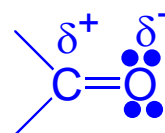
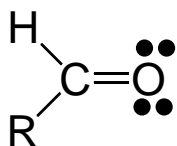


Aldeidi e Chetoni

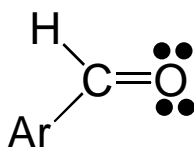
Composti caratterizzati dal gruppo carbonilico



Aldeidi contengono il gruppo formilico **-CHO**

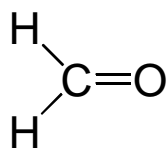


aldeidi alifatiche

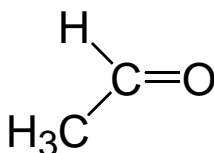


aldeidi aromatiche

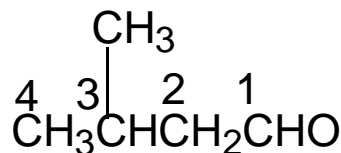
Il nome dell'aldeide si ricava cambiando il suffisso **-o** dell'alcano in **-ale**. Si sceglie sempre come nome base quello della catena carboniosa più lunga che contiene il gruppo **-CHO**



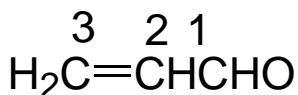
metanale
formaldeide



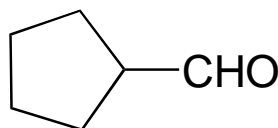
etanale
acetaldeide



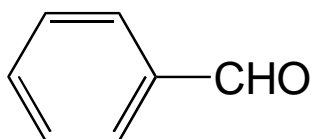
3-metilbutanale



2-propenale

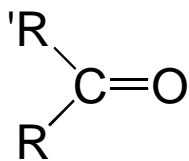


ciclopentanale

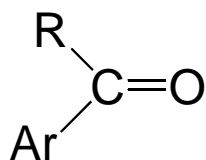


benzaldeide

Chetoni

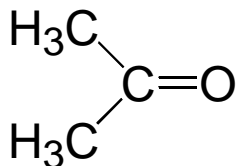


chetoni alifatici

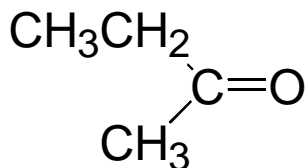


chetoni aromatici

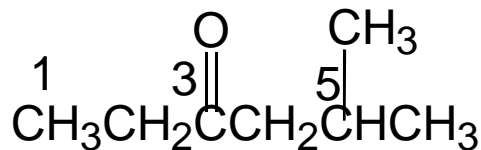
Il nome del chetone si ricava cambiando il suffisso **-o** dell'alcano in **-one**



