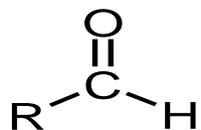


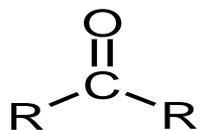
**Composti carbonilici:**

***Aldeidi e Chetoni***

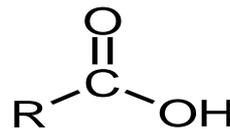
Il **carbonile** è un raggruppamento atomico presente in numerose classi di molecole, come tale o come parte di gruppi funzionali più complessi:



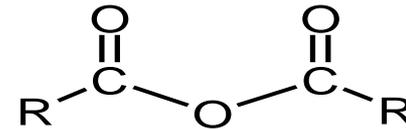
**aldeide**



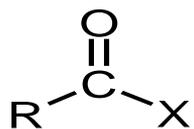
**chetone**



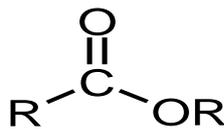
**acido carbossilico**



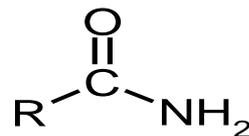
**anidride**



**alogenuro acilico**



**estere**



**ammide**

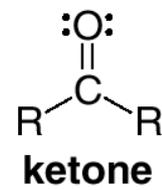
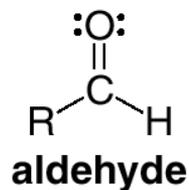
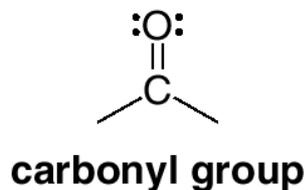
Gruppo correlato



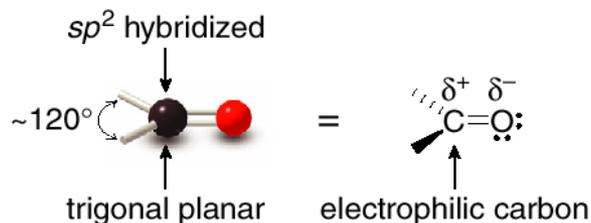
**nitrile**

# Struttura dei composti carbonilici

Aldeidi e chetoni contengono un gruppo carbonilico. Un aldeide contiene un atomo di H legato al carbonio carbonilico, mentre un chetone ha due gruppi alchilici o arilici legati.



Due caratteristiche strutturali determinano la chimica e le proprietà di aldeidi e chetoni.



- The carbonyl group is  $sp^2$  hybridized and trigonal planar, making it relatively uncrowded.
- The electronegative oxygen atom polarizes the carbonyl group, making the carbonyl carbon electrophilic.

# Aldeidi e Chetoni

## Proprietà fisiche

Sono sostanze **moderatamente polari** per la presenza del gruppo C=O

## Le interazioni molecola-molecola saranno di tipo

- van der Waals;
- dipolo-dipolo, dipolo-dipolo indotto, dipolo indotto-dipolo indotto;

## Come conseguenza questi composti hanno:

- Punti di ebollizione inferiori a quelli di alcoli di simile PM e maggiori rispetto a quelli di alcani di analogo PM;
- Buona solubilità in acqua ( H-bonds tra acqua donatore – ossigeno carbonilico accettore) dei composti a basso PM (la solubilità diminuisce al crescere del PM perchè aumenta la porzione apolare della molecola)

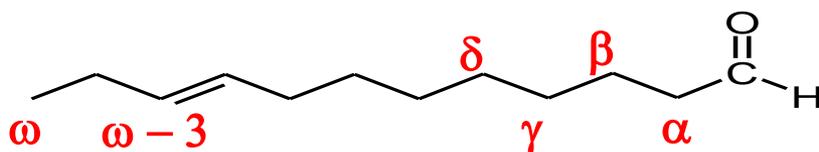
Punti di ebollizione di sei composti di peso molecolare paragonabile			
Nome	Formula di struttura	Peso molecolare (g/mole)	p.e. (°C)
Dietil etere	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	74	34
Pentano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	72	36
Butanale	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	72	76
2-Butanone	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	72	80
1-Butanolo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	74	117
Acido propanoico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	74	141

# Nomenclatura

- Il nome di una **aldeide** si ottiene dal nome dell'alcano corrispondente sostituendo la -o finale della desinenza -ano con **-ale**.
- Il nome di un **chetone** si ottiene dal nome dell'alcano corrispondente sostituendo la -o finale della desinenza -ano con **-one**.
- Quando il gruppo carbonile è considerato come **sostituente** (presenza di gruppi a maggiore priorità) le desinenze -ale e -one sono sostituite da **-osso**.
- Nelle aldeidi la numerazione deve partire dal carbonio della funzione carbonilica. Nei chetoni la numerazione della catena principale (la più lunga secondo i criteri già considerati per i composti precedenti) deve attribuire al carbonio carbonilico il più basso valore possibile.
- Quando la funzione aldeidica è legata direttamente ad un ciclo la molecola è denominata aggiungendo il suffisso **-carbaldeide** dopo il nome dell'anello.

