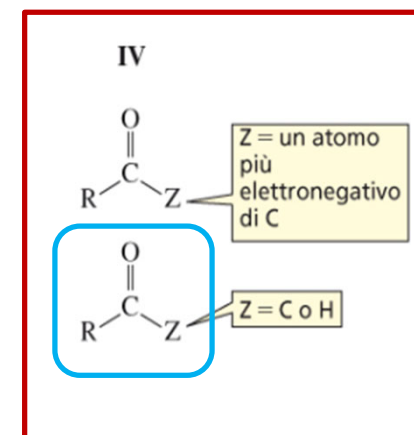


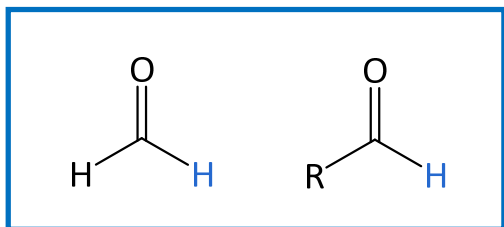
# ALDEIDI e CHETONI

Argomenti trattati:

Nomenclatura e proprietà di aldeidi e chetoni. Riduzione ad alcoli: meccanismo con  $\text{NaBH}_4$ . Sintesi e idrolisi di cianidrine. Reazioni acido catalizzate dei composti carbonilici con acqua e alcoli (formazione di emiacetali e acetali).

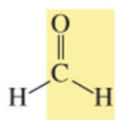
Bruice: capitolo 12 (paragrafi 1-3; 6; 7; 9)



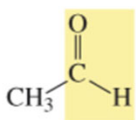


aldeidi

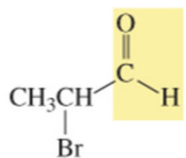
Il suffisso -o dell'idrocarburo genitore sostituito con la desinenza **-ale**



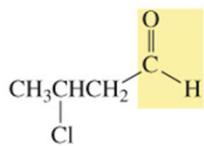
metanale  
formaldeide



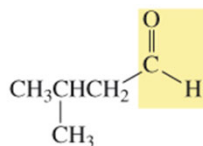
etanale  
acetaldeide



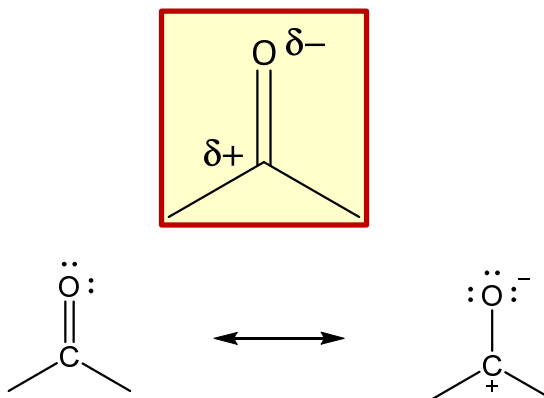
2-bromopropanale  
 $\alpha$ -bromopropionaldeide



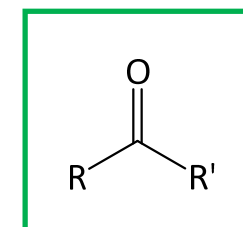
3-clorobutanale  
 $\beta$ -clorobutirraldeide



3-metilbutanale  
isovaleraldeide



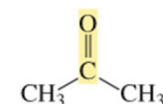
REAZIONI DI ADDIZIONE NUCLEOFILA



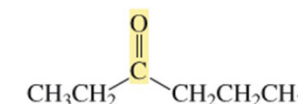
chetoni

Il suffisso -o dell'idrocarburo genitore sostituito con la desinenza **-one**

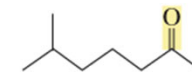
N  
O  
M  
E  
N  
C  
L  
A  
T  
U  
R  
A



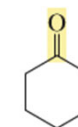
propanone  
acetone  
dimetil chetone



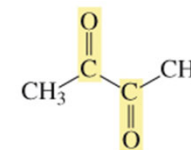
3-esanone  
etil propil chetone



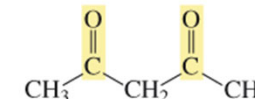
6-metil-2-eptanone  
isoesil metil chetone



cicloesانونe



butandione



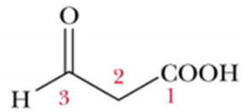
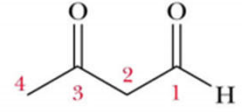
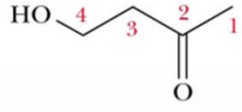
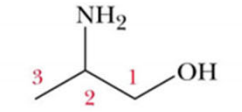