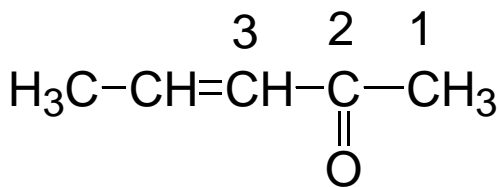
propanone
acetone



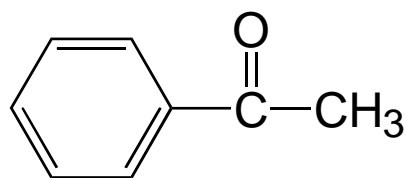
2-butanone



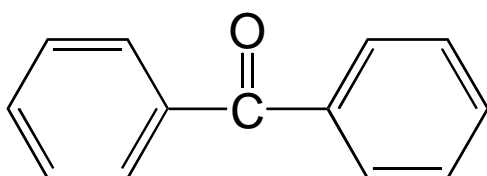
5-metil-3-esanone



3-penten-2-one

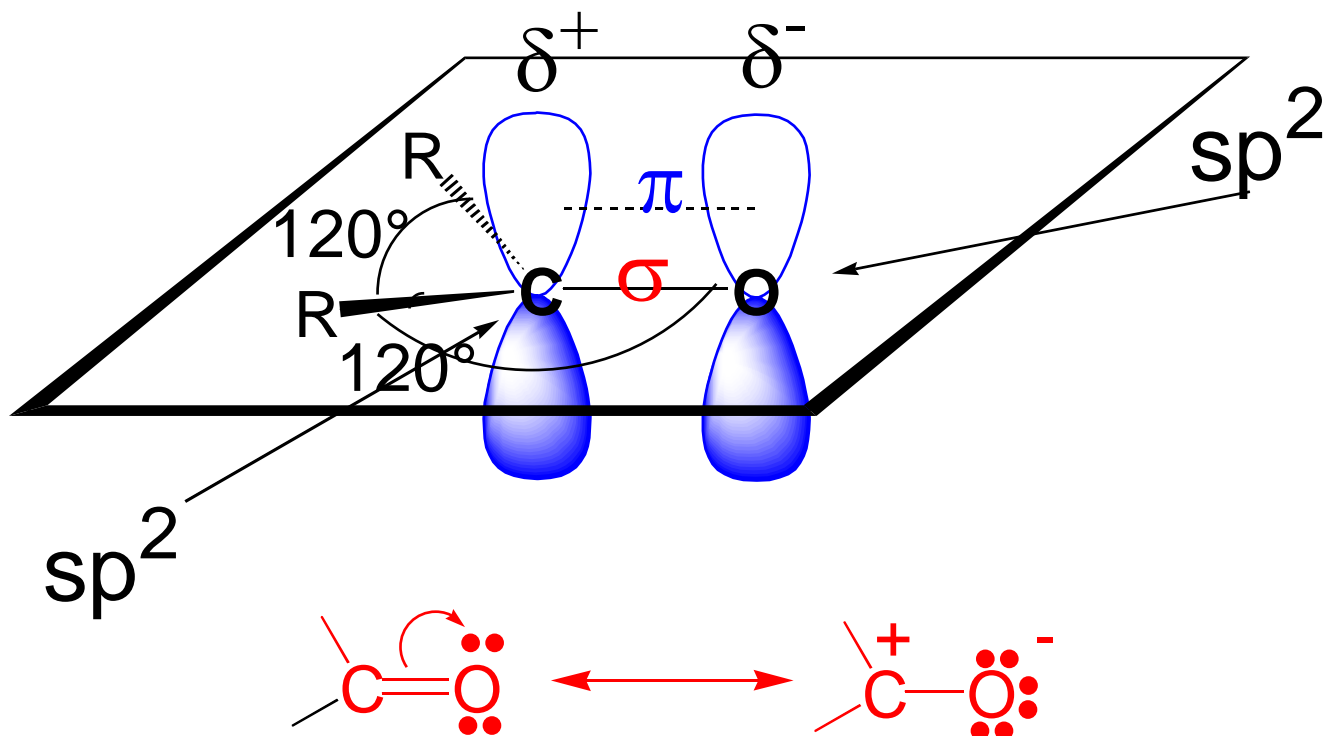


acetofenone
fenilmetilchetone



benzofenone
difenilchetone

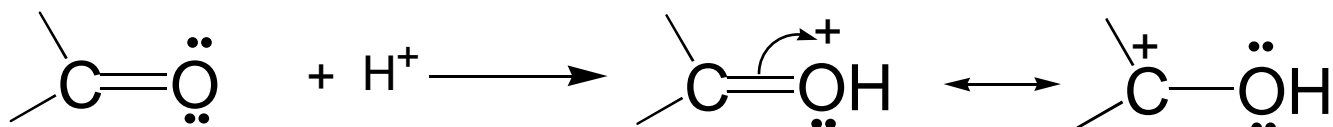
La struttura del gruppo carbonilico



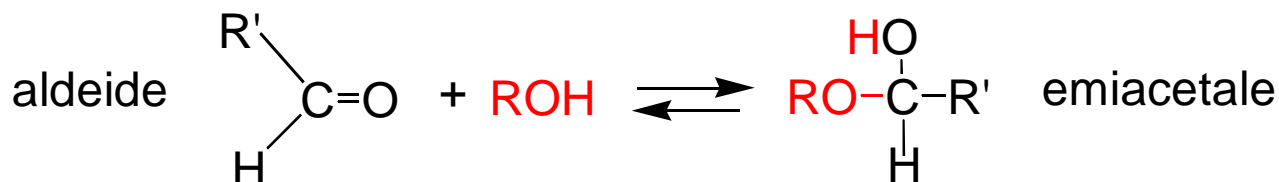
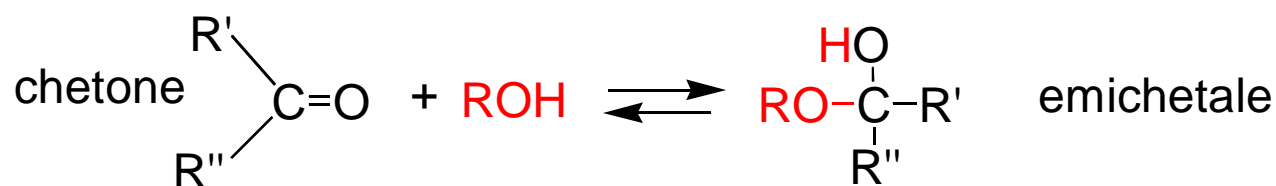
La netta polarizzazione con una lacuna elettronica sul C, che lo rende elettrofilo, indica che l'attacco deve essere condotto da reagenti nucleofili.

Addizione nucleofila al carbonile

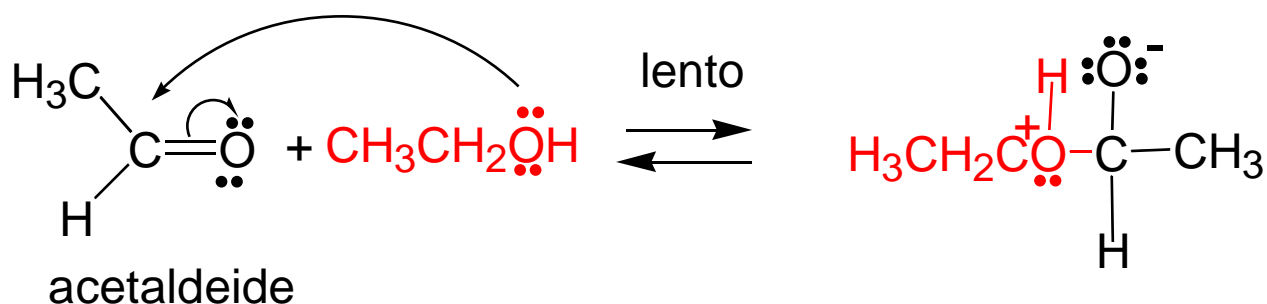
Se il nucleofilo è molto efficiente l'addizione può avvenire sul composto carbonilico direttamente, altrimenti esso deve essere attivato mediante catalisi acida.



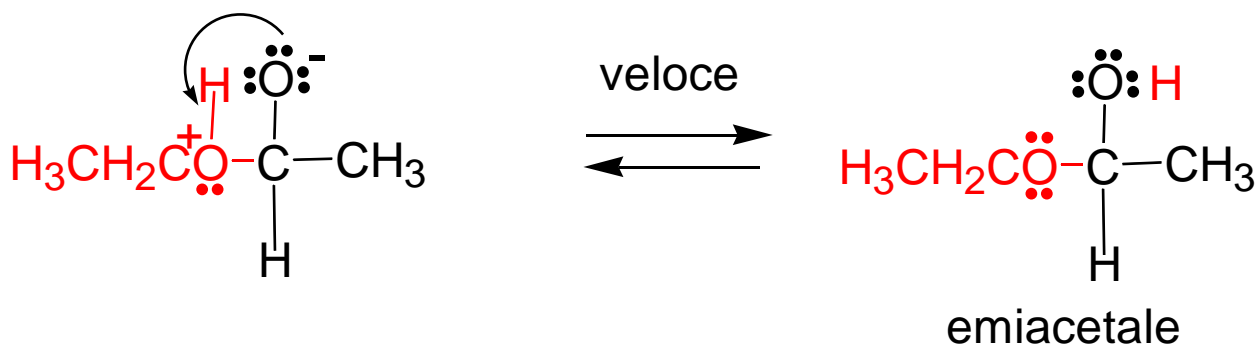
Addizione di alcoli



Attacco nucleofilo dell'ossigeno dell'alcol sul carbonio elettrofilo del gruppo carbonilico



