# Composti della chimica organica

Riassunto del volume "Chimica organica Biochimica Biotecnologie"

Federico Cesari Liceo Scientifico Carlo Cattaneo, Torino ottobre 2022

# Indice

1	Elementi fondamentali								
	1.1	Isome	rie	3					
		1.1.1	Isomeria di struttura						
		1.1.2	Stereoisomeria	3					
2	Idra	ocarbı	ıri	3					
_			u. i						
	2.1		Reazioni di sostituzione: alogenazione radicalica						
			Reazioni di sostituzione: nucleofila e eliminazione						
	2.2		ni						
	2.2		Addizione di $\operatorname{Cl}_2$						
			Addizione di HCl						
			Idratazione in ambiente acido						
			Addizione di idrogeno (idrogenazione catalitica)						
		2.2.4 $2.2.5$	Ossidazione degli alcheni						
	2.3		ii						
	۵.5	2.3.1	Dialogenazione (con $Cl_2$ o $Br_2$ )						
		2.3.1 $2.3.2$	Monoalogenazione (con HCl o HBr)						
		2.3.2	Idratazione e tautomeria cheto-enolica						
		2.3.3	Idrogenazione						
	2.4		urburi aliciclici						
	$\frac{2.4}{2.5}$		urburi aromatici						
	۵.5	2.5.1		7					
		2.9.1	Sostituzione elettroma aromatica	•					
3	Alcoli, Fenoli ed Eteri								
J		·, - ·	ion ou built						
J			e fenoli	8					
J			e fenoli	8					
J		Alcoli	e fenoli	8					
J		Alcoli 3.1.1	e fenoli	8 8 9					
J		Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3	e fenoli	8 8 9					
J		Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4	e fenoli	8 9 9					
J	3.1	Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5	e fenoli Reazioni degli alcoli: Alogenazione Disidratazione ad alcheni Sintesi di eteri Ossidazione	8 9 9 9					
	3.1	Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 Eteri	e fenoli Reazioni degli alcoli: Alogenazione Disidratazione ad alcheni Sintesi di eteri Ossidazione Esterificazione	8 8 9 9 9 9					
	3.1 3.2 <b>Ald</b>	Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 Eteri eidi e	e fenoli Reazioni degli alcoli: Alogenazione Disidratazione ad alcheni Sintesi di eteri Ossidazione Esterificazione Chetoni, Acidi Carbossilici, Esteri	8 8 9 9 9 10 10					
	3.1 3.2 <b>Ald</b>	Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 Eteri eidi e Aldeid	e fenoli Reazioni degli alcoli: Alogenazione Disidratazione ad alcheni Sintesi di eteri Ossidazione Esterificazione  Chetoni, Acidi Carbossilici, Esteri	8 8 9 9 9 10 10					
	3.1 3.2 <b>Ald</b>	Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 Eteri eidi e Aldeid	e fenoli Reazioni degli alcoli: Alogenazione Disidratazione ad alcheni Sintesi di eteri Ossidazione Esterificazione  Chetoni, Acidi Carbossilici, Esteri di e Chetoni Reazioni di Aldeidi e Chetoni: Formazioni di acetali e chetali	88 88 99 99 100 100 100					
	3.1 3.2 <b>Ald</b>	Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 Eteri eidi e Aldeid 4.1.1 4.1.2	e fenoli Reazioni degli alcoli: Alogenazione Disidratazione ad alcheni Sintesi di eteri Ossidazione Esterificazione  Chetoni, Acidi Carbossilici, Esteri di e Chetoni Reazioni di Aldeidi e Chetoni: Formazioni di acetali e chetali Tautomeria cheto-enolica	88 99 99 100 100 110 111					
	3.1 3.2 <b>Ald</b>	Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 Eteri eidi e 4.1.1 4.1.2 4.1.3	e fenoli Reazioni degli alcoli: Alogenazione Disidratazione ad alcheni Sintesi di eteri Ossidazione Esterificazione  Chetoni, Acidi Carbossilici, Esteri di e Chetoni Reazioni di Aldeidi e Chetoni: Formazioni di acetali e chetali Tautomeria cheto-enolica Ossidazione	88 99 99 100 100 110 111					
