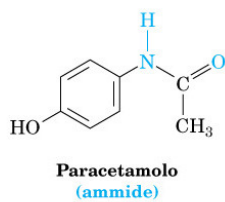


## Composti carbonilici

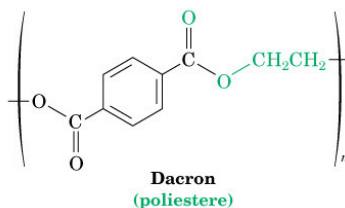
Si trovano nella maggior parte delle molecole biologiche, farmaceutiche e di sintesi



Componente principale dell'aceto



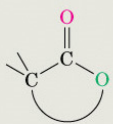
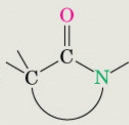
Principio attivo di molti farmaci



Resina per abbigliamento

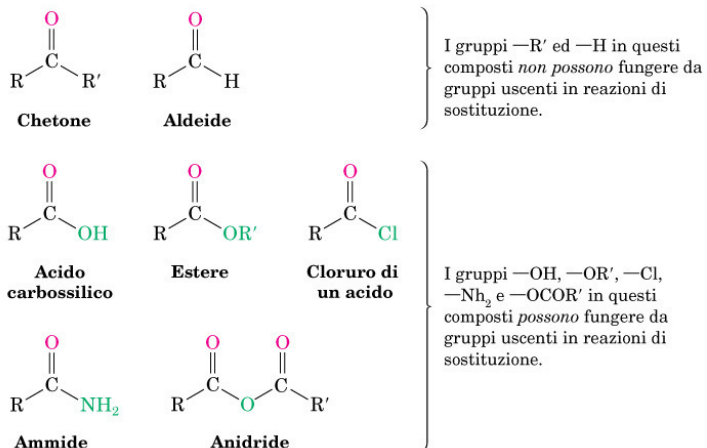
## Composti carbonilici

### Categorie di composti carbonilici

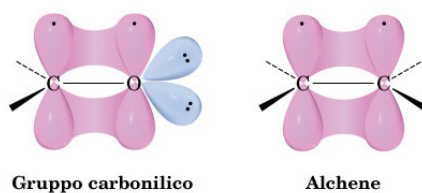
Nome	Formula generale	Desinenza	Nome	Formula generale	Desinenza
Aldeide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-ale	Etere	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$	-oato
Chetone	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$	-one	Lattone (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

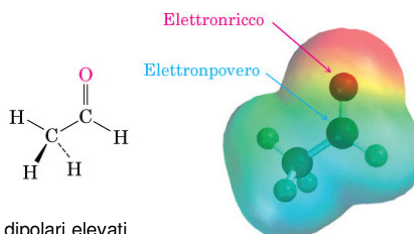
Si possono suddividere in due gruppi principali in base alla reattività



## Composti carbonilici

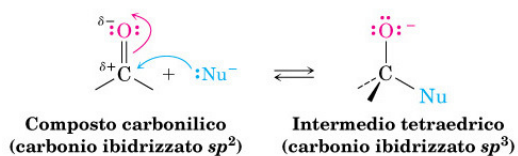


Angoli di legame (°)	Lunghezza di legame (pm)	Lunghezza di legame (pm)	
H—C—C	118	C=O	122
C—C=O	121	C—C	150
H—C=O	121	OC—H	109

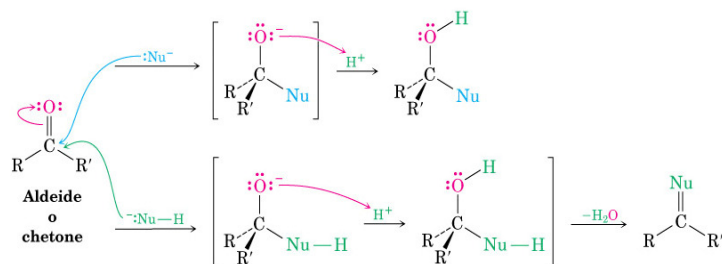


Hanno momenti dipolari elevati

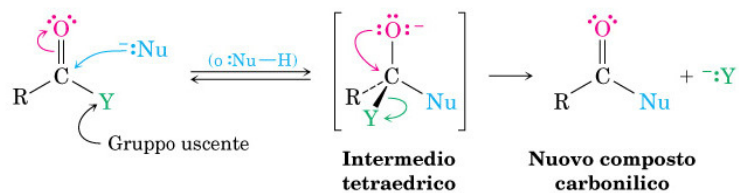
### Addizione nucleofila ad aldeidi e chetoni



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.

