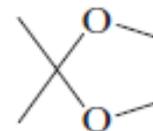
Esercizio: Disegnare le formule di struttura dei prodotti della seguente reazione, immaginando che le molecole di alcol si addizionino al chetone una per volta.



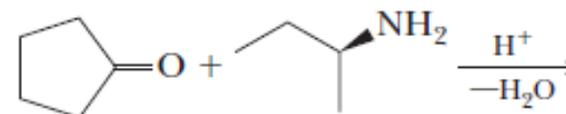
Esercizio: Mostrare come è possibile ottenere il seguente composto tramite reazione di Wittig:



Esercizio: Disegnare le formule di struttura dei prodotti che si ottengono per idrolisi acida del seguente acetale:



Esercizio: Scrivere le formule di struttura del prodotto della seguente reazione

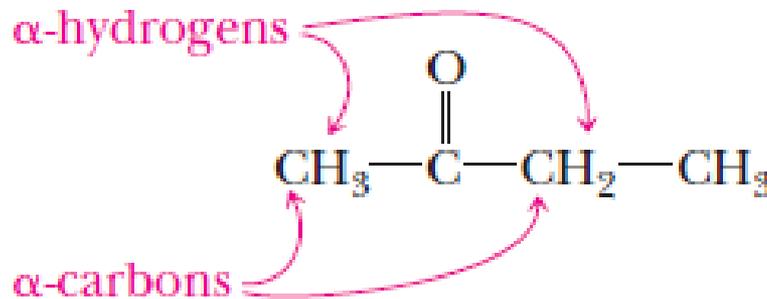
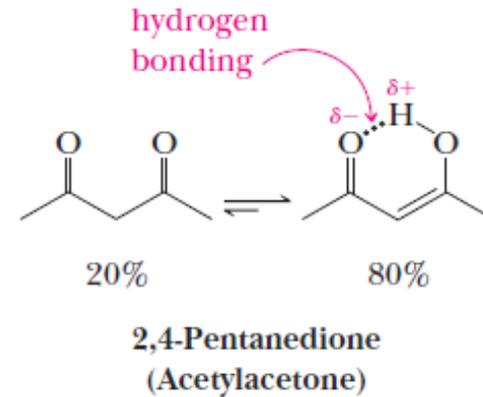
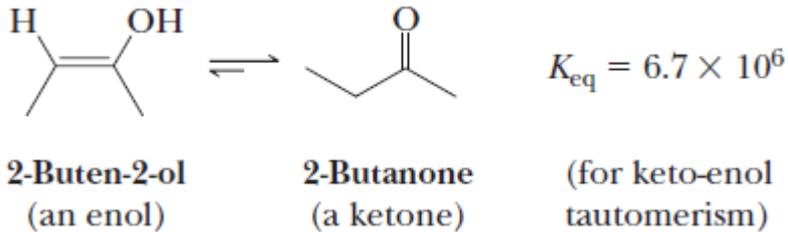


Tautomeria cheto-enolica

Enolo: composto che contiene un gruppo –OH legato a un C impegnato in un doppio legame

Tautomeri: isomeri posizionali in equilibrio tra loro che differiscono per la posizione di un idrogeno e di un doppio legame rispetto ad un eteroatomo (O, N, S)

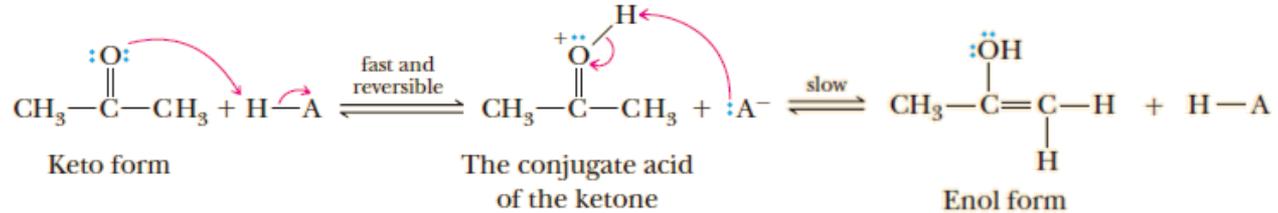
Tautomeria cheto-enolica: isomeria che coinvolge un composto carbonilico e l'enolo tautomero corrispondente



