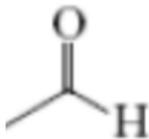
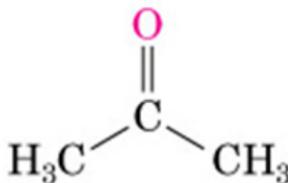


Gruppi funzionali caratterizzati dalla presenza del gruppo C=O

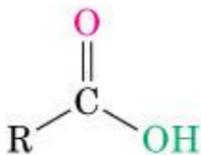


Aldeide



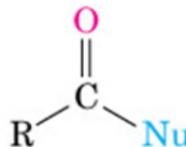
Chetone

Carbonili



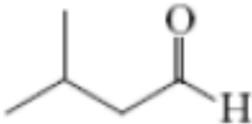
Acido carbossilico

e derivati



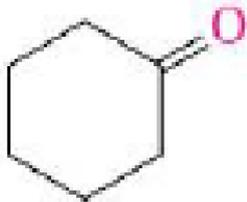
Acili

Gruppo carbonilico



•Aldeidi

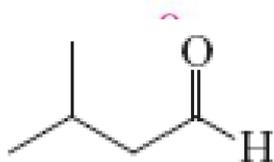
3-Metilbutanale



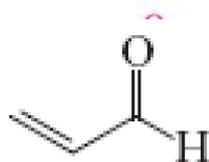
•Chetoni

Cicloesanone

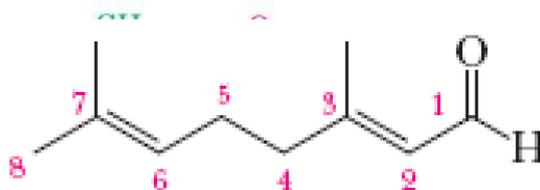
Aldeidi: Nomenclatura IUPAC



3-Metilbutanale

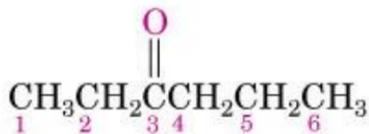


2-Propenale
(Acroleina)



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

Chetoni: nomenclatura IUPAC



3-Esanone



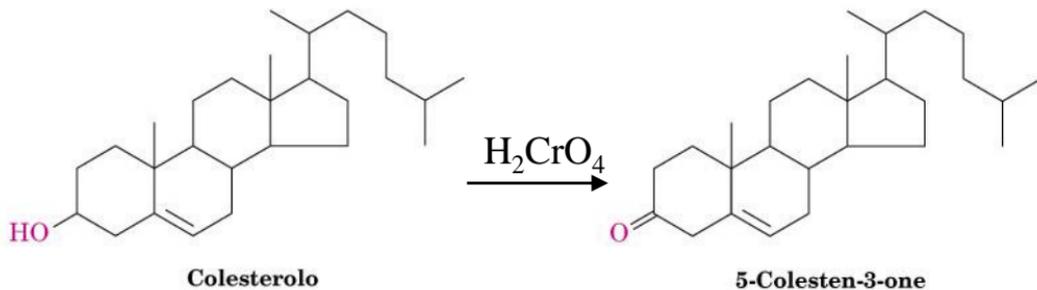
4-Esen-2-one

**Il gruppo C=O
come sostituito**

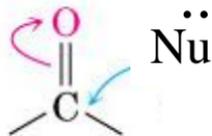


Metile 3-ossoesanoato

Sintesi di chetoni: ossidazione di alcoli secondari



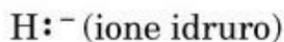
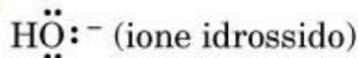
Reazioni di nucleofili sul C elettrofilo carbonilico: addizione nucleofila



**Composto
carbonilico**

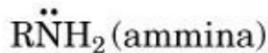
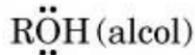
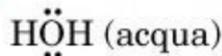
Il carbonio elettrofilo reagisce con diversi nucleofili

