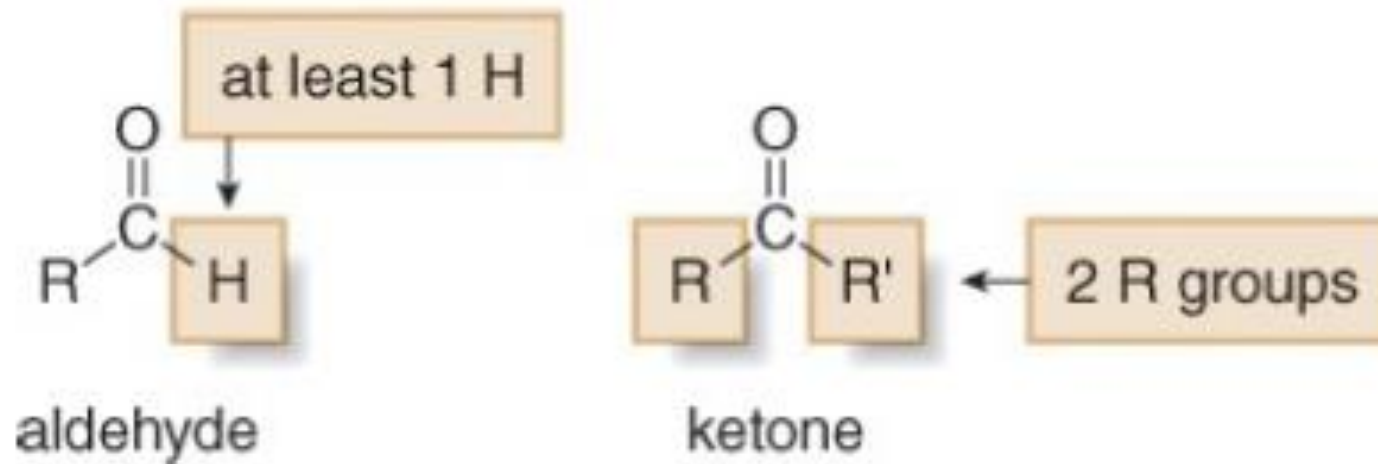


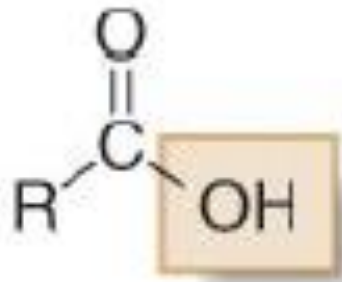
# Aldeidi e chetoni

# Introduzione

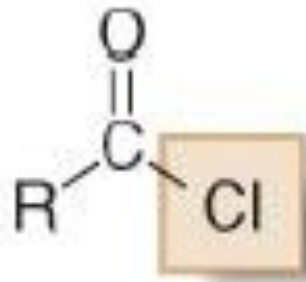
- Contengono il gruppo carbonilico come gruppo funzionale
- Aldeidi: hanno un idrogeno legato al gruppo carbonilico
- Chetoni: hanno due gruppi alchilici legati al carbonile



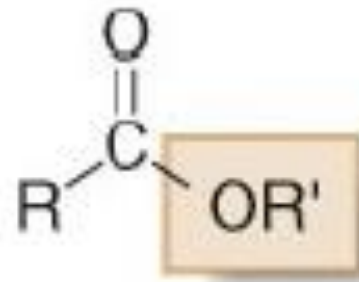
# Altri gruppi funzionali che contengono il gruppo carbonilico



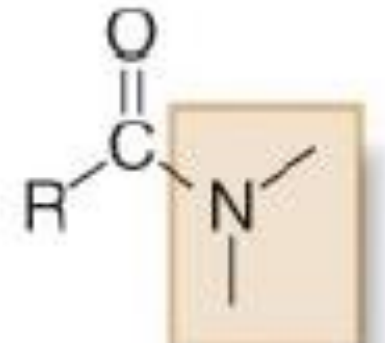
Acidi carbossilici



Alogenuri  
acilici

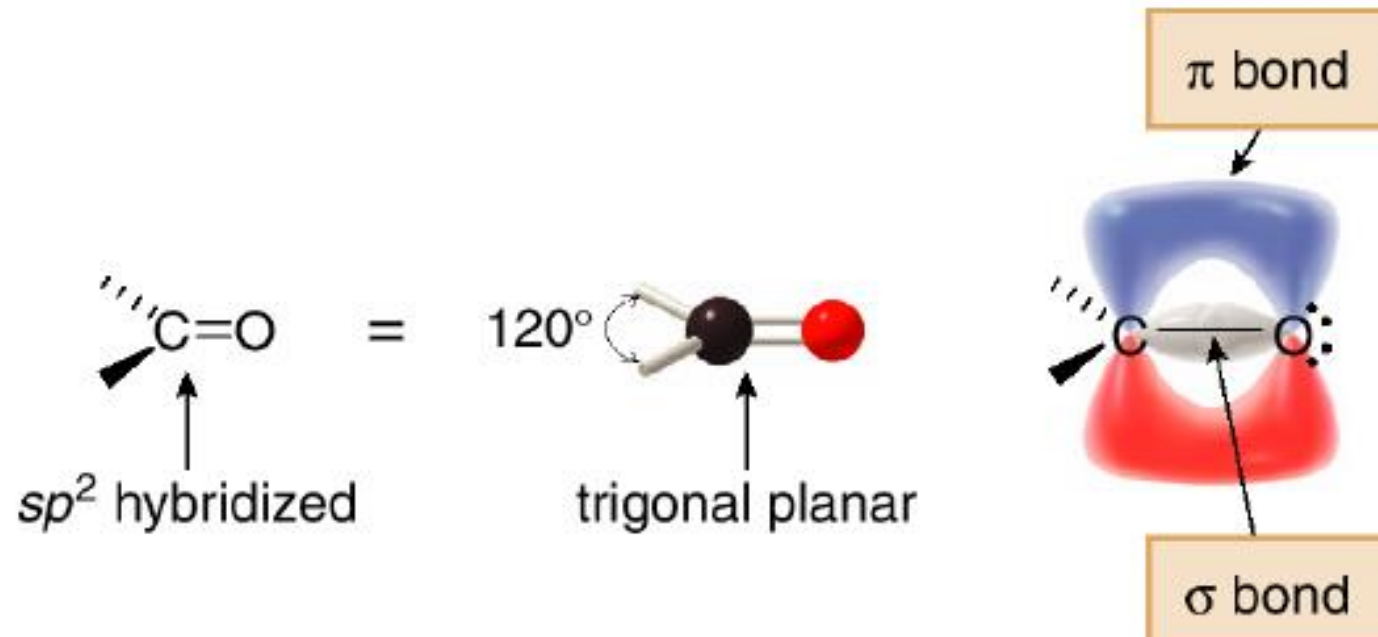


Esteri

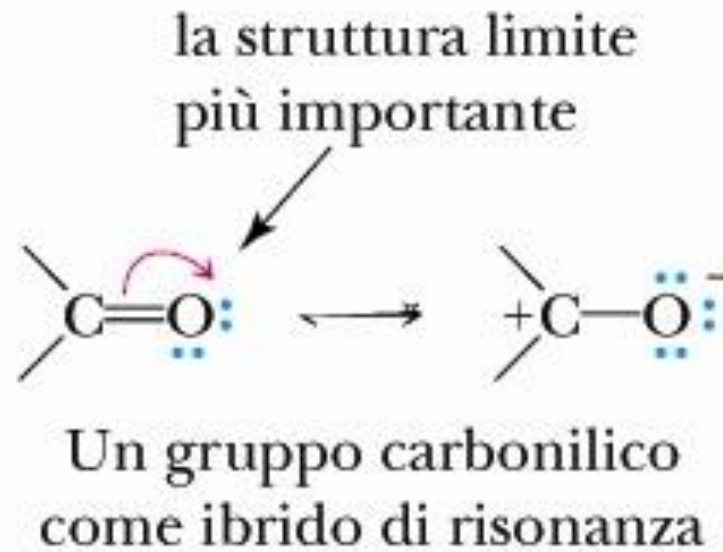


Ammidi

# Struttura del gruppo carbonilico

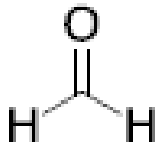


# Struttura del gruppo carbonilico

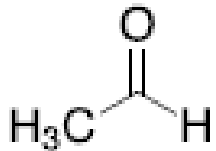


# Nomenclatura delle aldeidi

- Trova la catena più lunga contenente il gruppo CHO
- Cambia la *-o* finale del nome dell'alcano con il suffisso *-ale*
- Se il gruppo CHO è legato ad un anello, nomina l'anello e aggiungi il suffisso *-carbaldeide*



Metanale  
formaldeide



Etanale  
acetaldeide



propanale  
propionaldeide



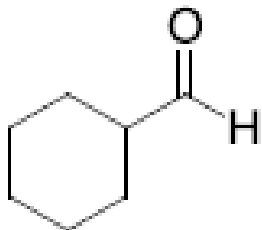
Butanale  
butirraldeide



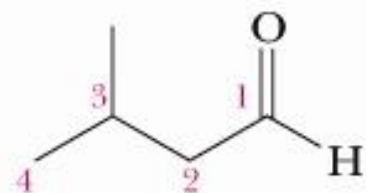
Penatanale  
valeraldeide



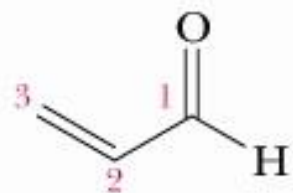
Esanale  
caproicaldeide



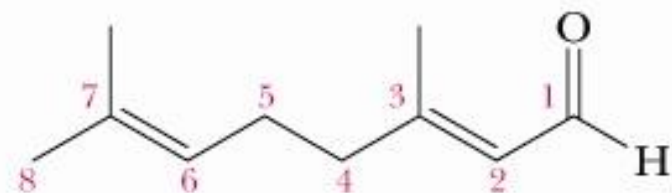
cicloesancarbaldeide



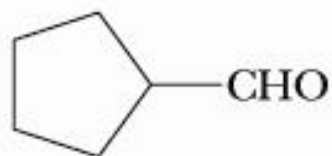
3-Metilbutanale



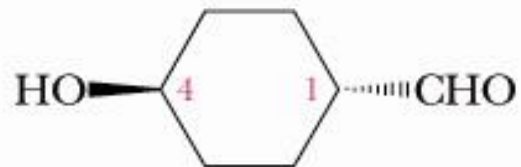
2-Propenale  
(Acroleina)



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



Ciclopentan-  
carbaldeide

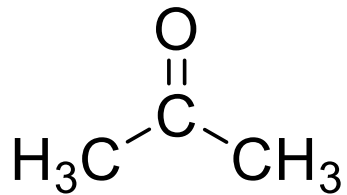


*trans*-4-Idrossiciclo-  
esancarbaldeide

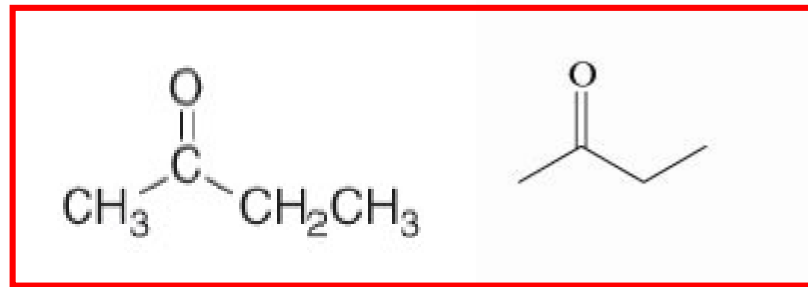


# Nomenclature dei chetoni

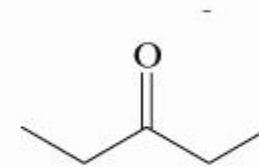
- Trova la catena più lunga contenente il gruppo -CO
- Cambia la -o finale del nome dell'alcano con il suffisso *-one* e aggiungi davanti al nome il numero (più basso possibile) del carbonio che porta il doppio legame con l'ossigeno.