2,4-pentandione  
acetilacetone

La catena si numera in modo da assegnare al carbonio carbonilico il numero più basso

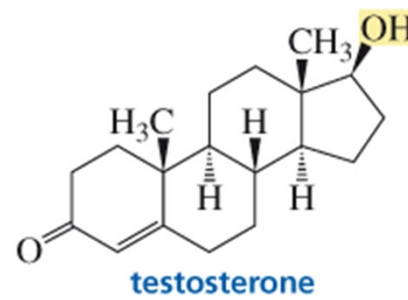
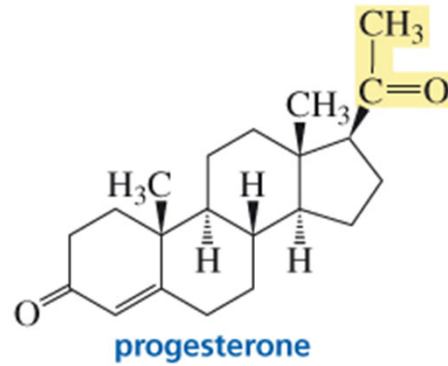
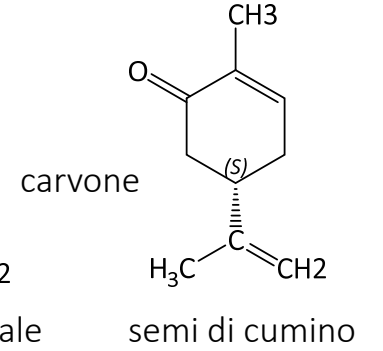
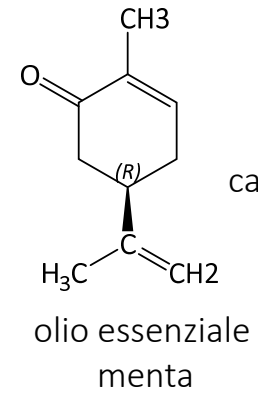
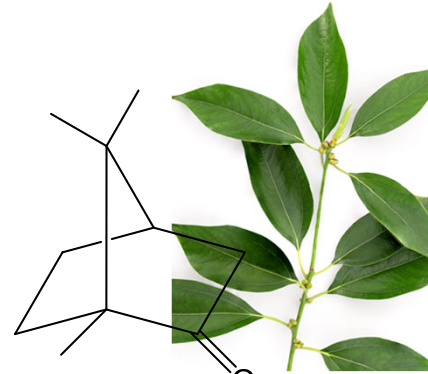
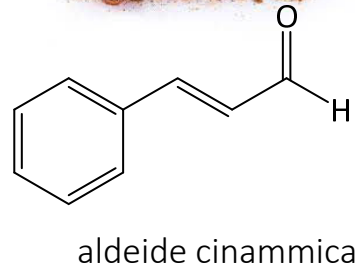
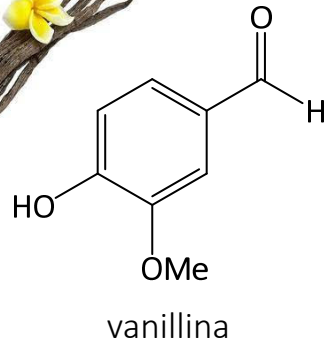
Se una molecola presenta più di un gruppo funzionale, il sistema di nomenclatura IUPAC prevede un **ordine di priorità** dei gruppi funzionali

Il **suffisso** identifica il gruppo a **priorità maggiore**

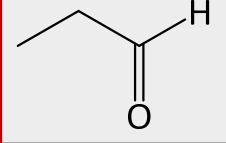
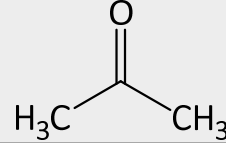
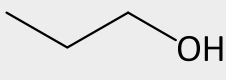
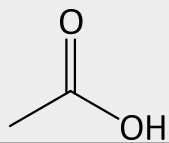
Il **prefisso** identifica il gruppo a **priorità minore**

