



[La chimica organica](#)

[Ibridazioni](#)

[Idrocarburi](#)

[Isomeria](#)

[Gruppi funzionali](#)

[Composti eterociclici](#)

[Reattività](#)

[Esercitazioni](#)

Chimica organica

Che cos'è la CHIMICA ORGANICA ?

Inizialmente fu definita come

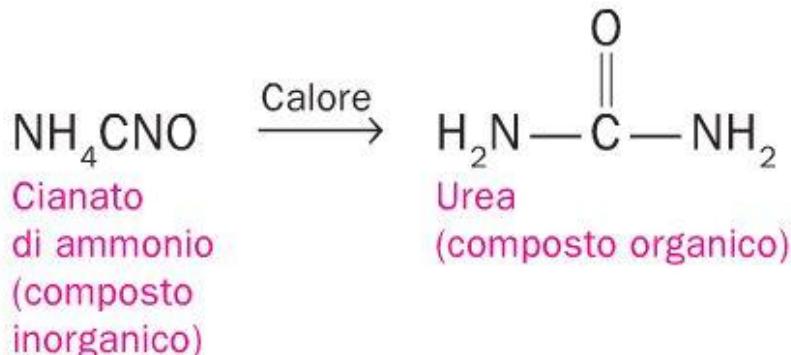
la chimica degli organismi viventi e delle sostanze che si formano direttamente a partire da essi nei processi naturali di decomposizione

Il termine fu adottato per la prima volta nel 1807 dal chimico svedese Berzelius



Friedrich Wöhler
(1800-1882).

Nel 1828 Friedrich Wöhler riscaldò del cianato di ammonio (composto inorganico), ottenendo urea (composto organico).



*Si rese necessaria
una nuova definizione:*



La chimica organica è *la chimica dei composti del carbonio*



Alcune proprietà dei composti organici e inorganici

Proprietà	Organico	Esempio, C ₃ H ₈	Inorganico	Esempio, NaCl
Legami	principalmente covalenti	covalente	molti sono ionici, alcuni covalenti	ionico
Polarità dei legami	non polari, a meno che non sia presente un atomo più elettronegativo	apolare	per la maggior parte sono ionici o covalenti polari, pochi sono covalenti puri	ionico
Punto di fusione	basso, in generale	-188 °C	alto, in generale	801 °C
Punto di ebollizione	basso, in generale	-42 °C	alto, in generale	1413 °C
Infiammabilità	alta	brucia in aria	bassa	non brucia
Solubilità nell'acqua	non solubile, a meno che non sia presente un gruppo polare	no	la maggior parte è solubile, a meno che i composti non siano apolari	sì

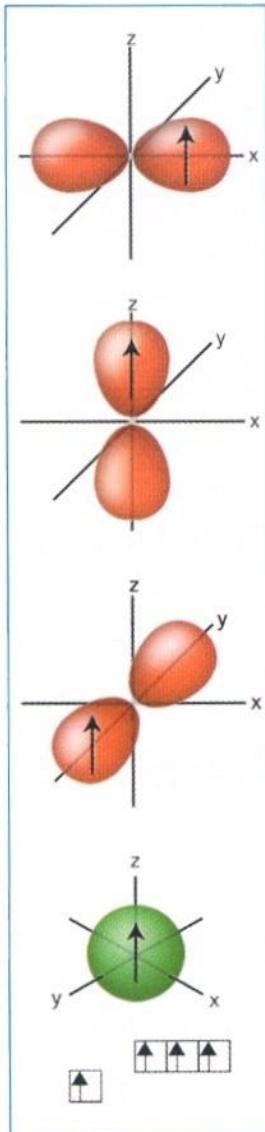
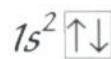
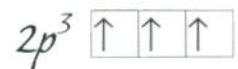


Ibridazioni del carbonio

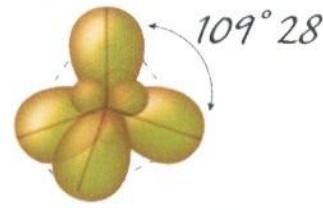
Chimica organica



Ibridazione del carbonio

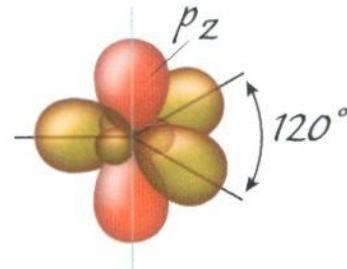


ibridazione sp^3



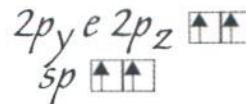
4 orbitali sp^3

ibridazione sp^2

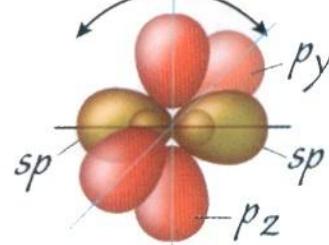


3 orbitali $sp^2 + p_z$

ibridazione sp



180°



2 orbitali $sp + 2$ orbitali p



idrocarburi

Classificazione
Alcani
Alcheni – alchini
Aliciclici
Aromatici
Raffinazione

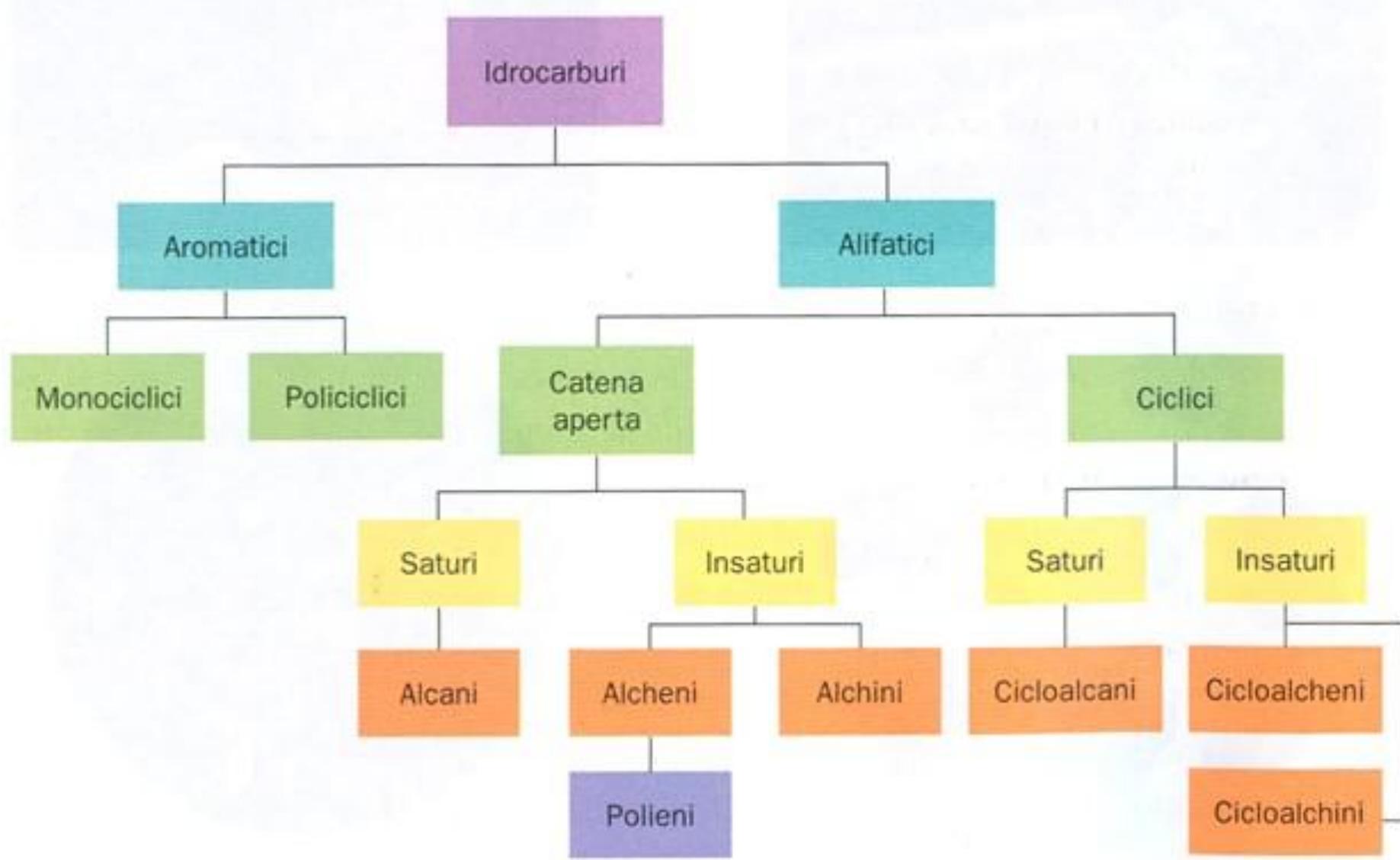
Chimica organica

Gli **idrocarburi** sono composti binari formati soltanto da atomi di carbonio e idrogeno.

Gli idrocarburi vengono classificati, secondo la nomenclatura tradizionale, in:

- **alifatici** quando sono costituiti da catene lineari (aperte o chiuse) o ramificate;
- **aromatici** quando presentano una particolare struttura ciclica.



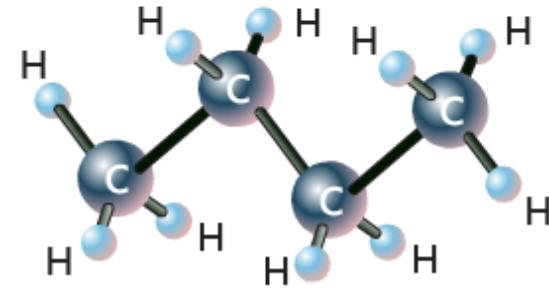
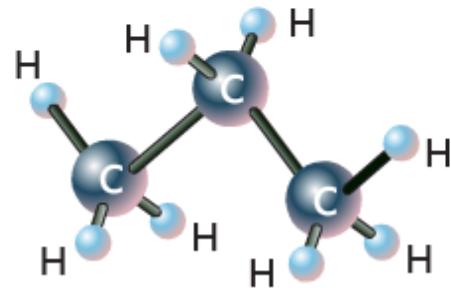
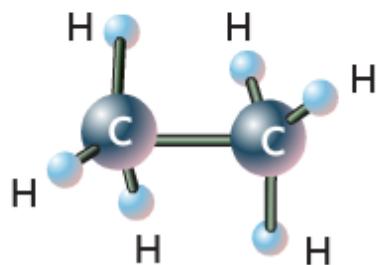
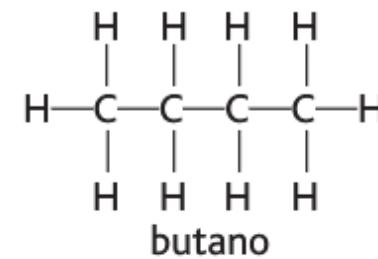
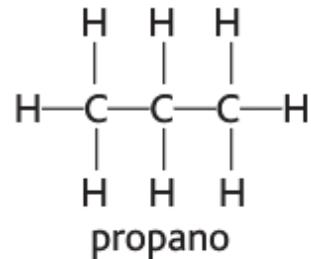
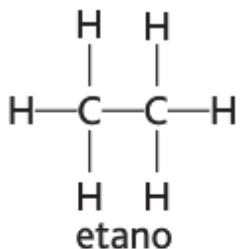


Alcani

Chimica organica

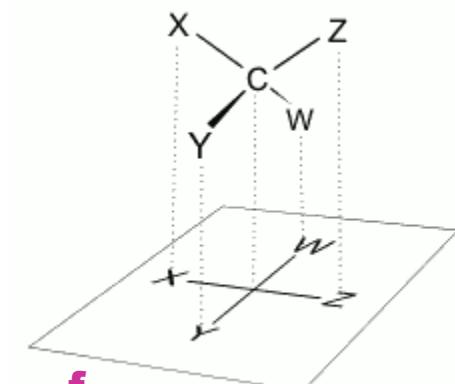
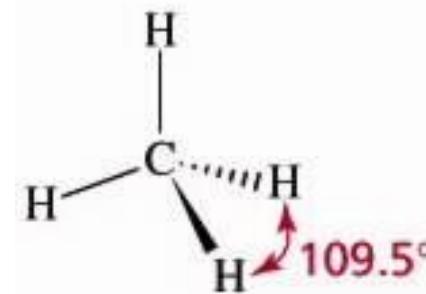
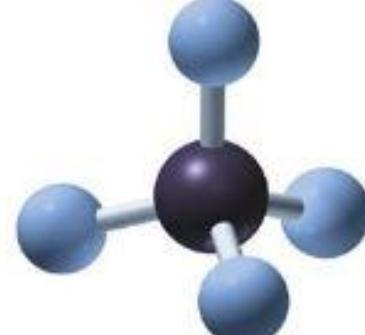
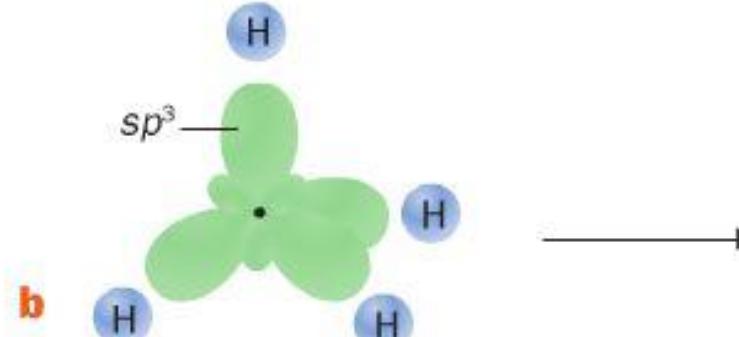
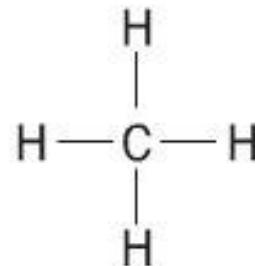
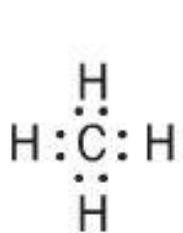


Alcani: idrocarburi alifatici con formula bruta $\mathbf{C_nH_{2n+2}}$



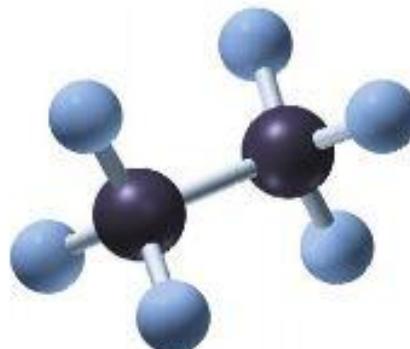
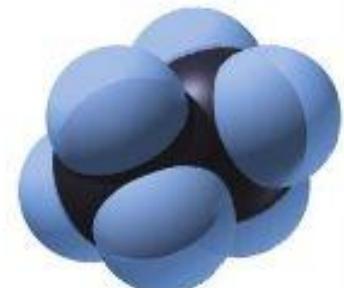
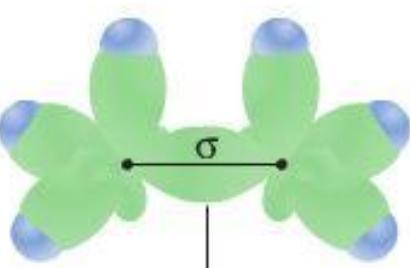
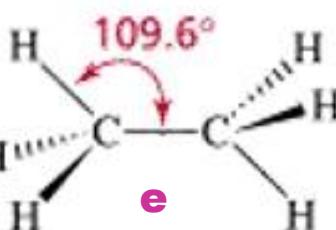
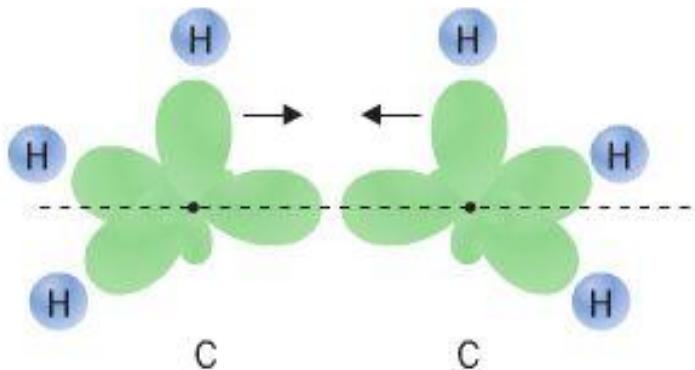
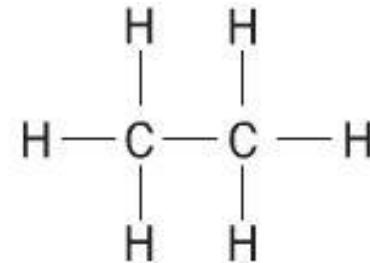
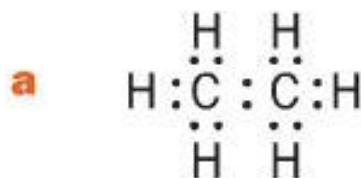
Diversi modi per rappresentare la molecola di metano:

- a: formule (esempio: rappresentazione di Lewis)
- b: formazione della molecola secondo la teoria degli orbitali ibridi (VB)
- c: modello a riempimento (space filling)
- d: modello a “sfere e bastoncini”
- e: formula prospettica
- f: formula di Fischer



Diversi modi per rappresentare la molecola di etano:

- a: formule (esempio: rappresentazione di Lewis)
- b: formazione della molecola secondo la teoria degli orbitali ibridi
- c: modello a riempimento (space filling)
- d: modello a “sfere e bastoncini”
- e: formula prospettica



Nomi IUPAC per i primi dieci alcani a catena lineare

Numero di atomi di carbonio	Prefisso	Nome	Formula molecolare	Formula di struttura condensata
1	met	metano	CH ₄	CH ₄
2	et	etano	C ₂ H ₆	CH ₃ —CH ₃
3	prop	propano	C ₃ H ₈	CH ₃ —CH ₂ —CH ₃
4	but	butano	C ₄ H ₁₀	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃
5	pent	pentano	C ₅ H ₁₂	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃
6	es	esano	C ₆ H ₁₄	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃
7	ept	eptano	C ₇ H ₁₆	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃
8	ott	ottano	C ₈ H ₁₈	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃
9	non	nonano	C ₉ H ₂₀	CH ₃ —CH ₂ —CH ₃
10	dec	decano	C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ —CH ₂ —CH ₃

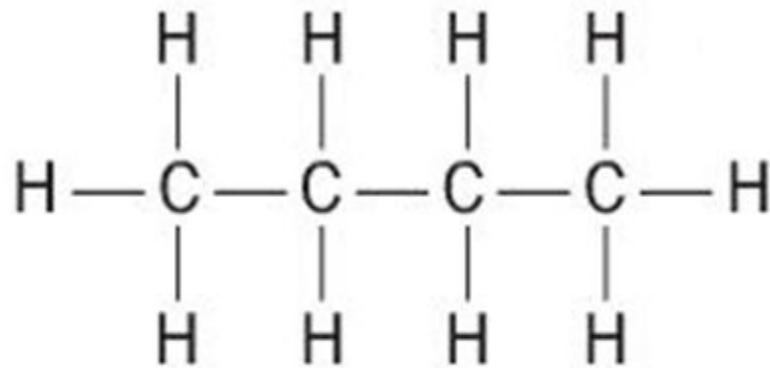
Una **serie omologa** è una serie di composti in cui ciascun termine differisce dal successivo di un'unità costante.

Per gli idrocarburi, l'unità è il gruppo —CH₂—.

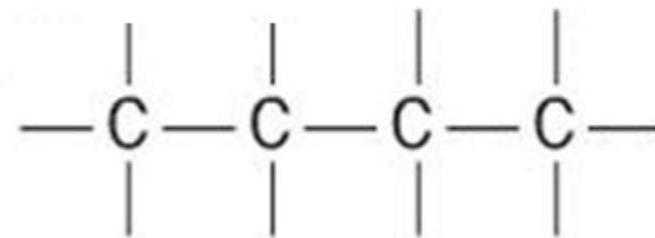


Formule per rappresentare C₄H₁₀

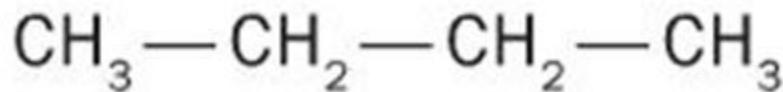
a



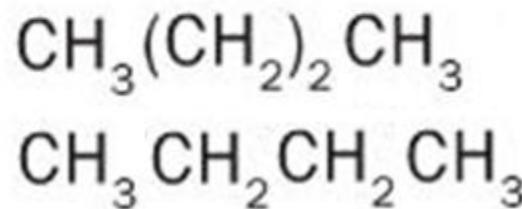
b



c



d



e C – C – C – C

f



a **formula di struttura espansa** (formula di Lewis)

b **formula di struttura espansa con atomi di H omessi**

c **formula semicondensata**, evidenziati solo i legami C-C (formula razionale, abbreviata, concisa)

d **formula condensata** con e senza raggruppamento di gruppi di atomi identici

e **scheletro molecolare** f **scheletro molecolare con C omessi** (formula topologica, a linea di legame)

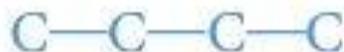
PER APPROFONDIRE ...



Non solo catene lineari → ISOMERI

Compensi che hanno la **stessa formula bruta** ma differiscono per il **modo con cui gli atomi sono legati fra loro** o per come sono **disposti nello spazio**

catena lineare



(a) *n*-butano $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$



p.e. = $-0,6^\circ\text{C}$

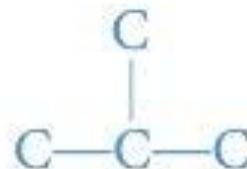
catena ramificata



(b) $\text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_3$ 2-metilpropano

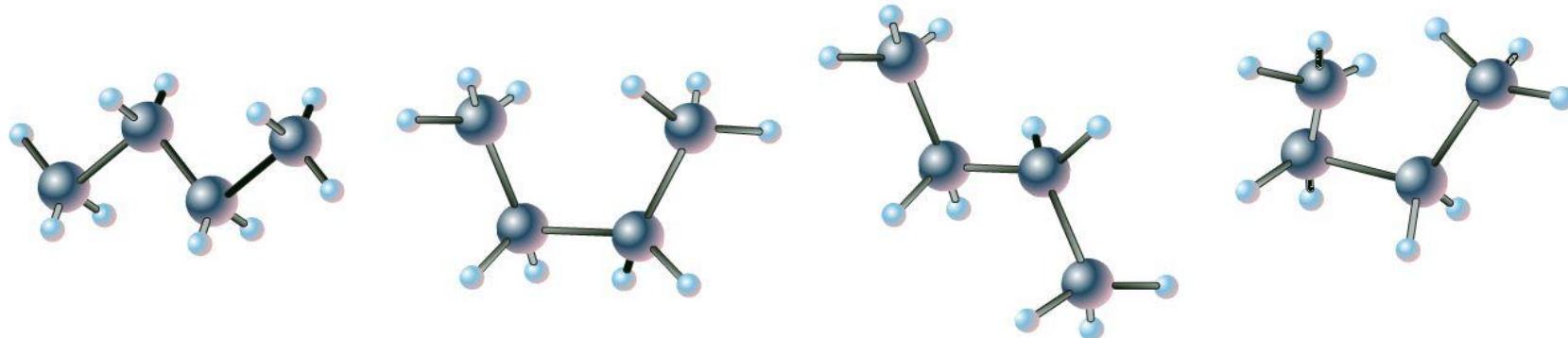


p.e. = -10°C



Isomeri di struttura (atomi legati in modo diverso)
isomeri di catena



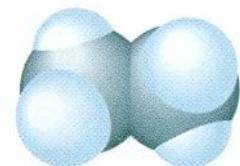


A ciascuna delle possibili forme che può assumere una molecola, a causa della rotazione intorno al legame semplice C—C, si dà il nome di conformatore.

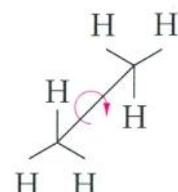
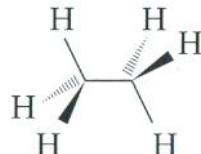


conformation

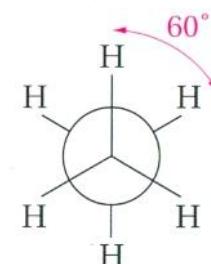
sfasata



«a linee e cunei»

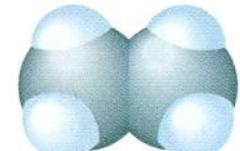


«a cavalletto»

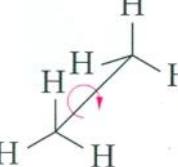
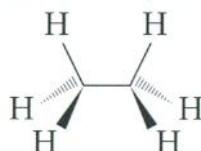


proiezione
di Newman

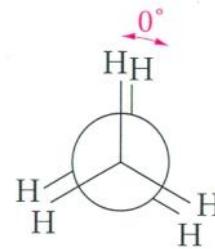
eclissata



«a linee e cunei»



«a cavalletto»



proiezione
di Newman

Isomeri di conformatore



Nomenclatura degli alcani

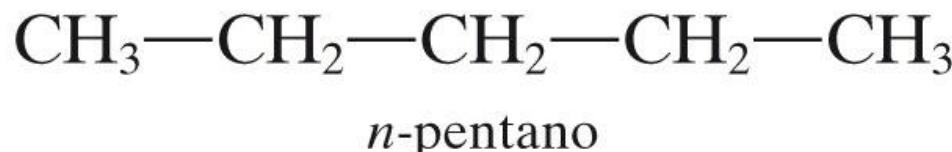
La nomenclatura degli **alcani** prevede la desinenza **-ano**.