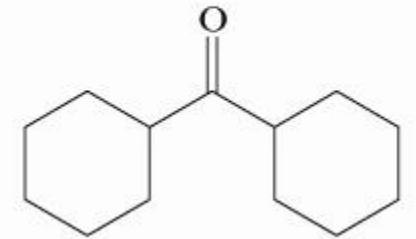
Acetone



2-butanone  
metiletilchetone



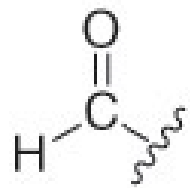
3-pentanone  
diethylchetone



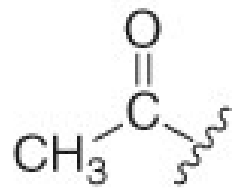
dicicloesilchetone



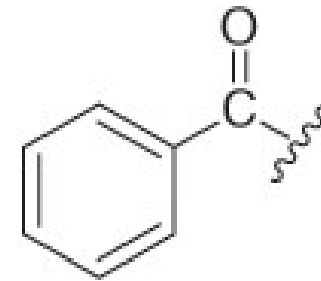
# Residui contenenti il C=O



formile



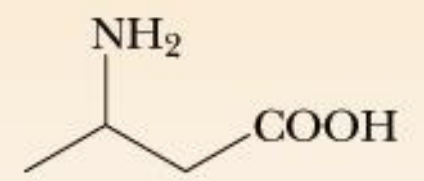
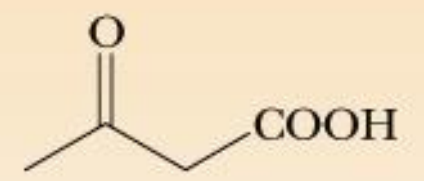
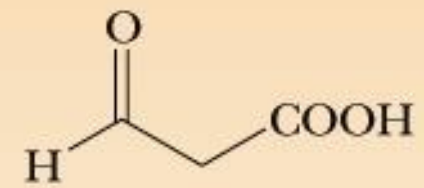
acetile



benzoile

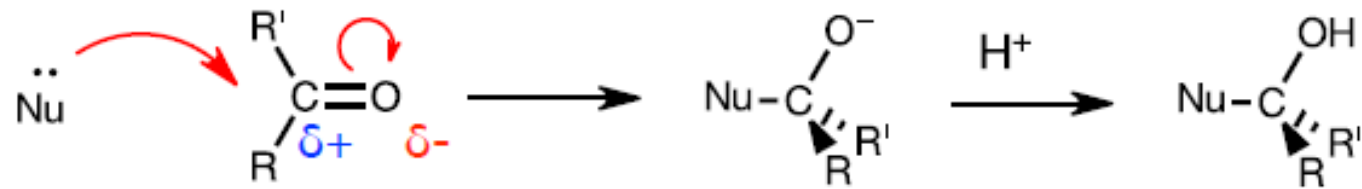
**TABELLA 13.1 Ordine di precedenza di sei gruppi funzionali**

Gruppo funzionale	Suffisso	Prefisso	Esempio di quando il gruppo funzionale ha una priorità più bassa
Gruppo carbossilico	acido -oico	—	
Gruppo aldeidico	-ale	osso-	Acido 3-ossopropanoico
Gruppo chetonico	-one	osso-	Acido 3-ossobutanoico
Gruppo alcolico	-olo	idrossi-	Acido 4-idrossibutanoico
Gruppo amminico	-ammina	ammino-	Acido 3-amminobutanoico
Gruppo solfidrilico	-tiolo	mercapto-	2-Mercaptoetanololo

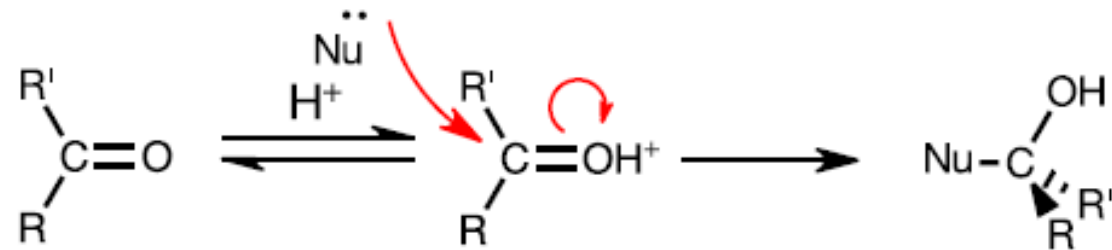


# Addizione Nucleofila al Carbonile

buoni nucleofili:

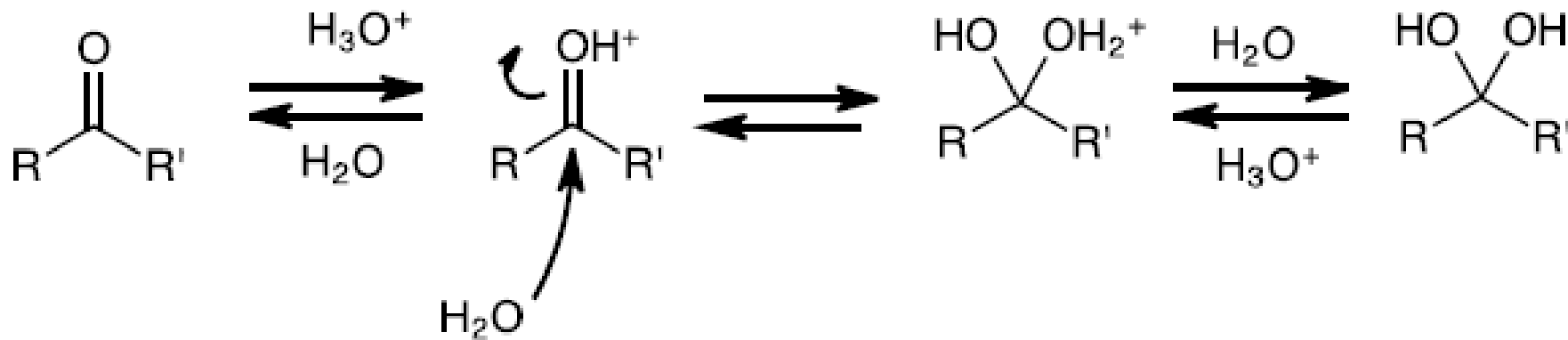
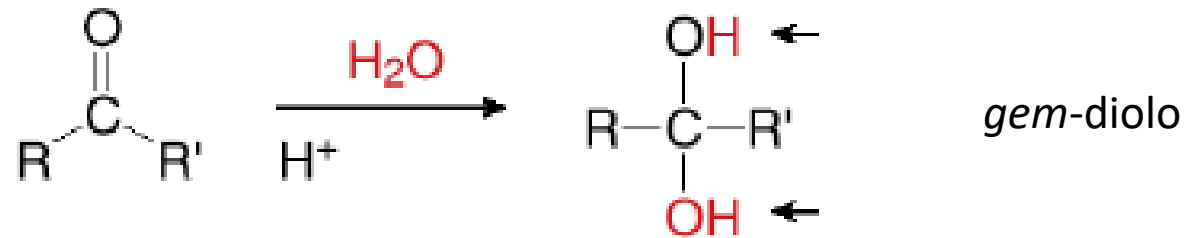


mediocri nucleofili:



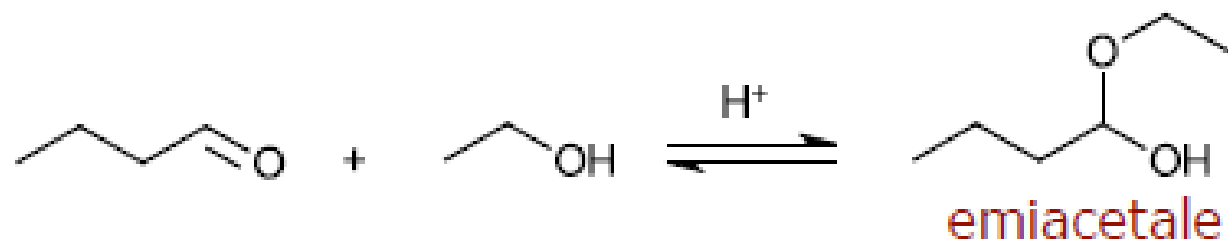
+polarizzato  
+ reattivo

# Addizione di acqua- idratazione

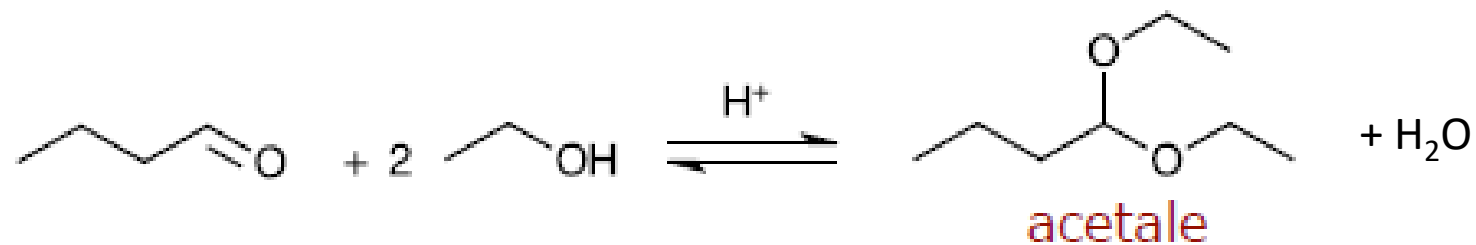


Equilibrio spostato verso il prodotto solo per la formaldeide (formalina)

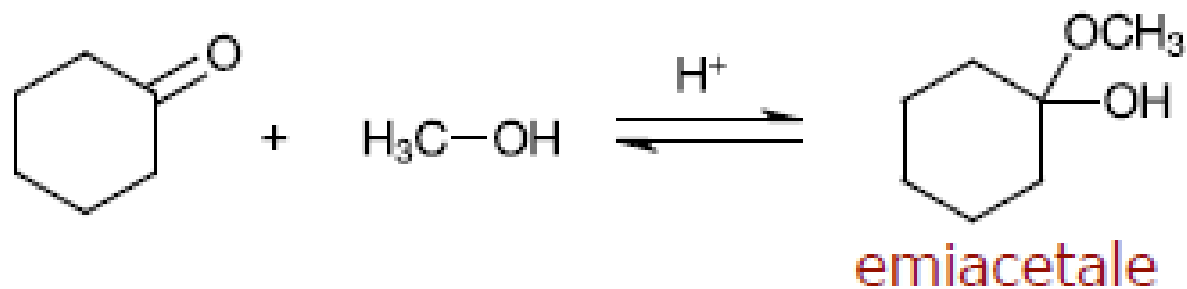
# Addizione di alcoli



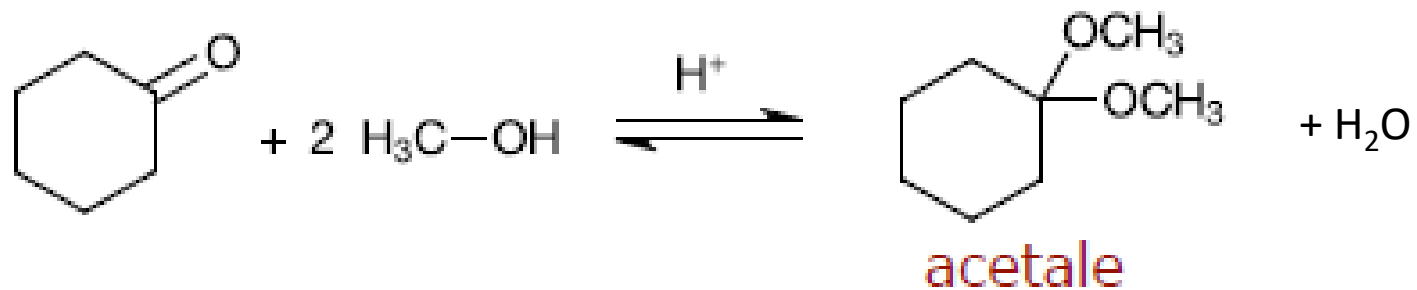
da aldeidi:



# Addizione di alcoli

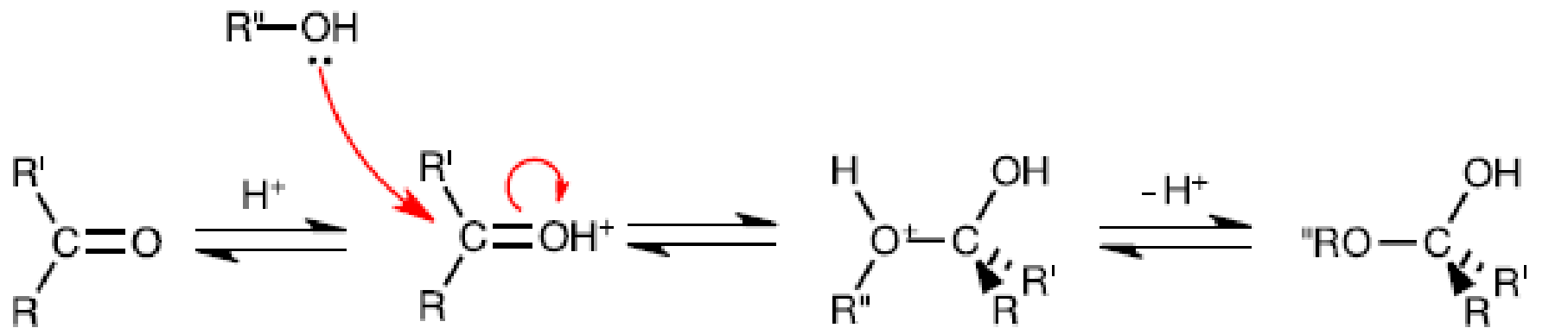


da chetoni:



# Addizione di Alcoli: Meccanismo

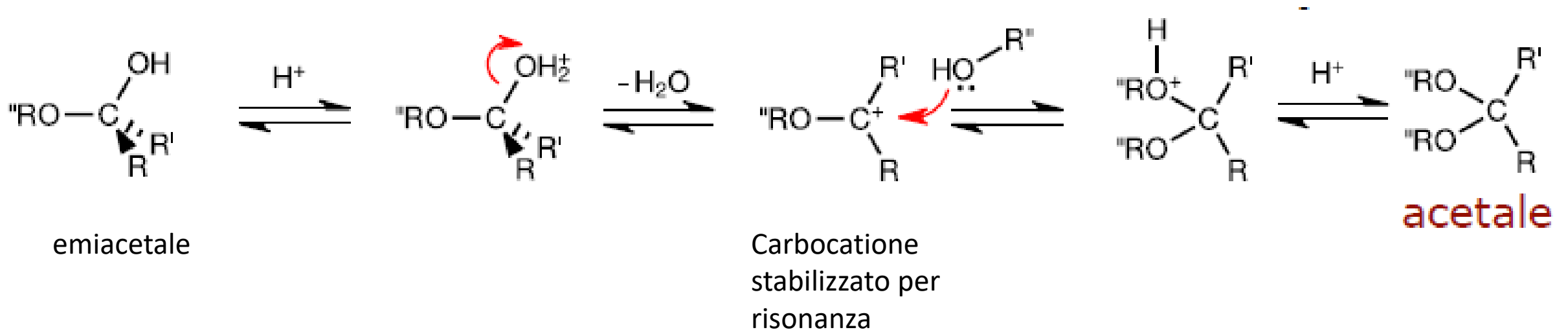
## 1. Addizione catalizzata da $H^+$



**Emiacetale**

# Addizione di Alcoli: Meccanismo

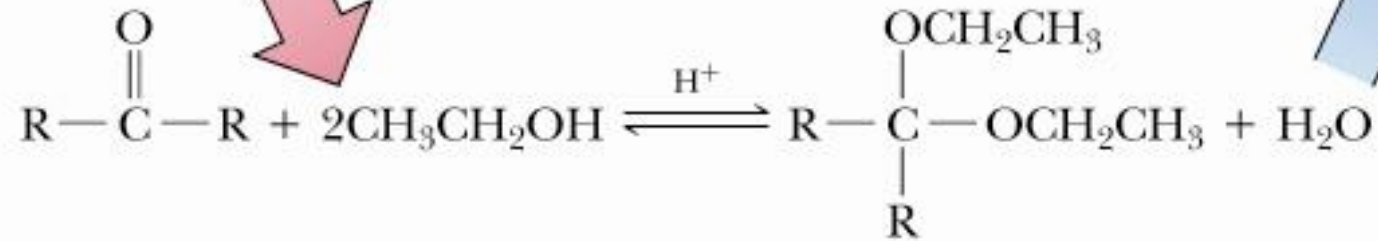
## 2. Sostituzione nucleofila (S<sub>N</sub>1)





# Acetali

Un eccesso di alcol spinge  
l'equilibrio verso la forma-  
zione dell'acetale

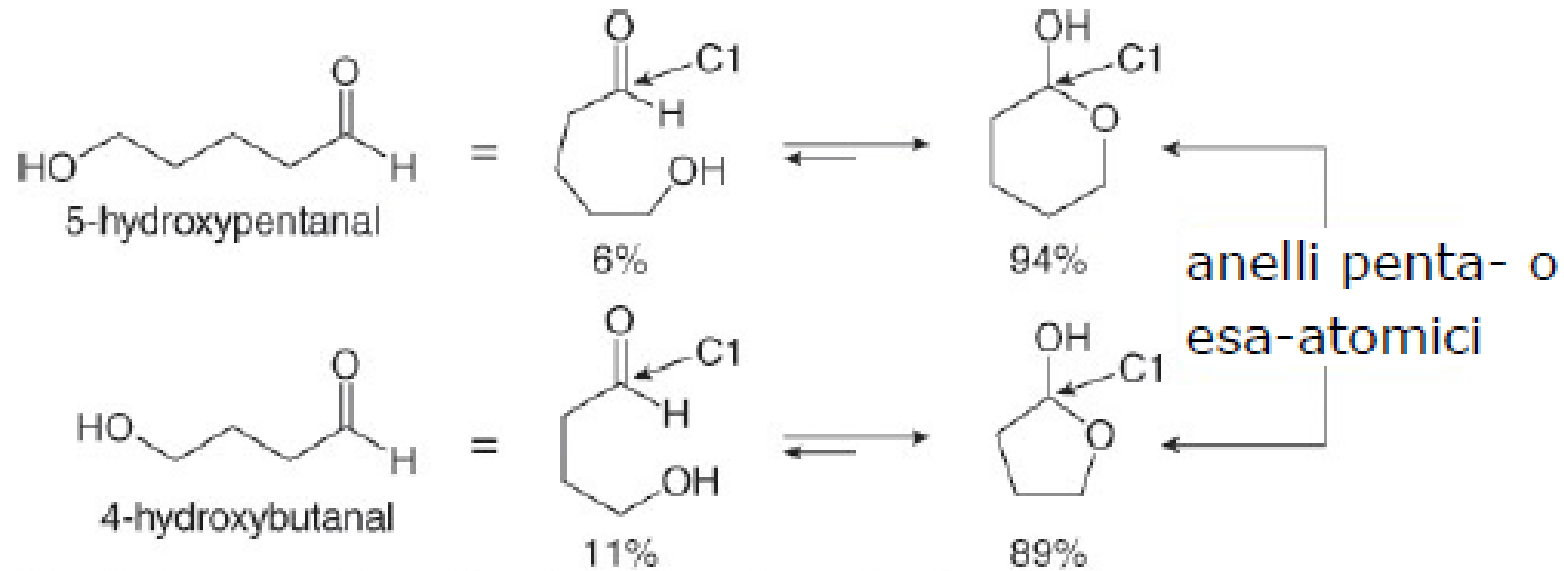


Un dietilacetale

La rimozione dell'acqua  
favorisce la formazione  
dell'acetale

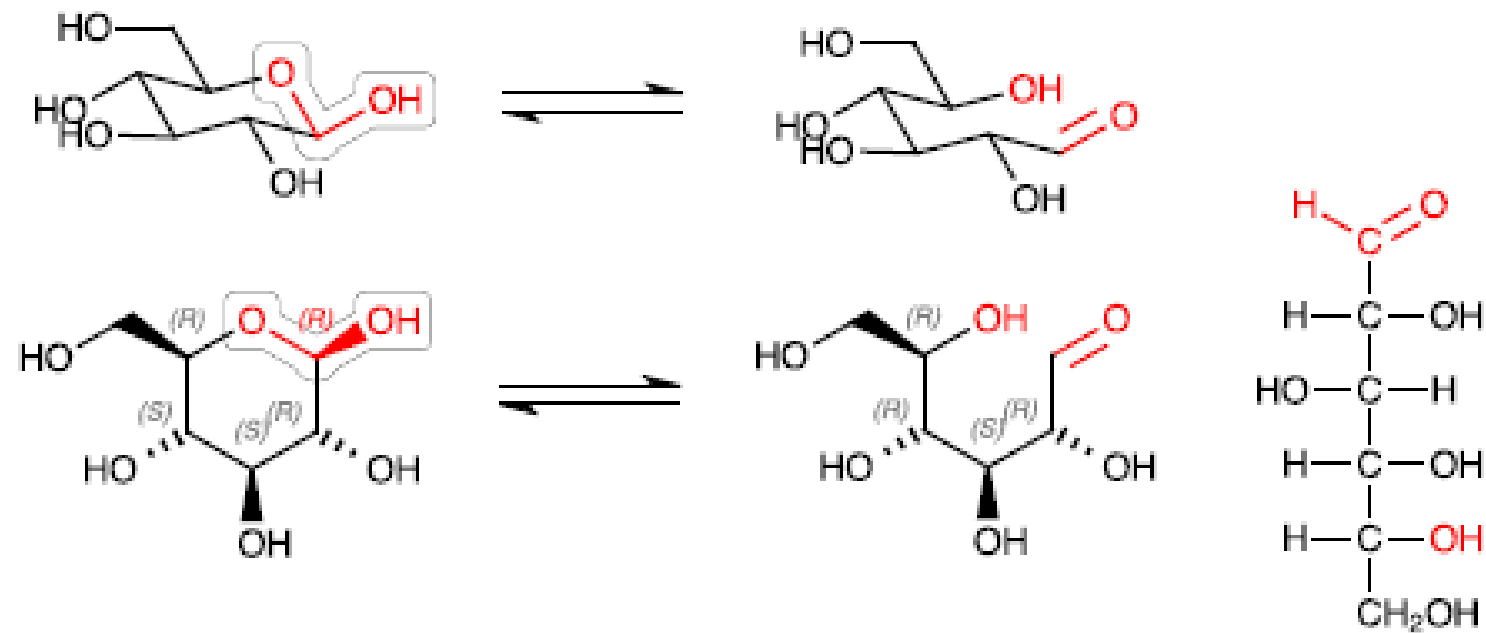
# Emiacetali Ciclici

Ciclizzazione di idrossialdeidi (equilibrio).