	3.1 3.2 <b>Ald</b> 6 4.1	Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 Eteri eidi e Aldeid 4.1.1 4.1.2 4.1.3 4.1.4	e fenoli Reazioni degli alcoli: Alogenazione Disidratazione ad alcheni Sintesi di eteri Ossidazione Esterificazione  Chetoni, Acidi Carbossilici, Esteri di e Chetoni Reazioni di Aldeidi e Chetoni: Formazioni di acetali e chetali Tautomeria cheto-enolica Ossidazione Idrogenazione	88 99 99 100 100 111 111 112					
	3.1 3.2 <b>Ald</b>	Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 Eteri eidi e Aldeid 4.1.1 4.1.2 4.1.3 4.1.4 Acidi	e fenoli Reazioni degli alcoli: Alogenazione Disidratazione ad alcheni Sintesi di eteri Ossidazione Esterificazione  Chetoni, Acidi Carbossilici, Esteri di e Chetoni Reazioni di Aldeidi e Chetoni: Formazioni di acetali e chetali Tautomeria cheto-enolica Ossidazione Idrogenazione Carbossilici	8 8 9 9 9 10 10 10 11 11 12 12					
	3.1 3.2 <b>Ald</b> 6 4.1	Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 Eteri eidi e Aldeid 4.1.1 4.1.2 4.1.3 4.1.4 Acidi 4.2.1	e fenoli Reazioni degli alcoli: Alogenazione Disidratazione ad alcheni Sintesi di eteri Ossidazione Esterificazione  Chetoni, Acidi Carbossilici, Esteri di e Chetoni Reazioni di Aldeidi e Chetoni: Formazioni di acetali e chetali Tautomeria cheto-enolica Ossidazione Idrogenazione Carbossilici Idrossiacidi e chetoacidi	8 9 9 9 10 10 10 11 11 12 12					
	3.1 3.2 <b>Ald</b> 6 4.1	Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 Eteri eidi e Aldeid 4.1.1 4.1.2 4.1.3 4.1.4 Acidi 4.2.1 4.2.2	e fenoli Reazioni degli alcoli: Alogenazione Disidratazione ad alcheni Sintesi di eteri Ossidazione Esterificazione  Chetoni, Acidi Carbossilici, Esteri li e Chetoni Reazioni di Aldeidi e Chetoni: Formazioni di acetali e chetali Tautomeria cheto-enolica Ossidazione Idrogenazione Carbossilici Idrossiacidi e chetoacidi Acidità degli acidi carbossilici	8 9 9 9 10 10 10 11 11 12 12 13					
	3.1 3.2 <b>Ald</b> 6 4.1	Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 Eteri eidi e Aldeid 4.1.1 4.1.2 4.1.3 4.1.4 Acidi 4.2.1 4.2.2 4.2.3	e fenoli Reazioni degli alcoli: Alogenazione Disidratazione ad alcheni Sintesi di eteri Ossidazione Esterificazione  Chetoni, Acidi Carbossilici, Esteri li e Chetoni Reazioni di Aldeidi e Chetoni: Formazioni di acetali e chetali Tautomeria cheto-enolica Ossidazione Idrogenazione Carbossilici Idrossiacidi e chetoacidi Acidità degli acidi carbossilici: Esterificazione	8 9 9 9 10 10 10 11 11 12 12 13 13					
	3.1 3.2 <b>Ald</b> 6 4.1	Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 Eteri eidi e Aldeid 4.1.1 4.1.2 4.1.3 4.1.4 Acidi 4.2.1 4.2.2 4.2.3 4.2.4	e fenoli Reazioni degli alcoli: Alogenazione Disidratazione ad alcheni Sintesi di eteri Ossidazione Esterificazione  Chetoni, Acidi Carbossilici, Esteri li e Chetoni Reazioni di Aldeidi e Chetoni: Formazioni di acetali e chetali Tautomeria cheto-enolica Ossidazione Idrogenazione Carbossilici Idrossiacidi e chetoacidi Acidità degli acidi carbossilici Reattività degli acidi carbossilici: Esterificazione Formazione di sali	8 9 9 9 10 10 11 11 12 12 13 13 13					
	3.1 3.2 Ald 4.1	Alcoli 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 Eteri eidi e Aldeid 4.1.1 4.1.2 4.1.3 4.1.4 Acidi 4.2.1 4.2.2 4.2.3 4.2.4 4.2.5	e fenoli Reazioni degli alcoli: Alogenazione Disidratazione ad alcheni Sintesi di eteri Ossidazione Esterificazione  Chetoni, Acidi Carbossilici, Esteri li e Chetoni Reazioni di Aldeidi e Chetoni: Formazioni di acetali e chetali Tautomeria cheto-enolica Ossidazione Idrogenazione Carbossilici Idrossiacidi e chetoacidi Acidità degli acidi carbossilici: Esterificazione	88 99 99 100 110 111 112 121 131 131 131					

