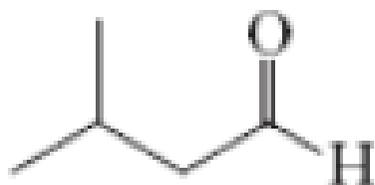
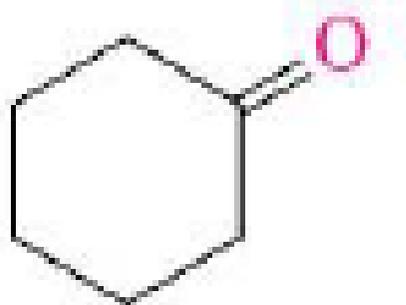


Gruppo carbonilico



•Aldeidi

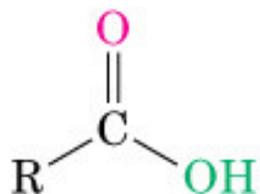
3-Metilbutanale



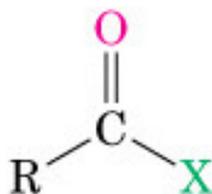
•Chetoni

Cicloesanone

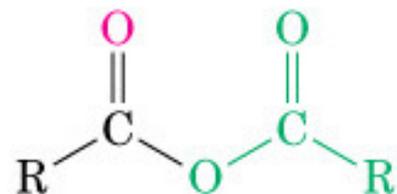
Altri gruppi funzionali presentano il legame C=O



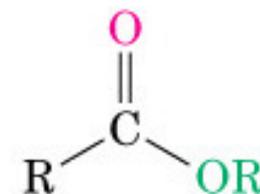
Acido carbossilico



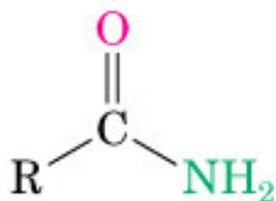
Alogenuro acilico
(X = Cl, Br)



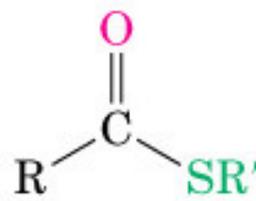
Anidride



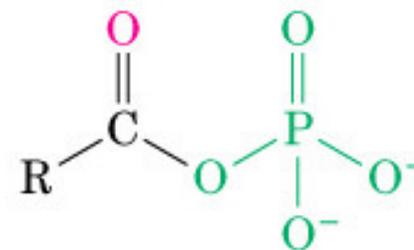
Estere



Ammide



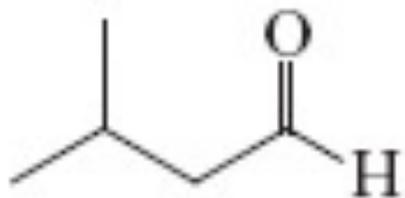
Tioestere



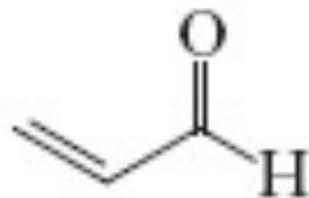
Fosfato acilico

In questi casi (gruppo acile) il C è legato ad un atomo elettronegativo: di conseguenza hanno una diversa reattività rispetto ad aldeidi e chetoni

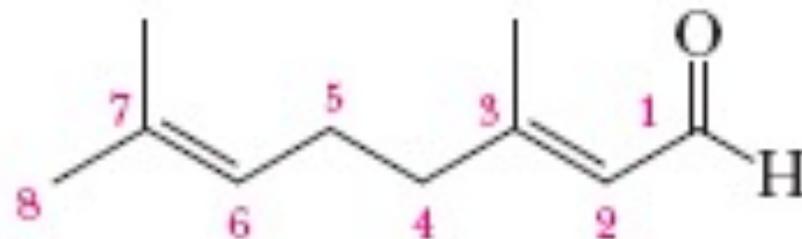
Aldeidi: Nomenclatura IUPAC



3-Metilbutanale



**2-Propenale
(Acroleina)**



**(2E)-3,7-Dimetil-2,6-ottadienale
(Geraniale)**

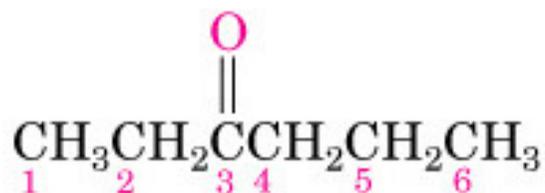
Priorità dei gruppi funzionali

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	ACIDO BUTANOICO
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$	ACIDO BUTANSOLFONICO
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O-CH}_3 \end{array}$	METILBUTANOATO
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array}$	CLORURO DI BUTANOILE
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array}$	BUTANAMMIDE
→ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	BUTANALE
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$	BUTANONITRILE
→ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{array}$	BUTANONE
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1-BUTANOLO
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	1-BUTANAMMINA
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	DIETIL ETERE (ETOSSIETANO)
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	2-BUTINO
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$	2-BUTENE

I gruppi funzionali come sostituenti

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-OH} \end{array}$	CARBOSSI
$-\text{SO}_3$	SOLFO
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-O-CH}_3 \end{array}$	METOSSICARBAMOIL
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-Cl} \end{array}$	CLOROFORMIL
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-NH}_2 \end{array}$	CARBAMOIL
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-H} \end{array}$	FORMIL
$-\text{C}\equiv\text{N}$	CIANO
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-} \end{array}$	OSSO
$-\text{OH}$	IDROSSI
$-\text{NH}_2$	AMMINO
$-\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$	ETOSSI

Chetoni: nomenclatura IUPAC



3-Esanone



4-Esen-2-one



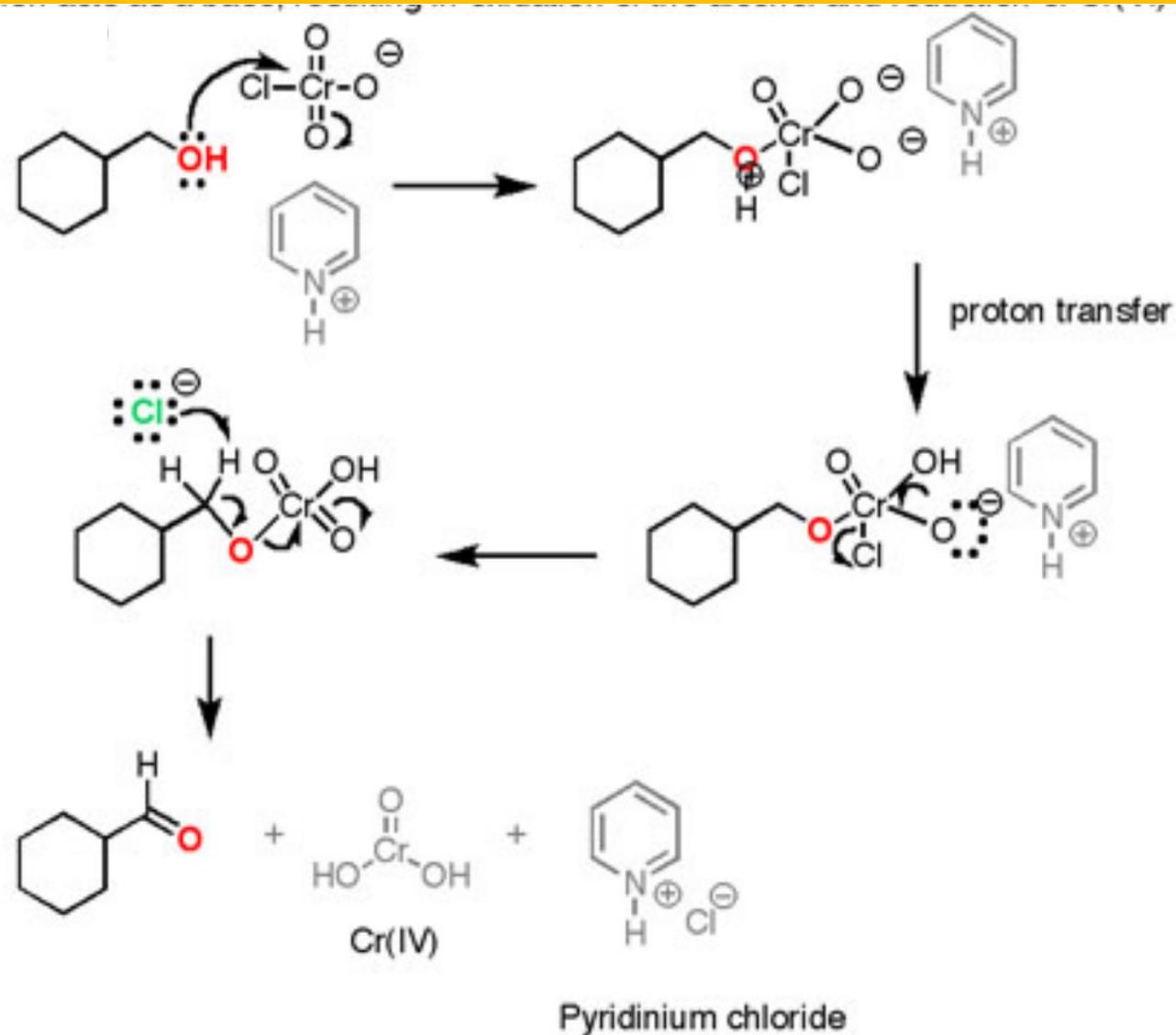
2,4-Esandione



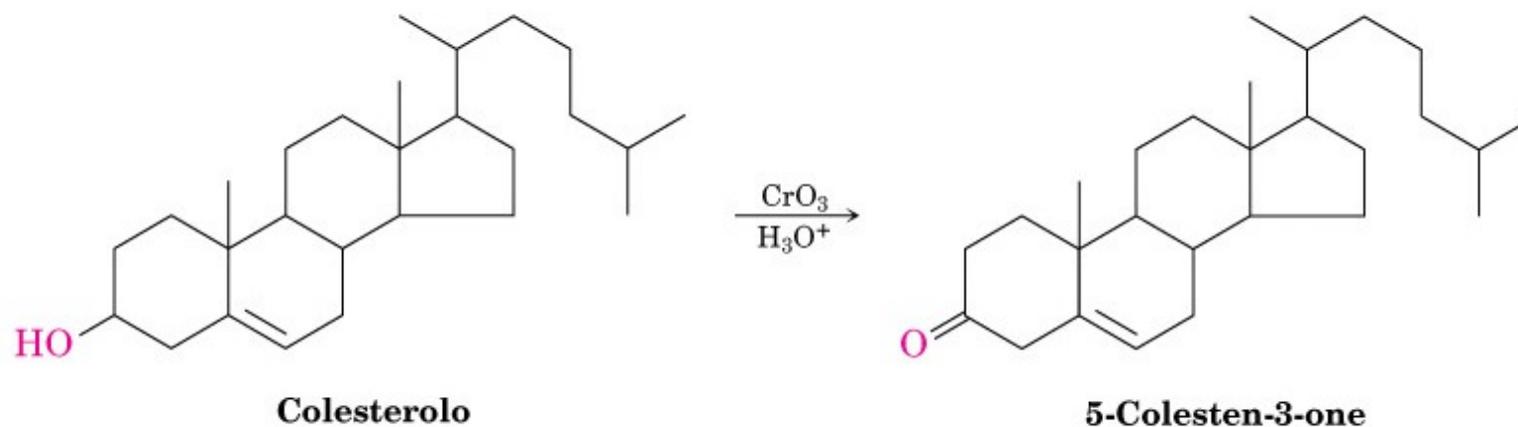
Metile 3-ossoesanoato

**Il gruppo C=O
come sostituito**

Sintesi di **aldeidi**: ossidazione di alcoli primari con PCC (*vedi capitolo alcoli*)



Sintesi di chetoni: ossidazione di alcoli secondari



Aldeidi e chetoni: proprietà chimico-fisiche

Forze che influenzano il punto di ebollizione (p.e.) di aldeidi e chetoni:

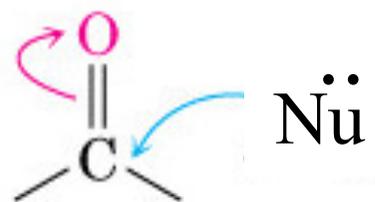
1. Forze di dispersione di van der Waals: interazioni deboli tra molecole che aumentano con il numero di elettroni della molecola perché si formano momenti di dipolo deboli e temporanei.
2. Attrazioni dipolo-dipolo di van der Waals: il gruppo carbonilico ha un momento di dipolo permanente. Questi interagiscono tra loro.
3. Aldeidi e chetoni non formano legami idrogeno tra loro perché non hanno un atomo di idrogeno attaccato ad un atomo di ossigeno, ma possono formare legami idrogeno con solventi protici come H_2O o alcoli.

Aldeidi e chetoni: proprietà chimico-fisiche

Tabella 16.2 Punti di ebollizione di sei composti di peso molecolare paragonabile

Nome	Formula di struttura	Peso molecolare (g/mol)	p.e. (°C)
Dietil etere	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	74	34
Pentano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	72	36
Butanale	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	72	76
2-Butanone	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	72	80
1-Butanolo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	74	117
Acido propanoico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	74	141

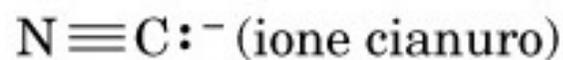
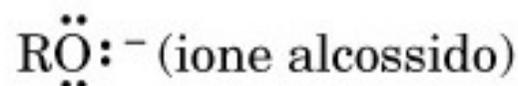
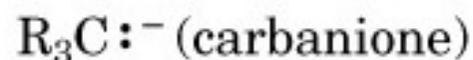
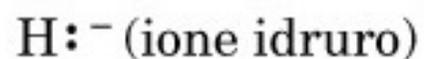
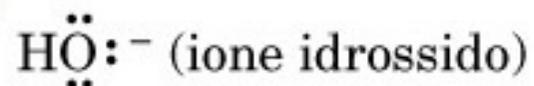
Reazioni sul C elettrofilo



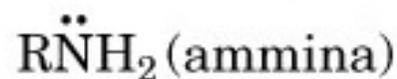
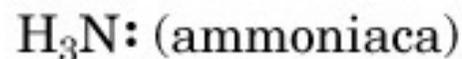
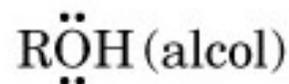
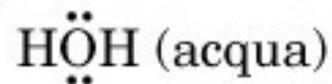
**Composto
carbonilico**

Il gruppo carbonilico presenta un centro elettrofilo che reagisce con diversi nucleofili

