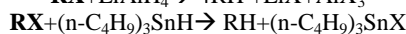
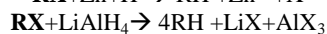
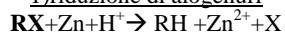


preparazione ,reazioni e riconoscimento con metodi spettroscopici di Gruppi funzionali

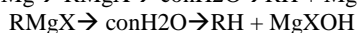
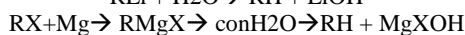
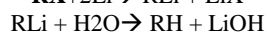
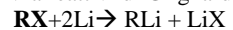
7.1alcani e cicloalcani

preparazione .

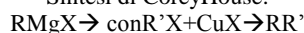
1)riduzione di alogenuri



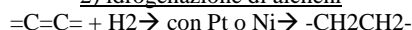
Via reattivi di Grignard



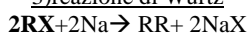
Sintesi di CoreyHouse:



2) idrogenazione di alcheni



3)reazione di Wurtz

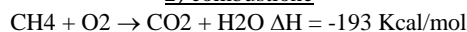


reazioni

1) craking pirolitico

alcano $\rightarrow \Delta$ calore senza $O_2()$ \rightarrow idrocarburi + piccoli

2) combustione



7.1analisi

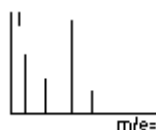
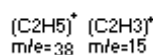
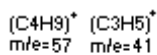
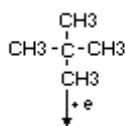
un alcano (formula bruta C_nH_{2n+2}) dà prove negative per tutti gli elementi eccettuato C e H , è insolubile in acqua, basi e acidi

con metodi spettroscopici

lo spettro IR come lo spettro di massa è caratteristico per ogni composto organico manca delle bande di assorbimento di OH, CO, C=C ;per un alcano le frequenze caratteristiche sono $-CH$ $2850-2960cm^{-1}$; $1350-1470$

lo spettro di massa degli alcani è particolarmente caratteristico per ogni tipo di alcano. Dalla ionizzazione del composto si ottengono frammenti ionici con picchi in cui il rapporto m/e (massa/carica) è "l'impronta digitale" del composto stesso.

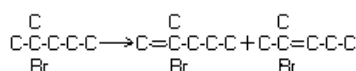
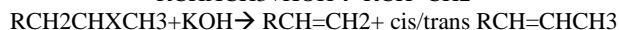
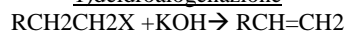
Esempio



7.2alcheni

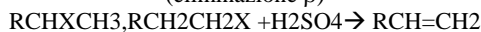
preparazione

1)deidroalogenazione



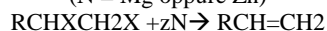
2)disidratazione

(eliminazione β)



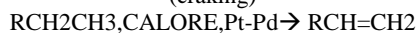
3)dealogenazione

(N = Mg oppure Zn)



4)deidrogenazione

(craking)



5) addizione

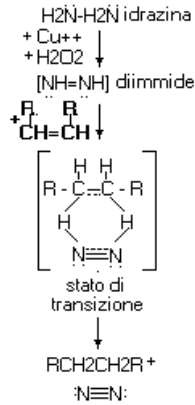


reazioni1)addizionea) idrogenazione

(addizione)

(le velocità di idrogenazione sono $\text{CH}_2\text{CH}_2 > \text{RCHCH}_2 > \text{CR}_2\text{CH}_2 > \text{RCHCHR} > \text{CR}_2\text{CHR} > \text{CR}_2\text{CR}_2$)

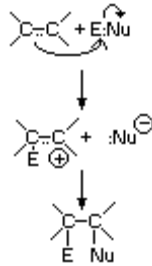
-per catalisi eterogenea

=alchene + $\text{H}_2/\text{Pt} \rightarrow$ -omogenea= $\text{RCH}=\text{CHR} + (\text{BH}_3) \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}(\text{BH}_2)\text{R} \rightarrow$ che fatto reagire con CH_3COOH dà $\rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{R}$ -per reazione con idrazina $\text{H}_2\text{NNH}_2 + \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ b)meccanismo polare

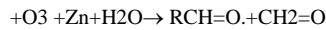
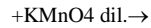
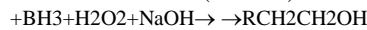
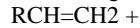
(addizione)

gli alcheni presentano reazioni di addizione in corrispondenza del doppio legame: gli elettroni π costituiscono un sito nucleofilo e reagiscono con specie

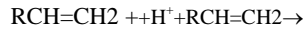
elettrofile:

E= elettrofilo
Nu=nucleofilo

esempi sono le reazioni con alogeni,acidi,acqua, borano

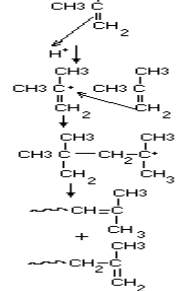
il meccanismo di addizione segue la legge di Markovnikov che stabilisce che in una reazione ad esempio $\text{HX} + \text{RCHCH}_2$ l'idrogeno si legherà al carbonio con più idrogeni e quindi RCHXCH_3

Una reazione di addizione interessante è la dimerizzazione

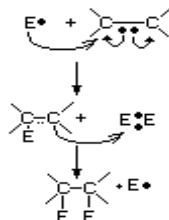


meccanismo per la

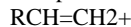
dimerizzazione

c)meccanismo basato su radicali liberi(addizione)Il radicale libero E^* mette in comune l'elettrone con il doppio legame dell'alchene che a sua volta lo cede a E:E creando un nuovo radicale

E• radicale libero



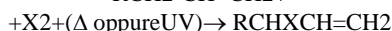
Esempi sono :



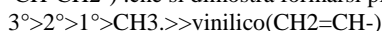
(notare che le reazioni sono antiMarkovnikov ad eccezione di HCl, HF, HI)

2) sostituzione

con una opportuna scelta delle condizioni sperimentali (alta temperatura o bassa concentrazione di alogeno) è possibile attuare la reazione vista di addizione radicalica in altro modo con il seguente risultato



Ciò è dovuto al formarsi di un radicale allilico ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$) che si dimostra formarsi più facilmente per distacco di un idrogeno (seguono :

7.2 analisi

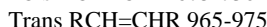
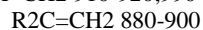
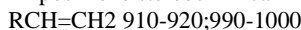
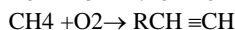
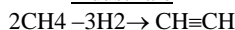
gli alcheni hanno proprietà acide ,

con metodi spettroscopici

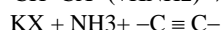
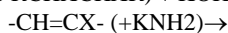
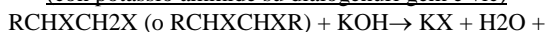
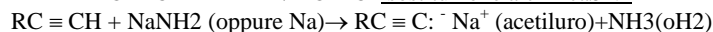
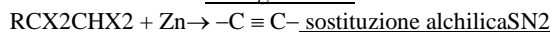
lo spettro IR come lo spettro di massa è caratteristico per ogni composto organico ,per un alchene le frequenze caratteristiche sono $-\text{CH}$ 3020-3080 cm^{-1} ;
 $=\text{C}=\text{C}=\text{}$ 1640-1680

gli alcheni presentano intense bande di deformazione fuori dal piano nella zona 800-1000 la cui posizione dipende dal numero e dalla natura dei sostituenti e

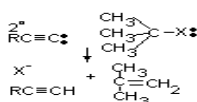
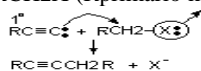
posizione stereochimica

7.3 alchinipreparazioneindustrialedi laboratoriodeidroalogenazione

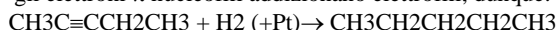
(con potassio ammidati su dialogenuri gem e vic)

dealogenazione

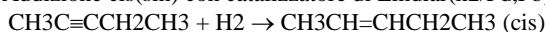
La reazione continua con la alchilazione con RCH_2X (R primario mentre con R^2 e R^3 si ha formazione di alcheni)

reazioniaddizionecon H₂ e Pt

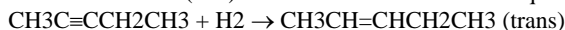
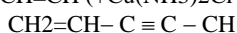
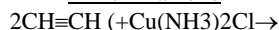
gli elettroni π nucleofili addizionano elettrofili, dunque:

Con H₂/catalizz Lindlar

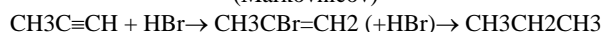
Addizione cis(sin) con catalizzatore di Lindlar ($\text{H}_2/\text{Pd}, \text{Pb}$)