I primi quattro termini presentano nomi particolari poi, a partire, dalla catena a 5 atomi di carbonio, il prefisso è numerico.

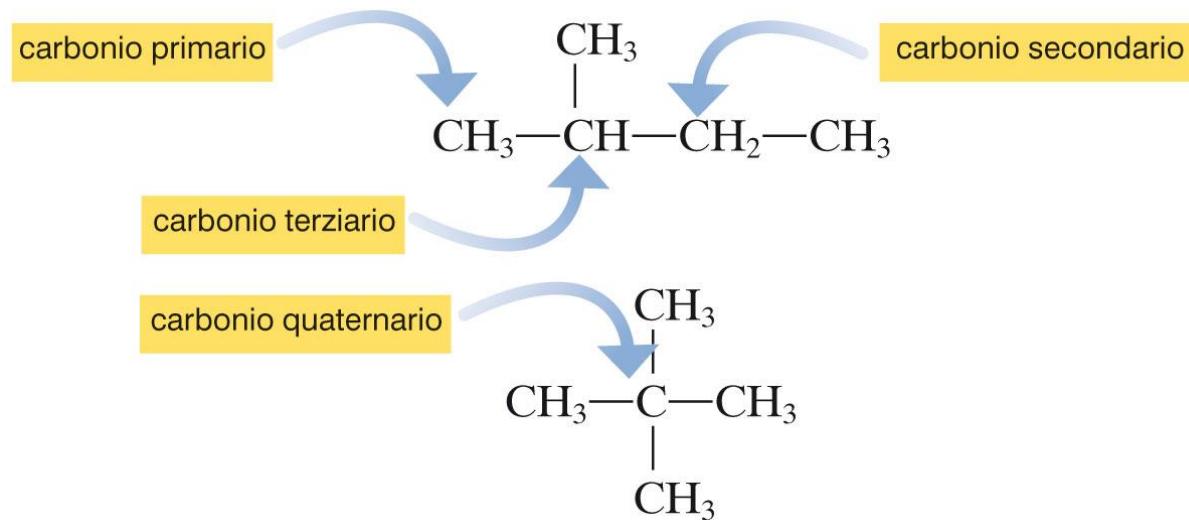
Atomi di carbonio	prefisso
1	met-
2	et-
3	prop-
4	but-
5	pent-
6	es-



Alle catene idrocarburiche lineari si antepone *n*- al nome della catena.



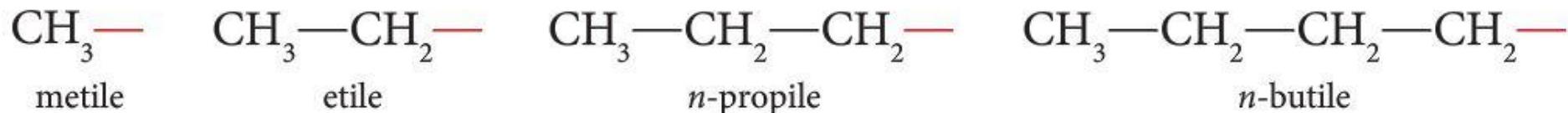
I carboni di una catena si identificano in **primari**, **secondari**, **terziari** o **quaternari** a seconda che siano legati rispettivamente a uno, due, tre o quattro atomi di carbonio.



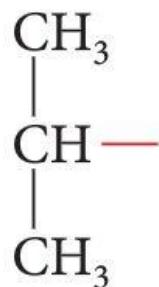
I gruppi legati alla catena principale sono considerati **SOSTITUENTI**

I sostituenti saturi formati solo da C e H sono detti **RADICALI ALCHILICI** (simbolo R-)

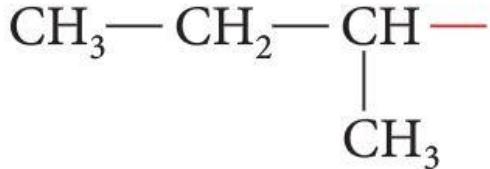
Si ricavano dall'alcano corrispondente, sostituendo il suffisso -ano con **-ile**



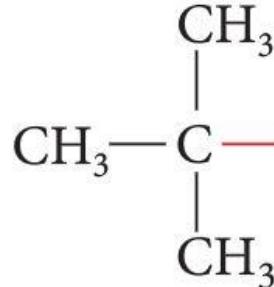
Dal propano in poi, uno stesso alcano può originare radicali diversi:



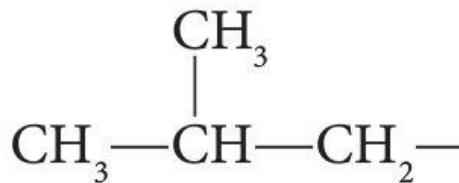
isopropile
(o 1-metiletile)



sec-butile (1-metilpropile)



ter-butile (2-metil-2-propile)



isobutile (2-metilpropile)

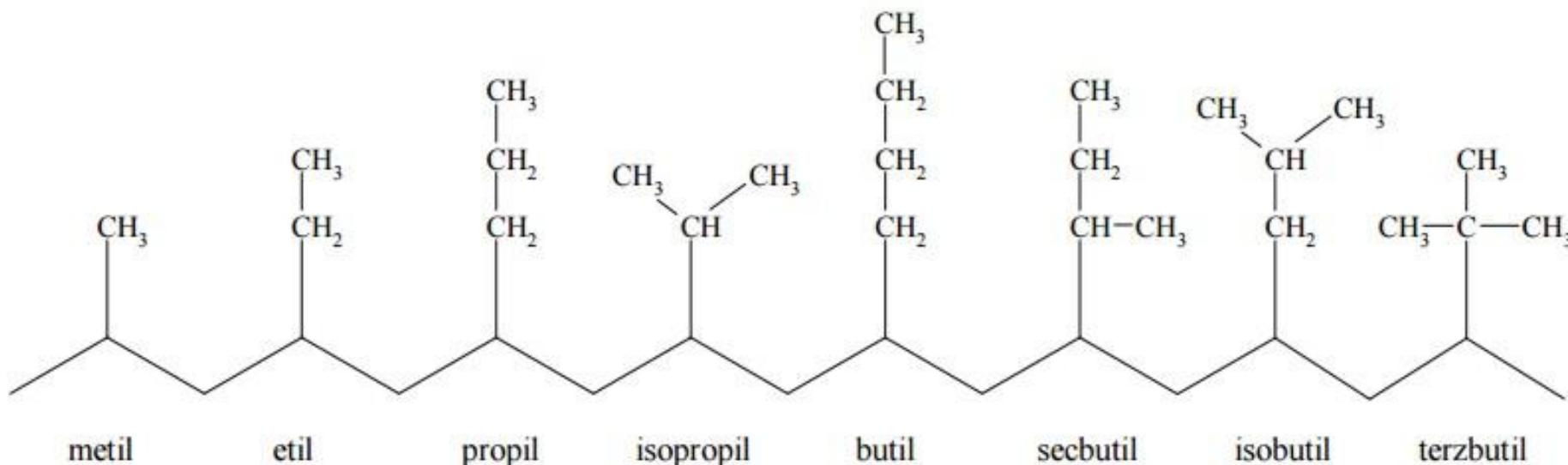
isoalcano: numero di C ≤ 6 , tutti i C formano una catena continua tranne uno, legato al penultimo C



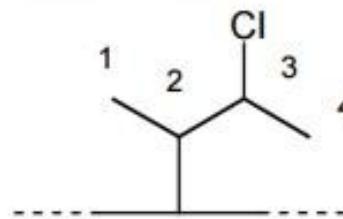


Nomenclatura dei RADICALI ALCHILICI (simbolo R-)

Il nome dei sostituenti alchilici si ottiene da quello dell'alcano corrispondente sostituendo la desinenza **-ano** con **-il**. I sostituenti ramificati più semplici si possono indicare facendoli precedere dal prefisso iso, sec, terz come è indicato nella seguente figura.



In caso di sostituenti più complessi, il loro nome va ricavato applicando al sostituento le regole IUPAC e il nome ottenuto, terminante con **-il**, va messo tra parentesi. Nei sostituenti complessi, la catena principale è la più lunga e la numerazione deve iniziare dal punto più vicino al punto di aggancio. Per esempio il sostituento mostrato qui diventa: **(3-clorobutan-2-il)**.



isoalcano: numero di C ≤ 6 , tutti i C formano una catena continua tranne uno, legato al penultimo C



REGOLE di NOMENCLATURA per IDROCARBURI ALIFATICI: ALCANI

La catena principale è quella con il **maggior numero d'atomi di carbonio**.

La numerazione della catena deve essere assegnata in modo che **il numero di posizione delle ramificazioni sia il più piccolo possibile**. Tra numero e nome s'inserisce un trattino.

La molteplicità di uno stesso gruppo sostituente s'indica con i **prefissi *di-*, *tri-*, *tetra-***, ecc. prima del nome del radicale; quindi si antepongono tutti i numeri di posizione separati da una virgola.

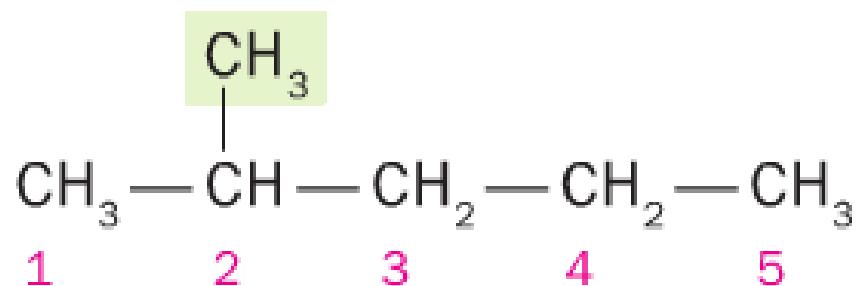
I **gruppi sostituenti** diversi si elencano **secondo ordine alfabetico**, prefissi esclusi*.

In presenza di più catene “principali” con lo stesso numero di atomi di carbonio, **la priorità appartiene a quella con il maggior numero di ramificazioni**.

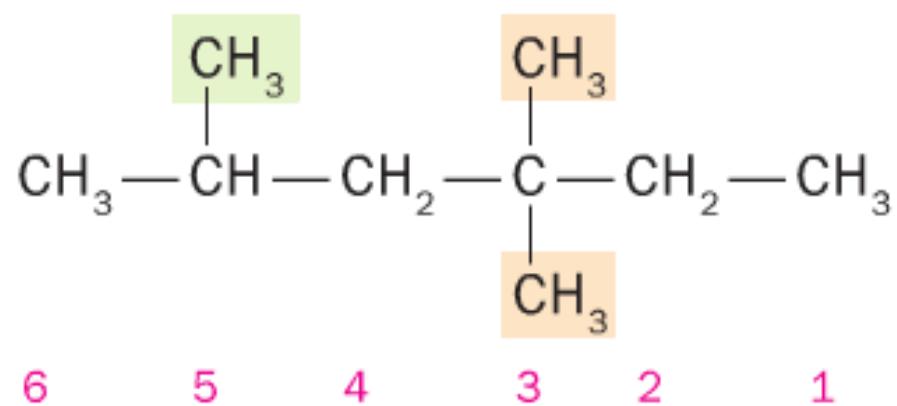
Se sono presenti due o più sostituenti di cui **due nella stessa posizione**, gli atomi di C si numerano assegnando il **valore più basso possibile al carbonio che presenta i due sostituenti**.

* il corretto ordine alfabetico dei gruppi alchilici è:
butile, sec-butile, tert-butile, etile, isobutile, isopropile, metile, propile





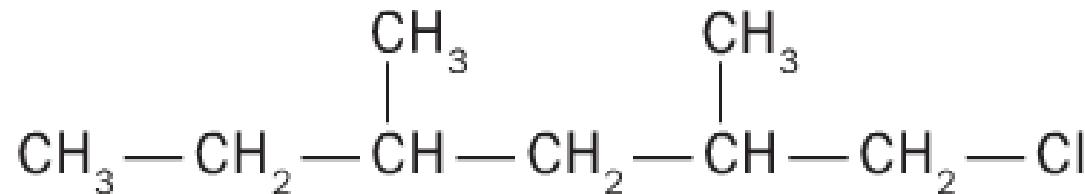
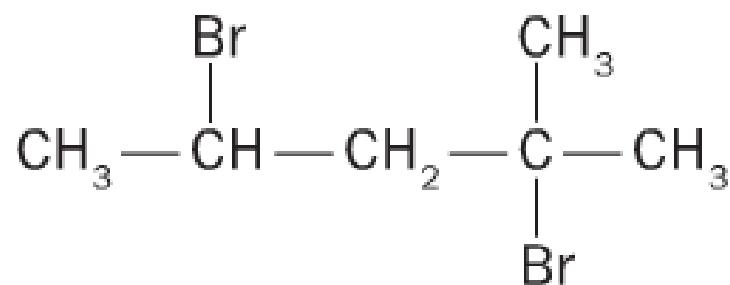
2-metilpentano

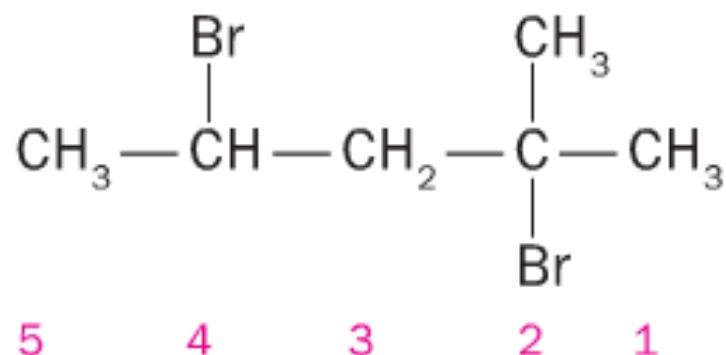


3,3,5-trimetilesano

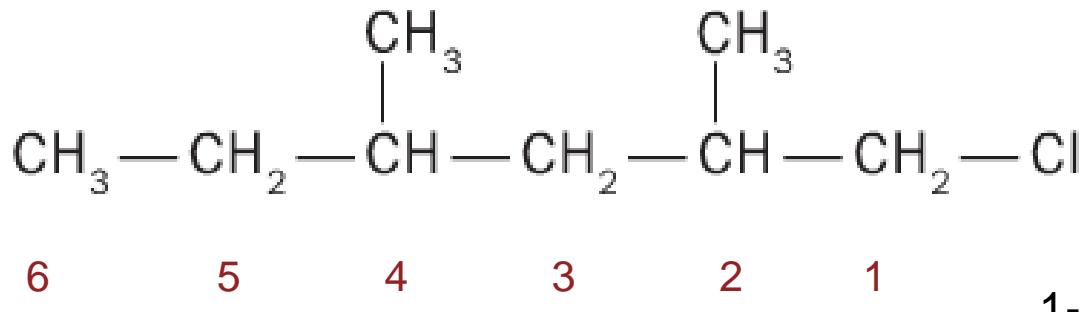


assegna il nome





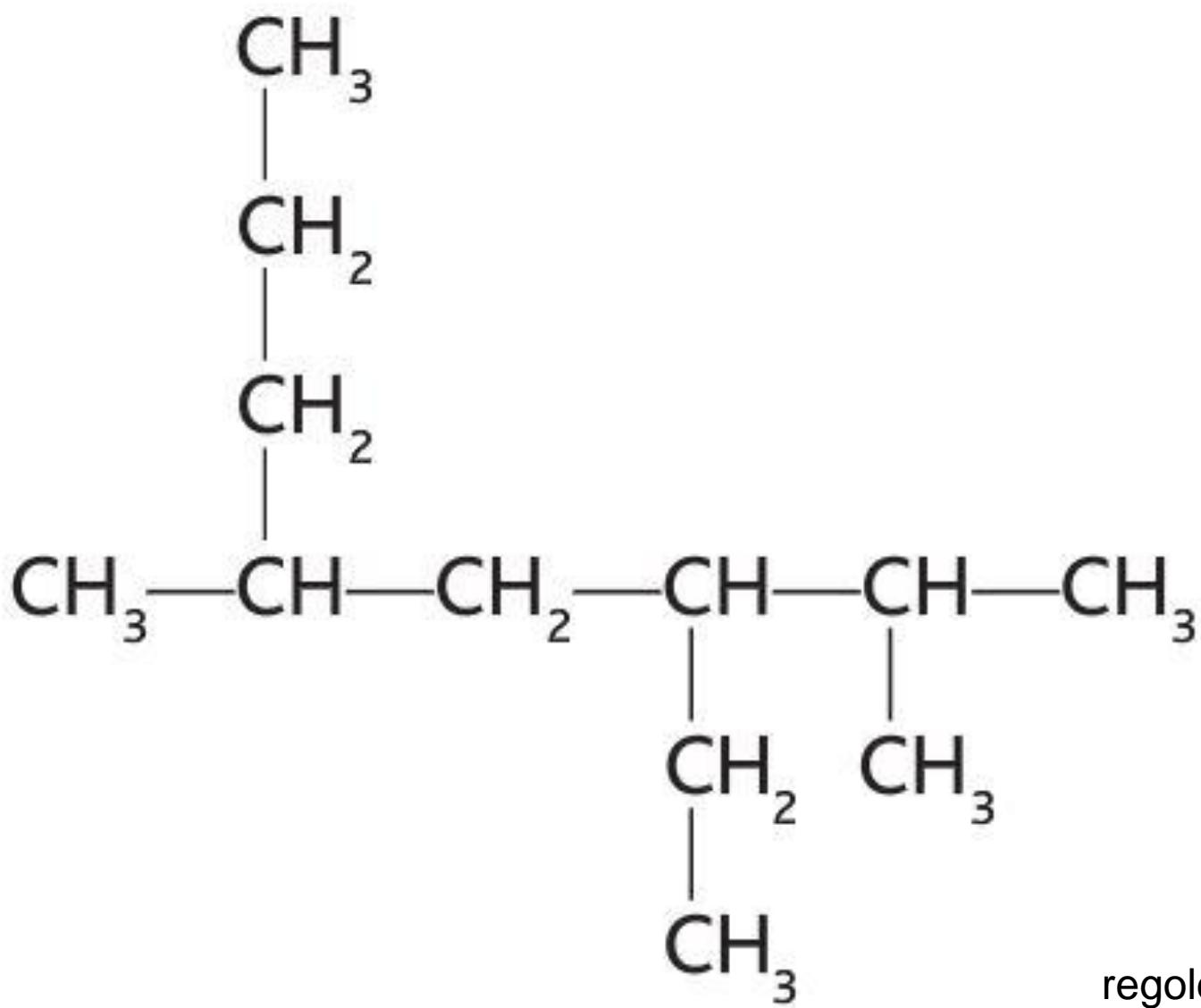
2,4-dibromo-2-metilpentano

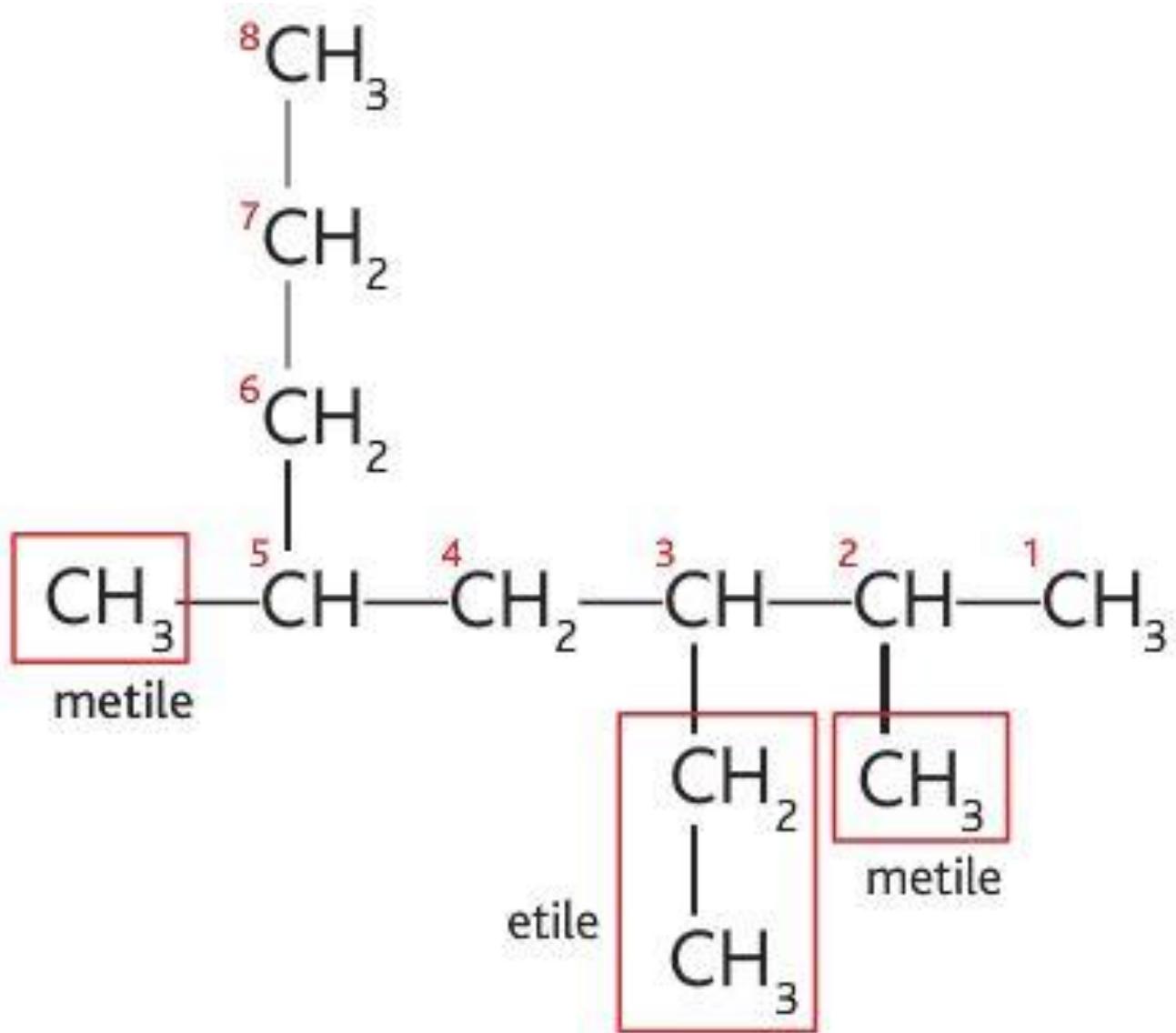


1-cloro-2,4-dimetilesano



Assegna il nome





3-etil-2,5-dimetilottano



Proprietà fisiche degli alcani:

- 1. Insolubili in acqua**, solubili in solventi apolari
2. A parità di pm, hanno **p.eb. più bassi** degli altri composti organici (deboli forze di Van der Waals)
3. I **p.eb. aumentano all'aumentare del pm** del composto

Proprietà fisiche di alcuni alcani			
Nome	t_{fusione} (°C)	$t_{\text{ebollizione}}$ (°C)	Densità (g/cm³)
metano	-183	-162	-
etano	-172	-88	-
propano	-187	-42	-
butano	-138	0	-
pentano	-130	36	0,626
esano	-95	69	0,659
eptano	-90	98	0,684
ottano	-57	126	0,703
nonano	-54	151	0,718
decano	-30	174	0,730