Alcuni nucleofili
carichi negativamente



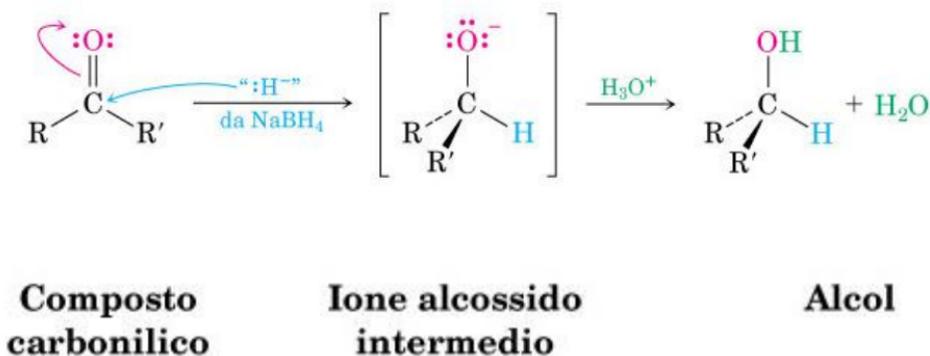
Alcuni nucleofili neutri

Reazioni importanti
dal punto di vista
biologico



Addizione di ioni idruro H^- : il gruppo carbonilico viene ridotto ad alcol

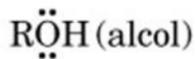
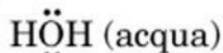
FIGURA 19.7 Meccanismo della riduzione del gruppo carbonilico attraverso l'addizione nucleofila di "ione idruro" generato da LiAlH_4 o NaBH_4 .



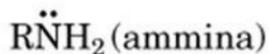
Addizione di nucleofili neutri al carbonio elettrofilo

Alcuni nucleofili neutri

Reazioni importanti
dal punto di vista
biologico



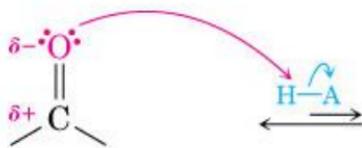
-



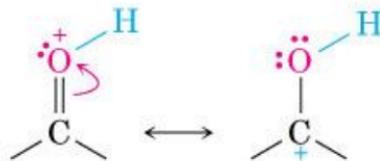
Sono reazioni reversibili, quindi si instaura un equilibrio tra reattivi e prodotti

Addizione ai carbonili di acqua o alcoli

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



Gruppo carbonilico neutro



Gruppo carbonilico protonato
(estremamente elettrofilo e reattivo
verso i nucleofili)

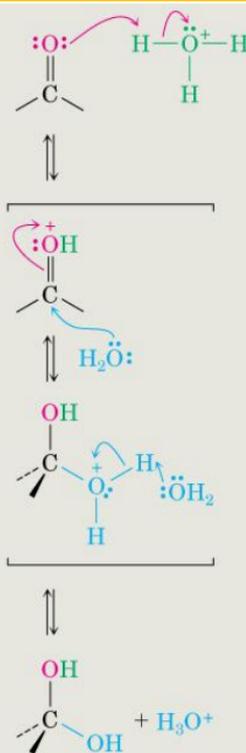
Addizione di acqua: idratazione acido catalizzata con formazione di dioli geminali

FIGURA 19.5 MECCANISMO:
Idratazione acido-catalizzata di un'aldeide o di un chetone. L'acido protona il gruppo carbonilico, rendendolo più elettrofilo e reattivo.

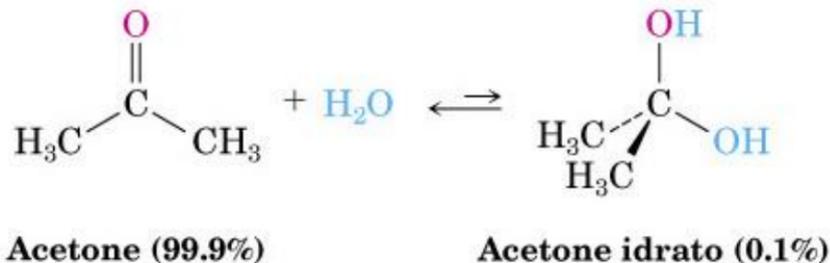
Il catalizzatore acido protona l'ossigeno carbonilico basilico, rendendo il chetone o l'aldeide un accettore di nucleofili molto migliore.