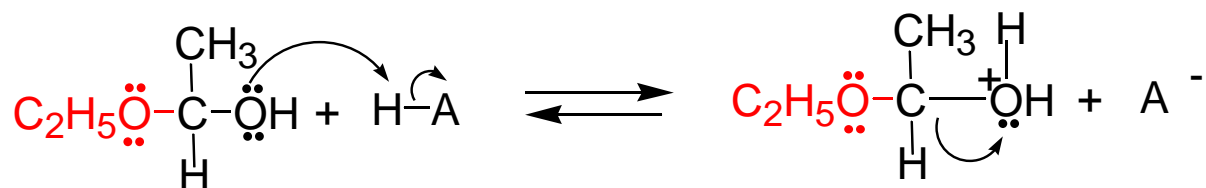
Neutralizzazione dell'intermedio tetraedrico. Trasferimento protonico



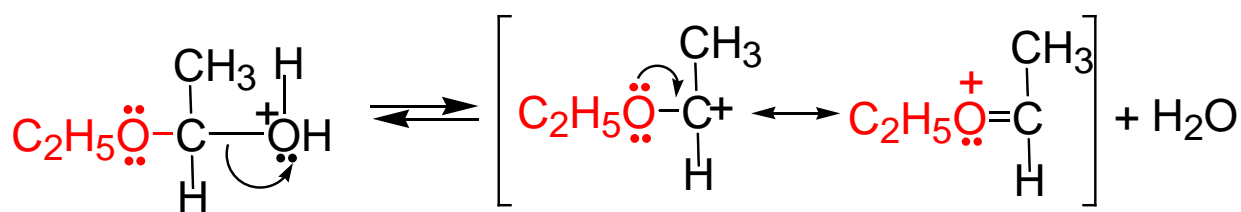
Equilibrio di solito spostato verso sinistra, se si formano cicli stabili l'equilibrio è spostato a destra (carboidrati)

Formazione di Acetali (Chetali)

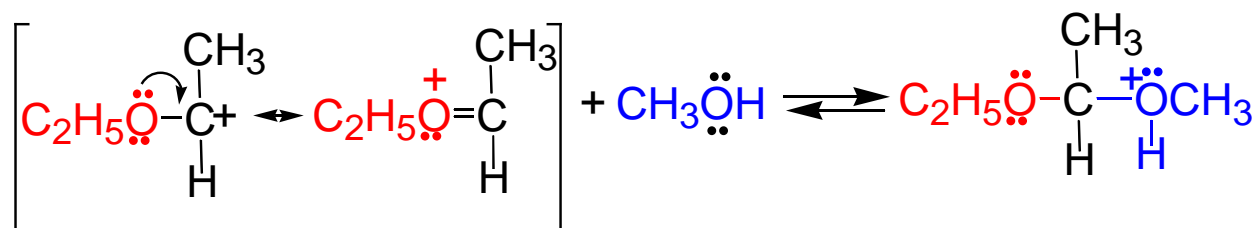
1) protonazione dell'OH del chetale



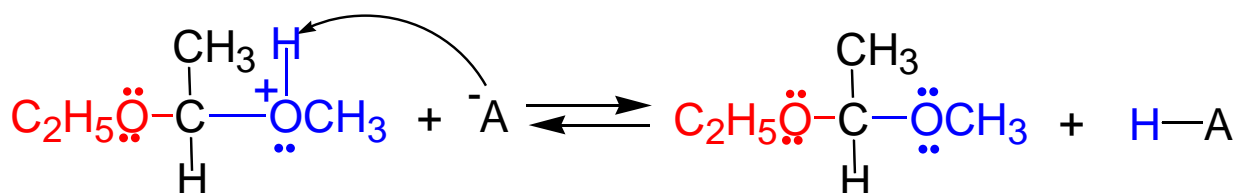
2) fuoriuscita dell'OH dell'emiacetale come H₂O e formazione dello ione ossonio



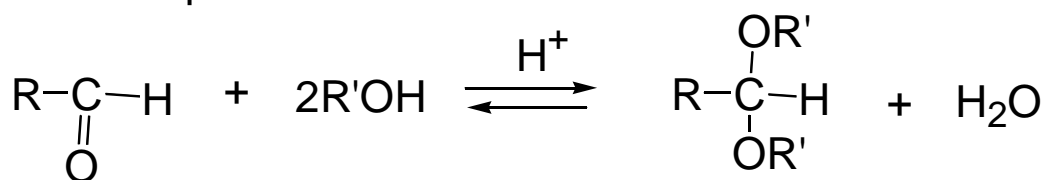
3) attacco dell'alcol (metanolo) sul catione e formazione dell'acetale protonato



4) deprotonazione ad opera della base coniugata dell'acido catalizzatore e suo ripristino

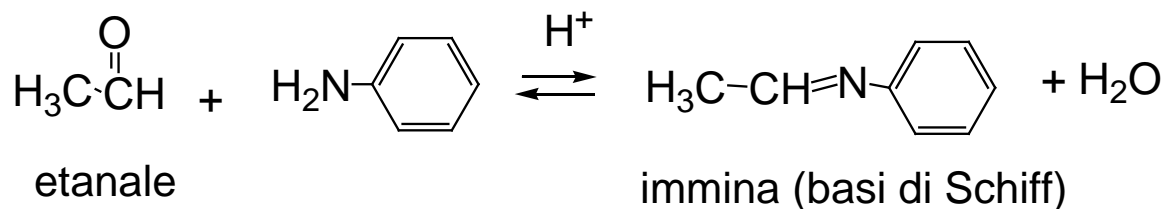


La reazione è di equilibrio per cui bisogna sottrarre l'H₂O per spostare l'equilibrio verso destra

