

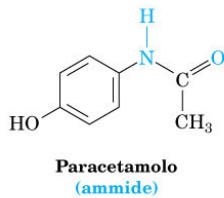
Composti carbonilici

Composti carbonilici

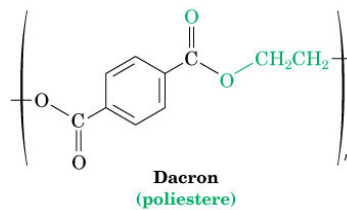
Si trovano nella maggior parte delle molecole biologiche, farmaceutiche e di sintesi



Componente principale dell'aceto



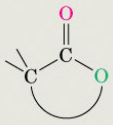
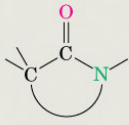
Principio attivo di molti farmaci



Resina per abbigliamento

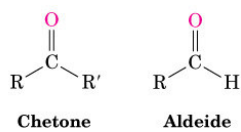
Composti carbonilici

Categorie di composti carbonilici

Nome	Formula generale	Desinenza	Nome	Formula generale	Desinenza
Aldeide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-ale	Etere	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$	-oato
Chetone	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$	-one	Lattone (estere ciclico)		Nessuna
Acido carbossilico	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$	Acido -oico	Ammide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\text{R}'$	-ammide
Alogenuro di un acido	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$ (X = alogeno)	Alogenuro di -ile o -oile	Lattame (ammide ciclica)		Nessuna
Anidride	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$	Anidride -oica			

Composti carbonilici

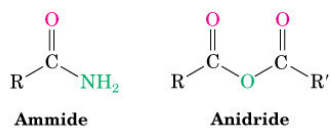
Si possono suddividere in due gruppi principali in base alla reattività



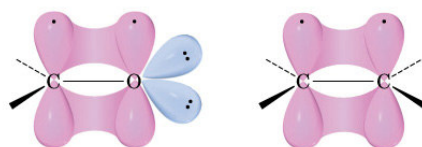
I gruppi $-\text{R}'$ ed $-\text{H}$ in questi composti *non possono* fungere da gruppi uscenti in reazioni di sostituzione.



I gruppi $-\text{OH}$, $-\text{OR}'$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$ e $-\text{OCOR}'$ in questi composti *possono* fungere da gruppi uscenti in reazioni di sostituzione.



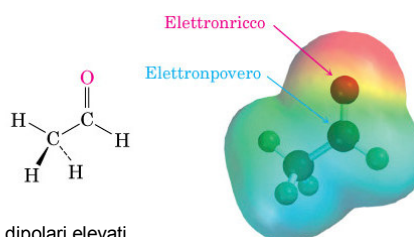
Composti carbonilici



Gruppo carbonilico

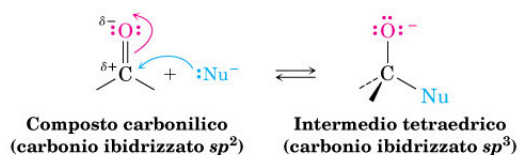
Alchene

Angoli di legame (°)	Lunghezza di legame (pm)	
H—C—C	118	C=O 122
C—C=O	121	C—C 150
H—C=O	121	OC—H 109

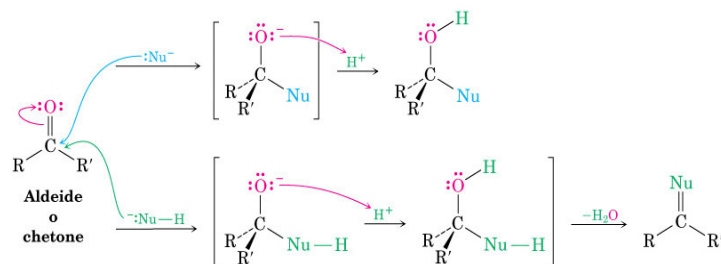


Hanno momenti dipolari elevati

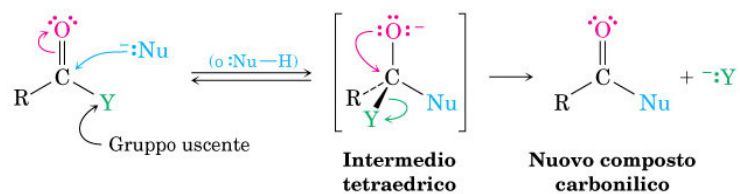
Addizione nucleofila ad aldeidi e chetoni