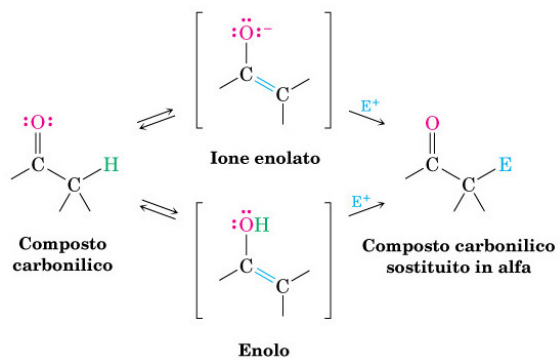


### Sostituzione nucleofila acilica

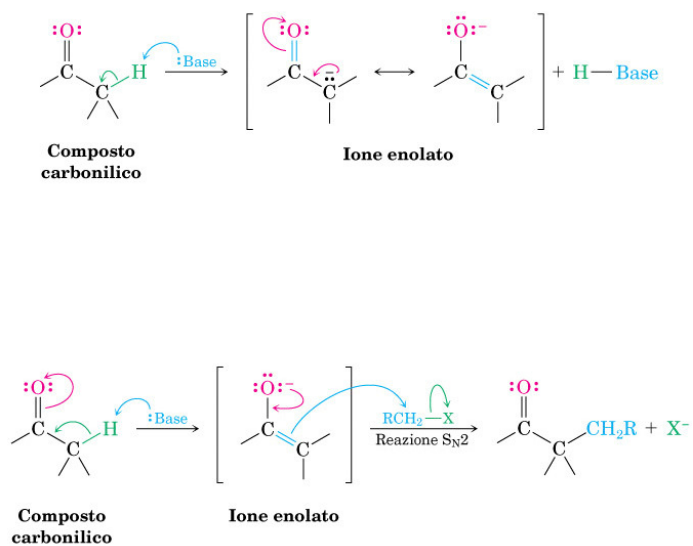


dove Y = — OR (estere), — Cl (cloruro di un acido), —NH<sub>2</sub> (ammide), o  
 — OCOR' (anidride)

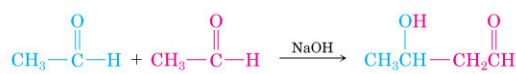
### Sostituzione in alfa



### Sostituzione in alfa



## Condensazione



Due molecole di acetaldeide

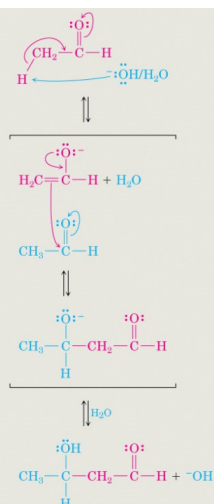
Aldolo

**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.



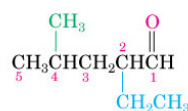
## Aldeidi: nomenclatura



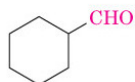
**Etanale**  
(Acetaldeide)



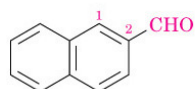
**Propanale**  
(Propionaldeide)



**2-Etil-4-metilpentanale**

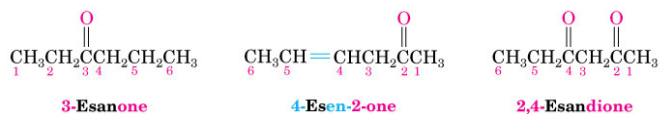


**Cicloesancarbaldeide**

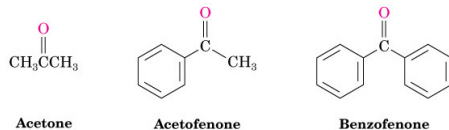


**2-Naftalen-carbaldeide**

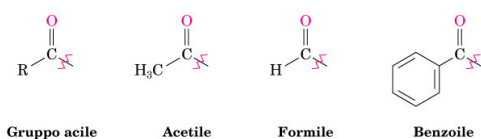
## Chetoni: nomenclatura



Nomi comuni



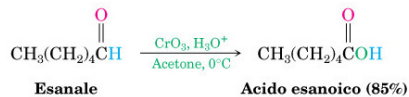
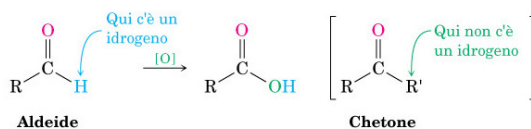
sostituenti