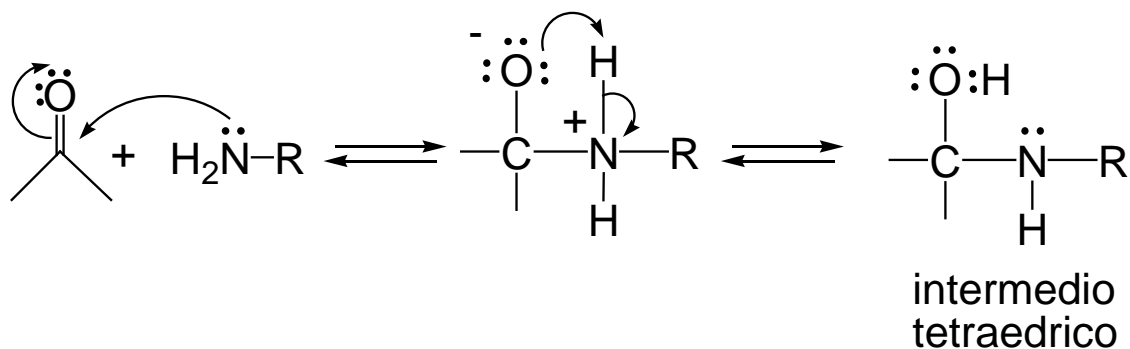


Addizione di ammoniaca e ammine

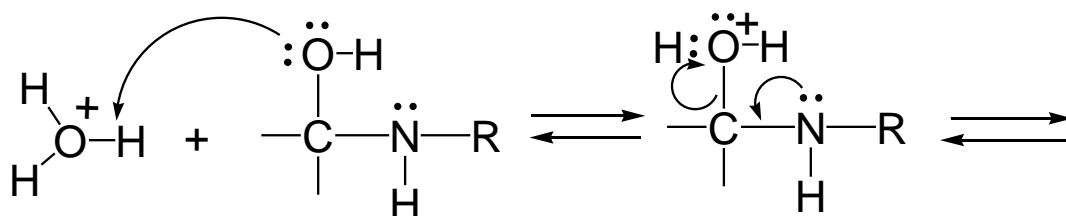
L'azoto è un nucleofilo molto efficiente



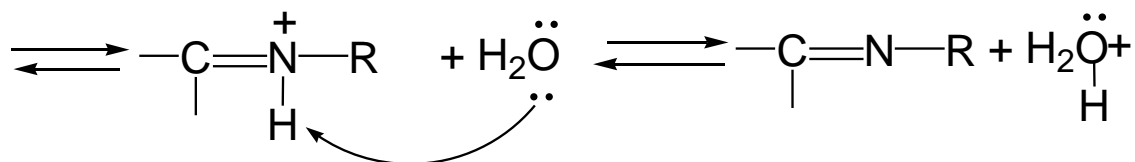
1) attacco nucleofilo dell'ammina e formazione dell'intermedio tetraedrico



2) protonazione dell'ossidril, fuoriuscita dell'acqua e formazione dell'immina protonata

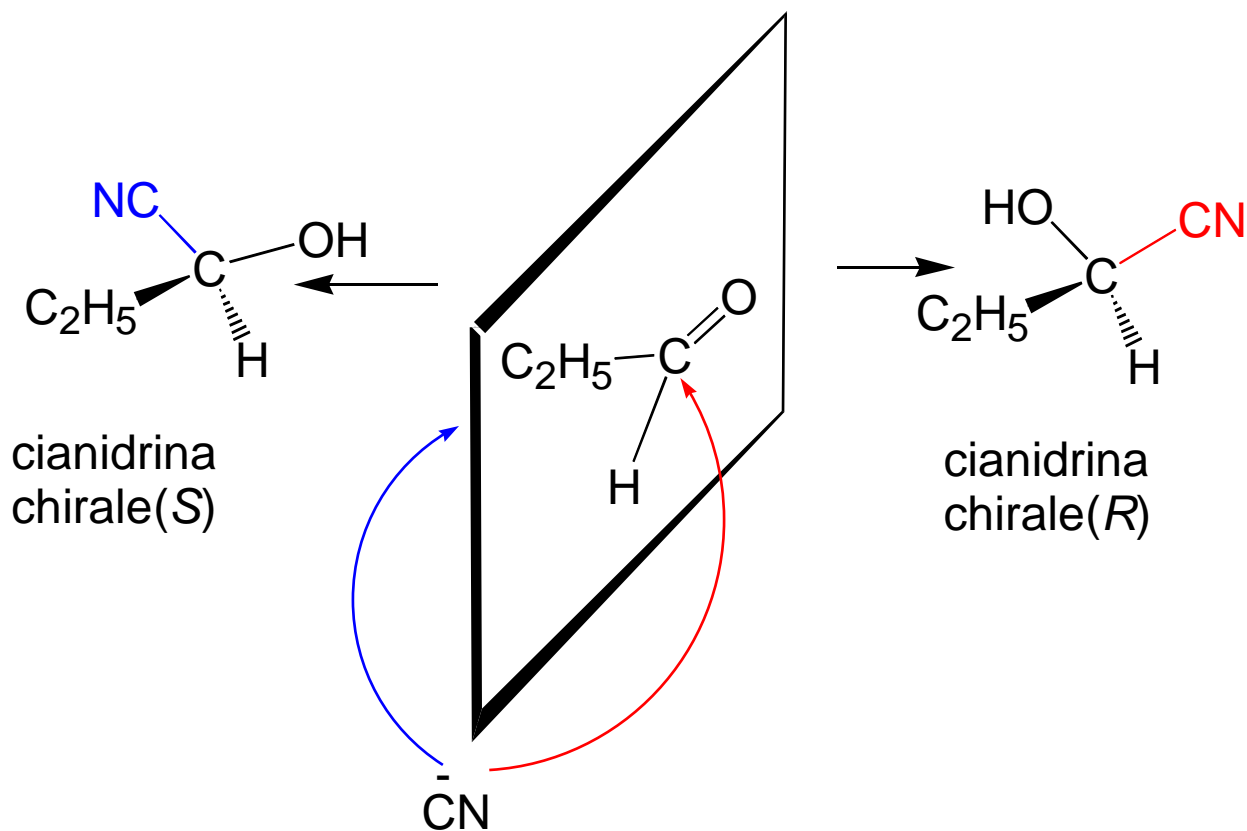


3) deprotonazione dell'immina protonata ad opera della base H₂O



Prochiralità del gruppo carbonilico

Quando il carbonio del gruppo carbonilico è sostituito da due gruppi diversi e il nucleofilo che lo attacca è diverso da questi due gruppi esso **diventa chirale** nel prodotto di reazione. Per tale motivo il carbonio carbonilico sp^2 è detto **prochirale**



