

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 9^η: Αλδεΐδες & κετόνες

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής



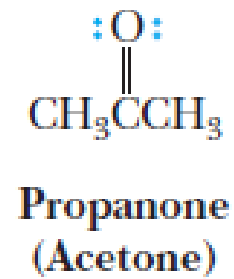
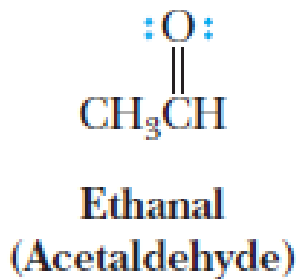
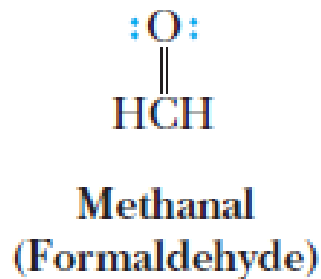
© 2019 - 2020

1. Δομή και δεσμοί

Η λειτουργική ομάδα μιας **αλδεΐδης** είναι το **καρβονύλιο** (C=O), ενωμένο μ' ένα υδρογόνο και μ' έναν άνθρακα.

Στην μεθανάλη (πάντα αναφέρεται με το κοινό όνομα φορμαλδεΐδη), την απλούστερη αλδεΐδη, το καρβονύλιο ενώνεται με δύο υδρογόνα.

Η λειτουργική ομάδα μιας **κετόνης** είναι το καρβονύλιο που ενώνεται με δύο άνθρακες. Η απλούστερη κετόνη είναι η προπανόνη, η οποία αναφέρεται πάντα με το κοινό ακετόνη.



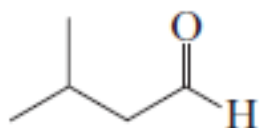
2. Ονοματολογία

Ονοματολογία κατά IUPAC

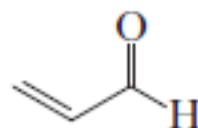
Οι κατά IUPAC ονομασίες των αλδεϋδών και κετονών ακολουθούν το γνωστό μοτίβο επιλογής του μητρικού αλκανίου με την μακρύτερη ανθρακική αλυσίδα που περιέχει την λειτουργική ομάδα. Η παρουσία αλδεϋδης υποδηλώνεται με την κατάληξη *-αλη*.

Επειδή το καρβονύλιο μπορεί να εμφανιστεί μόνο την άκρη της αλυσίδας και επειδή η αρίθμηση πρέπει ν' αρχίσει από εκείνον τον άνθρακα, η θέση της ομάδας στην αλυσίδα είναι αναμφισβήτητη. Έτσι, δεν υπάρχει λόγος αρίθμησης της καρβονυλομάδας.

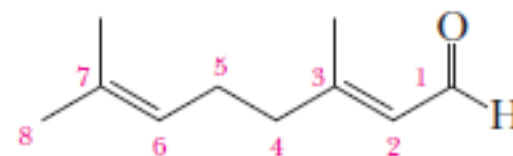
Για ακόρεστες αλδεϋδες, η θέση του διπλού δεσμού υποδεικνύεται με τον ένθεμα *-εν*. Η θέση της λειτουργικής ομάδας καθορίζει και το μοτίβο αρίθμησης.



3-Methylbutanal



2-Propenal
(Acrolein)

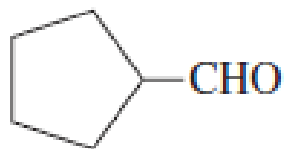


(2*E*)-3,7-Dimethyl-2,6-octadienal
(Geranial)

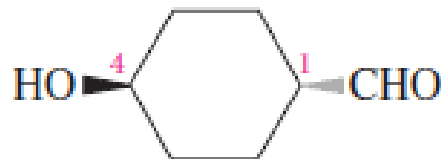
2. Ονοματολογία

Ονοματολογία κατά IUPAC

Για κυκλικά μόρια στα οποία η $-CHO$ ενώνεται απ' ευθείας με τον δακτύλιο, το μόριο ονομάζεται προσθέτοντας την κατάληξη *-καρβαλδεΐδη* στο όνομα του δακτυλίου. Το άτομο του δακτυλίου με το οποίο ενώνεται η αλδεΐδομάδα αριθμείται 1.

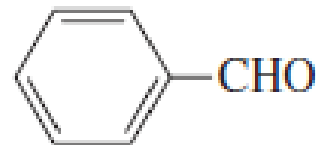


Cyclopentane-
carbaldehyde



trans-4-Hydroxycyclo-
hexanecarbaldehyde

Ανάμεσα στις αλδεΐδες για τις οποίες η IUPAC διατηρεί το κοινό όνομα είναι η βενζαλδεΐδη και η κινναμαλδεΐδη, όπως και η φορμαλδεΐδη και η ακεταλδεΐδη.



Benzaldehyde



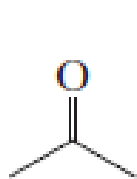
trans-3-Phenyl-2-propenal
(Cinnamaldehyde)

2. Ονοματολογία

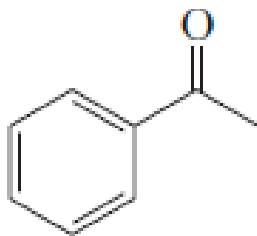
Ονοματολογία κατά IUPAC

Στο σύστημα IUPAC, οι κετόνες ονομάζονται επιλέγοντας ως μητρικό αλκάνιο την μακρύτερη ανθρακική αλυσίδα που φέρει την καρβonyλομάδα, και υποδεικνύοντας την ύπαρξή της αλλάζοντας την κατάληξη σε *-ονη*.

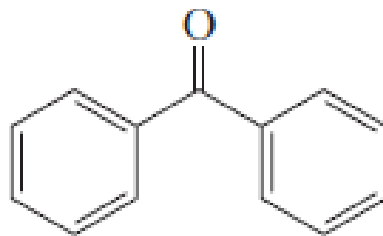
Η μητρική αλυσίδα αριθμείται από την κατεύθυνση που δίνει στο καρβonyλίο τον μικρότερο αριθμό. Το σύστημα IUPAC διατηρεί τα κοινά ονόματα ακετόνη, ακετοφαινόνη και βενζοφαινόνη.



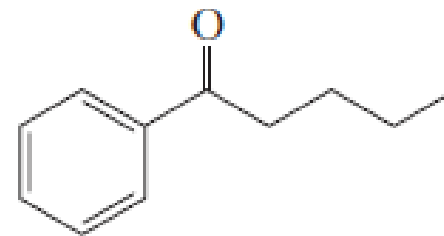
Propanone
(Acetone)



Acetophenone



Benzophenone



1-Phenyl-1-pentanone

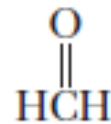
2. Ονοματολογία

Κοινά ονόματα

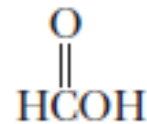
Το κοινό όνομα μιας αλδεΐδης προκύπτει από το κοινό όνομα του αντίστοιχου καρβοξυλικού οξέος, αφαιρώντας την λέξη οξύ και αντικαθιστώντας την κατάληξη με *-αλδεΐδη*.

