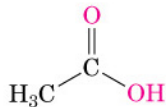


Composti carbonilici

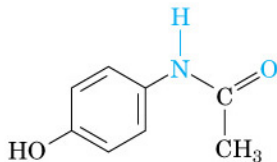
Composti carbonilici

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



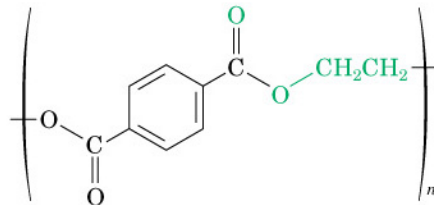
Acido acetico
(acido carbossilico)

Componente principale
dell'aceto



Paracetamolo
(ammide)

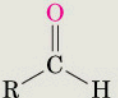
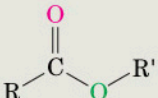
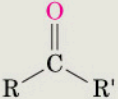
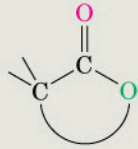
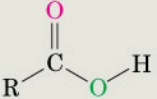
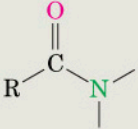
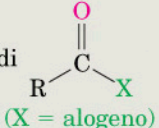
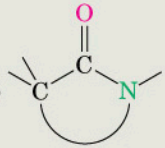
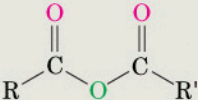
Principio attivo di molti
farmaci



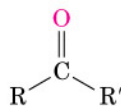
Dacron
(poliestere)

Resina per abbigliamento

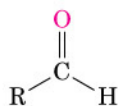
Categorie di composti carbonilici

Nome	Formula generale	Desinenza	Nome	Formula generale	Desinenza
Aldeide		<i>-ale</i>	Estere		<i>-oato</i>
Chetone		<i>-one</i>	Lattone (estere ciclico)		Nessuna
Acido carbossilico		<i>Acido -oico</i>	Ammide		<i>-ammide</i>
Alogenuro di un acido		<i>Alogenuro di -ile o -oile</i>	Lattame (ammide ciclica)		Nessuna
Anidride		<i>Anidride -oica</i>			

Si possono suddividere in due gruppi principali in base alla reattività

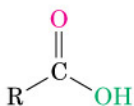


Chetone

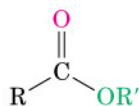


Aldeide

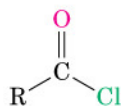
I gruppi $-\text{R}'$ ed $-\text{H}$ in questi composti *non possono* fungere da gruppi uscenti in reazioni di sostituzione.



**Acido
carbossilico**

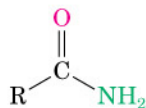


Estere

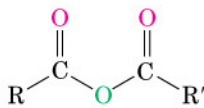


**Cloruro di
un acido**

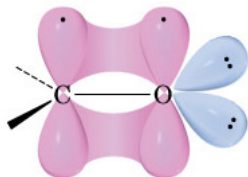
I gruppi $-\text{OH}$, $-\text{OR}'$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$ e $-\text{OCOR}'$ in questi composti *possono* fungere da gruppi uscenti in reazioni di sostituzione.



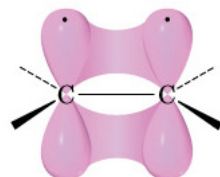
Ammide



Anidride



Gruppo carbonilico

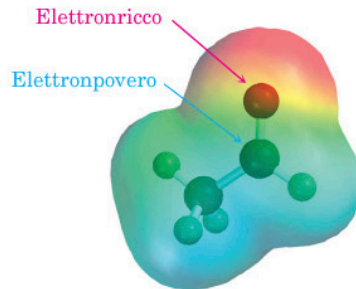
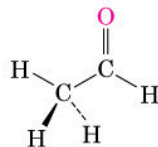


Alchene

Carbonio carbonilico ibridato sp^2 , trigonale planare.