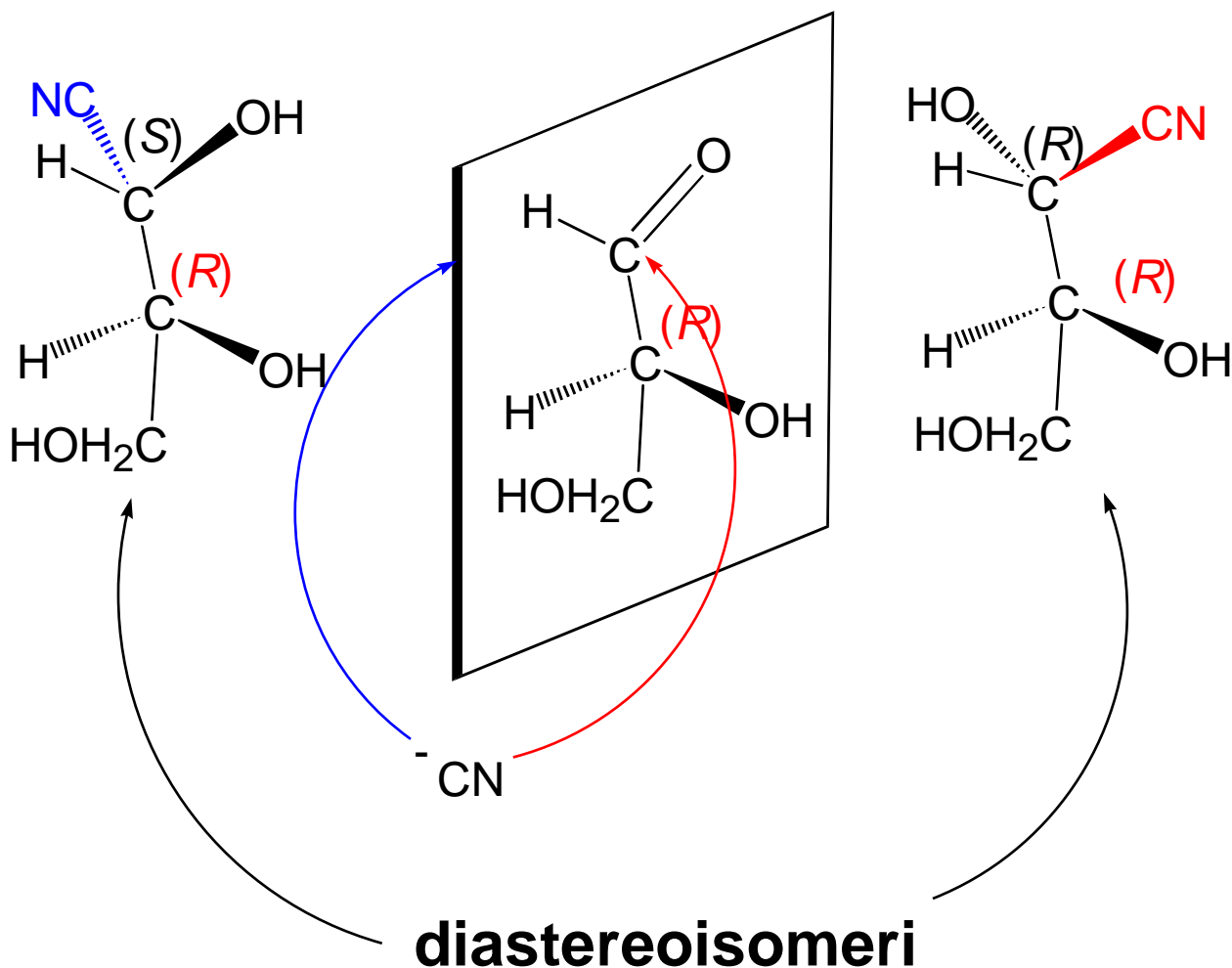
Se nella molecola non ci sono altri centri chirali, come nel caso dell'esempio (propanale), i due enantiomeri *S* e *R* si formano in quantità uguali perchè l'attacco sulle due facce del carbonile avviene con uguale probabilità e quindi si ottiene una miscela racemica.

Gli enzimi sono in grado di distinguere gli attacchi sulle due facce permettendo l'ottenimento di uno solo degli enantiomeri

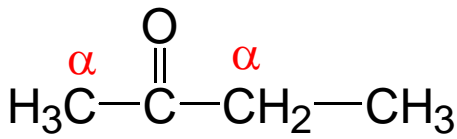
Prochiralità del gruppo carbonilico

Se nella molecola è presente un altro centro chirale (supponiamo *R*), l'attacco sul carbonile prochirale crea le due configurazioni *R* e *S* portando alla formazione di due molecole diastereoisomeriche di cui una contiene i centri stereogenici (*R,R*) e l'altra i centri (*R,S*) per cui non sono l'una l'immagine speculare dell'altra.

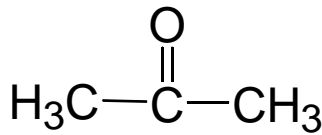
Pertanto si ottengono diastereoisomeri e non enantiomeri



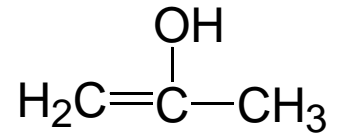
Tautomeria Cheto-Enolica



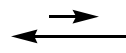
tautomeri dell' acetone



acetone forma
chetonica



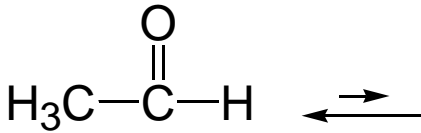
acetone
forma
enolica



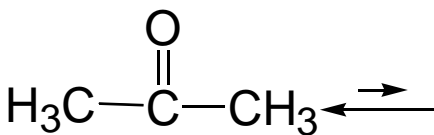
forma
chetonica

forma
enolica

% forma enolica
all'equilibrio

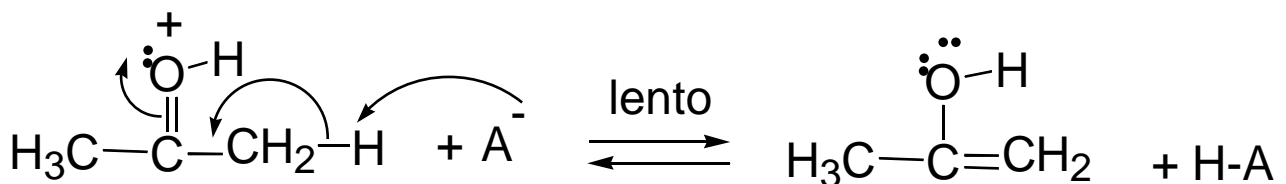
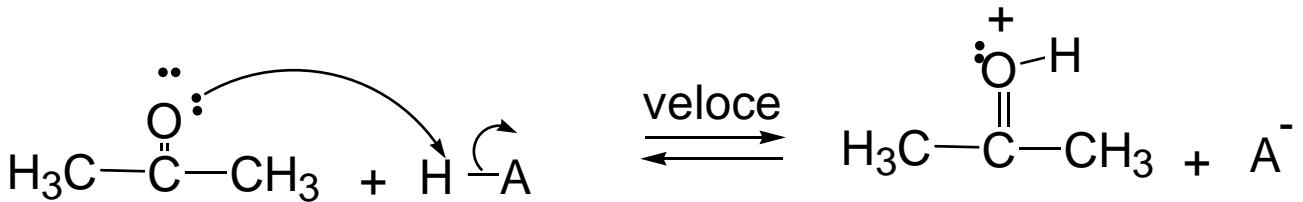