Reazione di addizione di un nucleofilo ad un aldeide o un chetone.
 A seconda del nucleofilo può essere formato un alcol o un composto
 in cui si è formato un legame C=Nu.

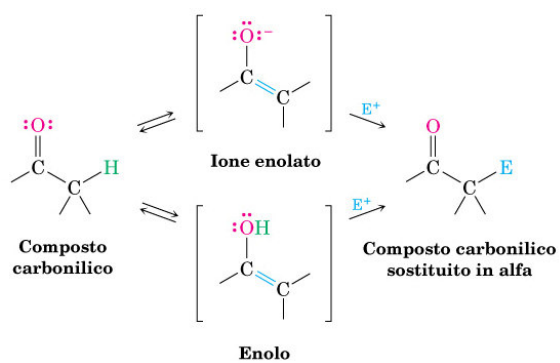


Sostituzione nucleofila acilica

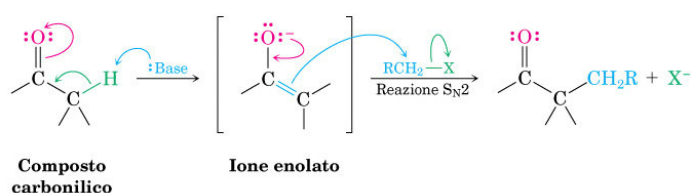
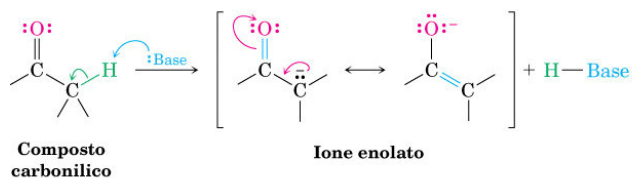


dove Y = — OR (estere), — Cl (cloruro di un acido), —NH₂ (ammide), o — OCOR' (anidride)

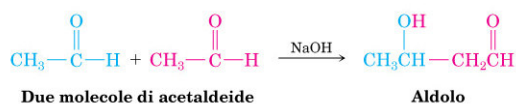
Sostituzione in alpha



Sostituzione in alpha



Condensazione

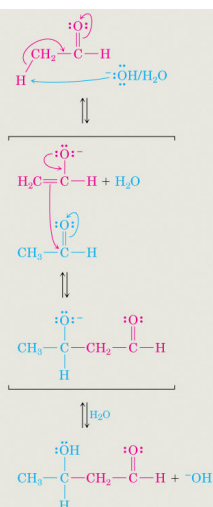


MECCANISMO:
una reazione di condensazione carbonilica tra due molecole di acetaldeide fornisce come prodotto una idrossialdeide.

Lo ione idrossido strappa un protone acido in alfa da una molecola di acetaldeide, dando un ione enolato.

Lo ione enolato si additiona come nucleofilo al gruppo carbonilico di una seconda molecola di acetaldeide, producendo un intermedio tetraedrico.

L'intermedio viene protonato dal solvente acquoso per fornire come prodotto un aldolo neutro e lo ione idrossido viene rigenerato.