Το όνομα φορμαλδεΐδη προκύπτει από το φορμικό οξύ.

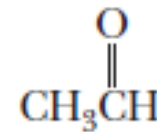
Τα κοινά ονόματα των κετονών προκύπτουν από την ονομασία των δύο αλκυλομάδων ή αρυλομάδων που ενώνονται με το καρβονύλιο ως ξεχωριστές λέξεις, ακολουθούμενες από το *κετόνη*.



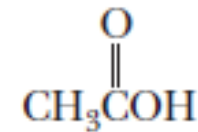
Formaldehyde



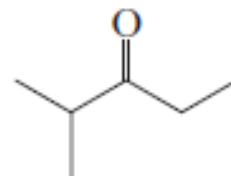
Formic acid



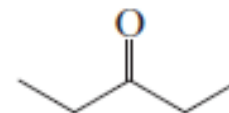
Acetaldehyde



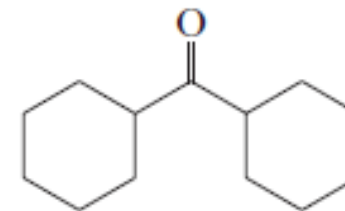
Acetic acid



Ethyl isopropyl ketone



Diethyl ketone

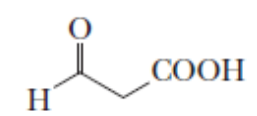
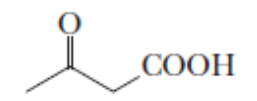
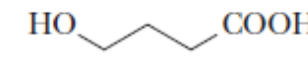
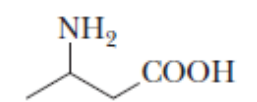
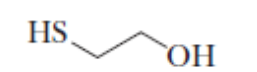


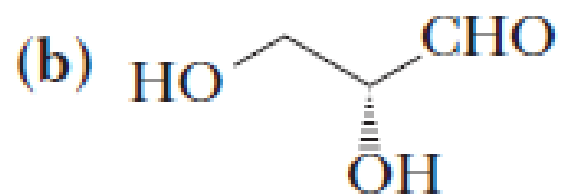
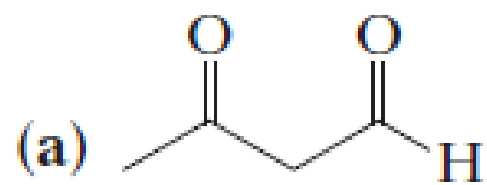
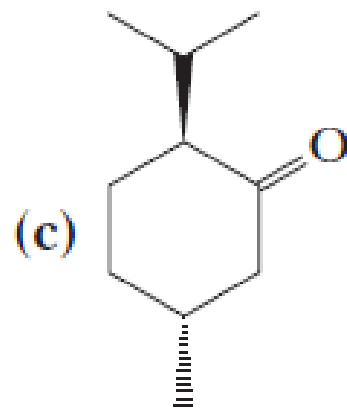
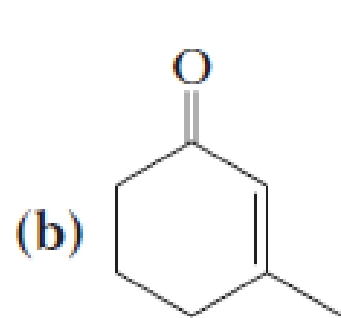
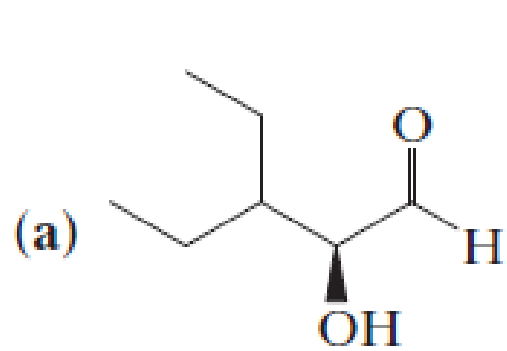
Dicyclohexyl ketone

2. Ονοματολογία

Ονοματολογία κατά IUPAC για πιο πολύπλοκες δομές

Για την ονομασία ενώσεων που περιέχουν περισσότερες από μία λειτουργικές ομάδες, η IUPAC έχει καθιερώσει μια **σειρά προτεραιότητας λειτουργιών** (order of precedence of functions). Ο πίνακας δίνει την σειρά προτεραιότητας των μέχρι τώρα μελετημένων ομάδων.

Increasing Order of Precedence of Six Functional Groups					
	Functional Group	Suffix if Higher Priority	Prefix if Lower Priority	Example When the Functional Group Has Lower Priority	
	Carboxyl	-oic acid	—		
	Aldehyde	-al	oxo-	3-Oxopropanoic acid	
	Ketone	-one	oxo-	3-Oxobutanoic acid	
	Alcohol	-ol	hydroxyl-	4-Hydroxybutanoic acid	
	Amino	-amine	amino-	3-Aminobutanoic acid	
	Sulfhydryl	-thiol	mercapto-	2-Mercaptoethanol	



Solution

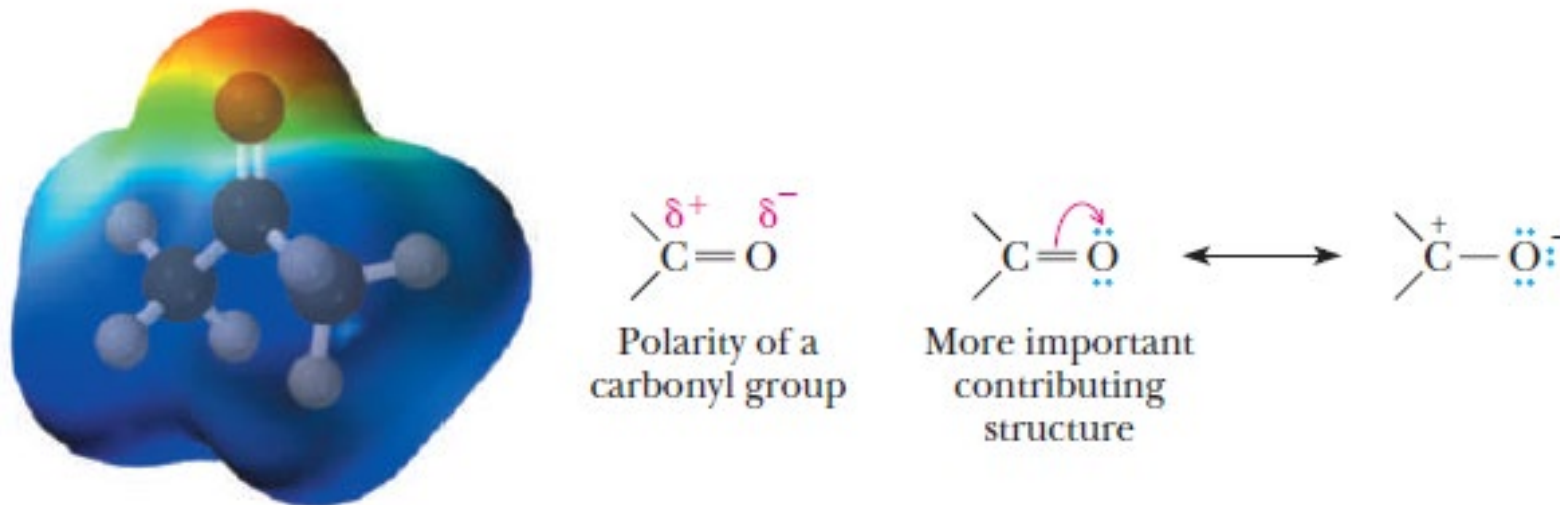
- (a) The parent chain is pentane. The name is (S)-3-ethyl-2-hydroxypentanal.
- (b) Number the six-membered ring beginning with the carbonyl carbon. The IUPAC name is 3-methyl-2-cyclohexenone.
- (c) The name (2S,5R)-2-isopropyl-5-methylcyclohexanone provides a complete description of the configuration of each chiral center as well as the *trans* relationship between the isopropyl and methyl groups. The common name of this compound is menthone.