Con H₂/Na⁺-Na₃

Addizione trans(anti) con catalizzatore $\text{Na}^+ \text{NH}_3 \text{ liq.}$

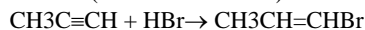
DimerizzazioneCon HX

(Markovnicov)

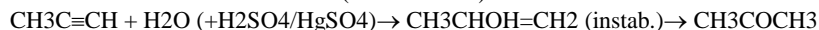
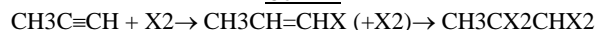


Con HX e perossido

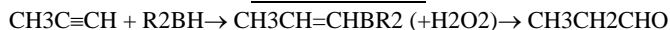
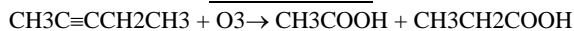
(anti Markovnicov)

Con H₂O e H₂SO₄

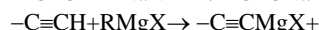
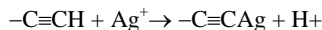
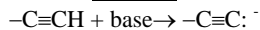
(Markovnicov)

Con X₂

con idruro di boro

Con O₂Con O₃ ozonolisi

sostituzione di idrogeno

Con basi

$-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{NaOH} \rightarrow$ non può avvenire perchè si formerebbe l'acido più forte H₂O e la base più forte $-\text{C}\equiv\text{CNa}$

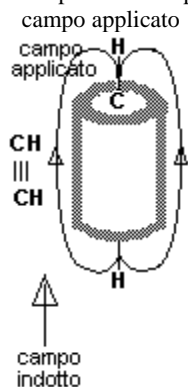
7.3 riconoscimento con metodi spettroscopici

lo spettro IR come lo spettro di massa è caratteristico per ogni composto organico, per un alchino le frequenze caratteristiche sono $-\text{CH}$ 3300cm⁻¹; $\text{C}\equiv\text{C}$ 2100-2260

dallo spettro RMN

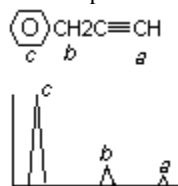
1) il numero dei segnali ci dice quali tipi di protoni ci sono es $-\text{CH}_3$; $=\text{CH}_2$; $\equiv\text{CH}$; $-\text{CH}_2\text{Cl}$

2) i chemical shift indicano se il campo indotto rafforza o si oppone al campo esterno: i protoni acetilenici sono schermati e cioè il campo indotto si oppone al



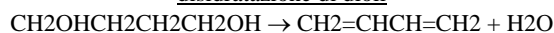
Un protone acetilenico ha un chemical shift $\tau=7-8$ a differenza di un protone aromatico ArH con $\tau=1,5-4$ molto più piccolo

3) area del segnale indica il n° di protoni nella molecola differenziati

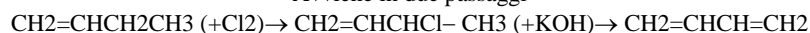


4) accoppiamento spin spin (splitting)

il segnale non sempre è costituito da un unico picco ma da più picchi dovuti all'interazione dei protoni vicini: la distanza tra due picchi simili è detta J = costante di accoppiamento

7.4 dienipreparazionedisidratazione di dioliDeidrogenazione di alcaniDeidroalogenazione

Avviene in due passaggi



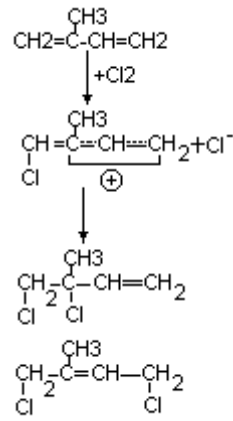
Oppure



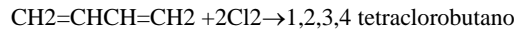
Oppure

reazioniaddizioni polariaddizione di Cl₂

da 2-metil-1,4 butene a 2-metil 1,2 e 1,4-diclorobuteni

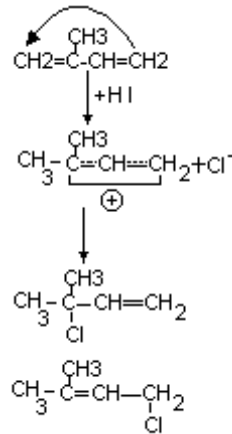


aggiunzione di 2Cl_2

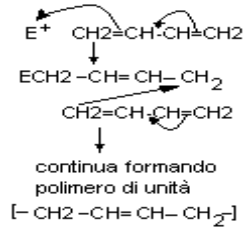


Aggiunzione di HI

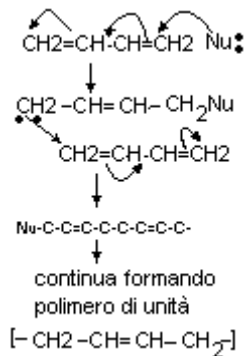
Con formazione di 3-iodo e 1-iodobuteni



catalisi elettrofila



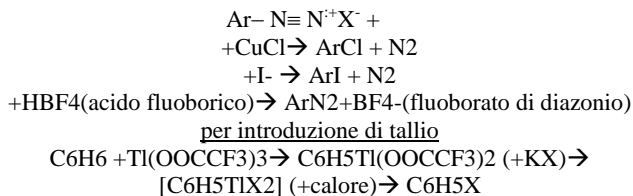
polimerizzazione nucleofila



la reazione è stereospecifica con produzione di polimero cis se si parte da monomero alchil sostituito

aggiunzione di radicali liberi

con $\text{Br}:\text{CCl}_3$

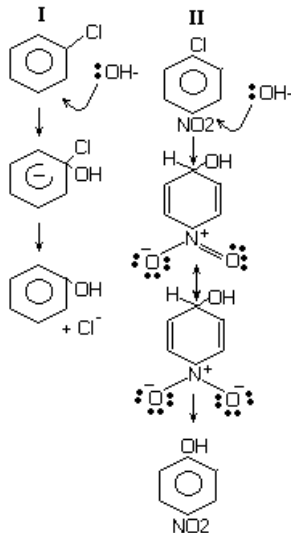


reazioni

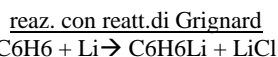
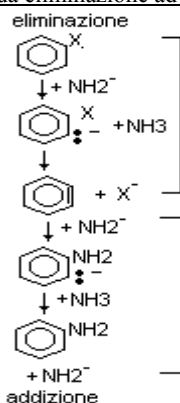
sostituzione bimolecolare nucleofila di alogeno arilico (la reazione avviene con difficoltà a 300° e la reattività aumenta con i sostituenti sull'anello benzenico)

attraverso un intermedio.

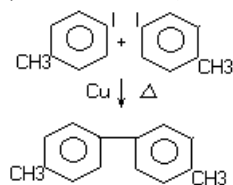
i = anello senza sostituito; II anello con sostituito NO₂



eliminazione addizione la reazione passa da eliminazione ad addizione attraverso l'intermedio "benzino"



reaz. di Ullman
 (con rame) formazione di 4,4'-dimetildifenile



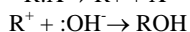
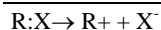
riconoscimento con metodi spettroscopici

analisi: gli alogenuri arilici si differenziano dagli idrocarburi aromatici per la presenza dell'alogeno

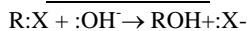
7.7 alcoli

preparazione

sostituzione SN1

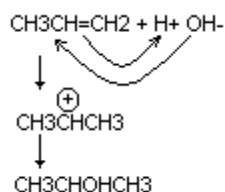


sostituzione SN2

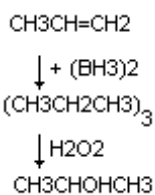


idratazione elettrofila

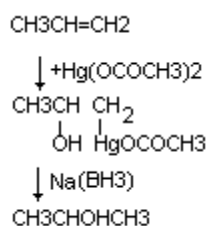
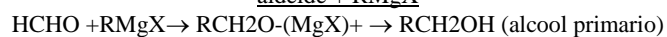
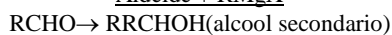
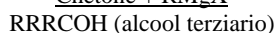
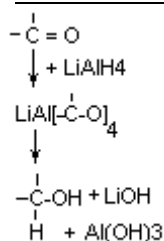
degli alcheni (Markovnikov)

idroboração

(anti Markovnikov) con formazione di trialchilborano

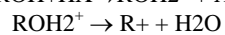
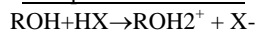
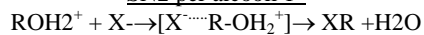
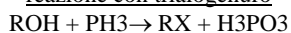
ossimercurazione