		4.3.2	Reazioni degli Esteri: Saponificazione	14
		4.3.3	Ammonolisi	14
5				15
	5.1	Ammi	ine	15
		5.1.1	Ammine di interesse biologico	15
		5.1.2	Alcaloidi	15
	5.2	Ammi	idi	15
		5.2.1	Reattività delle ammidi: Riduzione ad ammine	16
	5.3	Ammi	inoacidi (proteine)	16
		5.3.1	Convenzione di Fischer	16

## 1 Elementi fondamentali

L'elemento fondamentale in chimica organica è il carbonio. Questo ha la capacità di legarsi in lunghe catene con altri atomi di carbonio più altri elementi: i più diffusi sono H, O, N, S, F. Come si può vedere gli elementi più importanti in chimica organica sono tutti non metalli e quindi tendono a formare legami covalenti tra di loro (i legami covalenti tendono a condividere elettroni). Inoltre le catene sono generalmente non polari quindi poco idrosolubili ma facili da separare; sono polari sono nel caso ci siano atomi di ossigeno o azoto.

Le catene carboniose possono differire tra di loro in diversi aspetti. Oltre a esserci una grande varietà di atomi che possono legarsi tra di loro nelle più svariate combinazioni, due catene con gli stessi legami e stessi atomi possono avere caratteristiche fisiche e chimiche differenti se gli atomi o i legami sono posti in ordine diverso. In questo caso parliamo di **isomerie**.

#### 1.1 Isomerie

Gli isomeri sono composti con la stessa formula molecolare ma con struttura diversa. Gli atomi in un composto possono essere ordinati in modi diversi, più sono gli atomi di carbonio più isomeri si possono formare.

#### 1.1.1 Isomeria di struttura

- Isomeria di catena: Riguarda lo scheletro della catena carboniosa che può essere lineare, ramificata o ciclica.
- Isomeria di Gruppo Funzionale: Riguarda la disposizione degli atomi nei Gruppi Funzionali.
- Isomeria di posizione: Riguarda la disposizione dei Gruppi Funzionali e dei doppi e tripli legami lungo la catena.

## 1.1.2 Stereoisomeria

- Isomeria conformazionale: Legata alla possibilità di ruotare attorno a un legame semplice.
- Enantiomeria: Si riscontra quando due molecole sono speculari e non sovrapponibili, queste molecole sono dette *enantiomeri* e sono molecole otticamente attive con medesime proprietà fisiche e chimiche.
- Isomeria CIS-TRANS: Legata a diverse possibilità di legami nei composti con doppi legami.

## 2 Idrocarburi

Gli idrocarburi sono composti organici costituiti da idrogeno e carbonio. Sono classificati in base alle loro proprietà chimiche e alla loro struttura molecolare. Sono distinti in due grandi categorie: **Alifatici**: alcani, alcheni, alchini; e **Aromatici**: benzene + derivati. Gli idrocarburi, in particolare alcani, alcheni, alchini, sono distinti in saturi e insaturi: saturi sono gli alcani perché hanno ibridazione del carbonio  $sp^3$ , sono insaturi gli alcheni e gli alchini che hanno rispettivamente ibridaizone  $sp^2$  e sp. Gli atomi di carbonio vengono poi classificati in base al numero di altri atomi di carbonio a cui sono legati. Si distinguono in primari, secondari, terziari e quaternari.

## 2.1 Alcani

Sono idrocarburi saturi, ovvero hanno ibridazione  $sp^3$ . Presentano solo legami semplici  $\sigma$ . Formula generale:

$$C_nH_{2n+2}$$

#### 2.1.1 Reazioni di sostituzione: alogenazione radicalica

Una reazione di sostituzione consiste nella sostituzione di atomi di idrogeno con altri atomi, in questo caso **alogeni**. Alla reazione partecipa un alogeno sotto forma di *radicale libero*; la reattività degli alogeni diminuisce man mano che si scende nella tavola periodica.

- 1. Una molecola di alogeno viene scissa in due atomi (con un elettrone spaiato) che vengono chiamati *radicali liberi*
- 2. I radicali liberi reagiscono con un alcano spezzando il legame con un atomo di idrogeno formando un *acido alogenidrico* (HX) e un radicale alchilico (un alcano con un elettrone spaiato).
- 3. Il radicale alchilico allora reagisce a sua volta con una molecola di alogeno spezzandola creando un altro *radicale di alogeno* e un *alogenuro alchilico* (RX).

Così la reazione si propaga finché non si legano due radicali dello stesso tipo (XX) o (RR).

## 2.1.2 Reazioni di sostituzione: nucleofila e eliminazione

Questo tipo di reazione è successivo alla formazione di un *alogenuro alchilico*; la composizione RX alcano-alogeno comporta una polarizzazione del legame, in quanto l'alogeno è più elettronegativo del carbonio. Questo legame quindi diventa più vulnerabile ad attacchi esterni da *doppietti elettronici liberi* e cariche negative.

- 1. Se il reagente nucleofilo *sostituisce* nella catena un altro gruppo nucleofilo nella catena allora si ha una **sostituzione nucleofila**.
- 2. Se il reagente nucleofilo strappa il gruppo nucleofilo nella catena e in più anche un idrogeno, allora si ha un'**eliminazione nucleofila** e si forma un *alchene*.

#### 2.2 Alcheni

Sono idrocarburi *insaturi*, hanno ibridazione  $sp^2$ . Gli alcheni sono caratterizzati dalla presenza di un doppio legame. Quando un composto è rappresentato da una catena carboniosa con più di un doppio legame viene chiamato **poliene**. Formula generale:

$$C_nH_{2n}$$

Il doppio legame è composta da un legame  $\sigma$  e uno  $\pi$  più debole.Il legame  $\pi$  allora diventa una fonte di elettroni per i reagenti elettrofili. In generale le reazioni di addizione seguono questo schema:

## 2.2.1 Addizione di Cl<sub>2</sub>

Quando una molecola di cloro si avvicina agli elettroni  $\pi$  i due atomi diventano uno *elettrofilo* e l'altro *nucleofilo* (per dipolo indotto: le cariche negative del legame  $\pi$  allontanano le cariche negative della molecola di cloro facendole assumere le sembianze di un dipolo, da una parte le cariche positive e dall'altra quelle negative).