$$6 \times 10^{-5}$$



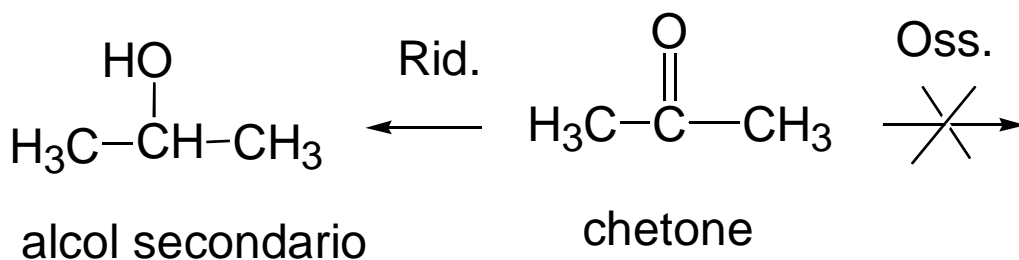
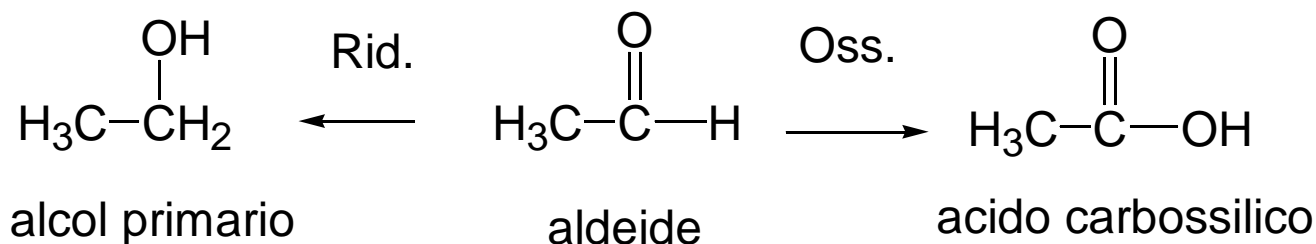
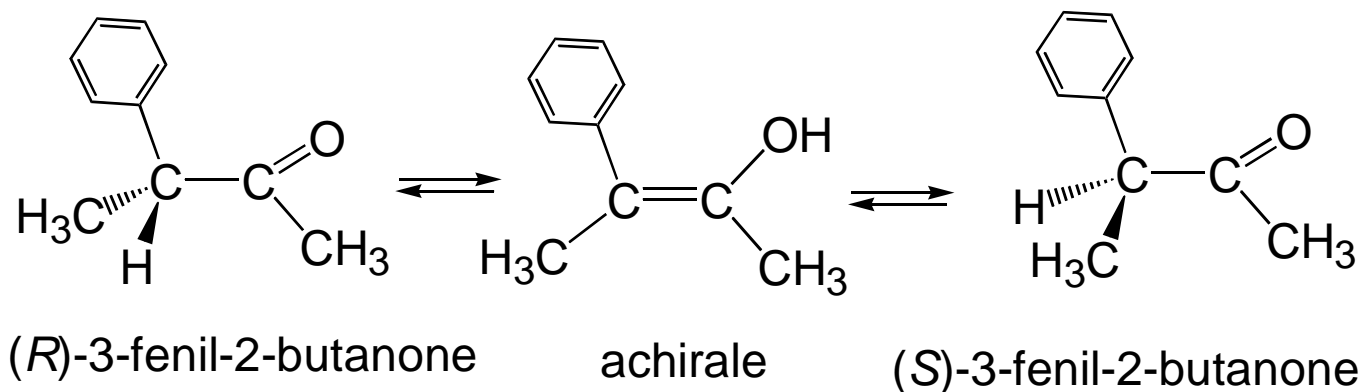
$$6 \times 10^{-7}$$

