

Aldeidi e Chetoni

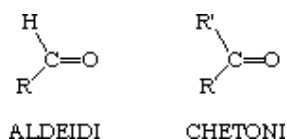
Contenuto

1. Generalità e proprietà chimico-fisiche
2. Acidità delle aldeidi
3. Nomenclatura di aldeidi e chetoni
4. Reattività del gruppo carbonilico
5. Addizione nucleofila
6. Reazioni caratteristiche
7. Condensazione aldolica
8. Ossidazione
9. Metodi di preparazione di aldeidi e chetoni
10. Aldeidi e Chetoni Aromatici

17.3.1 Reattività del gruppo carbonilico

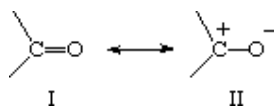
Aldeidi e chetoni sono caratterizzati dal gruppo funzionale *carbonilico* e sono pertanto raggruppati sotto il nome di composti carbonilici.

Hanno formula generale:



dove **R** e **R'** possono essere **alifatici** o **aromatici**.

Gli elettroni del doppio legame **C=O**, unendo due atomi di elettronegatività molto diversa, sono addensati sull'atomo più elettronegativo, l'ossigeno. In effetti il gruppo carbonilico è *fortemente polarizzato*: è stato calcolato che la carica positiva sull'atomo di carbonio rappresenta circa il 47% di una carica intera.



Risonanza del gruppo carbonilico

Inoltre, la geometria *trigonale-planare*, correlata all'ibridazione sp^2 dell'atomo di carbonio, fa sì che il gruppo carbonilico offra ampi spazi d'accesso per un reagente. Queste caratteristiche, unitamente all'insaturazione del carbonile, rendono aldeidi e chetoni altamente reattivi rispetto alle reazioni di **addizione nucleofila**. Le aldeidi sono molto più reattive dei chetoni e l'aldeide formica è più reattiva di qualsiasi altra aldeide: ciò a causa dell'effetto Elettron-donatore (ancora lui!) dei gruppi alchilici, che contribuisce a stabilizzare (per dispersione) la carica positiva del carbonio "polarizzato".

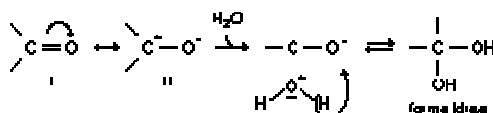
Reazioni caratteristiche

Aldeidi e chetoni sono tra i composti più reattivi della chimica organica; alcune delle loro reazioni caratteristiche sono elencate di seguito:

1. Idratazione (1)
2. Reazioni con ammoniaca e suoi derivati (2)
3. Addizione di acido cianidrico (3)
4. Addizione di alcoli (4)
5. Condensazione aldolica (5)
6. Alogenazione (6)
7. Reazione di cannizzaro (7)
8. Reazioni con reattivi del grignard
9. Ossidazione (8)

La 1, la 2, la 3 e la 4 sono tipiche reazioni di addizione nucleofila; la 5 e la 6 mettono in evidenza un'altra caratteristica delle aldeidi: la cosiddetta **acidità degli idrogeni in α** .

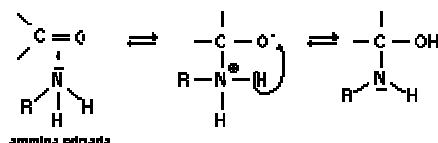
1 Idratazione



Questo modo di descrivere il meccanismo dell'addizione nucleofila non è del tutto corretto: si veda l'osservazione fatta precedentemente. La forma idrata non è generalmente stabile (può esistere solo in soluzione acquosa molto diluita), in quanto tende ad eliminare acqua rapidamente.