Solution

- (a) 3-Oxobutanal. An aldehyde has higher precedence than a ketone. The presence of the carbonyl group of the ketone is indicated by the prefix *oxo-* (Table 16.1).
- (b) (R)-2,3-Dihydroxypropanal. Its common name is glyceraldehyde. Glyceraldehyde is the simplest carbohydrate (Section 25.1).
- (c) (R)-6-Hydroxy-2-heptanone.

3. Φυσικές ιδιότητες

Το οξυγόνο είναι πιο ηλεκτραρνητικό από τον άνθρακα και επομένως ένας διπλός δεσμός οξυγόνου-άνθρακα είναι πολικός, με το οξυγόνο να έχει μερικό αρνητικό φορτίο και τον άνθρακα θετικό. Επιπρόσθετα, η δομή συντονισμού που φαίνεται παρακάτω τονίζει την δραστικότητα του οξυγόνου ως βάση κατά Lewis και του άνθρακα ως οξύ.



Οι αλδεΐδες και οι κετόνες είναι πολικές ουσίες και εμφανίζουν αλληλεπιδράσεις δίπολου-δίπολου σε καθαρή υγρή μορφή. Έχουν υψηλότερα σημεία ζέσεως απ' ότι ενώσεις συγκρίσιμου μοριακού βάρους.

Boiling Points of Six Compounds of Comparable Molecular Weight			
Name	Structural Formula	Molecular Weight (g/mol)	Boiling Point (°C)
Diethyl ether	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	74	34
Pentane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	72	36
Butanal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	72	76
2-Butanone	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	72	80
1-Butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	74	117
Propanoic acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	74	141

Τα σημεία ζέσεως της 1-βουτανόλης και του προπανοϊκού οξέος είναι σημαντικά υψηλότερα από αυτά της βουτανάλης και της 2-βουτανόνης, ενώσεων των οποίων τα μόρια δεν μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου.

3. Φυσικές ιδιότητες

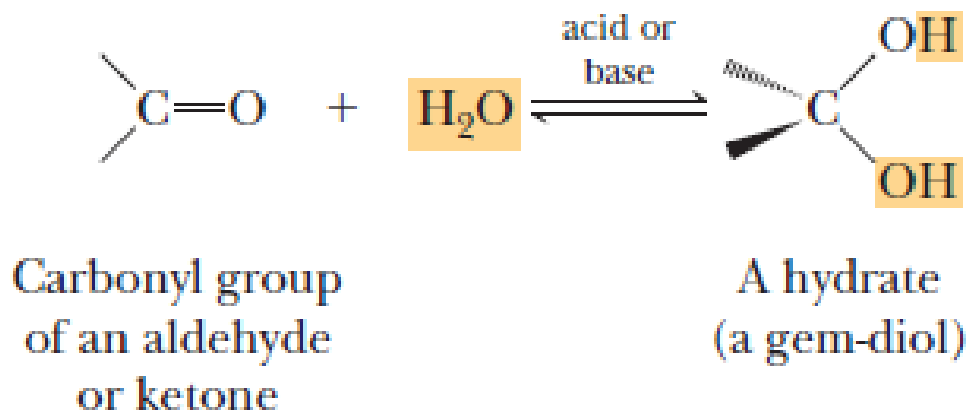
Physical Properties of Selected Aldehydes and Ketones				
IUPAC Name	Common Name	Structural Formula	Boiling Point (°C)	Solubility (g/100 g water)
Methanal	Formaldehyde	HCHO	−21	Infinite
Ethanal	Acetaldehyde	CH ₃ CHO	20	Infinite
Propanal	Propionaldehyde	CH ₃ CH ₂ CHO	49	16
Butanal	Butyraldehyde	CH ₃ CH 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

Το άτομο οξυγόνου των καρβονυλομάδων στις αλδεΐδες και κετόνες δρα ως δέκτης δεσμού υδρογόνου με το νερό. Επομένως, χαμηλού μοριακού βάρους αλδεΐδες και κετόνες είναι πιο διαλυτές στο νερό απ' ότι μη-πολικές ενώσεις συγκρίσιμου μοριακού βάρους.

4. Αντιδράσεις – Προσθήκη πυρηνόφιλων που περιέχουν οξυγόνο

Προσθήκη νερού (ενυδάτωση)

Πυρηνόφιλη προσθήκη νερού (ενυδάτωση) σε μια καρβονυλομάδα αλδεΐδης ή κετόνης σχηματίζει δίδυμη διόλη (geminal diol), η οποία αναφέρεται εν συντομία gem-diol.



