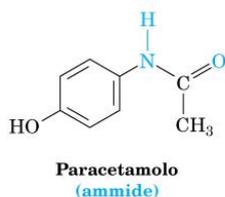


Composti carbonilici

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



Componente principale dell'aceto



Principio attivo di molti farmaci



Resina per abbigliamento

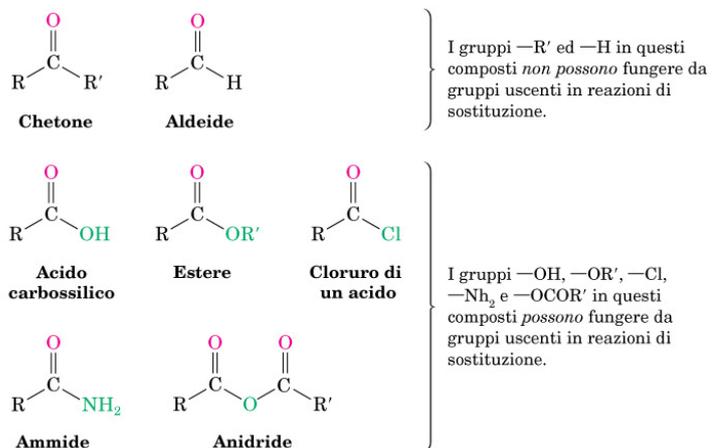
Composti carbonilici

Categorie di composti carbonilici

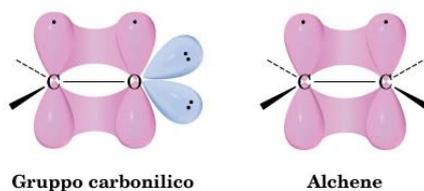
Nome	Formula generale	Desinenza	Nome	Formula generale	Desinenza
Aldeide		-ale	Estere		-oato
Chetone		-one	Lattone (estere ciclico)		Nessuna
Acido carbossilico		Acido -oico	Ammide		-ammide
Alogenuro di un acido		Alogenuro di -ile o -oile	Lattame (ammide ciclica)		Nessuna
Anidride		Anidride -oica			

Composti carbonilici

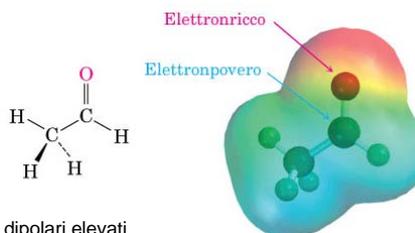
Si possono suddividere in due gruppi principali in base alla reattività



Composti carbonilici

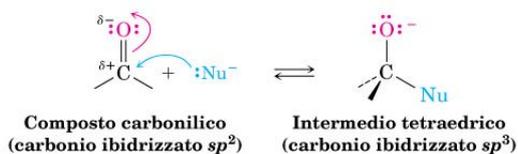


Angoli di legame (°)	Lunghezza di legame (pm)	
H—C—C	118	C=O 122
C—C=O	121	C—C 150
H—C=O	121	OC—H 109

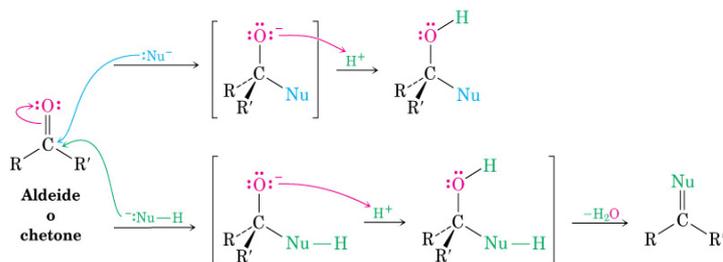


Hanno momenti dipolari elevati

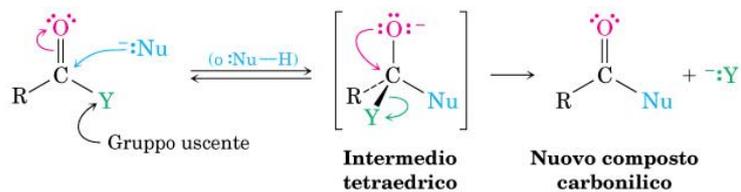
Addizione nucleofila ad aldeidi e chetoni



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.