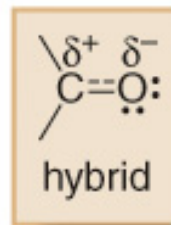
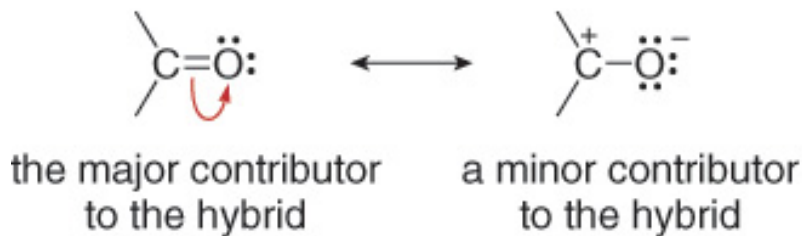
Caratteristiche simili a quelle del doppio legame C=C

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



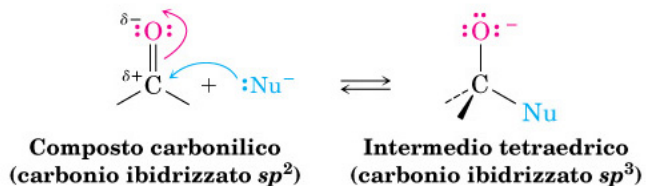
Hanno momenti dipolari elevati

- L'atomo di ossigeno, elettronegativo, nel gruppo carbonilico rende il legame polarizzato, e questo risulta nel fatto che il carbonio carbonilico è povero di elettroni.
- Il gruppo carbonilico può essere quindi rappresentato da due strutture di risonanza.

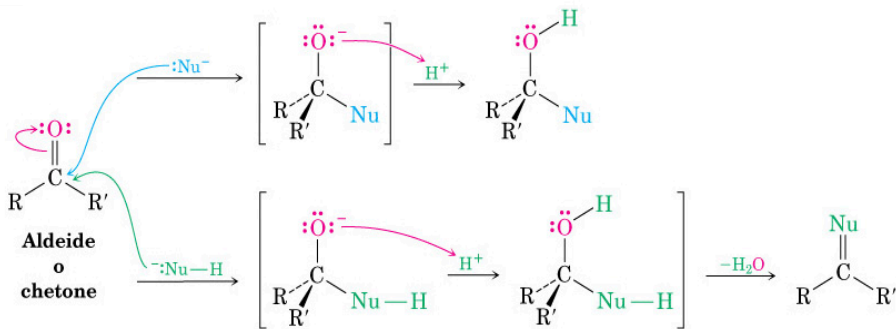


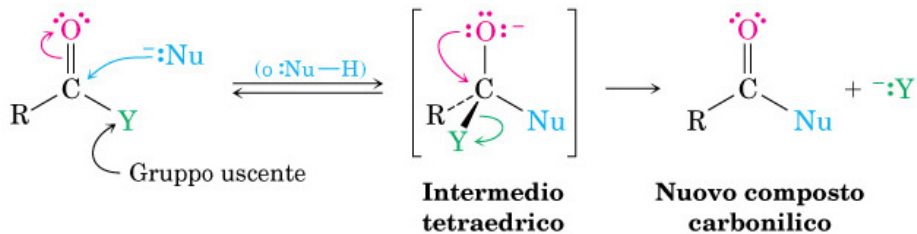
polarized carbonyl

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.





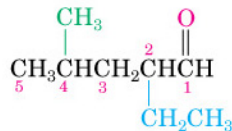
dove Y = — OR (estere), — Cl (cloruro di un acido), — NH₂ (ammide), o — OCOR' (anidride)



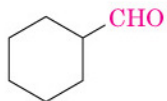
Etanale
(Acetaldeide)



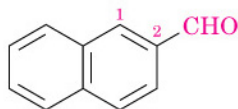
Propanale
(Propionaldeide)