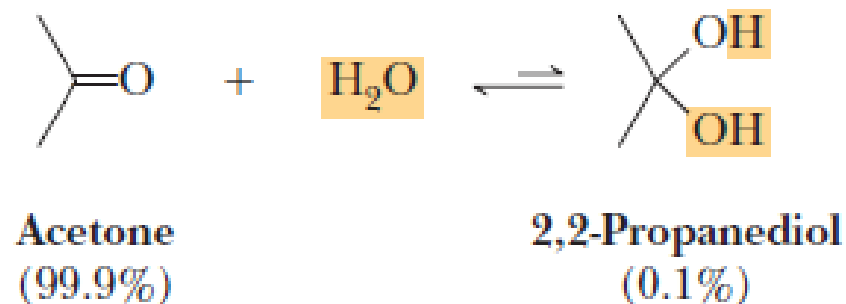
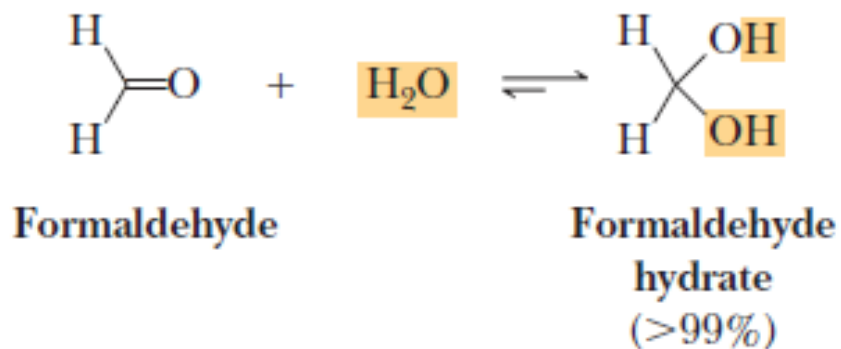
Ως gem-diol αναφέρεται κοινώς το προϊόν ενυδάτωσης αλδεΐδης ή κετόνης. Αυτές οι ενώσεις είναι ασταθείς και σπάνια απομονώνονται. Η αντίδραση καταλύεται από οξέα και βάσεις.

4. Αντιδράσεις – Προσθήκη πυρηνόφιλων που περιέχουν οξυγόνο

Προσθήκη νερού (ενυδάτωση)

Η ενυδάτωση αλδεϋδών και κετονών είναι εύκολα αναστρέψιμη, και η διόλη μπορεί ν' απωλέσει νερό προς αναδημιουργία αλδεϋδης ή κετόνης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ισορροπία ευνοεί την καρβονυλομάδα.

Εντούτοις, για μερικές απλές αλδεϋδες, ευνοείται ο σχηματισμός προϊόντος ενυδάτωσης. Για παράδειγμα, όταν διαλύεται φορμαλδεϋδη σε νερό, στους 20 °C, περισσότερο από το 99% είναι προϊόν ενυδάτωσης.

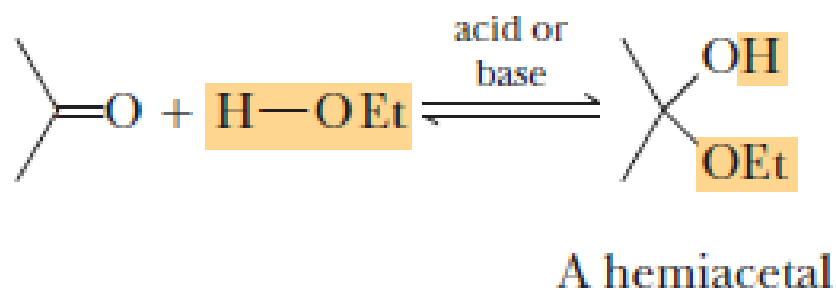


Αντιθέτως, σ' ένα υδατικό διάλυμα ακετόνης, μόνο το 0.1% ενυδατώνεται.

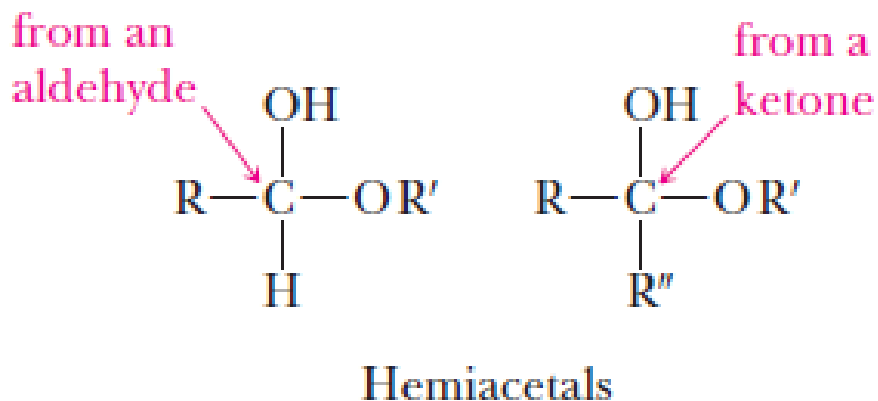
4. Αντιδράσεις – Προσθήκη πυρηνόφιλων που περιέχουν οξυγόνο

Προσθήκη αλκοολών (σχηματισμός ακεταλών)

Οι αλκοόλες προστίθενται στις αλδεΐδες με τον ίδιο τρόπο που περιεγράφηκε και για το νερό. Πυρηνόφιλη προσθήκη ενός μορίου αλκοόλης σε καρβonyλομάδα αλδεΐδης ή κετόνης σχηματίζει **ημιακετάλες**.



Η λειτουργική ομάδα μιας ημιακετάλης είναι ένας άνθρακας ενωμένος με ένα -OH και ένα -OR.



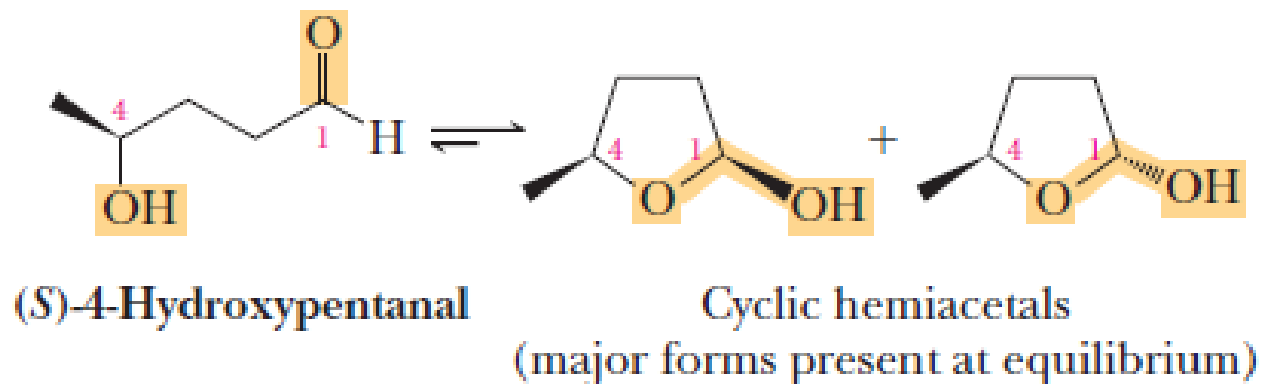
4. Αντιδράσεις – Προσθήκη πυρηνόφιλων που περιέχουν οξυγόνο

Προσθήκη αλκοολών (σχηματισμός ακεταλών)

Οι ημιακετάλες είναι γενικά ασταθείς και είναι ήσσονες ουσίες σ' ένα μίγμα ισορροπίας, εκτός από έναν πολύ σημαντικό τύπο ενώσεων.