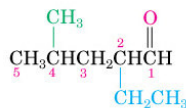
Aldeidi: nomenclatura



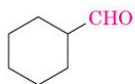
Etanale
(Acetaldeide)



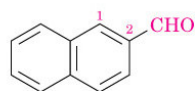
Propanale
(Propionaldeide)



2-Etil-4-metilpentanale



Cicloesancarbaldeide



2-Naftalencarbaldeide

Chetoni: nomenclatura



3-Esanone



4-Esen-2-one

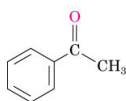


2,4-Esandione

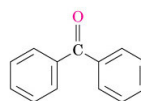
Nomi comuni



Acetone



Acetofenone



Benzofenone

sostituenti



Gruppo acile



Acetile

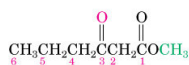


Formile



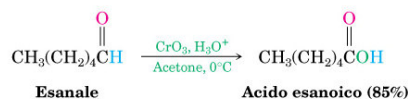
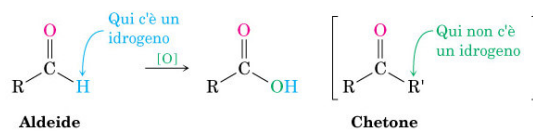
Benzoile

In presenza di altri gruppi funzionali

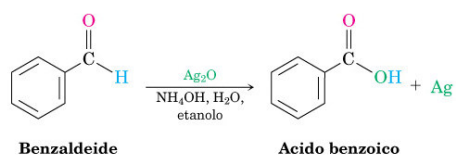


Metile 3-ossesanoato

Ossidazione

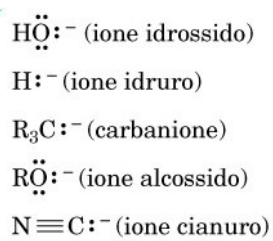


Ag_2O permette di ossidare in ambiente non acido

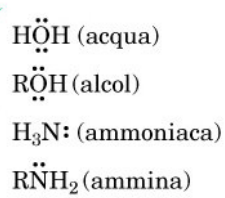


Addizione nucleofila

Alcuni nucleofili carichi negativamente



Alcuni nucleofili neutri



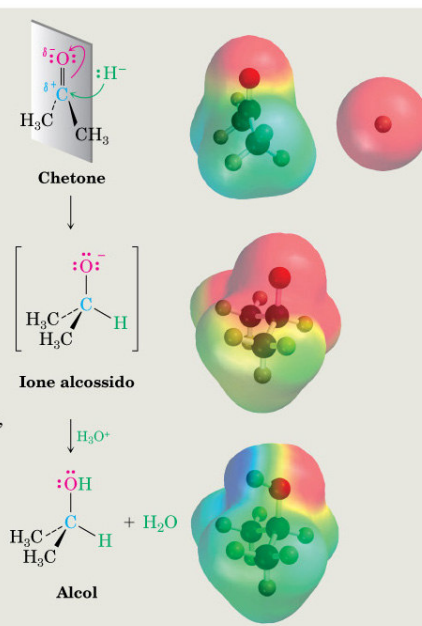
Addizione nucleofila

MECCANISMO:

Una reazione di addizione nucleofila ad un'aldeide o ad un chetone. Il nucleofilo, per esempio qui lo ione idruro, si avvicina al gruppo carbonilico con un angolo di circa 45° rispetto al piano dell'orbitale sp^2 , il carbonio carbonilico si reibridizza da sp^2 a sp^3 e si forma lo ione alcossido. Sulla destra, le mappe di potenziale elettrostatico mostrano come la densità elettronica si trasferisce dal nucleofilo all'ossigeno.

Una coppia di elettroni del nucleofilo attacca il carbonio elettrofilo del gruppo carbonilico, spingendo una coppia di elettroni del doppio legame C=O sull'ossigeno, portando ad uno ione alcossido. Il carbonio carbonilico si reibridizza da sp^2 a sp^3 .