2-Etil-4-metilpentanale

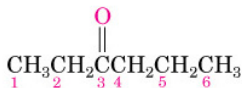


Cicloesancarbaldeide



2-Naftalencarbaldeide

Chetoni: nomenclatura



3-Esanone



4-Esen-2-one

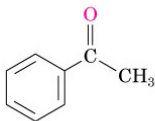


2,4-Esandione

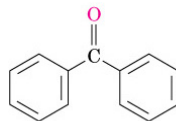
Nomi comuni



Acetone



Acetofenone



Benzofenone

sostituenti



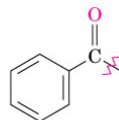
Gruppo acile



Acetile

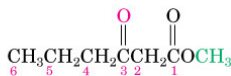


Formile

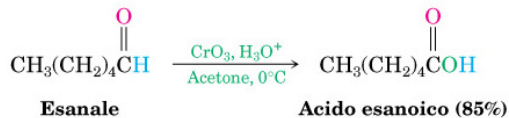
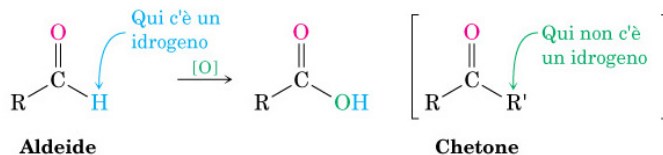


Benzoile

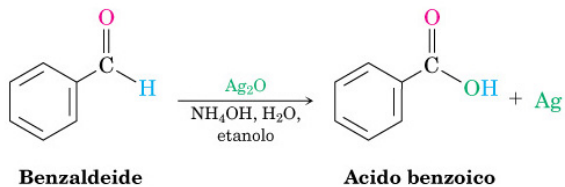
In presenza di altri gruppi funzionali



Metile 3-ossoesanoato

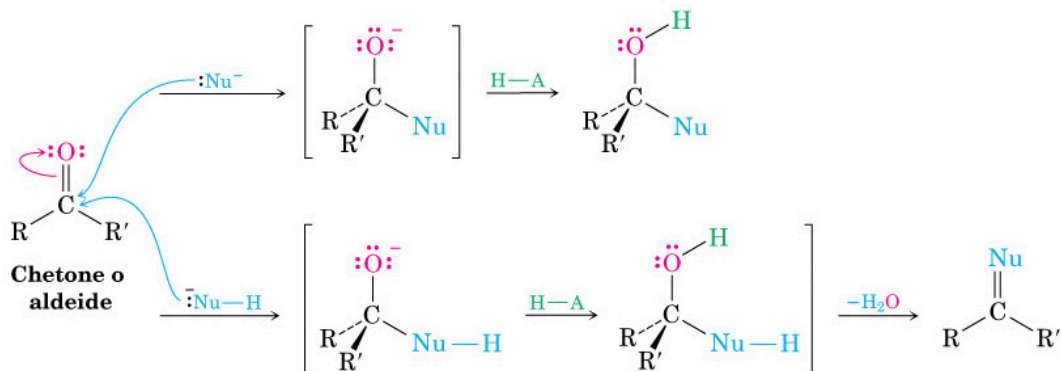


Ag_2O permette di ossidare in ambiente non acido

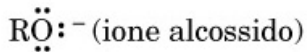
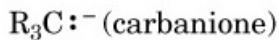
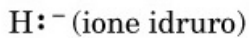
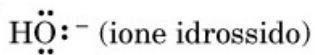


Le due vie generali di reazione che un nucleofilo segue sommandosi ad un aldeide o ad un chetone.

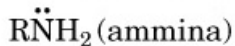
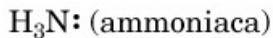
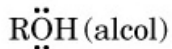
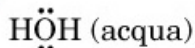
Il meccanismo superiore porta ad un alcol; quello inferiore ad un prodotto con un doppio legame C=Nu.