(Markovnikov)

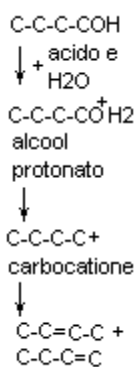
carbonili + reattivi di grignardaldeide + RMgXAldeide + RMgXChetone + RMgXaddizione di :H-idrogenazione di =C=Oreazioniscissione del legame C---OH

alcol come base di Lewis

R+ :OH-

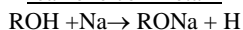
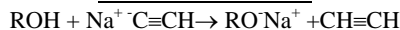
SN1 per alcoli 2° e 3°SN2 per alcoli 1°reazione con trialogenuro

Esempio

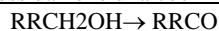
Disidratazione

scissione del legame CO---H

Quando il gruppo R è elettron repulsivo si ha effetto induttivo (R→COH fornisce elettr. al gruppo COH che rende l'acido debole)

reazione con metallireazione con basi fortiossidazione di alcoli 1°

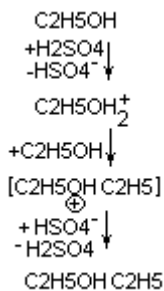
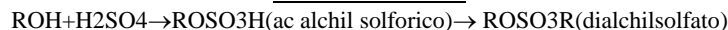
(con Cr2O7--)

ossidazione di alcoli 2°ossidazione di alcoli 3°

nessuna reazione

disidratazione in eteri

attraverso l'[acido coniugato dell'etere]

formazione di esteririconoscimento con metodi spettroscopicilo spettro IR

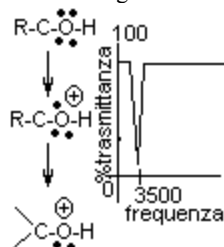
come lo spettro di massa è caratteristico per ogni composto organico, per un alcool le frequenze caratteristiche sono (vibrazione di valenza, stretching) C-O 1080-1300 cm⁻¹; (ROH primario 1050; ROH secondario 1100; ROH terziario 1150; ArOH 1230) -OH 3610-3640; -OH con legami di H (ROH, ArOH) 3200-3600

spettro RMN

il legame di idrogeno (ma anche lo stesso ossigeno) sposta verso campi bassi l'assorbimento del protone dell'ossidrile -OH; τ=5-9 che può venir nascosto da protoni alchilici.

Spettro di massa

Poichè lo spettro di massa è caratterizzato da frammenti che si formano dalla rottura dei legami del composto, un frammento particolarmente stabile derivato dall'alcool dà un segnale caratteristico

analisi degli alcoli

non vengono ossidati da permanganato, non scolorano la soluzione di bromo, vengono facilmente ossidati da HCrO4- acido cromico ad esclusione dei terziari, con Na danno H2

saggio allo iodoformio

reazione con I e ipiodito di sodio NaOI con formazione di precipitato giallo:



risposta positiva per CH3CH2OH; (CH3)2CHOH; (CH3)(C3H7)CHOH;

risposta negativa per (CH3)3OH; (C2H5)2CHOH;

saggio di lucas

590

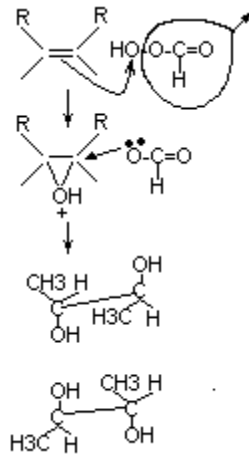
spettroscopia

574, 464, 591, 593

7.7 glicolipreparazioneossidazione di alchene cis

(con acido perossiformico)

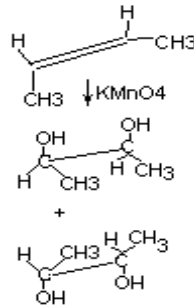
si forma un prodotto racemo



ossidazione KMnO₄ /cis

1)ossid.cis di cis alchene

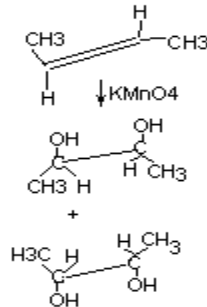
esempio di formazione di meso 2,3-butandiolo



si forma un prodotto meso , mentre con ac perossiformico si forma il racemo; il bromo si addizionerebbe trans all'alchene cis

2)ossid.cis di trans alchene

(es 2,3 butandiolo racemico formato da 2 enantiomeri)

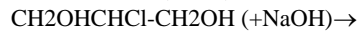
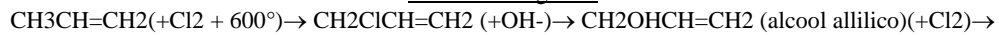


con ac poerossiformico si forma il prodotto meso

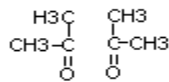
3)ossid.di cicloalcani

con acido perossiformico si forma il prodotto meso mentre con KmnO₄ il prodotto cis

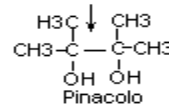
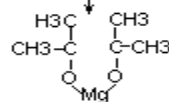
idrolisi di alogenuri



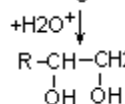
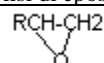
riduzione bimolecolare dei carbonili



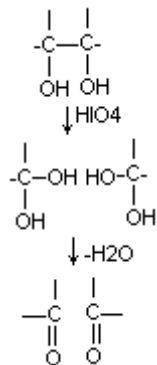
+Mg + benzene



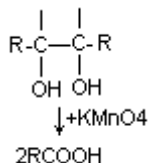
idrolisi di epossidi



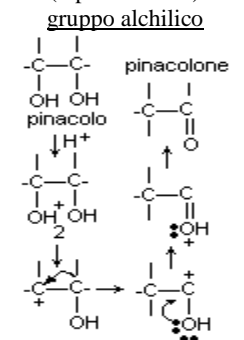
reazioni
ossidaz. con ac periodico
 (scissione ossidativa)



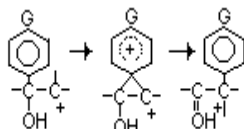
ossidazione con KmnO4



trasposizione pinaconica
 (o pinaconica)

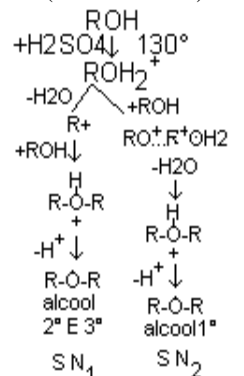


(notare che il carbocatione intermedio è simile a quello proposto nella sostituzione elettrofila aromatica)

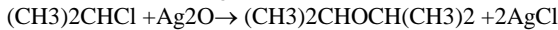


7.8 eteri

preparazione
disidratazione di alcoli
 (Sost.nucleofila)

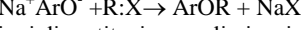
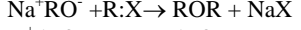


da alogenuri alchilici (2°)



sintesi di Williamson

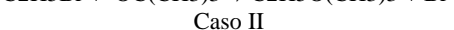
sostituzione nucleofila(SN2 tra alogeno alchilico e alcoolato (alcolossido) o fenato di sodio



Poiché c'è sempre competizione tra reazioni di sostituzione e eliminazione, la scelta dei reagenti sarà essenziale.

Nel caso I si formerà etere etil terz butilico con reazione di sostituzione mentre nel caso II si formerà un alchene con reazione di eliminazione.