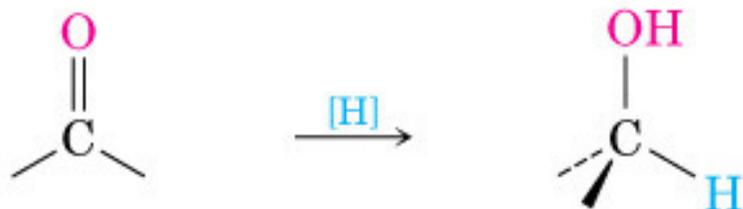
Alcuni nucleofili carichi negativamente



Alcuni nucleofili neutri



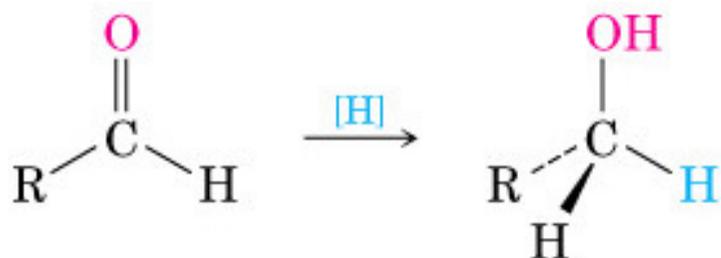
Riduzione di carbonili ad alcoli



dove [H] indica un
generico agente riducente

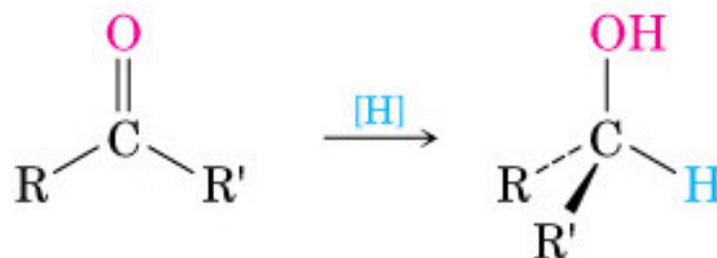
Composto carbonilico

Alcol



Aldeide

Alcol primario

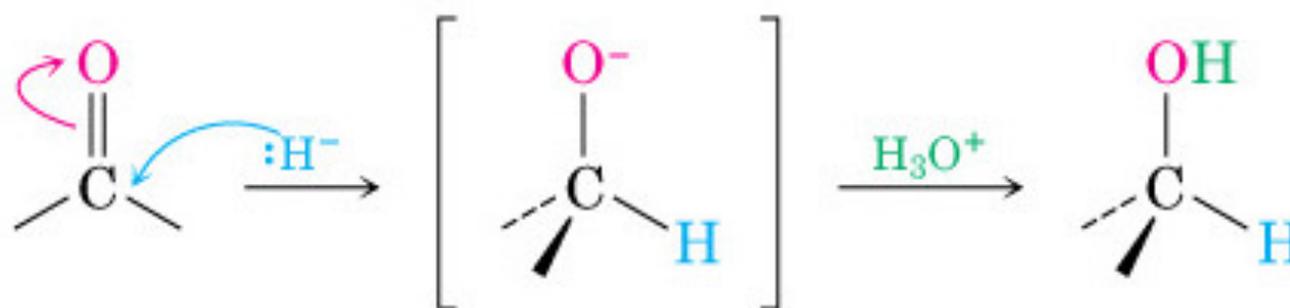
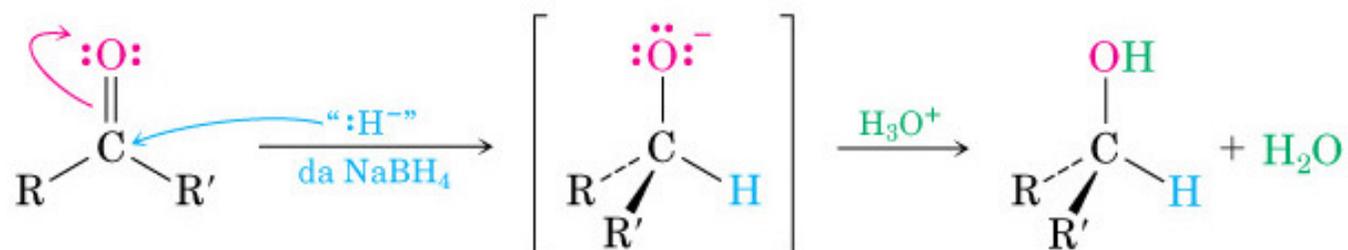


Chetone

Alcol secondario

Riduzione di carbonili per addizione di ioni idruro H^- al doppio legame $\text{C}=\text{O}$

FIGURA 19.7 Meccanismo della riduzione del gruppo carbonilico attraverso l'addizione nucleofila di "ione idruro" generato da LiAlH_4 o NaBH_4 .



**Composto
carbonilico**

**Ione alcossido
intermedio**

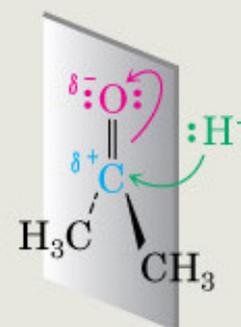
Alcol

Riduzione di carbonili ad alcoli

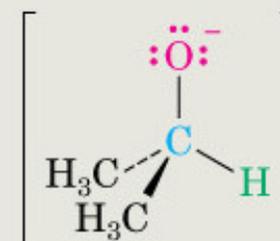
FIGURA 19.1 MECCANISMO:

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 .

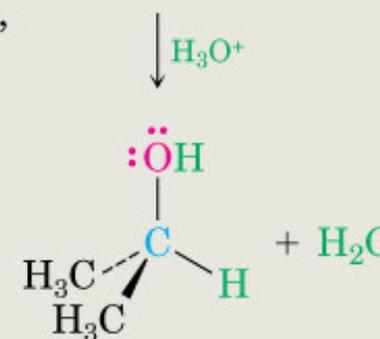


Chetone



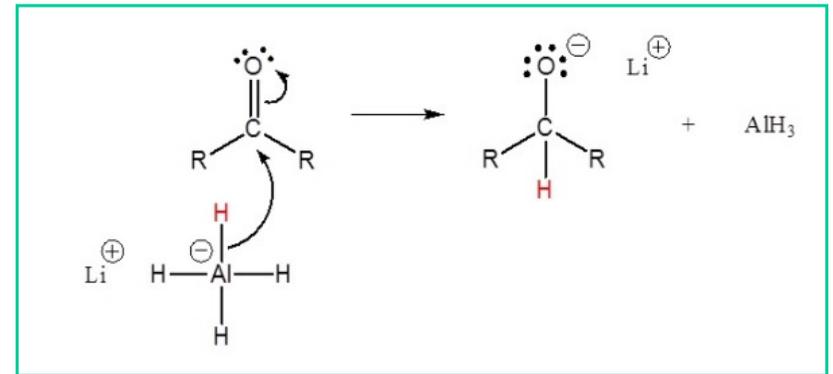
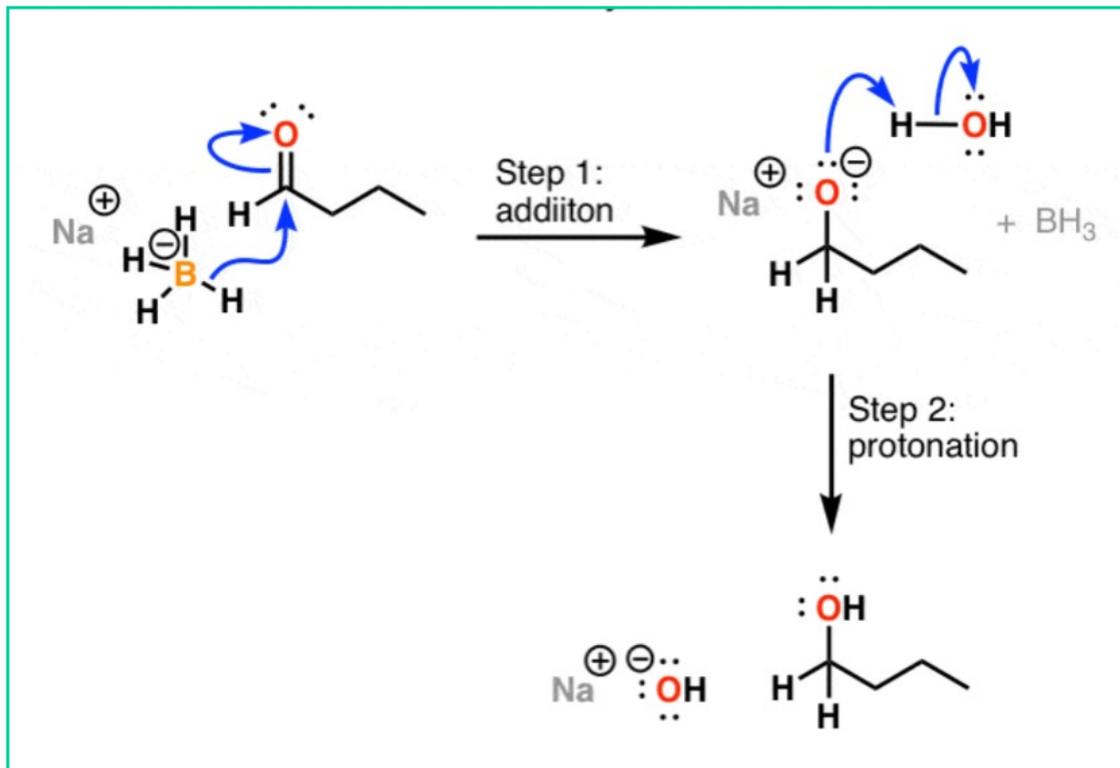
Ione alcossido

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



Alcol

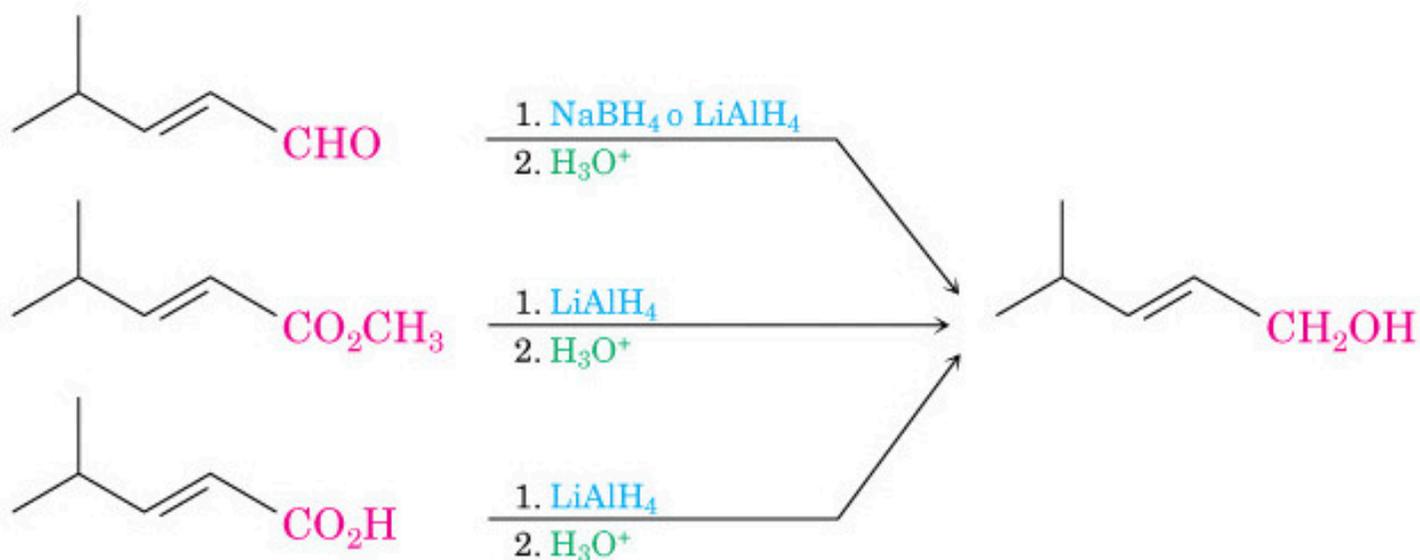
Riduzione di carbonili per addizione di ioni idruro H^- al doppio legame $C=O$



Agenti riducenti donatori di ioni H^-

NaBH_4 è selettivo per gruppi carbonilici

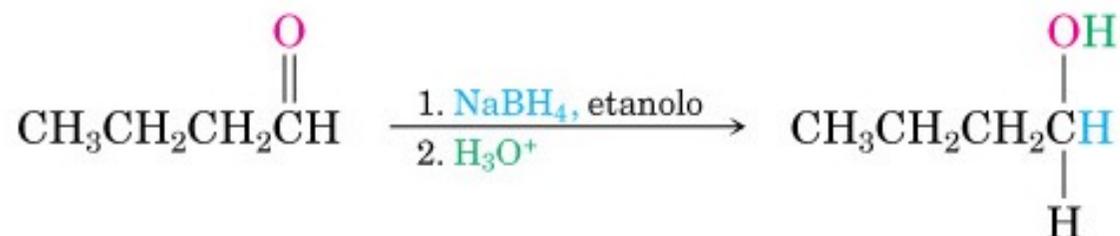
LiAlH_4 riduce anche acidi carbossilici ed esteri



Non riducono i legami $\text{C}=\text{C}$

Esempi: Agenti riducenti donatori di ioni H⁻

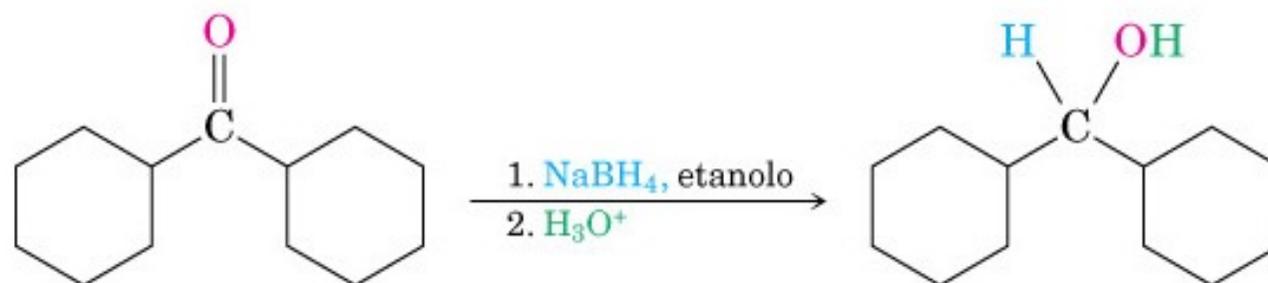
Riduzione di una aldeide



Butanale

1-Butanolo (85%)
(alcol 1°)

Riduzione di un chetone



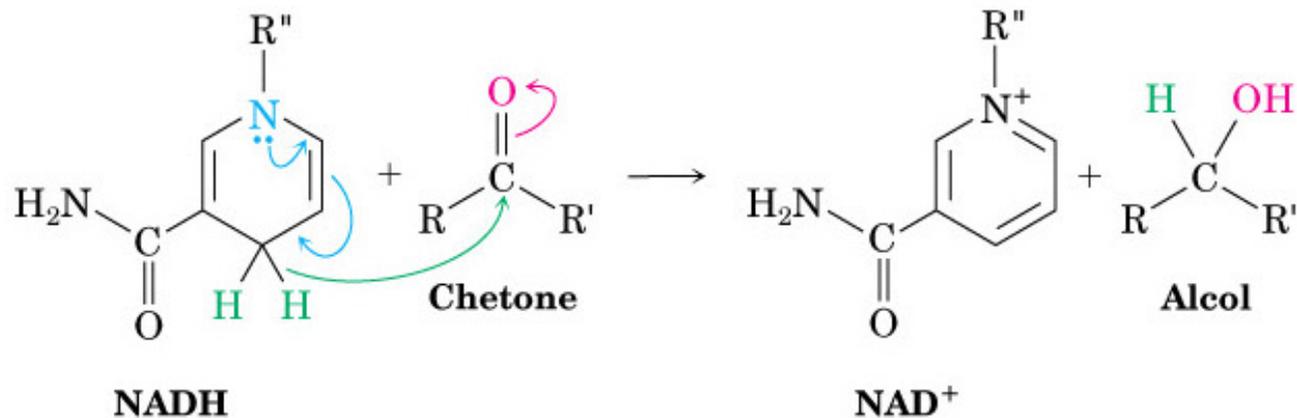
Dicicloesilchetone

Dicicloesilmetanolo (88%)
(alcol 2°)