Meccanismo acido-catalizzato

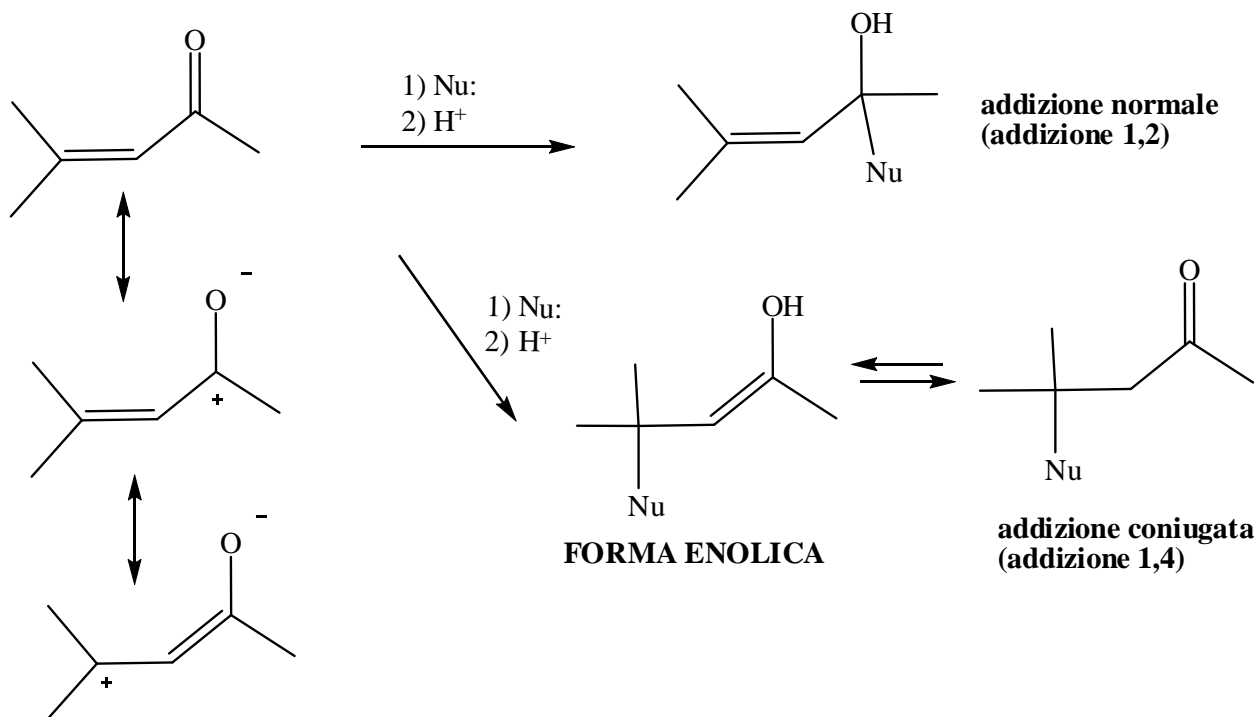


Racemizzazione al carbonio α

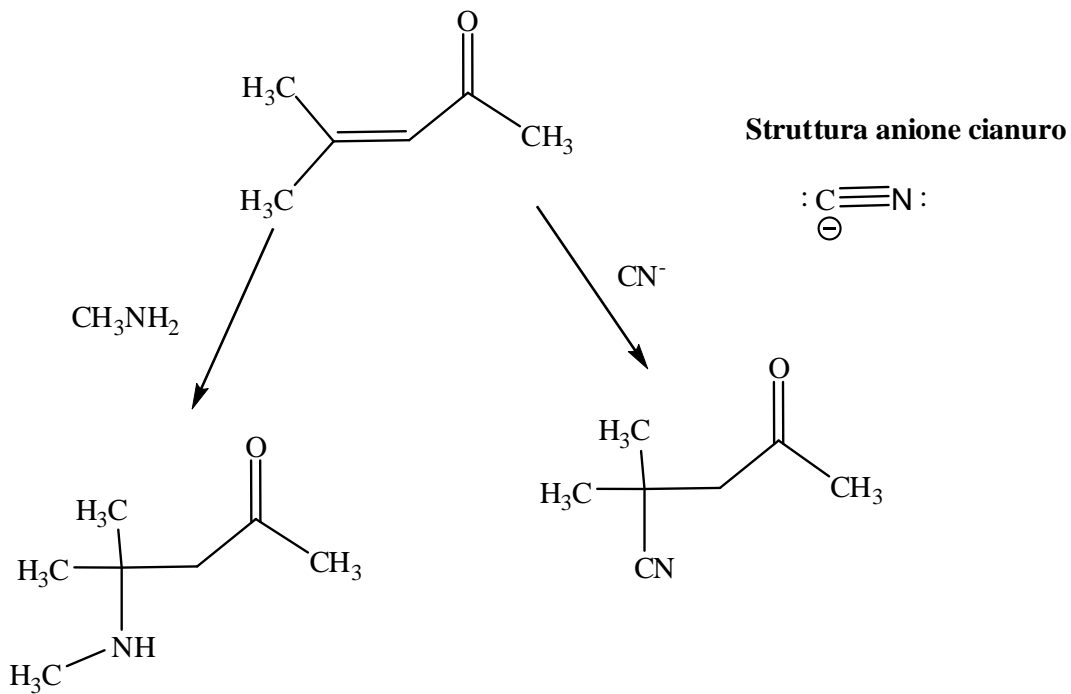
La formazione di enoli determina la racemizzazione di stereocentri in α al gruppo carbonilico



Reattività di aldeidi/chetoni α,β -insaturi

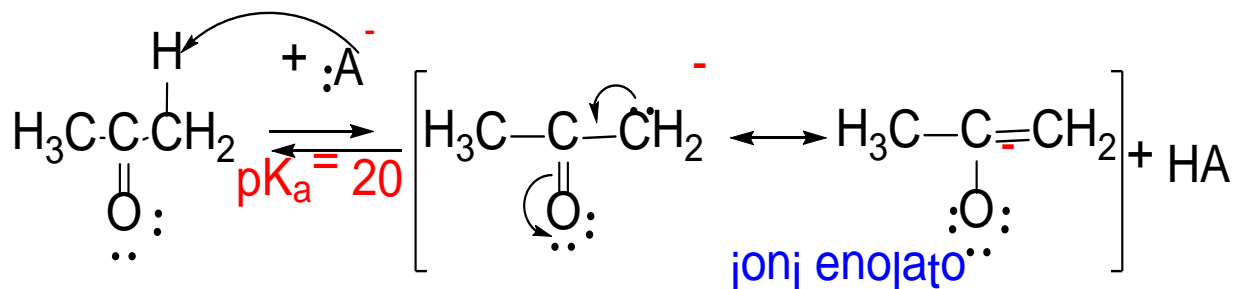
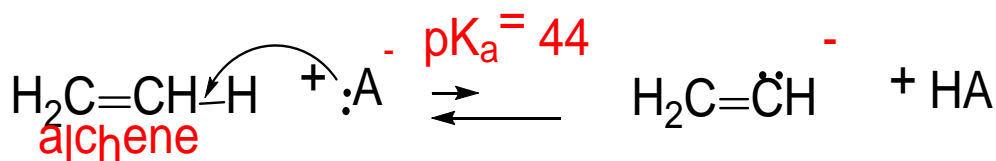
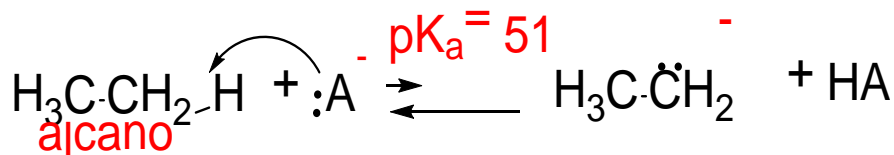