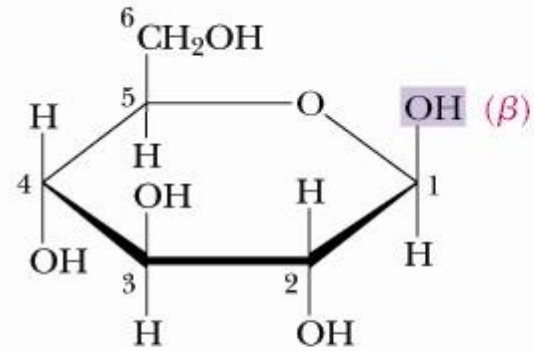


# Emiacetali Ciclici

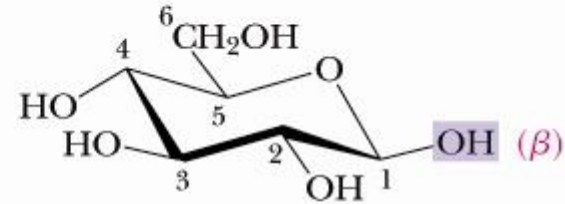
Equilibrio tra forma ciclica e forma aperta nel glucosio.



# $\beta$ -D-Glucopiranosio



$\beta$ -D-Glucopiranosio  
(proiezione di Haworth)

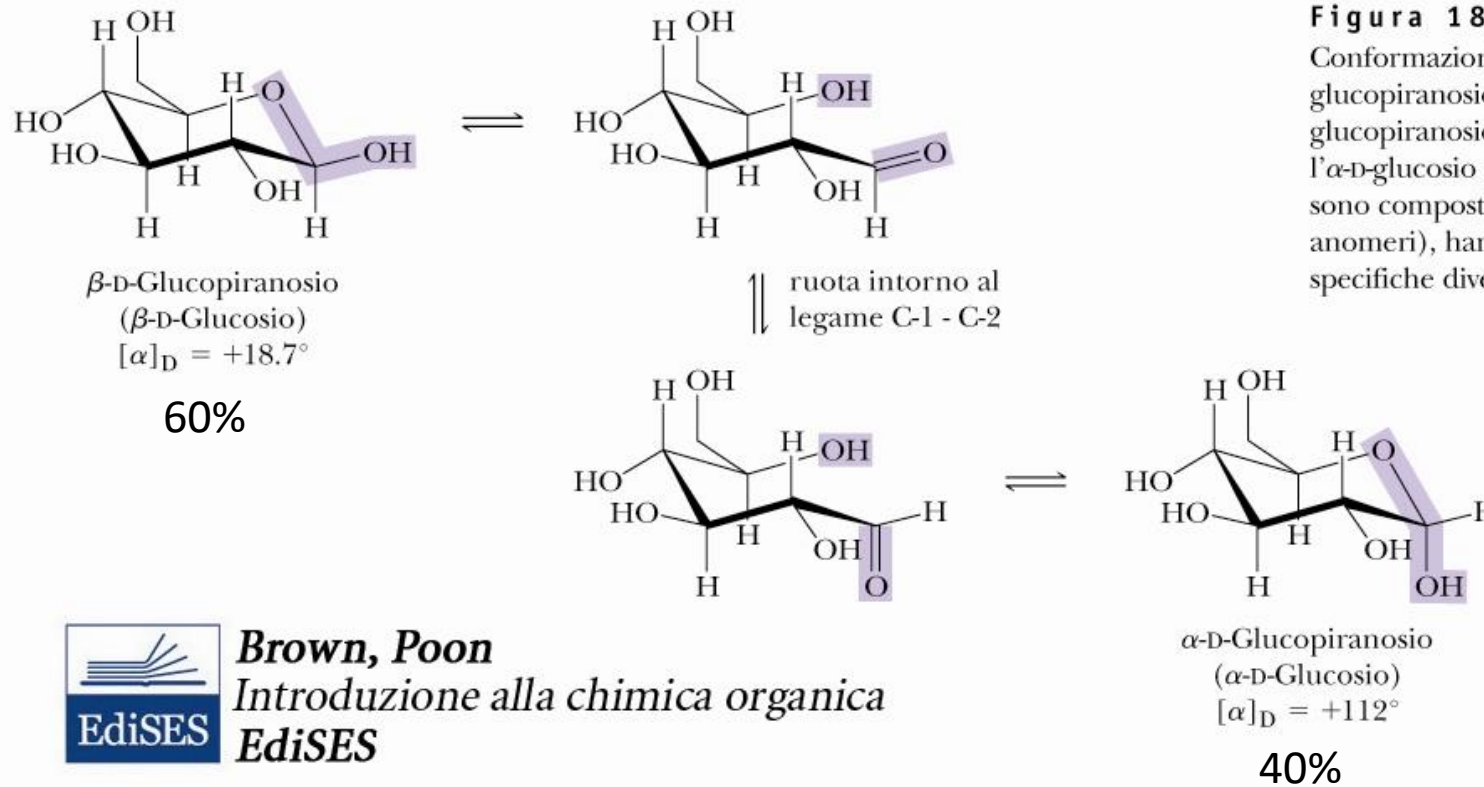


$\beta$ -D-Glucopiranosio  
(conformazione a sedia)

Tutti i sostituenti sono  
in posizione equatoriale

**MUTAROTAZIONE:** cambiamento della rotazione specifica che accompagna l'interconversione degli anomeri  $\alpha$  e  $\beta$  in soluzione acquosa.

All'equilibrio  $[\alpha]_D = +52.7$

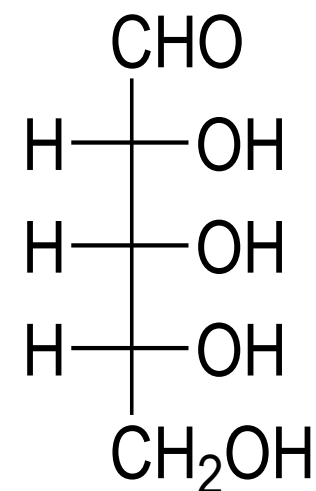
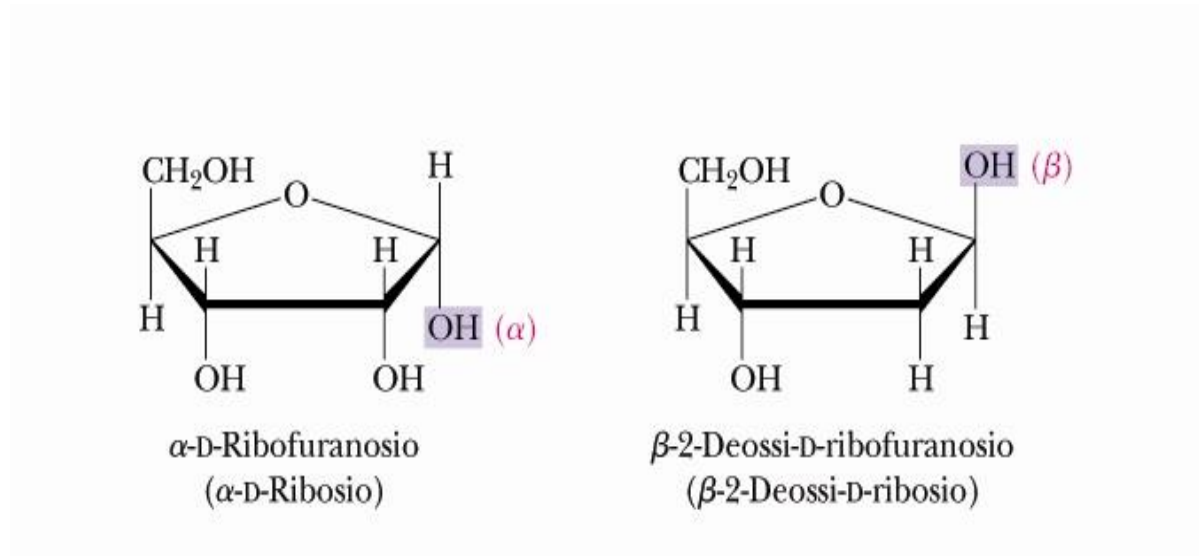


**Figura 18.2**

Conformazioni a sedia dell' $\alpha$ -D-glucopiranosio e del  $\beta$ -D-glucopiranosio. Poiché l' $\alpha$ -D-glucosio e il  $\beta$ -D-glucosio sono composti differenti (sono anomeri), hanno rotazioni specifiche diverse.