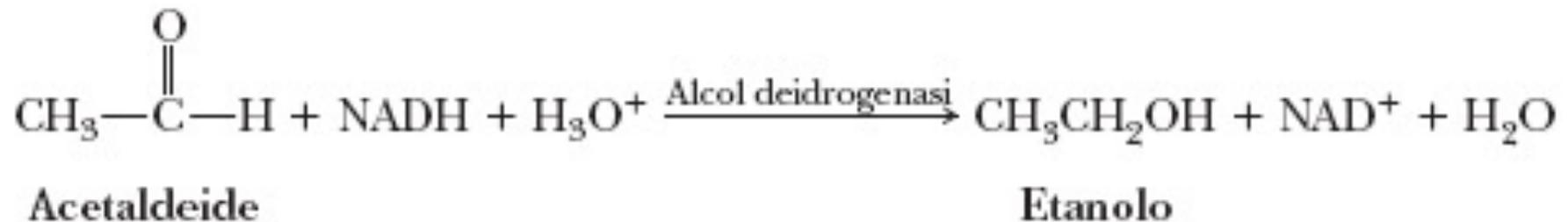
Agenti riducenti donatori di ioni H⁻



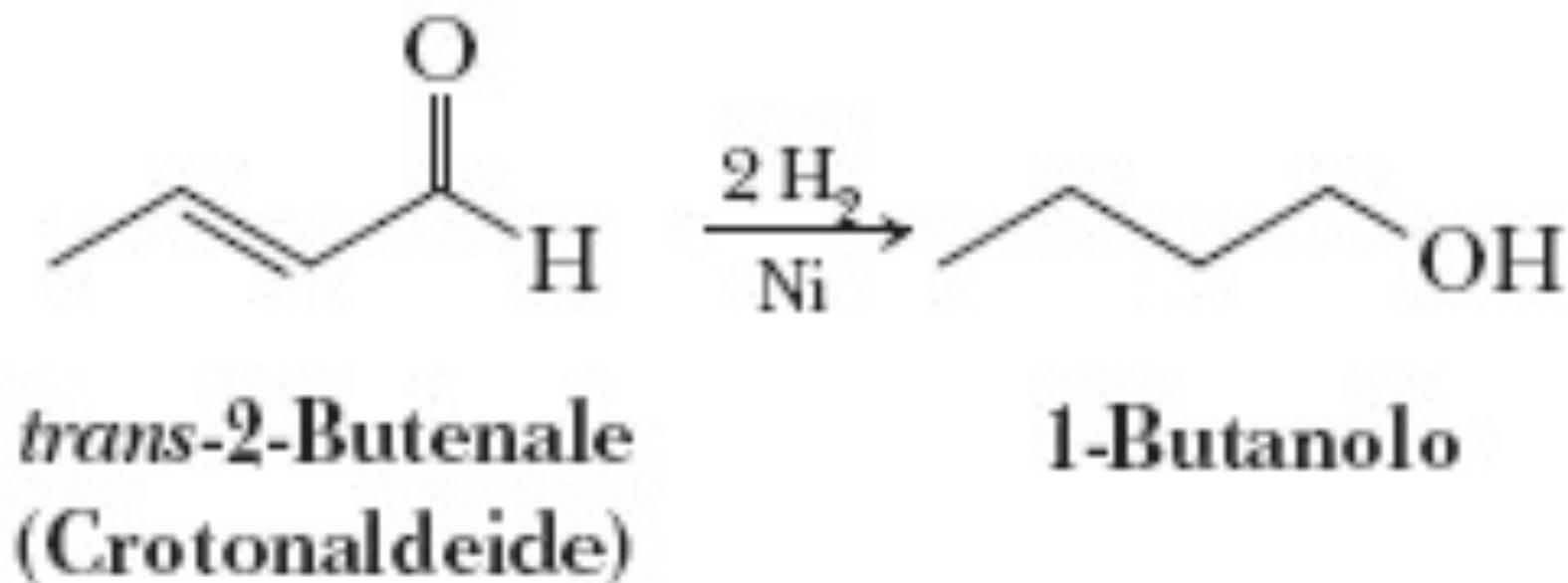
Riduzione di gruppi carbonilici catalizzata da enzimi nei sistemi biologici



- Il coenzima dona H⁻ e si ossida
- L'enzima catalizza la reazione (abbassa l'energia di attivazione)



Il gruppo carbonilico può essere ridotto anche mediante riduzione (idrogenazione) catalitica

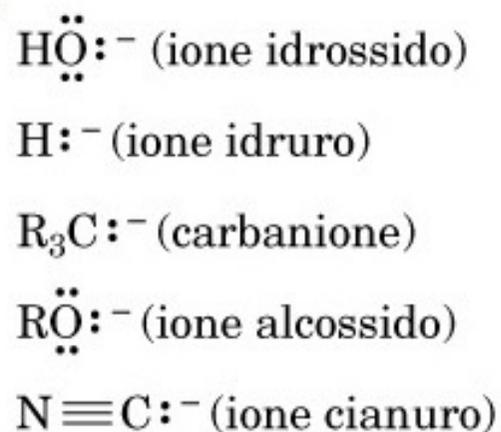


Viene ridotto sia il carbonile che il legame C=C

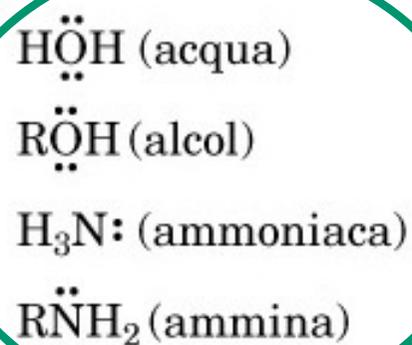
**Il gruppo carbonilico reagisce con diversi
nucleofili neutri**

Il gruppo carbonilico presenta un centro elettrofilo che reagisce con diversi nucleofili

Alcuni nucleofili
carichi negativamente

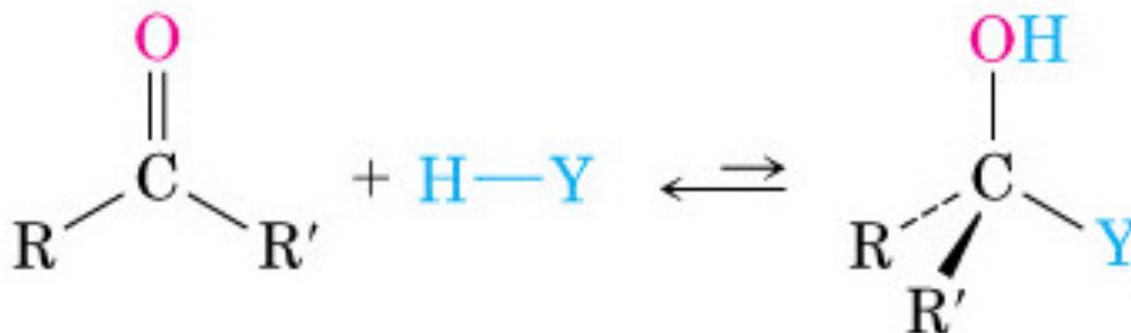


Alcuni nucleofili neutri



nucleofili H-Y
Y=atomo elettronegativo

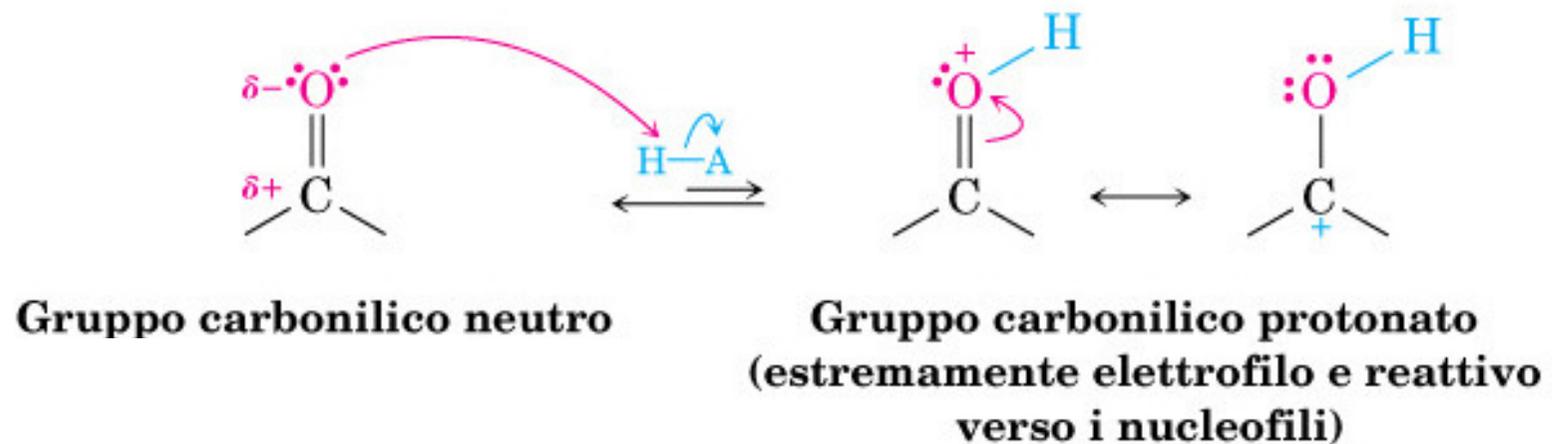
**Addizione ai carbonili di
nucleofili H-Y
Y=atomo elettronegativo**



Le reazioni di addizioni di nucleofili H-Y ai carbonili **sono reversibili !!!!**

Addizione ai carbonili di acqua o alcoli

Le reazioni vengono catalizzate da acidi che protonando l'ossigeno rendono il C più elettrofilo e reattivo



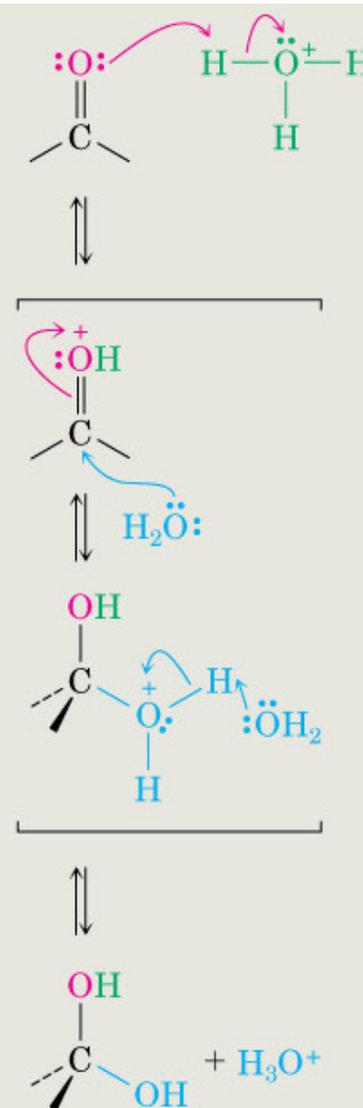
Addizione di acqua: idratazione acido catalizzata con formazione di dioli geminali

FIGURA 19.5 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.

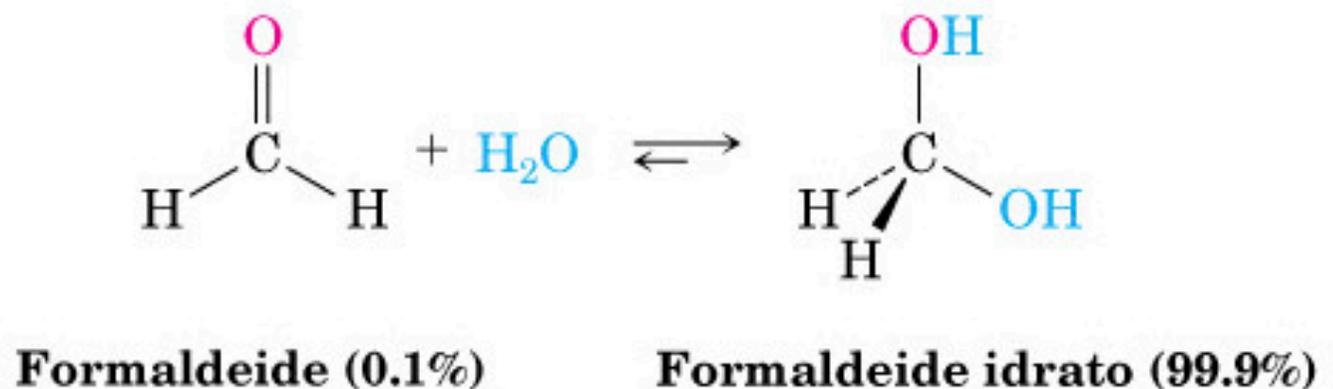
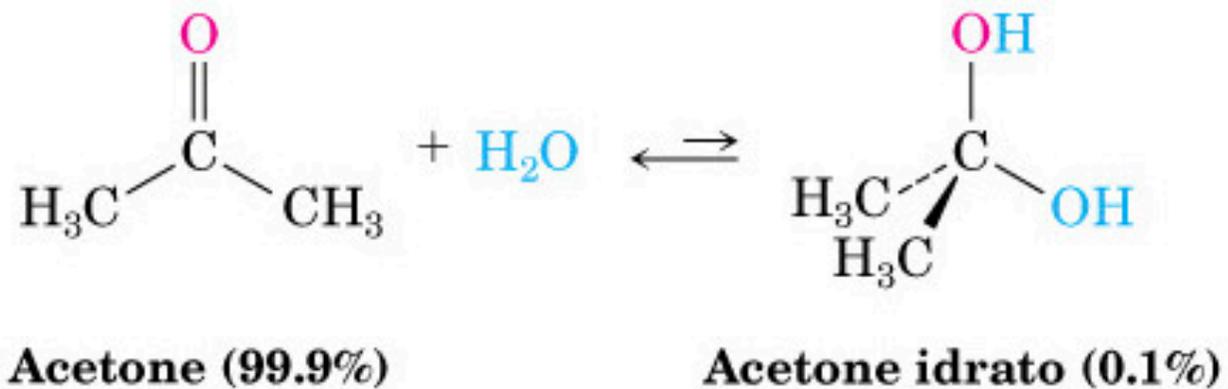
L'aggiunta di acqua neutra porta ad un gem diolo protonato.

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



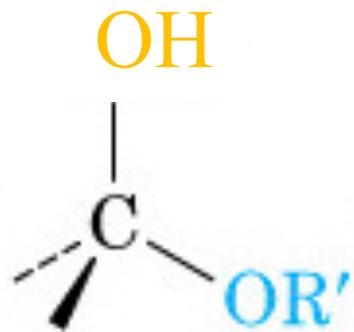
Addizione di acqua: idratazione acido catalizzata con formazione di dioli geminali

- La posizione dell'equilibrio dipende dalla struttura
- In presenza di catalizzatori acidi l'equilibrio viene raggiunto più velocemente

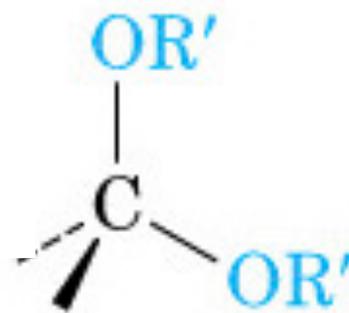


**Addizione di alcoli a carbonili:
Sintesi di emiacetali ed acetali**

Addizione di alcoli a carbonili: Sintesi di emiacetali ed acetali



Emiacetale



Acetale

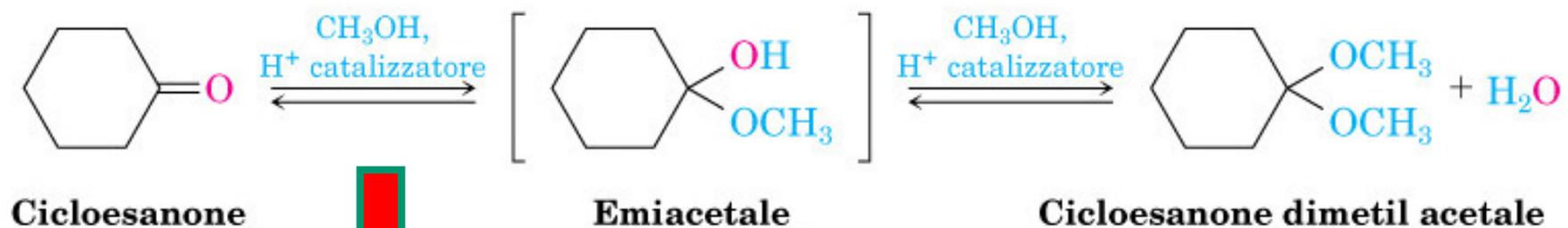
Carbonile + 1 equivalente Alcol

→ emiacetale

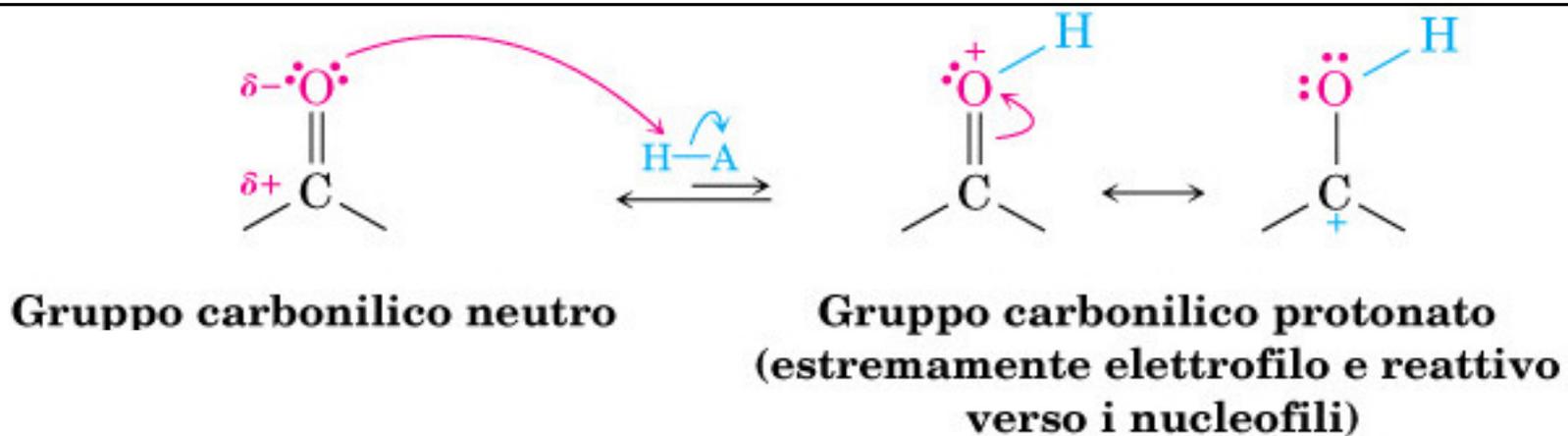
Carbonile + 2 equivalenti Alcol

→ acetale

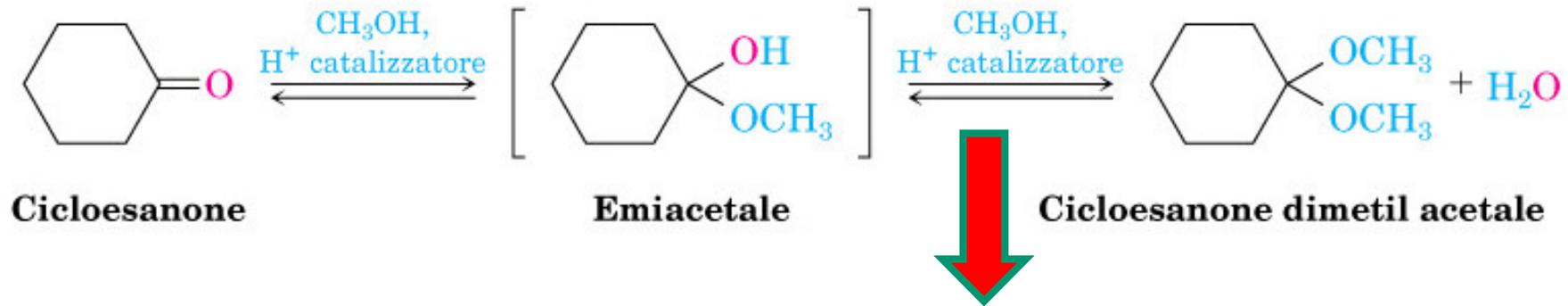
Sintesi di emiacetali ed acetali



La reazione viene catalizzata da ioni H⁺



Sintesi di emiacetali ed acetali



La reazione viene catalizzata da ioni H^+

Formazione di un buon gruppo uscente (H_2O)