Ordine crescente di priorità di sei gruppi funzionali				
Gruppo funzionale	Suffisso	Prefisso	Esempio di quando il gruppo funzionale ha una priorità minore	
Carbossile	acido -oico	—		
Aldeide	-ale	osso-	Acido 3- <b>osso</b> propan <b>oico</b>	
Chetone	-one	osso-	3-Ossobutanale	
Alcol	-olo	idrossi-	4-Idrossi-2-butanone	
Ammino	-ammina	ammino-	2-Ammino-1-propanolo	
Solfidril	-tiolo	mercapto-	2-Mercaptoetanolo	

## ALDEIDI e CHETONI in NATURA



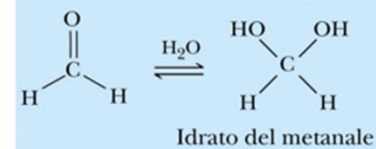
## PROPRIETÀ FISICHE

				
<b>MW</b>	58	58	60	60
<b>T<sub>eb</sub></b>	48°C	56°C	97°C	118°C
<b>forze intermolecolari</b>	DP	DP	DP-HB	DP-2HB

Aldeidi e chetoni hanno temperature di ebollizione più basse di alcoli e acidi carbossilici di pari peso molecolare

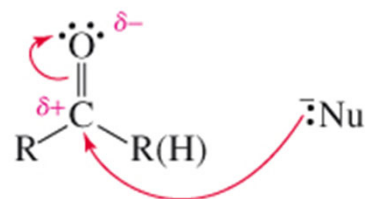
Proprietà fisiche di alcune aldeidi e alcuni chetoni				
Nome IUPAC	Nome comune	Formula di struttura	Punto di ebollizione (°C)	Solubilità (g/100 di acqua)
Metanale	Formaldeide	HCHO	-21	Infinita
Etanale	Acetaldeide	CH <sub>3</sub> CHO	20	Infinita
Propanale	Propionaldeide	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	49	16
Butanale	Butirraldeide	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	76	7
Esanale	Capraldeide	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CHO	129	Modesta
Propanone	Acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	56	Infinita
2-Butanone	Metil etil chetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	80	26
3-Pentanone	Dietil chetone	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	101	5

sebbene le "solubilità" del metanale e dell'etanale siano riportate come "infinita", si dovrebbe notare che il 99% del metanale iniziale e il 57% dell'etanale iniziale sono convertiti nei corrispondenti composti noti come idrati in seguito all'aggiunta di acqua



## REATTIVITÀ di ALDEIDI e CHETONI

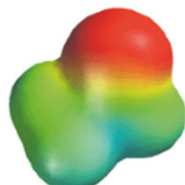
Reazioni di **ADDIZIONE NUCLEOFILA**



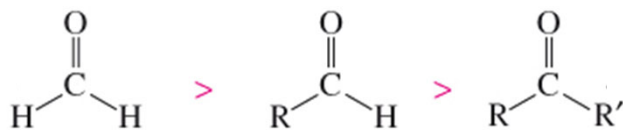
Il C carbonilico di un'aldeide è più reattivo di quello di un chetone  
(H più elettrone-attrattore di un gruppo alchilico)  
Anche i fattori sterici contribuiscono a una maggiore reattività delle aldeidi rispetto ai chetoni