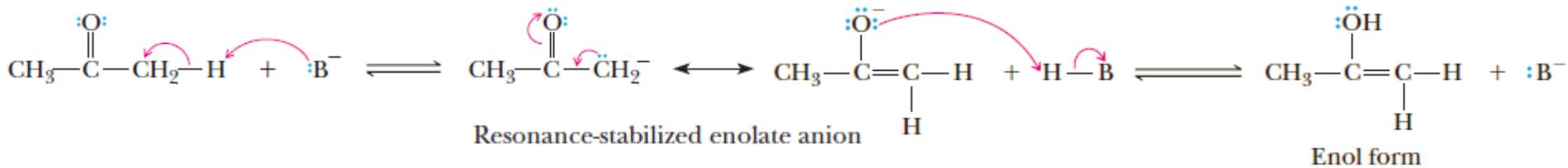
Type of Bond	pK _a
CH ₃ CH ₂ O—H	16
CH ₃ C(=O)CH ₂ —H	20
CH ₃ C≡C—H	25
CH ₂ =CH—H	44
CH ₃ CH ₂ —H	51

Tautomeria cheto-enolica

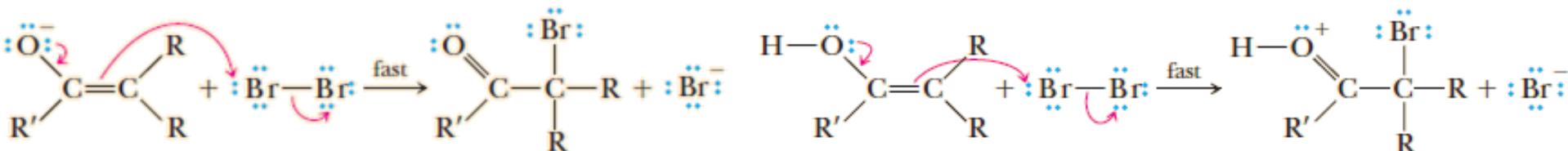
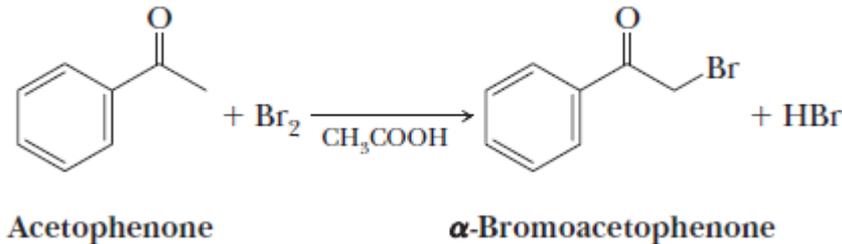
Equilibratura acido-catalizzata tra le forme tautomere chetonica ed enolica