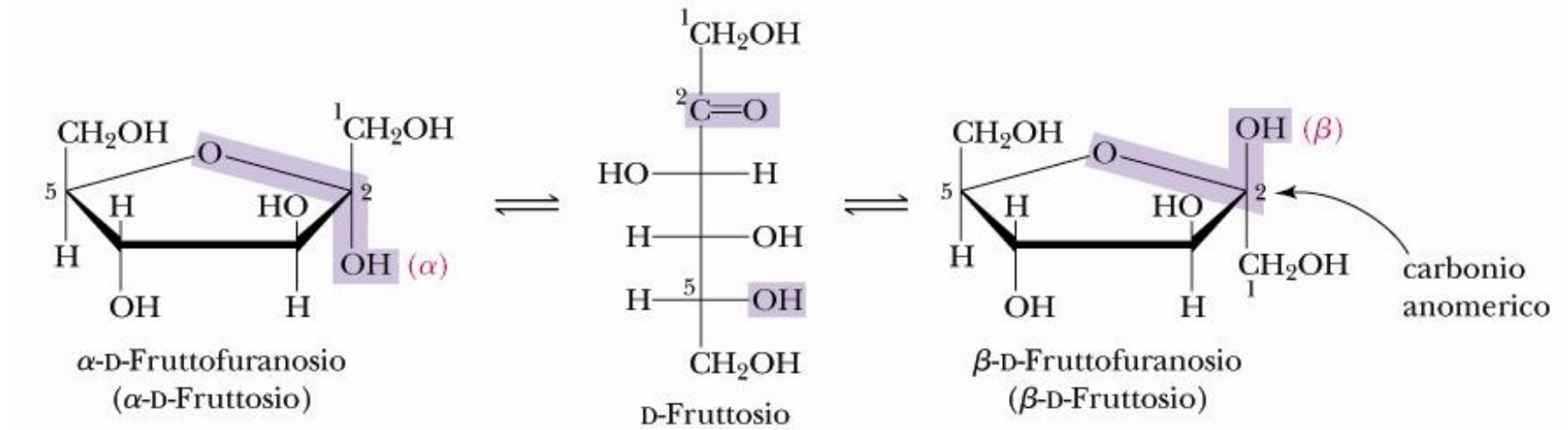


# Ribosio

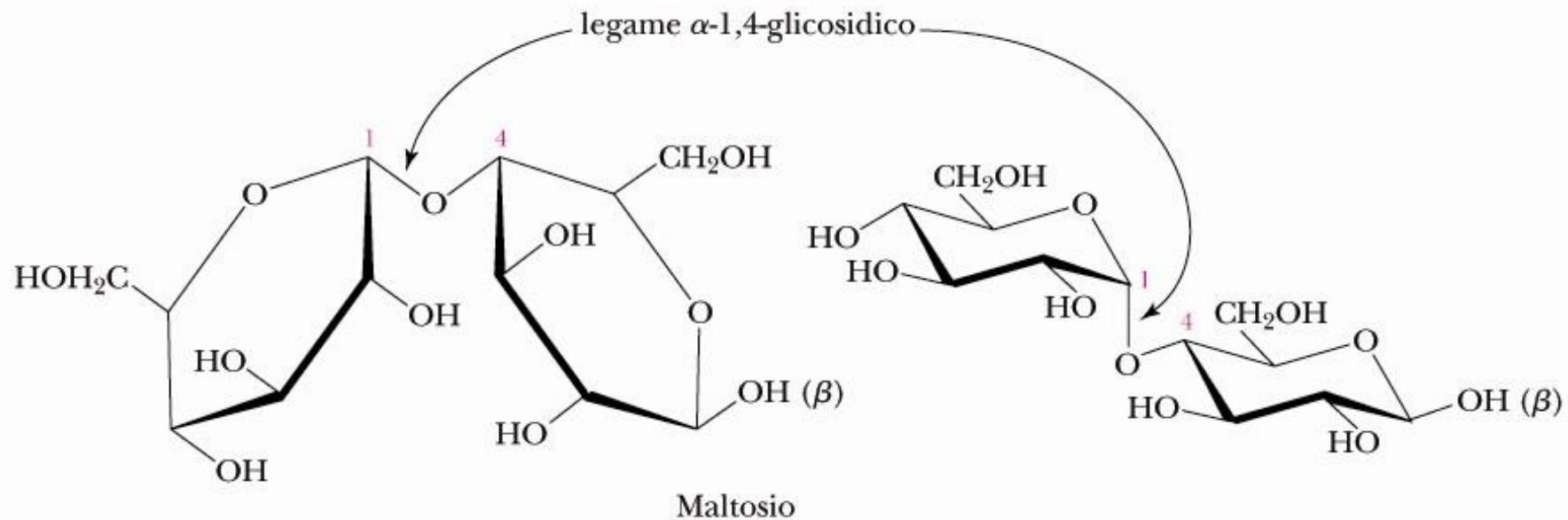


Nel passaggio dalla forma aperta nella proiezione di **Fischer** alla forma ciclica: **OH a destra** -verso il basso  
**OH a sinistra** -verso l'alto

# Chetoso Fruttosio

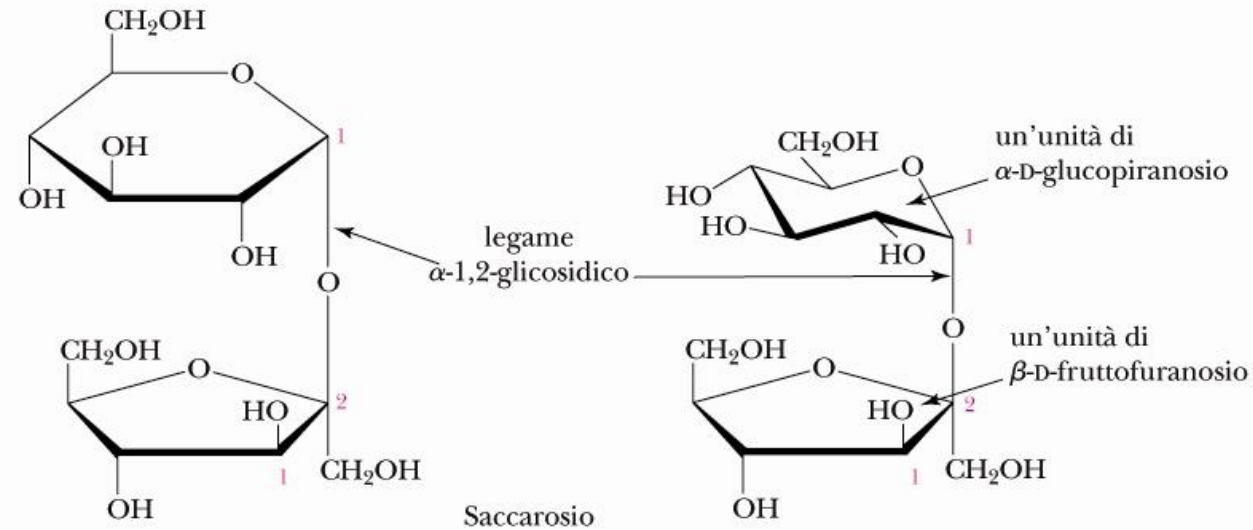


**Maltosio:** disaccaride formato da due molecole di D-glucopiranosio legate tra loro da un legame  $\alpha$ -1,4-glicosidico (**acetale**)

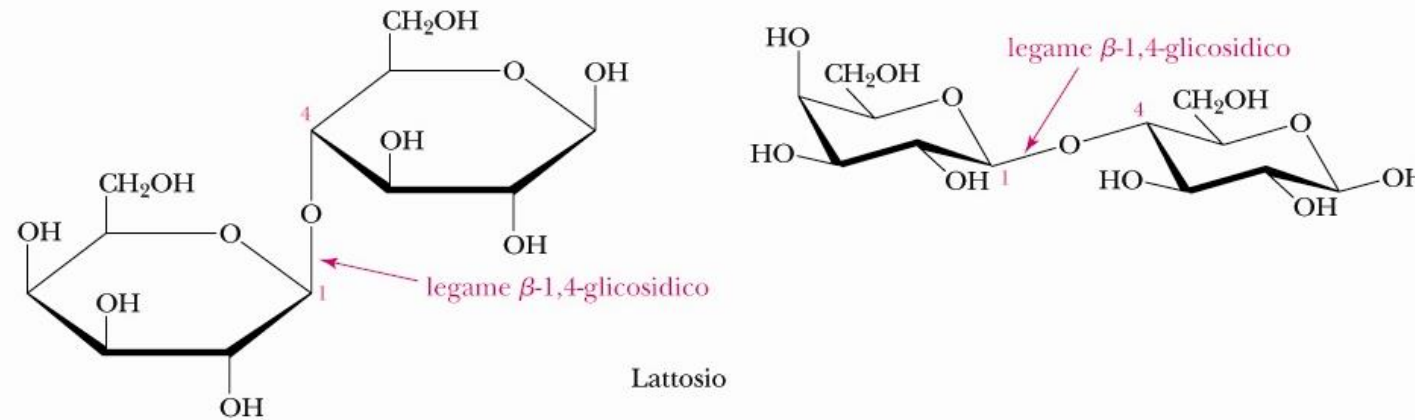




**Saccarosio:** disaccaride formato di una molecola di  $\alpha$ -D-glucopiranosio legata a una molecola di  $\beta$ -D-fruttofuranosio



**Lattosio:** disaccaride formato di una molecola di D-galattopiranosio legata a una molecola di D-glucopiranosio



# Polisaccaridi

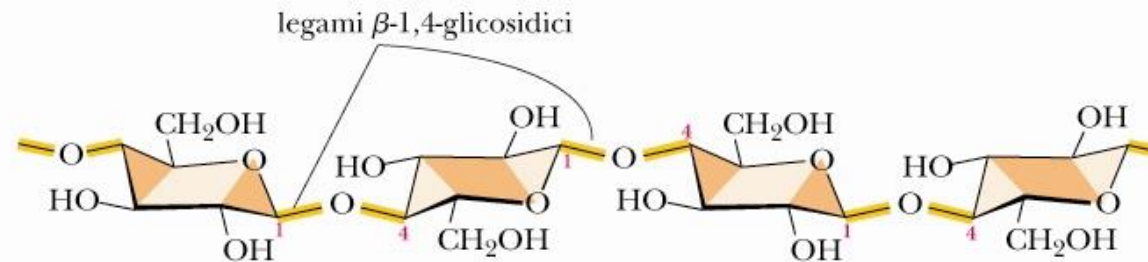
Cellulosa e amido

## Polisaccaridi costituiti da glucosio: cellulosa, amido e glicogeno

### Cellulosa:

**Figura 18.5**

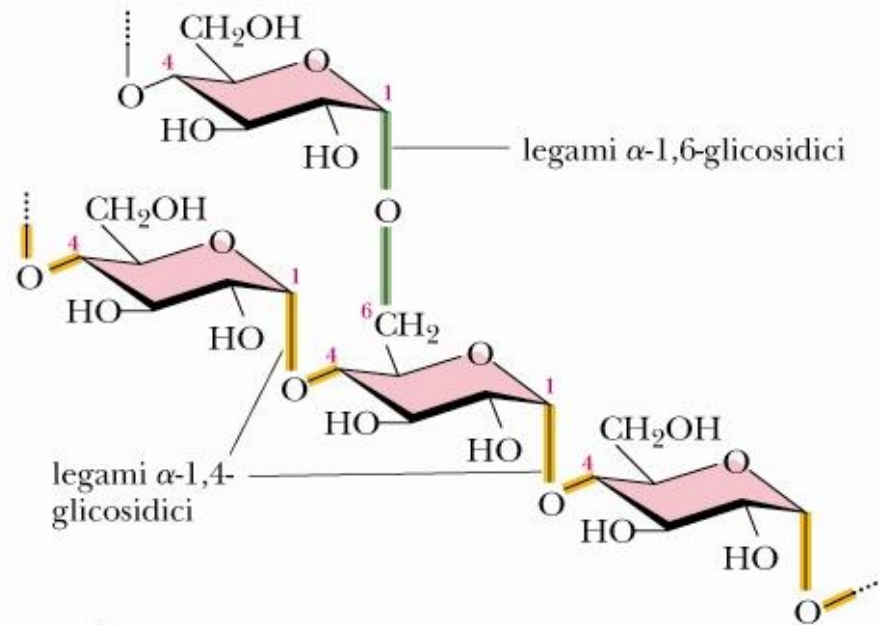
La cellulosa è un polimero lineare di residui di D-glucosio, uniti da legami  $\beta$ -1,4-glicosidici.



**Amido:** formato da due polisaccaridi **amilosio** (lineare) e **amilopectina** (ramificato)

**Figura 18.4**

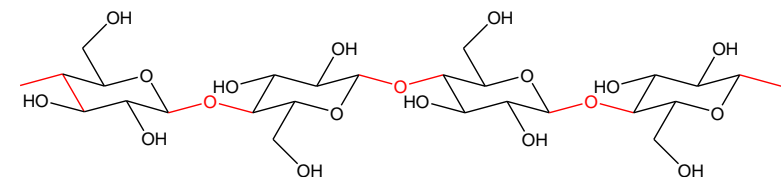
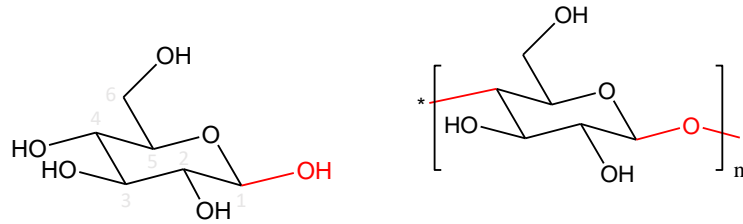
L'amilopectina è un polimero di D-glucosio altamente ramificato. Le catene consistono di 24-30 unità di D-glucosio legate da legami  $\alpha$ -1,4-glicosidici e ramificazioni formate in seguito a legami  $\alpha$ -1,6-glicosidici.