Meccanismo: sintesi di emiacetali ed acetali (acido catalizzata)

Carbonile + 1 eq. Alcol: emiacetale

Carbonile + 2 eq. Alcol: acetale

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.

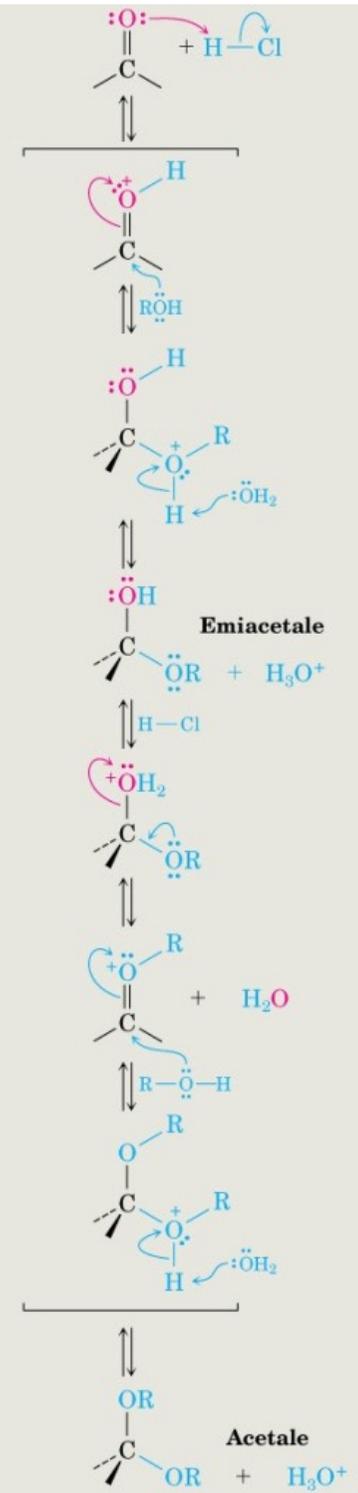
La perdita di un protone porta all'emiacetale tetraedrico e neutro.

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

La disidratazione genera uno ione ossonio intermedio.

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

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

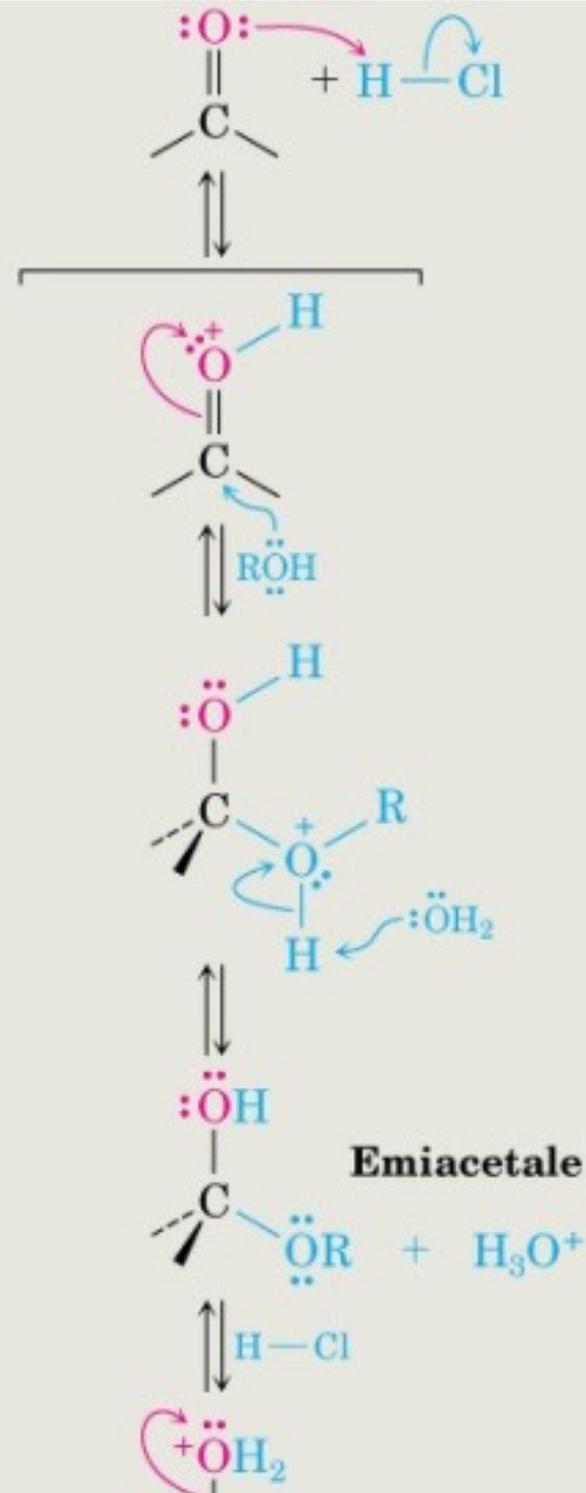


La protonazione dell'ossigeno carbonilico polarizza fortemente il gruppo carbonilico e...

...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



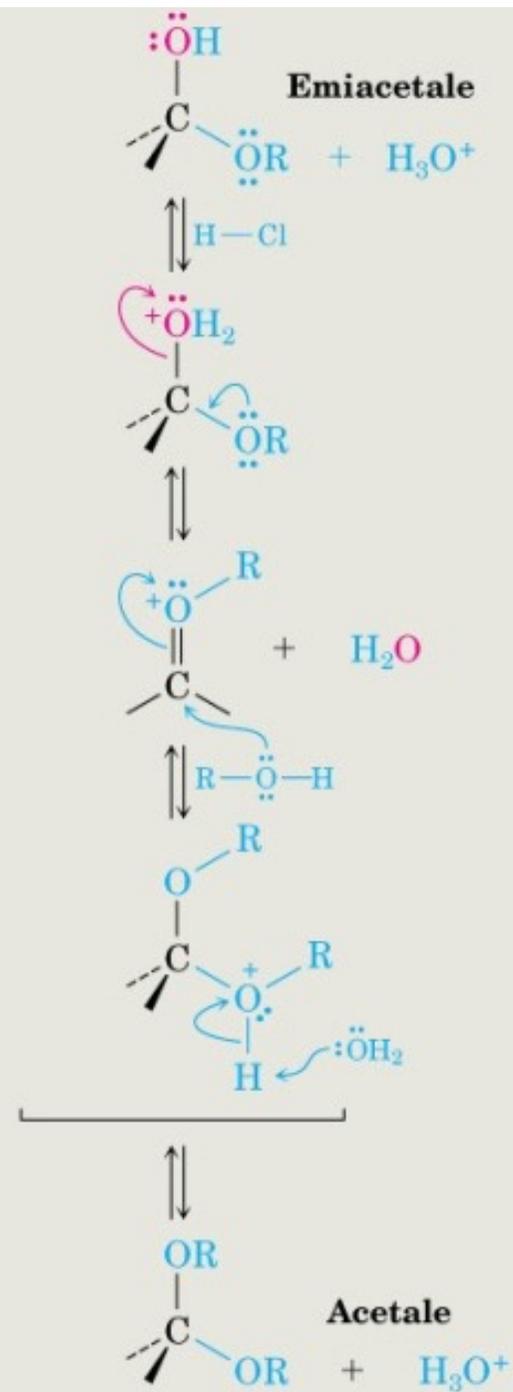
all'emiacetale tetraedrico e neutro.

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

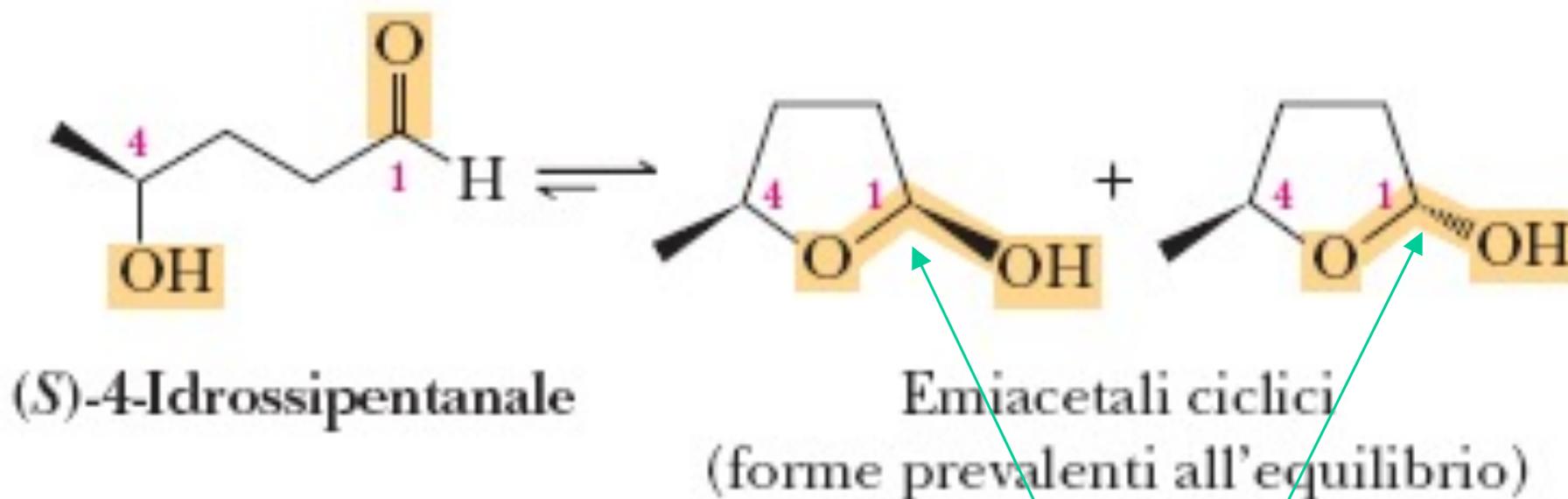
La disidratazione genera uno ione ossonio intermedio.

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

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



Formazione di emiacetali ciclici mediante reazioni intramolecolari

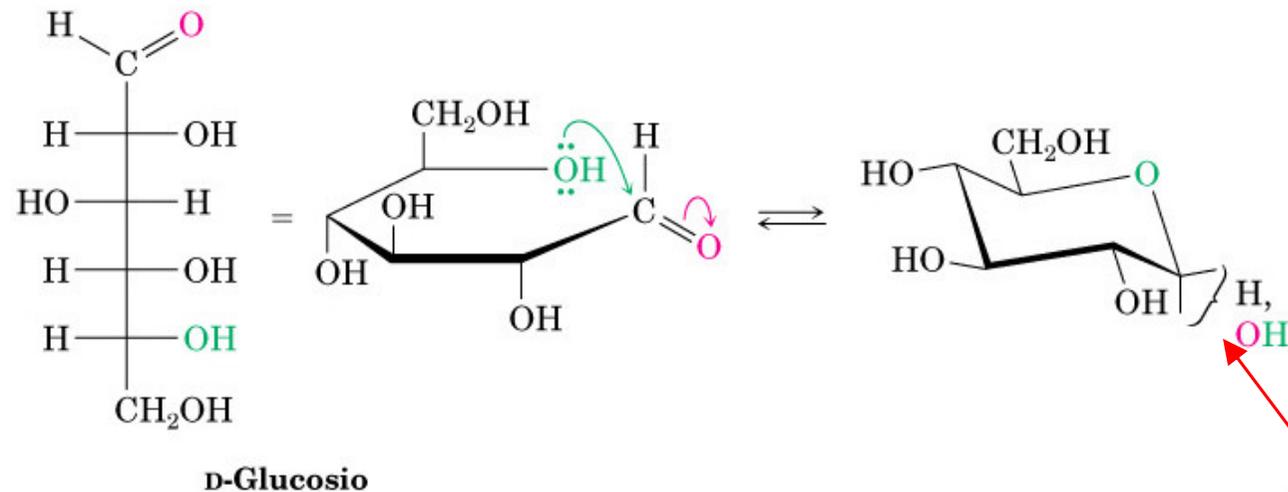


In seguito alla ciclizzazione si forma un nuovo centro chirale

**Addizione di alcoli a carbonili:
sintesi di emiacetali ed acetali**

Applicazione alla chimica degli zuccheri

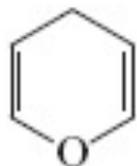
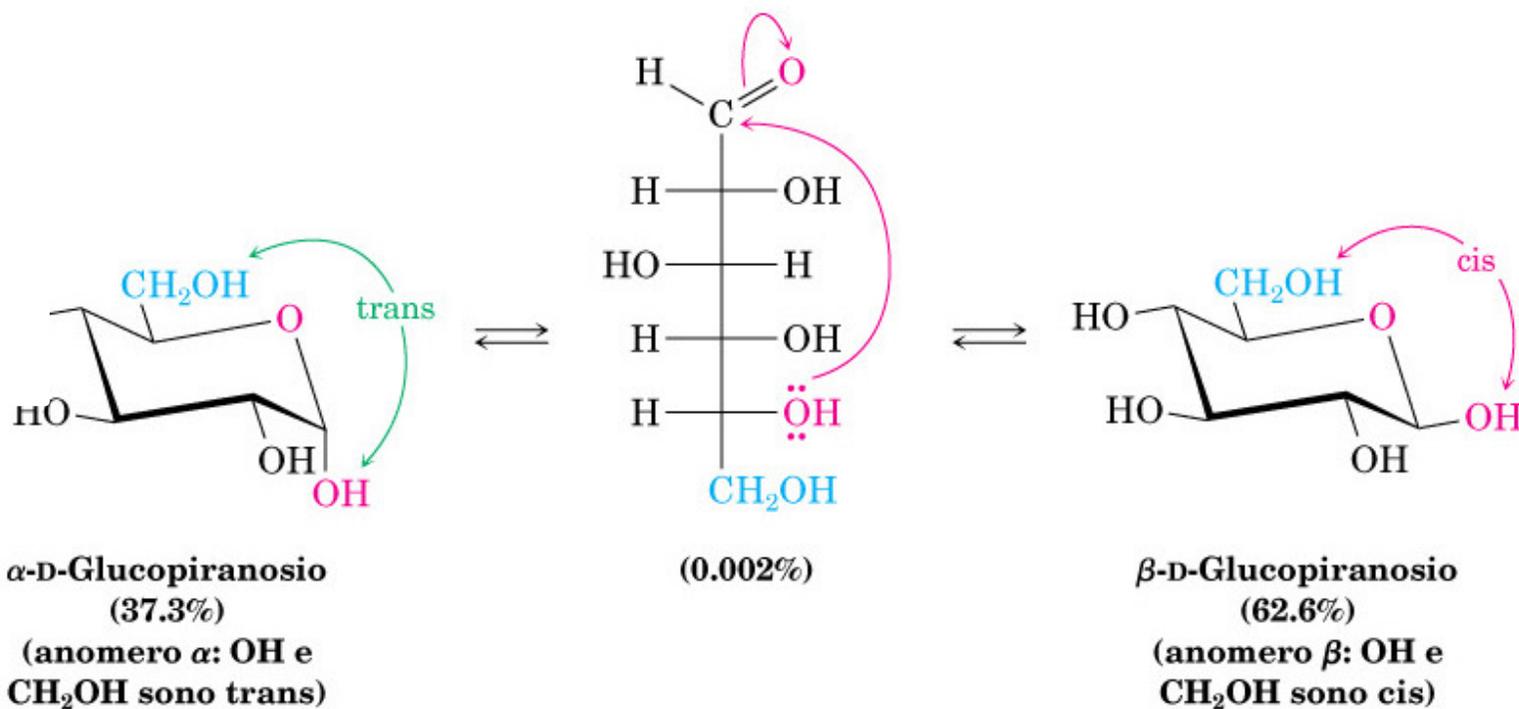
Formazione di emiacetali ciclici negli zuccheri: equilibrio tra forma lineare (aldeidica) e ciclica (emiacetalica)