Equilibratura base-catalizzata tra le forme tautomere chetonica ed enolica

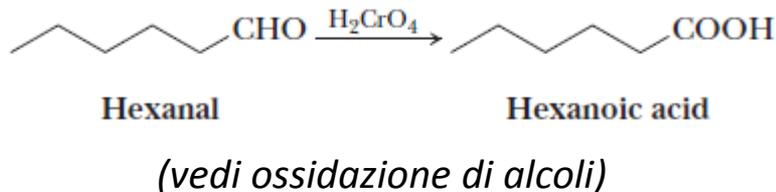


Reazione di α -alogenazione

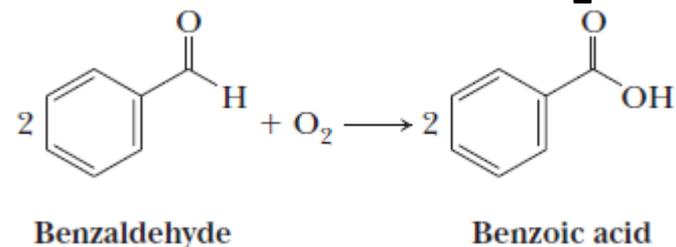


Ossidazione di aldeidi ad acidi carbossilici

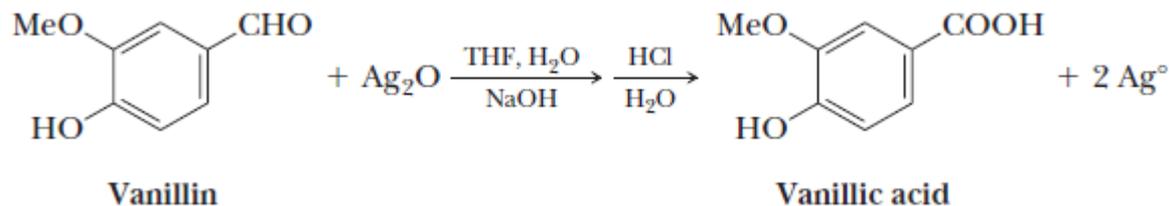
Ossidazione con reattivo di Jones



Ossidazione con O₂



Ossidazione con Ag(I)