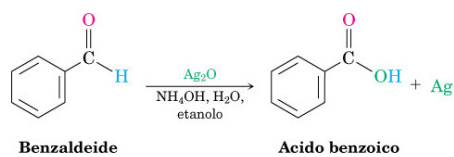
In presenza di altri gruppi funzionali



## Ossidazione

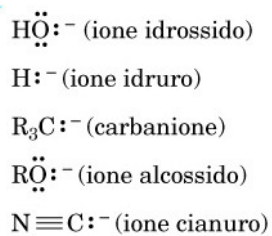


Ag<sub>2</sub>O permette di ossidare in ambiente non acido

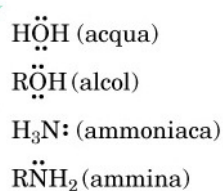


## Addizione nucleofila

### Alcuni nucleofili carichi negativamente



### Alcuni nucleofili neutri



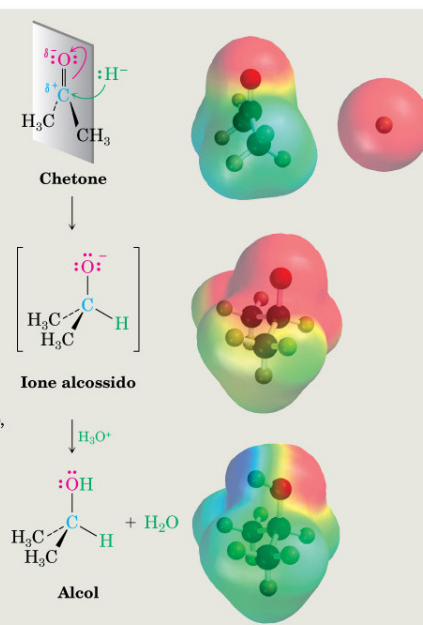
## Addizione nucleofila

### 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  $45^\circ$  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  $sp^3$ .

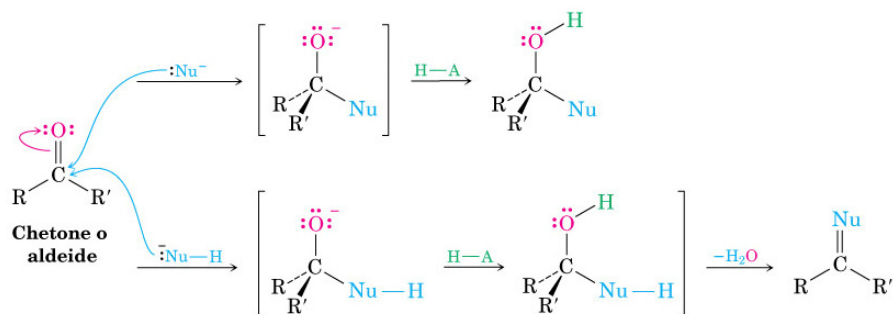
La protonazione dell'alcossido, derivante dall'addizione nucleofila porta al prodotto di addizione, un alcol neutro.



### Addizione nucleofila

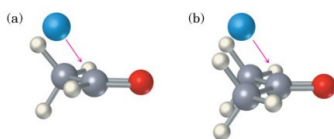
Le due vie generali di reazione che un nucleofilo segue sommandosi ad un aldeide o ad un chetone.

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.