Όταν μια υδροξυομάδα είναι μέρος του ίδιου μορίου που περιέχει την καρβονυλομάδα και μπορεί να σχηματιστεί πενταμελής ή εξαμελής δακτύλιος, η ουσία υπάρχει σχεδόν αποκλειστικά υπό την μορφή κυκλικής ημιακετάλης.

Στο παρακάτω παράδειγμα, η (S)-4-υδροξυπεντανάλη έχει ήδη ένα κέντρο χειρομορφίας, και ένα νέο δημιουργείται όταν σχηματίζεται η ημιακετάλη.



4. Αντιδράσεις – Προσθήκη πυρηνόφιλων που περιέχουν οξυγόνο

Προσθήκη αλκοολών (σχηματισμός ακεταλών)

Οι απλοί υδατάνθρακες, όλοι εκ των οποίων είναι πολυϋδροξυαλδεΐδες και πολυϋδροξυκετόνες, υπάρχουν σε υδατικά διαλύματα κυρίως ως κυκλικές ημιακετάλες. Επειδή οι υδατάνθρακες έχουν αρκετά υδροξύλια, θεωρητικά μπορούν να σχηματίσουν δακτυλίους διαφόρων μεγεθών.

Γενικά, μόνο πενταμελείς και εξαμελείς κυκλικές ημιακετάλες (τύποι δακτυλίων με λιγότερες τάσεις) σχηματίζονται σε σημαντική έκταση. Το νέο κέντρο χειρομορφίας που δημιουργείται στις κυκλικές ημιακετάλες υδατανθράκων έχουν διάταξη είτε *R* είτε *S*. Το άτομο άνθρακα στο νέο κέντρο χειρομορφίας ονομάζεται **ανωμερικός άνθρακας** (anomeric carbon) και αντιστοιχεί στο άτομο άνθρακα του καρβονυλίου στην μορφή ανοικτής αλυσίδας.

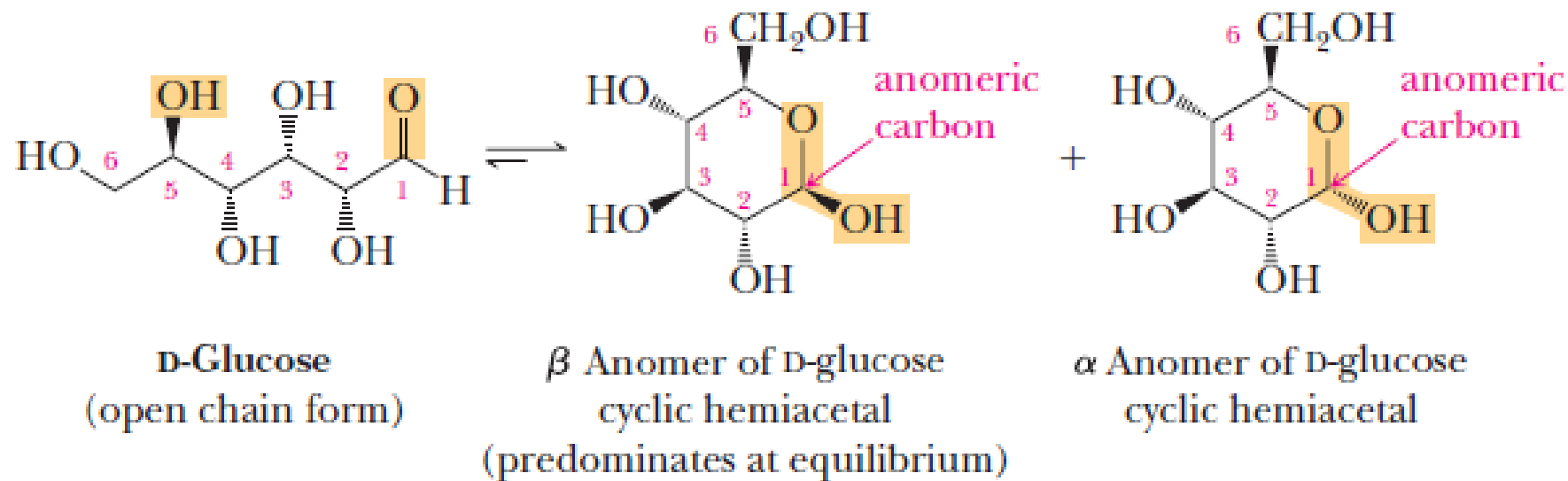
Οι δύο διαφορετικές κυκλικές ημιακετάλες ονομάζονται **ανωμερή** (anomers), και η διάταξη του καθενός υποδεικνύεται ως α ή β , ανάλογα με το αν το ημιακεταλικό -OH βρίσκεται στην ίδια πλευρά του δακτυλίου με το ακραίο -CH₂OH (β -ανωμερές) ή στην αντίθετη (α -ανωμερές).

Να σημειωθεί ότι εξαιτίας των πολλαπλών κέντρων χειρομορφίας, τα ανωμερή είναι διαστερεομερή και όχι εναντιομερή.

4. Αντιδράσεις – Προσθήκη πυρηνόφιλων που περιέχουν οξυγόνο

Προσθήκη αλκοολών (σχηματισμός ακεταλών)

Η D-γλυκόζη, ο πιο σημαντικό υδατάνθρακας του μεταβολισμού των θηλαστικών, υπάρχει ως εξαμελής κυκλική ημιακετάλη και ως αμφότερα α και β ανωμερή.