Gas C 1 - 4

Liquidi C 5 - 17

Solidi C ≥ 18



Il punto di ebollizione del pentano è 36°C

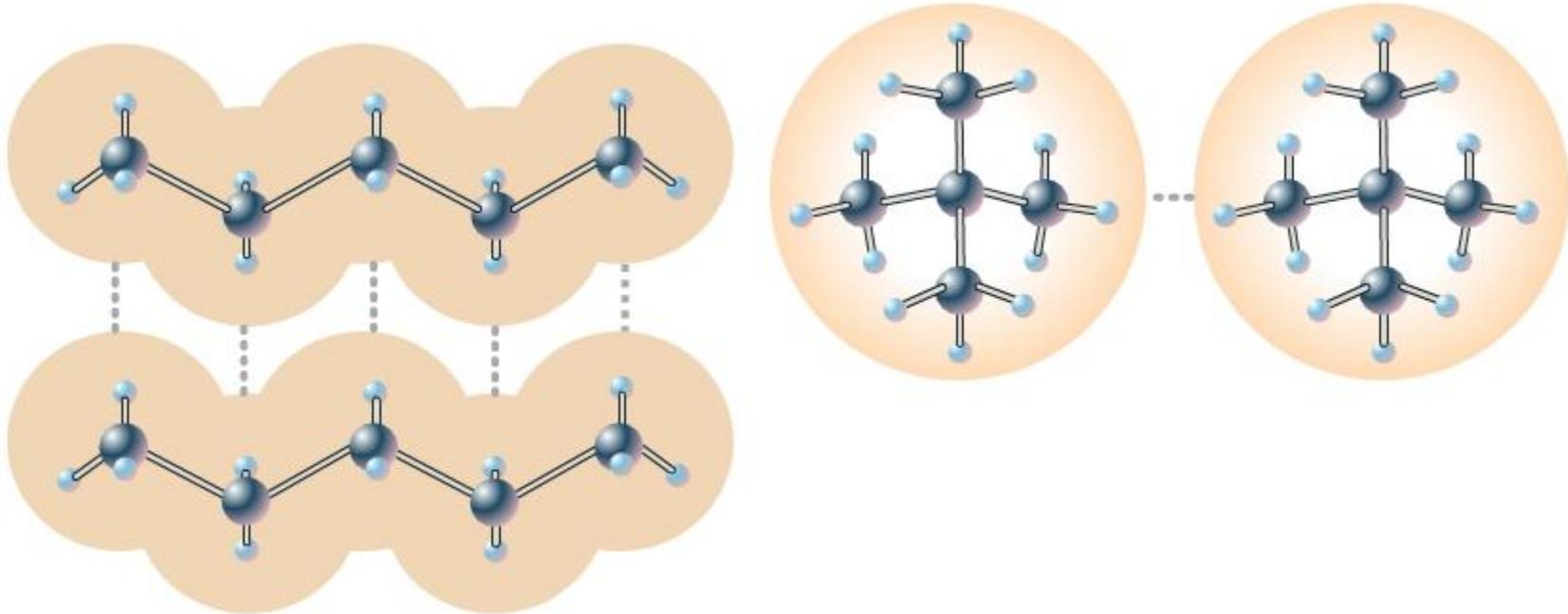
Il punto di ebollizione del 2,2-dimetilpropano è 10°C

Perché?

le forze di Van der Waals operano a breve
distanza

mano a mano che la molecola ramifica
riduce i punti di contatto
i p.eb. diminuiscono





I composti ramificati hanno punti di ebollizione minori



le molecole sono più distanti



I punti di fusione degli isomeri ramificati sono talvolta più elevati rispetto agli isomeri lineari



nei casi in cui la molecola è molto simmetrica
è favorita la formazione del reticolo cristallino

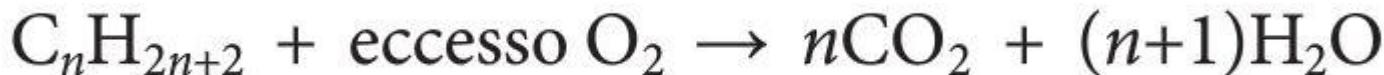
Alcano lineare	Alcani ramificati	
pentano	2-metilbutano	2,2-dimetilpropano
p.e. 36,1 °C	p.e. 27,9 °C	p.e. 9,5 °C
p.f. -129,7 °C	p.f. -160 °C	p.f. -16,6 °C

ramificazioni isolate invece ostacolano la formazione del reticolo
cristallino

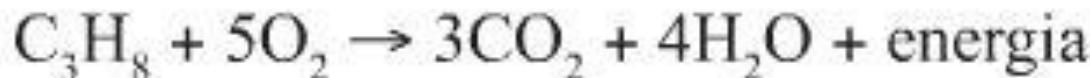
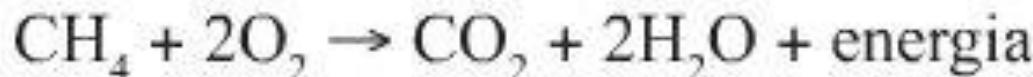


Proprietà chimiche alcani scarsa reattività → paraffine

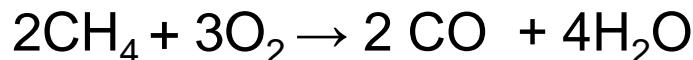
Reazioni degli alcani: combustione



Nell'cano, C è nella sua forma più ridotta, in CO₂ è nella sua forma più ossidata



Se l'ossigeno è in quantità insufficiente, si verifica una ossidazione parziale:

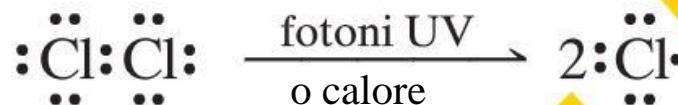


Reazioni degli alcani: alogenazione (con F,Cl,Br) - I non reagisce

Stadio di inizio

inizio

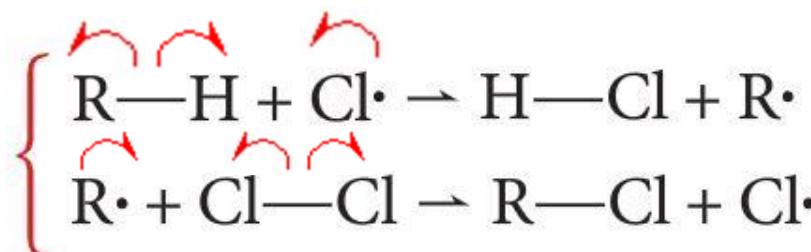
rottura omolitica del legame



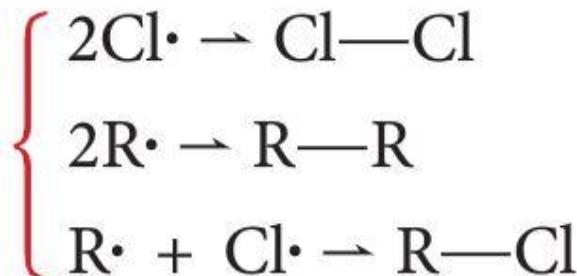
elettrone spaiato

due radicali liberi

stadio di propagazione



stadio di terminazione



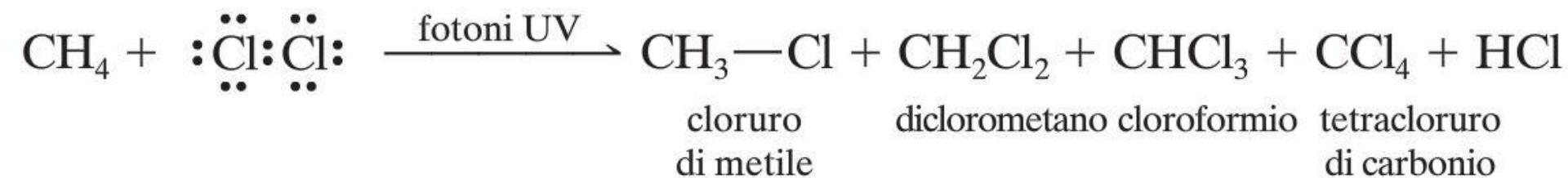
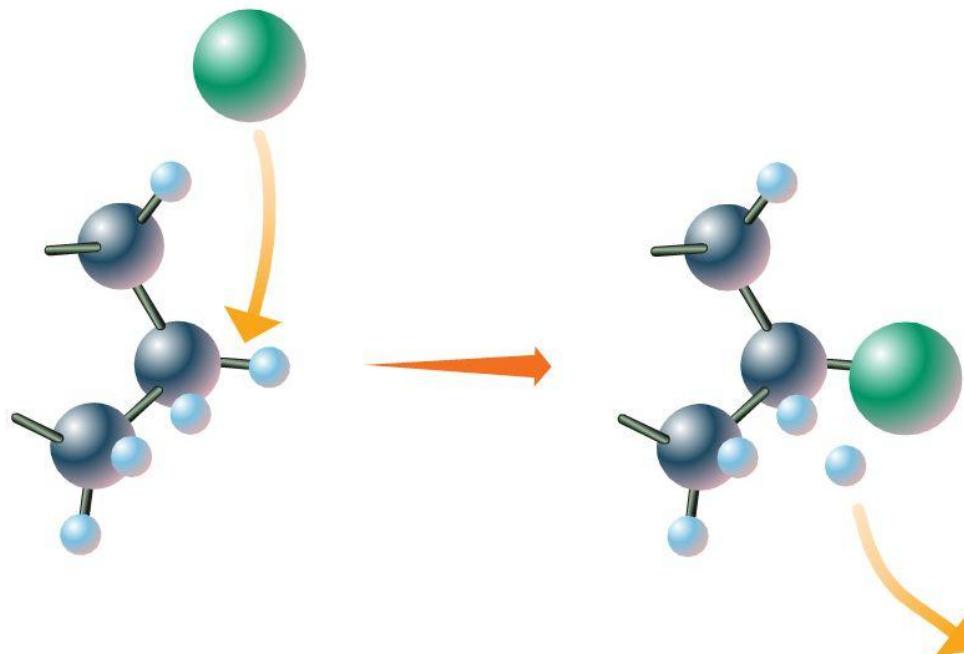
reazioni



Reazioni degli alcani: clorurazione metano

A large blue downward-pointing arrow icon.

reazione di sostituzione



La sostituzione di un idrogeno legato un C terziario
 è più facile di quella di un idrogeno legato a un C secondario,
 a sua volta più facile di quella di un idrogeno legato a un C primario
 (con il cloro, molto reattivo, si formano però tutti gli isomeri possibili in quantità simili)

Legami da spezzare	Radicali formati	<i>E</i> richiesta (kcal/mol)
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3 - \text{CH}_2 : \text{H}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H}_2 + \cdot\text{H}$ radicale primario	98
$\begin{matrix} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \ddot{\text{H}} \end{matrix}$	$\text{CH}_3 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_3 + \cdot\text{H}$ radicale secondario	95
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \ddot{\text{H}} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \dot{\text{C}} - \text{CH}_3 + \cdot\text{H} \end{matrix}$ radicale terziario	91

► Energia richiesta per estrarre da idrocarburi atomi di idrogeno legati a un carbonio primario, secondario o terziario.

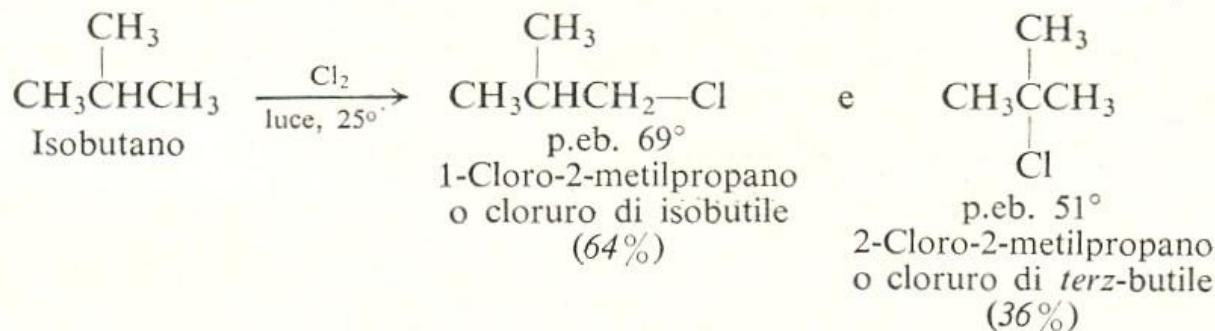
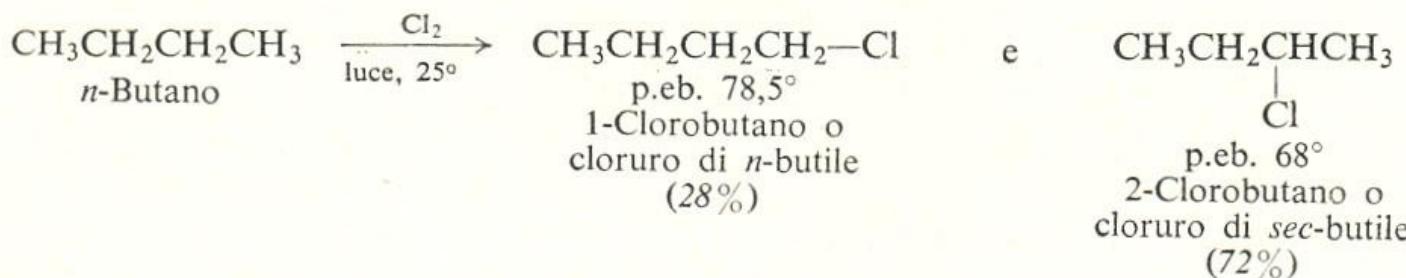
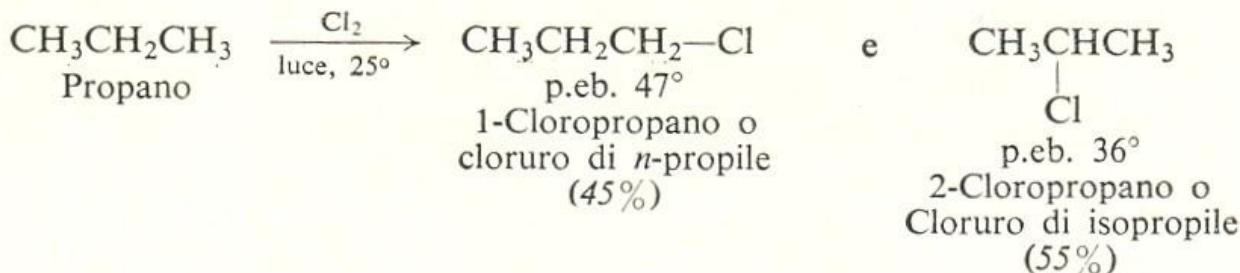
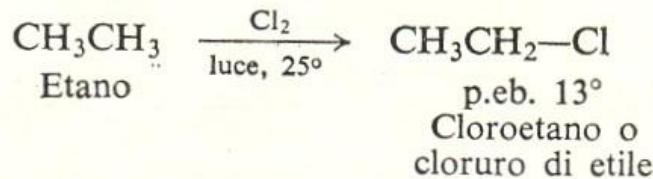
scala reattività alogenzi: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2$



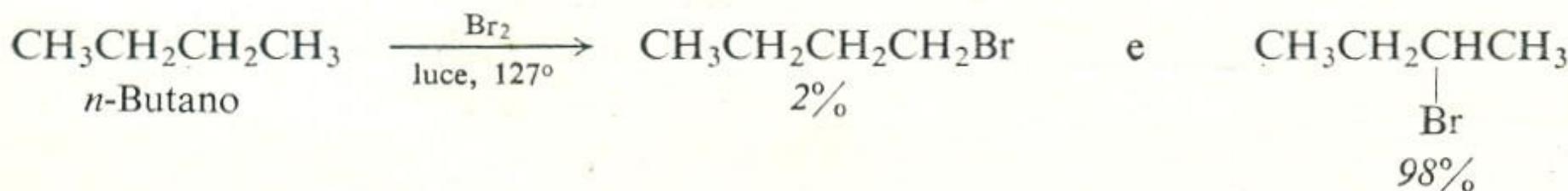
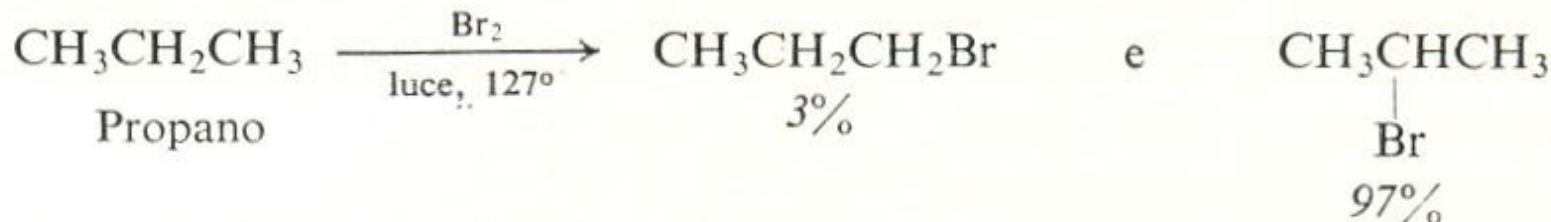
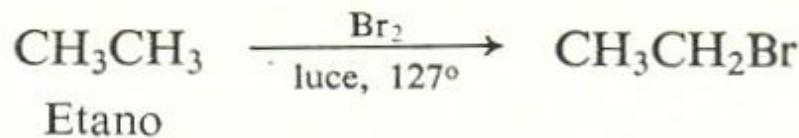
APPARAFONDIMENTO



Reazioni degli alcani: alogenazione



Reazioni degli alcani: alogenazione



*....ora sai tutto
sugli alcani ...*

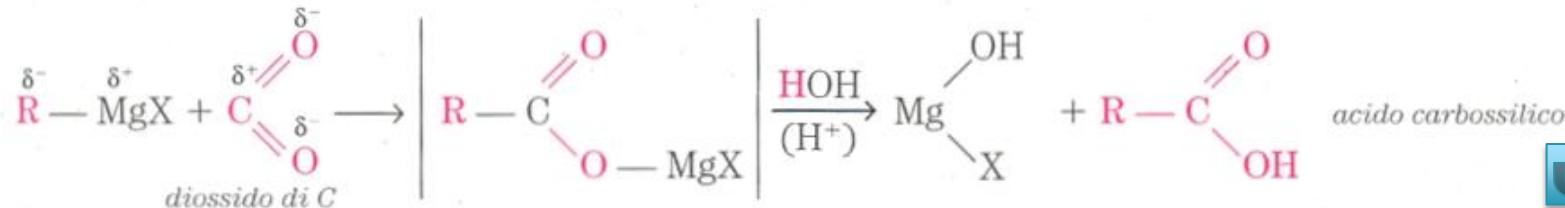
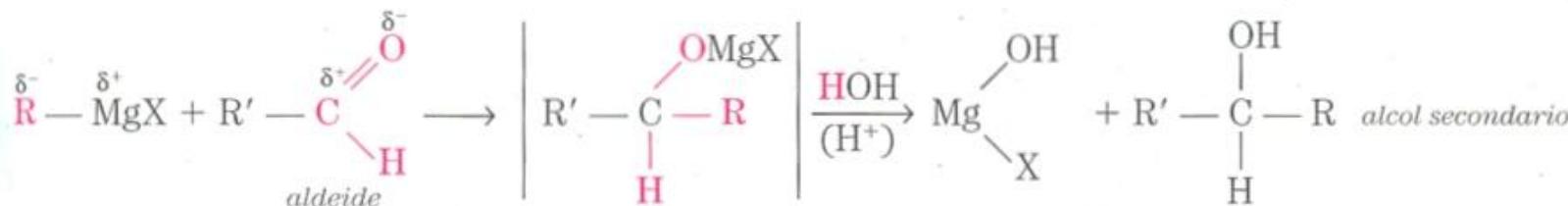
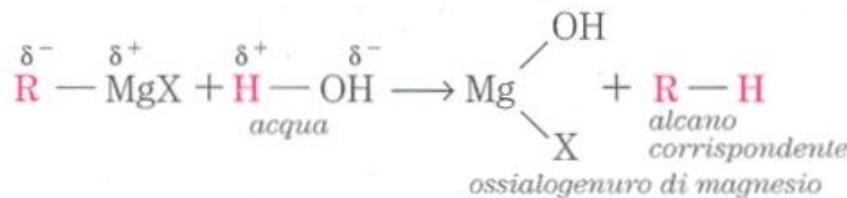


I composti di Grignard

Nel 1901, il chimico francese **Victor Grignard** (Premio Nobel 1912) scoprì casualmente che gli alogenuri alchilici e arilici, in particolari condizioni, reagiscono vivacemente con il *magnesio*, dando dei prodotti misti, *organo-metallici*,

del tipo: $\text{R}^{\delta^-} - \text{MgX}^{\delta^+}$ (dove $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ e R = radicale), *estremamente reattivi*. Essi, infatti, *reagiscono con numerosi composti inorganici* (tra cui CO_2 e H_2O) e praticamente *con tutti i composti organici*, tanto da rappresentare spesso, come vedremo in seguito, un efficace mezzo per ottenere una data famiglia di derivati.

La molecola dei composti di Grignard è fortemente polare: un atomo di carbonio del radicale R (a differenza di quanto accade negli alogenuri alchilici: $\text{R}^{\delta^-} - \text{X}^{\delta^+}$) reca una parziale carica negativa (δ^-) e si comporta da nucleofilo. Ciò facilita la reazione con altre strutture, a loro volta polari. Ecco tre esempi:



Alcheni - alchini

Chimica organica



Gli **alcheni** sono idrocarburi alifatici che presentano almeno un doppio legame nella molecola, ibridazione ***sp*²**, geometria planare e angoli di legame di 120°

formula bruta **C_nH_{2n}**

Gli **alchini** sono idrocarburi con almeno un triplo legame nella molecola, ibridazione ***sp***, geometria lineare e angoli di legame di 180°

formula bruta **C_nH_{2n-2}**



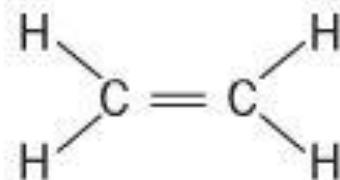
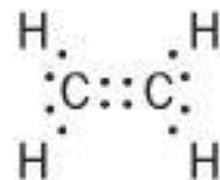
IDROCARBURI INSATURI



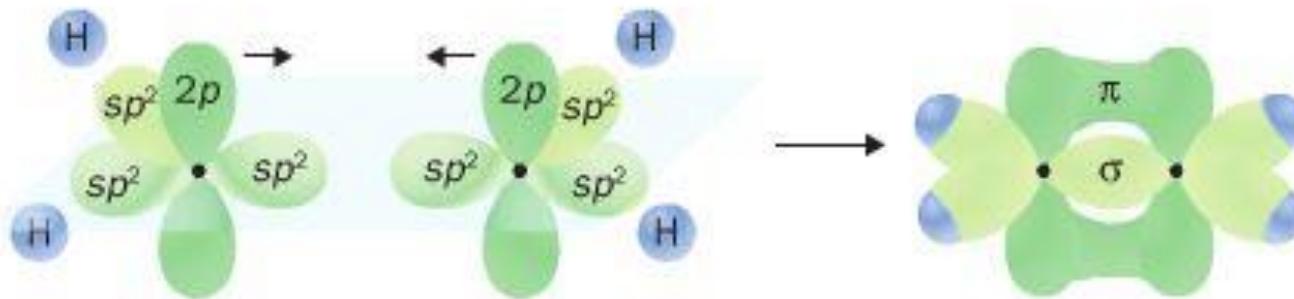
Diversi modi per rappresentare la molecola di etene C_2H_4 :

- a: formule (esempio: rappresentazione di Lewis)
- b: formazione della molecola secondo la teoria degli orbitali ibridi
- c: modello a riempimento (space filling)
- d: modello a "sfere e bastoncini"
- e: formula prospettica

a



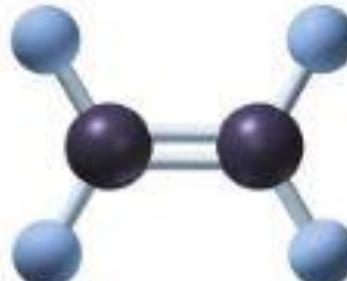
b



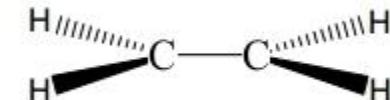
c



d

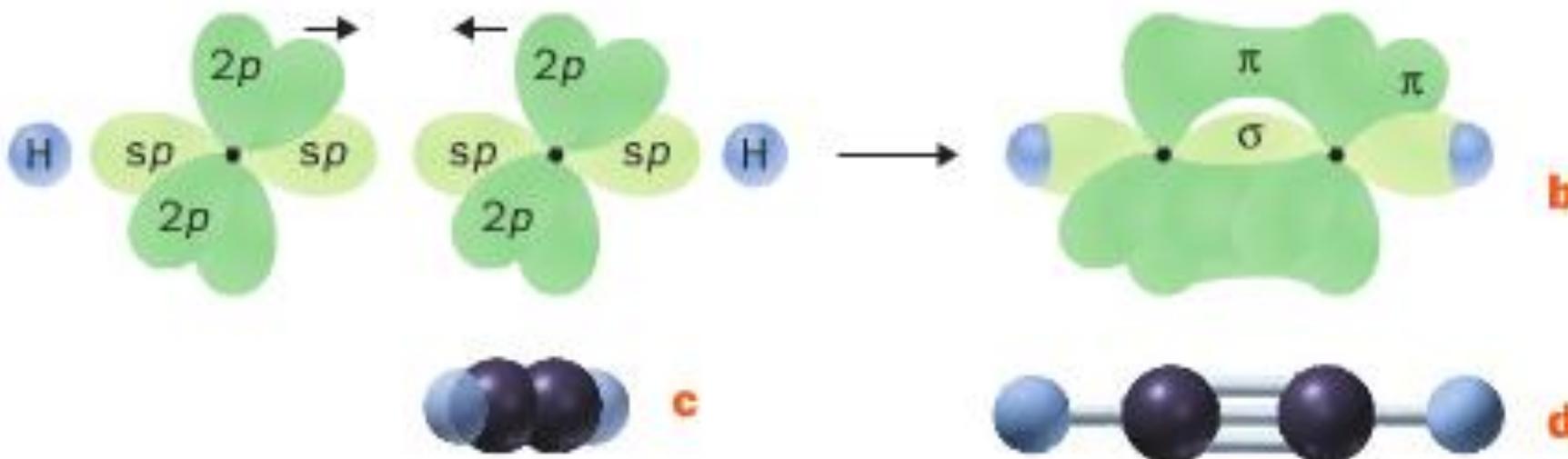


e



Diversi modi per rappresentare la molecola di etino C_2H_2 :

- a: formule (esempio: rappresentazione di Lewis)
- b: formazione della molecola secondo la teoria degli orbitali ibridi
- c: modello a riempimento (space filling)
- d: modello a "sfere e bastoncini"



REGOLE di NOMENCLATURA per IDROCARBURI ALIFATICI: **ALCHENI E ALCHINI**

La desinenza corrispondente agli alcheni è **-ene**, agli alchini è **-ino**.