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

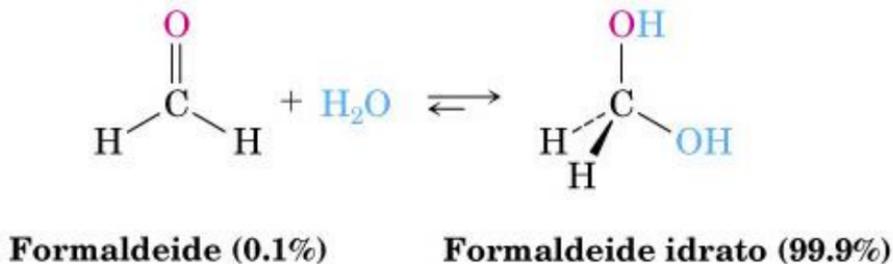
La perdita di un protone forma il gem diolo e rigenera il catalizzatore acido.



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

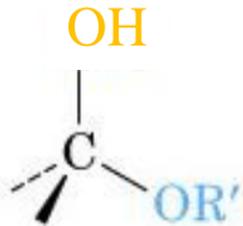


Quindi aldeidi e chetoni in presenza di acqua sono in equilibrio con il corrispondente diolo

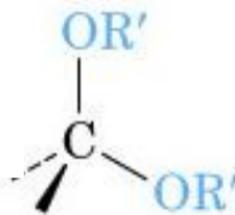


Addizione di alcoli a carbonili: Sintesi di emiacetali ed acetali

Addizione di alcoli a carbonili: Sintesi di emiacetali ed acetali



Emiacetale



Acetale

Carbonile + 1 equivalente Alcol

→ emiacetale

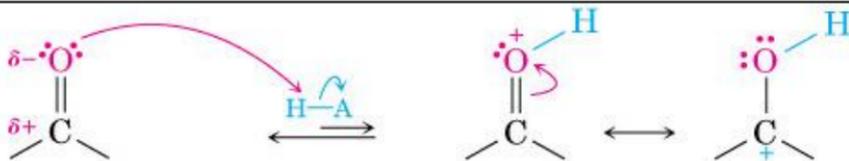
Carbonile + 2 equivalenti Alcol

→ acetale

Sintesi di emiacetali



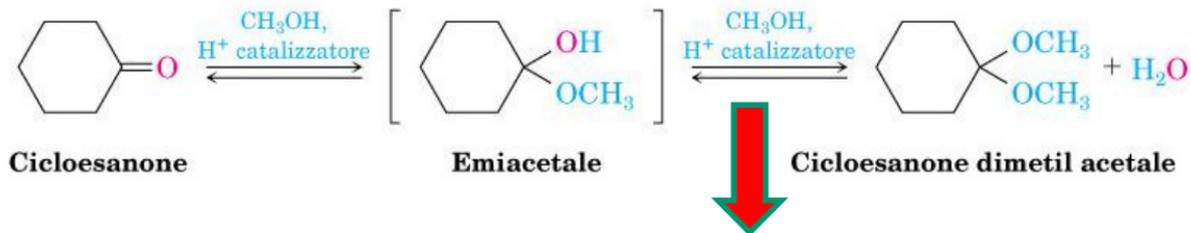
La reazione viene catalizzata da ioni H⁺



Gruppo carbonilico neutro

Gruppo carbonilico protonato
(estremamente elettrofilo e reattivo
verso i nucleofili)

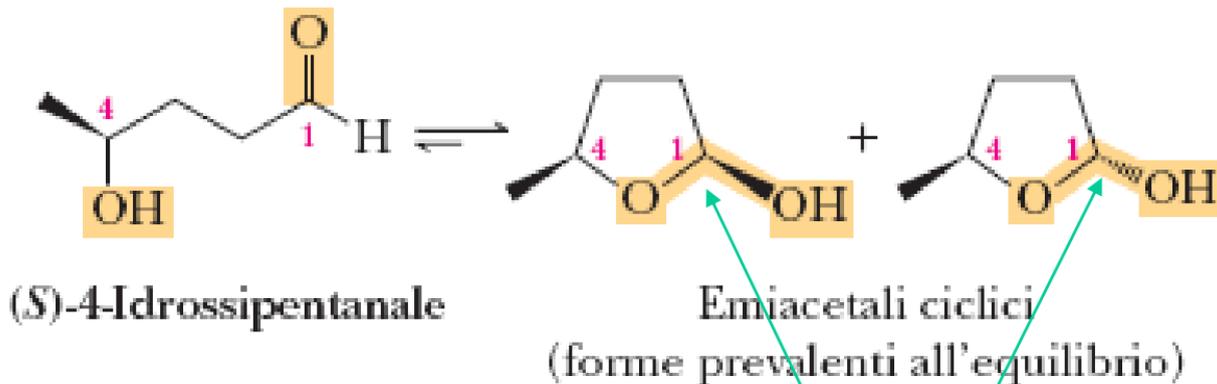
Sintesi di acetal



La reazione viene catalizzata da ioni H⁺

Formazione di un buon gruppo uscente (H₂O)