Il nuovo gruppo -OH può stare in posizione assiale o equatoriale

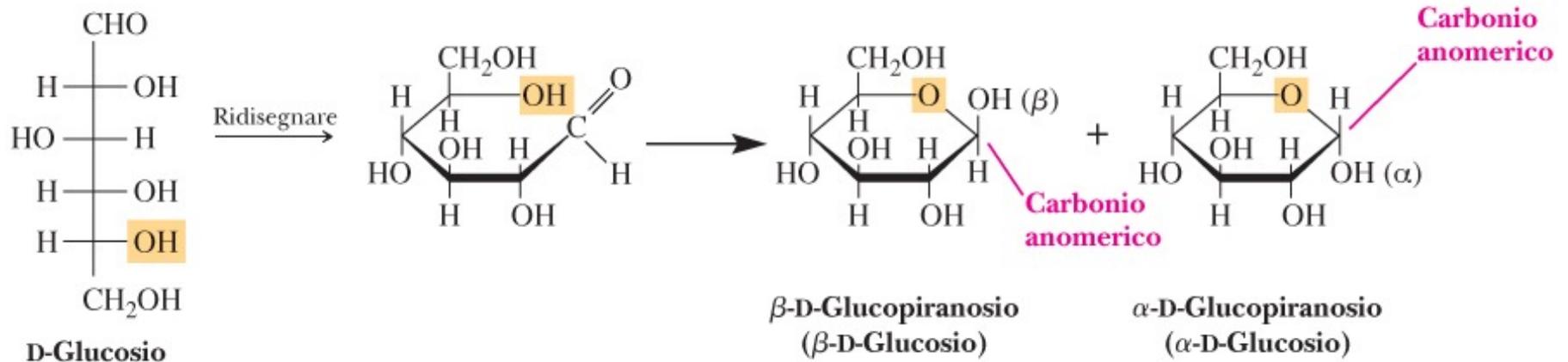
Formazione di emiacetali ciclici negli zuccheri:
si forma un nuovo centro chirale, il C anomero

Formazione di emiacetali ciclici negli zuccheri: equilibrio tra forma lineare (aldeidica) e ciclica (emiacetalica)



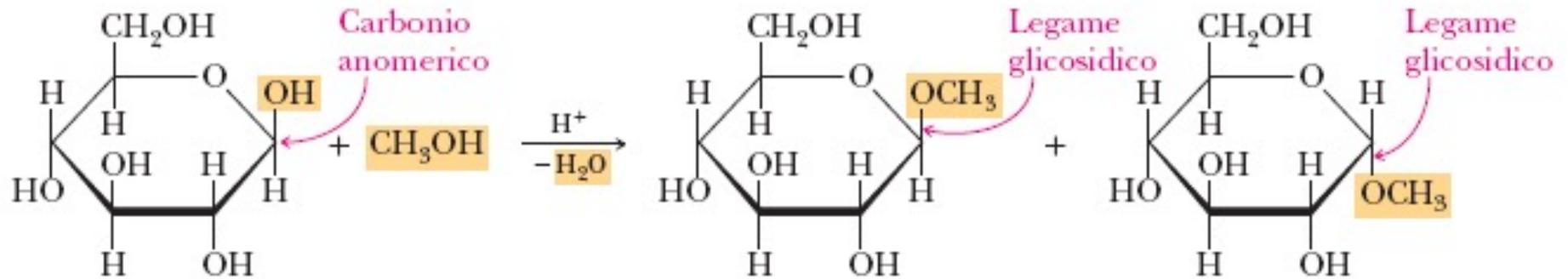
Pirano

Proiezioni di Haworth della forma ciclica emiacetale

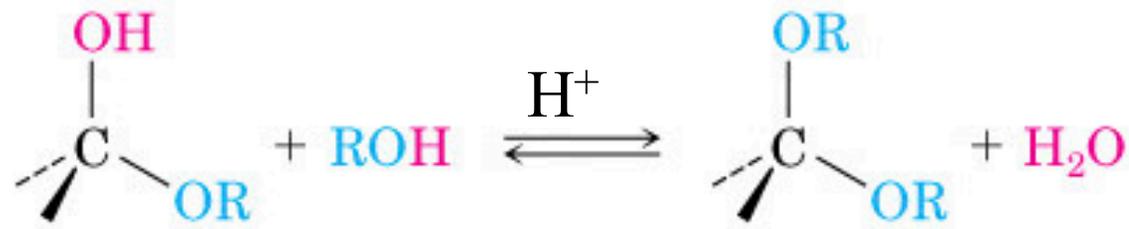


Il nuovo gruppo –OH può stare sopra o sotto il piano

Formazione di acetali negli zuccheri: Glicosidi



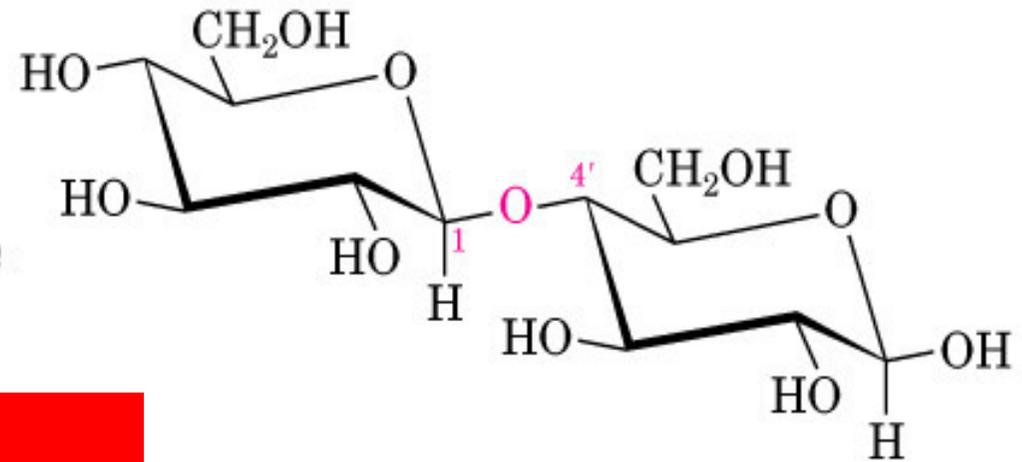
Metil glicosidi:
due possibili stereoisomeri



Formazione di acetali negli zuccheri: Legami glicosidici tra due zuccheri

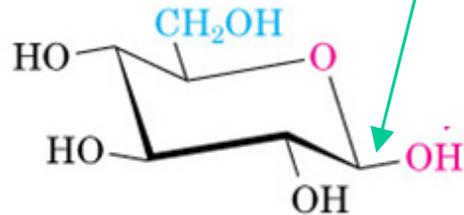
Disaccaride:

Cellobiosio, un 1,4'- β -glicoside

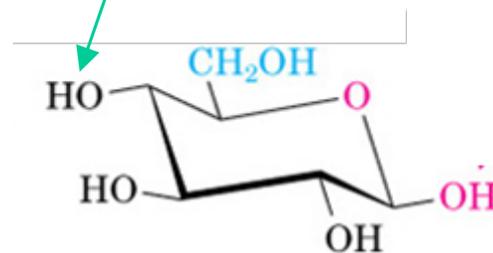


Carbonio emiacetalico

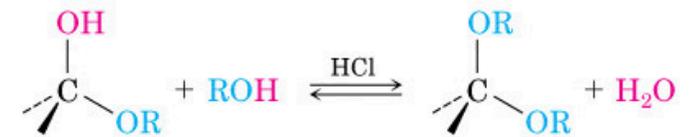
Gruppo funzionale alcolico



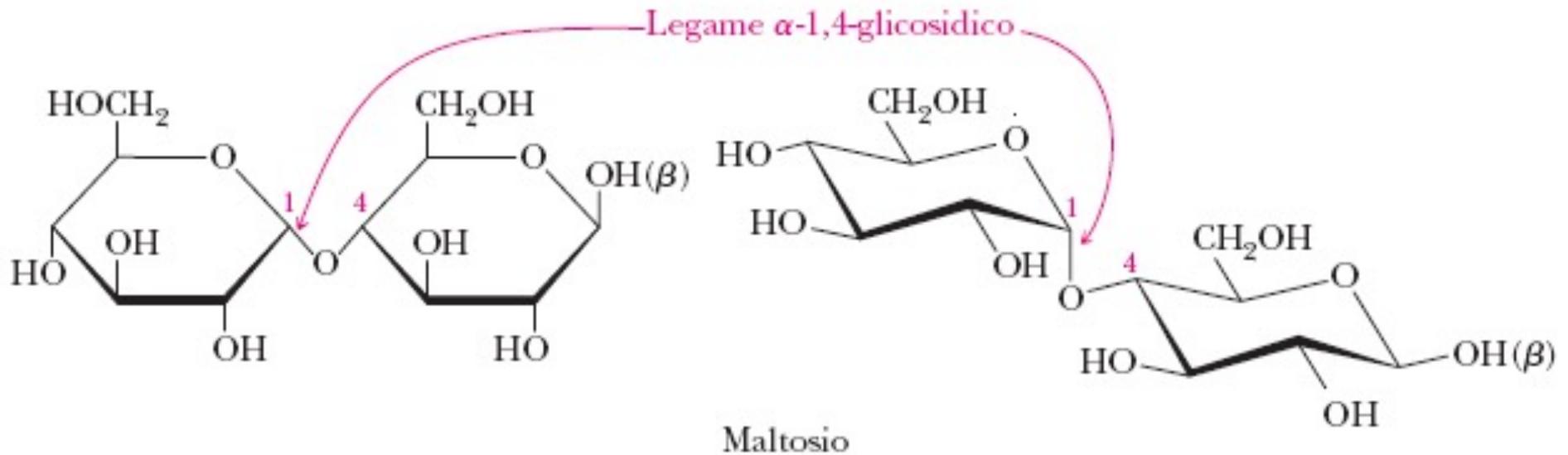
β -D-Glucopiranosio



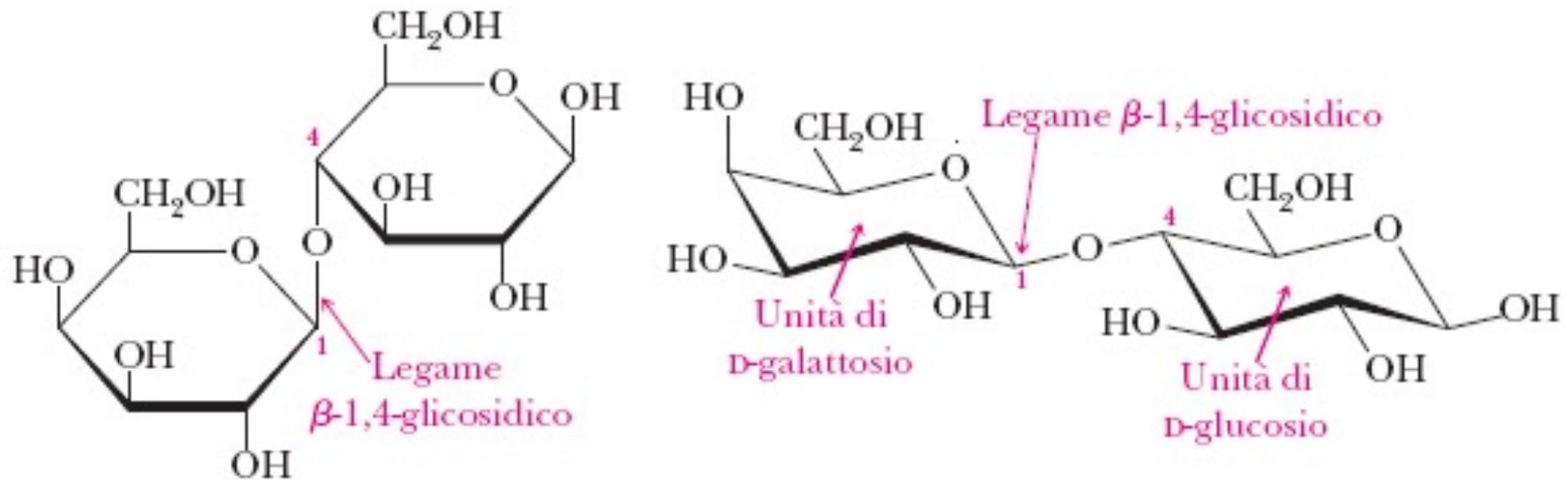
β -D-Glucopiranosio



Disaccaridi: maltosio



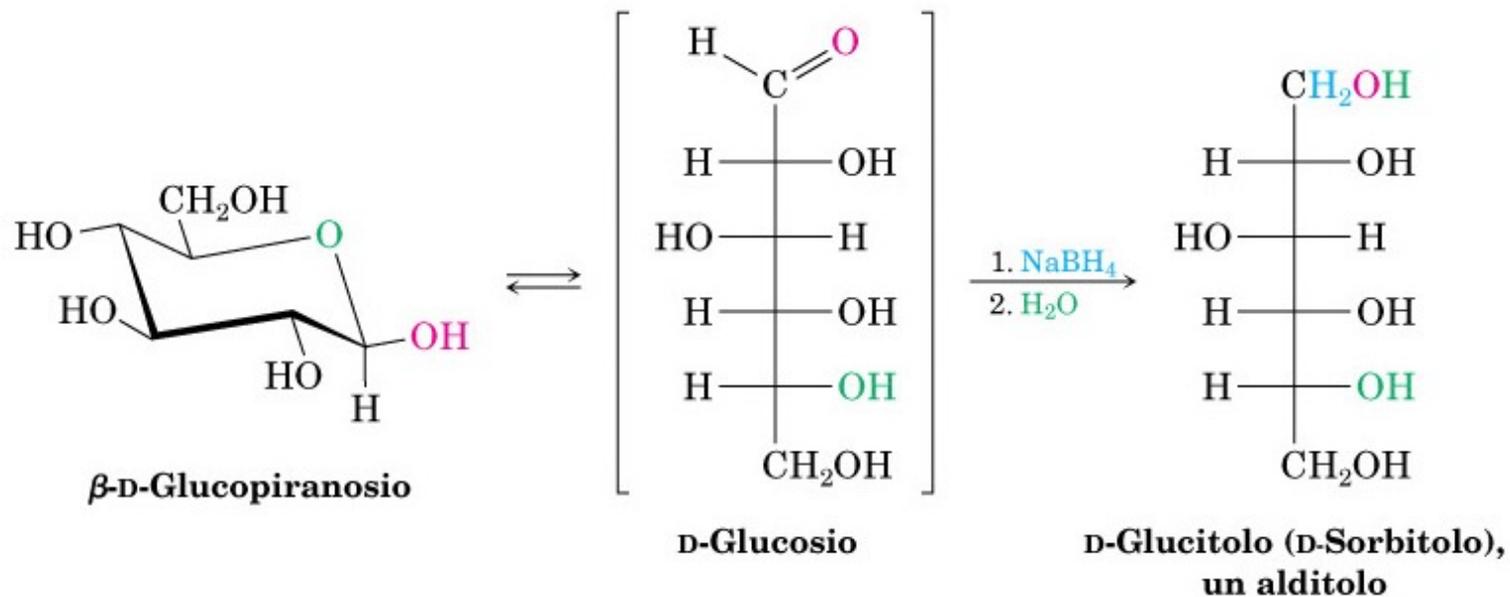
Disaccaridi: lattosio



Lattosio

Reazioni tipiche degli zuccheri

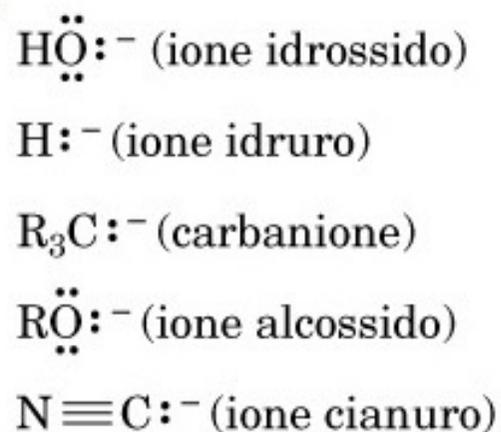
Riduzione di aldosi ad alditoli



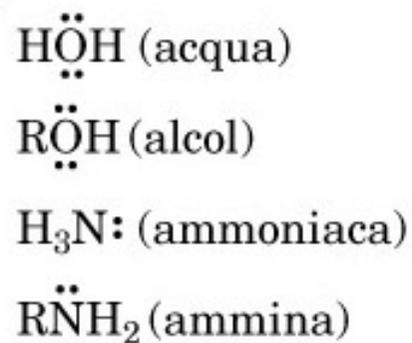
Reazioni del gruppo carbonilico con altri nucleofili