Caso I



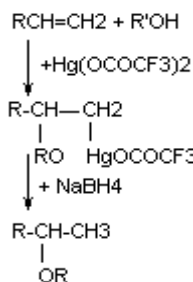
Caso II



alcol + diazometano



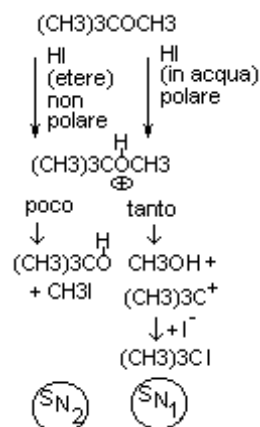
mercurazione degli alcheni



reazioni

sostit. nucleofila con acidi

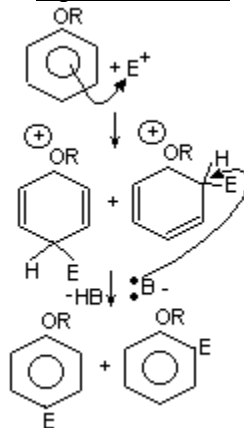
la sostituzione nucleofila ha meccanismi diversi a seconda del solvente: infatti in solvente polare lo ione ossonio è dissociato e si trova in quantità misurabile rispetto allo ione I⁻; in solvente non polare mentre è alta la concentrazione di I⁻ risulta praticamente inesistente la [] di ione ossonio scarsamente dissociato e i meccanismi di reazione saranno diversi:



si può ripetere l'esempio per valutare il meccanismo in caso di sostituenti alchilici e arilici: il nucleofilo I⁻ attacca il radicale R e non l'arilico.



sostituzione elettrofila
degli eteri aromatici



riconoscimento con metodi spettroscopici

lo spettro IR

come lo spettro di massa è caratteristico per ogni composto organico, per un etere le frequenze caratteristiche sono C-O 1080-1300 cm⁻¹; eteri alchilici 1060-1150; eteri arilici e vinilici 1200-1275

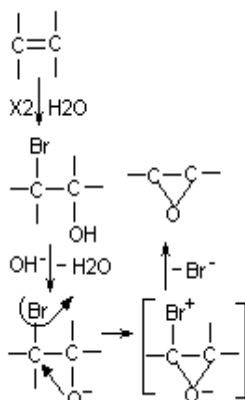
analisi

scarsamente reattivi come gli idrocarburi, si distinguono da questi per la solubilità in H₂SO₄ con formazione di sali di ossonio.

La dimostrazione della struttura di un etere viene fatta mediante scissione con HI e identificazione dei prodotti che si formano. La reazione di scissione nel metodo di ZEISEL stabilisce il numero dei gruppi alchilici

7.9 epossidi

preparazione da aloidrine



perossidazione del doppio legame

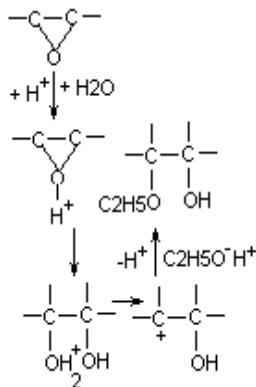
$=\text{C}=\text{C} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OOH}$ (ac. Perbenzoico) \rightarrow perossido + $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (ac. benzoico)

reazioni

con acidi + H_2O

(scissione catalitica $\text{S}_\text{N}2$)

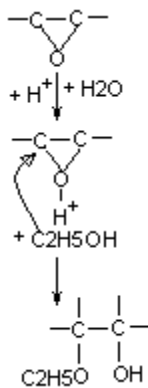
esempio di scissione di ossido di etilene a 2etossietanolo attraverso la forma protonata.



con acidi + alcool

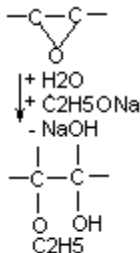
(scissione catalitica $\text{S}_\text{N}2$)

formazione di alcossialcool(ossietere)



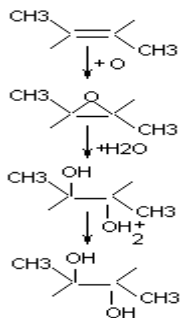
con basi

(scissione catalitica $\text{S}_\text{N}2$)

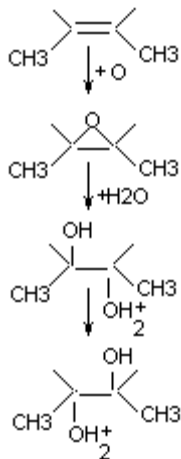


orientamento sterico

della ossidazione (con meccanismo simile a addizione di alogeno)
da trans 2 butene a trans epossido e attraverso intermedio protonato a mesocomposto

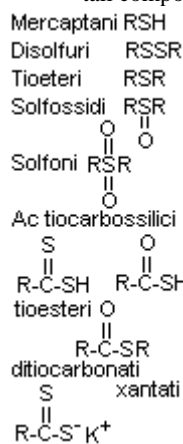


oppure da cis 2 butene per ossidazione ,attacco ai due carboni 2° e formazione dei due enantiomeri

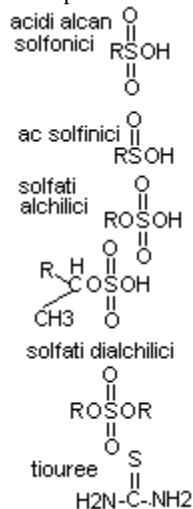


7.10 composti solfoorganici

tali composti hanno formule così definibili:



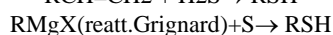
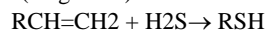
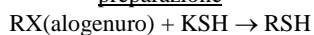
i composti a base di S continuano con :



Preparazioni e reazioni per tipo di composti:

tioalcooli o tioli o mercaptani=RSH

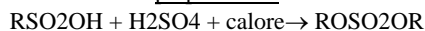
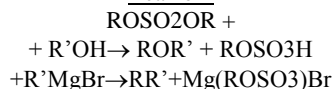
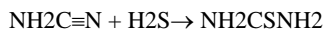
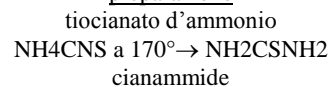
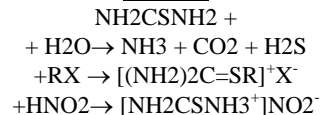
preparazione



Reazioni





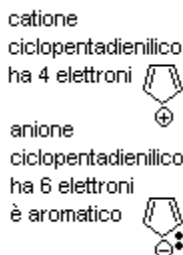
solfati dialchilicipreparazioneReazionitioureepreparazioneReazioniriconoscimento con metodi spettroscopici

Studiando il nucleofilo solfoossido bidentato la reazione con CH_3I dà i due prodotti legati sia all'attacco di I^- allo S che allo O, dunque : $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{S}^+=\text{O} \text{I}^- + (\text{CH}_3)_2\text{S}-\text{O}^+-\text{CH}_3 \text{I}^-$: utilizzando la spettroscopia NMR , il primo prodotto darà un solo picco perchè ha protoni uguali mentre il secondo prodotto darà due picchi

367

7.1 composti aromaticiaromaticità

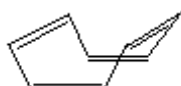
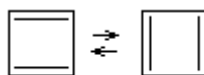
un composto per essere aromatico deve seguire la regola di Huckel e cioè deve avere sopra e sotto il piano della molecola delle nuvole cicliche di elettroni π delocalizzate (le nuvole devono contenere in totale $4n+2$ elettroni π e dunque 2,6,10,...elettroni



composti aromatici importanti sono benzene e i composti che hanno proprietà chimiche simili a quelle del benzene

antiaromaticità

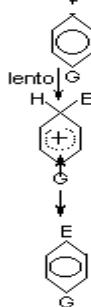
le specie coniugate cicliche planari meno stabili delle corrispondenti specie insature acicliche sono chiamate antiaromatiche. Esse hanno $4n$ elettroni π esempi : ciclotetraene; cicloottatetraene (avendo 8 anziché 6 elettroni π non è aromatico e subisce la addizione)



Il cicloottatetraene può reagire con 2 atomi di potassio senza perdita di atomi di idrogeno formando $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$, composto monociclico insaturo coniugato planare con 10 elettroni e quindi secondo Huckel aromatico

orientamento

i gruppi orientano la sostituzione elettrofila aromatica maggiormente in orto e para (I gruppi molto reattivi sono poco selettivi e quindi si potrà prevedere un attacco in meta).

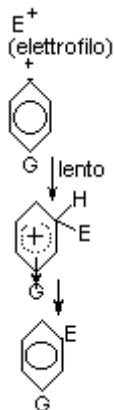
$$\text{E}^+(\text{elettrofilo})$$
gruppi attivanti

Il gruppo G attivante cede elettroni al carbocatione stabilizzandolo attivando la reazione precedente.