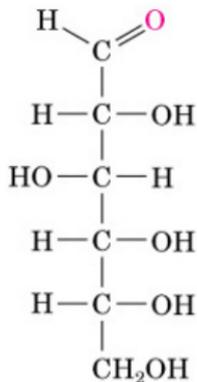
Formazione di **emiacetali ciclici** mediante reazioni intramolecolari



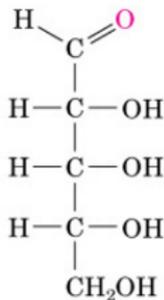
In seguito alla ciclizzazione si forma un nuovo centro chirale

Formazione di emiacetali ciclici negli zuccheri

Gli zuccheri (monosaccaridi) possono essere **poliidrossialdeidi** o **poliidrossi chetoni**

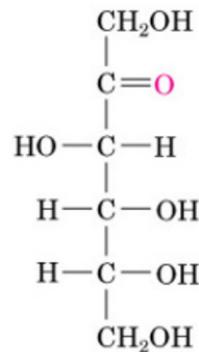


Glucosio



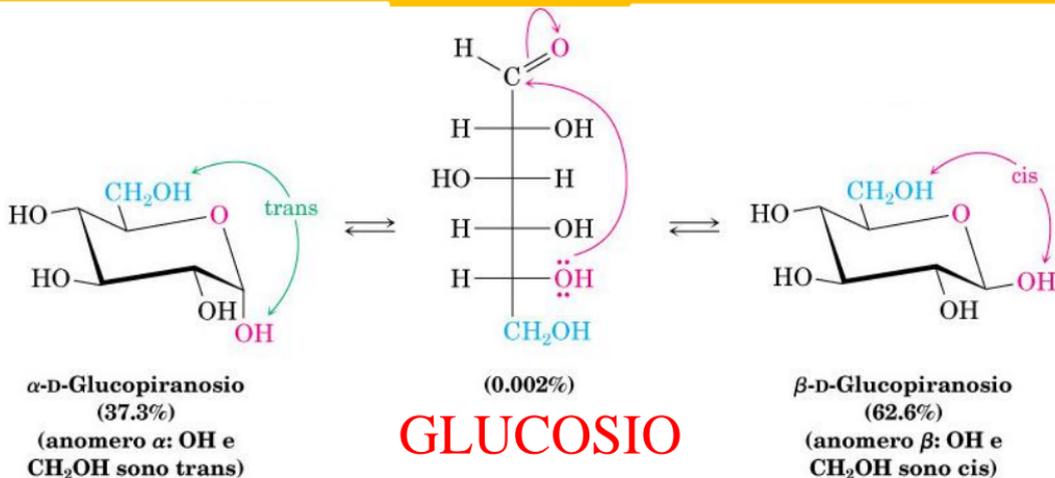
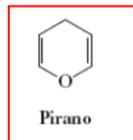
Ribosio

Quindi presentano nella loro struttura sia il centro di reazione elettrofilo (carbonio carbonilico) che nucleofilo (gruppi alcolici)



Fruttosio

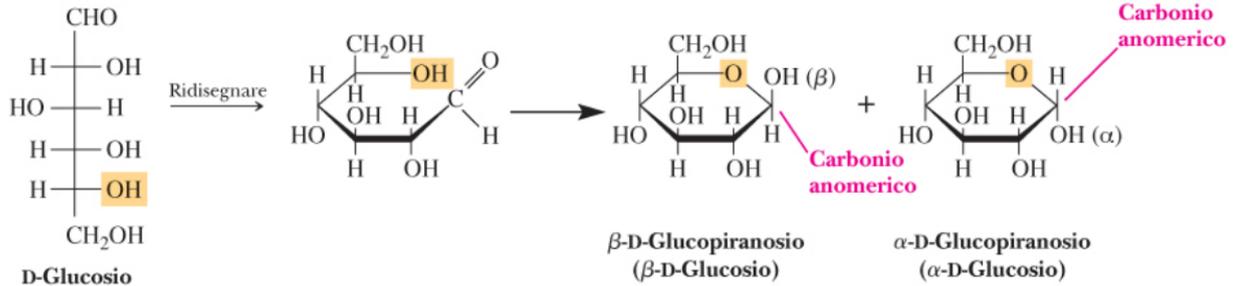
Formazione di emiacetali ciclici negli zuccheri: equilibrio tra forma lineare (aldeidica) del glucosio e la forma ciclica (emiacetale)