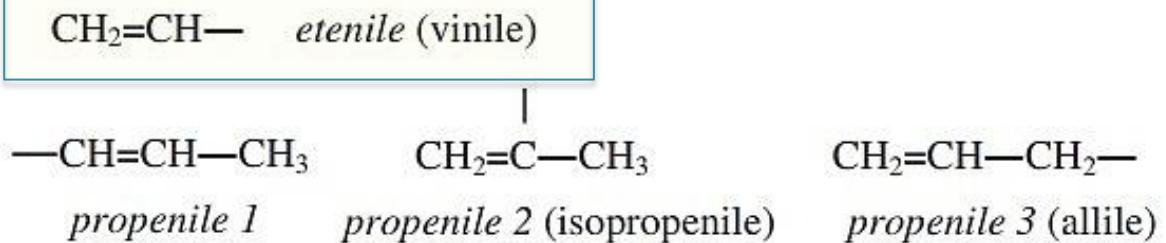
La **catena principale** è quella con il maggior numero d'atomi di carbonio **contenente l'insaturazione**, non più lunga in assoluto. **L'insaturazione deve avere il numero più piccolo.**

In presenza di **più insaturazioni** queste devono essere indicate dai **numeri di posizione**; la loro molteplicità deve inoltre essere evidenziata dal prefisso in modo analogo ai gruppi sostituenti (es. 1, 4 - esadiene)

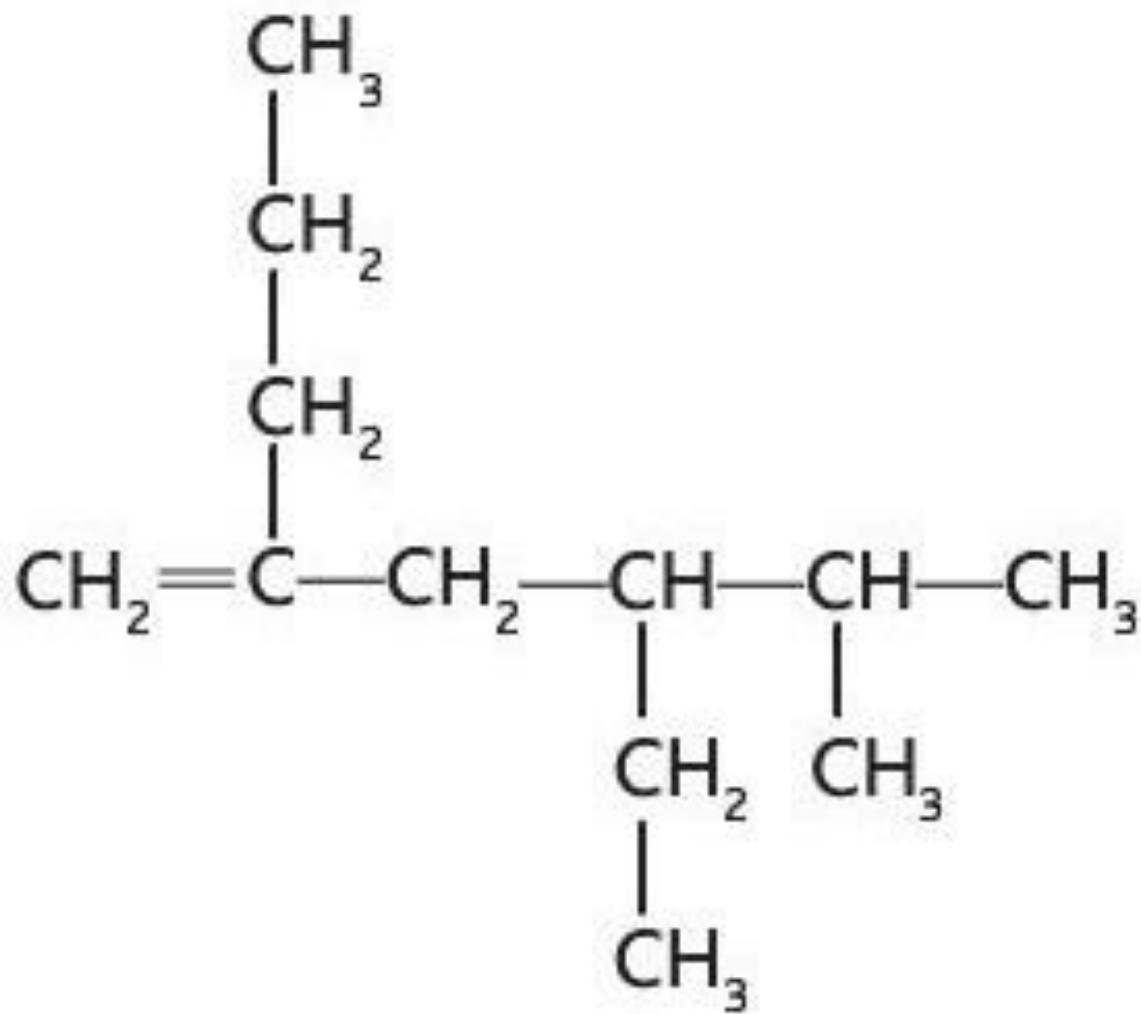
Nel caso di **polieni**, **poliini** e **polienini**, la catena principale è quella contenente il maggior numero d'insaturazioni.

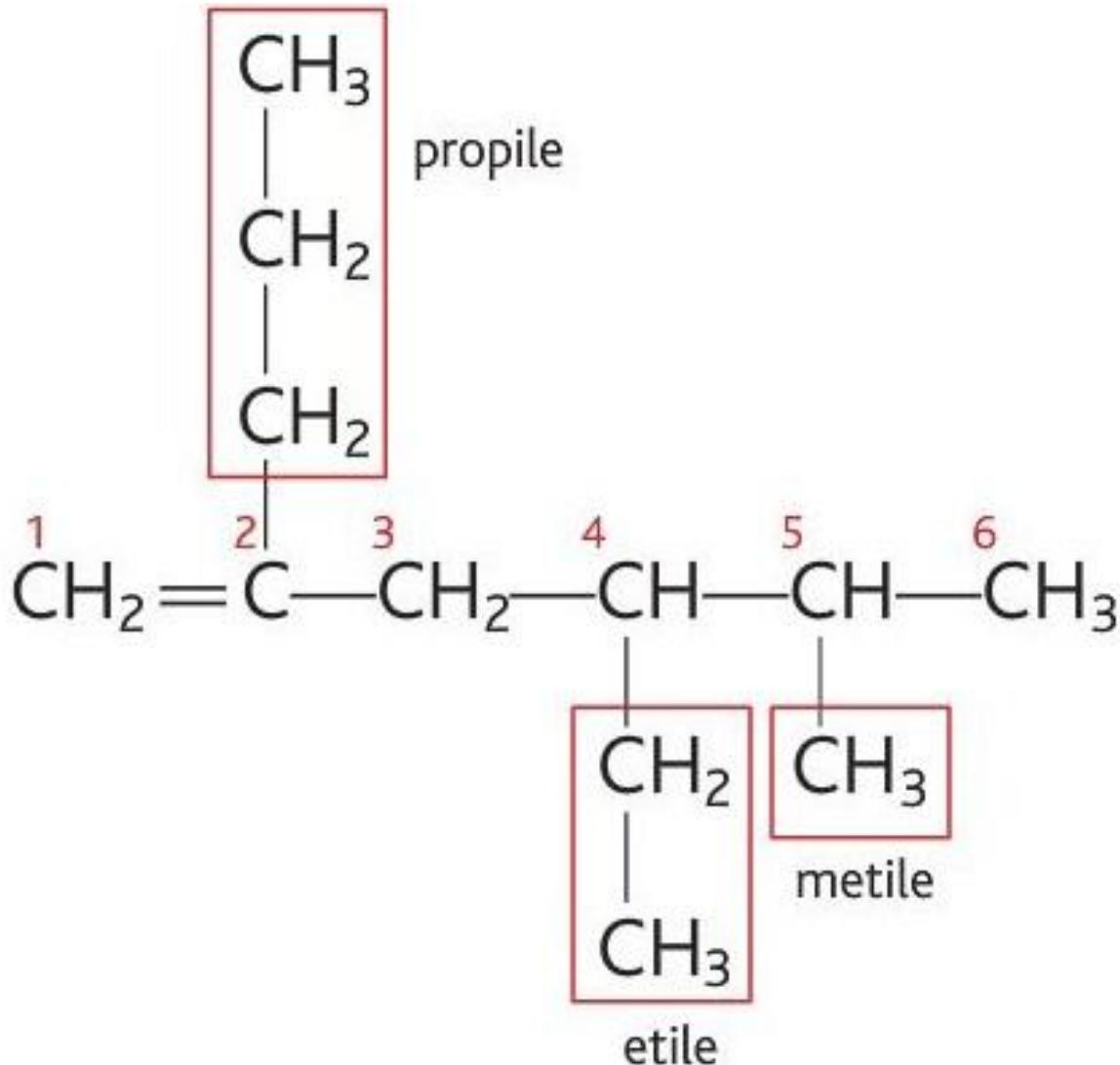
Nella **numerazione il doppio legame è prioritario sul triplo**. Nella **denominazione ha priorità il triplo legame**.

Il nome di una ramificazione in cui c'è una insaturazione termina con **- enil** o **- inil**



Assegnare il nome al seguente alchene:

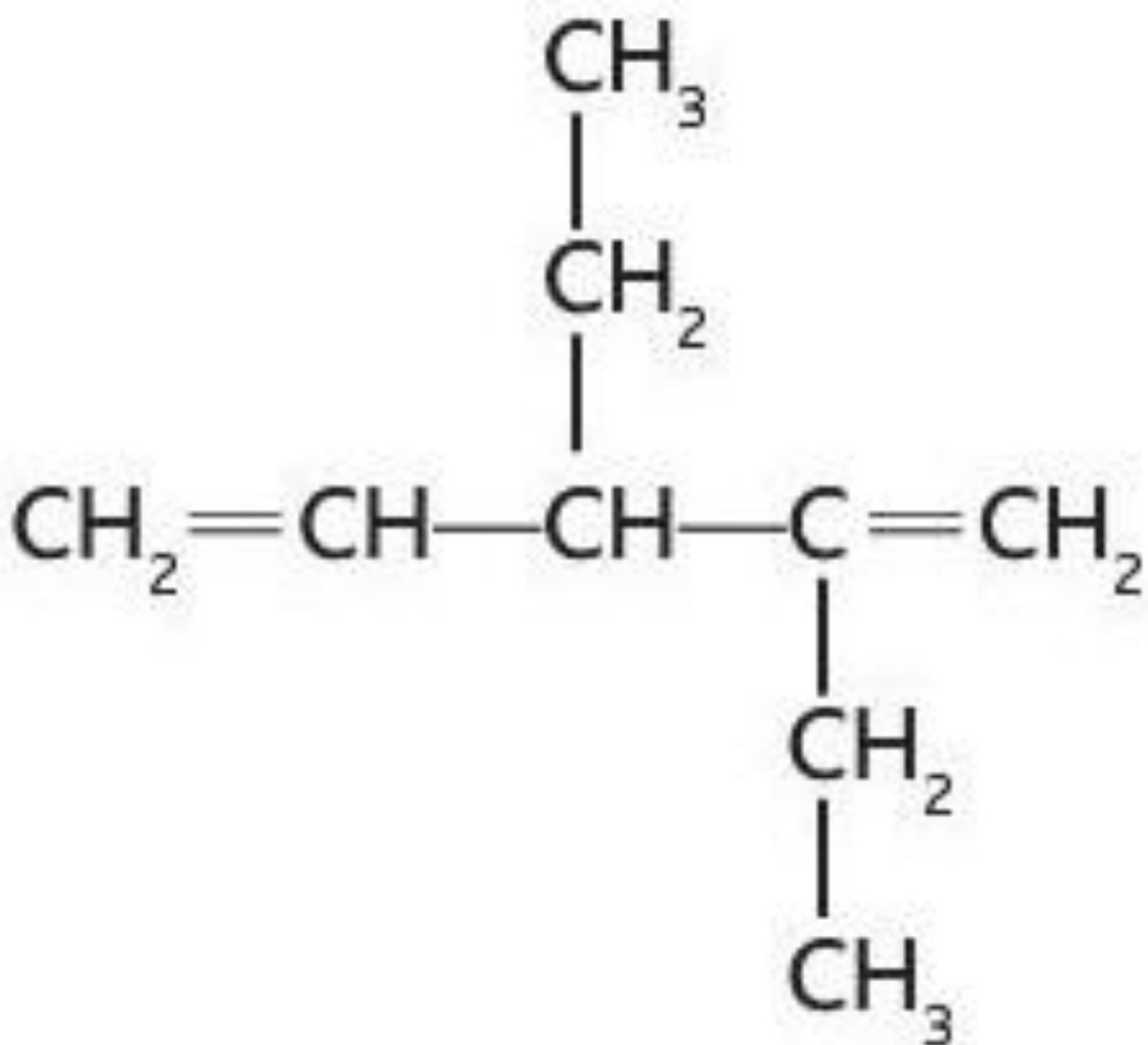


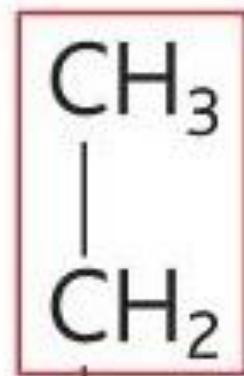


4-etil-5-metil-2-*n*-propil-1-esene

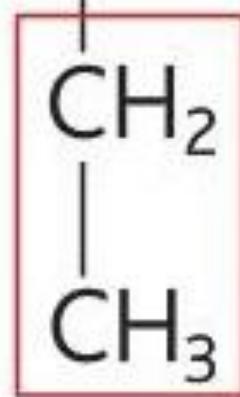
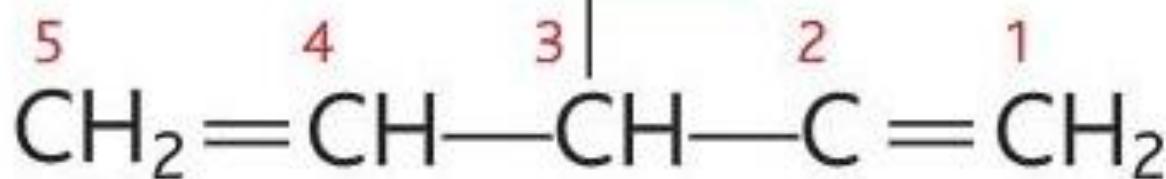


Assegnare il nome al seguente alchene:





etile

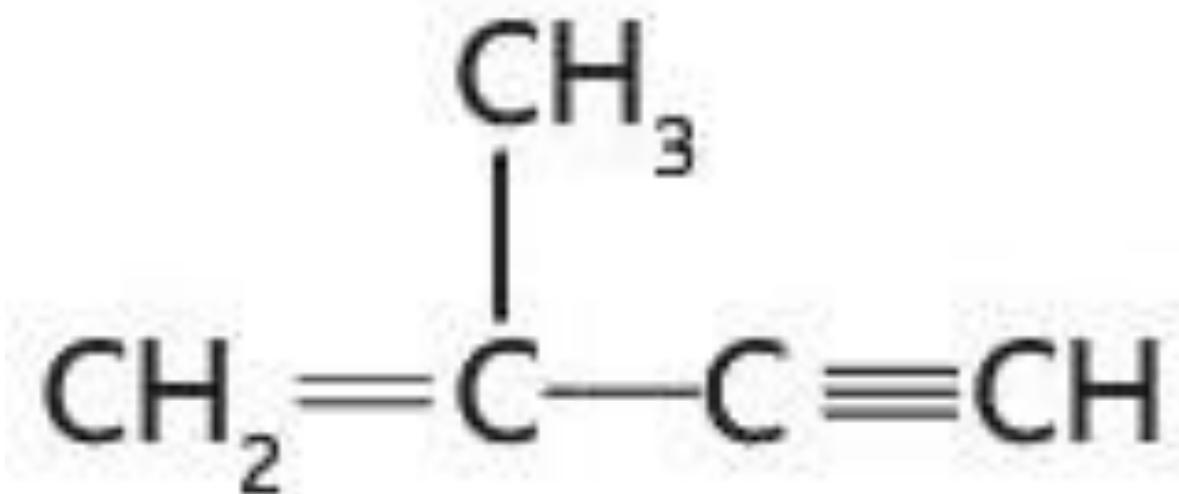


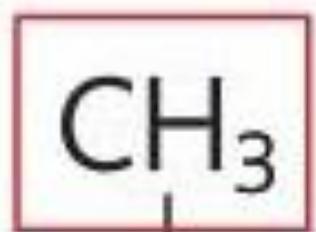
etile

2,3-dietil-1,4-pentadiene.

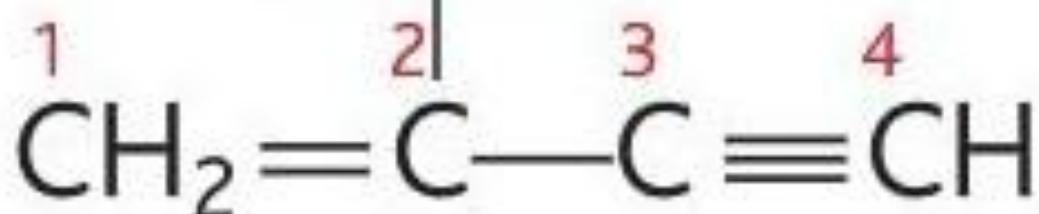


Assegnare il nome al seguente composto:





metile



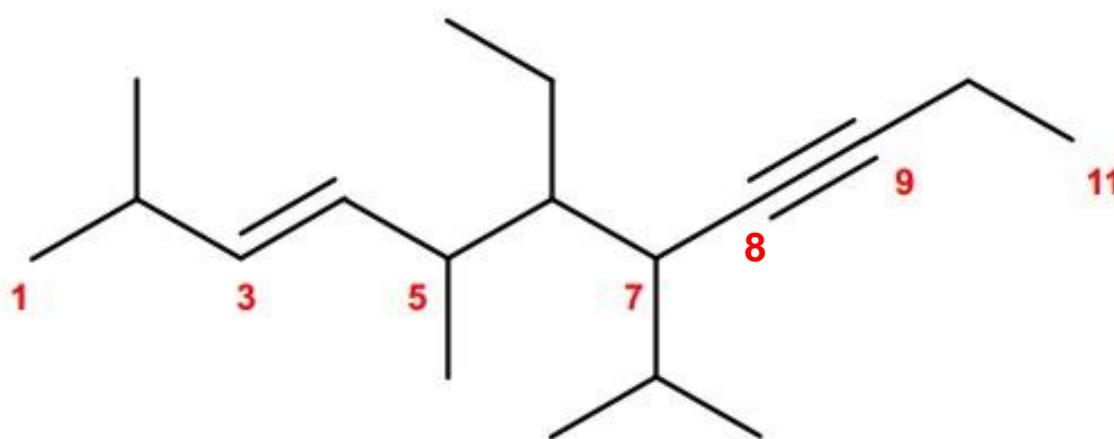
2-metil-1-buten-3-ino



Se ci sono doppi e tripli legami ha la priorità il triplo legame ai fini della denominazione, quindi il composto è un **-enino**.

La **numerazione** invece parte dall'estremità più vicina al **doppio legame**.

Esempi $\text{CH}_3=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 4-metil-1-esen-5-ino



6-etil-7-isopropil-2,5-dimetil-3-undecen-8-ino



Classificazione dei legami multipli

I legami multipli sono classificati in base alla posizione:

CUMULATI



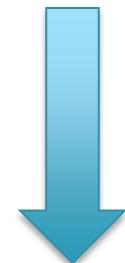
in successione

CONIUGATI

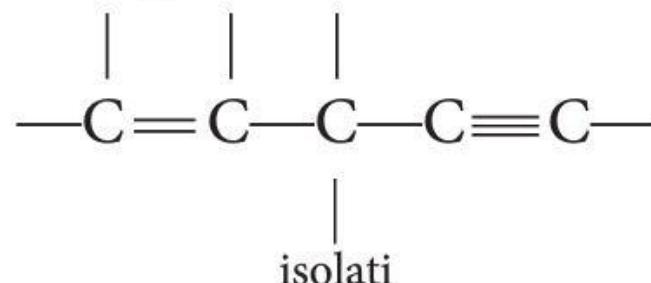
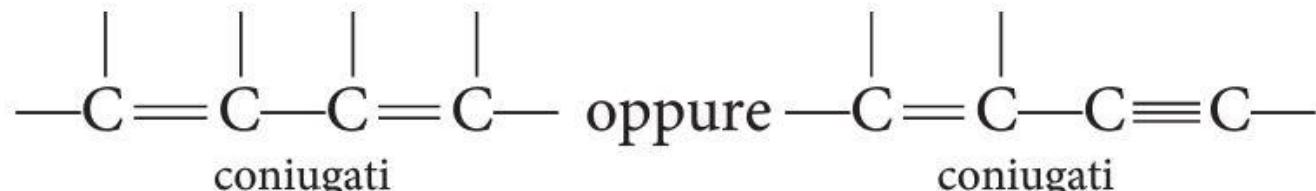
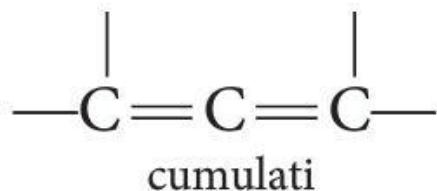


alternati a legami semplici

ISOLATI



separati da più legami semplici



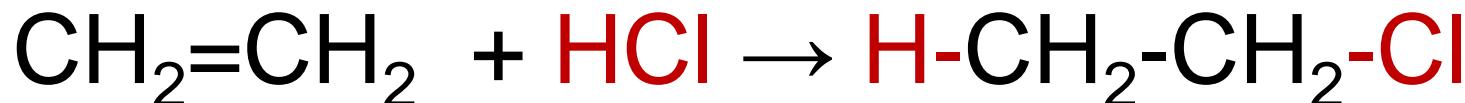
Reazioni di alcheni e alchini: addizione elettrofila

gli elettrofili sono molecole o ioni che possono accettare un doppietto elettronico

gli elettroni π sono meno vincolati rispetto a quelli σ



possono essere utilizzati per formare legami con elettrofili

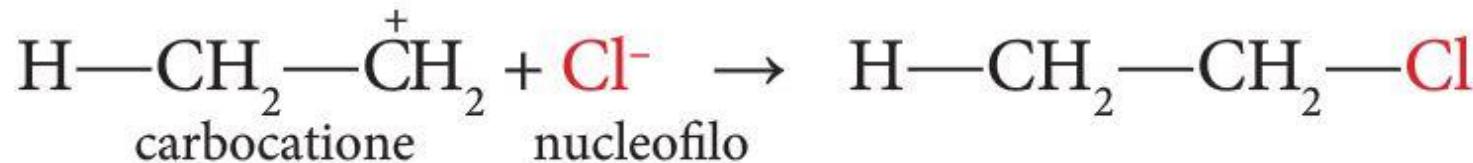
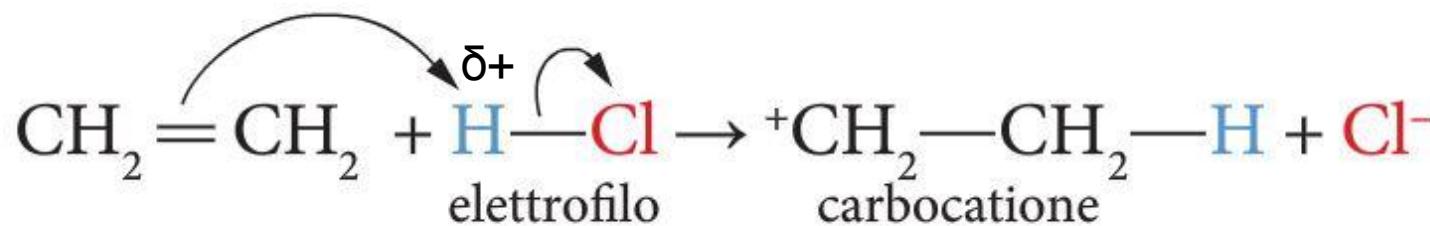
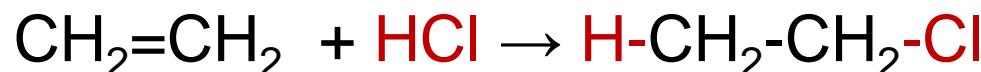


gli atomi di idrogeno e cloro si aggiungono all'etene
il doppio legame viene saturato