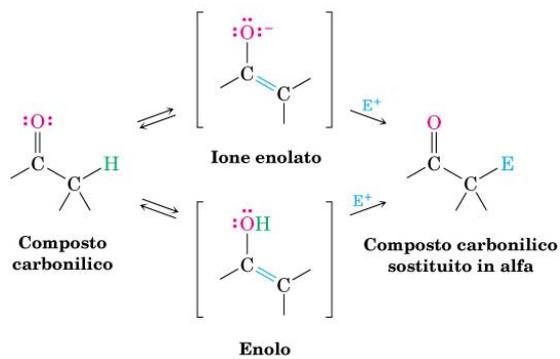


Sostituzione nucleofila acilica

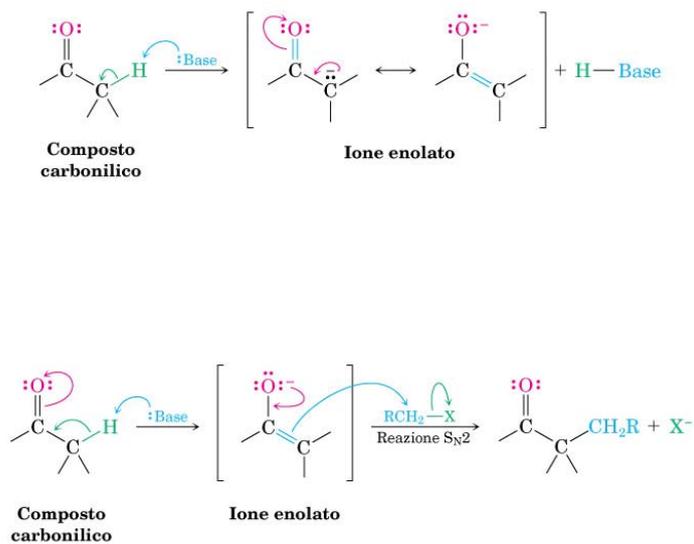


dove Y = — OR (estere), — Cl (cloruro di un acido), —NH₂ (ammide), o — OCOR' (anidride)

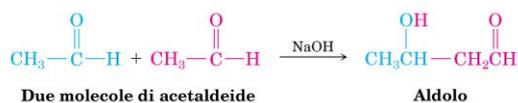
Sostituzione in alfa



Sostituzione in alfa



Condensazione

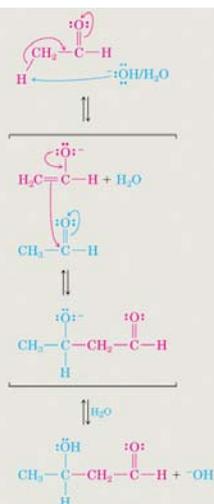


MECCANISMO:
una reazione di condensazione carbonilica tra due molecole di acetaldeide fornisce come prodotto una idrossialdeide.

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



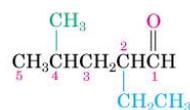
Aldeidi: nomenclatura



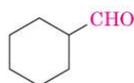
Etanale
(Acetaldeide)



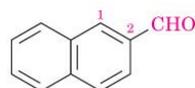
Propanale
(Propionaldeide)