17.3.2 Reazioni con derivati dell'ammoniaca

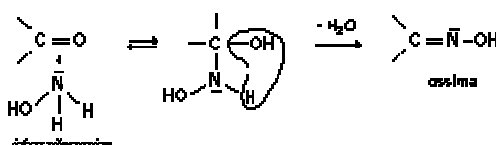
a) Aldeidi e chetoni reagiscono con **ammoniaca o ammine primarie (R-NH₂)** per dare **immine** (aldimine e chetoimmine, rispettivamente), composti che contengono un doppio legame carbonio-azoto:



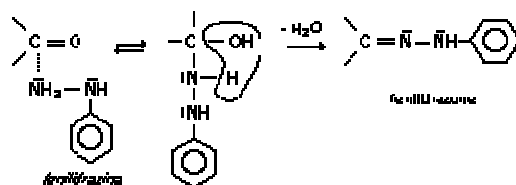
Il composto finale può eliminare una molecola di acqua o di ammina (o ammoniaca), a seconda dell'ambiente. In ogni caso, con le ammine l'eliminazione di acqua è molto più facile che con l'ammoniaca.



b) Con **idrossilammina** si ottengono **ossime**:



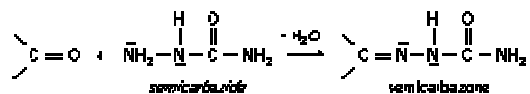
c) Con **idrazina (NH₂-NH₂)** si ottengono **idrazoni** e con **fenilidrazina, fenilidrazoni**:



Come si può vedere, nella reazione di formazione del **fenilidrazone** il doppietto che opera l'attacco nucleofilo sul gruppo carbonilico è quello dell'azoto *non direttamente legato all'anello*. Infatti,

analogamente a quanto abbiamo osservato a proposito dell'anilina, il doppietto dell'azoto legato all'anello è fortemente richiamato da esso e per 3/5 volte è impegnato in un doppio legame: questo doppietto non è pertanto molto disponibile per la basicità.

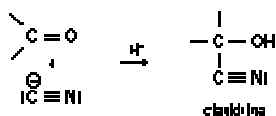
d) Con **semicarbazide** si ottengono **semicarbazoni**:



Il meccanismo di reazione è identico a quello già visto per gli altri derivati dell'ammoniaca.

17.3.3 Addizione di acido cianidrico

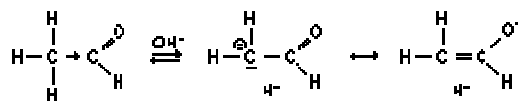
In realtà questa reazione, dalla quale si ottengono le **cianidrine**, viene condotta utilizzando un sale di cianuro in acqua (molto dissociato) e creando un ambiente acido con l'aggiunta di un acido minerale. Usando **HCN** la reazione è più lenta, essendo l'acido molto debole e quindi scarsamente dissociato. L'addizione è dovuta all'attacco nucleofilo dello ione cianuro (**CN⁻**), fortemente basico. (Si noti che la carica negativa è localizzata prevalentemente sul carbonio). Successivamente (o meglio contemporaneamente) l'ossigeno addiziona un protone.



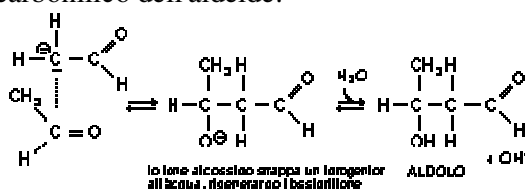
Le cianidrine sono composti molto importanti, in quanto le ritroviamo come intermedi nella sintesi degli amminoacidi (sintesi di Strecker).

17.3.5 Condensazione aldolica

Questa reazione avviene solo con aldeidi che hanno **idrogeni in posizione α** . Il carbonio del gruppo carbonilico, richiamando elettroni dal gruppo alchilico adiacente, rende infatti **mobile** (debolmente acido) un H di questo gruppo. La mobilità degli idrogeni in α è favorita dall'ambiente alcalino. Inoltre, il carbanione corrispondente è stabilizzato per risonanza:



Questo carbanione può reagire con un'altra molecola di aldeide attraverso un *attacco nucleofilo* del suo carbonio α al carbonio carbonilico dell'aldeide:



Sebbene la condensazione aldolica sia perfettamente reversibile, l'equilibrio della reazione è fortemente spostato a destra, poiché l'acqua è un acido più forte dell'aldolo e lo ione alcossido è una base più forte di OH^- .

L'aldolo può essere facilmente disidratato, per semplice riscaldamento in ambiente acido: si ottengono così *aldeidi insature*.