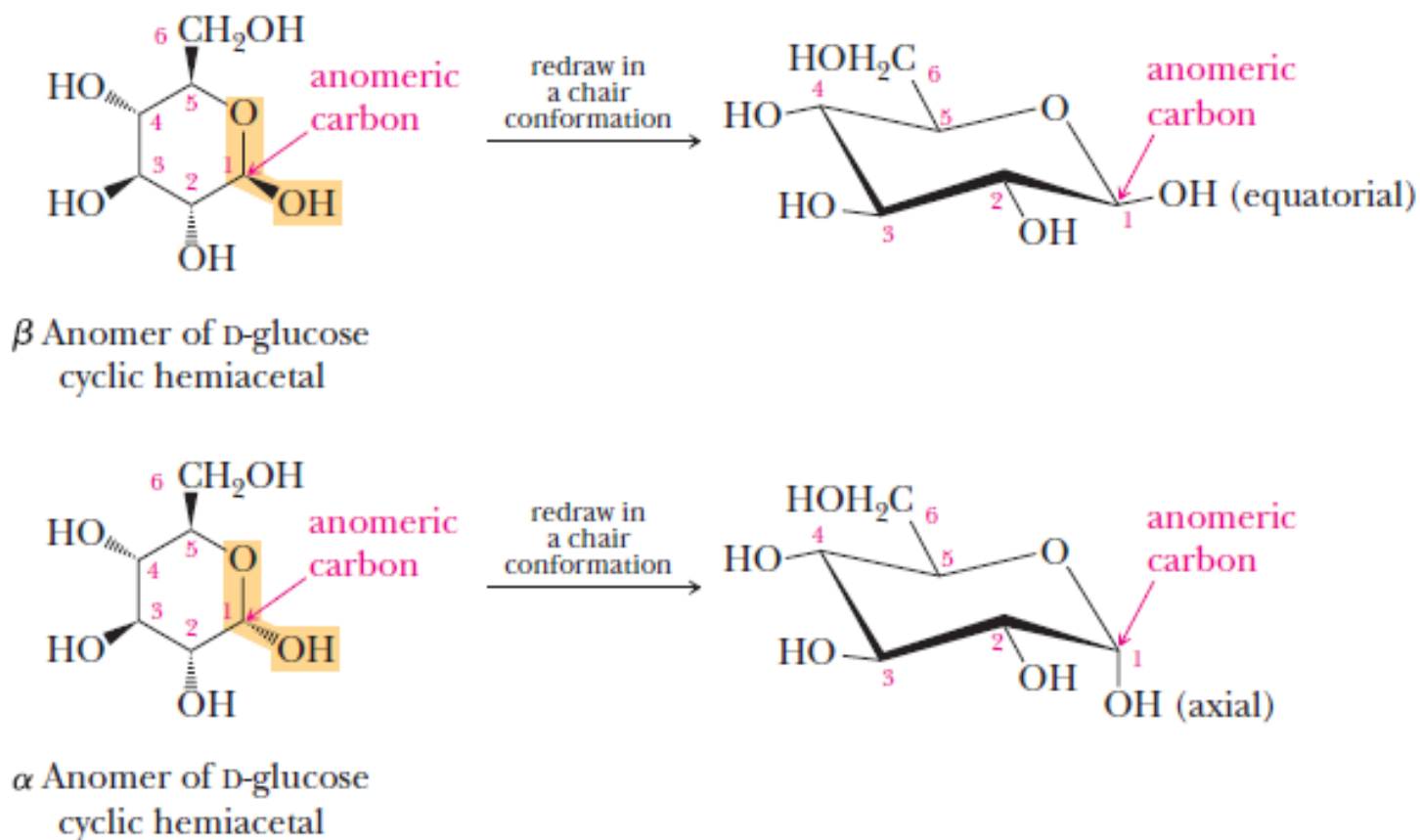


4. Αντιδράσεις – Προσθήκη πυρηνόφιλων που περιέχουν οξυγόνο

Προσθήκη αλκοολών (σχηματισμός ακεταλών)

Σε ισορροπία, το β-ανωμερές της D-γλυκόζης δεσπόζει, επειδή το -OH του ανωμερικού άνθρακα είναι στην πιο σταθερή ισημερινή θέση της πιο σταθερής διαμόρφωσης ανάκλιντρου.

Στην α-D-γλυκόζη, το -OH στον ανωμερικό άνθρακα είναι αξονικό.

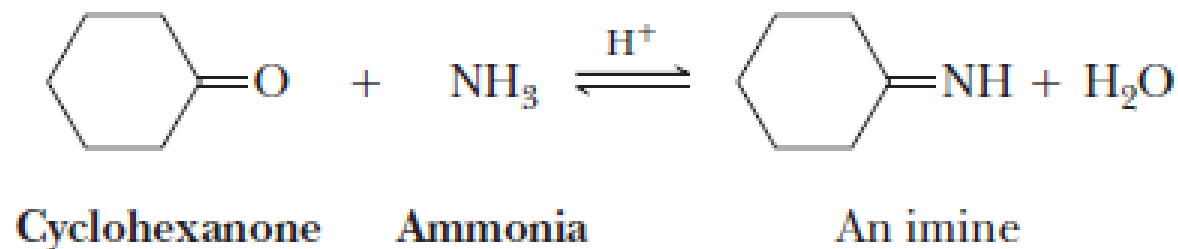
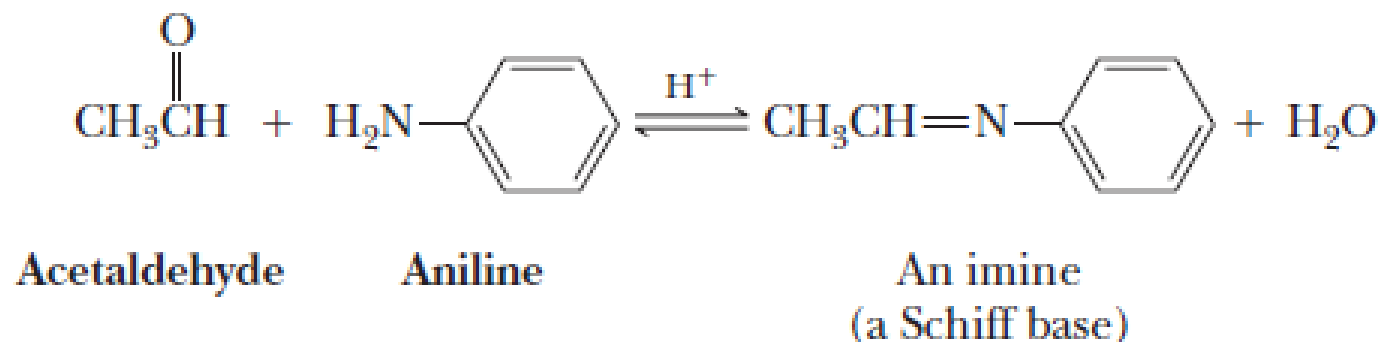


5. Αντιδράσεις – Προσθήκη πυρηνόφιλων που περιέχουν άζωτο

Προσθήκη αμμωνίας και παραγώγων της

Η αμμωνία, οι πρωτοταγείς αλιφατικές αμίνες (RNH_2), και οι πρωτοταγείς αρωματικές αμίνες (ArNH_2) αντιδρούν με το καρβονύλιο των αλδεϋδών και κετονών για να δώσουν **ιμίνες** (imines), οι οποίες συχνά αναφέρονται ως **βάσεις Schiff**.

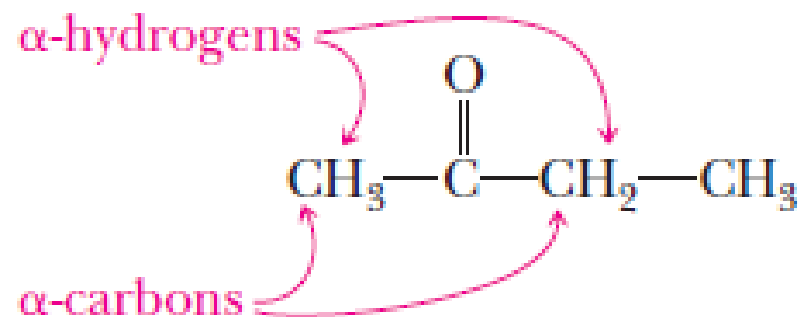
Οι ιμίνες είναι συνήθως ασταθείς, εκτός αν η ομάδα $\text{C}=\text{N}$ είναι μέρος ενός εκτενούς συζυγιακού συστήματος, και γενικά δεν απομονώνονται.