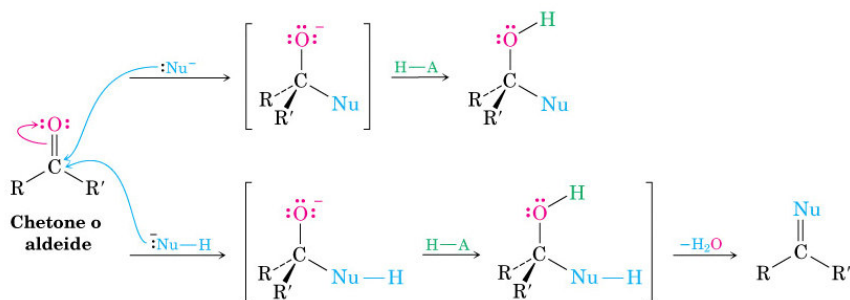
La protonazione dell'alcossido, derivante dall'addizione nucleofila porta al prodotto di addizione, un alcol neutro.



Addizione nucleofila

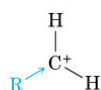
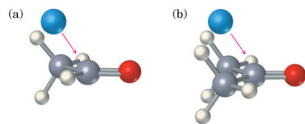
Le due vie generali di reazione che un nucleofilo segue sommandosi ad un aldeide o ad un chetone.

Il meccanismo superiore porta ad un alcol; quello inferiore ad un prodotto con un doppio legame C=Nu.

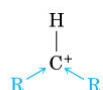


Reattività relativa di aldeidi e chetoni

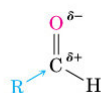
L'addizione nucleofila ad un'aldeide è stericamente meno impedita perché c'è solo un sostituyente relativamente ingombrante legato al carbonio carbonilico. (b) Un chetone, invece, ha due sostituenti voluminosi quindi è più ingombrato.



Carbocatione 1°
(meno stabile, più reattivo)



Carbocatione 2°
(più stabile, meno reattivo)



Aldeide
(minore stabilizzazione
del δ^+ , più reattiva)

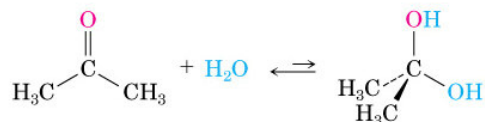


Chetone
(maggiore stabilizzazione
di δ^+ , meno reattivo)

ragioni elettroniche

Idratazione

Addizione nucleofila di acqua

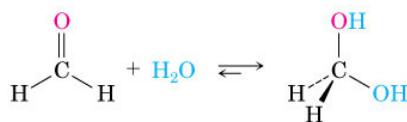


Acetone (99.9%)

Acetone idrato (0.1%)

ragioni steriche favoriscono in genere
la forma carbonilica

dioli geminali



Formaldeide (0.1%)

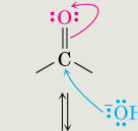
Formaldeide idrato (99.9%)

Idratazione

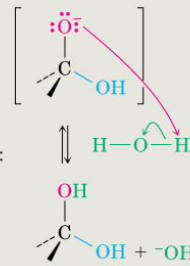
L'idratazione è in genere lenta in acqua neutra ma può essere catalizzata

MECCANISMO: Idratazione base-catalizzata di un'aldeide o di un chetone. Lo ione idrossido è un nucleofilo più reattivo dell'acqua neutra.

Lo ione idrossido nucleofilo si somma al gruppo carbonilico dell'aldeide o del chetone per dare uno ione alcossido intermedio.



Lo ione alcossido, basico, strappa un protone (H⁺) dall'acqua per formare il gem diolo e rigenerare il catalizzatore: lo ione idrossido.



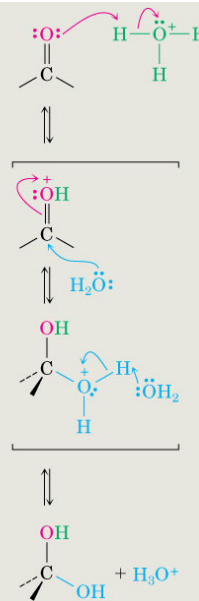
Idratazione

MECCANISMO: Idratazione acido-catalizzata di un'aldeide o di un chetone. L'acido protona il gruppo carbonilico, rendendolo più elettrofilo e reattivo.