**Alcuni nucleofili
carichi negativamente**



Alcuni nucleofili neutri

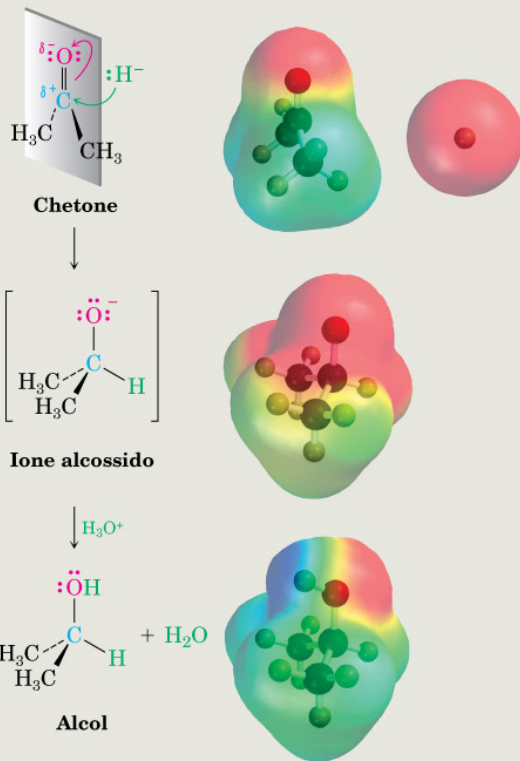


MECCANISMO:

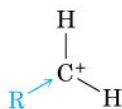
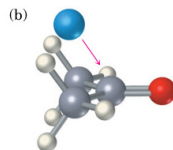
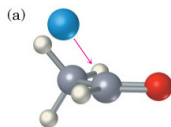
Una reazione di addizione nucleofila ad un'aldeide o ad un chetone. Il nucleofilo, per esempio qui lo ione idruro, si avvicina al gruppo carbonilico con un angolo di circa 45° rispetto al piano dell'orbitale sp^2 , il carbonio carbonilico si reibridizza da sp^2 a sp^3 e si forma lo ione alcossido. Sulla 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 .

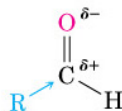
La protonazione dell'alcossido, derivante dall'addizione nucleofila porta al prodotto di addizione, un alcol neutro.



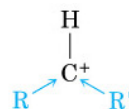
L'aggiunta nucleofila ad un'aldeide è stericamente meno impedita perché c'è solo un sostituto relativamente ingombrante legato al carbonio carbonilico. (b) Un chetone, invece, ha due sostituenti voluminosi quindi è più ingombrato.



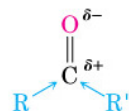
Carbocatione 1°
(meno stabile, più reattivo)



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

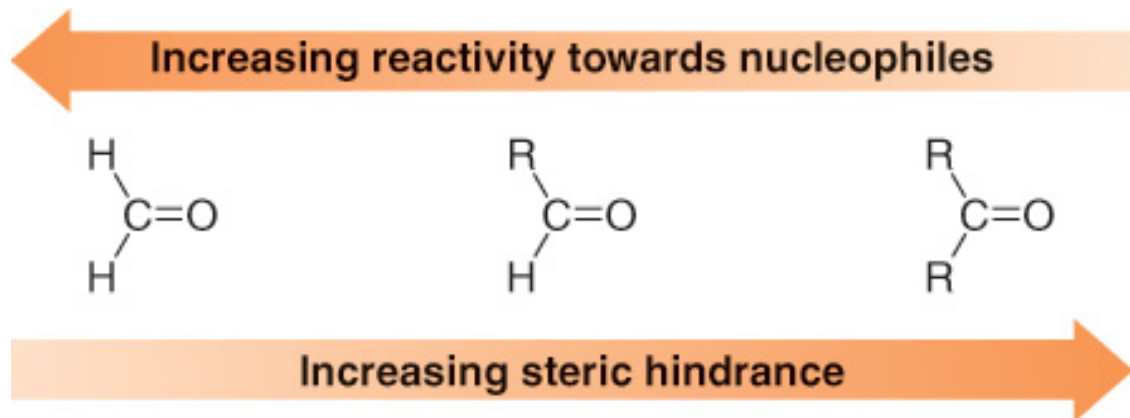


Carbocatione 2°
(più stabile, meno reattivo)

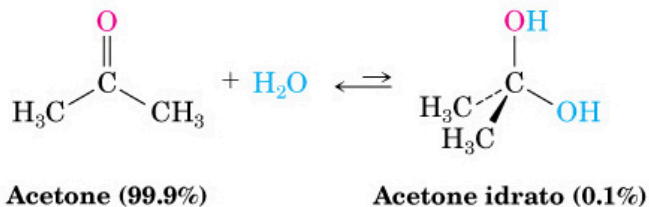


Chetone
(maggiore stabilizzazione
di δ^+ , meno reattivo)