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

La forma (anomero) α e la forma β sono in equilibrio attraverso la forma lineare. La forma β presenta tutti i legami con i gruppi alcolici in posizione equatoriale

Proiezioni di Haworth della forma ciclica emiacetale del glucosio



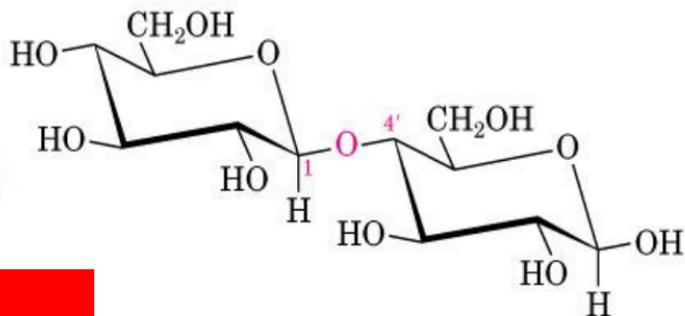
Il nuovo gruppo –OH può stare sopra o sotto il piano

La forma (anomero) α e la forma β sono in equilibrio attraverso la forma lineare. La forma β presenta tutti i legami con i gruppi alcolici in posizione equatoriale

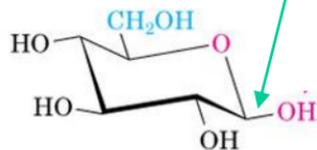
Formazione di acetali negli zuccheri: Legami glicosidici tra due zuccheri

Disaccaride:

Cellobiosio, un 1,4'- β -glicoside

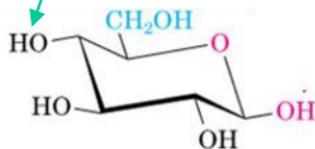


Carbonio emiacetalico

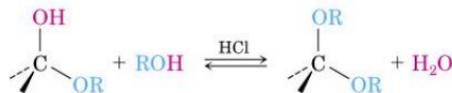


β -D-Glucopiranosio

Gruppo funzionale alcolico



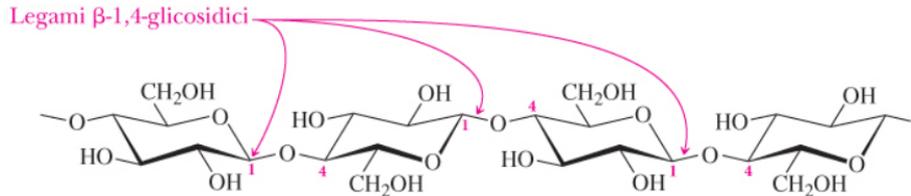
β -D-Glucopiranosio



Polisaccaride: cellulosa

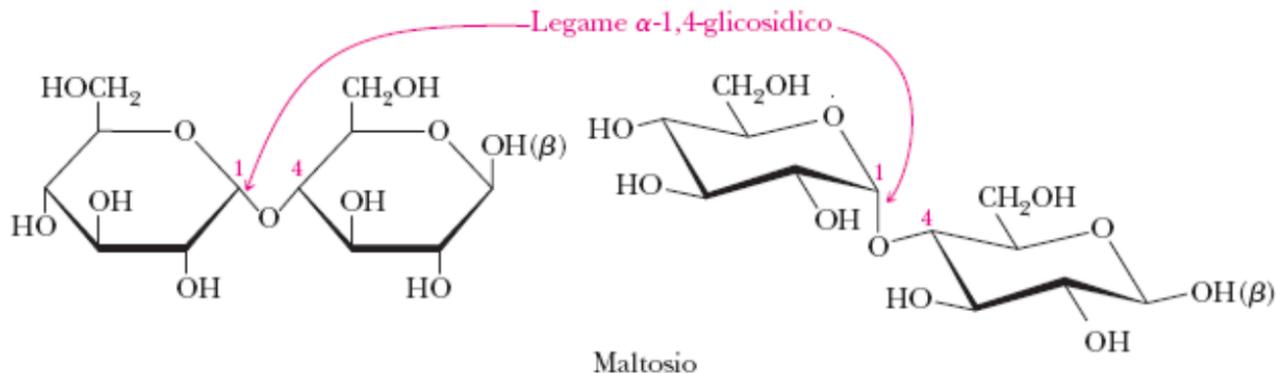
Figura 25.5

La cellulosa è un polimero lineare contenente fino a 2200 unità di D-glucosio legate da legami β -1,4-glicosidici.



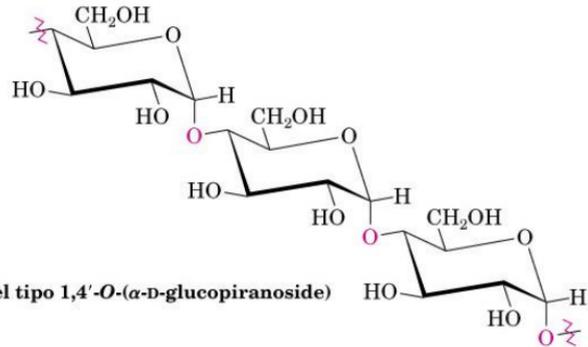
**NON ABBIAMO GLI ENZIMI IN GRADO DI
IDROLIZZARE QUESTI LEGAMI
beta-1,4 glicosidici E QUINDI NON DIGERIAMO
LA CELLULOSA**

Disaccaridi: maltosio

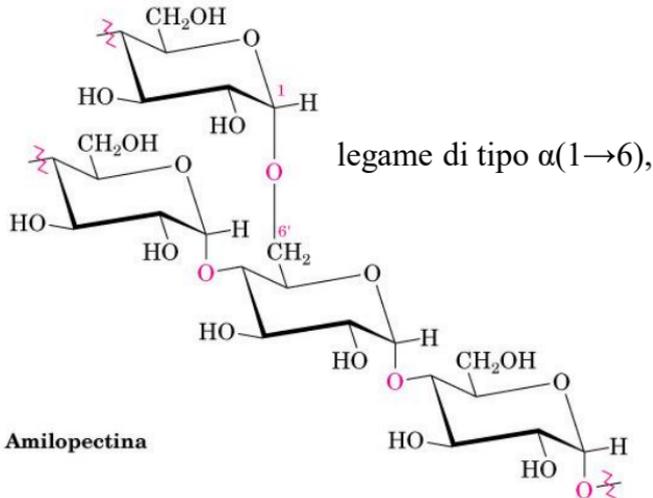


Legame glicosidico idrolizzato dagli enzimi alfa-amilasi
(presenti nell'uomo)

Amido: amilosio e amilopectina



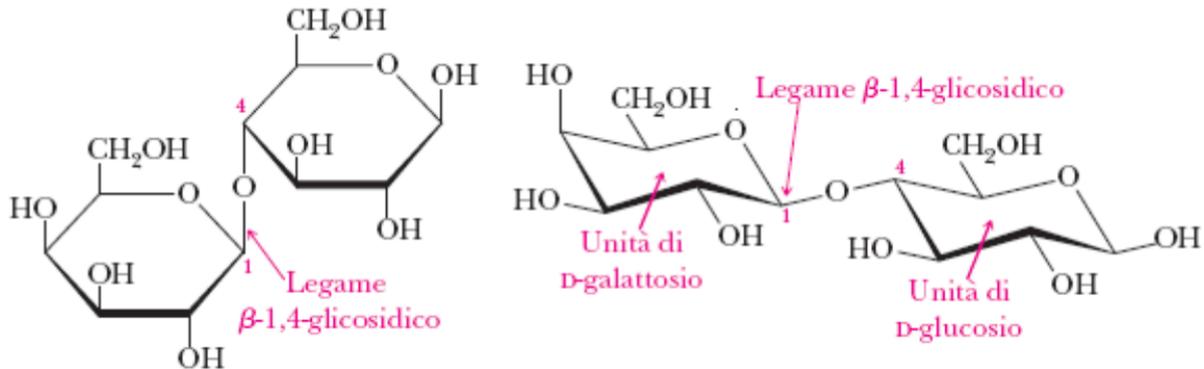
Aminosio, polimero del tipo 1,4'- α -D-glucopiranoside)