Esempi



Anioni enolato

Il gruppo carbonilico rende più acidi gli idrogeni nelle posizioni adiacenti (α)



chetone o aldeide

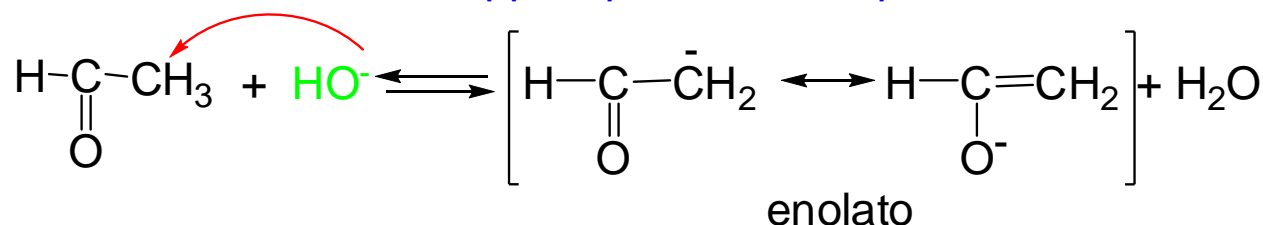
Formazione del legame C-C via ioni enolato

Il carbonio α dell'enolato è un **sito nucleofilo** che può quindi reagire con siti **elettrofili quale il carbonio carbonilico**, portando alla formazione di un legame C-C

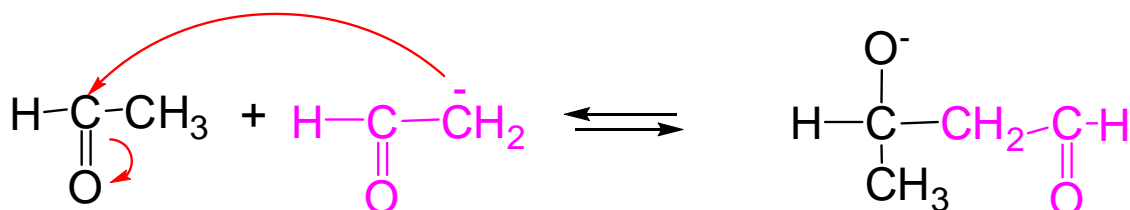
Condensazione aldolica

β -idrossialdeide = aldolo = aldeide + alcol

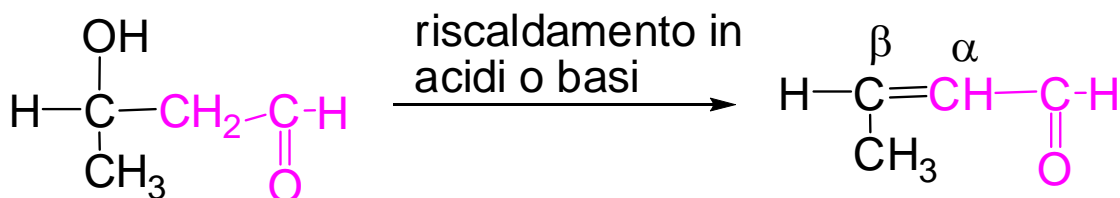
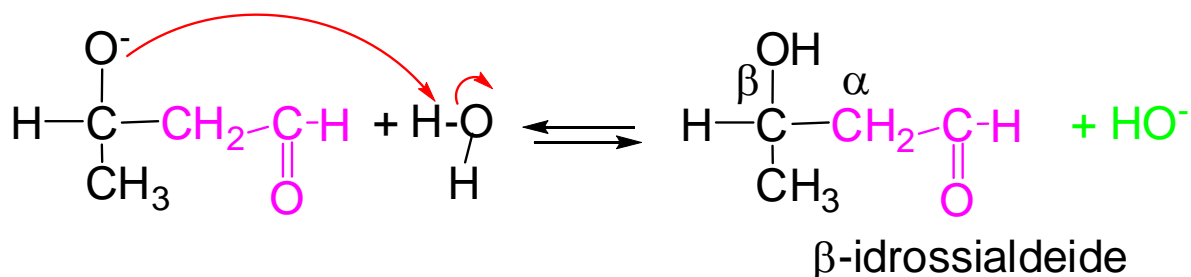
1. Lo ione ossidrilico strappa il protone dalla posizione α



2. Lo ione enolato porta l'attacco nucleofilo sul carbonile di un'altra molecola di acetaldede formando l'addotto tetraedrico



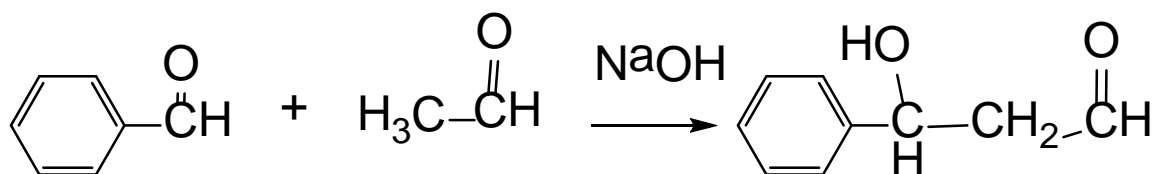
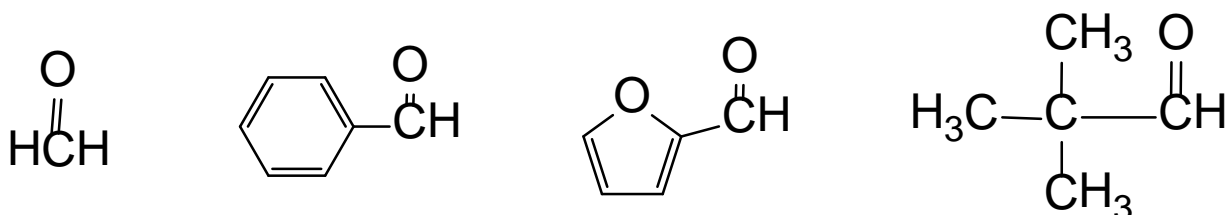
3. L'addotto tetraedrico prende un protone dall'acqua e ripristina lo ione ossidrilico



aldeide- α,β -insatura

Condensazione aldolica incrociata

Avviene tra un aldeide **con** idrogeni in α , che produce lo ione enolato, e un aldeide **che non ha** idrogeni in α



I chetoni sono meno reattivi delle aldeidi nel subire l'attacco nucleofilo