Meccanismo di reazione: addizione eletrofila

Comporta la *rottura eterolitica* dei legami



la reazione è esotermica

approfondimento: elettrofili e nucleofili

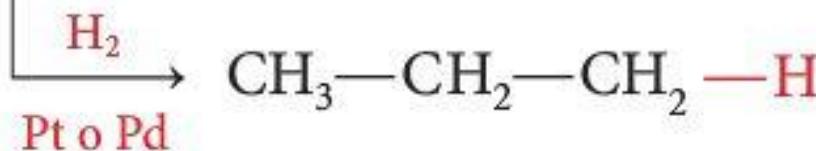
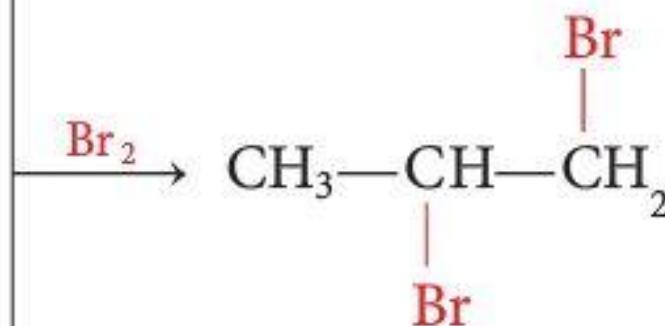
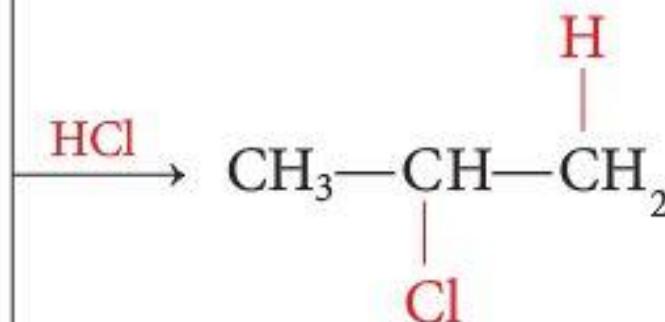
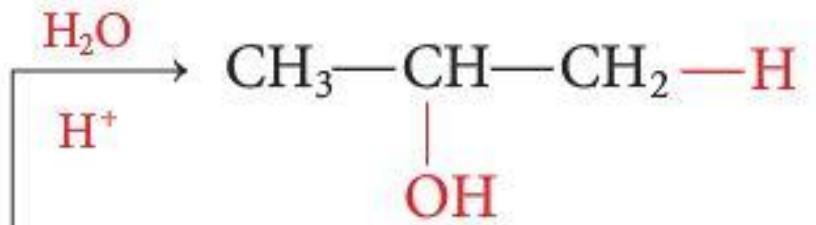
reazioni



Le reazioni di addizione per il gruppo – ene

1. Addizione di **acqua**
2. Addizione di **idracidi**
3. Addizione di **alogeni**
4. Addizione di **idrogeno**

Le reazioni degli alchini sono simili
(con qualche differenza)

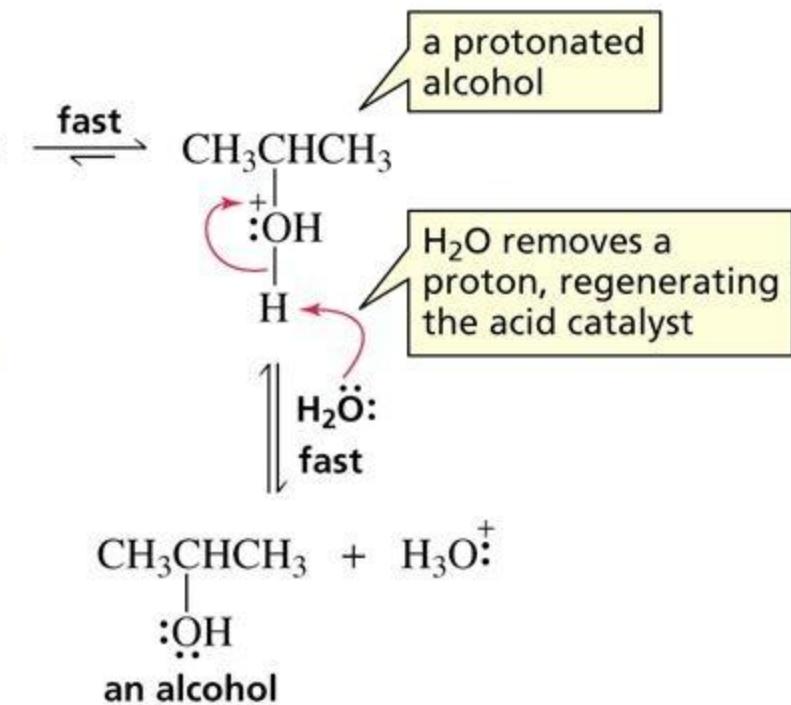
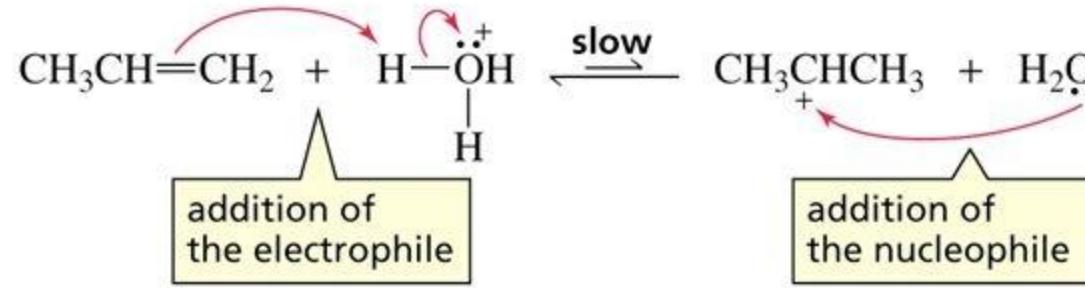


approfondimento: elettrofili e nucleofili

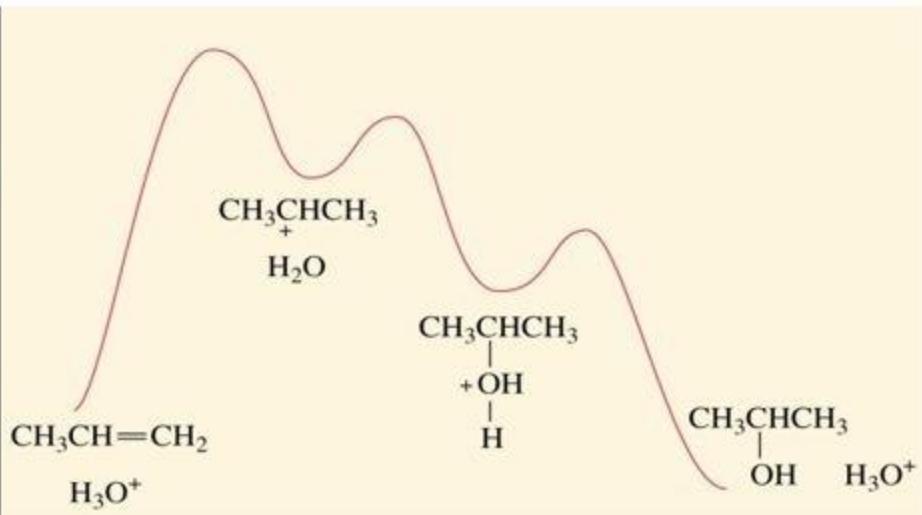


Addizione di acqua ad un alchene, catalizzata da un ambiente acido

mechanism for the acid-catalyzed addition of water



Energy (kJ/mol)



Progress of the reaction

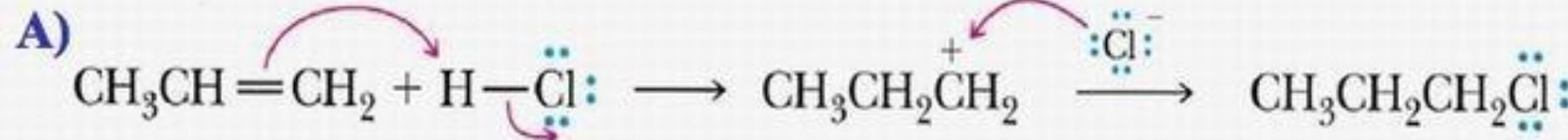


Regola di Markovnikov:



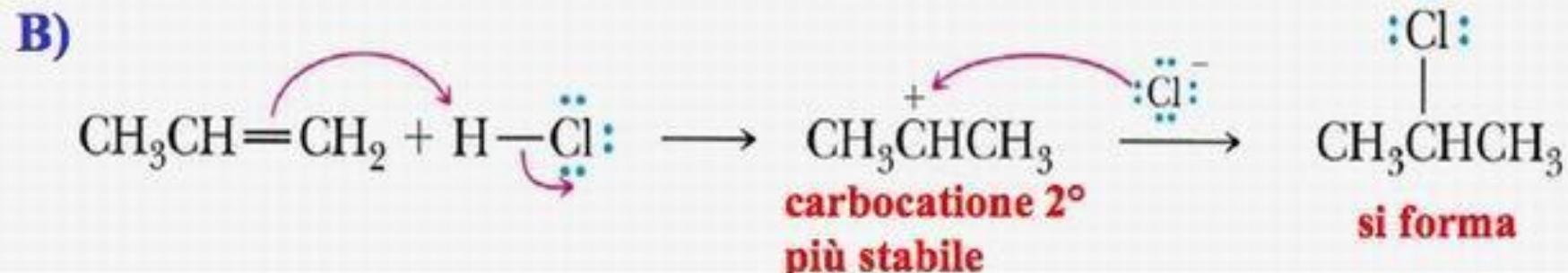
la componente elettrofila si unisce all'atomo di C con più atomi di H

Vladimir Markovnikov (1838-1904)



carbocatione 1°
meno stabile

non si forma

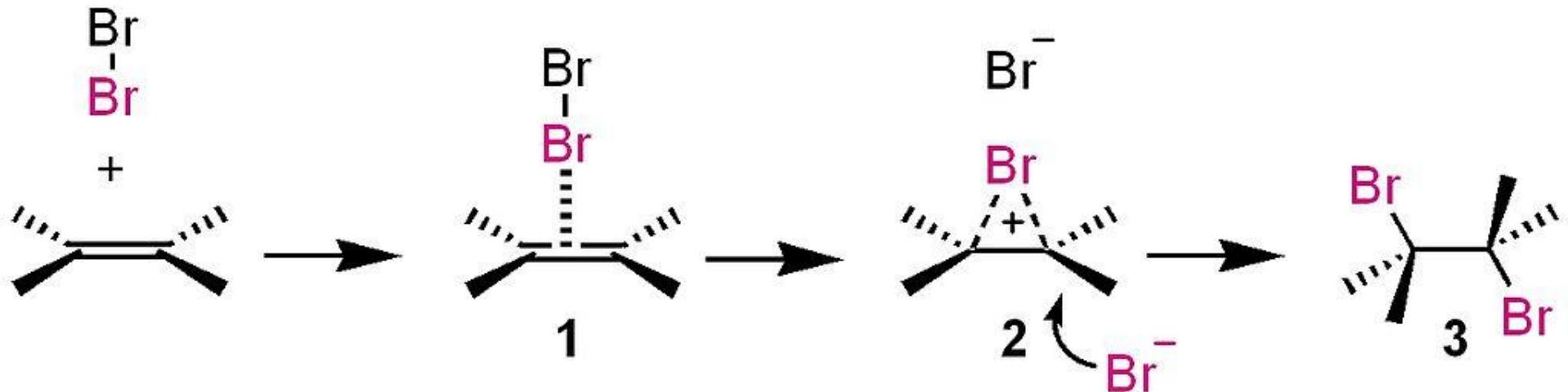


carbocatione 2°
più stabile

si forma



Addizione di un alogeno ad un alchene



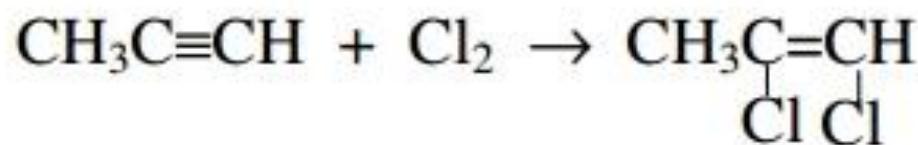
L'addizione di alogeni al doppio legame C=C funziona molto bene quando l'alogeno è o il bromo o il cloro. Lo iodio è troppo grosso e il fluoro è troppo reattivo.

Idrogenazione di un alchene

Questa reazione può avvenire solo in presenza di un catalizzatore metallico come Pt, Pd, Ni. Il metallo adsorbe sulla sua superficie sia l'idrogeno sia l'alchene. Questi si vengono così a trovare legati alla superficie del metallo uno di fronte all'altro e possono reagire.

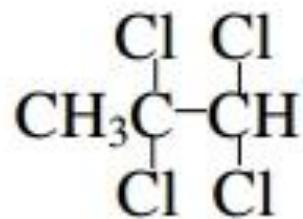
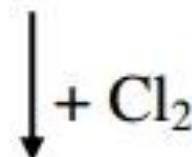


Esempio di addizione di un alogeno a un alchino:



PROPINO

cis e trans 1,2 DICLOROPROPENE



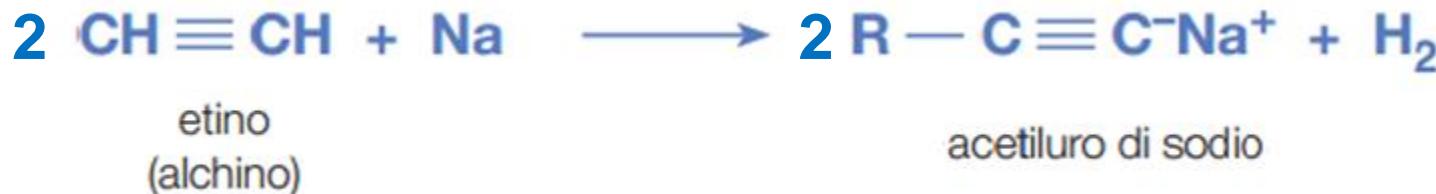
1,1,2,2 TETRACLOROPROPANO



Reazioni di sostituzione dell'idrogeno alchilico

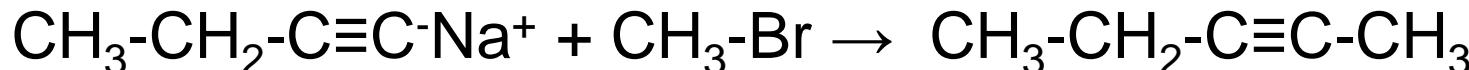
Sono reazioni tipiche degli alchini con triplo legame situato sull'atomo di C primario

Si basano sul comportamento debolmente acido di questi alchini. Si ottiene il **distacco di uno ione H⁺** a seguito della **rottura eterolitica del legame C-H**.

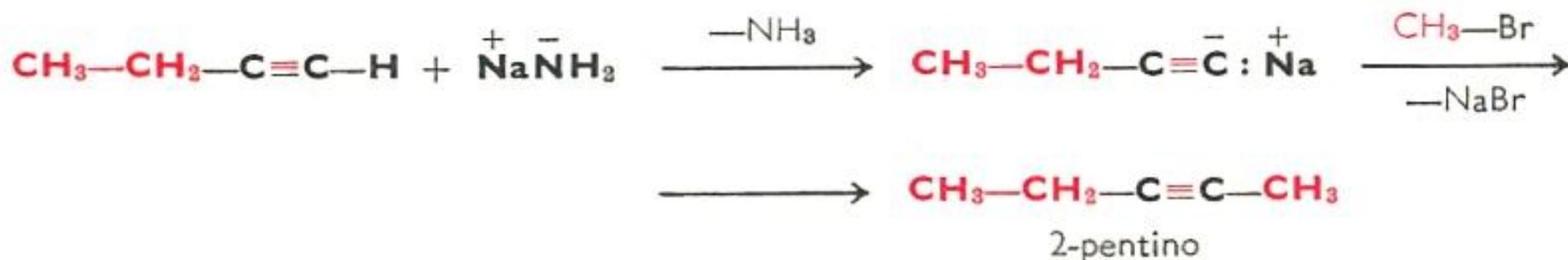
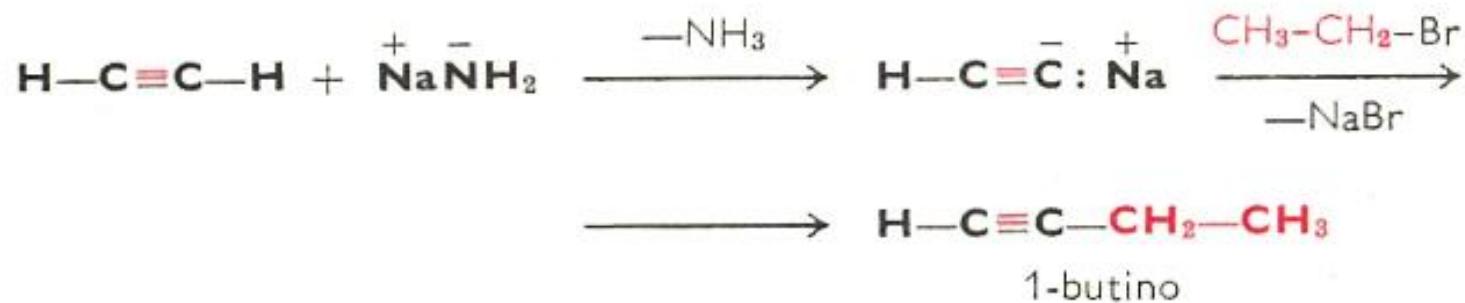


La reazione viene favorita da **basi forti** (**sodio**, **sodiammide** = NaNH_2)
E' in pratica una **salificazione**.

L'acetiluro di sodio si presta per allungare la catena mediante reazione con un alogenuro alchilico: $\text{R-CCNa} + \text{R}'\text{X} \rightarrow \text{RCCR}' + \text{NaX}$

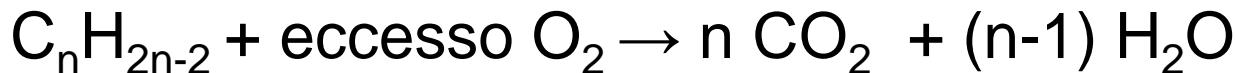


Preparazione degli alchini per alchilazione dell'acetilene



Reazioni di combustione e polimerizzazione

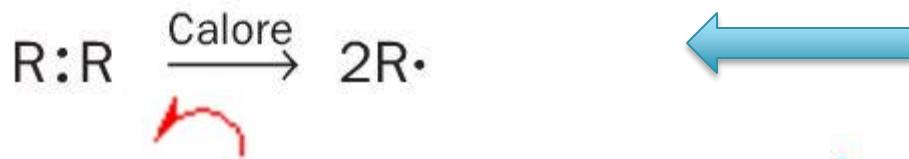
Combustione:



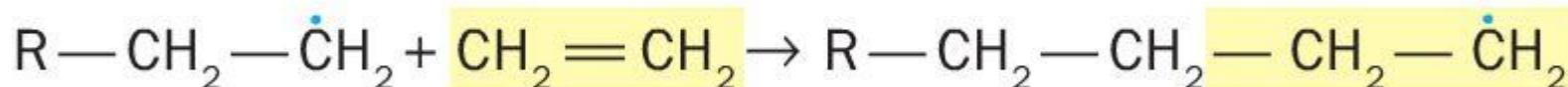
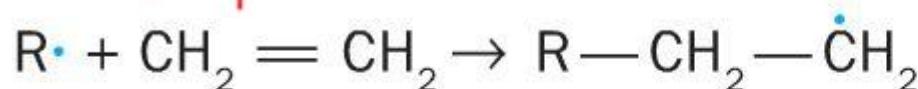
Polimerizzazione

in presenza di perossidi, radiazioni UV, calore, gli **alcheni** possono essere **addizionati da radicali liberi** che attaccano il doppio legame, trasformando l'alchene in un radicale

Es. polimerizzazione dell'etene con formazione del **polietilene**



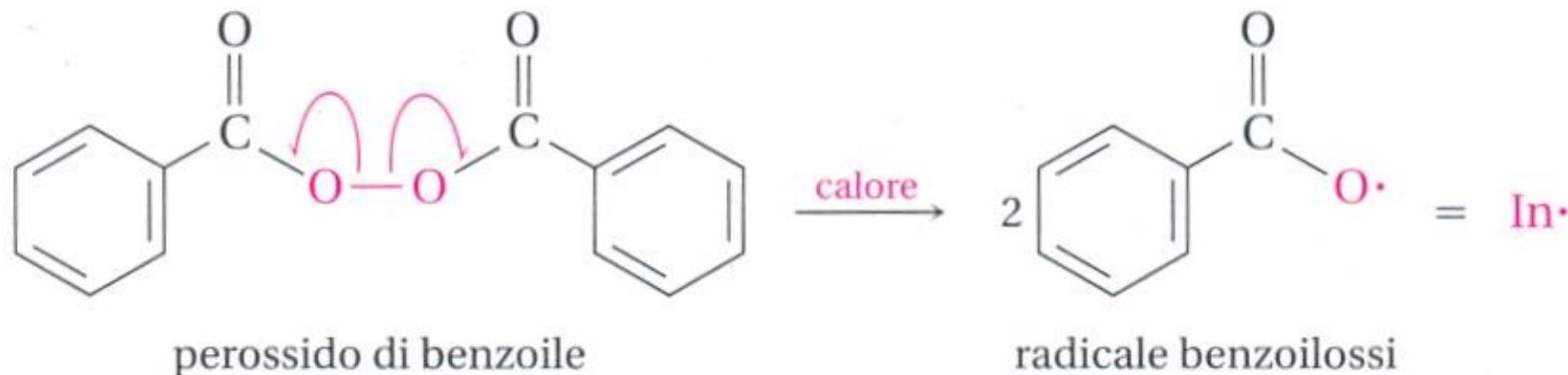
catalizzatore, iniziatore radicalico, fornisce piccole quantità di radicali



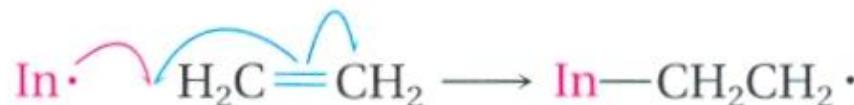
Polimerizzazione dell'etilene

La polimerizzazione degli alcheni decorre con i tre stadi tipici dei processi radicalici: *inizio, propagazione e arresto*.

Nello stadio di inizio il catalizzatore fornisce piccole quantità di radicali:



Uno di questi radicali, In·, si somma alla molecola dell'etilene fornendo un radicale del carbonio:



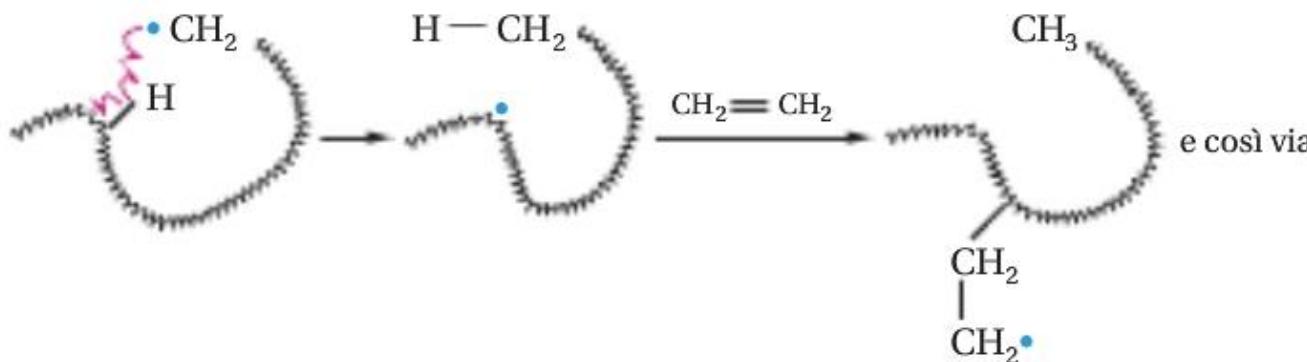
La propagazione della reazione si verifica quando il radicale del carbonio va ad addizionarsi a un'altra molecola di etilene:



Polimerizzazione dell'etilene

La catena di atomi di carbonio continua a crescere in lunghezza finché non avviene una reazione di terminazione (per esempio, una combinazione di due radicali).

Potremmo pensare che in questo processo si formi un'unica, lunga catena di atomi di carbonio, ma questo non si verifica sempre. Una catena polimerica in crescita può strappare un atomo di idrogeno appartenente a un carbonio della catena stessa, producendo una ramificazione.