Il gruppo carbonilico presenta un centro elettrofilo che reagisce con diversi nucleofili

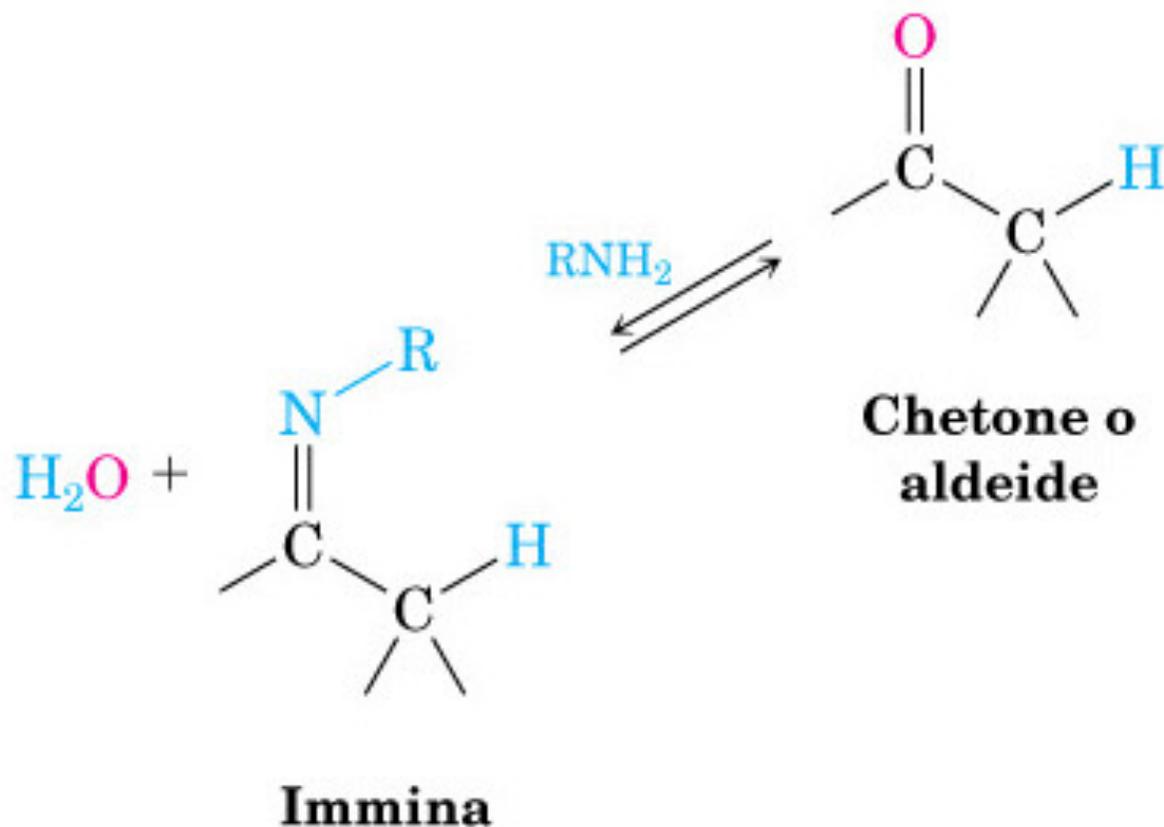
Alcuni nucleofili
carichi negativamente



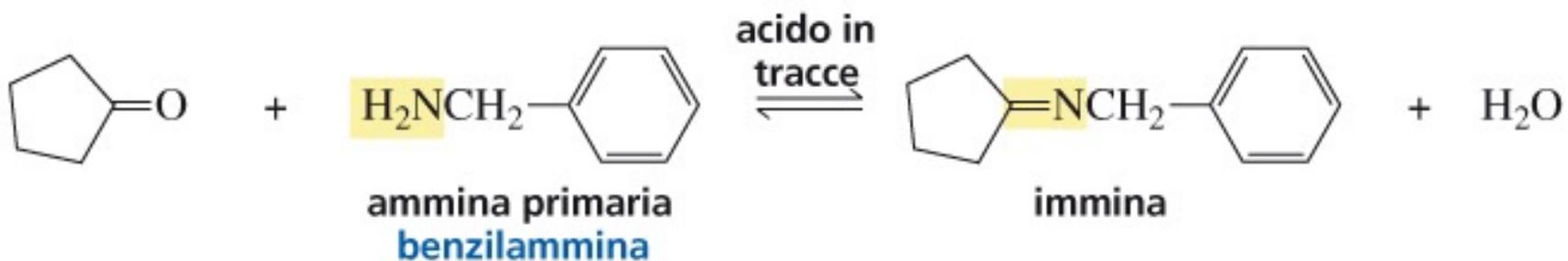
Alcuni nucleofili neutri



Addizione di ammine primarie



Le ammine come nucleofili: sintesi di immine



Addizione di ammine ai carbonili: sintesi di immine o basi di Schiff

FIGURA 19.8 MECCANISMO: Formazione di immine per reazione di un'aldeide o di un chetone con un'ammina primaria. Il passaggio chiave è l'addizione nucleofila che porta ad un carbinolammina intermedia, che poi perde acqua per dare l'immina.

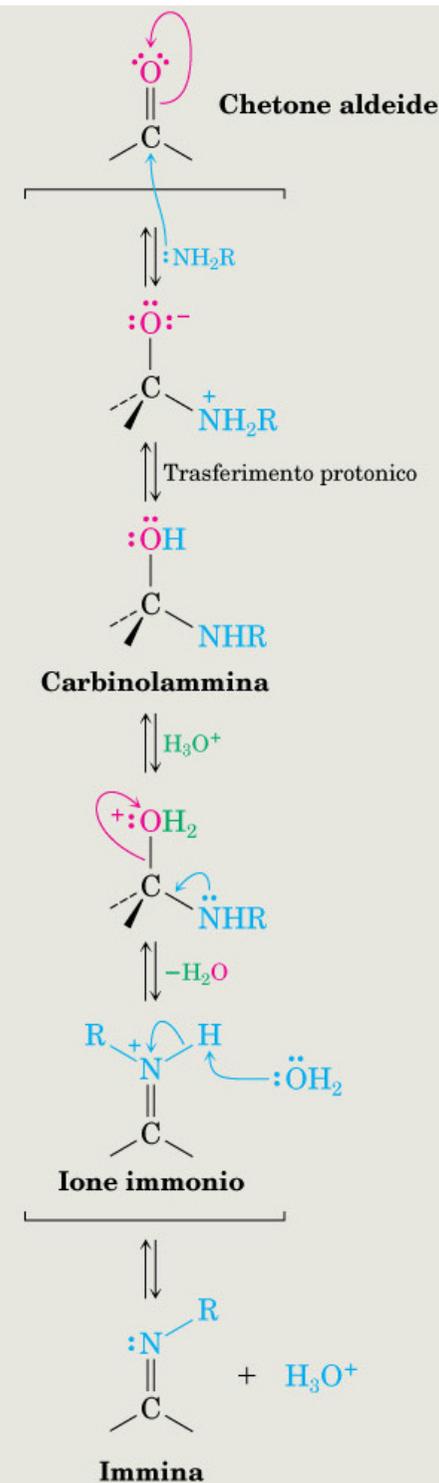
L'attacco nucleofilo sul chetone o sull'aldeide da parte della coppia di elettroni non condivisi dell'ammina porta ad un intermedio tetraedrico dipolare.

Un protone si trasferisce dall'azoto all'ossigeno per formare la carbinolammina neutra.

Un catalizzatore acido protona l'ossigeno dell'alcole.

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

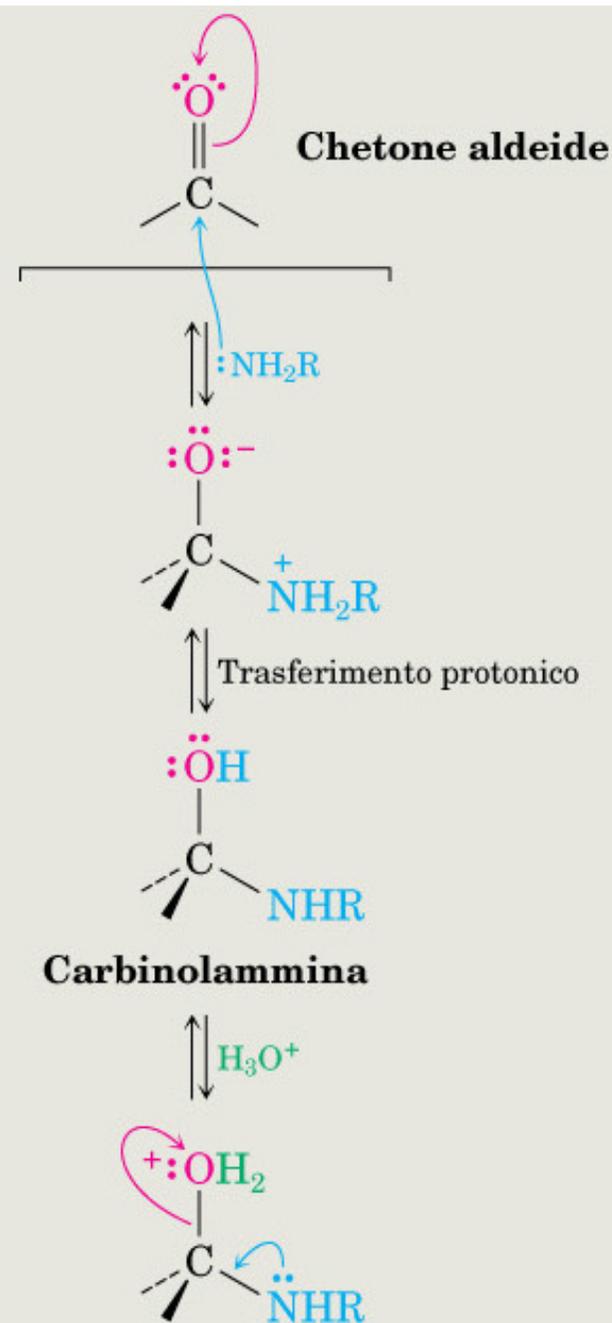
La perdita di H^+ dall'azoto produce infine l'immina neutra.



L'attacco nucleofilo sul chetone o sull'aldeide da parte della coppia di elettroni non condivisi dell'ammina porta ad un intermedio tetraedrico dipolare.

Un protone si trasferisce dall'azoto all'ossigeno per formare la carbinolammina neutra.

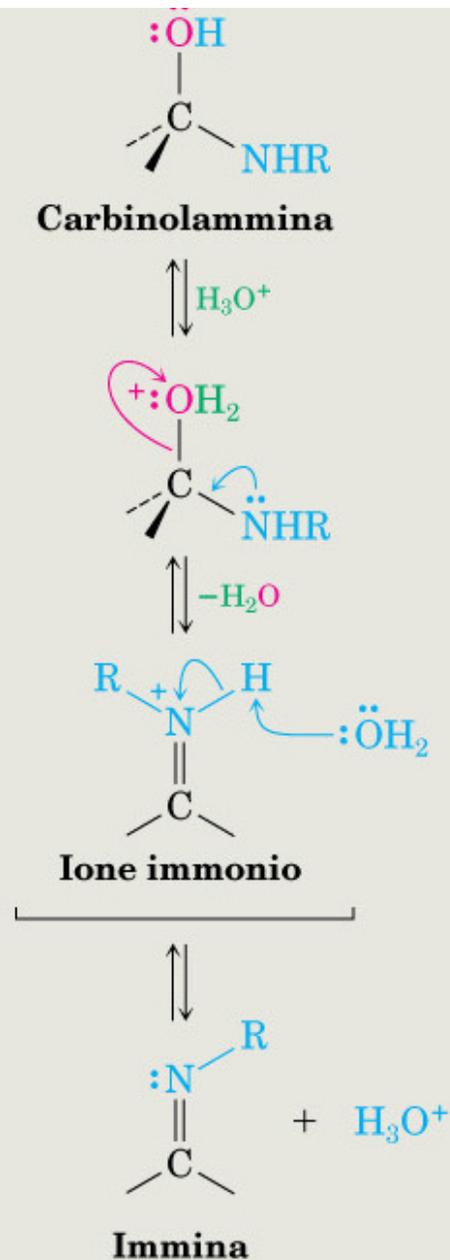
Un catalizzatore acido protona l'ossigeno dell'alcole.



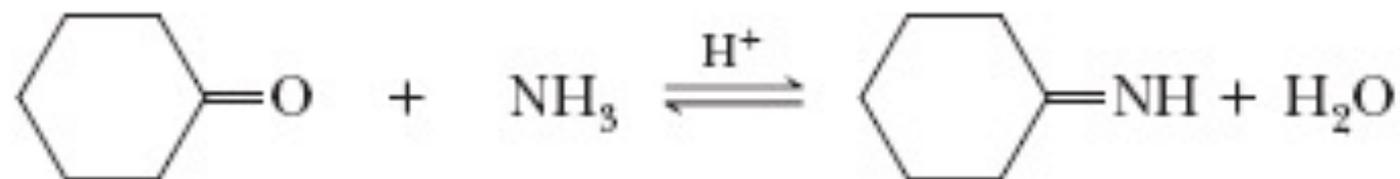
Un catalizzatore acido protona l'ossigeno dell'alcole.

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

La perdita di H^+ dall'azoto produce infine l'immina neutra.