- 1. L'atomo di cloro positivo si lega a uno dei due carboni.
- 2. L'altro carbonio assume carica positiva (diventando carbocatione) e si lega con il cloro negativo.

Questa reazione viene usata anche per *identificare gli alcheni*. Se si versa dell'*acqua di bromo* in una soluzione e avviene una decolorazione di quest'ultima è indice della presenza di un alchene.

#### 2.2.2 Addizione di HCl

Invece dell'addizione con due atomi di Cloro, in questo caso l'addizione è asimmetrica. H<sup>+</sup> elettrofilo rompe il legame  $\pi$  e forma il *carbocatione* formando:

$$\begin{array}{c|c} H & H \\ | & | \\ H-C-C-C-H \\ | & | \\ H & Cl \\ cloroetano \end{array}$$

Nel caso in cui l'alchene sia asimmetrico si segue la **regola di Markovnikov**: l'atomo di idrogeno tende a legarsi al carbonio già più idrogenato.

## 2.2.3 Idratazione in ambiente acido

Essendo un'idratazione viene aggiunta dell'acqua, anch'essa asimmetrica. Dunque anche in questo caso si segue la regola di Markovnikov. La reazione può avvenire solamente in presenza di un catalizzatore acido (come l'acido solforico). Come negli altri casi lo ione  $H^+$  spezza il legame  $\pi$  e lo ione  $OH^-$  si lega al carbocatione.

## 2.2.4 Addizione di idrogeno (idrogenazione catalitica)

Supponendo di avere una molecola di idrogeno  $H_2$  allora questa si può scindere e unire a un alchene. Può avvenire solo sulla superficie di un catalizzatore che può essere nichel, platino o palladio. Questi facilitano la rottura dei due atomi di idrogeno che si uniscono all'alchene formando un alcano.

#### 2.2.5 Ossidazione degli alcheni

Il doppio legame viene spezzato da ossidanti forti come il permanganato di potassio. L'ossidazione produce *glicoli* e a ogni carbonio del doppio legame si lega un gruppo OH.

#### 2.3 Alchini

Sono idrocarburi insaturi, hanno ibridazione sp. Gli alchini presentano un triplo legame composto da un legame  $\sigma$  e due  $\pi$ . Formula generale:

$$C_nH_{2n-2}$$

#### 2.3.1 Dialogenazione (con Cl<sub>2</sub> o Br<sub>2</sub>)

Quando viene aggiunto un alogeno l'alchino diventa un *alchene disostituito*. La trasformazione può essere portata fino alla formazione di un *alcano tetraalogenato*.

## 2.3.2 Monoalogenazione (con HCl o HBr)

L'alchino può addizionare un *acido alogenidrico* al triplo legame. Anche in questo caso la reazione può continuare fino a formare un alcano.

## 2.3.3 Idratazione e tautomeria cheto-enolica

L'idratazione di un alchino produce un *chetone* e un *enolo*. Nel caso dell'etino  $(C_2H_2)$  non si ottiene un chetone ma un'aldeide.

#### 2.3.4 Idrogenazione

Aggiungendo idrogeno  $H_2$  l'alchino diventa un alchene (si ottiene un isomero cis o tras). Poi la reazione può continuare fino alla formazion di un alcano.

$$CH_3CH_2CH_2C \Longrightarrow CCH_3CH_2CH_3 + \longrightarrow C=C$$

$$4\text{-ottino} \qquad CH_3CH_2CH_2 \qquad CH_3CH_2CH_2$$

$$\text{cis-4-ottene}$$

$$\longrightarrow C_3(CH_2)_6CH_3$$

$$\text{ottano}$$

#### 2.4 Idrocarburi aliciclici

Gli idrocarburi aliciclici sono una particolare parte degli idrocarburi con struttura della catena carboniosa ad anello. I più diffusi sono i *cicloalcani* ma esistono anche cicloalcheni e cicloalchini. La nomenclatura va effettuata facendo in modo che i *sostituenti abbiano il numero più basso possibile*.

In generale le strutture cicliche tendono ad avere angoli di legame piuttosto stretti: il ciclopropano  $60^{\circ}$ , il cicloesano  $120^{\circ}$ . Per questo tendono a piegarsi per minimizzare le tensioni. Il cicloesano per esempio assume una conformazione a sedia così da avere angoli di legame da  $109.5^{\circ}$ , tipici delle ibridazioni  $sp_3$ .