G fortemente attivantiG moderatamente attivanti

G debolmente attivantiC₆H₅->; CH₃->;gruppi disattivanti

i gruppi disattivanti meta orientanti rendono instabile l'intermedio perchè attraggono elettroni, disattivando la reazione



gruppi disattivanti meta orientanti

->N(CH₃)₃⁺->N⁺O₂⁻

->CN

->SO₃H

->COOH

->CHO

->COR

->CCl₃

gruppi disattivanti orto para orientanti

->X

2 o più gruppi orientanti

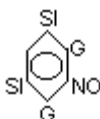
--se sono attivanti si rinforzano;

--se un gruppo è o/p orientante e un gruppo è m orientante è il primo che controlla la reazione;

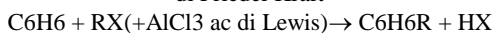
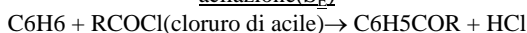
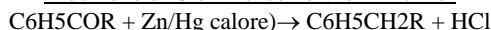
--se un gruppo o/p orientante fortemente attivante controlla il debolmente attivante;

--se c'è competizione tra due gruppi fortemente attivanti (o debolmente attivanti) si formano isomeri:

--se c'è impedimento sterico la sostituzione non avviene esempio :

preparazionealchilazione(S_E)

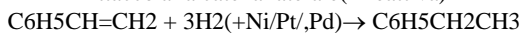
di Friedel Kraft

acilazione(S_F)Riduzione di Clemmensen e Wolff kishnerreazioni

consistono in sostituzione elettrofila dell'anello aromatico e sostituzione radicalica delle catene alifatiche laterali

idrogenazione

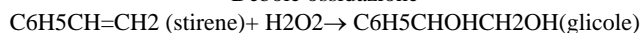
Attacco alla catena laterale(+ reattiva)



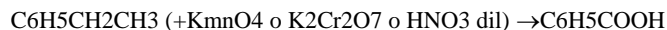
attacco all'anello benzenico

Ossidazione

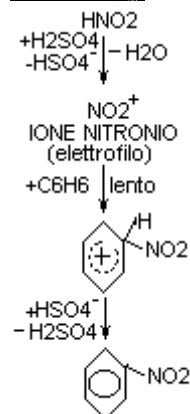
Debole ossidazione



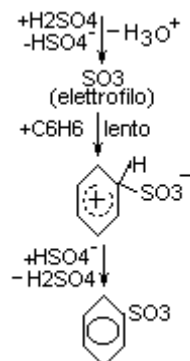
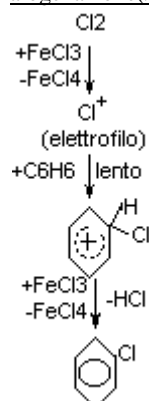
Forte ossidazione

sostituzione elettrofila

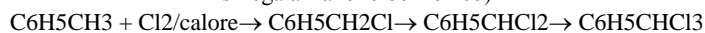
il benzene o un benzene sostituito danno SE piuttosto che addizione

nitrazione(S_E)solfoazione (S_E)

con formazione di ac benzensolfonico :

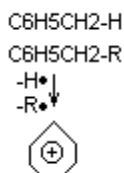
alogenazione(S_E)sostituzione della catena laterale

alogenazione radicalica (che è in competizione con la sostituzione elettrofila infatti con calore il cloro si attacca alla catena laterale, mentre con FeCl₃ il Cl₂ si lega all'anello benzenico)

7.1 riconoscimento con metodi spettroscopici

lo spettro IR come lo spettro di massa è caratteristico per ogni composto organico ,per un composto aromatico le frequenze caratteristiche sono -CH 3000-3100cm⁻¹; 675-870; =C=C=1500-1600; -NO₂ 1345-1385

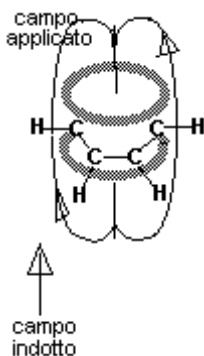
Lo spettro di massa degli alchilbenzeni è altamente caratteristico per la formazione dello ione tropilio(catione cicloeptatrienile) a 91 Massa/carica



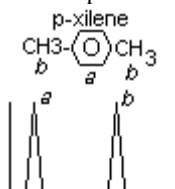
Gli spettri di deformazione C-H fuori dal piano degli anelli aromatici sono intense nella regione 675-870 (monosostituiti 690-710); orto bisostituiti 735-770; metabisost. 675-730; para bisost. 810-840 (dunque se lo spettro è < 900 il composto può essere aromatico e se superiore può essere alifatico dallo spettro RMN

1)il numero dei segnali ci dice quali tipi di protoni ci sono

2)i chemical shift indicano se il campo indotto rafforza o si oppone al campo esterno: i protoni benzenici sono deschermati e cioè il campo indotto rafforza il campo applicato



Un protone aromatico ArH con $\tau=1,5-4$ a differenza di un protone acetilenico ha un chemical shift $\tau=7-8$ molto più grande
 3) area del segnale indica il n° di protoni nella molecola differenziati



4) accoppiamento spin spin (splitting)

il segnale non sempre è costituito da un unico picco ma da più picchi dovuti all'interazione dei protoni vicini: la distanza tra due picchi simili è detta J = costante di accoppiamento

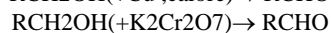
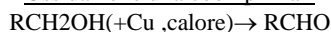
7.12 composti carbonilici

aldeidi : RCHO ; ArCHO

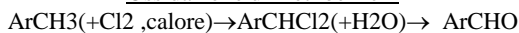
chetoni(R)2CO; RArCO; (Ar)2CO

preparazione di aldeidi

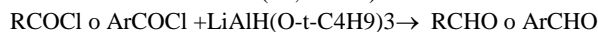
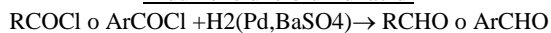
Ossidazione di alcoli primari



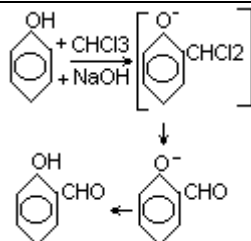
Ossidazione di metilbenzeni



Riduzione di cloruri di acidi



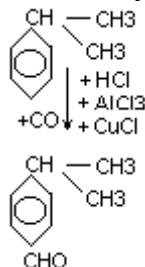
Reazione di Reimer Tiemann



formilazione di Gatterman Koch

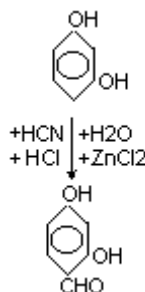
(introduzione di CHO)

da isopropilbenzene a aldeide p-isopropilbenzoica



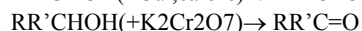
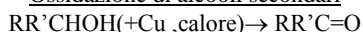
formilazione di Gatterman

(da resorcinolo con anello attivato)

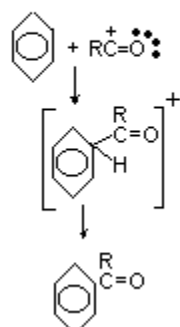
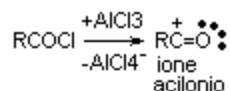


preparazione di chetoni

Ossidazione di alcoli secondari



Acilazione di Friedel Crafts(SE)



ovviamente la reazione avverrà meglio se il reagente cloruro acilico aromatico ha un sostituito attivante infatti la reazione $NO_2C_6H_4COCl + C_6H_6 \rightarrow NO_2C_6H_4COC_6H_5$ sarà realizzabile mentre non avverrà la reazione $C_6H_5NO_2 + C_6H_5COCl \rightarrow NO_2$ è disattivante e impedisce l'acilazione.