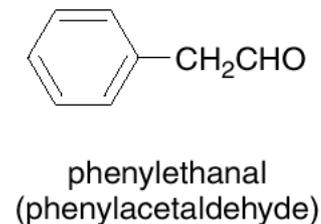
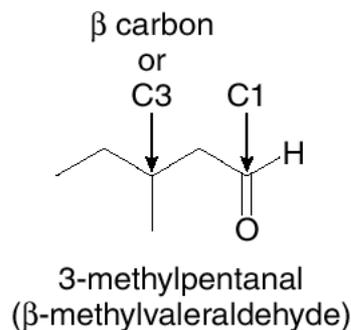
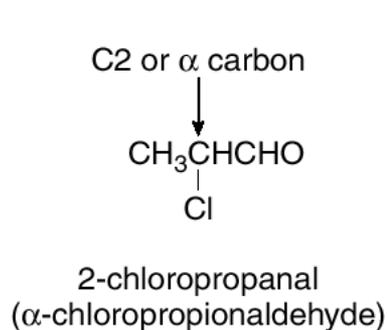
La posizione di un gruppo o di un atomo rispetto al carbonile si indicano con lettere greche. Il carbonio adiacente al C=O è il carbonio  $\alpha$ , seguono il carbonio  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , sempre secondo l'alfabeto greco.

$\omega$ , l'ultima lettera dell'alfabeto, è attribuita al carbonio che si trova alla estremità della catena principale, indipendentemente dalla lunghezza di quest'ultima.



## Sistema IUPAC per aldeidi

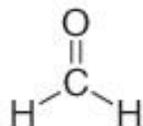
- Se il CHO è legato ad una catena di atomi di carbonio, bisogna trovare la catena più lunga contenente il gruppo CHO, e sostituire l'ultima lettera -o del nome dell'alcano progenitore con il suffisso -*ale*. Se il gruppo CHO è legato ad un anello, al nome dell'anello viene aggiunto il suffisso -*carbaldeide* (*al*).
- Numerare la catena di atomi di carbonio o l'anello assegnando al gruppo CHO il numero 1, ma omettere questo numero dal nome dell'aldeide. Utilizzare poi tutte le altre regole di nomenclatura.



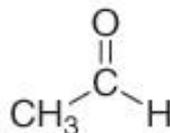
(Common names are in parentheses.)

## Nomi comuni per aldeidi

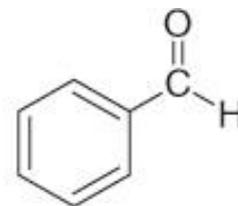
- Molte aldeidi semplici hanno nomi comuni che sono ampiamente utilizzati.
- **Un nome comune per un'aldeide è formato dal nome comune del composto progenitore aggiungendo il suffisso *-aldeide*.**



formaldehyde  
(methanal)



acetaldehyde  
(ethanal)

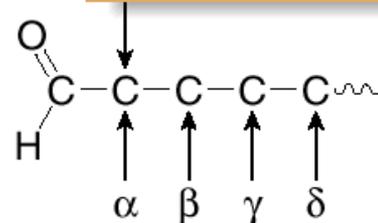


benzaldehyde  
(benzenecarbaldehyde)

(IUPAC names are in parentheses.)

- **Si usano lettere greche per assegnare la posizione dei sostituenti qualora si utilizzi una nomenclatura di tipo comune.**

Start lettering here.