formaldeide

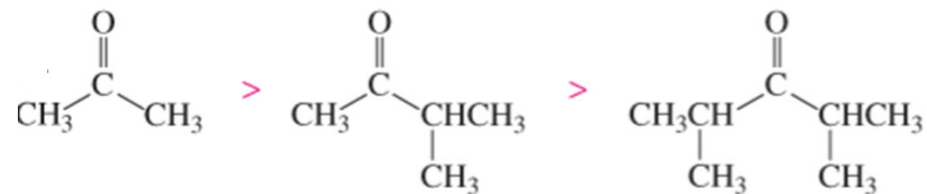


acetaldeide

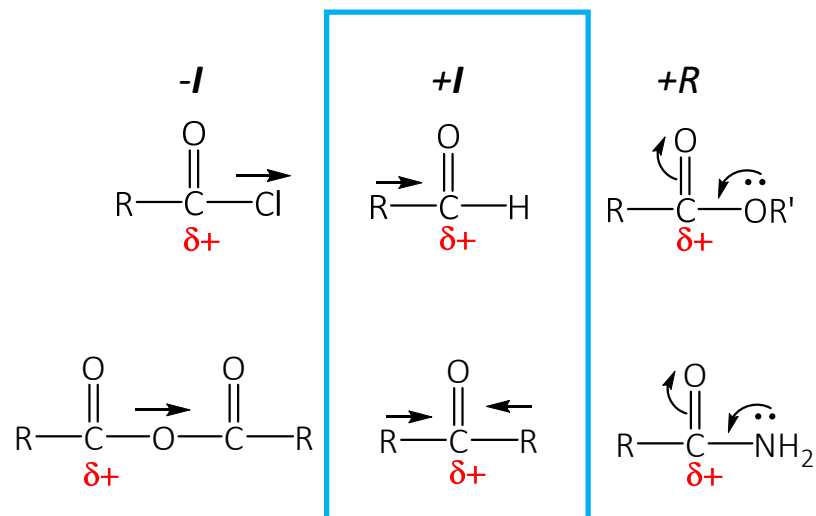


acetone

Chetoni con gruppi alchilici piccoli sono più reattivi di chetoni con gruppi ingombranti



più reattivi ← meno reattivi



### NUCLEOFILI CARICHI

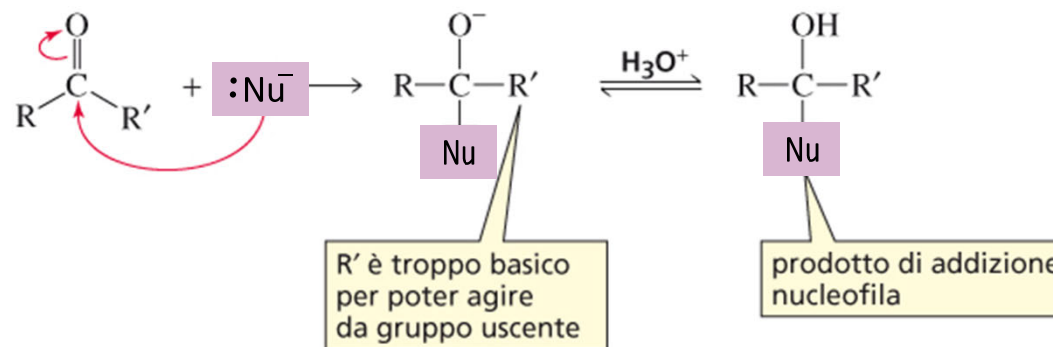
1. Addizione nucleofila di  $\text{H}^-$  (riduzione ad alcoli)
2. Addizione nucleofila di  $\text{CN}^-$  (cianidrine)

- ✓ reagiscono bene con **nucleofili forti**
- ✓ con **nucleofili deboli** è necessario un **catalizzatore (acido)**

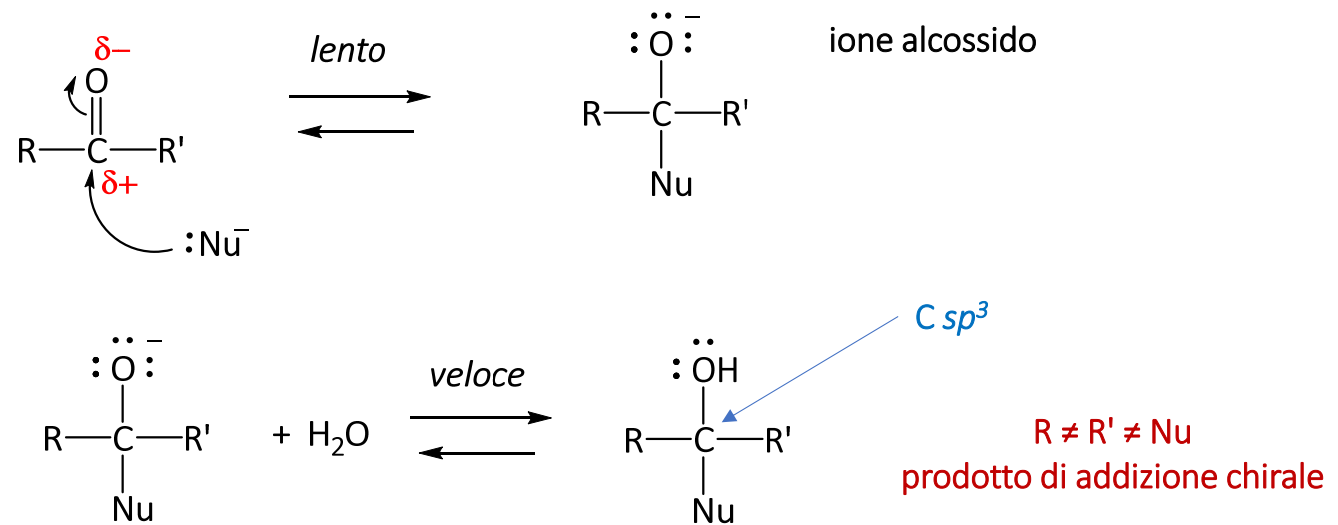
### NUCLEOFILI NEUTRI

3. Addizione nucleofila di alcoli (acetali)
4. Addizione nucleofila di acqua (gem-dioli)
5. Addizione nucleofila di ammine  $1^\circ$  (immine)