ragioni elettroniche

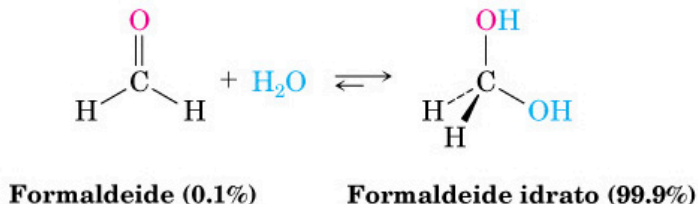


Addizione nucleofila di acqua



ragioni steriche favoriscono in genere
la forma carbonilica

dioli geminali



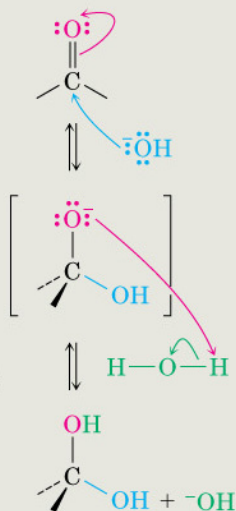
Idratazione

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.



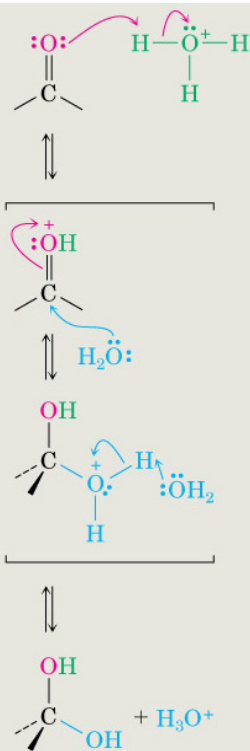
MECCANISMO:

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 basilico, rendendo il chetone o l'aldeide un accettore di nucleofili molto migliore.

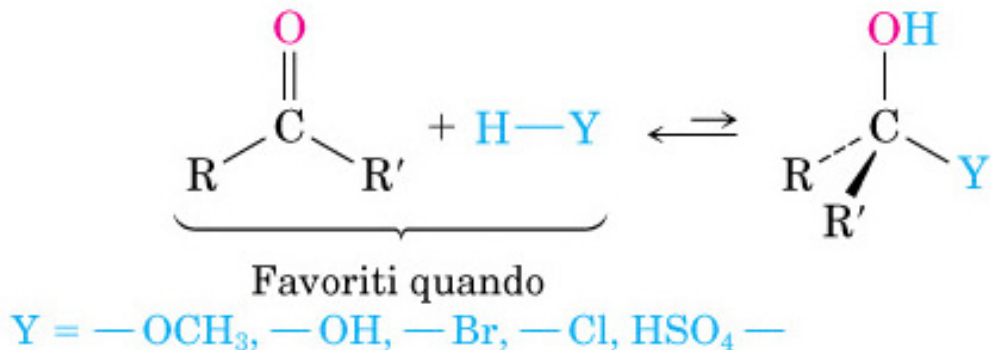
L'aggiunta di acqua neutra porta ad un gem diolo protonato.

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



Lo stesso meccanismo si applica ad altri tipi di reazione

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



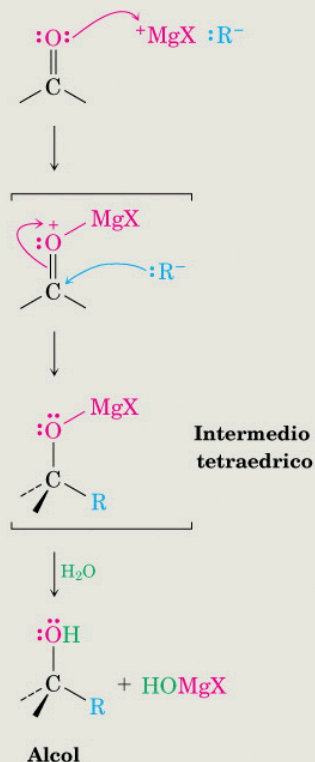
MECCANISMO:

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.

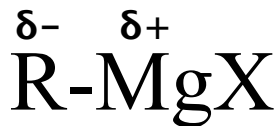
L'acido di Lewis Mg^{2+} forma dapprima un complesso acido-base con l'ossigeno basico dell'aldeide o del chetone, aumentando la capacità di accettore del carbonile.