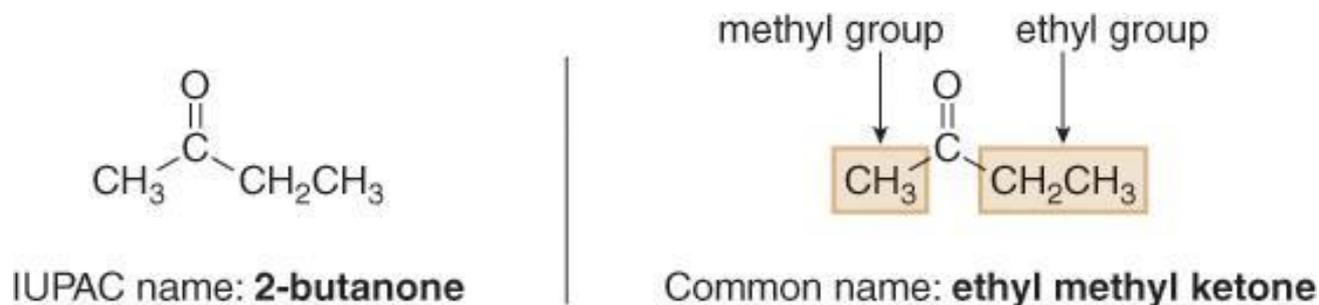


## Sistema IUPAC per chetoni

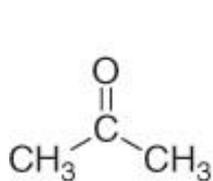
- **Nel sistema IUPAC, tutti i chetoni sono identificati con il suffisso “one”.**
- Trovare la catena di atomi di carbonio più lunga che contiene il chetone e modificare il nome della catena cambiando il suffisso da *-ano* in *-one*.
- Numerare la catena di atomi di carbonio in modo da assegnare al carbonio carbonilico il numero più basso. Applicare quindi tutte le solite regole di nomenclatura.
- Con i chetoni ciclici, numerare il ciclo partendo dal carbonio carbonilico, ma di solito il numero “1” è omesso dal nome del chetone. La numerazione al ciclo si assegna percorrendo il ciclo partendo dal carbonio carbonilico e proseguendo in senso orario, oppure antiorario per ottenere la numerazione più bassa.

## Nomi comuni per chetoni

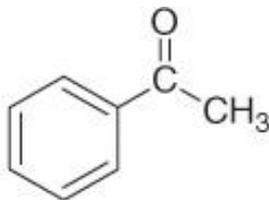
- Molti dei nomi comuni per i chetoni sono formati attraverso il nome di entrambi i gruppi alchilici legati al carbonio carbonilico, in ordine alfabetico, e aggiungendo la parola “chetone”.



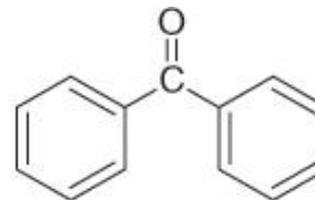
- Tre dei nomi comuni più adoperati per chetoni semplici non seguono questa convenzione:



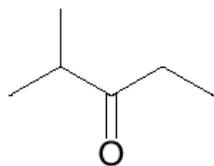
acetone



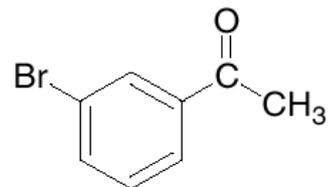
acetophenone



benzophenone



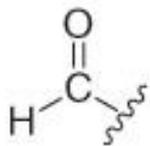
IUPAC name: 2-methyl-3-pentanone  
Common name: ethyl isopropyl ketone



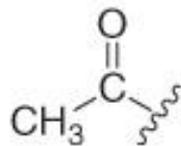
*m*-bromoacetophenone  
or  
3-bromoacetophenone

## Assegnare il nome a gruppi acilici

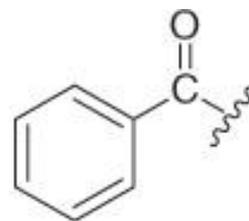
- Talvolta, i gruppi acilici devono essere considerati dei sostituenti. I tre gruppi acilici più comuni sono i seguenti:



formyl group

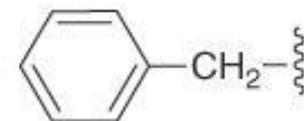


acetyl group



benzoyl group

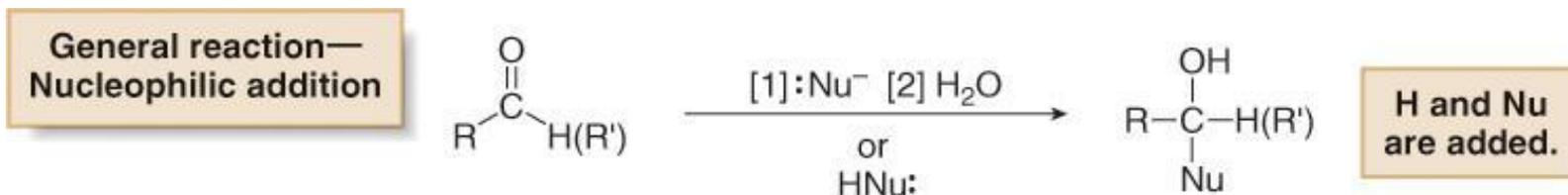
Do not confuse a **benzyl** group with a **benzoyl** group.