Il catalizzatore acido protona l'ossigeno carbonilico basico, rendendo il chetone o l'aldeide un accettore di nucleofili molto migliore.

L'aggiunta di acqua neutra porta ad un gem diolo protonato.

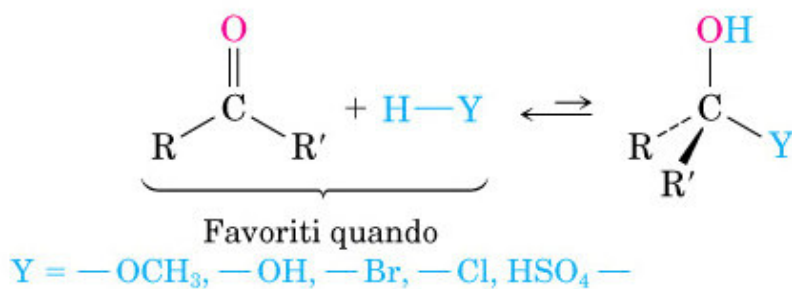
La perdita di un protone forma il gem diolo e rigenera il catalizzatore acido.



Addizione di nucleofili

Lo stesso meccanismo si applica ad altri tipi di reazione

Le reazioni sono reversibili ma l'equilibrio favorisce il composto carbonilico



Formazione di alcoli

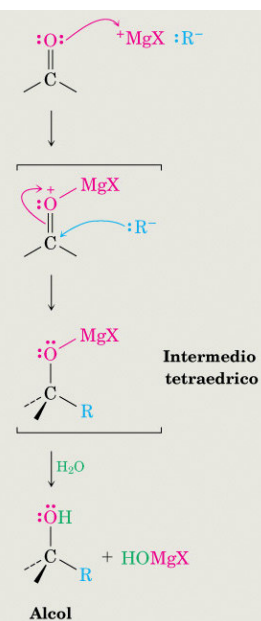
MECCANISMO:

La reazione di Grignard: L'addizione nucleofila di un carbanione ad un aldeide o ad un chetone, seguita dalla protonazione dell'intermedio alcossido, porta alla formazione di un alcol.

L'acido di Lewis Mg^{2+} forma dapprima un complesso acido-base con l'ossigeno basico dell'aldeide o del chetone, aumentando la capacità di accettore del carbonile.

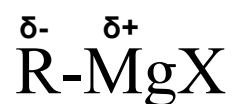
L'addizione nucleofila di un gruppo alchilico R^- all'aldeide od al chetone produce un intermedio alcossido tetraedrico...

... che subisce l'idrolisi, quando, in un secondo tempo, si aggiunge l'acqua. Il prodotto finale è un alcol neutro.



Reattivi di Grignard

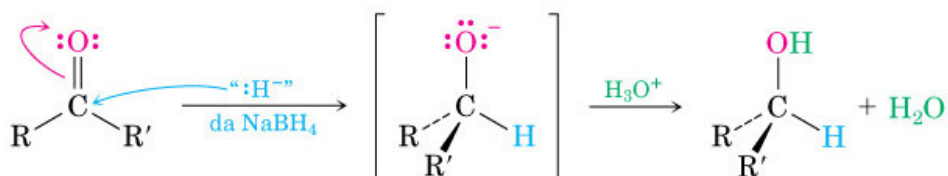
Il legame carbonio magnesio è covalente polare: il carbonio, più elettronegativo, reca una parziale carica negativa e il magnesio una parziale carica positiva.