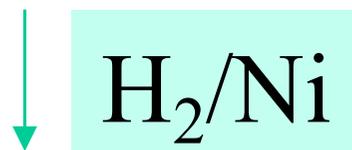
**Sintesi di ammine a partire da immine:
il doppio legame delle immine viene in presenza di
H₂ e un catalizzatore metallico**



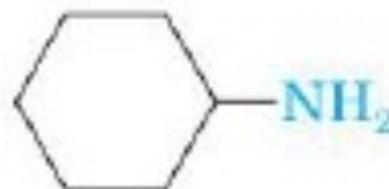
Cicloesanone

Ammoniaca

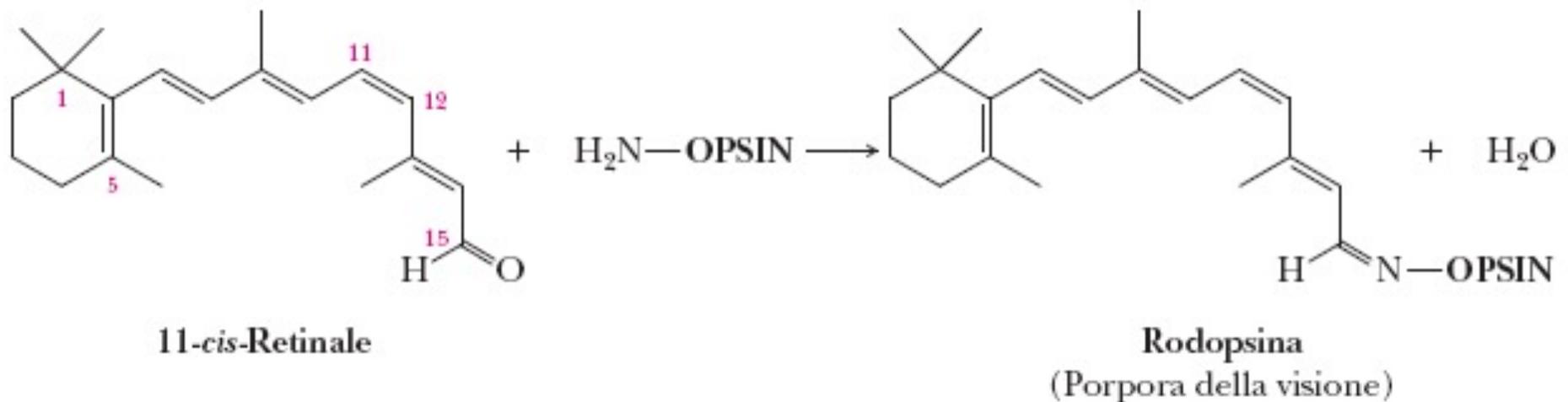
Immina
(base di Schiff)



cicloesanamina



Rilevanza biologica delle immine



Le immine vengono anche dette «Basi di Schiff»

Il derivato aldeidico del retinolo (retinale) è coinvolto nella visione

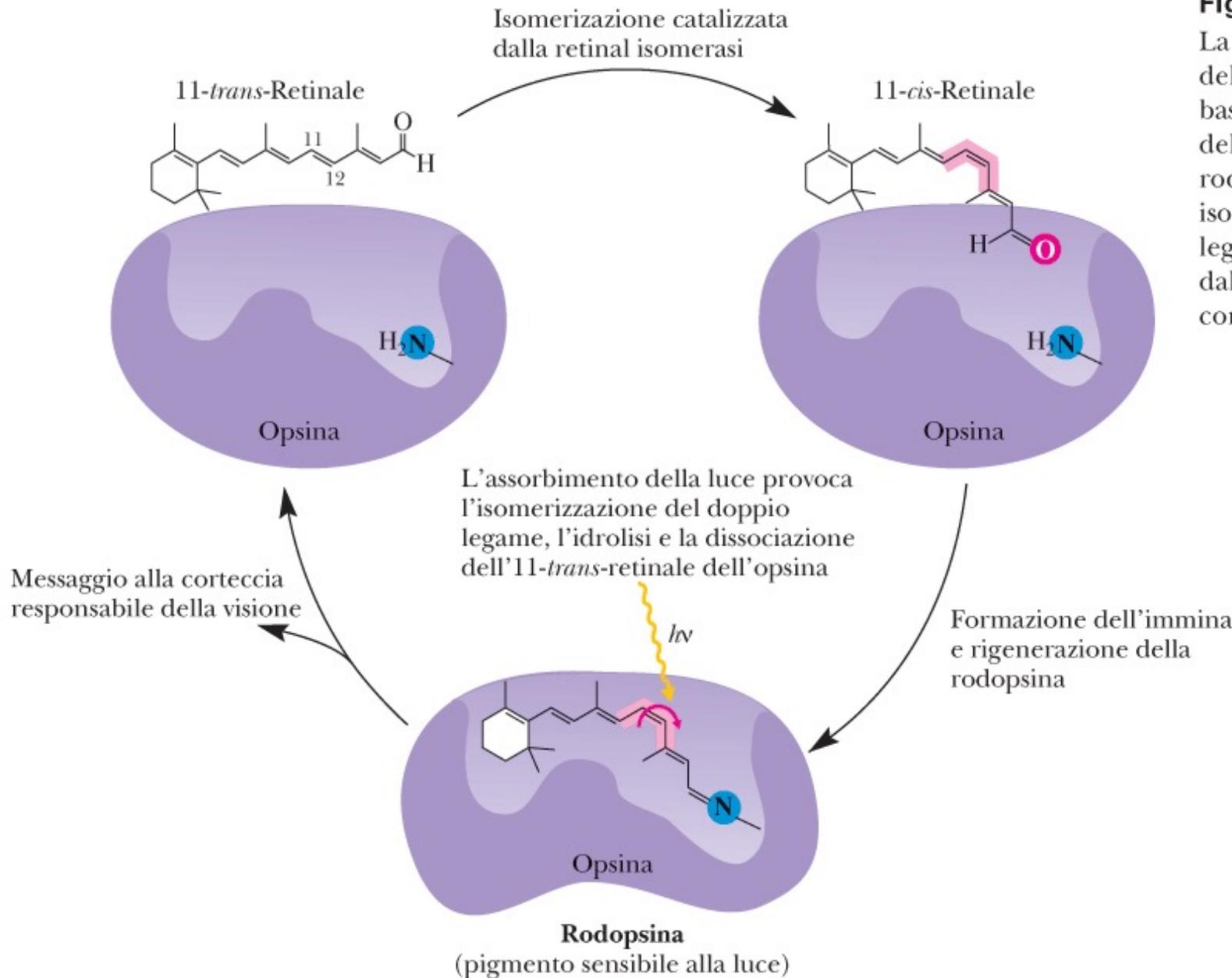
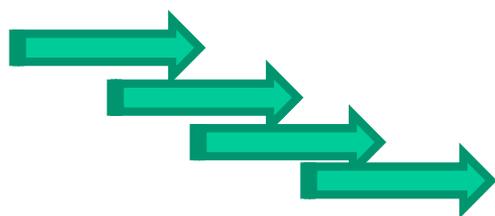
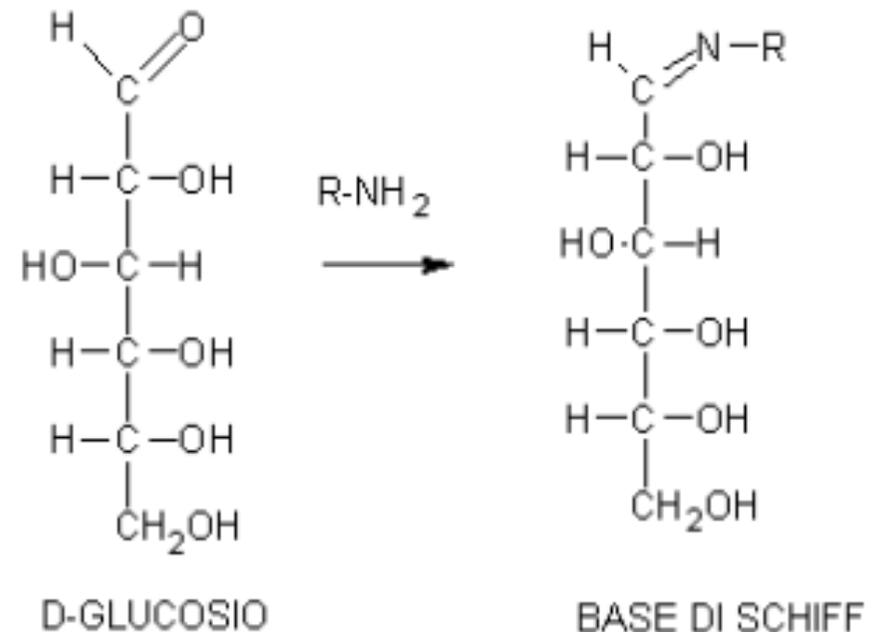


Figura 26.14

La prima reazione chimica della visione che avviene nei bastoncelli è l'assorbimento della luce da parte della rodopsina seguito dalla isomerizzazione del doppio legame carbonio-carbonio dalla configurazione *cis* alla configurazione *trans*.

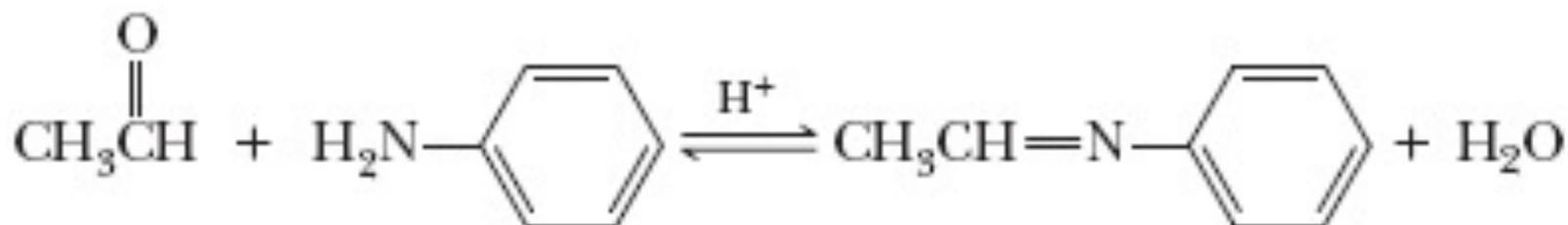
Reazioni di Maillard nei cibi: nel primo stadio gli zuccheri reagiscono con i gruppi amminici delle proteine

Le sostanze che partecipano a queste reazioni sono i gruppi carbonilici degli zuccheri riducenti e gli ammino gruppi liberi delle proteine.



Melanoidine colorate, brune
(cottura, autoabbronzanti)

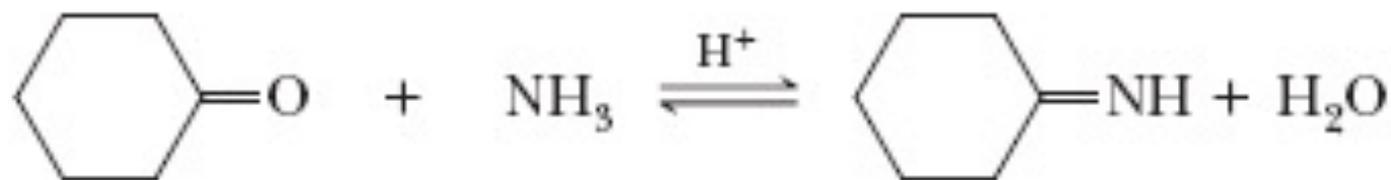
Immine: esempi



Acetaldeide

Anilina

Immina
(base di Schiff)

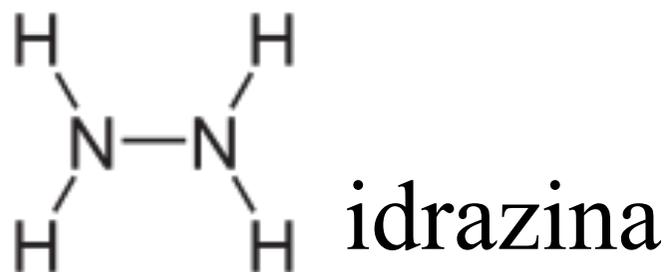


Cicloesanone

Ammoniaca

Immina
(base di Schiff)

Anche idrossilammine e idrazine possono dare addizione ai carbonili

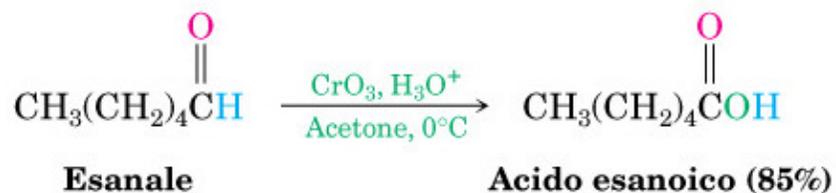
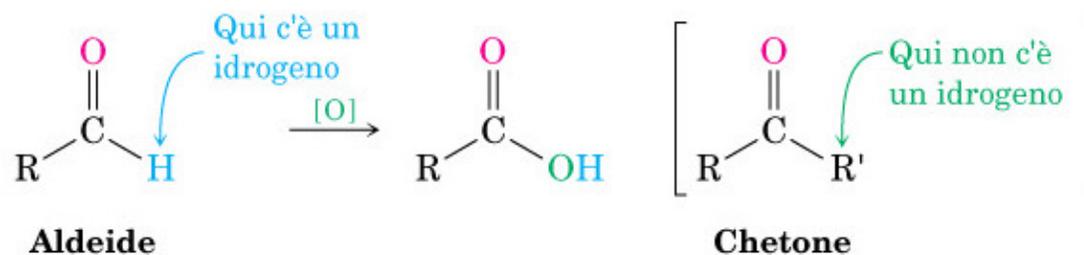


Non sono in programma

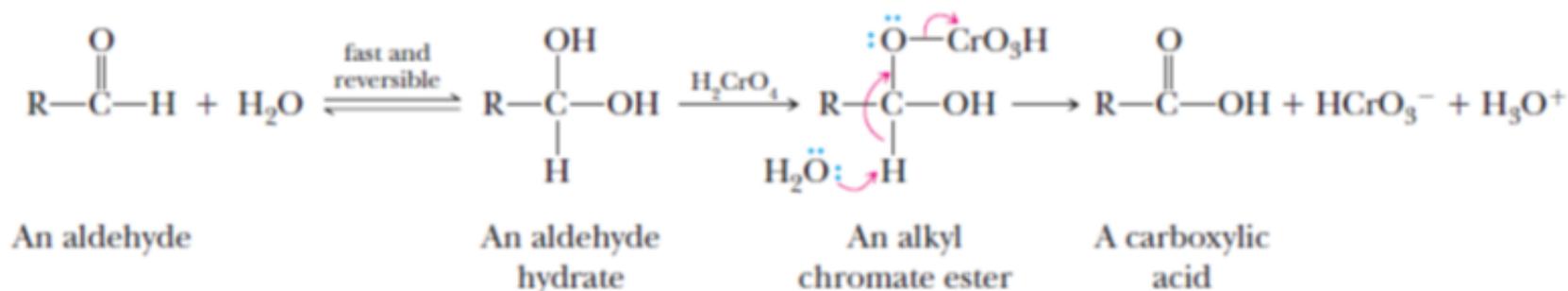
Reagente, H ₂ N—R	Nome del reagente	Nome del derivato formatosi
H ₂ N—OH	Idrossilammina	Ossima
H ₂ N—NH— 	Fenilidrazina	Fenilidrazone

Ossidazione di aldeidi

Le aldeidi vengono agevolmente ossidate ad acidi carbossilici



Le aldeidi (la forma idratata, diolo geminale) vengono ossidate ad acidi carbossilici

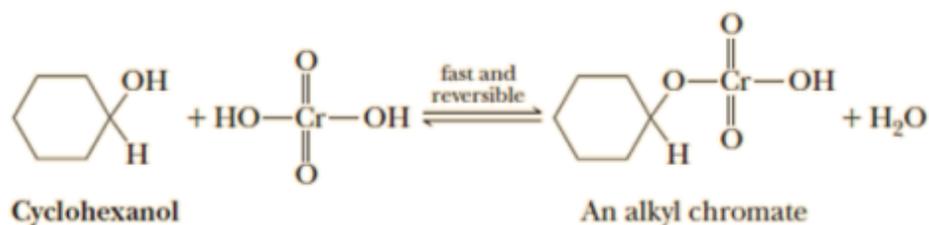


A base (here a water molecule) abstracts a proton from the chromate ester, the **C=O** forms and a Cr species leaves. This is really an [E2 elimination](#) reaction. Note the importance of the original aldehyde H... if its' missing, no oxidation can occur.