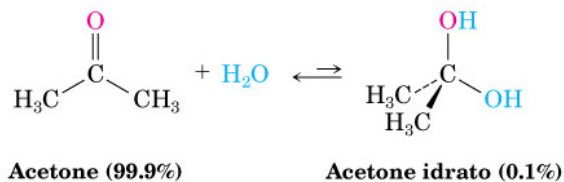


ragioni elettroniche



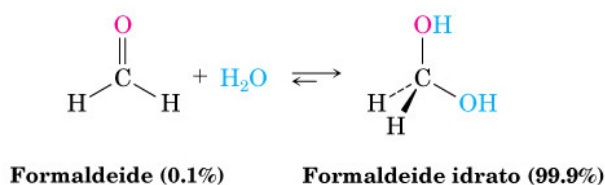
## Idratazione

Addizione nucleofila di acqua



ragioni steriche favoriscono in genere  
la forma carbonilica

dioli geminali



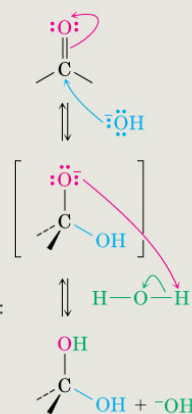
## Idratazione

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 ( $\text{H}^+$ ) dall'acqua per formare il gem diolo e rigenerare il catalizzatore: lo ione idrossido.



## Idratazione

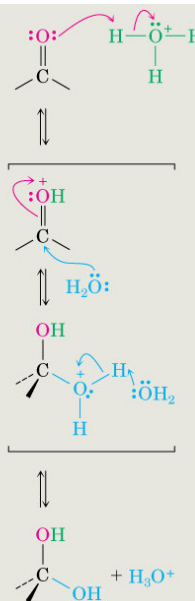
### MECCANISMO:

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.

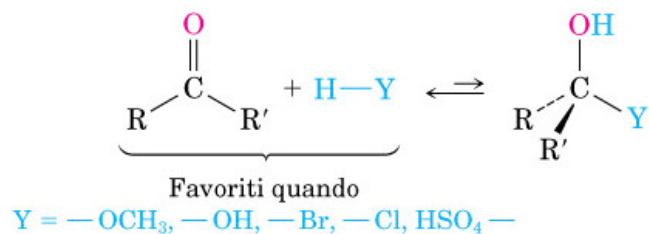
La perdita di un protone forma il gem diolo e rigenera il catalizzatore acido.



## Addizione di nucleofili

Lo stesso meccanismo si applica ad altri tipi di reazione

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



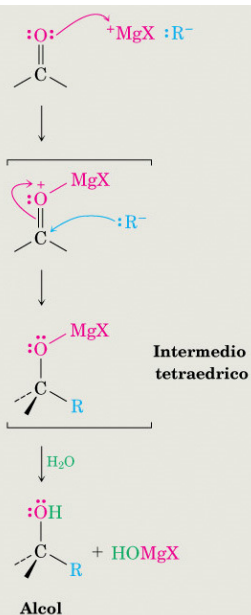
## Formazione di alcoli

**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.

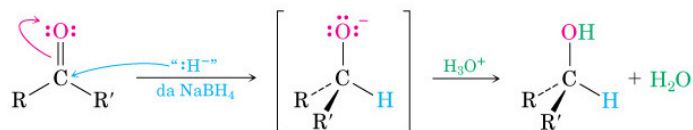
L'addizione nucleofila di un gruppo alchilico  $R^-$  all'aldeide od al chetone produce un intermedio alcossido tetraedrico...