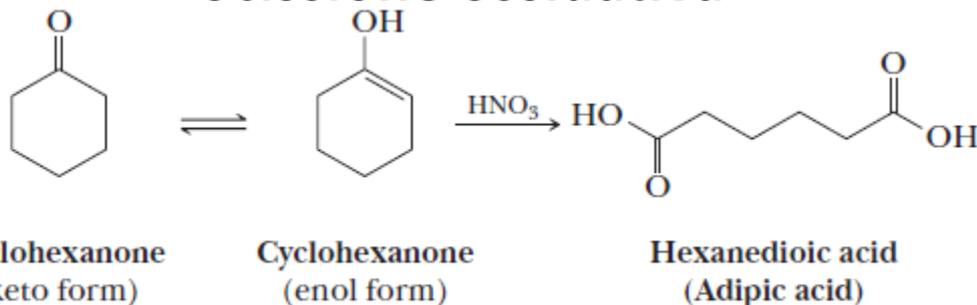


Saggio di Tollens



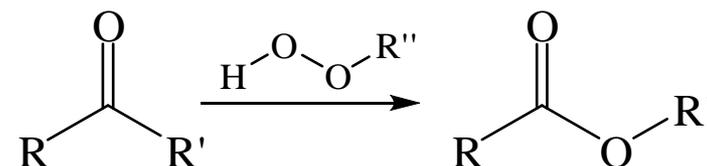
Ossidazione di chetoni

Scissione ossidativa



Ossidazione a acidi bicarbossilici

Ossidazione di Baeyer-Villiger

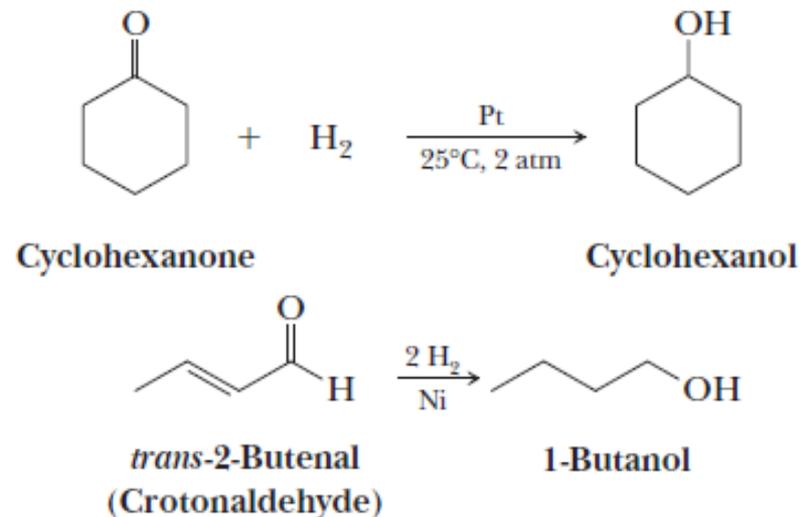


Ossidazione a esteri

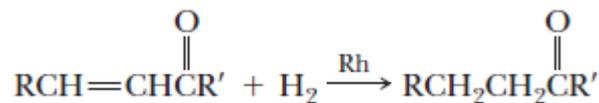
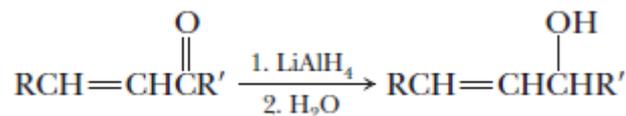
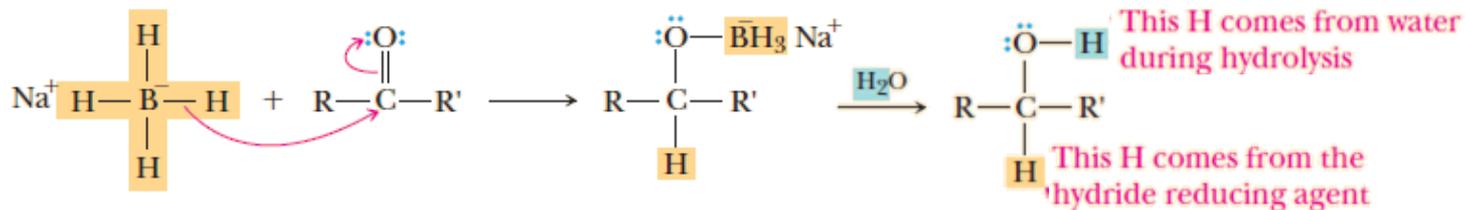
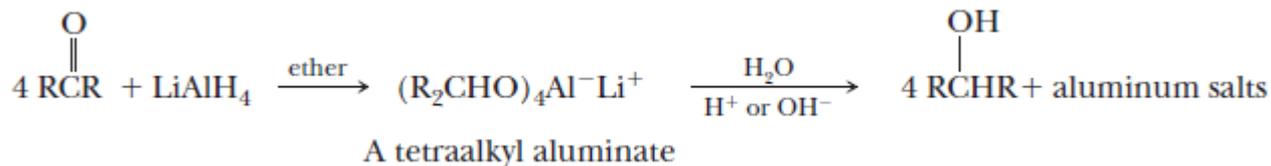
Riduzione

Aldehydes	Can Be Reduced to	Ketones	Can Be Reduced to
$\text{RCH}=\text{O}$	RCH_2OH RCH_3	$\text{RCR}'=\text{O}$	$\text{RCHR}'\text{OH}$ $\text{RCH}_2\text{R}'$

Riduzione catalitica



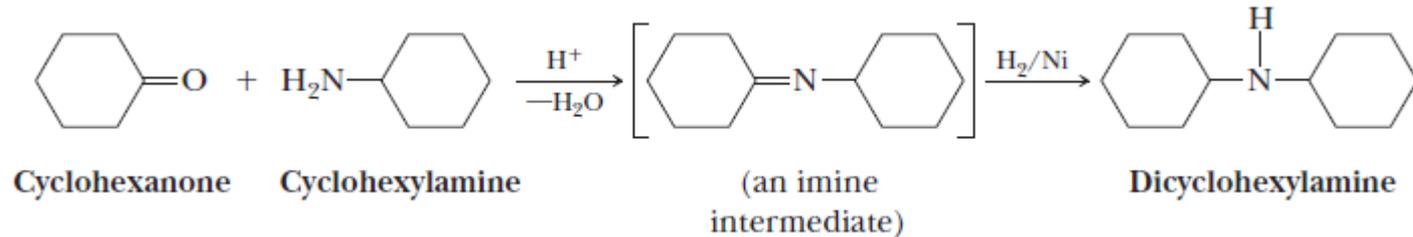
Riduzione con idruri metallici



Riduzione

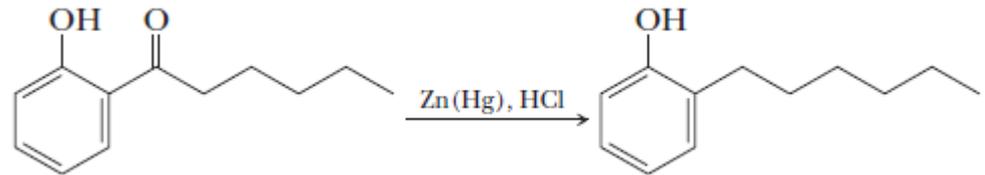
Amminazione riduttiva

Metodo per ottenere ammine sostituite facendo reagire un composto carbonilico con un'ammina in presenza di un agente riducente



Riduzione di Clemmensen

Riduzione di un gruppo carbonilico a gruppo metilenico con un amalgama di Zn in HCl concentrato



Riduzione di Wolff-Kishner

Riduzione di un gruppo carbonilico a gruppo metilenico usando un'idrazina e una base