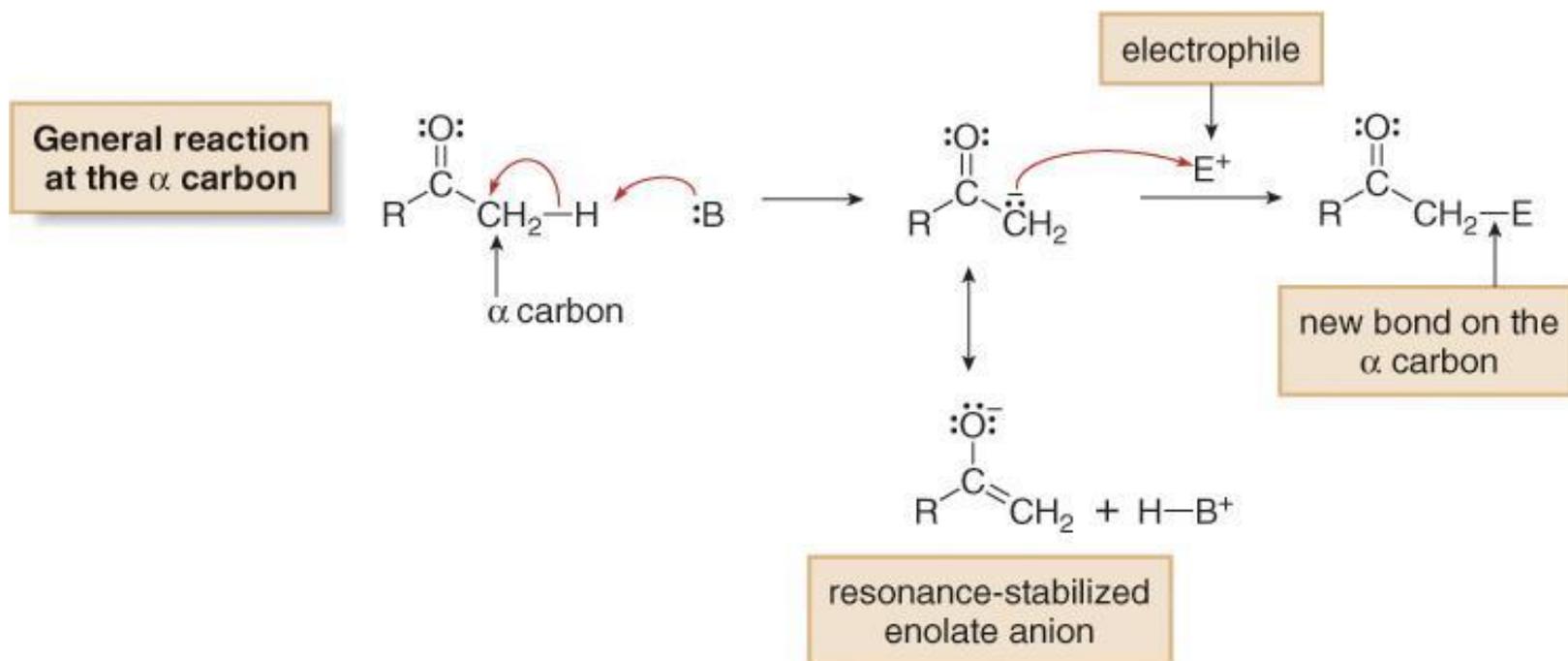
benzyl group

# Reazioni di aldeidi e chetoni

[1] Reazioni al carbonio carbonilico: H e Nu sono addizionati al gruppo carbonilico.

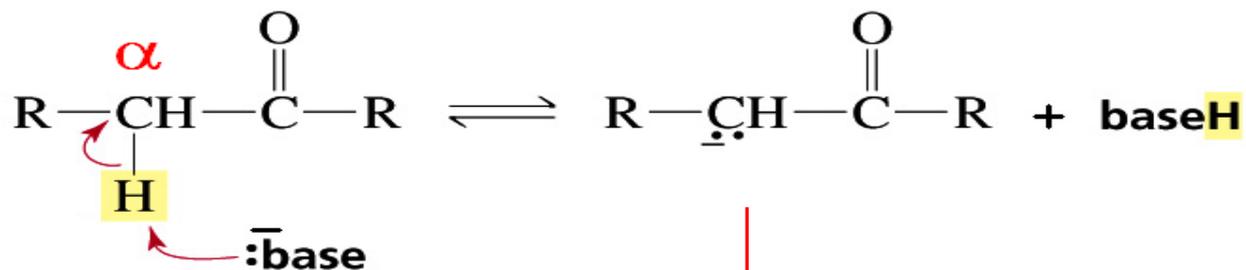


[2] Reazioni che avvengono sul carbonio  $\alpha$ .