### REAZIONI DI ADDIZIONE NUCLEOFILA

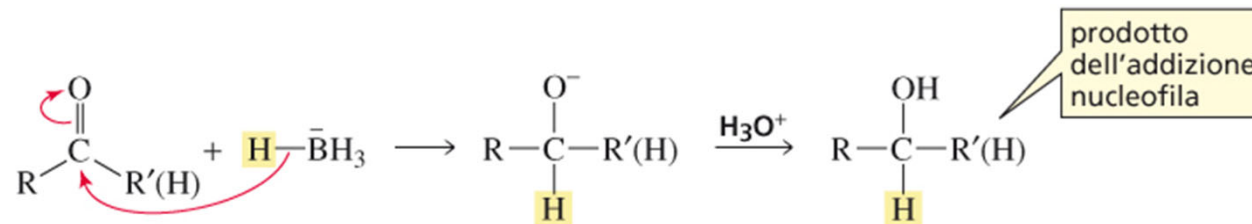


Addizione al carbonile di buoni nucleofili e basi forti  
(di solito specie cariche)

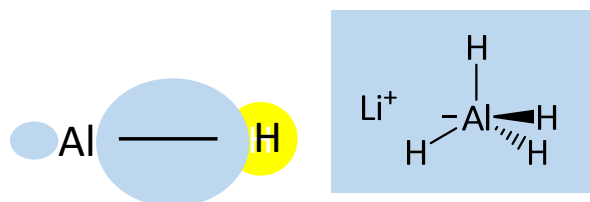




## 1. Addizione nucleofila di H<sup>-</sup> (riduzione ad alcoli)



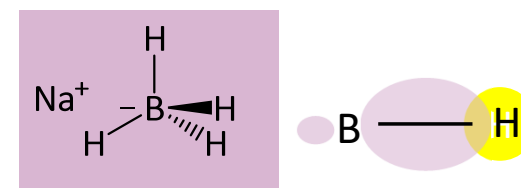
- ✓ Aldeidi ridotte ad alcoli primari
- ✓ Chetoni ridotti ad alcoli secondari



Minore sovrapposizione  
degli orbitali  
LEGAME più DEBOLE

**PIÙ REATTIVO**

**NaBH<sub>4</sub>** più adatto per la riduzione  
di aldeidi e chetoni ad alcoli



Maggiore sovrapposizione  
degli orbitali  
LEGAME più FORTE

**MENO REATTIVO**

## 2. Addizione nucleofila di CN<sup>-</sup>



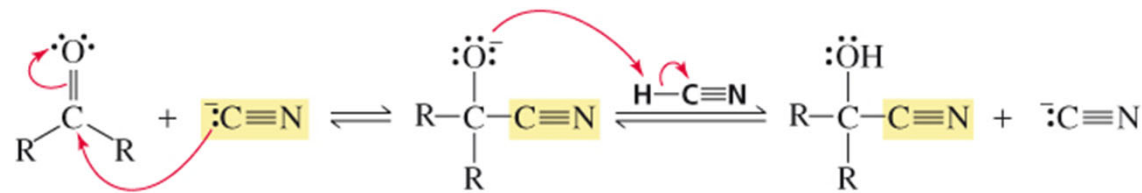
Si lega in modo irreversibile all'emoglobina

Eccesso di CN<sup>-</sup> (nucleofilo) evita che tutto lo ione cianuro sia convertito ad HCN in ambiente acido