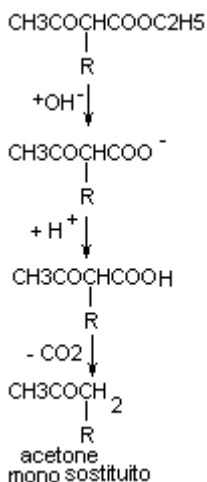
Reazione dei cloruri degli acidi con composti cadmio organici

I reattivi di Grignard reagiscono con cloruro di Cd formando i composti Cg organici che a loro volta reagiscono con i cloruri acilici formando chetoni (R deve essere arilico o acilico 1°)



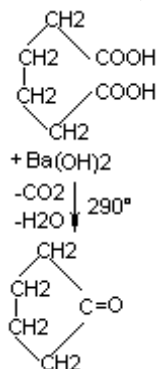
Sintesi acetacetica

Per idrolisi con alcali dil. Gli esteri monoalchil e dialchil acetacetici formano i corrispondenti acidi che decarbossilano formando i chetoni



Decarbossilazione di acidi

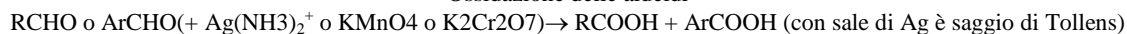
Mentre la decarbossilazione di biacidi a 2 o 3 atomi di C porta ad acidi più semplici, a 4 atomi di carbonio a anidridi, decarbossilando biacido a 6 atomi di carbonio si ottiene chetone ciclico (esempio cicloptanone)



reazioni di aldeidi e chetoni

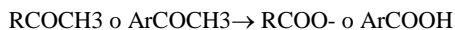
Ossidazione

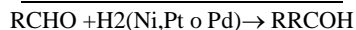
Ossidazione delle aldeidi



Ossidazione dei metilchetoni

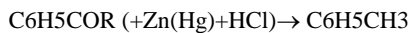
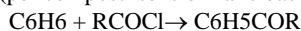
Reazione aloformica



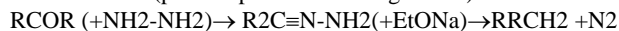
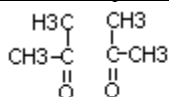
RiduzioneRiduzione di aldeidi ad alcoli 1°Riduzione di chetoni ad alcoli 2°Riduz. di Clemmensen

ad idrocarburi

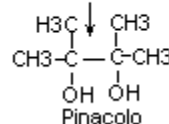
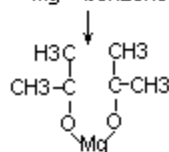
(per composti sensibili alle basi)

Riduzione di Wolff-Kishner ad idrocarburi

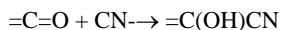
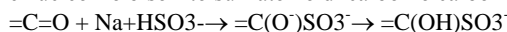
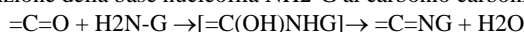
(per composti sensibili agli acidi)

Riduzione a pinacoli

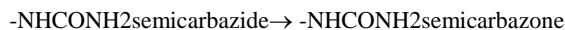
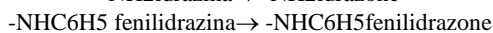
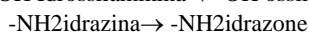
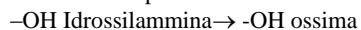
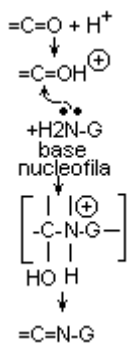
+Mg + benzene

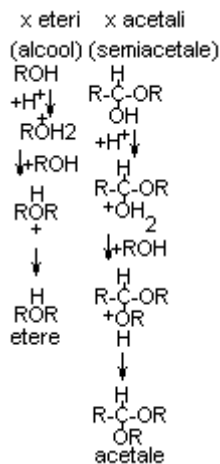
Amminazione riduttiva di aldeideAmminazione riduttiva di chetoneAddizione a reattivi di grignardIn RMgX , R è - e MgX è +, mentre in $=\text{C=O}$ C è + e O è - dunque R si attaccherà a C e MgX a OAddizione ad HCN

Addizione di tipo nucleofilo dello ione nucleofilo cianuro sull'atomo di carbonio carbonilico e formazione di cianidrina

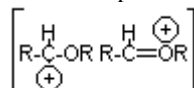
Addizione di BisolfitoAddizione di tipo nucleofilo dello ione nucleofilo bisolfito sull'atomo di carbonio carbonilico e successivo attacco di H^+ su =OAddizione di derivati dell'NH3Addizione della base nucleofila $\text{NH}_2\text{-G}$ al carbonio carbonilico+

G può essere

Addizione di alcoliLa reazione segue il meccanismo $\text{S}_{\text{N}}1$ (già visto nella preparazione di eteri in cui l'alcool protonato viene attaccato dal nucleofilo costituito da un'altra molecola di alcool)

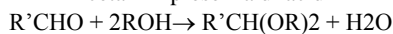


il carbocatione intermedio particolarmente stabile è

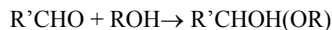


Il gruppo carbonilico + alcoli dà :

Acetali in presenza di acidi

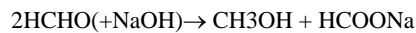
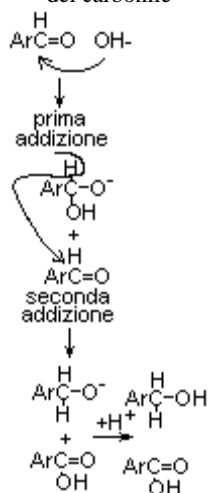


Semiacetali con H^+ in soluzione alcolica



Reazione di Cannizzaro

Tipica reazione di ossidoriduzione interna di aldeidi che non hanno H in α (il meccanismo di addizione nucleofila prevede che il nucleofilo OH attacchi il C del carbonile)



Alogenazione

Alogenazione di chetoni in presenza di basi

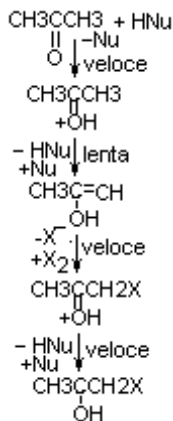
(S_{N})



Alogenazione di chetoni in presenza di acidi

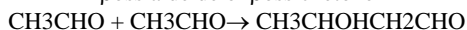
(addizione elettrofila dell'alogeno all'enolo)

o enolizzazione cioè formazione dell'enolo che ha OH e doppio legame (HNu = acido come HBr)



Addizione di CarbanioniCondensazione aldolica

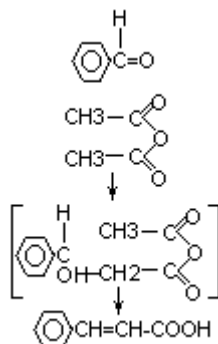
In presenza di una base due molecole di aldeide o chetone (che abbiano un H in α altrimenti la reazione non avviene) si combinano tra di loro formando una β -ossialdeide o β -ossichetone



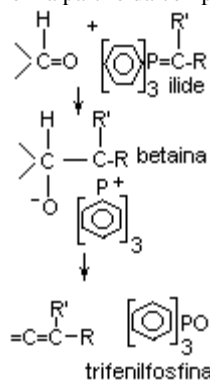
Il meccanismo è di addizione nucleofila all'aldeide del carbanione ottenuto da catalizzatore basico:

Condensazione di Perkin

(addizione di aldeidi con anidridi)

reazione di Wittig

sintesi di alcheni a partire da composti carbonilici

7.12 riconoscimento con metodi spettroscopicilo spettro RMN

il protone del $-\text{CHO}$ assorbe a campi bassi $\tau=0-1$; $\delta=9-10$

lo spettro IR

come lo spettro di massa è caratteristico per ogni composto organico, per aldeidi e chetoni le frequenze caratteristiche sono; genericamente il gruppo carbonilico ha un assorbimento chiaro in $=\text{C}=\text{O}$ $1690-1760 \text{ cm}^{-1}$; $\text{RCHO} = 1725$; $\text{ArCHO} = 1700$; $\text{R}_2\text{CO} = 1710$; $\text{ArCOR} = 1690$; ciclobutanoni = 1780 ; ciclopentanoni = 1740 ; $=\text{C}=\text{C}-\text{CHO} = 1685$; $=\text{C}=\text{C}-\text{CRO} = 1675$; $-\text{COH}=\text{CH}-\text{CO}- = 1540-1640$

il gruppo aldeidico è ben definito sia dal $=\text{CO}$ che dal $\text{C}-\text{H}$ a 2720 (ciò distingue aldeidi e chetoni da acidi carbossilici che sono caratterizzati dalla banda di $-\text{OH}$)

spettro UV

rivela la presenza di composti con doppi legami $=\text{C}=\text{C}:$: la coniugazione sposta l'assorbimento (banda R) a lunghezze d'onda maggiori del semplice doppio legame e sposta la banda K dal lontano al vicino ultravioletto

spettro di massa

aldeidi e chetoni si scindono in α per dare l'acilione $\text{H}-\text{C}=\text{O}^+$ (m/e 29) ovvero $\text{R}-\text{C}=\text{O}^+$ e successivamente R^+ la scissione in tra $\text{RCH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}^+\text{H} \rightarrow \text{RCH}=\text{CH}_2 + [\text{CH}_2\text{CHOH}]^+ (m/e 44) + [\text{RCH}=\text{CH}_2]^+ + \text{CH}_2=\text{CHOH}$

analisi di aldeidi

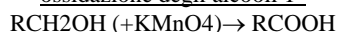
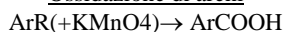
- 1) reazione con la 2,4-fenilidrazina con formazione di solido insolubile giallo o rosso.
- 2) aldeidi danno positivo il saggio di Tollens: $\text{RCHO} + \text{Ag}(\text{NH}_3)_3^+ \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{specchio di Ag}$ (sono positivi anche alcune ammine o fenoli che però non danno la reazione della 2,4 fenilidrazina)
- 3) le aldeidi si ossidano ad acidi con KMnO_4 , $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$.
- 4) Saggiodi Schiff: aldeidi + fucsina = colore violetto

analisi di chetoni

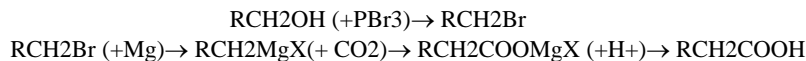
- 1) chetoni non danno il saggio di Tollens
- 2) i metilchetoni si identificano con la reazione dell'aloformio

analisi di aldeidi e chetoni

- 1) reazione con Br_2 e CCl_4 con atomi di H legati al C α
697, 699

7.13 ac carbossilicipreparazioneossidazione degli alcoli 1°Ossidazione di areniCarbonatazione dei reattivi di Grignard