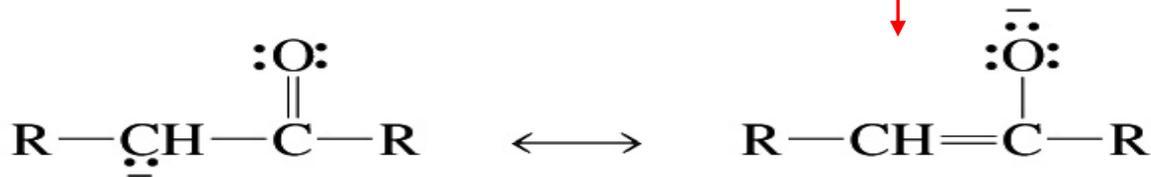
# Acidità dell'idrogeno sul carbonio $\alpha$

Aldeidi e chetoni con idrogeni legati al/agli atomi di **carbonio  $\alpha$**  sono **acidi al carbonio**

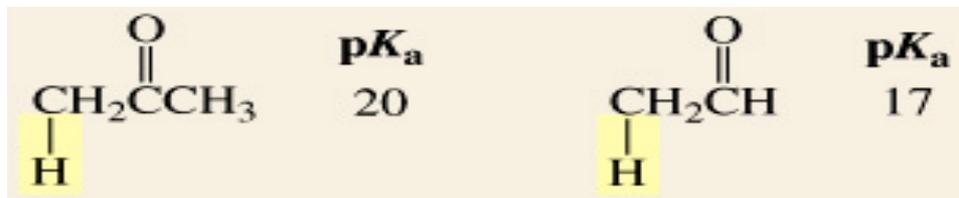


Gli **acidi al carbonio** sono composti con idrogeni relativamente acidi legati ad atomi di carbonio generalmente ibridati  $\text{sp}^3$

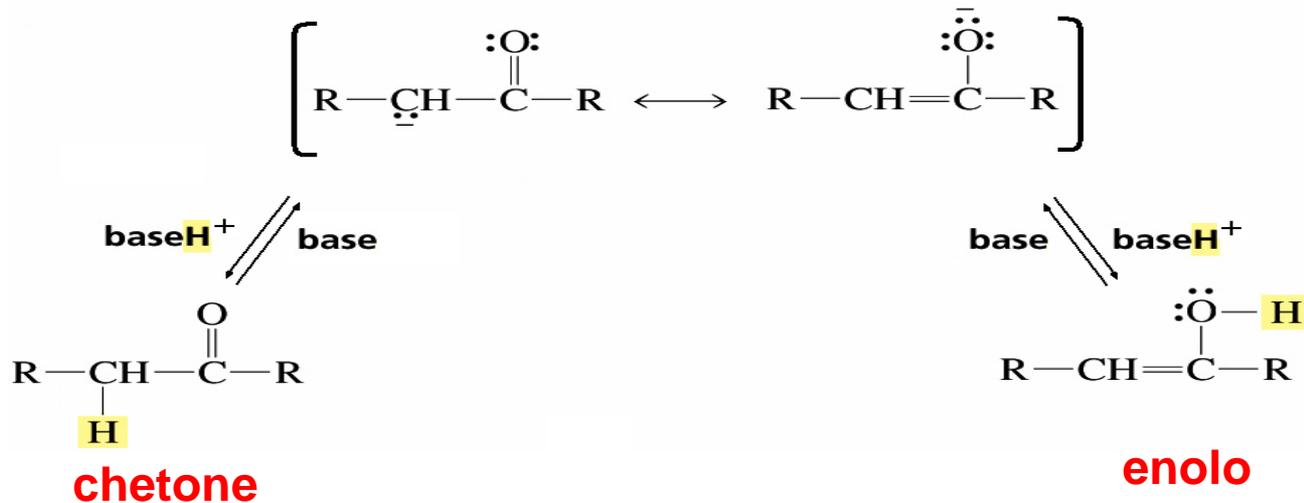
L'anione è stabilizzato per risonanza



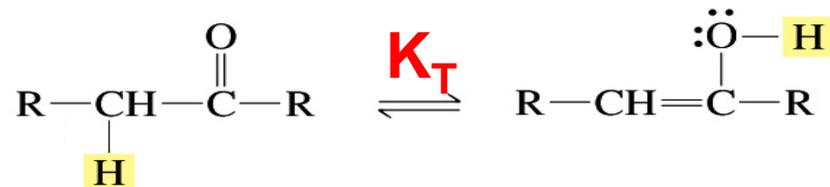
anione enolato



## anione enolato



Nel complesso questa reazione equivale a quella sotto riportata:

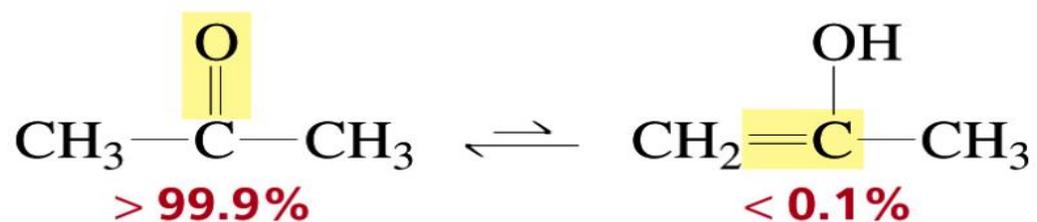


Equilibrio tautomerico cheto-enolico

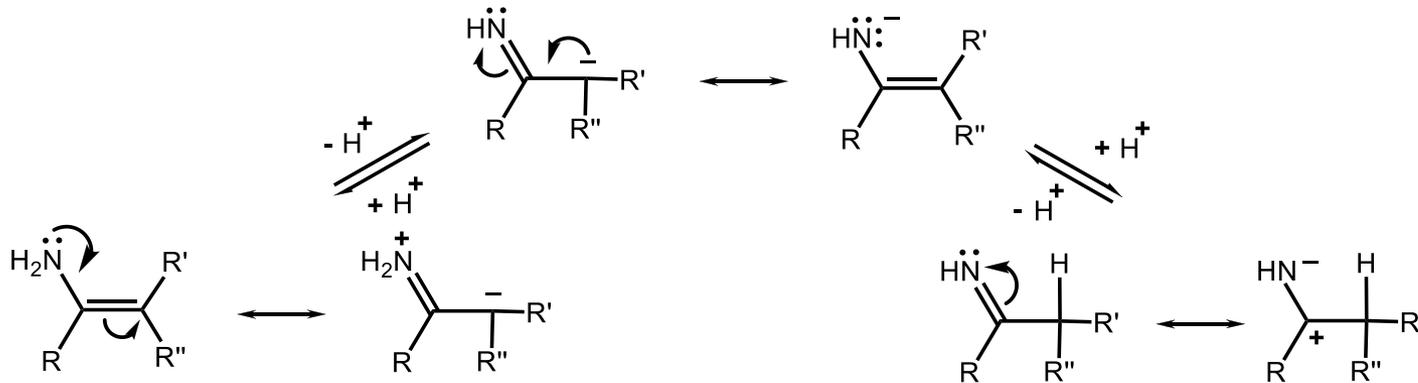
$$K_T = \frac{[\text{enolo}]}{[\text{chetone}]}$$

In generale, la migrazione di un atomo di idrogeno da un atomo all'altro all'interno della stessa molecola è chiamata **TAUTOMERIA**

Per aldeidi e chetoni semplici **la posizione dell'equilibrio cheto-enolico è nettamente spostata verso la forma chetonica**. Questo è dovuto al fatto che occorre **quasi la stessa energia** per rompere i legami **C-H** e **O-H**, mentre ne occorre **molta di più** per scindere il doppio legame **C=O** rispetto a **C=C**