Alla fine si forma una molecola gigante, con ramificazioni più o meno lunghe:



poco ramificato, ha forze intermolecolari elevate e maggiore rigidità



polietilene ramificato



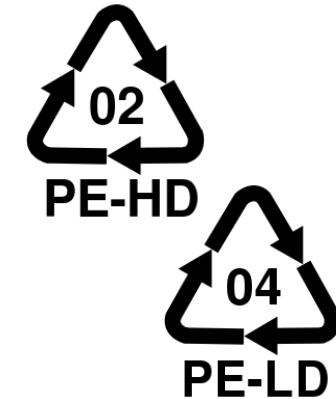
molto più ramificato
dell'HDPE, è più duttile e
meno rigido



Alcuni alcheni e i loro polimeri

Monomero	Sezione del polimero	Impieghi comuni
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ Etene (etilene)	$\begin{array}{cccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$ <p style="text-align: center;">Polietilene</p>	bottiglie di plastica, pellicole, materiali isolanti
$\text{CH}_2 = \text{CH}$ Cloroetene (cloruro di vinile)	$\begin{array}{cccccc} \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & \text{Cl} \\ & & & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$ <p style="text-align: center;">Polivinilcloruro (PVC)</p>	tubazioni, gomma per innaffiare, sacchi dell'immondizia
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} \end{array}$ Propene (propilene)	$\begin{array}{cccccc} \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} & \text{CH}_3 \\ & & & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$ <p style="text-align: center;">Polipropilene</p>	abbigliamento da sci, tappeti, giunti artificiali
$\begin{array}{c} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{F}-\text{C} = \text{C}-\text{F} \end{array}$ Tetrafluoroetene (tetrafluoroetilene)	$\begin{array}{cccccc} \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} \\ & & & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & & & \\ \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} \end{array}$ <p style="text-align: center;">Politetrafluoroetilene (Teflon)</p>	rivestimenti antiaderenti
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C}-\text{Cl} \end{array}$ 1,1-dicloroetene (cloruro di vinilidene)	$\begin{array}{cccccc} \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & \text{Cl} \\ & & & & & \\ -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\ & & & & & \\ \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & \text{Cl} & \text{H} & \text{Cl} \end{array}$ <p style="text-align: center;">Polivinilidencloruro (Saran)</p>	pellicole e imballaggi di plastica
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{CH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{CH} \end{array}$ Feniletene (stirene)	$\begin{array}{ccccccc} \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 \\ & & & & & & \\ -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH} & -\text{CH}_2 \\ & & & & & & \\ \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p style="text-align: center;">Polistirene</p>	materiali isolanti





PE polietilene. I principali manufatti in polietilene sono: sacchetti per la spesa e per la spazzatura, flaoni di shampoo, detersivo, ecc., teloni agricoli, taniche, tappi per spray, secchi per vernici e per la spazzatura, pluriball.



Il P.E.T. polietilene tereftalato, la tipica plastica delle bottiglie d'acqua e di altre bevande gassate, è invece un POLIMERO di CONDENSAZIONE)



PP polipropilene. È impiegato nel settore medico (siringhe monouso), per bicchieri di plastica, yogurt, nastri adesivi, bottiglie



Proprietà fisiche degli alcheni:

Lo stato fisico, temperatura di ebollizione e fusione, densità, dipendono da pm e ramificazioni della catena

Proprietà fisiche di alcuni alcheni

Nome	t_{fusione} (°C)	$t_{\text{ebollizione}}$ (°C)	Densità (g/cm³)
etene	-169	-102	-
propene	-185	-48	-
1-butene	-150	-6,5	-
2-cis-butene	-139	4	-
2-trans-butene	-106	1	-
1-pentene	-	30	0,643
1-esene	-138	63,5	0,675
1-eptene	-119	93	0,698
1-decene	-87	171	0,743

C 2 -4 gas C 5 – 14 liquidi C \geq 15 solidi



Proprietà fisiche degli alchini:

Lo stato fisico, temperatura di ebollizione e fusione, densità, dipendono da pm e ramificazioni della catena

Proprietà fisiche di alcuni alchini

Nome	t_{fusione} (°C)	$t_{\text{ebollizione}}$ (°C)	Densità (g/cm³)
etino	-82	-75	-
propino	-101	-23	-
1-butino	-122	9	-
1-pentino	-98	40	0,695
2-esino	-92	84	0,730
3-esino	-51	81	0,725
1-decino	-36	182	0,770

C 2 -4 gas C 5 – 14 liquidi C \geq 15 solidi



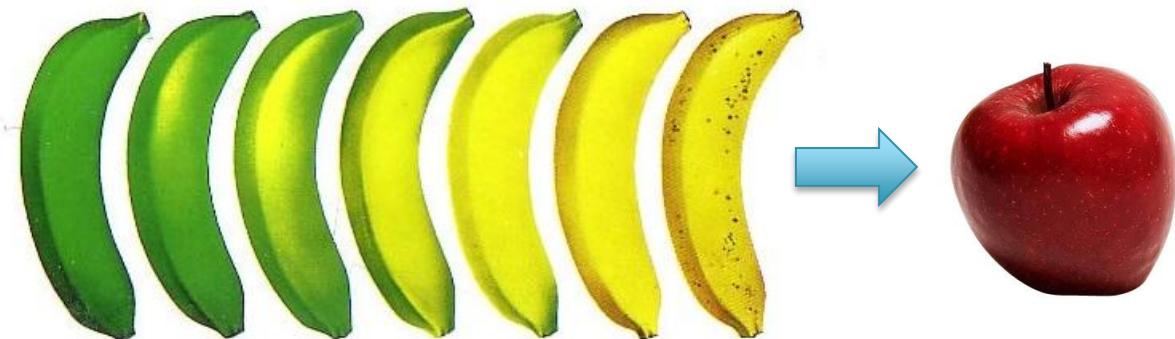


L'etilene è un **fitormone**. Viene sintetizzato dalle piante a partire dall'amminoacido metionina.

Come ormone, influisce sulla germinazione e sull'invecchiamento della pianta.

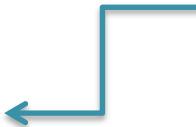
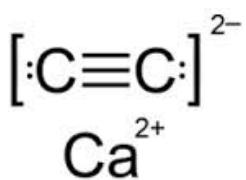
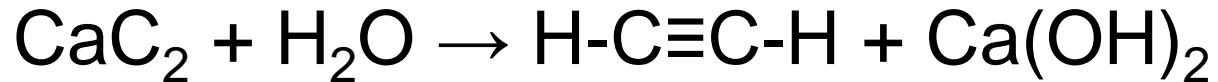
Provoca la **maturazione dei frutti**, lo sviluppo dei germogli, la caduta delle foglie in autunno e la morte di parti della pianta.

In agricoltura viene **utilizzato per far completare la maturazione di frutti raccolti acerbi**. Per esempio, i pomodori raccolti non ancora maturi, trasportati, vengono fatti maturare con l'aiuto dell'etilene o mettendoli a contatto con frutti già maturi che, liberando il gas, ne completano la maturazione.



acetilene

Preparazione:



Gas incolore ed estremamente infiammabile.

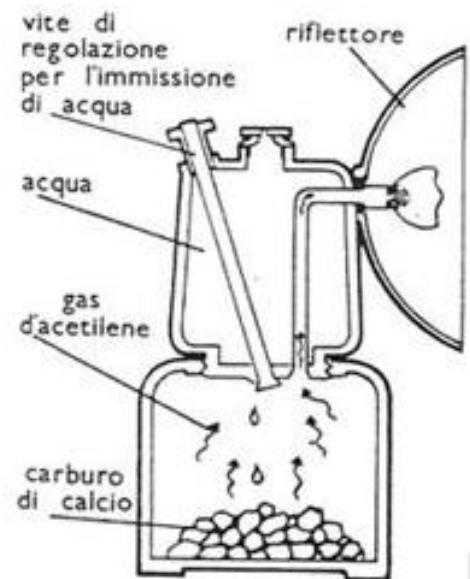
Ha una temperatura di autoaccensione di circa 20°C.

È un gas estremamente pericoloso perché può esplodere anche con inneschi minimi.

La maggior parte dell'acetilene è utilizzata come **intermedio di sintesi di altri composti**.

La restante produzione di acetilene è usato per **saldatura e taglio dei metalli** (ossiacetilene), dato che la sua combustione con l'ossigeno produce una fiamma la cui temperatura arriva a circa 3300 °C.

L'acetilene è utilizzato nei **dispositivi di illuminazione** utilizzati dagli speleologi dove viene prodotto *in situ* a partire dal carburo di calcio per reazione con l'acqua.



A cartoon illustration of Marge Simpson, a yellow-skinned woman with large blue hair and a pearl necklace. She is gesturing with her right hand towards a large, light-blue thought bubble.

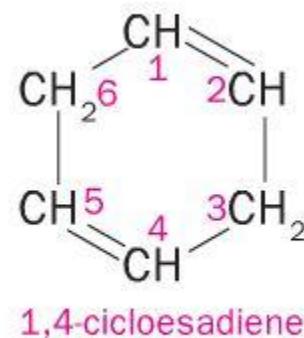
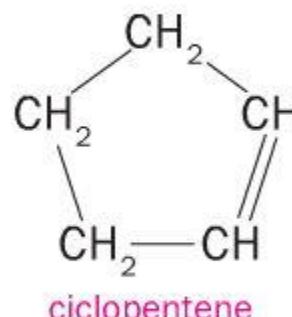
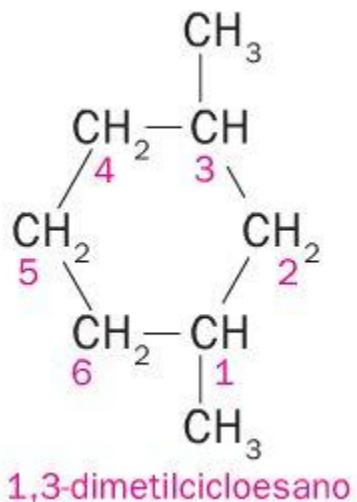
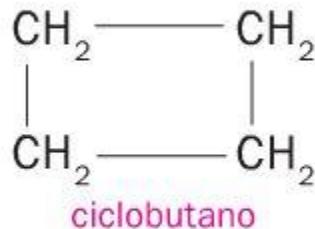
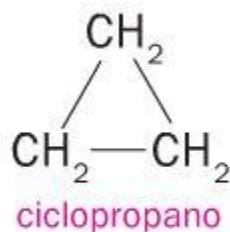
*....ora sai tutto
su alcheni e
alchini ...*

idrocarburi. ciclici
alifatici (aliclici)

Chimica organica

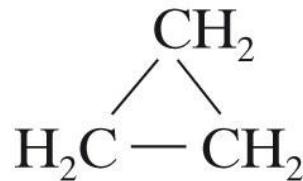


Nome	Formula
cicloalcani	$C_n H_{2n}$
cicloalcheni	$C_n H_{2n-2}$
cicloalchini	$C_n H_{2n-4}$

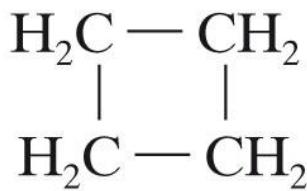


I **cicloalcani** sono idrocarburi alifatici che, a partire dal propano, possono chiudere la catena di atomi di carbonio con la perdita di due atomi di idrogeno.

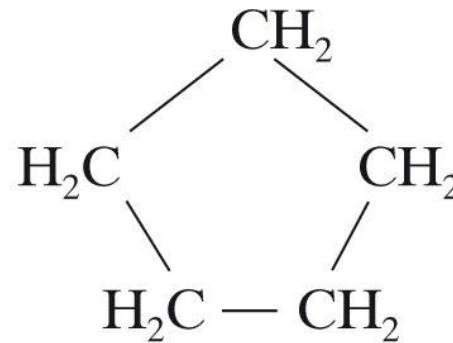
La formula generale dei cicloalcani è **C_nH_{2n}**



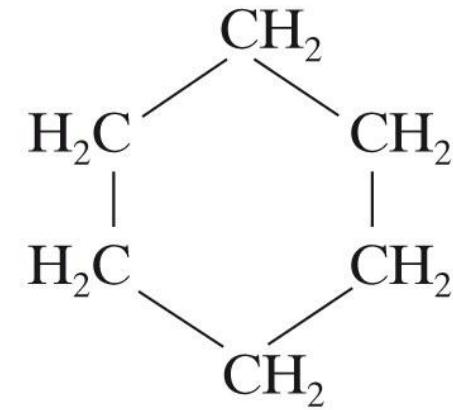
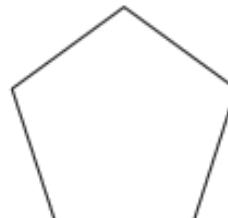
ciclopropano



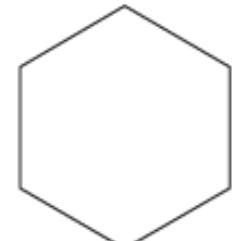
ciclobutano



ciclopentano



cicloesano



nel ciclopropano e ciclobutano sono presenti **forti tensioni**



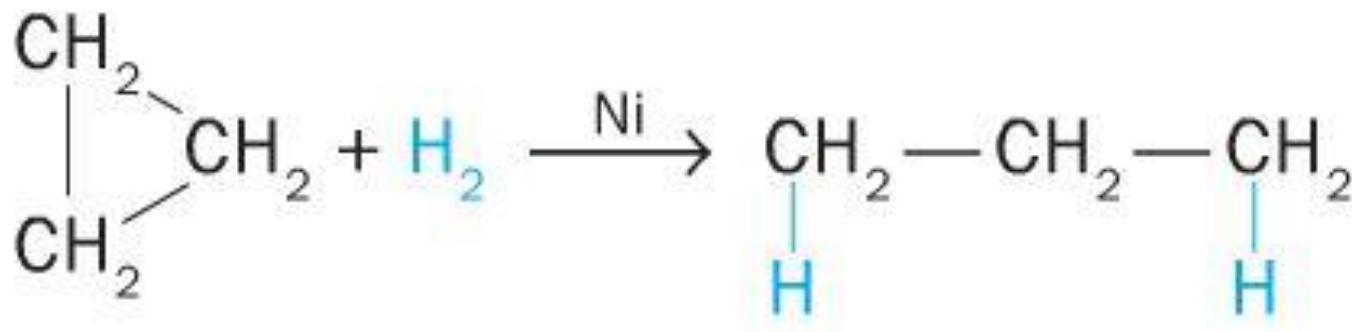
gli **angoli di legame** sono 60 e 88*, minori di 109.5°



molecole **instabili**



reazioni di **addizione** con apertura dell'anello

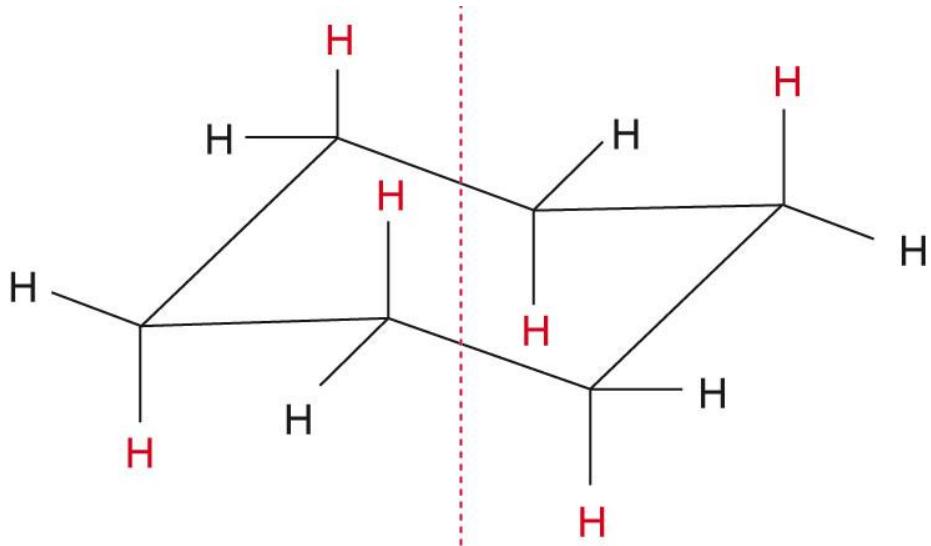


Ciclopentano e cicloesano sono invece stabili e tendono a dare piuttosto reazioni di **sostituzione radicalica**, tipiche dei composti saturi.

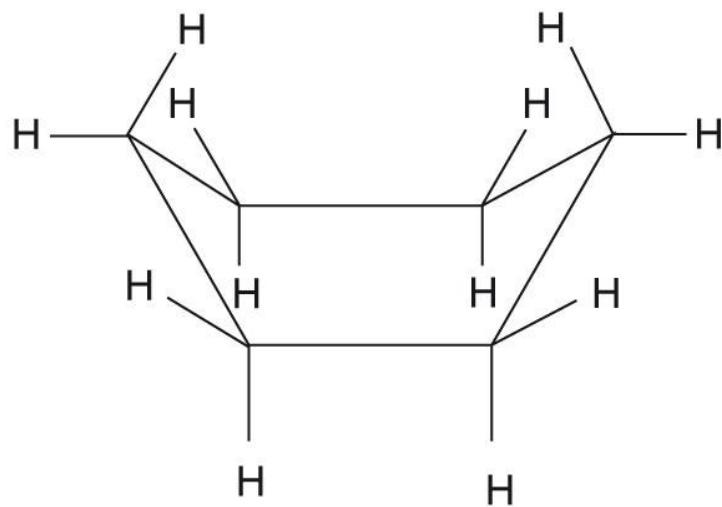
* non 90°(perché gli atomi di C non sono esattamente nello stesso piano)



Il cicloalcano più interessante dal punto di vista biologico è il cicloesano, che presenta due strutture possibili: **a sedia** (più stabile) e **a barca** (meno stabile).

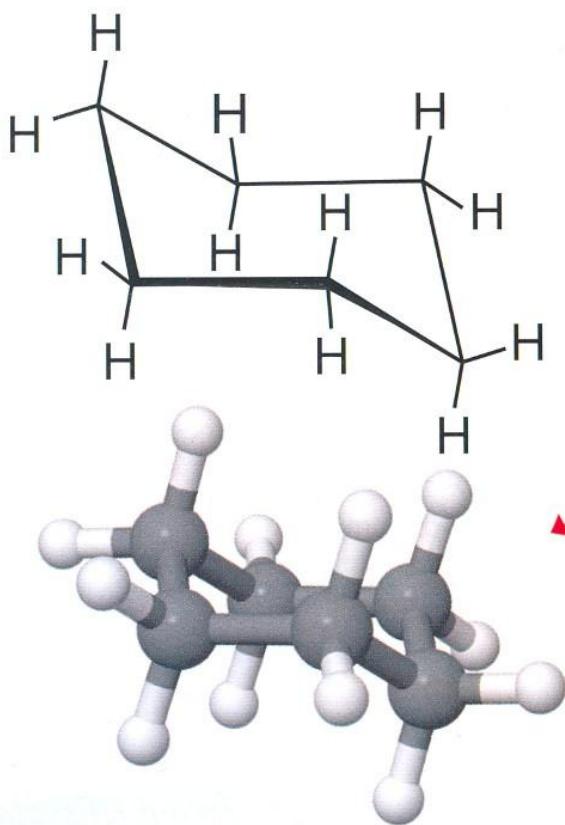


conformazione a sedia
(più stabile)

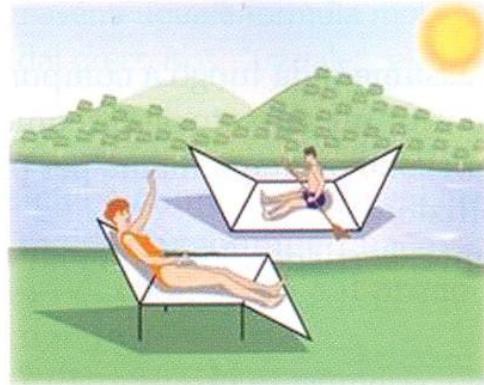


conformazione a barca
(meno stabile)

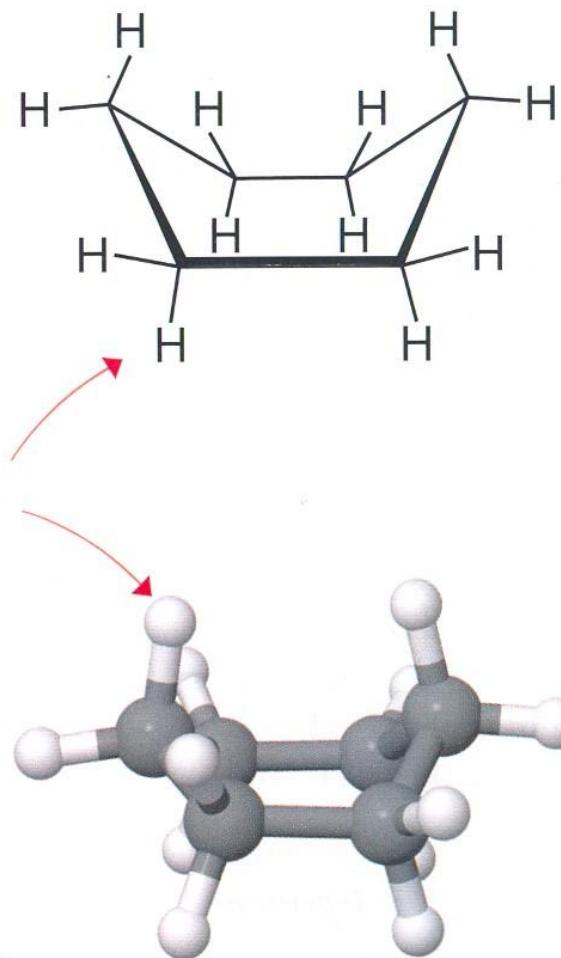




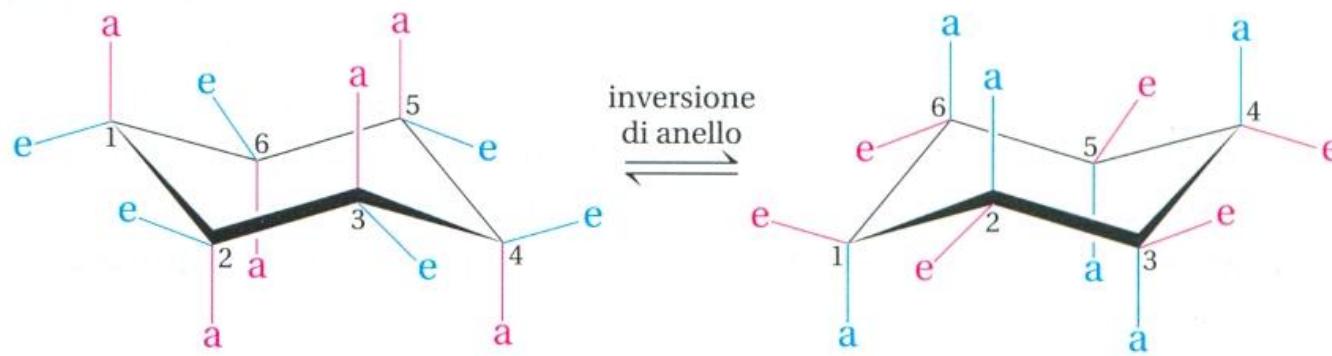
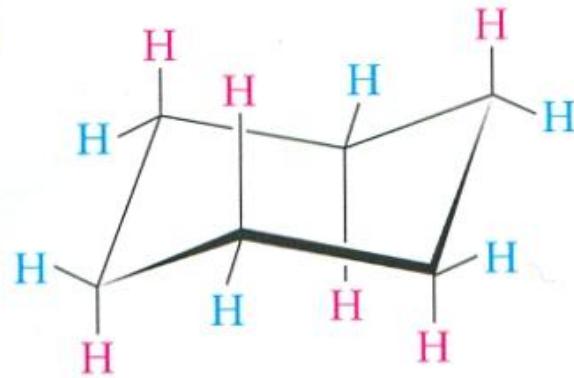
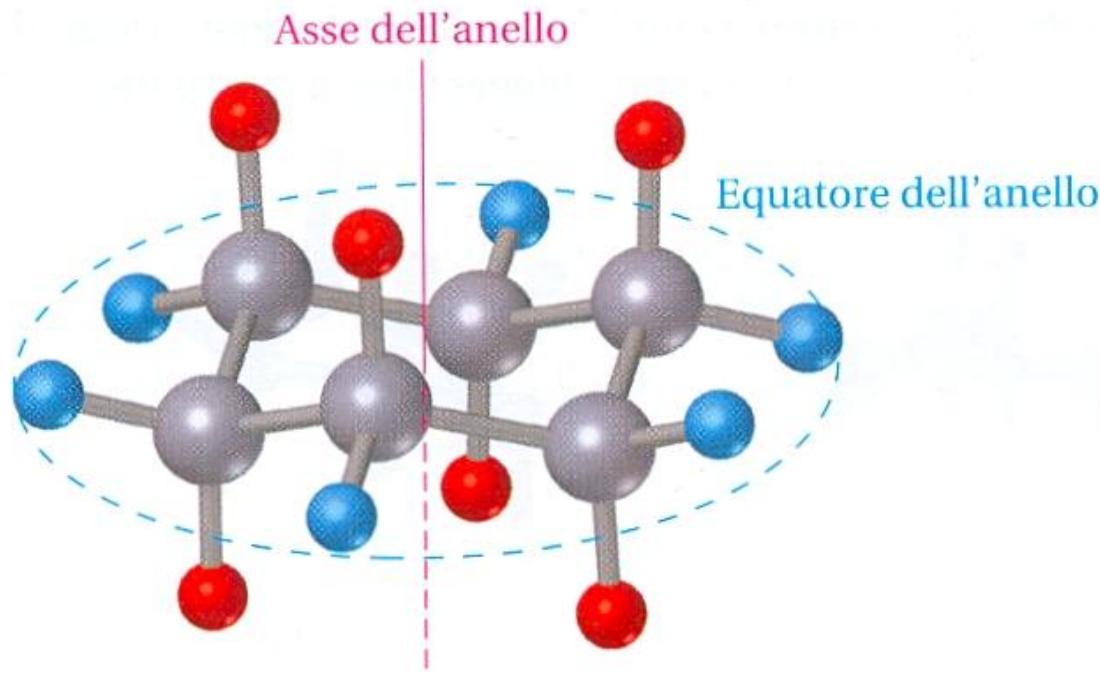
forma a sedia



forma a barca



Nella conformazione a sedia tutti gli angoli C-C-C sono di 109.5° e non esistono tensioni torsionali, perché tutti i legami C-H sono sfalsati



I legami assiali (in rosso) nella conformazione di sinistra diventano legami equatoriali (in rosso) nella conformazione di destra per effetto dell'inversione di anello.