6. Κετο-ενολ ταυτομέρεια

Οξύτητα α-υδρογόνων

Ένας άνθρακας που γειτνιάζει με μια καρβonyλομάδα ονομάζεται **α-άνθρακας**, και τα άτομα υδρογόνου αυτού του άνθρακα ονομάζονται **α-υδρογόνα**.



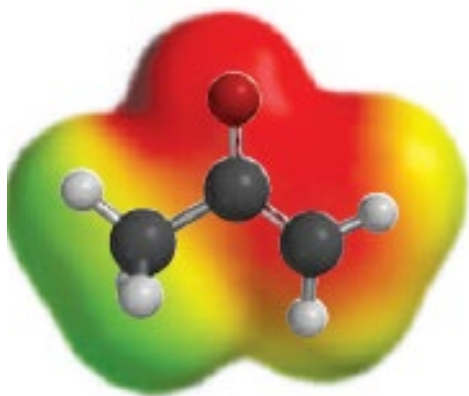
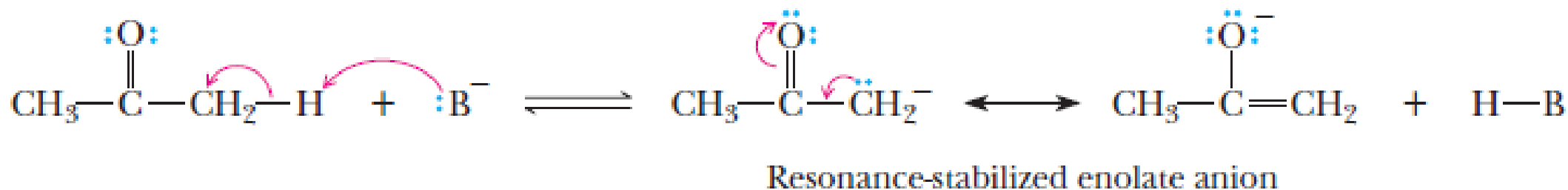
Επειδή ο άνθρακας και το υδρογόνο έχουν συγκρίσιμες ηλεκτραρνητικότητες, ένας C-H δεσμός φυσιολογικά έχει μικρή πολικότητα. Επιπρόσθετα, ο άνθρακας δεν έχει υψηλή ηλεκτραρνητικότητα, κι έτσι ένα ανιόν βασισμένο στον άνθρακα είναι σχετικά ασταθές.

Ως αποτέλεσμα, ένα υδρογόνο ενωμένο μ' έναν άνθρακα συνήθως έχει χαμηλή οξύτητα. Η περίπτωση είναι διαφορετική όμως για τα α-υδρογόνα. Τα α-υδρογόνα είναι πιο όξινα απ' ότι τα ακετυλενικά, τα βινυλικά και τα υδρογόνα αλκανίων, αλλά λιγότερο όξινα απ' ότι τα υδρογόνα του -OH των αλκοολών.

6. Κετο-ενολ ταυτομέρεια

Οξύτητα α -υδρογόνων

Η υψηλότερη οξύτητα των α -υδρογόνων δημιουργείται επειδή το αρνητικό φορτίο στο ενολικό ανιόν που προκύπτει, μετατοπίζεται μέσω συντονισμού, κι έτσι το καθιστά σταθερότερο από ένα ιόν αλκανίου, αλκενίου και αλκινίου.



Ένα ενολικό ιόν σταθεροποιείται επίσης από το επαγωγικό φαινόμενο απόσπασης ηλεκτρονίων του ηλεκτραρνητικού οξυγόνου.

6. Κετο-ενολ ταυτομέρεια

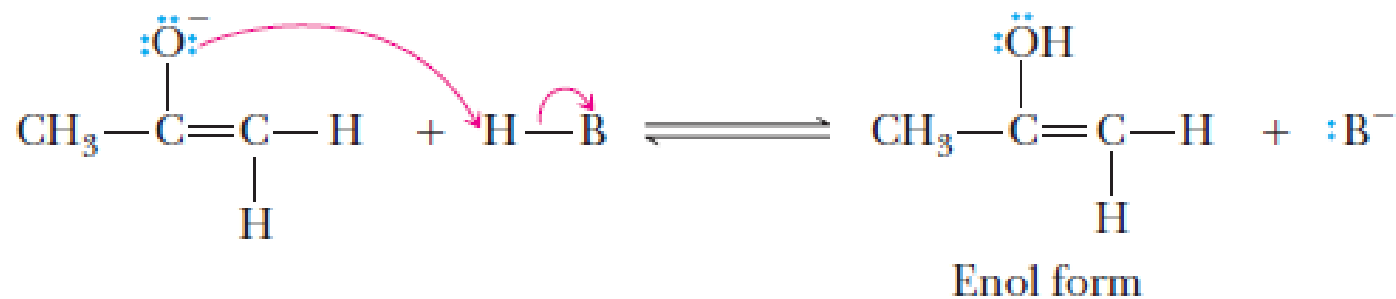
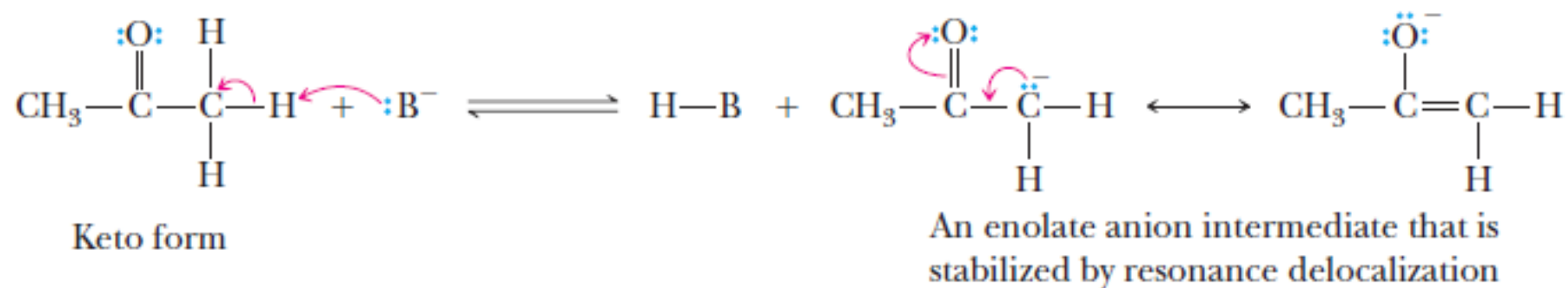
Οξύτητα α-υδρογόνων

Όταν ένα ενολικό ανιόν αντιδρά μ' έναν δότη πρωτονίων, αυτό γίνεται είτε με το οξυγόνο, είτε με τον α-άνθρακα. Η πρωτονίωση του ενολικού ανιόντος στον α-άνθρακα δίνει το αρχικό μόριο στην κέτο- μορφή.