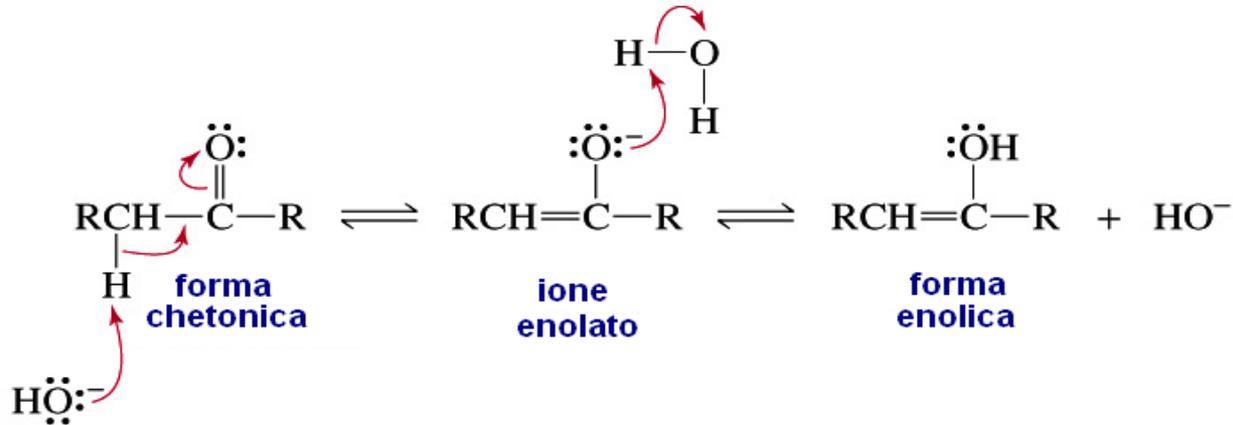
Altri importanti esempi di equilibri tautomerici sono rappresentati dalle interconversioni immina-enammina



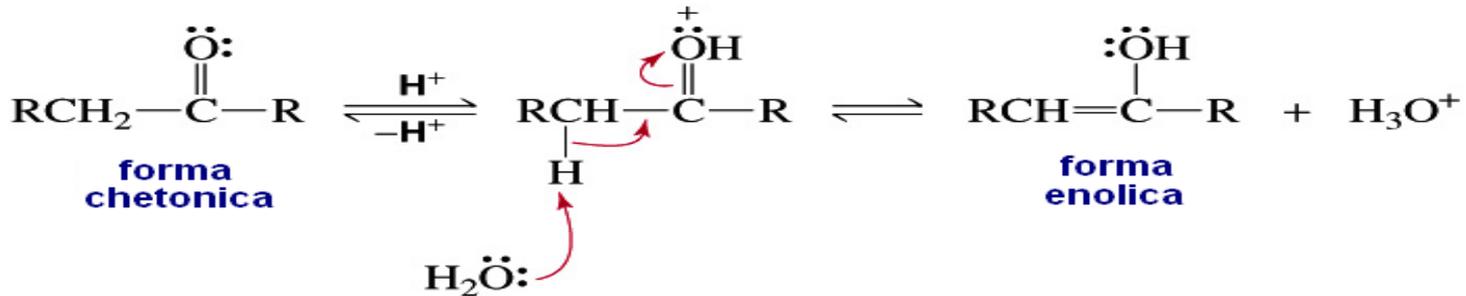
**L'estrazione del protone a partire dal legame C-H è molto più lenta che l'estrazione a partire dal legame O-H. Perciò per velocizzare il raggiungimento dell'equilibrio è necessario l'intervento di un catalizzatore.**

Sia le basi che gli acidi promuovono il raggiungimento dell'equilibrio di processi tautomerici, operando in tal modo da catalizzatori) :

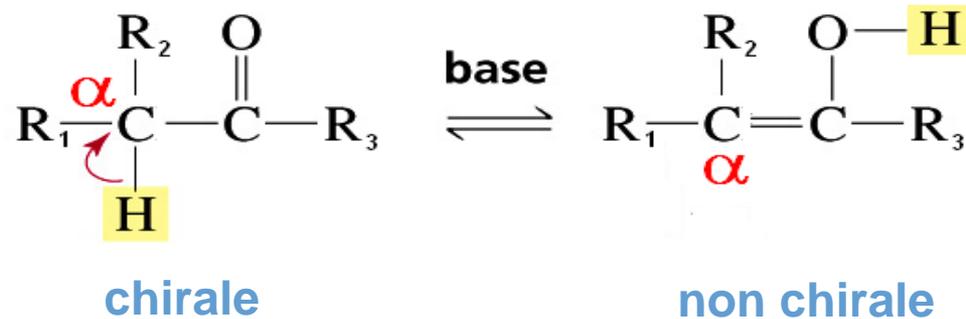
### tautomeria base-catalizzata



### tautomeria acido-catalizzata



Quando il **carbonio**  $\alpha$  è **chirale** la formazione dell'enolo provoca la perdita di configurazione:



Questo processo è chiamato:

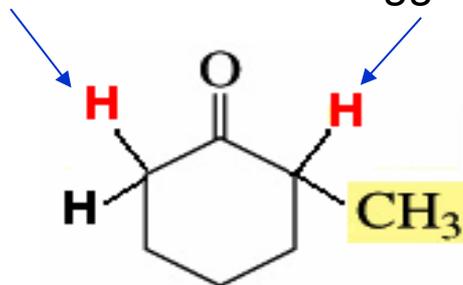
**Racemizzazione** se si parte da un solo enantiomero o una miscela scalemica dei 2 enantiomeri;

**Enantiomerizzazione** se si parte dalla miscela racemica dei due enantiomeri

Se il **chetone non è simmetrico** allora è possibile la formazione di **2 diversi ioni enolato**:

Leggermente più acido e stericamente poco ingombrato

È estratto più velocemente ma porta allo ione enolato meno stabile (meno sostituito)

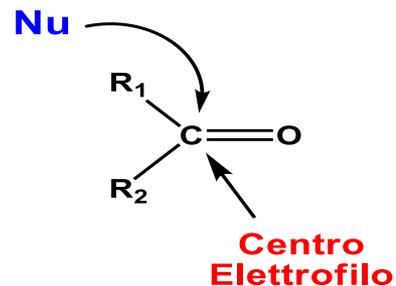
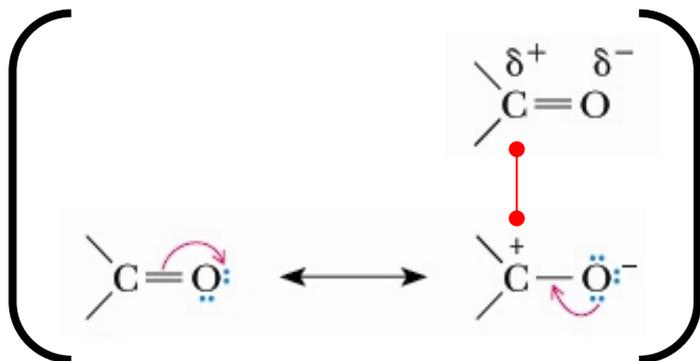


Ingombrato stericamente e leggermente meno acido per l'effetto +I del metile

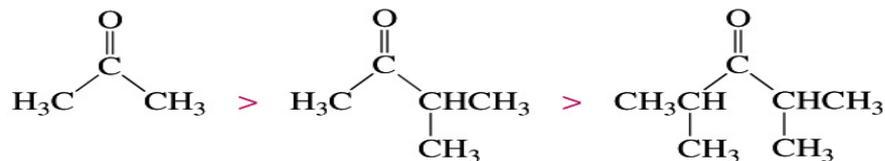
È estratto più lentamente ma porta allo ione enolato più stabile (più sostituito)

# Reattività

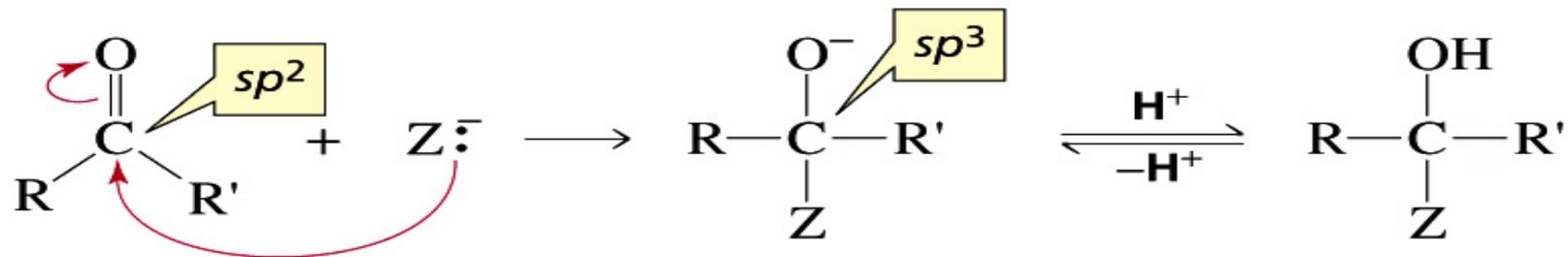
Il **carbonio carbonilico** è un **centro elettrofilo**, come conseguenza degli effetti induttivi e di risonanza



Il **carbonio carbonilico di una aldeide** è **più elettrofilo e più reattivo** di quello di un chetone come conseguenza **dell'effetto induttivo +I del gruppo alchilico** rispetto a H e dei **fattori sterici** per cui il carbonio carbonilico di un'aldeide è **più facilmente accessibile** all'attacco di un nucleofilo



Le reazioni tipiche sono di **addizione di specie nucleofile**



Un ambiente acido catalizza queste trasformazioni