legame di tipo $\alpha(1\rightarrow6)$,

Amilopectina

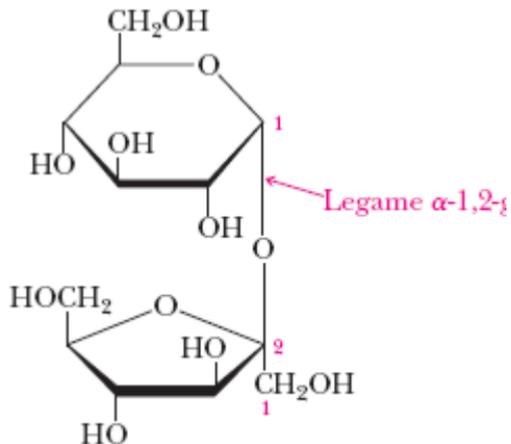
Disaccaridi: lattosio



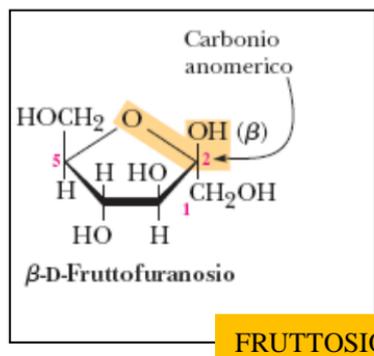
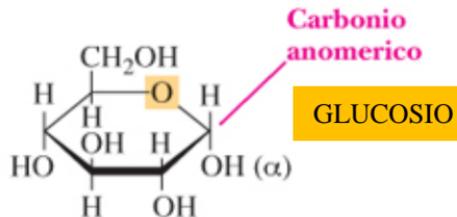
Lattosio

Legame glicosidico idrolizzato dagli enzimi beta-galattosidasi (detti anche lattasi). Le carenze determinano l'intolleranza al lattosio

Disaccaridi: saccarosio

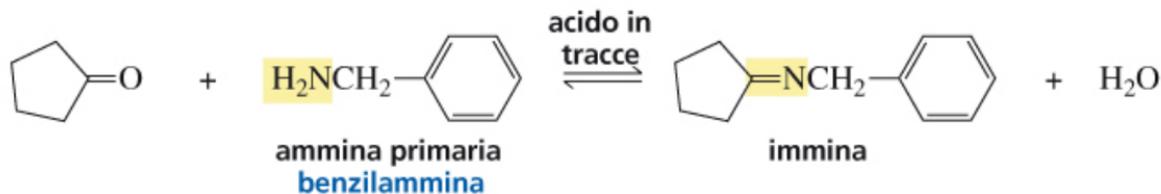


SACCAROSIO



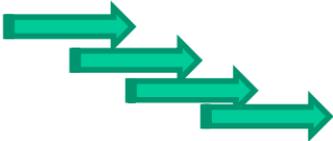
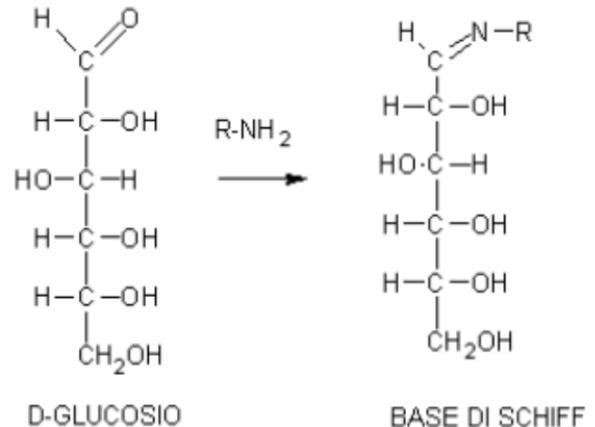
Reazioni del gruppo carbonilico con ammine primarie

Le ammine come nucleofili: sintesi di immine o basi di Schiff



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

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



Melanoidine colorate, brune
(cottura, autoabbronzanti)