2-Etil-4-metilpentanale

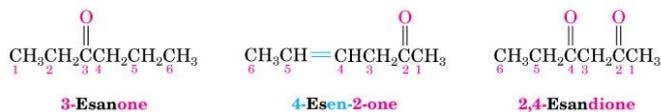


Cicloesancarbaldeide



2-Naftalenearbaldeide

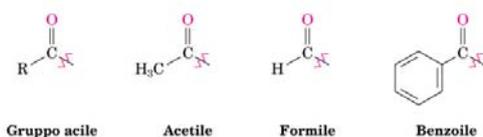
Chetoni: nomenclatura



Nomi comuni



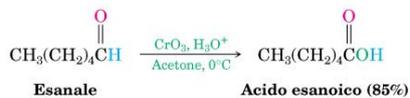
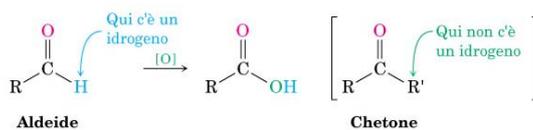
sostituenti



In presenza di altri gruppi funzionali



Ossidazione

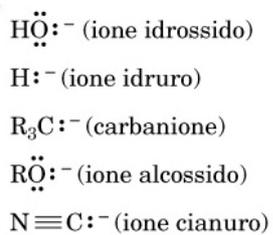


Ag₂O permette di ossidare in ambiente non acido

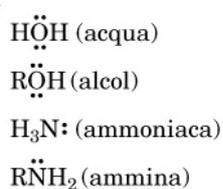


Addizione nucleofila

Alcuni nucleofili carichi negativamente



Alcuni nucleofili neutri



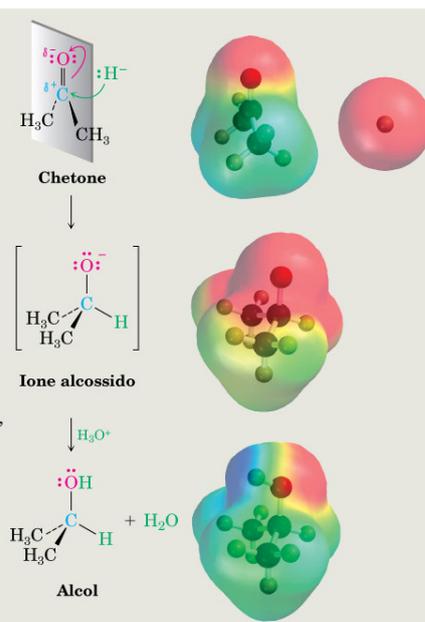
Addizione nucleofila

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 .

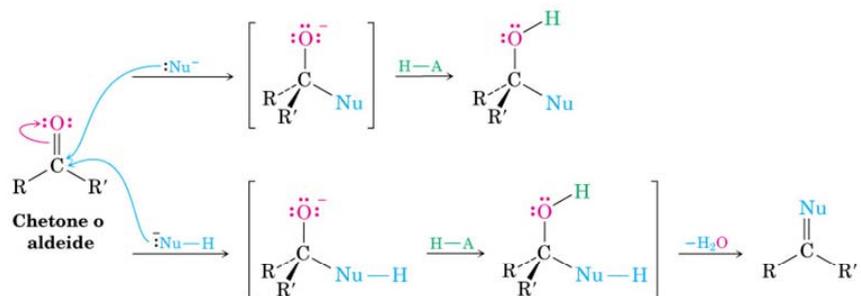
La protonazione dell'alcossido, derivante dall'addizione nucleofila porta al prodotto di addizione, un alcol neutro.



Addizione nucleofila

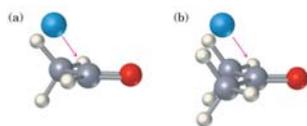
Le due vie generali di reazione che un nucleofilo segue sommandosi ad un aldeide o ad un chetone.