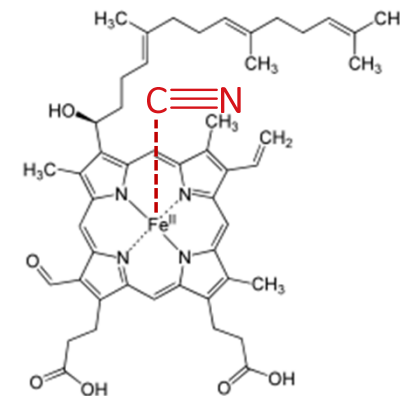
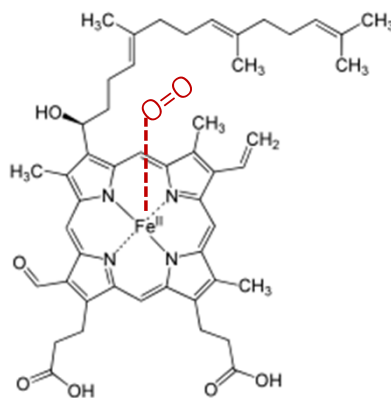
$$pK_a(\text{HCN})=9.1$$

a pH troppo acidi (pH<6-8) c'è il rischio che si liberi HCN (gas TOSSICO!!!) dalla soluzione

### Meccanismo:



*Le cianidrine sono prodotte da molte piante come difesa contro i parassiti*



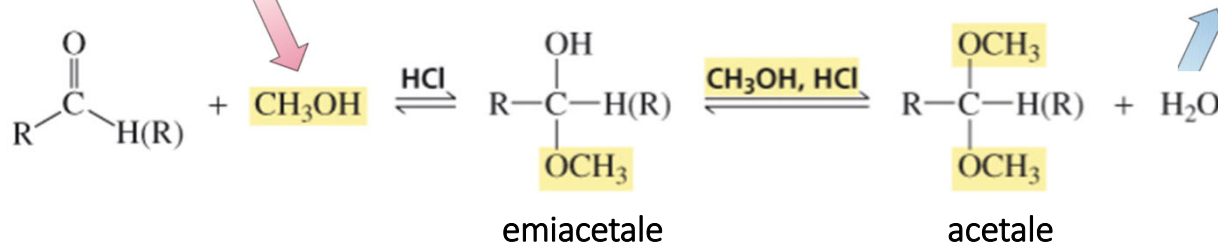
## ADDIZIONE di NUCLEOFILI DEBOLI

Sono reazioni in cui l'equilibrio generalmente favorisce i reagenti  
Richiedono un catalizzatore acido