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

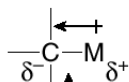
... che subisce l'idrolisi, quando, in un secondo tempo, si aggiunge l'acqua. Il prodotto finale è un alcol neutro.



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



Organometallic reagents—
General structure



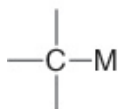
=

R—M

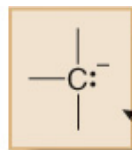
M = metal

Most common metals:
M = Li, Mg, Cu

Il carbonio si comporta da carbanione quindi sia nucleofilo che basico



reacts like



M⁺

a base and a nucleophile

carbanion

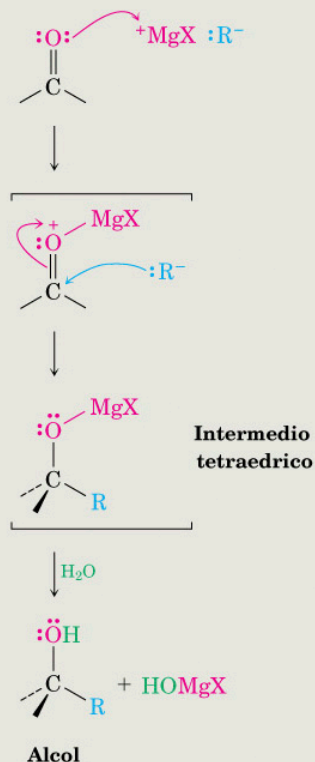
MECCANISMO:

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.

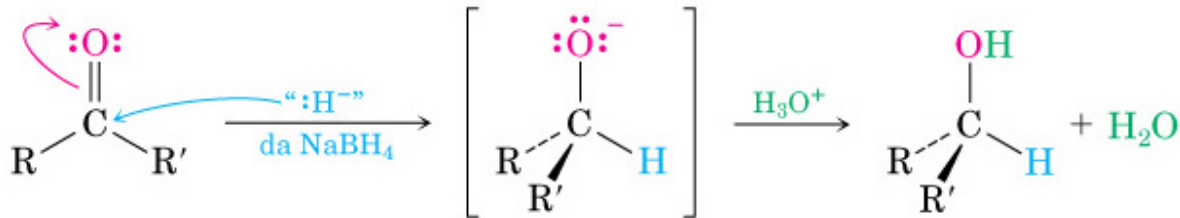
L'acido di Lewis Mg^{2+} forma dapprima un complesso acido-base con l'ossigeno basico dell'aldeide o del chetone, aumentando la capacità di accettore del carbonile.

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

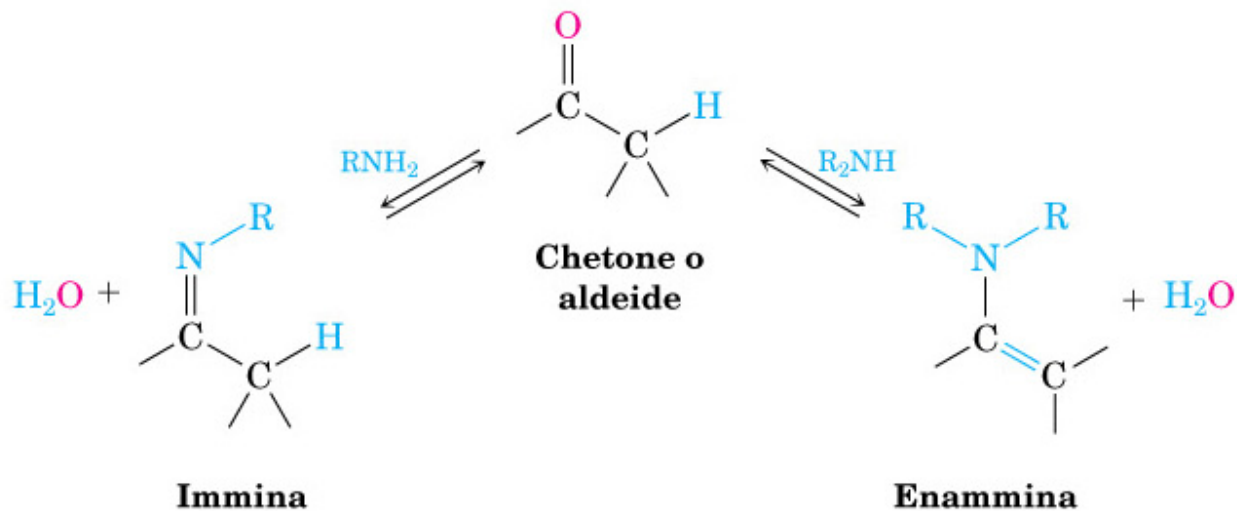
... che subisce l'idrolisi, quando, in un secondo tempo, si aggiunge l'acqua. Il prodotto finale è un alcol neutro.