Il cicloesano è dotato di mobilità conformazionale



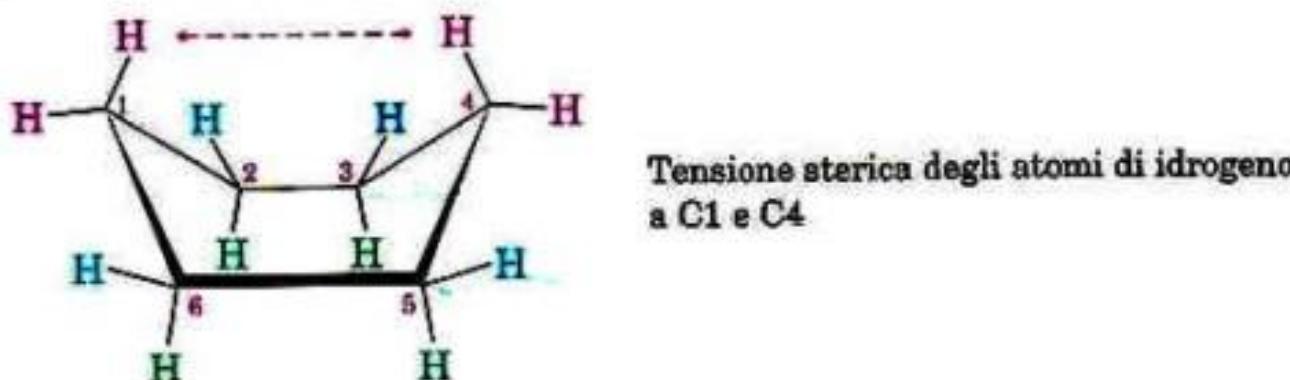
Inversione di anello

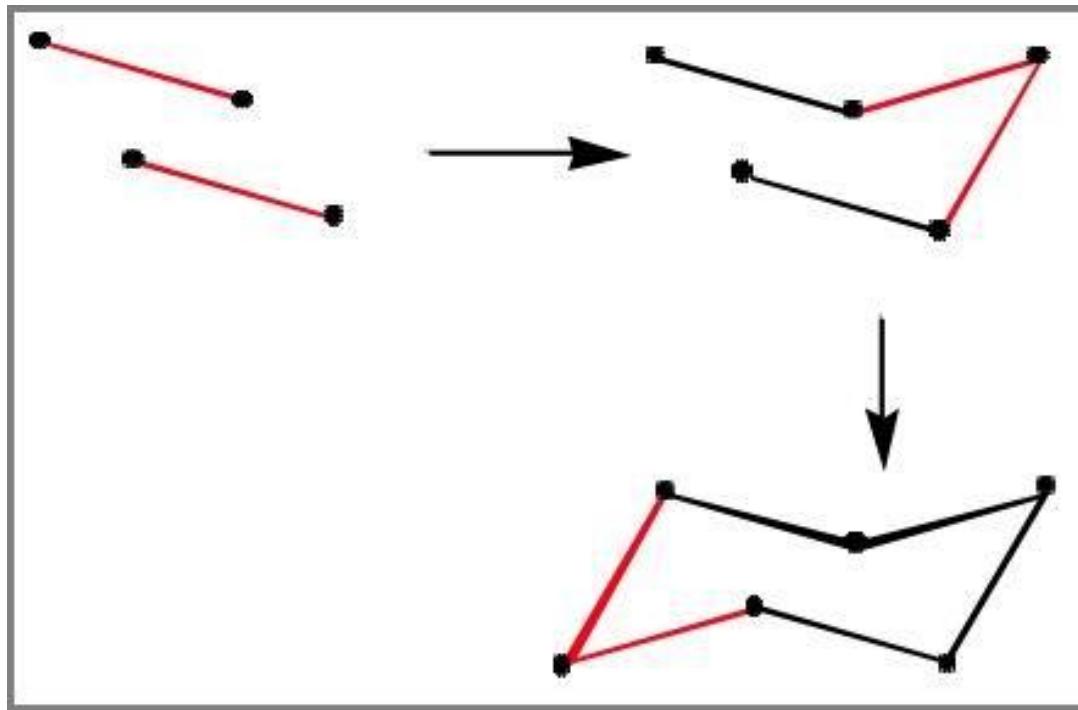


L'anello del cicloesano è conformazionalmente mobile a temperatura ambiente. Se immaginiamo che l'atomo di carbonio che è al di sotto del piano degli altri 4 viene sollevato, e allo stesso modo quello che è al di sopra viene portato al di sotto, si ottiene l'interconversione della sedia nota come **inversione di anello**. La barriera energetica di interconversione sedia-sedia è di solo 12 kcal/mole. Il processo è estremamente rapido e entrambe le sedie sono presenti all'equilibrio.



Quello che avviene a livello dei legami è che i 6 legami assiali nella sedia di sinistra si trasformano nei 6 legami equatoriali della sedia di destra e viceversa. Durante l'inversione il cicloesano assume una conformazione meno stabile che è quella a barca. Questa presenta oltre a 4 tensioni di eclisse degli idrogeni presenti nel piano formato dai carboni C2-C3-C5-C6, anche una tensione sterica di due idrogeni ai C1 e C4.





Disegnare il cicloesano

1. Disegnare due linee parallele, inclinate verso il basso e sfalsate
2. Sistemare un quinto carbonio in alto a destra e unire i legami
3. Sistemare l'ultimo carbonio a sinistra in basso

Su ogni atomo dell'anello vi sono 2 posizioni diverse per i sostituenti: posizione assiale e posizione equatoriale.

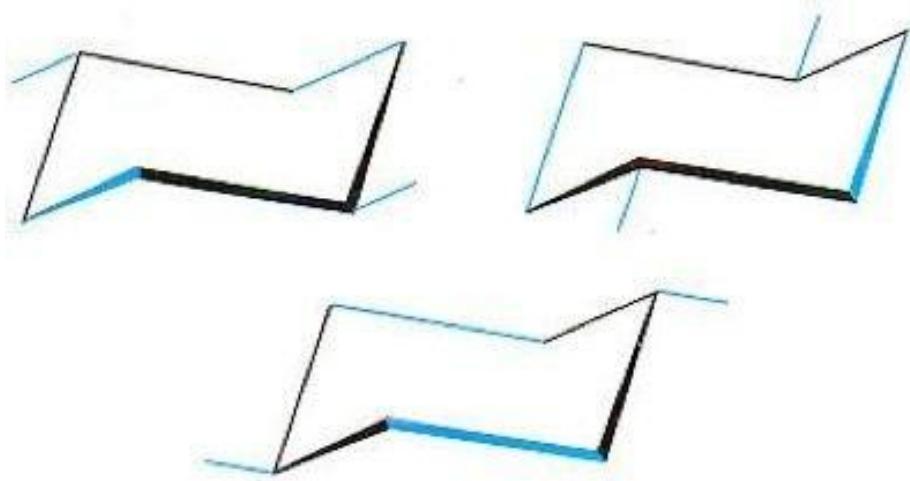


Idrogeni assiali e idrogeni equatoriali

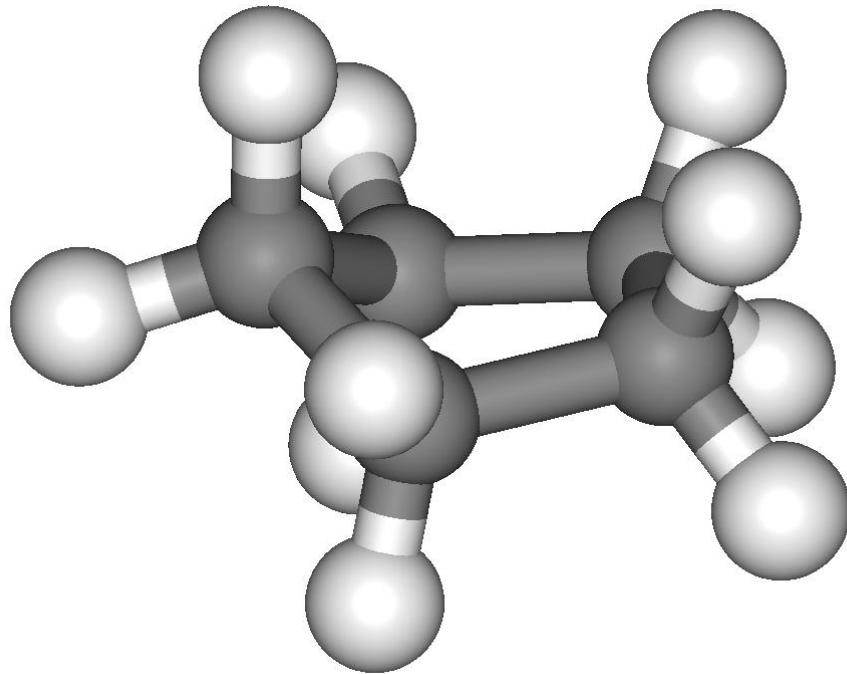
Come si disegnano i legami assiali e i legami equatoriali?

I sei legami assiali sono paralleli e alternativamente su e giu.

I legami equatoriali si disegnano come 3 gruppi di linee parallele.



ciclopentano

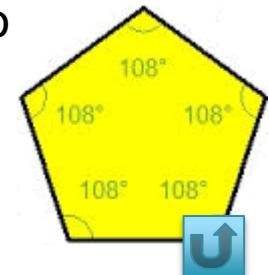


ciclopentano



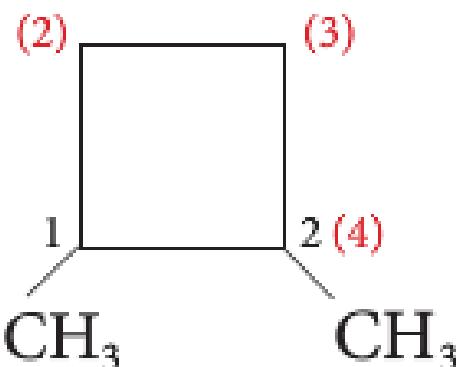
Se il ciclopentano fosse piano non avrebbe tensione angolare ma avrebbe una considerevole tensione torsionale (5 coppie di idrogeni eclissati).

Il ciclopentano assume una conformazione piegata a busta in cui l'aumento di tensione angolare bilancia la diminuzione di tensione torsionale (un moto vibrazionale continuamente muove la distorsione da un punto all'altro del ciclo).

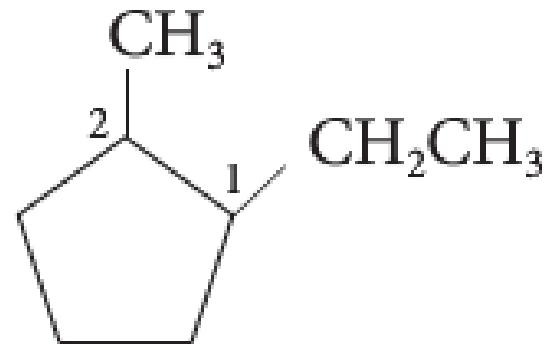


Nomenclatura cicloalcani

- se è presente **un solo sostituente**, non serve numerazione
- se ci sono **2 o più sostituenti**, gli atomi di C si numerano in modo da dare loro il numero più piccolo possibile
- a **parità di numerazione** si segue l'ordine alfabetico



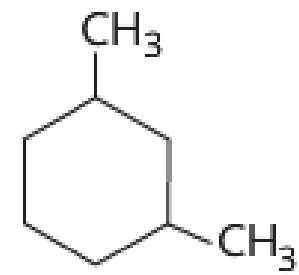
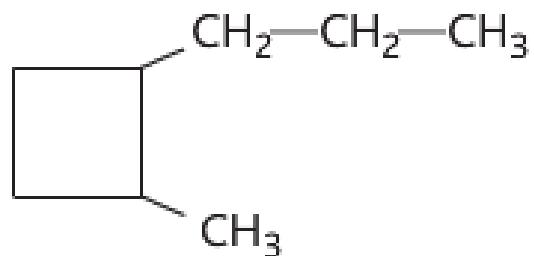
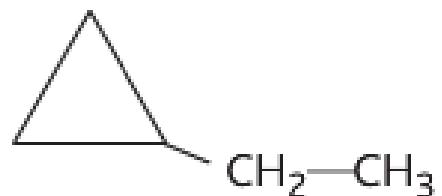
1,2-dimetilciclobutano
(e non 1,4-dimetilciclobutano)



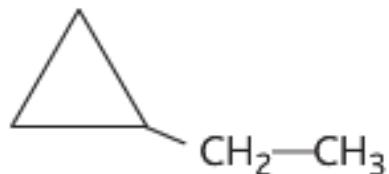
1-etil-2-metilciclopentano
(e non 2-etil-1-metilciclopentano)



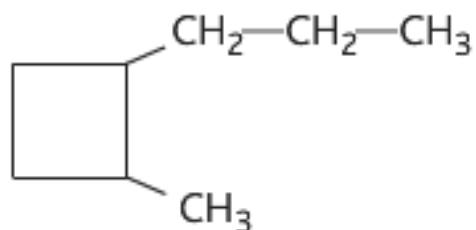
Assegna il nome



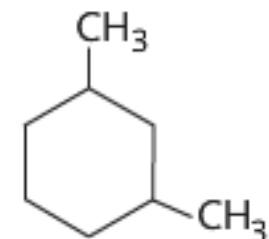
Assegna il nome



etilciclopropano



1-metil-2-propilciclobutano



1,3-dimetilcicloesano

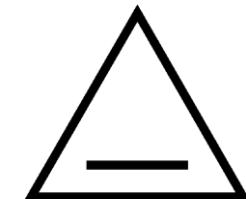


Cicloalcheni e cicloalchini

I **cicloalcheni** sono idrocarburi contenenti un **doppio legame C=C**

Presentano formula bruta $\mathbf{C_nH_{(2n-2)}}$

Sono molecole con una certa tensione di anello (vi sono almeno due atomi di carbonio ibridati sp^2), per cui la reazione di apertura dell'anello non è molto difficile

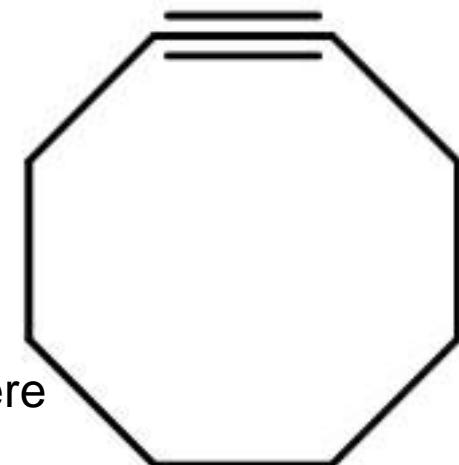


I **cicloalchini** sono una classe di idrocarburi in cui è presente un **triplo legame C≡C**.

Hanno formula bruta generale $\mathbf{C_nH_{(2n-4)}}$

A causa della natura lineare triplo legame, presentano una forte tensione d'anello e possono quindi esistere soltanto quando il numero di atomi di carbonio è abbastanza grande da permettere questa geometria molecolare.

Il **cicloottino** (C_8H_{12}) è il cicloalchino più piccolo in grado di essere conservato come sostanza stabile.



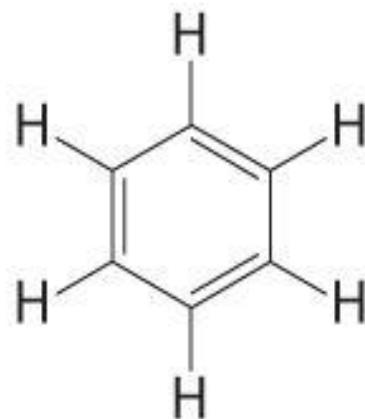
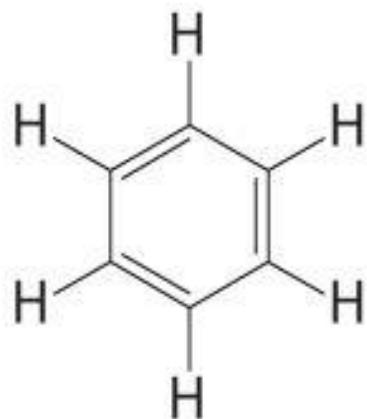
idrocarburi
aromatici

Chimica organica

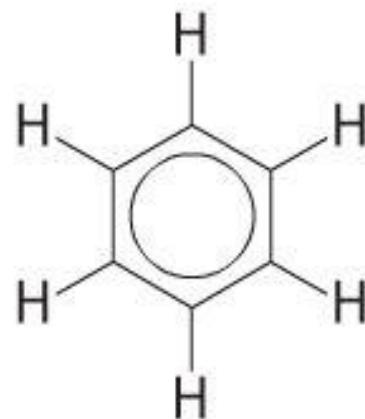
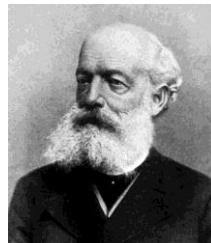


Il capostipite degli **idrocarburi aromatici** è il **benzene, C₆H₆**

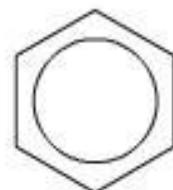
Il benzene viene rappresentato come ibrido di risonanza di due forme limite che differiscono per la posizione dei doppi legami.



Strutture di Kekulè
(1829-1896)



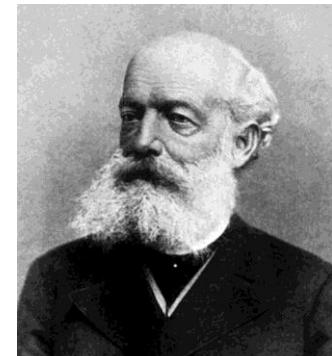
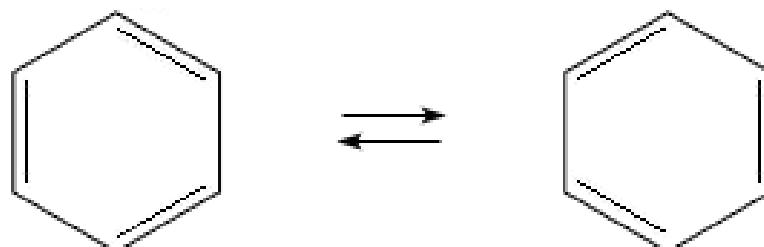
struttura di Thiele
(1865-1918)



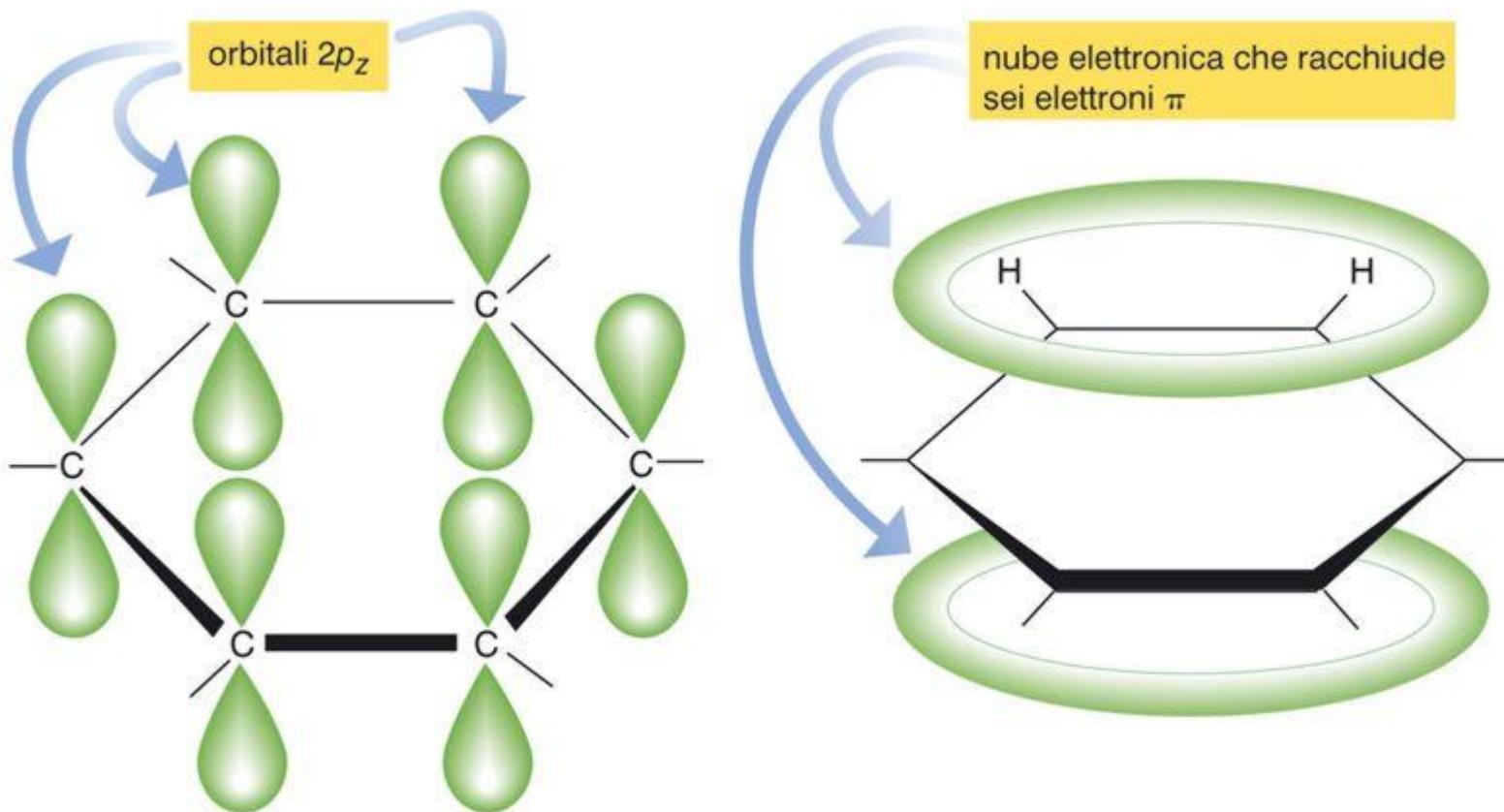
La struttura della molecola del benzene ha rappresentato un enigma per i chimici, a partire dalla seconda metà del diciannovesimo secolo. La sua formula molecolare, C_6H_6 , indicava che il benzene doveva essere un composto altamente insaturo (il corrispondente alcano a 6 atomi di carbonio contiene 14 idrogeni) e pertanto avrebbe dovuto dare con facilità le reazioni tipiche degli idrocarburi insaturi.

Fu ben presto chiaro che il benzene si comportava come se contenesse tre doppi legami. Questi doppi legami mostravano tuttavia **un'insolita inerzia chimica**, tale da non poterli equiparare a "normali" doppi legami carbonio-carbonio. **Il problema era quindi quello di definire una struttura del benzene in grado di accordarsi con le osservazioni sperimentali.**

Il primo a ipotizzare che il benzene avesse una struttura ciclica fu Kekulé (1865). Successivamente, egli **suggerì che la molecola si trovasse in uno stato di equilibrio tra due forme**; un equilibrio talmente rapido che nessuna delle due poteva essere isolata:



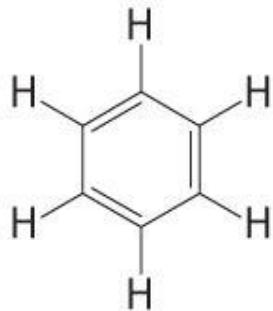
Tutti gli **idrocarburi aromatici** presentano doppi legami π delocalizzati nella molecola, che pertanto risulta particolarmente stabile.