(a differenza della reazione precedente questa porta alla formazione di acidi con un C in più)(R o Ar)

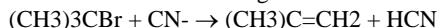
Idrolisi di nitrili

(R o Ar)

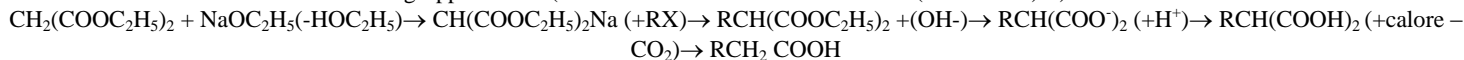
sostituzione con alogenuri primari



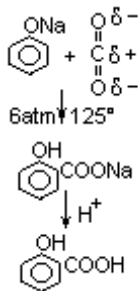
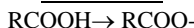
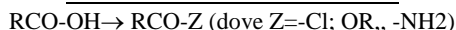
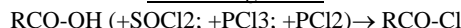
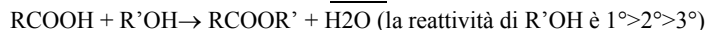
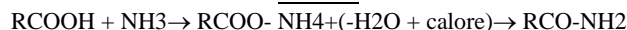
Eliminazione con alogenuri terziari

Sintesi malonica

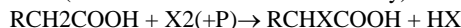
L'estere malonico avendo H in rispetto al gruppo carbonilico $\text{C}=\text{O}$ possiede una acidità che lo mette in equilibrio con l'intermedio e reagisce facilmente con NaOC_2H_5 per formare estere sodiomalónico che reagendo con RX e perdendo successivamente CO_2 dà acido acetico con atomi di idrogeno sostituiti da gruppi alchilici (attacco nucleofilo del carbanione $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2^-$)



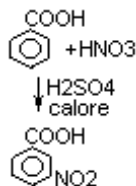
Se dunque voglio progettare ad esempio acido isocaproico $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ dovrò introdurre un $\text{RX} = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ nella reazione precedente.

Sintesi di acidi fenolicireazionisalificazioneFormazione dei derivati funzionaliCloruri degli acidiEsteriAmmidiRiduzione nei radicali alchilici o ariliciAlogenazione di acidi

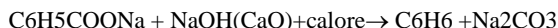
(reazione di Hell Volhard-Zelinsky)

Sostituzione dell'anello aromatico

-COOH disattiva e orienta in meta le SE

decarbossilazione

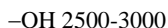
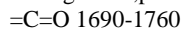
con calce sadata

riconoscimento con IRdi fenoli

lo spettro IR come lo spettro di massa è caratteristico per ogni composto organico, per un fenolo le frequenze caratteristiche sono per fenoli monomeri $-\text{OH}$ $3610-3640 \text{ cm}^{-1}$; per fenoli con legami di H $1^\circ - \text{OH}$ $3200-3600$

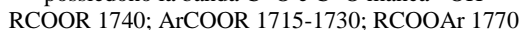
di acidi carbossilici

lo spettro IR come lo spettro di massa è caratteristico per ogni composto organico, per ac carbossilici le frequenze caratteristiche sono $\text{C}-\text{O}$ $1080-1300 \text{ cm}^{-1}$;

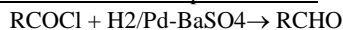


Il gruppo $\text{C}=\text{O}$ dà intensa vibrazione a differenti bande a seconda che sia RCOOH $1700-1725$; $\text{C}=\text{C}-\text{COOH}$ $1680-1700$; ArCOOH $1680-1700$; $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CO}-$ $1540-1640$

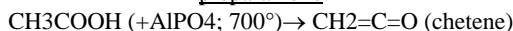
Il gruppo carbossilico è ben definito sia dal $\text{C}=\text{O}$ che dal $\text{C}-\text{H}$ a 2720 e da $-\text{OH}$ (ciò distingue acidi carbossilici da aldeidi e chetoni che non sono caratterizzati dalla banda di $-\text{OH}$ e da alcoli, fenoli, eteri che non hanno banda $\text{C}=\text{O}$)

di esteripossiedono la banda $\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}=\text{O}$ manca $-\text{OH}$ riconoscimento con RMNIl protone di un acido $-\text{COOH}$ assorbe a campi molto bassi $\tau = -2 \text{---} 0,5$

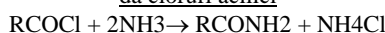
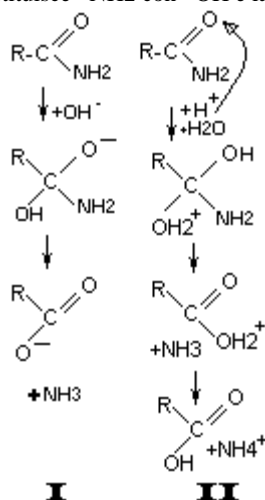
In un estere $\text{RCH}_2\text{COOCH}_2\text{R}'$ i protoni della parte alchilica (a destra) assorbono a campi più bassi dei protoni acilici (a sinistra)

Formazione di aldeidi per riduzionericonoscimento con metodi spettroscopici

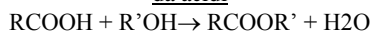
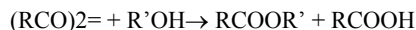
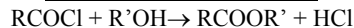
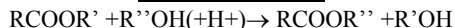
743, 744, 745

Anidridi di acidipreparazione(il chetene si può preparare anche per pirolisi dell'acetone CH_3COCH_3)reazioniidrolisi ad acidiPassaggio ad ammidiPassaggio ad esteriAcilazione di Friedel Craftsriconoscimento con metodi spettroscopici

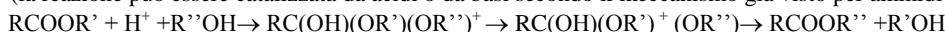
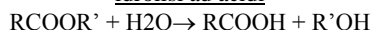
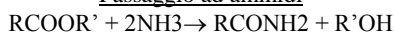
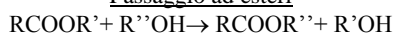
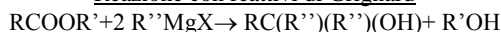
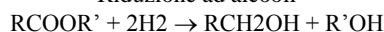
??

Ammidipreparazioneda cloruri aciliciDa sali di ammonioreazioniidrolisi (SN)con tipica reazione di sostituzione nucleofila si sostituisce $-\text{NH}_2$ con $-\text{OH}$ e la reazione può avvenire in ambiente acidoII o basicoI:riconoscimento con metodi spettroscopici

743, 820, 821

Esteripreparazioneda acidiDa cloruri e anidridi di aciditransesterificazione

(la reazione può essere catalizzata da acidi o da basi secondo il meccanismo già visto per ammidi)

reazioniidrolisi ad acidiPassaggio ad ammidiPassaggio ad esteriReazione con reattivi di GrignardRiduzione ad alcoli

riconoscimento con metodi spettroscopici

lo spettro IR come lo spettro di massa è caratteristico per ogni composto organico ,per esteri le frequenze caratteristiche sono C–O 1080-1300 cm⁻¹; =C=O 1690-1760

743,

analisi IR 454

RMN 464

Grassi\Composizione

Glicerina e acidi carbossilici

reazioni

i gliceridi o grassi subiscono l'idrolisi da NaOH formando glicerina e sale dell'acido = sapone (Na⁺ è idrofilo e tende a solubilizzare mentre la parte opposta della catena è idrofoba, si attacca allo sporco e lo trascina in soluzione.