**Brown, Poon**  
*Introduzione alla chimica organica*  
**Edises**

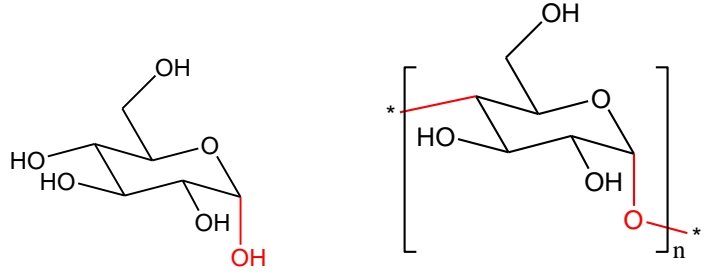
# Polisaccaridi

## Cellulosa

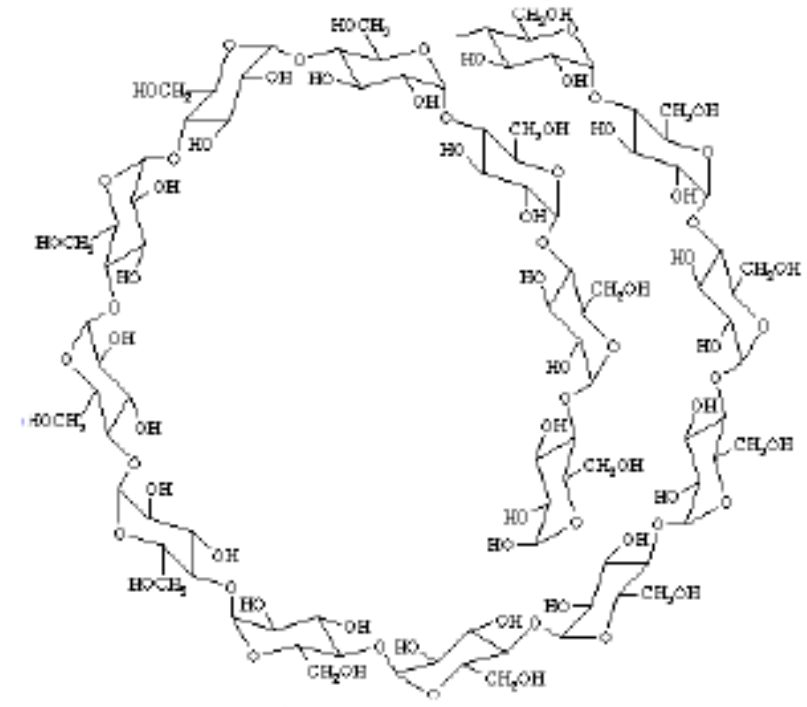


## Polimero del $\beta$ -D-glucosio

## Amido



## Polimero dell' $\alpha$ -D-glucosio



# Addizione di nucleofili del carbonio

## Reattivi di Grignard



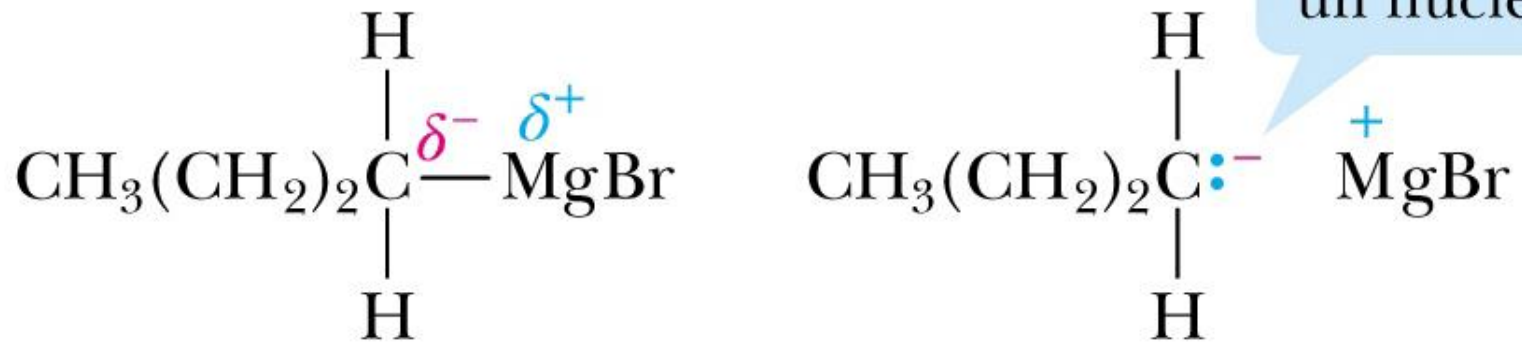
reagenti di organomagnesio  
o reagenti di Grignard

**Victor Grignard**

premio Nobel

per la Chimica nel 1912

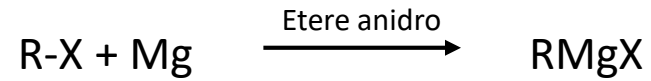
# Reattivi di Grignard



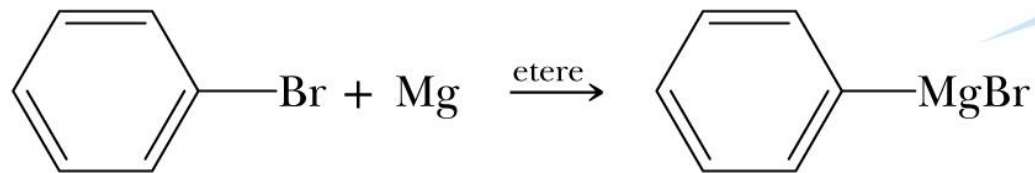
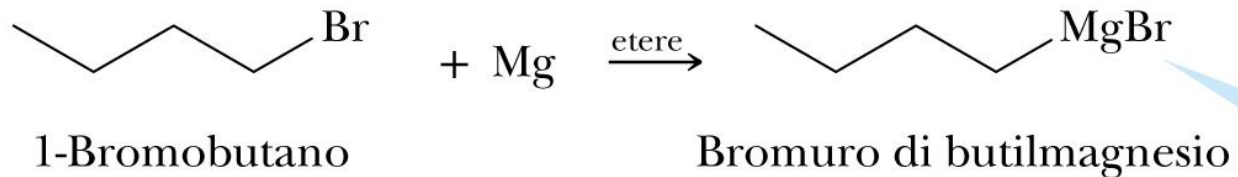
Poiché il magnesio è meno elettronegativo del carbonio esso dona densità elettronica al carbonio che, quindi, porta una parziale carica negativa rendendolo un nucleofilo



# Sintesi dei reattivi di Grignard

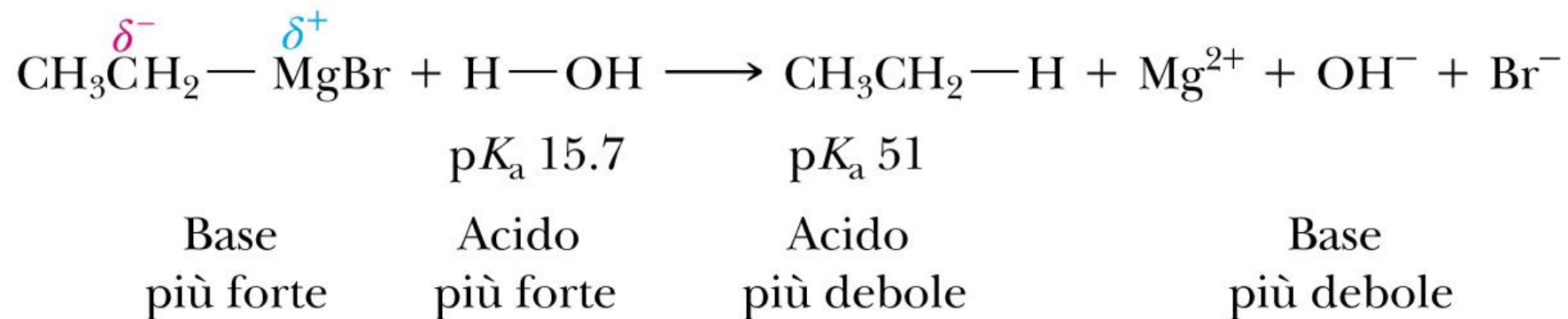


X = Cl, Br, I

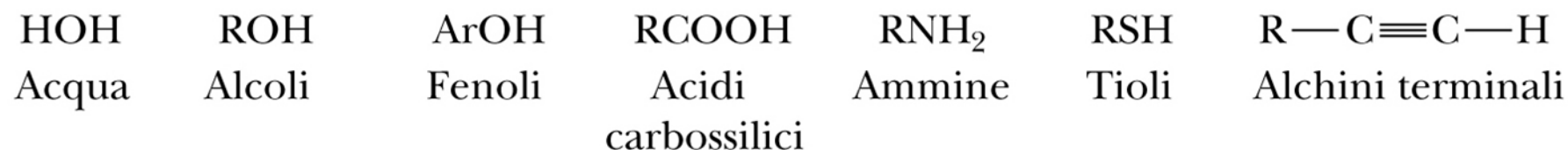


in un reattivo di Grignard  
l'atomo di magnesio si è  
inserito tra gli atomi di  
bromo e carbonio

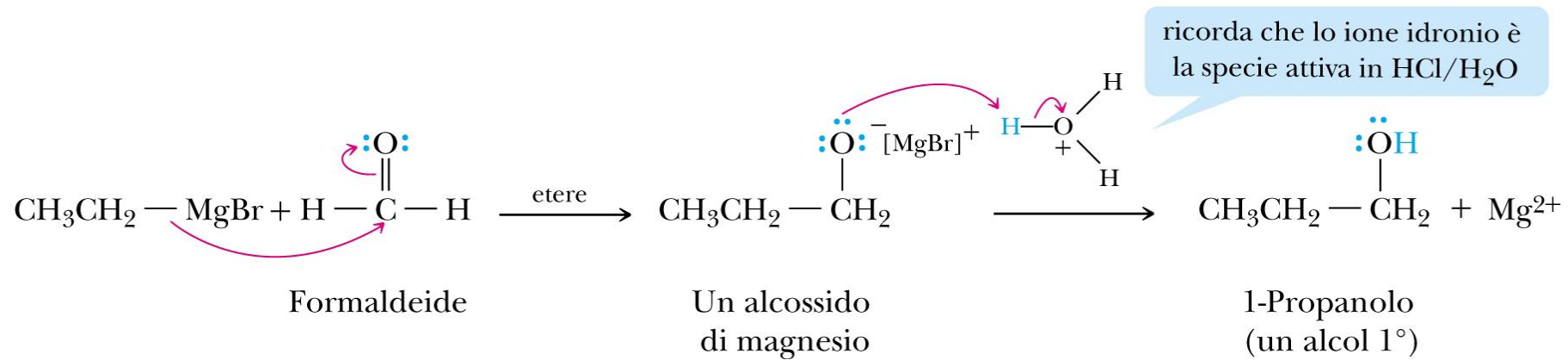
# Perché bisogna evitare la presenza di acqua?