Η πρωτονίωση στο οξυγόνο δίνει μια ενολ- μορφή. Μ' αυτόν τον τρόπο, η κετο- μορφή μιας αλδεΐδης ή κετόνης μπορεί να μετατραπεί σε ενόλη καταλυόμενη από βάση.

Ο σχηματισμός ενόλης μπορεί να καταλυθεί κι από οξύ. Η μόνη διαφορά είναι η σειρά προσθήκης και απόσπασης πρωτονίου.

Base-Catalyzed Equilibration of Keto and Enol Tautomers



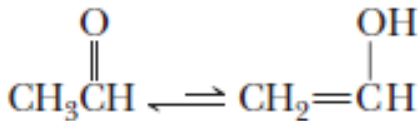
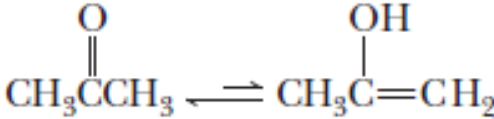
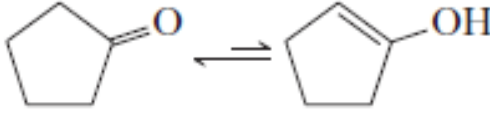
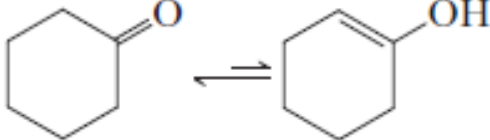
6. Κετο-ενολ ταυτομέρεια

Η θέση ισορροπίας της κετο-ενολ ταυτομέρειας

Οι αλδεΐδες και οι κετόνες με τουλάχιστον ένα α-υδρογόνο βρίσκονται σε ισορροπία με τις ενολικές τους μορφές.

Η θέση της κετο-ενολ ισορροπίας για απλές αλδεΐδες και κετόνες βρίσκεται μακράν προς την κετο- μορφή.

Αυτό συμβαίνει κυρίως διότι οι απλοί δεσμοί C-H είναι περίπου το ίδιο ισχυροί, όσο και οι δεσμοί O-H. Αντίθετα, ένας δεσμός C=O είναι ισχυρότερος από έναν C=C.

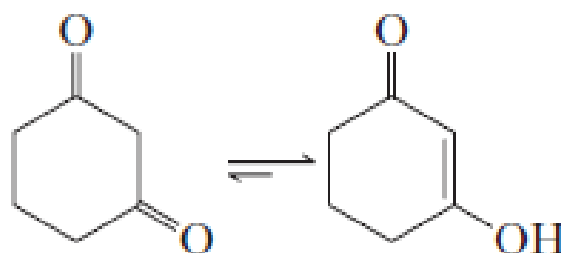
The Position of Keto-Enol Equilibrium for Some Simple Aldehydes and Ketones*		
Keto Form	Enol Form	% Enol at Equilibrium
	6×10^{-5}	
	6×10^{-7}	
	1×10^{-6}	
	4×10^{-5}	

6. Κετο-ενολ ταυτομέρεια

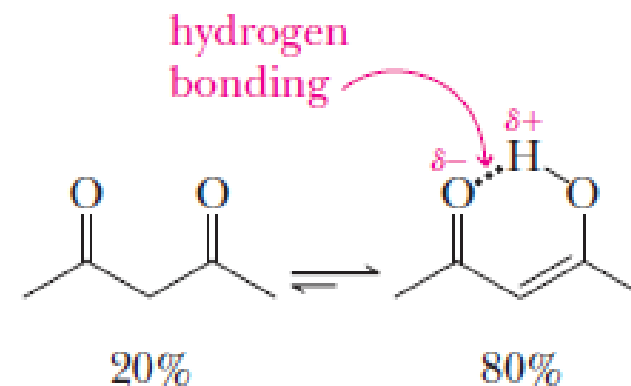
Η θέση ισορροπίας της κετο-ενολ ταυτομέρειας

Για μερικούς τύπους μορίων, η ενολική μορφή μπορεί να είναι η κύρια και, σε μερικές περιπτώσεις, η μοναδική μορφή σε ισορροπία. Για τις β-δικετόνες όπως η 1,3-κυκλοεξανοδιόνη και η 2,4-πεντανοδιόνη, όπου ένας α -άνθρακας βρίσκεται ανάμεσα σε δύο καρβονύλια, η ισορροπία μετατοπίζεται προς την ενολ- μορφή.

Αυτές οι ενόλες σταθεροποιούνται μέσω συζυγιακού φαινομένου του συστήματος $C=C$ και της καρβονυλομάδας. Η ενόλη της 2,4-πεντανοδιόνης, μια β-δικετόνη ανοικτής αλυσίδας, σταθεροποιείται περεταίρω μέσω ενδομοριακού δεσμού υδρονόνου.



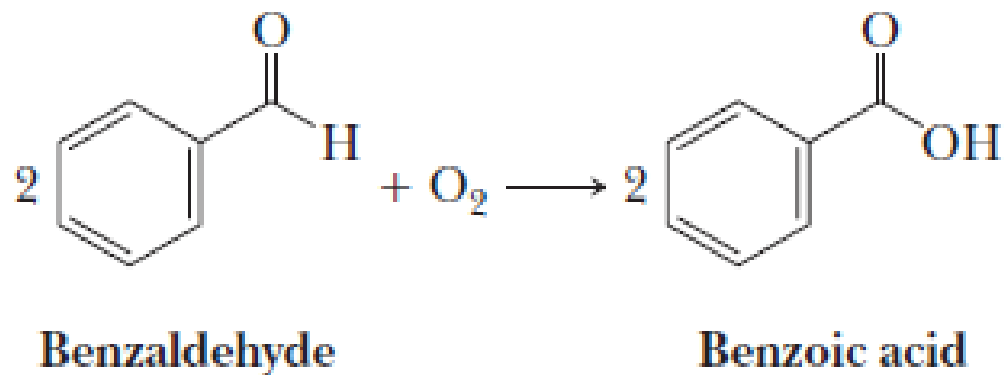
1,3-Cyclohexanedione



2,4-Pentanedione
(Acetylacetone)

7. Οξείδωση

Οι αλδεΐδες είναι από τις πιο εύκολα οξειδώσιμες ομάδες. Οξειδώνονται και προς δημιουργία καρβοξυλικών οξέων με μοριακό οξυγόνο και υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η αντίδραση με οξυγόνο είναι αλυσιδωτή αντίδραση ριζών.



Βιβλιογραφία

Brown W.H., Iverson B.L., Anslyn E.V., Foote C.S., Novak B.M., **2014**. Organic Chemistry, 7th Edition, Wadsworth Cengage Learning, U.S.A.