#### 2.5 Idrocarburi aromatici

Gli idrocarburi aromatici sono un gruppo di idrocarburi il cui nome deriva da odori caratteristici posseduti dai primi composti isolati. Il capostipite del gruppo è il **benzene**. Il benzene ( $C_6H_6$ ) ha una struttura ad anello con legami singoli e doppi alternati (tre e tre). La lunghezza di ogni legame è uguale (normalmente i legami doppi sono più corti) ed esistono due strutture limite di questa molecola. Si dice che il benzene è un *ibrido di risonanza*, ovvero ha caratteristiche di entrambe le sue forme limite ed è più stabile di entrambe.

La forma tridimensionale del benzene è *planare*, lega con gli atomi di idrogeno tramite legami  $\sigma$ . Ogni atomo di carbonio ha anche un orbitale p non ibridato che *potrebbe formare un legame*  $\pi$ , questo non accade e i 6 orbitali si combinano formando 3 orbitali di legame e 3 di antilegame dando vita ad una nube elettronica dove *elettroni delocalizzati* sono liberi di muoversi.

## 2.5.1 Sostituzione elettrofila aromatica

Vengono sostituiti gli atomi di idrogeno esterni senza toccare l'anello benzenico. In questo caso faremo un esempio con un atomo di cloro.

1. Viene *creato l'elettrofilo*: una molecola di cloro è immersa in un acido di Lewis che la divide in atomi, uno con carica negativa e l'altro con carica positiva.

 $2. \ \ Il \ cloro \ positivo \ si \ attacca \ all'anello \ benzenico, invece \ quello \ negativo \ entra \ nel \ complesso \ Fe \ Cl_4^-$ 

In questo caso la carica positiva è delocalizzata in tutto l'anello.

3. La reazione si completa con la perdita di un protone del benzene. Lo ione H<sup>+</sup> si stacca dal benzene e si unisce al complesso precedente. Viene ripristinato il catalizzatore.

# 3 Alcoli, Fenoli ed Eteri

## 3.1 Alcoli e fenoli

Gli alcoli sono composti chimici caratterizzati dalla presenza del gruppo funzionale –OH legato ad un atomo di carbonio C che possiede solo legami semplici con altri atomi di carbonio o con atomi di idrogeno. Quando in una molecola sono presenti due o più gruppi –OH si formano i *polioli*.

I fenoli sono caratterizzati sempre da un gruppo funzionale –OH che si lega però ad un anello benzenico.

**Proprietà fisiche** A causa della presenza dell'ossigeno (molto elettronegativo) l'idrogeno forma con esso legami covalenti polari permettendo alla molecola di formare *legami idrogeno*. La presenza di più legami idrogeno fa si che la temperatura di ebollizione si alzi.

La solubilità invece è anche influenzata dalla lunghezza della catena (la riduce) e dalla presenza di gruppi  $-\mathrm{OH}$  (la aumenta).

**Proprietà chimiche** Gli alcoli sono acidi molto deboli e in acqua danno origine a *ioni alcossido* RO<sup>-</sup>. Lo stesso vale per i fenoli che in acqua formano *ioni fenossido* ArO<sup>-</sup> dove Ar è l'anello benzenico. In generale i fenoli sono più acidi degli alcoli.

$$ROH + H_2O \longleftrightarrow RO^- + H_3O^+ \qquad \qquad ArOH + H_2O \longleftrightarrow ArO^- + H_3O^+$$
 ione alcossido 
$$ione \ fenossido$$

# 3.1.1 Reazioni degli alcoli: Alogenazione

La reazione di alogenazione consiste nella perdita del gruppo funzionale –OH e nella sostituzione del gruppo caduto da parte di un nucleofilo portando alla formazione di un *alogenuro alchilico* 

$$CH_3CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br + H_2O$$
  
formazione di bromoetano

#### 3.1.2 Disidratazione ad alcheni

La reazione avviene tra un alcol e dell'acido solforico che funge da catalizzatore per portare alla formazione di un alchene. Tutto deve avvenire ad una temperatura di 180°.

- 1. L'acido dona uno ione  $H^+$  all'alcol, lo ione si lega all'atomo di ossigeno che ha una lieve carica  $\sigma^-$ . Al posto di -OH ora troviamo una molecola d'acqua  $H_2O$ . L'acido solfori.
- 2. La molecola d'acqua si stacca dalla catena formando un carbocatione.
- 3. Lo ione  $SO_4^-$  privo dell'atomo di idrogeno e carico negativamente strappa un atomo di idrogeno all'alcol.
- 4. I due carboni a cui sono stati strappati un idrogeno e una molecola d'acqua si legano formando un alchene.

#### 3.1.3 Sintesi di eteri

Quando due molecole di alcol reagiscono tra di loro formano composti detti eteri eliminando acqua.

 $CH_3CH_2OH + HOCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$ formazione di un etere simmetrico R-O-R (dietil etere)

#### 3.1.4 Ossidazione

L'ossidazione di un alcol porta alla formazione di prodotti differenti a seconda se a reagire è un alcol primario secondario o terziario. Come ossidanti vengono moggiormente usati il *permanganato di potassio* e il *bicromato di sodio*, questi possono solo diminuire il loro numero di ossidazione.