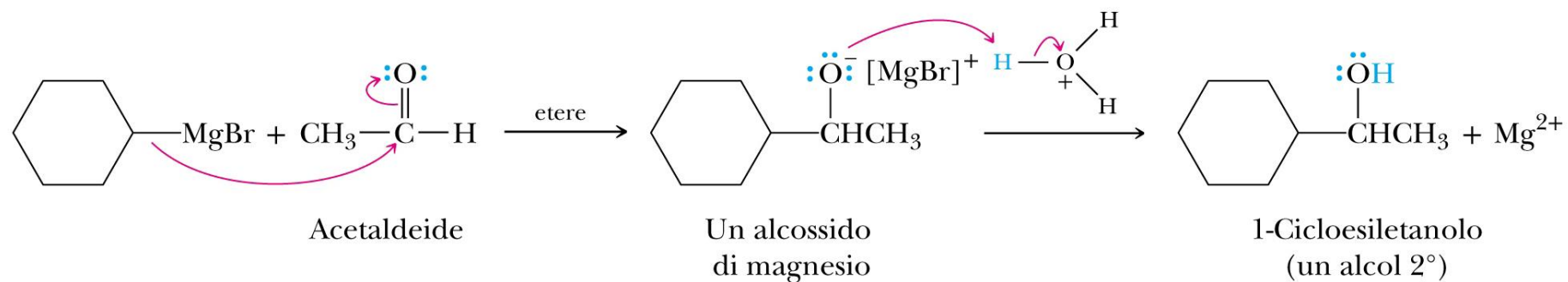
Ma anche di:



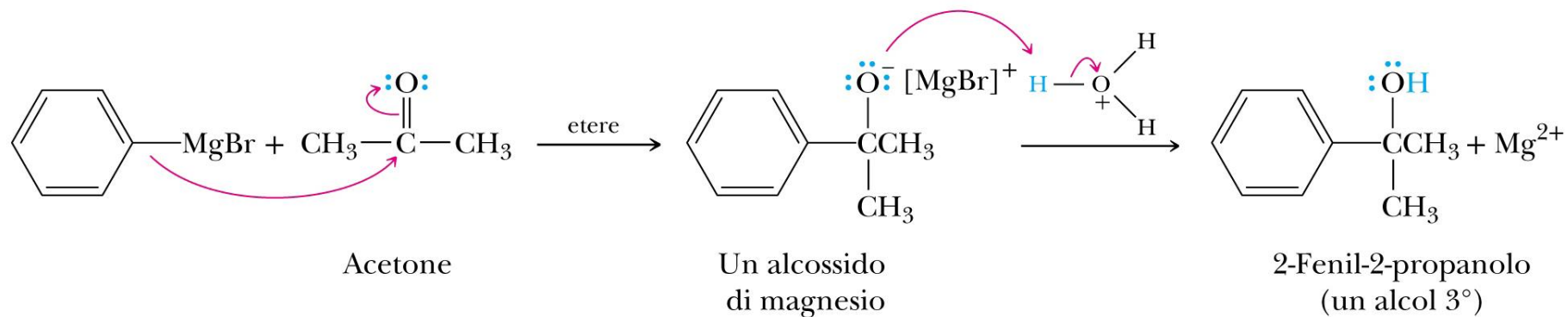
# Reazione di Grignard



# Reazione di Grignard

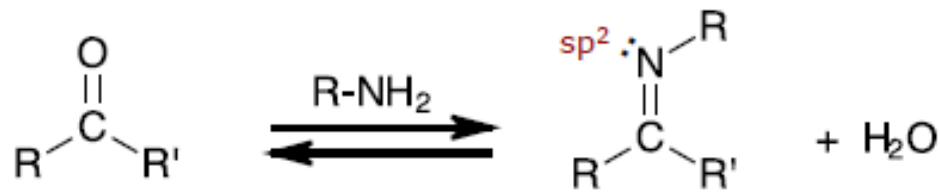


# Reazione di Grignard



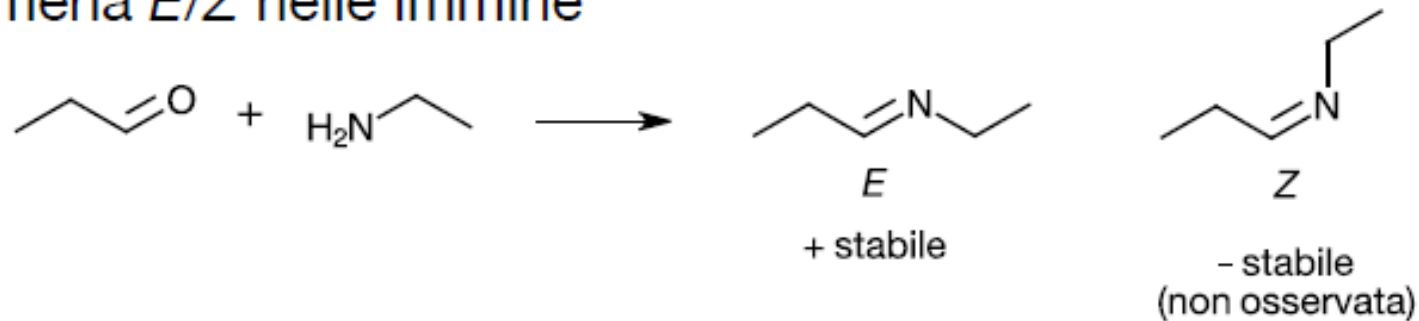
# Addizione di Ammine Primarie

Aldeidi e chetoni reagiscono con ammine primarie per dare le **immine** (chiamate anche **basi di Schiff**).



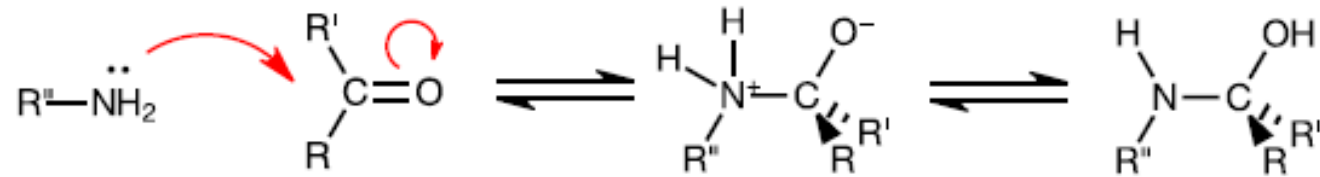
L'atomo N di una immina é ibridizzato  $sp^2$ : l'angolo C—N—R bond è  $120^\circ$  (e non  $180^\circ$ ).

Isomeria *E/Z* nelle immine

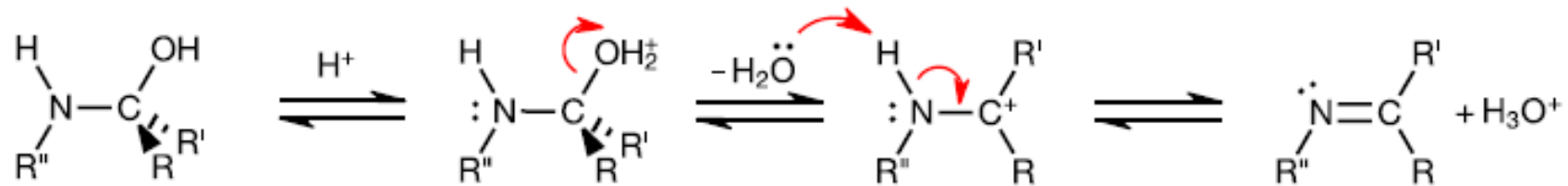


# Addizione di Ammine: Meccanismo

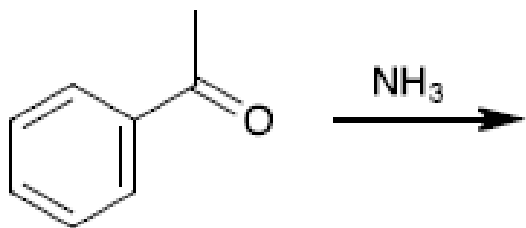
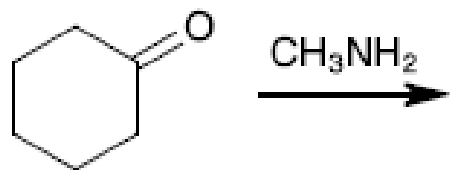
1. Addizione non catalizzata ( $\text{RNH}_2$  é un buon nucleofilo)



2. Eliminazione (E1)



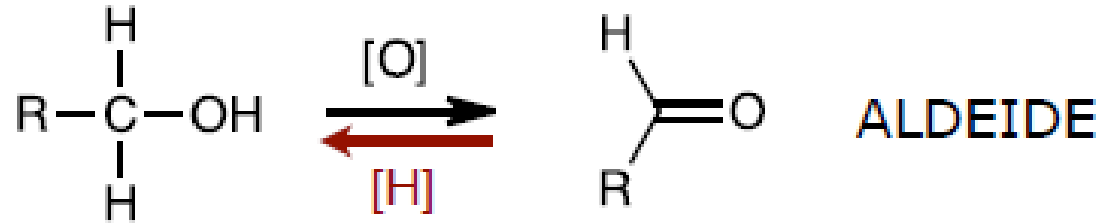
# Esercizi



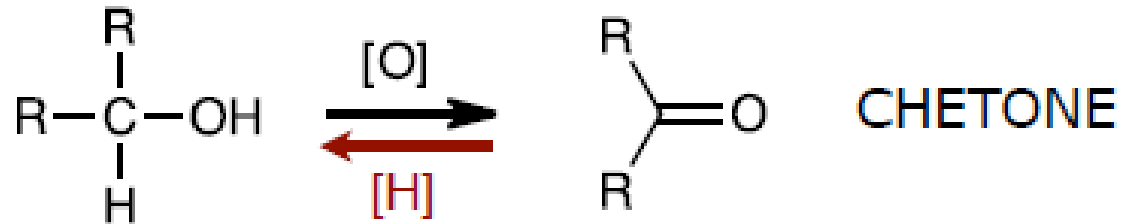


# Riduzione di aldeidi e chetoni

ALCOOL 1°

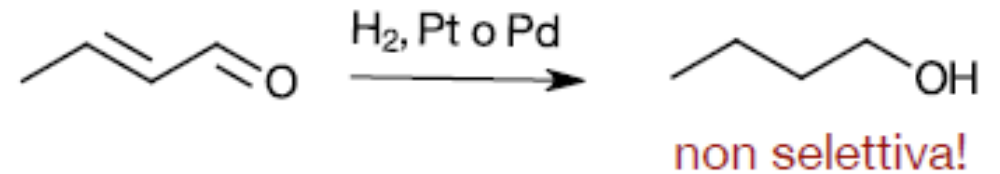
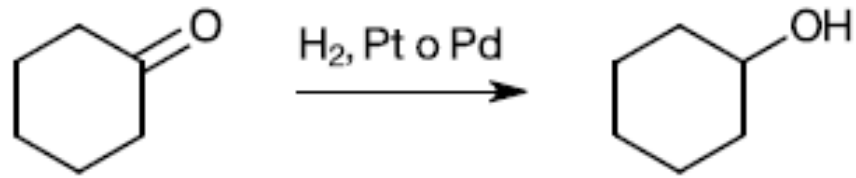


ALCOOL 2°

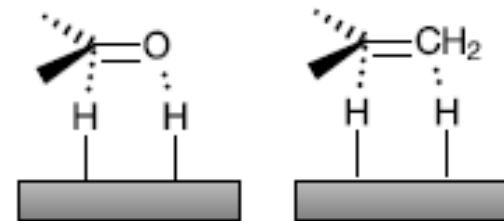


# Riduzione di aldeidi e chetoni

## a) idrogenazione catalitica

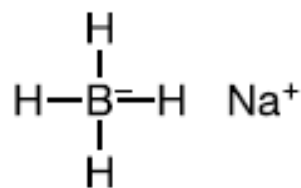


meccanismo:

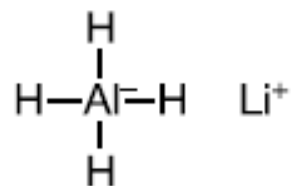


# Riduzione di aldeidi e chetoni

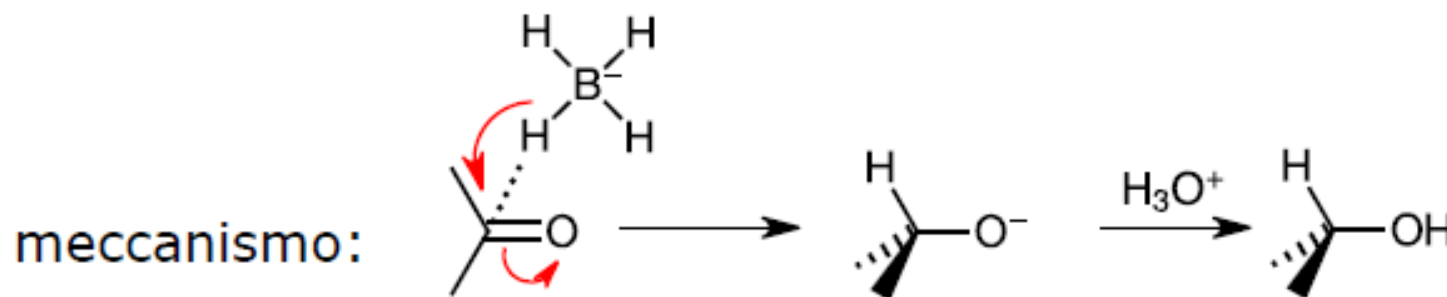
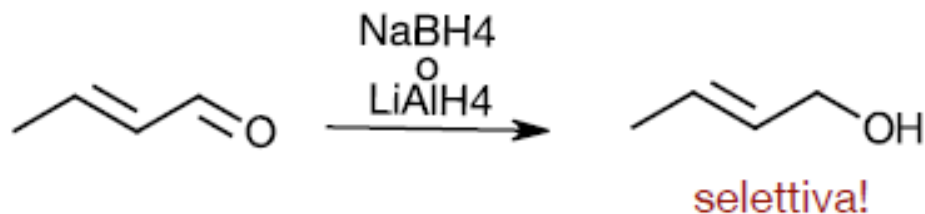
b) riduzione con idruri di boro ( $\text{NaBH}_4$ ) e alluminio ( $\text{LiAlH}_4$ )



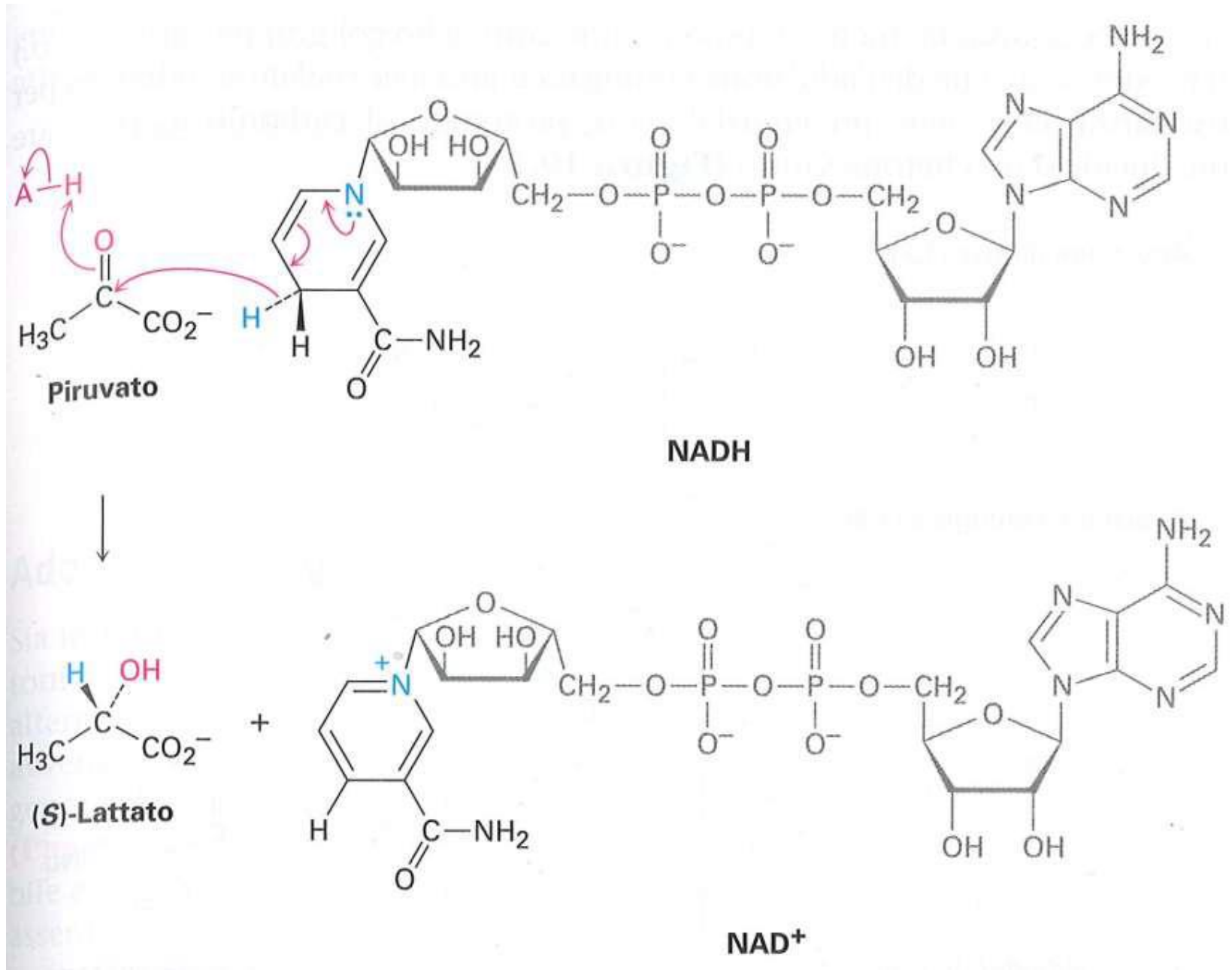
sodio  
boroidruro



idruro di litio  
e alluminio

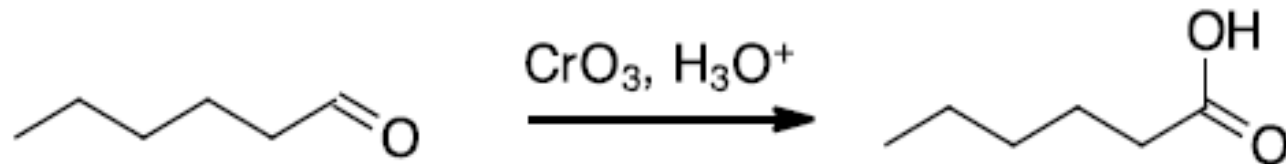


addizione nucleofila  
di  $\text{H}^-$  al carbonile



# Ossidazione

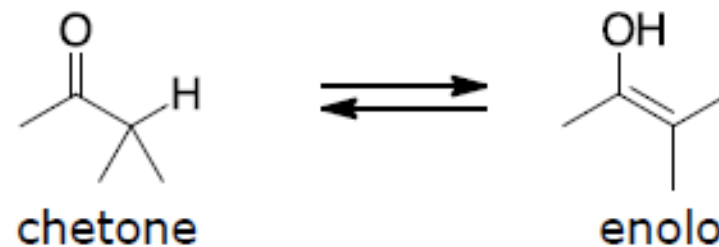
Le aldeidi vengono ossidate dal Cr(VI) ad acidi carbossilici



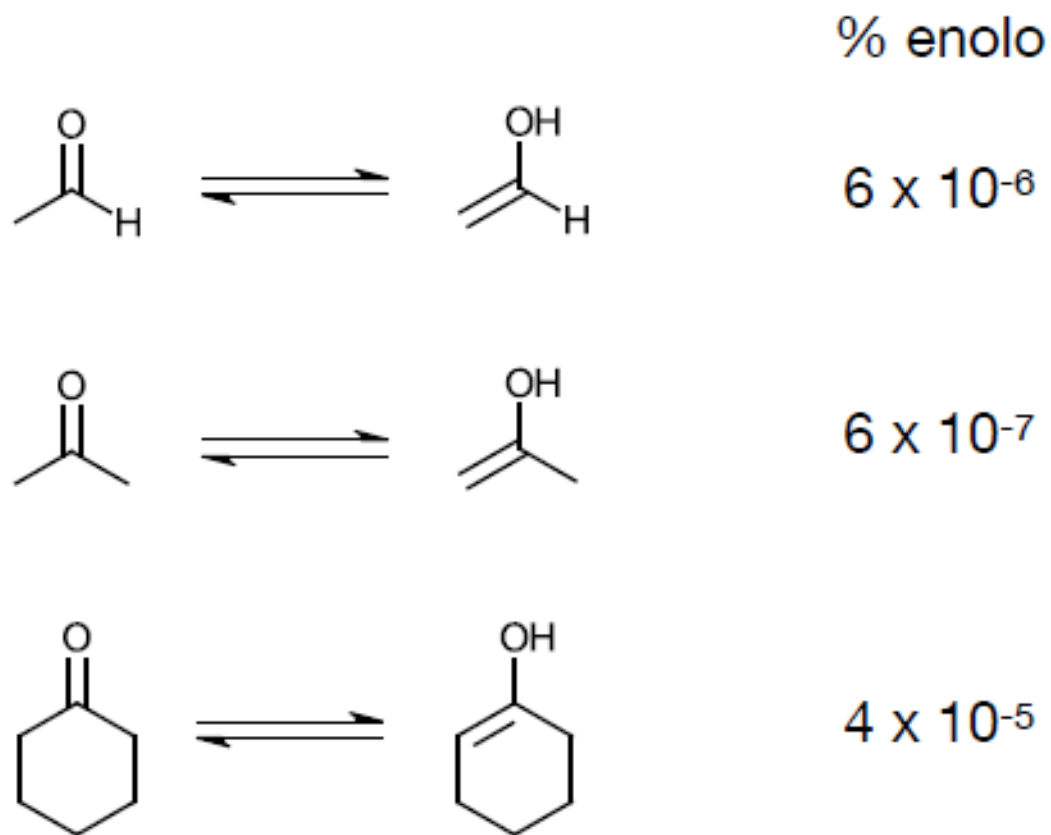
I chetoni non vengono ossidati



# Tautomeria Cheto-Enolica

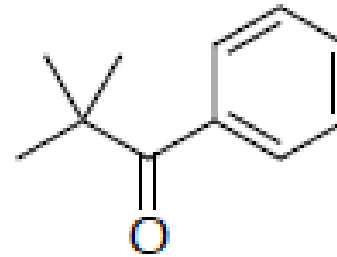
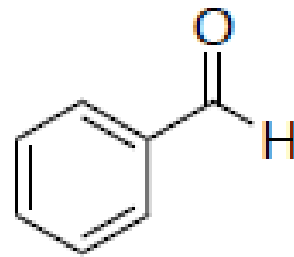


Tautomeri: isomeri che differiscono per la posizione di un doppio legame e di un idrogeno



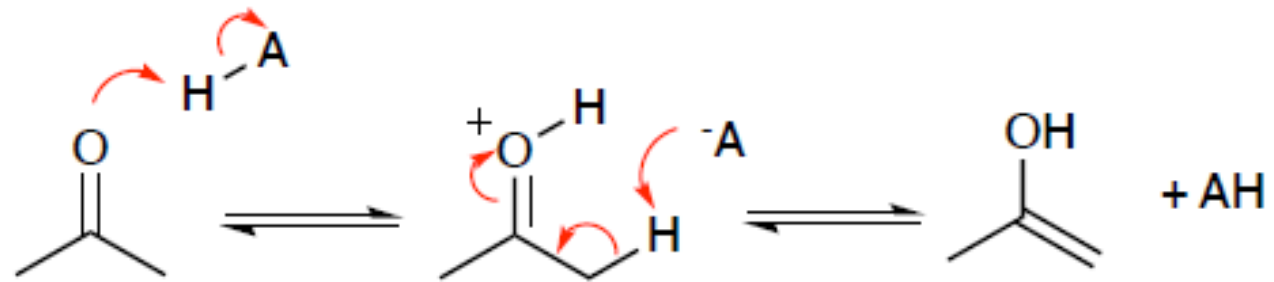
# Tautomeria Cheto-Enolica

Non tutti i composti  
carbonilici sono  
enolizzabili



# Tautomeria Cheto-Enolica

L'enolizzazione é catalizzata da acidi



Il catalizzatore accelera l'equilibrio ma non influenza la sua posizione