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



Reattività relativa di aldeidi e chetoni

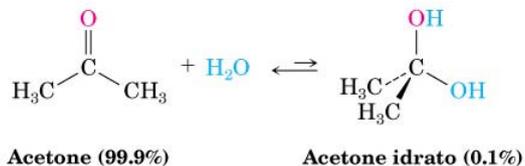
L'addizione nucleofila ad un'aldeide è stericamente meno impedita perché c'è solo un sostituito relativamente ingombrante legato al carbonio carbonilico. (b) Un chetone, invece, ha due sostituenti voluminosi quindi è più ingombrato.



ragioni elettroniche

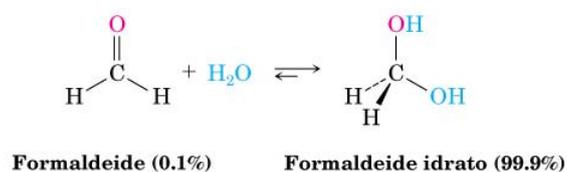
Idratazione

Addizione nucleofila di acqua



ragioni steriche favoriscono in genere
la forma carbonilica

dioli geminali



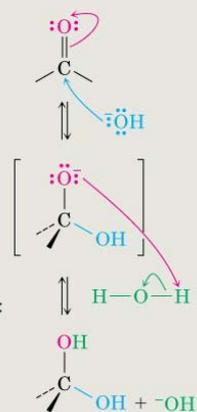
Idratazione

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.



Idratazione

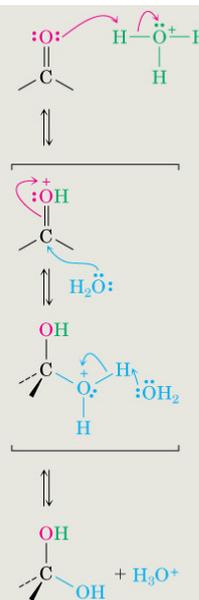
MECCANISMO:

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.

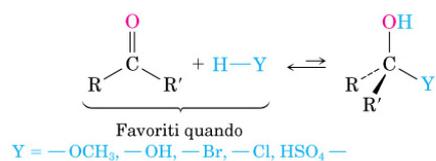
La perdita di un protone forma il gem diolo e rigenera il catalizzatore acido.



Addizione di nucleofili

Lo stesso meccanismo si applica ad altri tipi di reazione

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



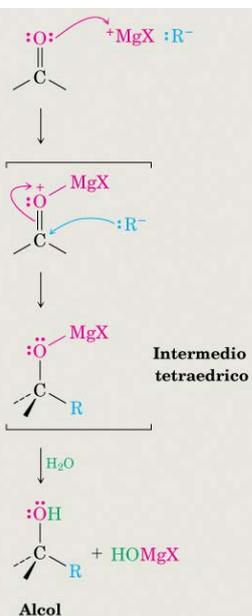
Formazione di alcoli

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 accettare del carbonile.

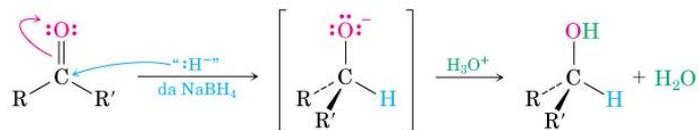
L'addizione nucleofila di un gruppo alchilico R^- all'aldeide od al chetone produce un intermedio alcossido tetraedrico...

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

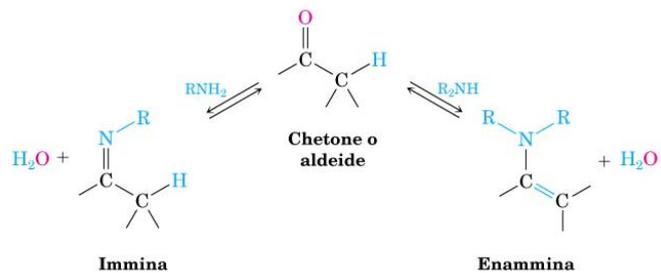


Formazione di alcoli

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



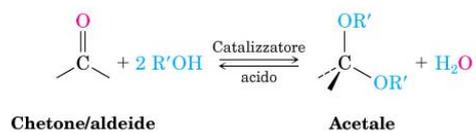
Formazione di immine ed enammine



Formazione di 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.