- 1. Gli alcol primari portano alla formazione di **aldeidi**: R  $\overset{O}{\overset{//}{\!\!\!/}}$  . H
- 2. Gli alcol secondari portano alla formazione di **chetoni**: C = O
- 3. Gli alcol terziari non si ossidano.

#### 3.1.5 Esterificazione

Quando una molecola di alcol reagisce con un acido carbossilico forma un **estere**. La reazione consiste nel rilascio di una molecola d'acqua prodotta dai due reagenti che poi si legano.

$$\begin{array}{ccc} O & O \\ R-C & R-C \\ \hline OH & O-R^I \\ \end{array}$$
 Acido carbossilico 
$$\begin{array}{ccc} Estere \\ \end{array}$$

## 3.2 Eteri

Gli eteri sono il frutto della reazione di disidratazione tra due molecole di alcol. La loro formula generale è  $R-O-R^I$  dove i due radicali vengono citati in ordine alfabetico. Esistono anche eteri con struttura ciclica che ammettono anche isomerie cis-trans e vengono chiamati *epossidi*.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \\ \text{2 molec. di metanolo} & \xrightarrow{\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3} + \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{dimetil etere} & \\ \\ \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{metanolo} + \text{etanolo} & \xrightarrow{\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3} + \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{etil metil etere} & \\ \end{array}$$

**Proprietà fisiche e chimiche** Gli eteri grazie all'atomo di ossigeno con due doppietti elettronici liberi riescono a stabilire legami a idrogeno riuscendo così a risultare solubili in acqua. Grazie ai due radicali invece gli eteri riescono a stringere legami apolari diventando così buoni solventi per altre sostanze.

# 4 Aldeidi e Chetoni, Acidi Carbossilici, Esteri

## 4.1 Aldeidi e Chetoni

Aldeidi e chetoni sono composti chimici caratterizzati dalla presenza del gruppo carbonilico – C=OH. Nelle aldeidi il gruppo funzionale si trova a un'estremità della catena, nei chetoni invece all'interno. Aldeidi e chetoni sono moderatamente polari grazie alla carica lievemente positiva del carbonio e lievemente negativa dell'ossigeno; aumentando la lunghezza della catena carboniosa diminuisce la sensibilità.

Aldeidi e chetoni pur possedendo lo stesso gruppo carbonile hanno differenze sostanziali: il gruppo aldeidico si ossida facilmente dando origine al *gruppo carbossilico*, il gruppo chetonico no.

$$R-C$$
 $R$ 
 $C=O$ 
 $R$ 
 $R$ 
 $C$ 

## 4.1.1 Reazioni di Aldeidi e Chetoni: Formazioni di acetali e chetali

Acetali e chetali sono composti ottenuti dalla reazione tra Aldeidi/Chetoni e alcoli. Inizialmente avviene la formazione di un semiacetale o di un semichetale, questo viene fatto reagire nuovamente con un alcol per formare un acetale. Un *semiacetale* è un composto il cui atomo di carbonio lega con un -OH e un -OR.

$$\begin{array}{cccc} O & & OH \\ CH_3-C & H-O-CH_3 & & CH_3-C-H \\ & H & OCH_3 \\ & Aldeide & Alcol & Semiacetale \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ - \\ CH_3 - C - H \\ - \\ OCH_3 \end{array} \begin{array}{c} OCH_3 \\ - \\ OCH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_3 - C - H \\ - \\ OCH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_3 - C - H \\ - \\ OCH_3 \end{array}$$

Nel caso in cui reagisca un chetone con un alcol si formerà un semichetale.

#### 4.1.2 Tautomeria cheto-enolica

L'atomo di carbonio adiacente al gruppo carbonile (non il carbonio nel gruppo ma quello a cui si lega) è chiamato  $carbonio \ \alpha$ . Quando aldeidi o chetoni possiedono un atomo di idrogeno legato al carbonio  $\alpha$  possono assumere due forme:

$$\begin{array}{c|c}
H & O \\
\hline
C - C & \longrightarrow C = C
\end{array}$$
forma chetonica forma enolica

L'idrogeno in  $\alpha$  è leggermente acido quindi in presenza di una base si dissocia generando uno *ione enloato*.

## 4.1.3 Ossidazione

Ossidando un aldeide si forma l'*acido carbossilico* corrispondente. I chetoni invece resistono all'ossidazione (solo in presenza di un acido nitrico); questa differenza di ossidabilità è la caratteristica sfruttata per distinguere aldeidi e chetoni.

$$\begin{array}{cccc}
 & & & & O \\
R - C & & & O \\
 & & & & R - C \\
 & & & & OH
\end{array}$$
Aldeide acido carbossilico

## 4.1.4 Idrogenazione

Queste reazioni in cui si scambiano atomi di idrogeno sono fondamentali nei metabolismi energetici, nel quale avvengono scambi di idrogeno continui.