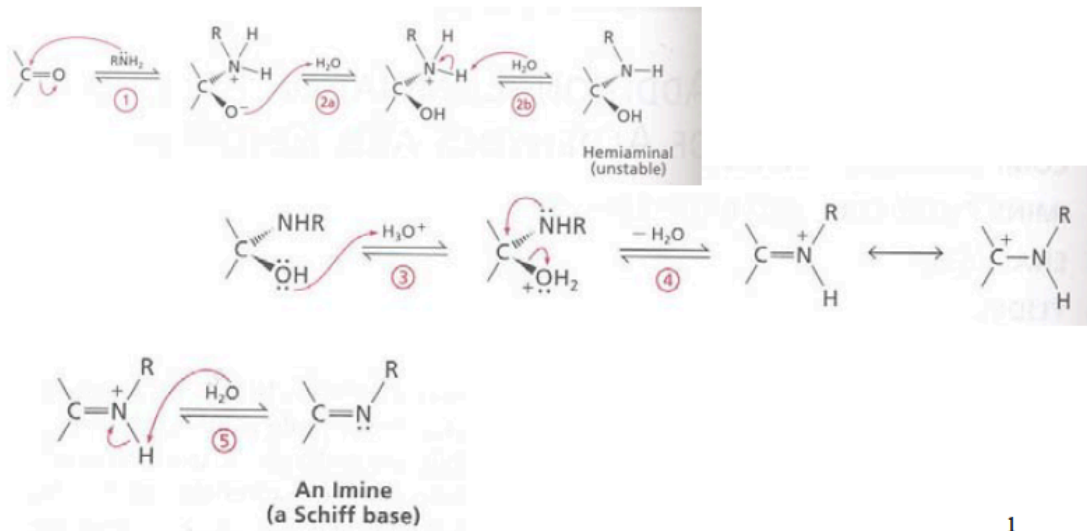
Meccanismo della riduzione del gruppo carbonilico attraverso l'addizione nucleofila di "ione idruro" generato da LiAlH_4 o NaBH_4 .



Meccanismo a due stadi con formazione di un alcol 1° o 2°



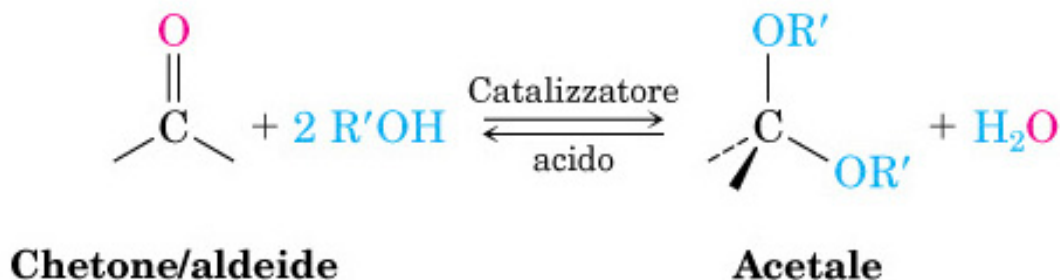
Ammine primarie reagiscono con composti carbonilici per dare immine, anche denominate basi di Schiff



Reazioni acido-base a parte step 1 (addizione nucleofila) e 4 (eliminazione H_2O)

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.

La protonazione dell'ossigeno carbonilico polarizza fortemente il gruppo carbonilico e...