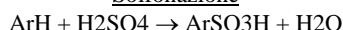
I detergenti derivano dall'alcool laurilico n-C₁₁H₂₃CH₂OH (+H₂SO₄)→ n-C₁₁H₂₃CH₂OSO₃H(+NaOH)→ nC₁₁H₂₃CH₂OSO₃Na (solfato sodico di laurile)

Altri tipi di detergenti sono ottenuti per etossilazione dell'alcool laurilico (alcool + ossido di etilene)

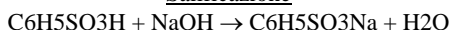
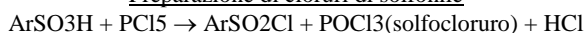
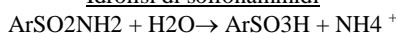
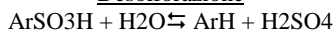
Altri tipi di detergenti sono gli acidi alchilbensensolfonici RC₆H₄SO₃Na

Acidi solfonici

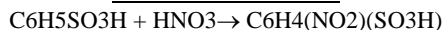
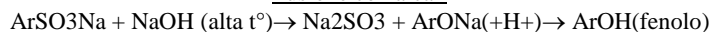
Sono molto acidi perchè la carica negativa è distribuita su tutti gli O dell'SO₃

PreparazioneSolfonazioneReazioni

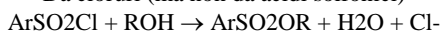
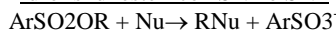
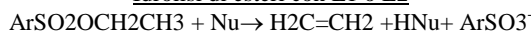
ArSO₃H è completamente dissociato

SalificazionePreparazione di cloruri di solfonileIdrolisi di solfonammidiDesolforazione

(intermedio C₆H₅+(H)(SO₃⁻))

Sostituzione dell'anelloFusione con alcaliPreparazione di esteri

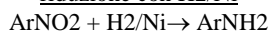
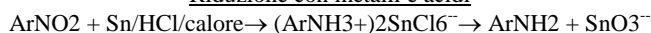
Da cloruri (ma non da acidi solfonici)

Idrolisi di esteri con SN₂ o SN₁Idrolisi di esteri con E1 o E2riconoscimento con metodi spettroscopici

769, ,Ir 770, NMR 770

7.15 amminepreparazioneriduzione dei nitroderivati aromatici

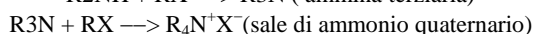
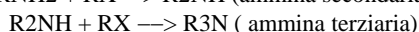
ArH→ ArNO₂ nitrocomposto→ ArNH₂ ammina→ ArN₂⁺sale di diazonio (+X⁻)(+OH⁻)(+CN⁻)→ ArX ; ArOH; ArCN ; coloranti azoici

riduzione con H₂/NiRiduzione con metalli e acidialogenuri con ammoniacasN₂

(ammonolisi) limitata alla serie alifatica perchè gli aromatici sono meno reattivi



RNH₂ è nucleofilo come NH₃ e attacca RX



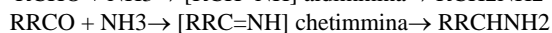
Poiché vi è competizione tra sostituzione e eliminazione , se R = C₂H₅- ; C₆H₅CH₂- si ha sostituzione se R = (CH₃)₃C- si ha eliminazione.

amminazione riduttiva

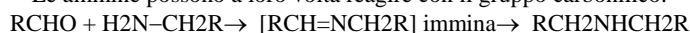
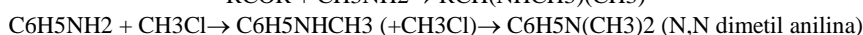
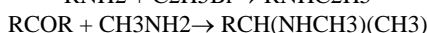
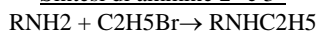
riduzione catalitica di aldeidi o chetoni in presenza di NH₂ o RNH₂

riduzione dei nitrili

permette di allungare una catena di atomi di carbonio



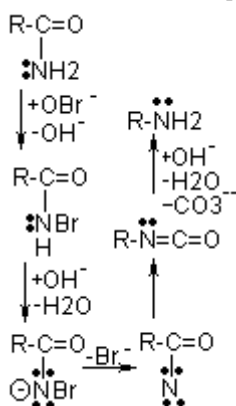
Le ammine possono a loro volta reagire con il gruppo carbonilico:

Sintesi di ammine 2° e 3°

degradazione di Hoffmann di ammidi

permette di accorciare una catena di atomi di carbonio

esempio $\text{RCONH}_2(+\text{OBr}^-) \rightarrow \text{RNH}_2 + \text{CO}_3^{--}$ che procede con un meccanismo:

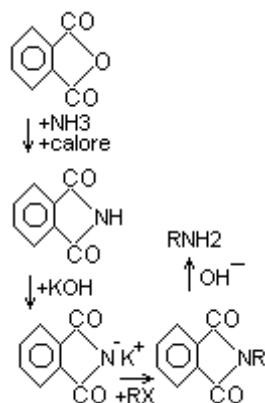


nel primo passaggio si ha alogenazione di ammidi, nel secondo il bromo elettron attrattivo fa aumentare l'acidità dell'ammido e perdita di H, nei passaggi successivi distacco dell'alogeno e trasposizione

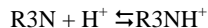
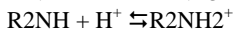
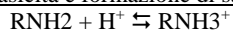
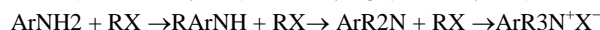
sintesi di Gabriel

permette di preparare ammine primarie pure esenti da ammine secondarie e terziarie.

Si produce ftalimide e attraverso il suo sale si arriva a introdurre il radicale e l'idrolisi di quest'ultimo da ammina primaria

reazioni

basicità e formazione di sali

Alchilazionepreparazione di ammidi

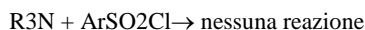
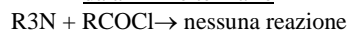
da ammine primarie



da ammine secondarie

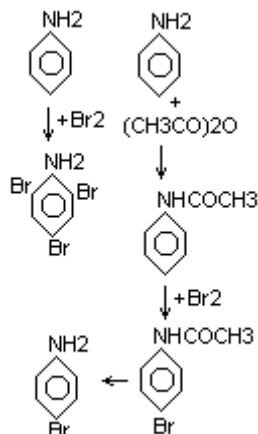


da ammine terziarie



sostituzione sull'anello nelle ammine aromatiche

i gruppi NH_2 - ; NHR - ; NR_2 - sono forti attivanti e dirigono in orto para nella SEaromatica



reazione con ac nitroso

primarie aromatiche



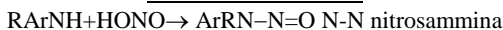
primarie alifatiche



secondarie alifatiche



secondarie aromatiche



terziarie aromatiche

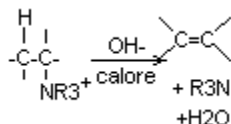


terziarie alifatiche

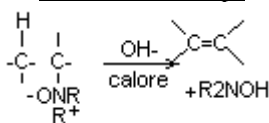


eliminazione di composti quaternari

eliminazione di Hofmann



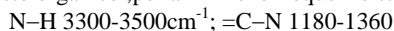
eliminazione di Cope



da ammino ossido a N,N dialchilidrossilammina
riconoscimento con metodi spettroscopici

lo spettro IR

come lo spettro di massa è caratteristico per ogni composto organico, per ammine le frequenze caratteristiche delle vibrazioni di valenza (stretching) sono



le ammine primarie danno 2 bande; le ammine secondarie danno 1 banda e le terziarie nessuna banda

La vibrazione di deformazione Bending N-H per ammine primarie è a 650-900

Le ammidi danno anche la banda =CO a 1640- 1690

lo spettro NMR

RNH₂ ha un assorbimento o chemical shift protonico $\tau = 5\text{-}9$; $\delta = 1\text{-}5$; mentre i protoni -NH-CO- ammidici assorbono a campi più bassi $\tau = 2\text{-}5$; $\delta = 5\text{-}8$

Spettro di massa

L'ammina si frammenta in catione =C=N⁺=

analisi

1) le ammine sono caratterizzate dalla loro basicità

2) il saggio di Hinsberg permette di stabilire se un'ammina è primaria, secondaria o terziaria: si sbatte l'ammina con benzensolfocloruro +NaOH, mentre le ammine 1° e 2° formano solfonammidi le 3° non reagiscono



analisi 743

spettroscopica 743,820,821