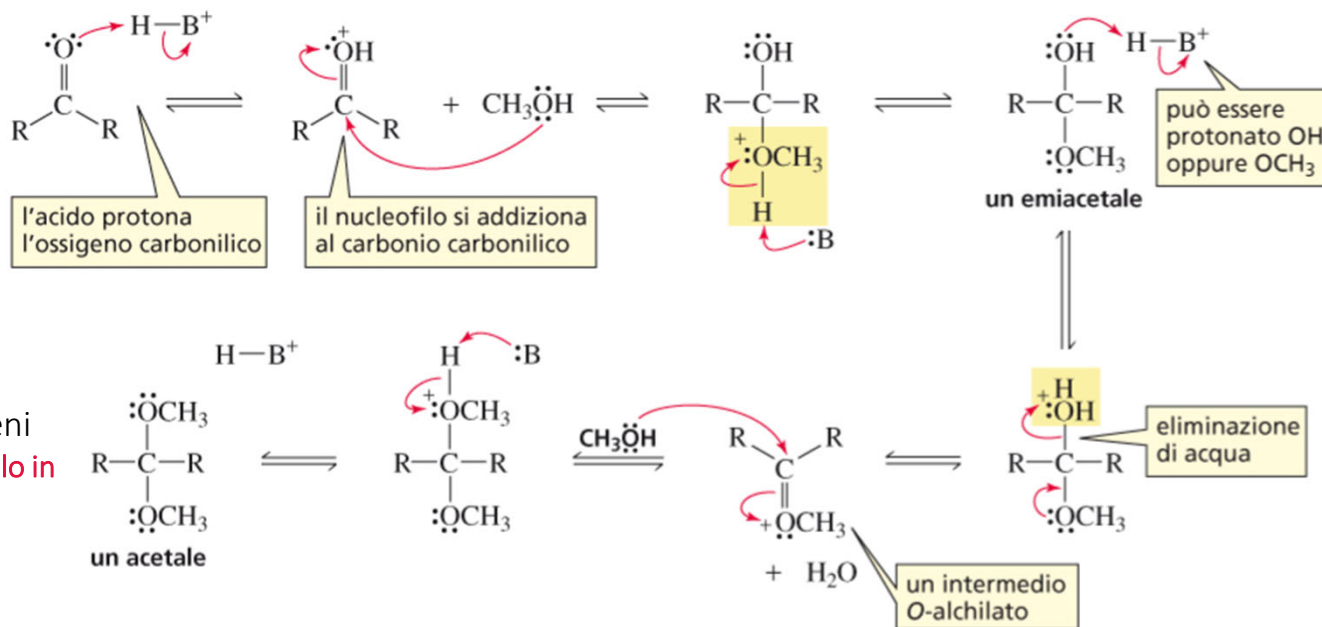
### 3. Addizione nucleofila di alcoli

l'alcol è sia il reattivo, sia il solvente, esso è presente in grande eccesso e ciò sposta la posizione dell'equilibrio verso destra

la reazione può essere spostata verso destra rimuovendo l'acqua appena formata



### Meccanismo di formazione dell'acetale (catalisi acida):

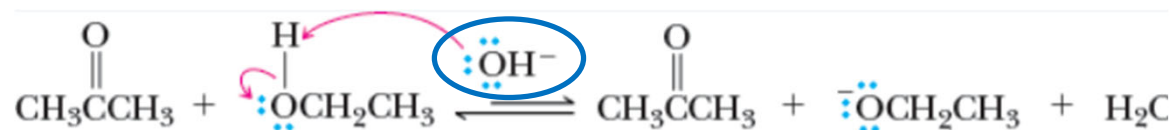


$\text{C } sp^3$  legato a due ossigeni

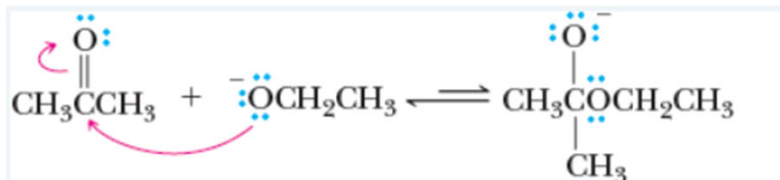
L'acetale può essere isolato solo in condizioni anidre

## Meccanismo di formazione dell'emiacetale (catalisi basica):

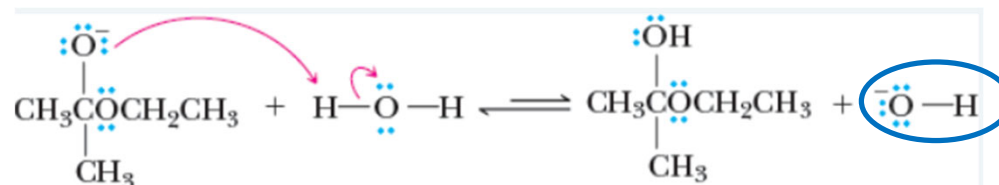
**STADIO 1:** Il trasferimento di un protone dall'alcol alla base genera uno ione alcossido



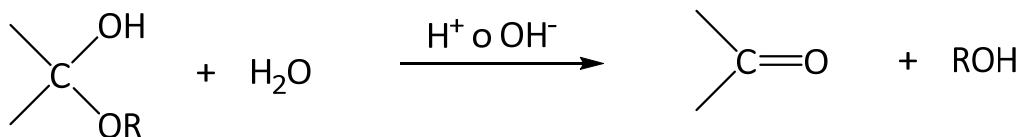
**STADIO 2:** L'addizione dello ione alcossido al carbonile genera un intermedio tetraedrico di addizione al carbonile



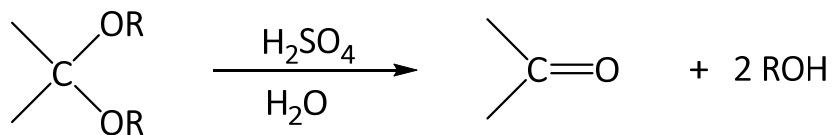
**STADIO 3:** Il trasferimento di un protone dall'acqua all'intermedio tetraedrico di addizione al carbonile forma l'emiacetale e rigenera il catalizzatore, lo ione ossidrile



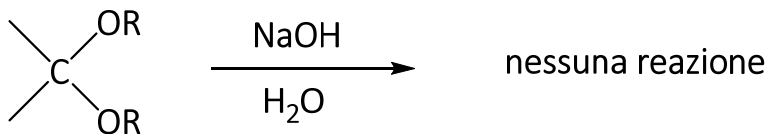
## STABILITÀ di EMIACETALI e ACETALI



Gli **EMIACETALI** in acqua vengono idrolizzati al composto carbonilico con meccanismo inverso a quello di formazione