In generale avviene una riduzione utilizzando il *nichel* come catalizzatore il cui prodotto finale è *sempre un alcol*.

$$\begin{array}{cccc} \text{CH}_3\text{CHO} & + & \text{H}_2 & & Ni \\ \text{Aldeide} & & & & & \text{Etanolo} \end{array}$$

## 4.2 Acidi Carbossilici

Gli acidi carbossilici sono composti caratterizzati dal gruppo funzionale *carbossile* – COOH: un gruppo carbonile unito a un ossidrile. Oltre alle molecole con struttura lineare esistono anche acidi carbossilici aromatici come l'*acido benzoico*.

**Proprietà fisiche e chimiche** La presenza del carbonile con un doppio legame polarizzato fa sì che le molecole degli acidi carbossilici si possano legare a due a due tramite legami a idrogeno formando dei *dimeri*.

La possibilità di stringere legami a idrogeno inoltre rende le molecole solubili in acqua a patto che la catena carboniosa sia corta (di solito con meno di 4 atomi di carbonio). La coda degli acidi carbossilici è apolare e quinid *lipofila* quindi aumentando la lunghezza della catena si aumentano le sue caratteristiche idrofobiche.

Inoltre gli acidi hanno odori caratteristici e sono quelli che determinano l'odore corporeo.

## 4.2.1 Idrossiacidi e chetoacidi

Quando oltre al gruppo carbossile troviamo altri gruppi legati alla catena si ottengono gli *idorssiacidi*. Data la presenza di più gruppi –OH la molecola di presta maggiormente a formare legami a idrogeno portando il punto di fusione della molecola a crescera.

Nei *chetoacidi* invece troviamo il gruppo -C=O

$$\operatorname*{CH_{3}-C}_{\square}-\operatorname*{COOH}_{\square}$$

acido 2-chetopropanoico

#### 4.2.2 Acidità degli acidi carbossilici

Gli acidi carbossilici sono acidi organici e hanno la capacità di perdere ioni H<sup>+</sup> tramite la rottura del gruppo –OH nel gruppo carbossile dando origine allo *ione carbossilato* RCOO<sup>-</sup>.

## 4.2.3 Reattività degli acidi carbossilici: Esterificazione

Si tratta di una reazione di condensazione ottenuta dall'unione di un acido carbossilico e un alcol.

#### 4.2.4 Formazione di sali

Essendo donatori di protoni gli acidi carbossilici si prestano alla formazione di sali, come gli acidi inorganici. Se la molecola reagisce con un metallo si forma un sale e idrogeno gassoso, se invece reagisce con un sale produce il sale e un acido che però si decompone in acqua e anidride carbonica.

#### 4.2.5 Riduzione ad alcoli

Ricordiamo che gli acidi carbossilici sono derivati dall'ossidazione di un'aldeide che a sua volta deriva da un alcol; allora da un acido carbossilico possiamo ricavare un alcol. Per fare ciò si impiegano degli idruri come riducenti.

$$\begin{array}{c} CH_3COOH \\ acido \ etanoico \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3CH_2OH \\ etanolo \end{array}$$

Acidi carbossilici più comuni					
Formula	nome IUPAC	nome corrente			
нсоон	acido metanoico	acido formico			
CH <sub>2</sub> COOH	acido etanoico	acido <i>acetico</i>			
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	acido propanoico	acido <i>propiionico</i>			
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	acido butanoico	acido <i>butirrico</i>			

## 4.3 Esteri

Gli esteri derivano dalla reazione tra un acido carbossilico e un alcol (un'esterificazione). La reazione sostituisce il gruppo idrossido –OH dell'acido con un gruppo –OR<sup>I</sup> liberando una molecola d'acqua. La reazione può anche avvenire in senso opposto (*idrolisi dell'estere*): si formano un acido e un alcol a partire da un estere e dell'acqua in presenza di un catalizzatore acido.

$$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C-OH + HO-R^I \end{array} \xrightarrow{H^+} \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ R-C-OR^I + H_2O \end{array}$$
 Ac. carbossilico Alcol estere

#### 4.3.1 Esteri fosforici

Derivano dall'acido fosforico, difosforico o trifosforico (ricavato dall'aggiunta di più molecole di  $H_2O$  all'anidride fosforica) e sono tipi di esteri molto diffusi.

L'esempio più importante di esteri fosforici è rappresentato da DNA e RNA i cui componenti (nucleotidi) sono legati da un acido fosforico esterificato. Insieme a gruppi alcolici questi formano il legame fosfodiestere.

**Proprietà fisiche e chimiche** Gli esteri fosforici hanno carattere acido poiché derivanti dagli acidi fosforici. Questi sono poliprotici ovvero possono liberarsi di più atomi di protoni H<sup>+</sup>; in liquidi organici con pH leggermente basico questi si trovano sotto forma di *ioni fosfato* con carica negativa sugli atomi di ossigeno. L'estere derivante dall'acido ha atomi di idrogeno che si possono dissociare mantenendo il carattere acido della molecola.

## 4.3.2 Reazioni degli Esteri: Saponificazione

La reazione di saponificazione consiste nel far reagire un estere con una base in una soluzione acquosa e generare un sale dell'acido carbossilico più un alcol.