...attiva il gruppo carbonilico all'attacco nucleofilo di una coppia di elettroni non condivisi dell'ossigeno dell'alcol.

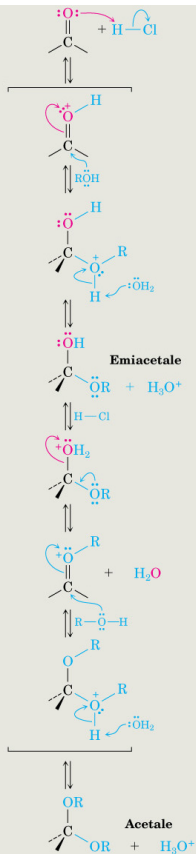
La perdita di un protone porta all'emiacetale tetraedrico e neutro.

La protonazione del gruppo ossidrile dell'emiacetale lo trasforma in un buon gruppo uscente.

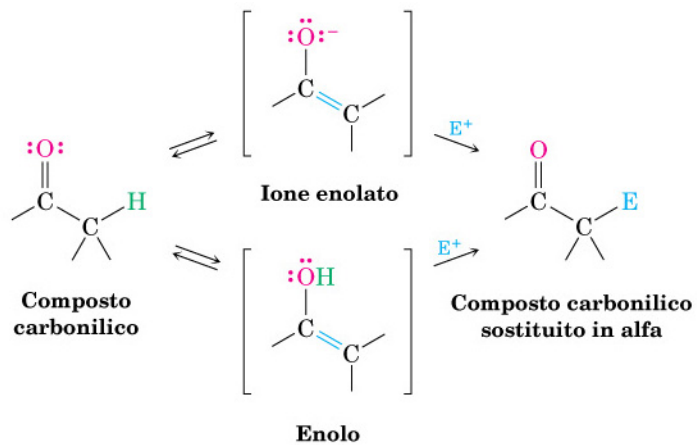
La disidratazione genera uno ione ossonio intermedio.

L'aggiunta di una seconda molecola di alcol porta alla forma protonata dell'acetale.

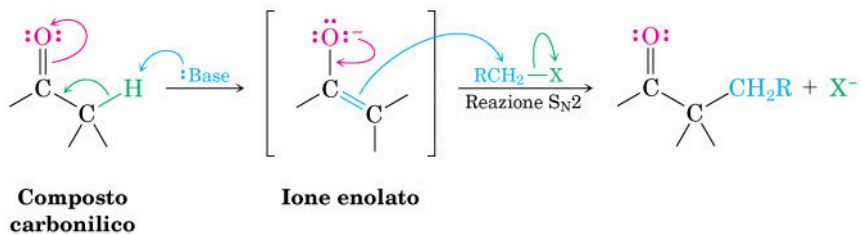
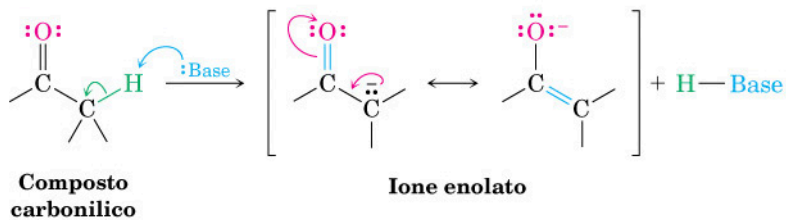
Finalmente la perdita di un protone porta all'acetale neutro.

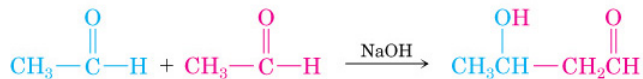


Sostituzione in alfa



Sostituzione in alpha



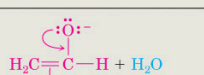
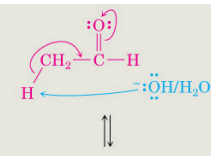


Due molecole di acetaldeide

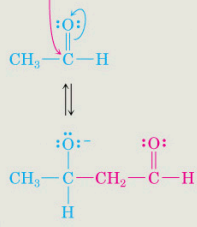
Aldolo

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 uno ione enolato.



Lo ione enolato si addiziona 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.