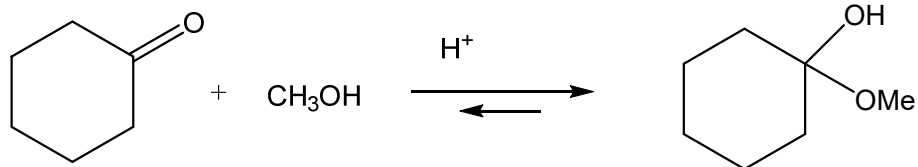
**INSTABILI** in CONDIZIONI ACIDE  
(meccanismo inverso alla formazione)



**STABILI** in CONDIZIONI NEUTRE/BASICHE

A  
C  
E  
T  
A  
L  
I

## Esempi



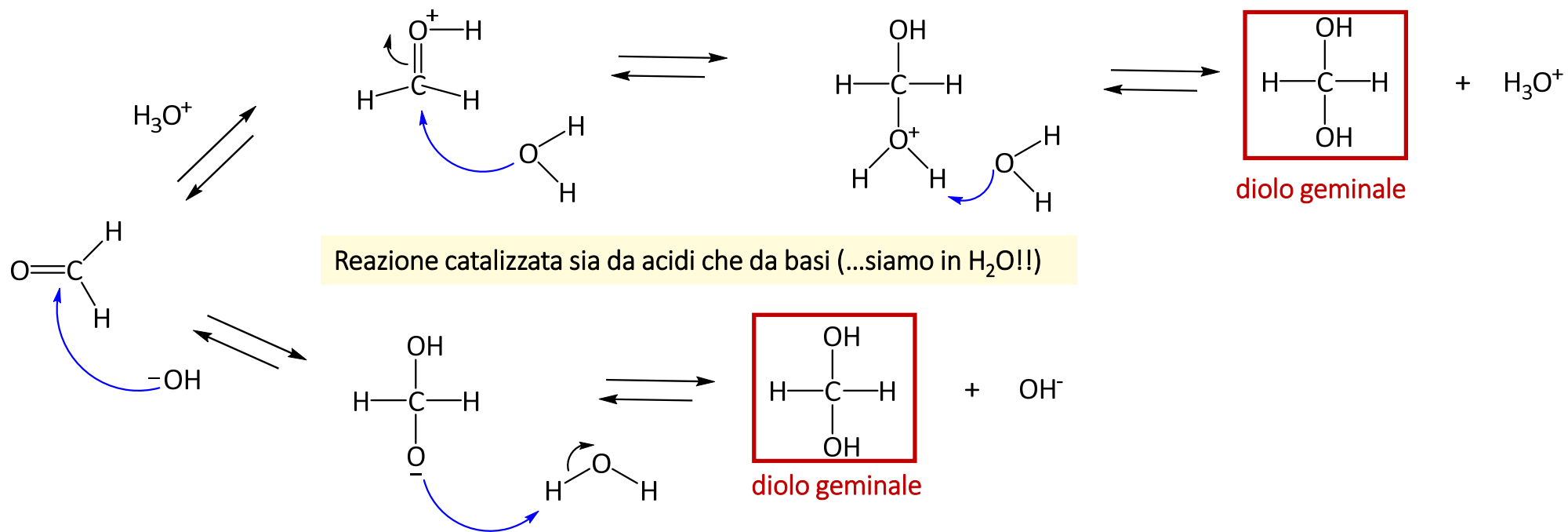
La reazione di formazione di un emiacetale è una reazione endoergonica perché, il contributo entropico, sfavorevole, prevale su quello entalpico, favorevole. All'equilibrio, quindi, **la concentrazione di emiacetale è molto bassa nella miscela di reazione.**



Se il gruppo ossidrilico è parte della stessa molecola che contiene il gruppo carbonilico e può formarsi un anello a cinque o a sei termini, il **composto esiste quasi completamente nella forma emiacetalica ciclica.**

Il contributo entropico è pressoché nullo, in quanto il numero di molecole non cambia e rimane il solo contributo entalpico.

#### 4. Addizione nucleofila di acqua



	Forma idrata
Aldeide formica	99%
Aldeide acetica	58%
Acetone	0,2%

Nelle aldeidi più complesse e nei chetoni la forma carbonilica è di gran lunga prevalente

Formalina= soluzione 40% formaldeide in H<sub>2</sub>O