Rivediamo il meccanismo di ossidazione degli alcoli secondari (capitolo alcoli)

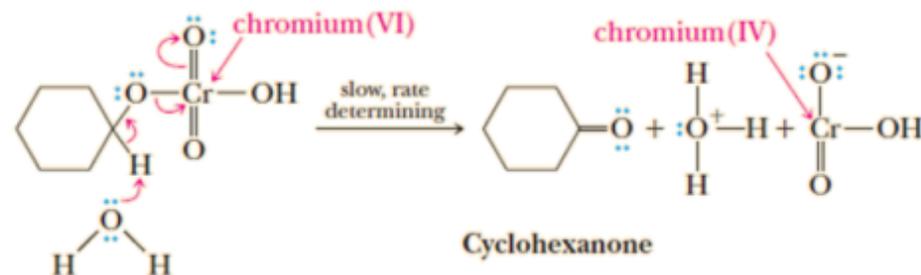
Meccanismo di reazione dell'ossidazione con acido cromico

1° Stadio



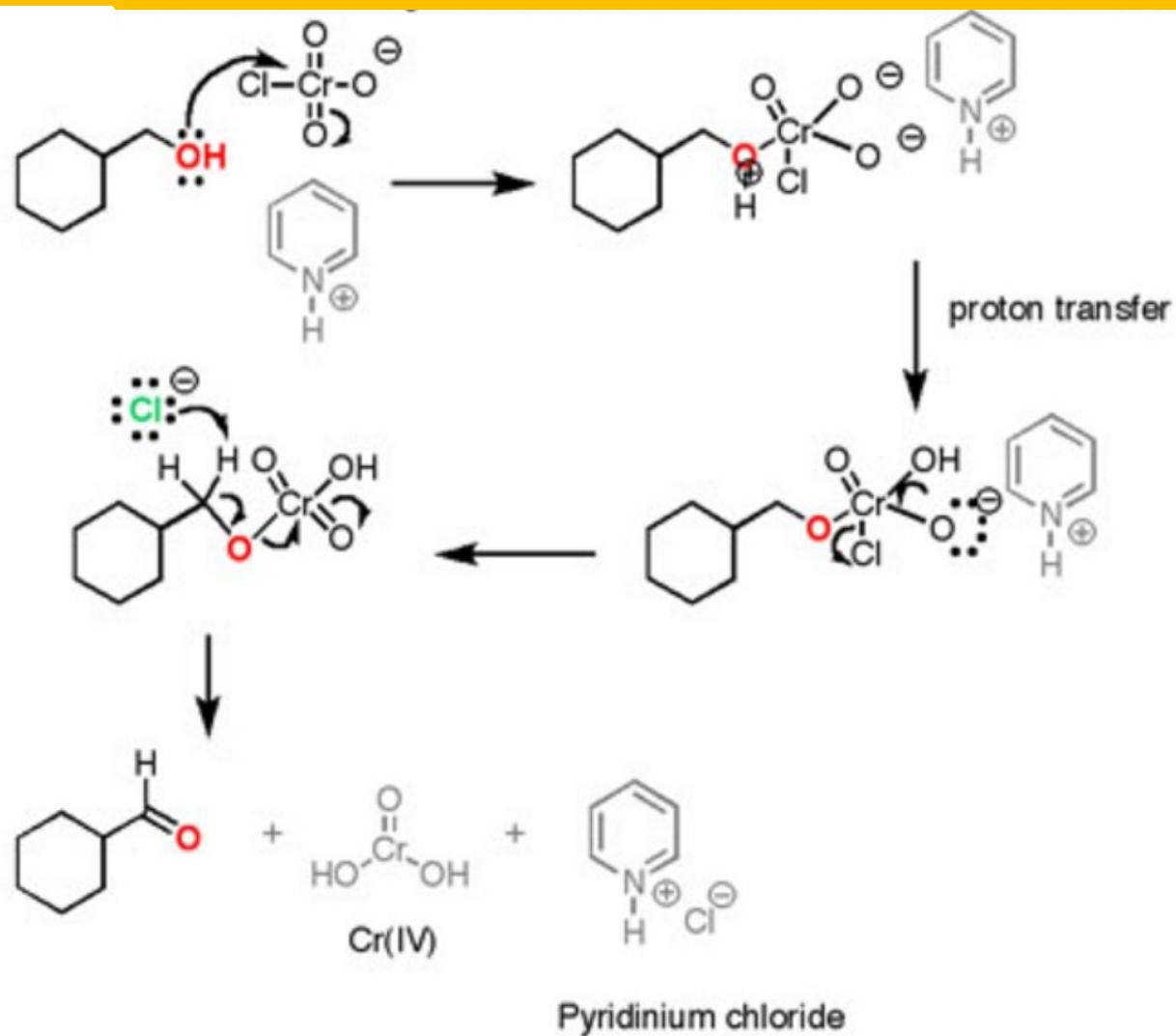
Formazione di alchil cromato
tramite disidratazione

2° Stadio



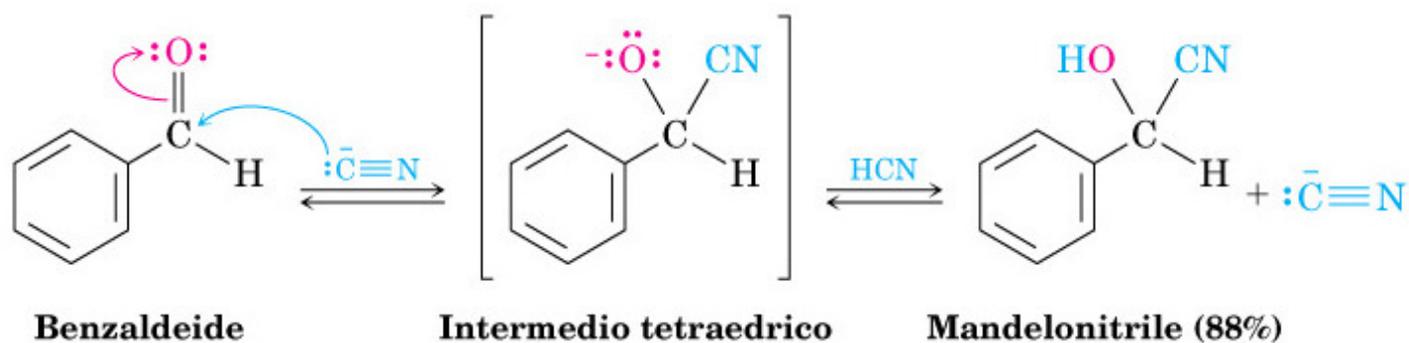
Deprotonazione e formazione
del legame carbonilico

Rivediamo il meccanismo di ossidazione degli alcoli primari con PCC (capitolo alcoli)



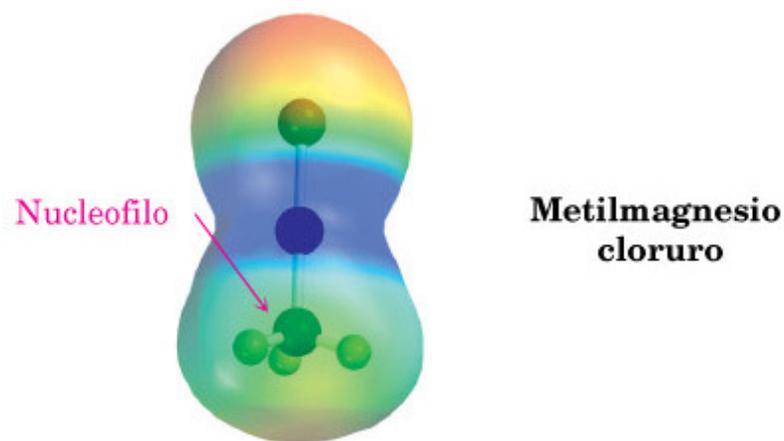
Ulteriori reazione di addizione
nucleofila ai carbonili che
NON
sono in programma

Addizione nucleofila di CN^- Sintesi di cianidrine (non sono in programma)

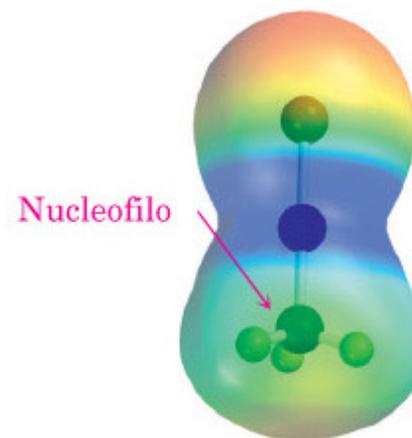
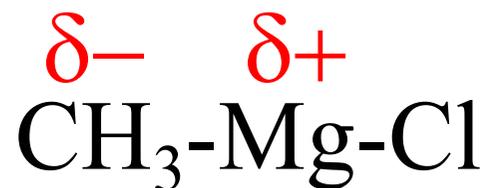


I reattivi di Grignard come nucleofili: il carbonio carico negativamente (carbanione) come nucleofilo

- Rilevanza esclusivamente sintetica



Composto organometallico



Metilmagnesio
cloruro

Tabella 1.5 Valori di elettronegatività di alcuni atomi (scala di Pauling)

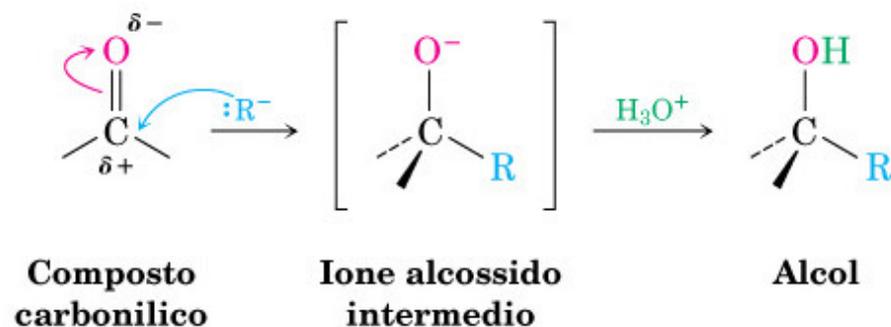
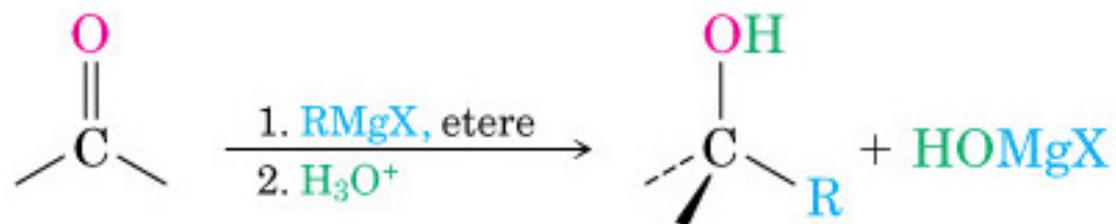
1A		2A												3A		4A	5A	6A	7A
Li	Be											B	C	N	O	F			
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0			
Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B				1B	2B	Al	Si	P	S	Cl		
0.9	1.2												1.5	1.8	2.1	2.5	3.0		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2			

 <1.0	 1.5 – 1.9	 2.5 – 2.9
 1.0 – 1.4	 2.0 – 2.4	 3.0 – 4.0

Legami covalenti polari: 0.5 ÷ 1.9

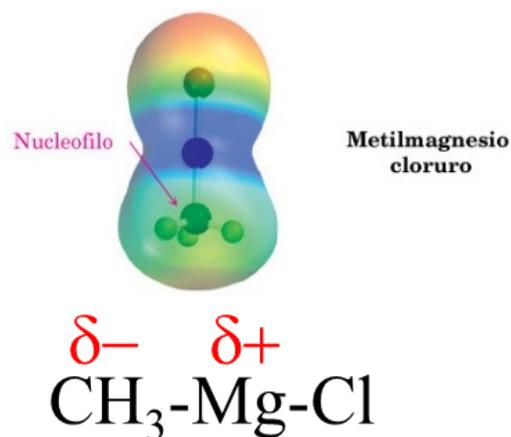
I reattivi di Grignard come nucleofili: il carbonio carico negativamente (carbanione) come nucleofilo

Si ottiene un nuovo legame C-C



I reattivi di Grignard come nucleofili: il carbonio carico negativamente (carbanione) come nucleofilo

FIGURA 19.6 MECCANISMO:
La reazione di Grignard: L'aggiunzione nucleofila di un carbanione ad un aldeide o ad un chetone, seguita dalla protonazione dell'intermedio alcossido, porta alla formazione di un alcol.

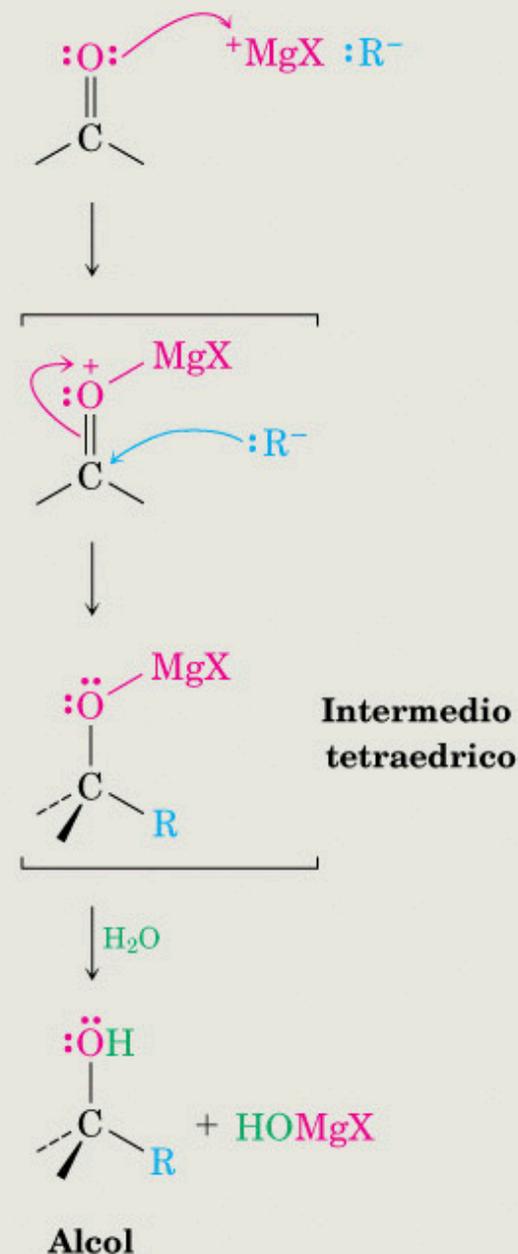


Il meccanismo
non è in
programma

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'aggiunzione 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.



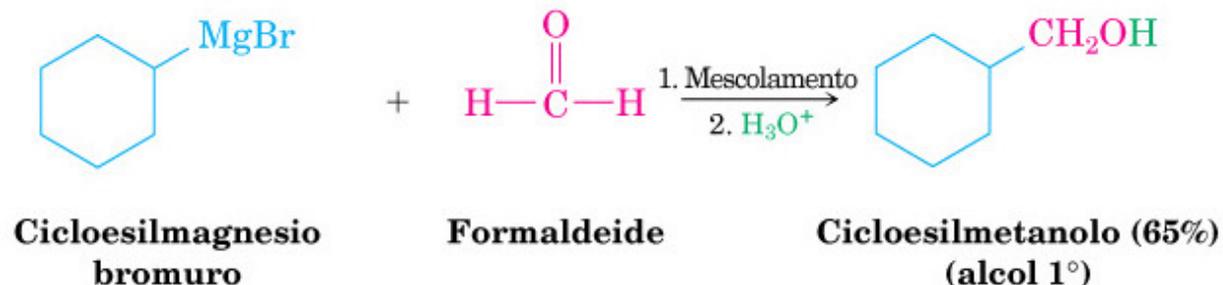
I reattivi di Grignard (basi forti) vengono inattivati in presenza di qualsiasi acido, anche molto debole



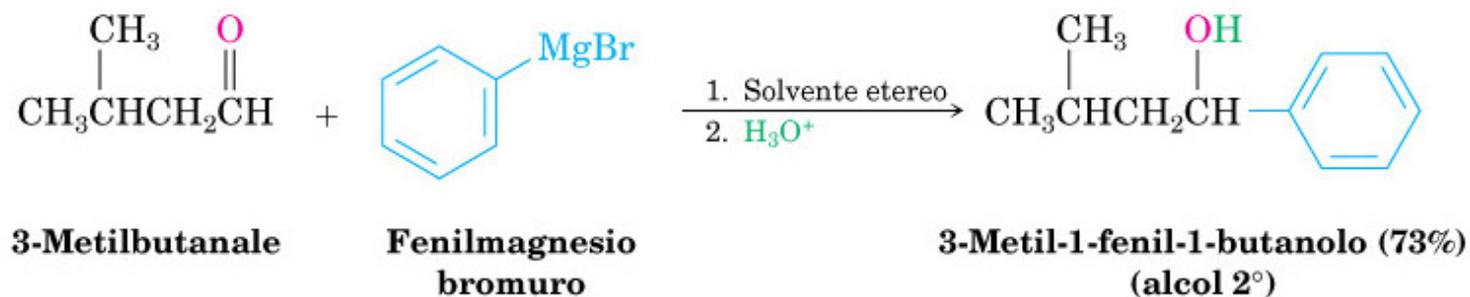
$-\text{OH}, -\text{NH}, -\text{SH}, -\text{CO}_2\text{H}$ } Il relativo di Grignard viene protonato da questi gruppi

Carbonili + reattivi di Grignard

Reazione con la formaldeide



Reazione con una aldeide



Reazione con un chetone