#### 4.3.3 Ammonolisi

Se un estere reagisce con ammoniaca produce un  $\mathit{ammide}$ : il gruppo  $-\mathrm{OR}^I$  è sostituito dal gruppo amminico  $-\mathrm{NH}_2$ 

# 5 Ammine, Ammidi, Amminoacidi

Gruppo che comprende molecole azotate. L'atomo di azoto possiede 5 elettroni di valenza che possono formare 3 legami covalenti semplici. Una molecola di ammoniaca NH<sub>3</sub> quindi si comporta come una base di Lewis accettando ioni H<sup>+</sup> tramite un legame dativo formando lo *ione ammonio* NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

#### 5.1 Ammine

Composti derivati dall'ammoniaca, sono suddivise in:

- 1. Primarie: Viene sostituito un solo atomo di idrogeno
- 2. Secondarie: Vengono sostituiti due atomi di idrogeno
- 3. Terziarie: Vengono sostituiti tre atomi di idrogeno

**Proprietà fisiche e chimiche** Grazie alla presenza dell'atomo di azoto le ammine primarie e secondarie possono formare legami a idrogeno. La temperatura quindi aumenta così come l'idrosolubilità (se la catena carboniosa ha più di 5-6 atomi di carbonio).

Le ammine presentano una leggera basicità, tendono infatti a formare legami dativi con ioni H<sup>+</sup> dell'acqua, formando *ioni alchilammonio*. Una soluzione con un'ammina e uno ione alacilammonio funge da *tampone* in grado di opporsi a grandi cambiamenti di pH dopo l'aggiunta di acidi o basi forti.

Il gruppo amminico NH<sub>2</sub> può essere utilizzato come modulatore di solubilità. Aggiungendo un acido forte protoniamo la molecola dell'ammina rendendola predisposta a formare legami a idrogeno.

## 5.1.1 Ammine di interesse biologico

Tra le ammine troviamo l'*adrenalina* e la *noradrenalina*, ormoni dello stress prodotti da ghiandole endocrine (ghiandole surrenali) che vengono riversati nel sistema circolatorio. Queste fanno aumentare il battito cardiaco, la pressione arteriosa e aiutano la produzione di glucosio nel corpo.

#### 5.1.2 Alcaloidi

Gli alcaloidi sono composti prodotti da numerosi organismi ampiamente sfruttati in ambito farmacologico. I più noti sono la *morfina* (sedativo analgesico) e la *chinina* (antimalarico). Altri come la *mescalina* sono utilizzati nella produzione di psicofarmaci.

#### 5.2 Ammidi

Le ammidi sono composti derivati dagli acidi carbossilici in cui il gruppo -OH è sostituito da gruppi  $-NH_2$ ,  $-NHR^I$ ,  $NHR^IR^{II}$ : in base al gruppo si distinguono come le ammine in primarie, secondarie e terziarie.

Le ammidi vengono prodotte facendo reagire dell'ammoniaca con un prodotto di un acido carbossilico come un *alogenuro alchilico*, un'*anidride*, o un *estere* (tramite ammonolisi).

**Proprietà fisiche e chimiche** I gruppi C=O e -NH<sub>2</sub> sono entrambi polari e permettono la formazione di legami a idrogeno tra il carbonile della molecola e l'azotato di un'altra. Grazie ai legami idrogeno le ammidi sono idrosolubili ma limitate dalla catena carboniosa.

Le ammidi hanno comunque un carattere leggermente basico ma molto minore rispetto a quello delle ammine. Il gruppo carbonile molto elettronegativo rende meno disponibile il doppietto elettronico libero dell'azoto alla p protonazione.

#### 5.2.1 Reattività delle ammidi: Riduzione ad ammine

Le ammide vengono ridotte ad ammine tramite agenti come il LiAlH<sub>3</sub>.

## 5.3 Amminoacidi (proteine)

Gli amminoacidi sono contemporaneamente acidi carbossilici e ammine, possiedono i gruppi  $-NH_2$  e -COOH.

$$\begin{array}{c} O \\ CH_3-CH-C \\ NH_2 \end{array} OH$$

acido α-amminopropionico

Il carbonio che si lega ai due gruppi funzionale viene chiamato  $\alpha$  e risulta avere quattro sostituenti diversi: è uno *stereocentro*; di conseguenza sono possibili due diverse forme speculari non sovrapponibili di un amminoacido dette *enantiomeri*.

## 5.3.1 Convenzione di Fischer

Secondo la convenzione di Fischer gli amminoacidi si disegnano con:

- 1. Atomi di carbonio C allineati verticalmente con il  $C^{\alpha}$  al centro.
- 2. Gruppo Carbossilico COOH in alto.
- 3. Gruppo R sotto il  $C^{\alpha}$ .
- 4. Gruppo amminico NH2 a destra o a sinistra.

Chiameremo L-amminoacidi quelli con il gruppo amminico a sinistra e D-amminoacidi quelli con il gruppo amminico a destra.