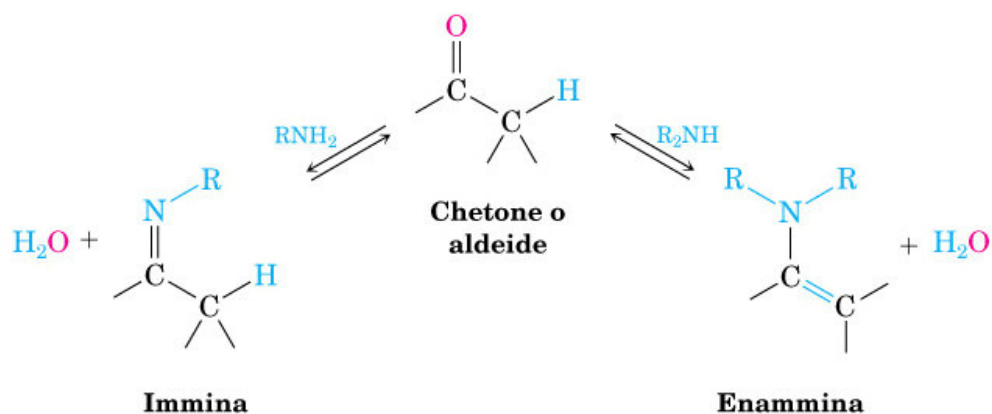
Il carbonio si comporta da carbanione quindi sia nucleofila che basico

Formazione di alcoli

Meccanismo della riduzione del gruppo carbonilico attraverso l'addizione nucleofila di "ione idruro" generato da LiAlH_4 o NaBH_4 .

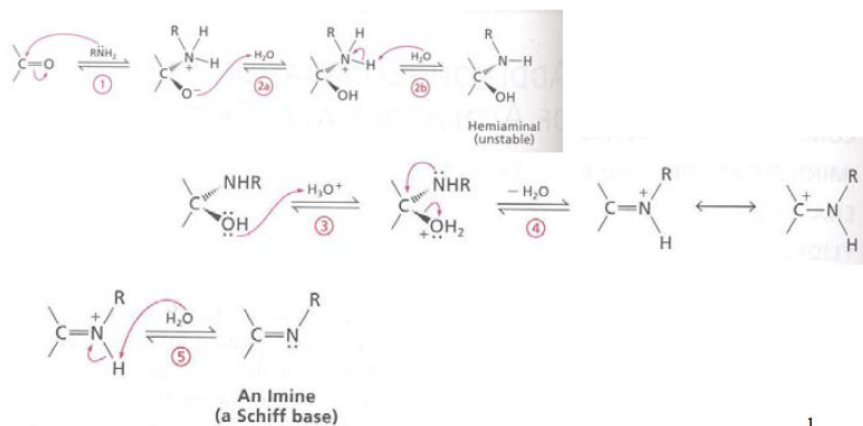


Formazione di immine ed enammine



Formazione di immine

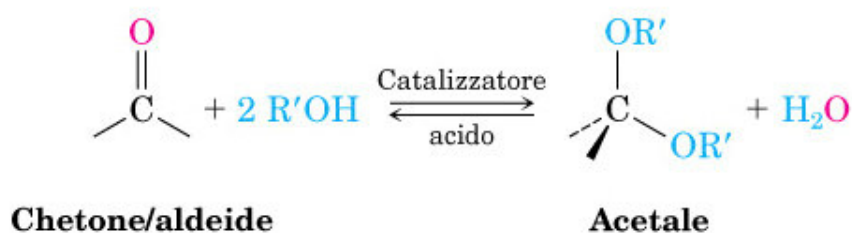
Ammine primarie reagiscono con composti carbonilici per dare immine, anche denominate basi di Schiff



Formazione di acetali

Reazione analoga all'idratazione

Gli alcoli sono nucleofili deboli e reagiscono lentamente in condizioni neutre



Formazione di acetali

MECCANISMO:
Formazione di acetali per reazione acido-catalizzata di un'aldeide o di un chetone con un alcol.

L'emiacetale si forma in maniera reversibile con equilibrio che favorisce la specie carbonilica

Tutta la reazione è un equilibrio.

Si può favorire la formazione di acetali eliminando acqua dal mezzo p.es. per distillazione.

Si favorisce la formazione del carbonile in eccesso di acido acquoso.