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

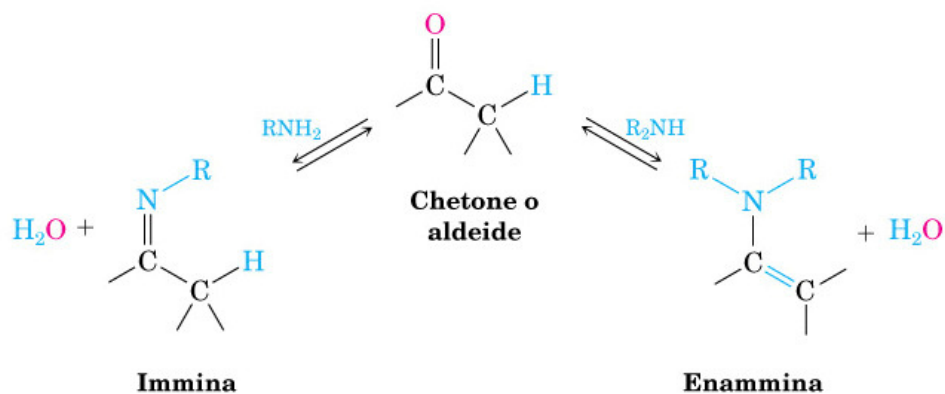


## Formazione di alcoli

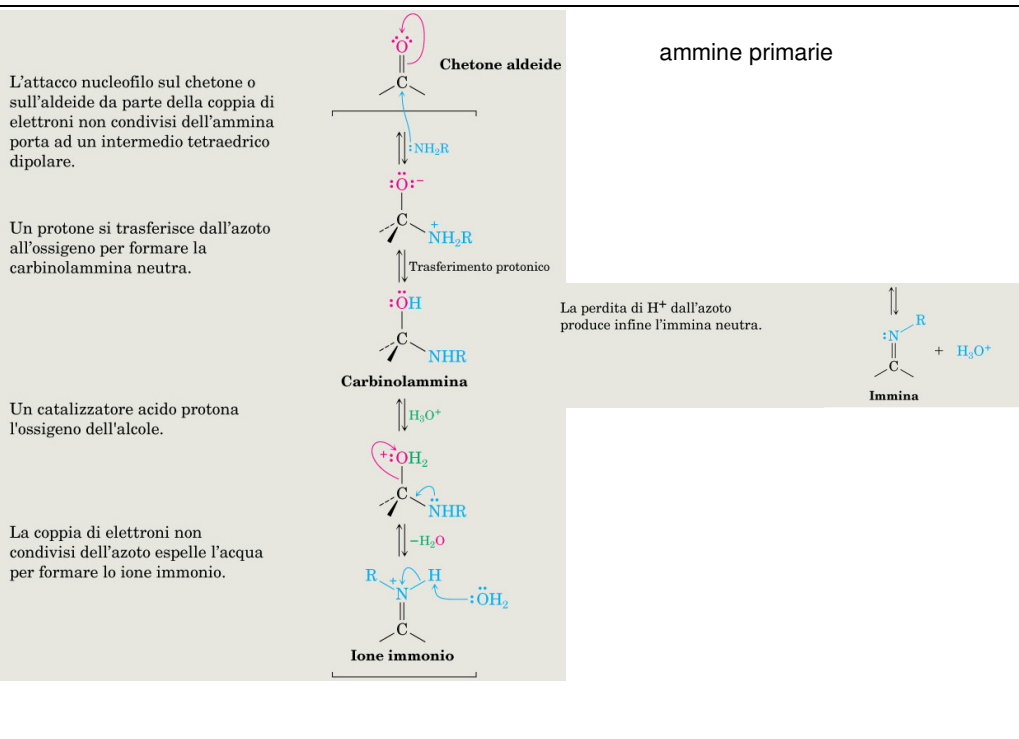
Meccanismo della riduzione del gruppo carbonilico attraverso l'addizione nucleofila di "ione idruro" generato da  $LiAlH_4$  o  $NaBH_4$ .



### Formazione di immine ed enammine

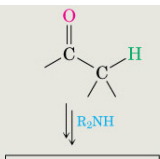


### Formazione di immine ed enammine

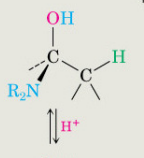


### Formazione di immine ed enammine

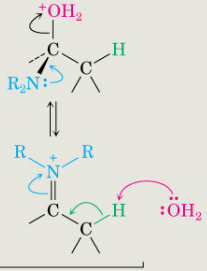
L'attacco nucleofilo dell'ammina secondaria sul chetone o sull'aldeide seguita dal trasferimento protonico dall'azoto all'ossigeno, porta alla carbinolammina nel modo normale.



La protonazione dell'ossidrile da parte di un catalizzatore acido lo trasforma in un gruppo uscente migliore.

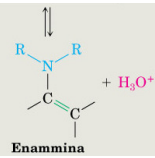


La coppia di elettroni non condivisi dell'azoto espelle acqua per formare lo ione immonio.



ammine secondarie

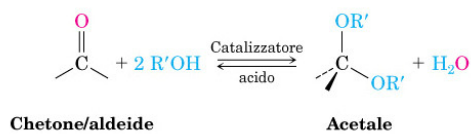
La perdita di un protone dal carbonio in alfa porta all'enammina e rigenera il catalizzatore acido.



### 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.

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 ossidrilico dell'emiacetale lo trasforma in un buon gruppo uscente.

La disidratazione genera uno ione ossonio intermedio.

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

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