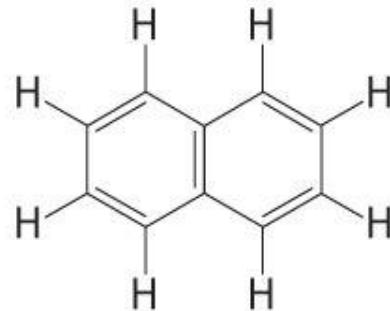
Regola di Hückel → un composto è aromatico se:

- presenta due nuvole circolari di elettroni π delocalizzati sopra e sotto il piano della molecola;
- il numero di elettroni π contenuto nelle nuvole elettroniche è pari a $4n + 2$, dove n è un numero intero (1, 2, 3, ...).

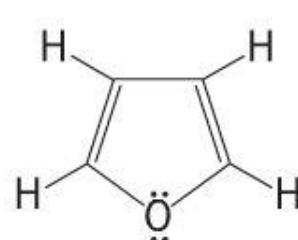
Secondo questa regola si devono ritenere aromatici non solo i derivati del benzene, cioè quelli che contengono l'anello benzenico, ma tutti i composti ciclici che contengono 6, 10, 14, ... elettroni anche se sull'anello compaiono atomi di elementi diversi dal carbonio.



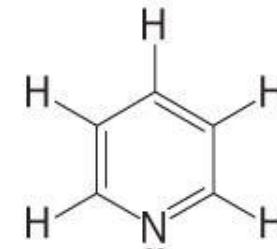
Benzene
(6 elettroni π)



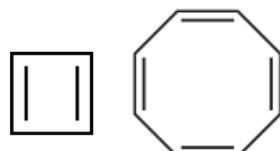
Naftalene
(10)



Furano
(6, compreso il doppietto dell'ossigeno)



Piridina
(6)

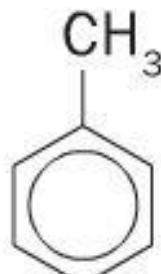


ciclobutadiene e cicloottatetraene non sono aromatici

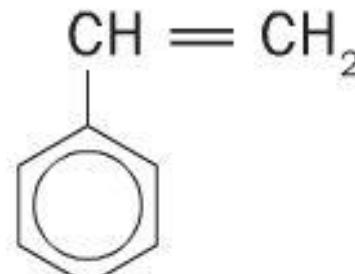


Tutti gli idrocarburi che presentano le caratteristiche di aromaticità del benzene sono detti **areni**, suddivisibili nelle categorie:

- areni monociclici

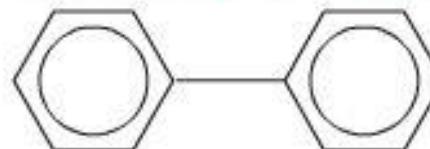


Metilbenzene



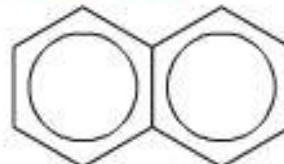
Stirene

- areni policiclici concatenati

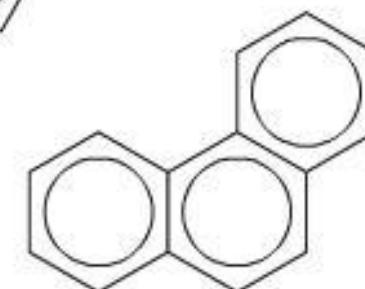


Difenile

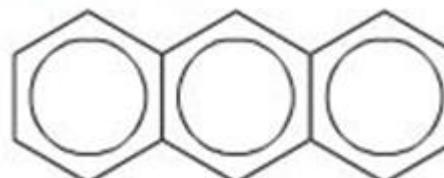
- areni policiclici condensati



Naftalene



Fenantrene



Antracene

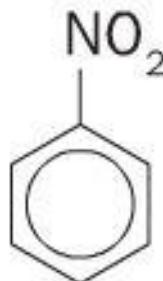


La nomenclatura dei composti aromatici **monosostituiti** utilizza nomi costituiti da un **prefisso** (che indica il sostituente) seguito dalla parola **benzene**.

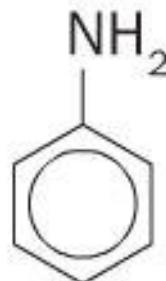
Sono inoltre in uso nomi tradizionali



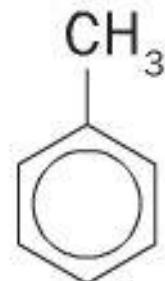
Bromobenzene



Nitrobenzene



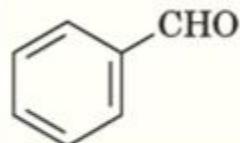
Amminobenzene
(o anilina)



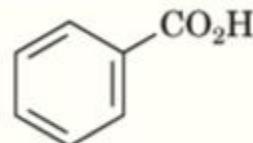
Metilbenzene
(o toluene)



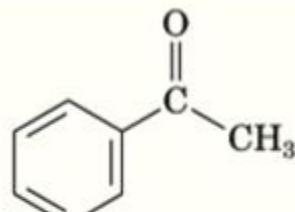
Fenolo



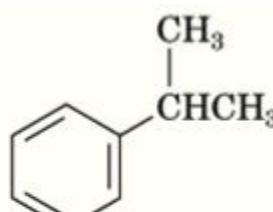
Benzaldeide



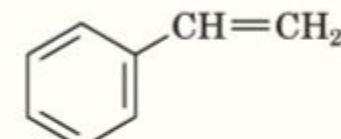
Acido benzoico



Acetofenone



Cumene

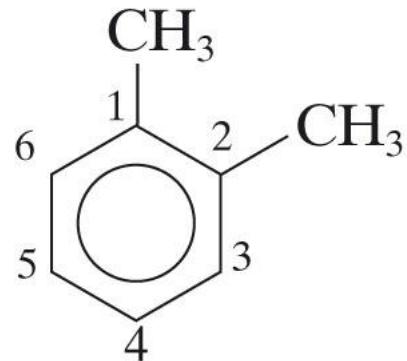


Stirene

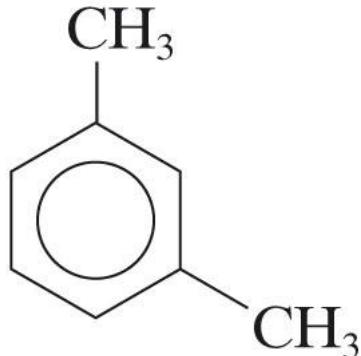


Nei composti aromatici **bisostituiti** si formano isomeri che prendono i prefissi:

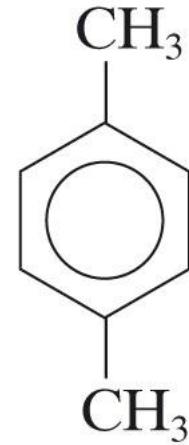
- **orto-** se sono legati a carboni adiacenti
- **meta-** se legati ai carboni 1 e 3
- **para-** se sono legati a carboni opposti.



o-xilene
(1,2-dimetilbenzene)
orto – dimetilbenzene



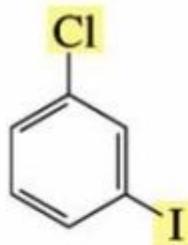
m-xilene
(1,3-dimetilbenzene)
meta – dimetilbenzene



p-xilene
(1,4-dimetilbenzene)
para - dimetilbenzene



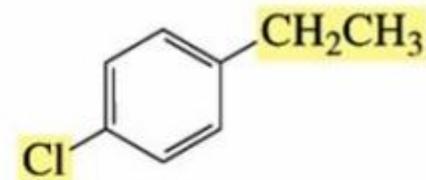
Se ci sono due sostituenti diversi, si usa l'ordine alfabetico



1-chloro-3-iodobenzene
meta-chloriodobenzene
not
1-iodo-3-chlorobenzene
meta-iodochlorobenzene

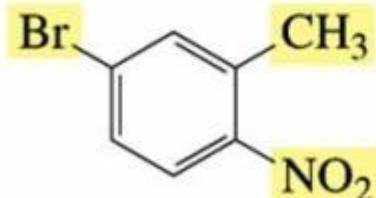


1-bromo-3-nitrobenzene
meta-bromonitrobenzene

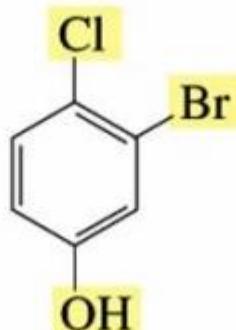


1-chloro-4-ethylbenzene
para-chloroethylbenzene

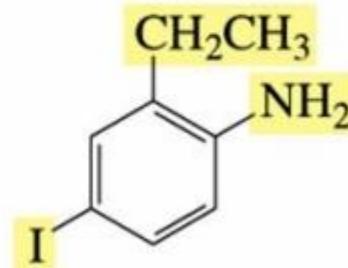
Se si usa un nome comune, il sostituente del composto monofunzionale di cui si usa il nome diventa il sostituente principale.



5-bromo-2-nitrotoluene



3-bromo-4-chlorophenol



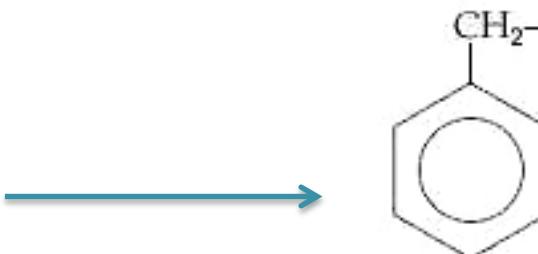
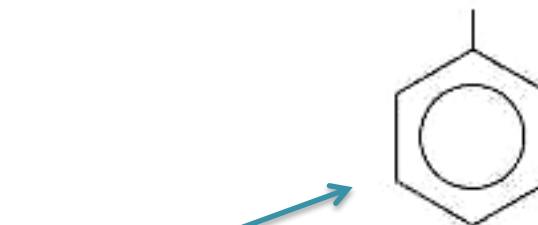
2-ethyl-4-iodoaniline



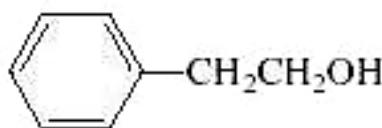
L'anello benzenico può talvolta essere trattato talvolta anche come sostituente

Questo sostituente, indicato talvolta come **Ph —** o **C₆H₅—** viene chiamato **fenile**

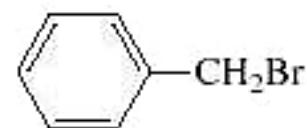
Il gruppo **Ph CH₂—** indicato anche con **C₆H₅CH₂—** è chiamato invece **benzile**



Utilizzando questi gruppi come sostituenti, ad esempio si potrà avere:



2-Feniletanolo

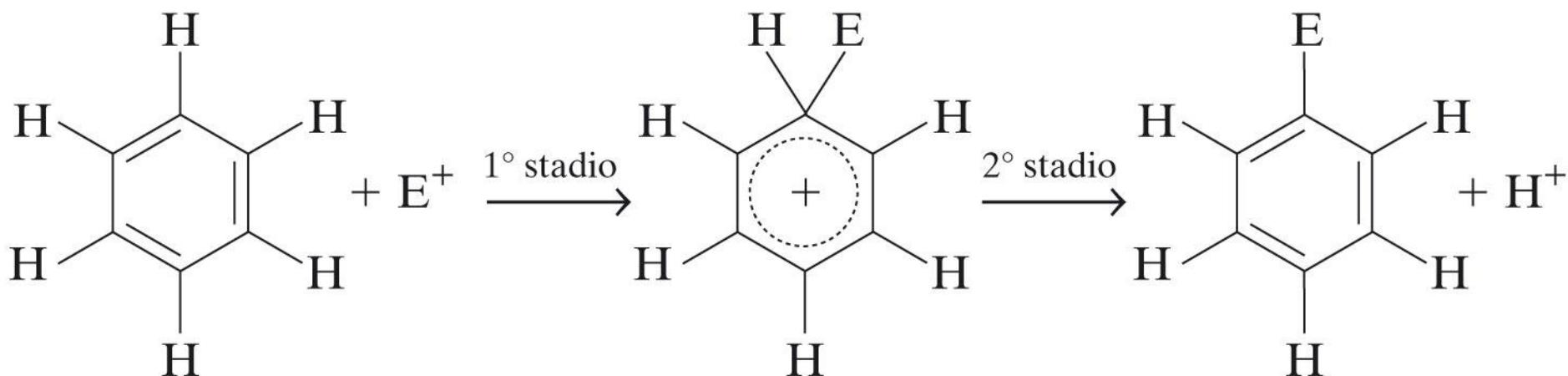


Bromuro di benzile

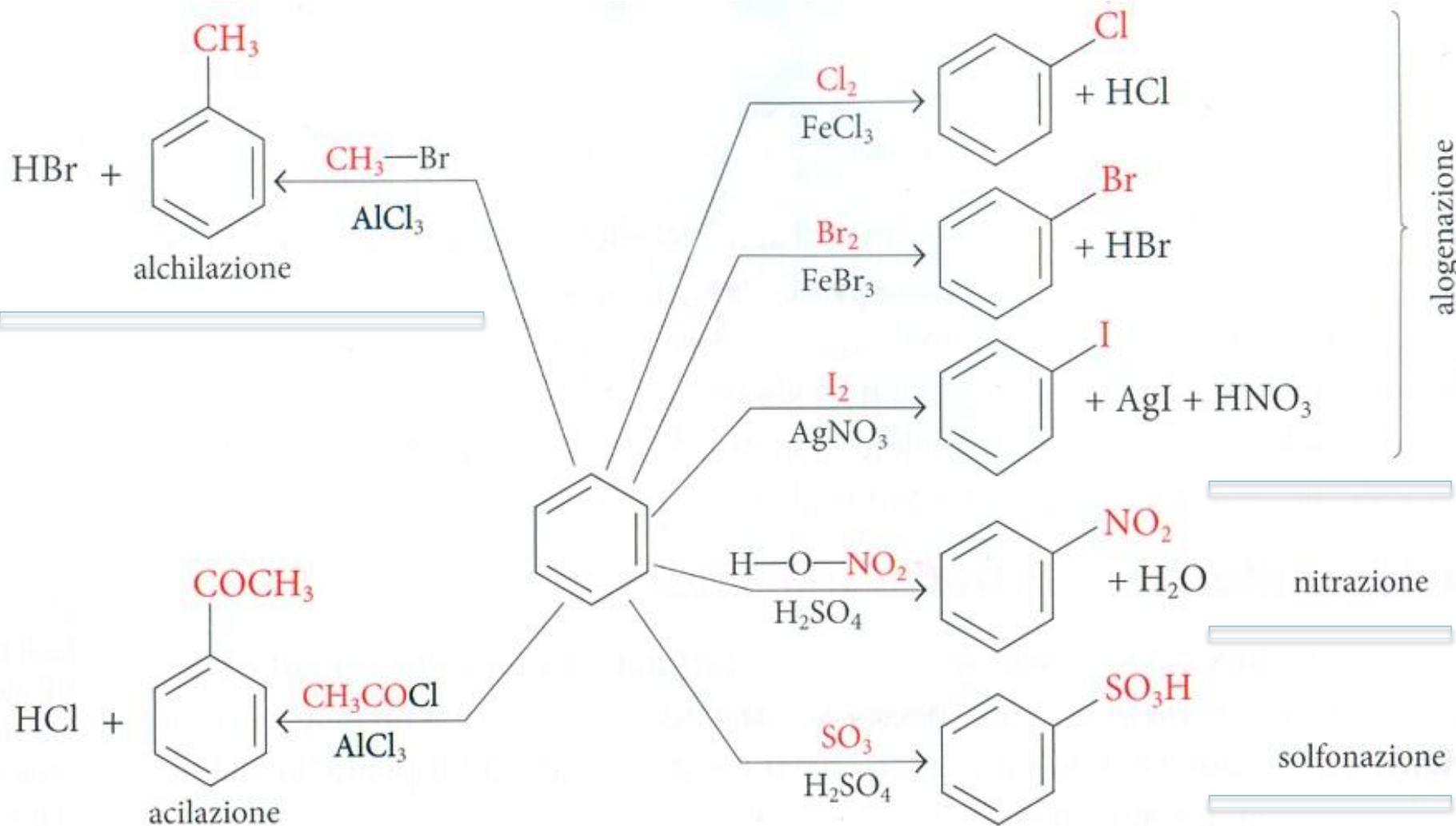


Le reazioni caratteristiche degli idrocarburi aromatici sono di **sostituzione elettrofila aromatica** - SEA

- **Primo stadio:** l'eletrofilo si lega al carbonio dell'anello insieme all'idrogeno, con formazione di un carbocatione (stadio lento, per momentanea distruzione del sistema aromatico).
- **Secondo stadio:** si distacca uno ione H^+ e si forma il prodotto sostituito, elettricamente neutro (stadio veloce, per ripristino del sistema aromatico).



Composti ottenibili dal benzene per SEA:



Reazione con il bromo

Br_2 è un elettrofilo scadente e come tale non reagisce direttamente con il benzene con una velocità sufficiente perché la reazione sia utilizzabile.

L'aggiunta di un catalizzatore fa sì che la reazione proceda facilmente. La funzione dell'acido di Lewis è quella di **convertire il debole elettrofilo Br_2 nell'elettrofilo più forte Br^+ .**

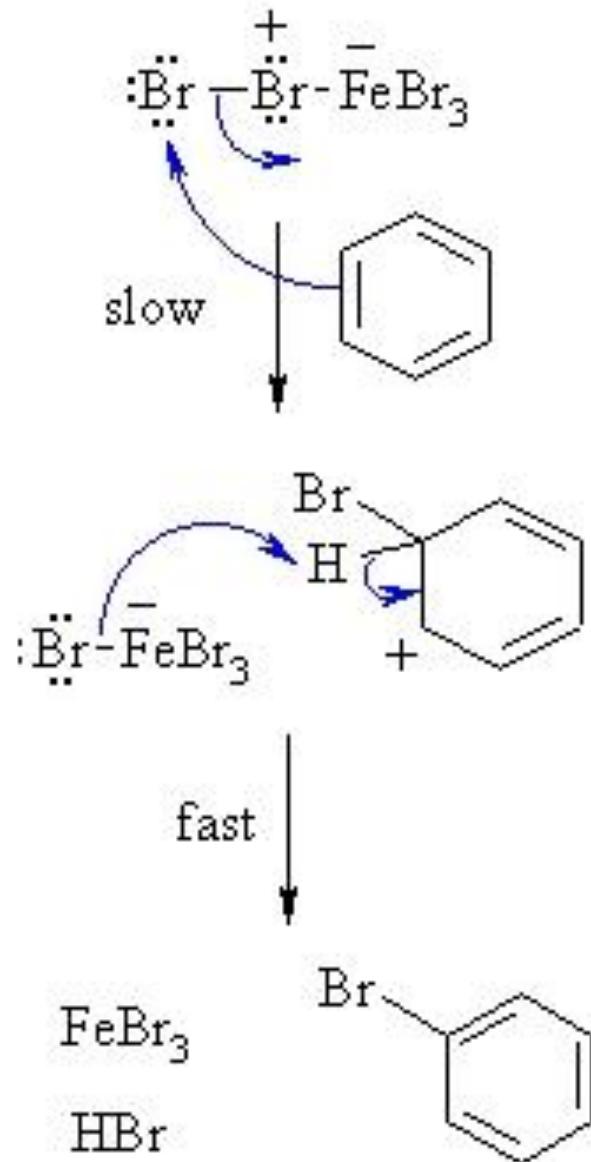
La reazione tra Br_2 e l'acido di Lewis FeBr_3 è:



Lo ione Br^+ , buon elettrofilo, può legarsi al benzene.

Nel caso dello iodio, il meccanismo di reazione è leggermente differente., I_2 è troppo poco reattivo, deve quindi essere accompagnato da un agente ossidante (ad esempio l'acido nitrico) per formare lo ione I^+ , elettrofilo, che andrà a iodurare l'anello aromatico (la funzione esatta dell'acido nitrico non è nota, probabilmente converte I_2 nella specie più reattiva I^+).

USO: il bromobenzene viene impiegato come additivo per olio motore, come solvente organico o come reagente in diverse sintesi organiche.

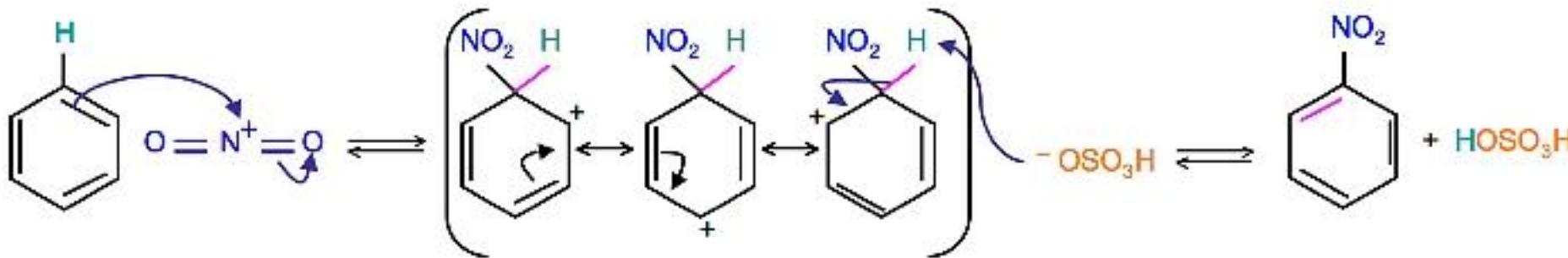


Nitrazione del benzene

Comporta un attacco eletrofilo da parte dello ione nitronio NO_2^+ che si ottiene mescolando l'acido nitrico e l'acido solforico concentrato. L'acido solforico, essendo un acido molto forte nella prima dissociazione protona l'acido nitrico dando H_2NO_3^+ , il quale perde acqua per dare lo ione nitronio.



Lo ione nitronio si lega all'anello benzenico per dare un intermedio in cui si è rotto uno dei tre doppi legami del benzene recante una carica positiva all'interno dello stesso (stabilizzato per risonanza). Successivamente, l'attacco del nucleofilo, HSO_4^- rimuove l'idrogeno legato allo stesso carbonio cui si è legato il nitro gruppo con formazione di H_2SO_4 . Il prodotto della reazione di sostituzione è il nitrobenzene.



USO: intermedio nella produzione dell'anilina e dei suoi derivati, solvente. Viene inoltre usato nella produzione di sostanze isolanti, di vernici, di lucidi da scarpe o per superfici.

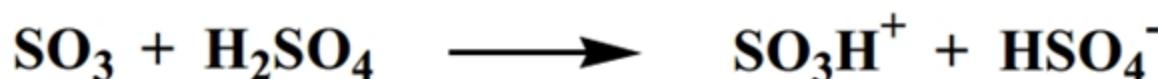
SEA del benzene



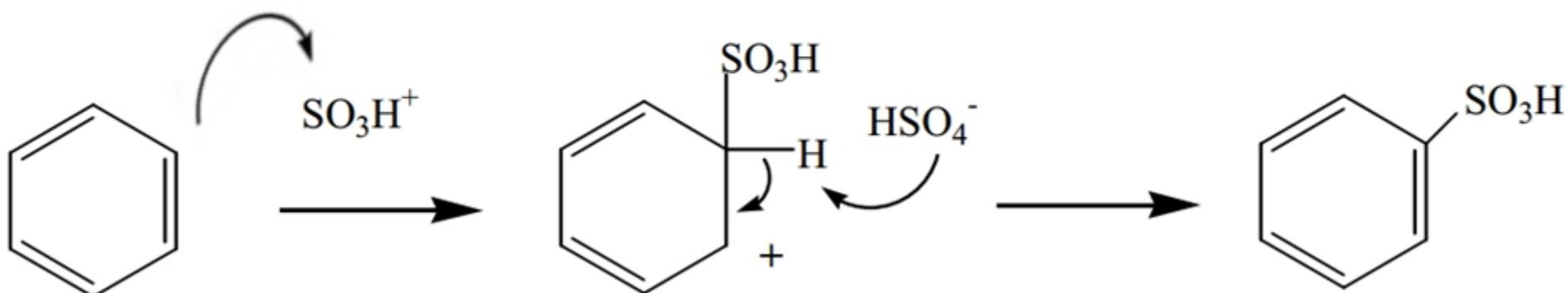
Solfonazione del benzene

La **solfonazione** del benzene avviene a temperature elevate in presenza di acido solforico e il prodotto di reazione è l'**acido benzensolfonico** $C_6H_5SO_3H$. Il meccanismo della reazione coinvolge la formazione preliminare di anidride solforica SO_3 dall'acido solforico.

La generazione di SO_3 dall'acido solforico è la seguente:



Il meccanismo della solfonazione del benzene è:



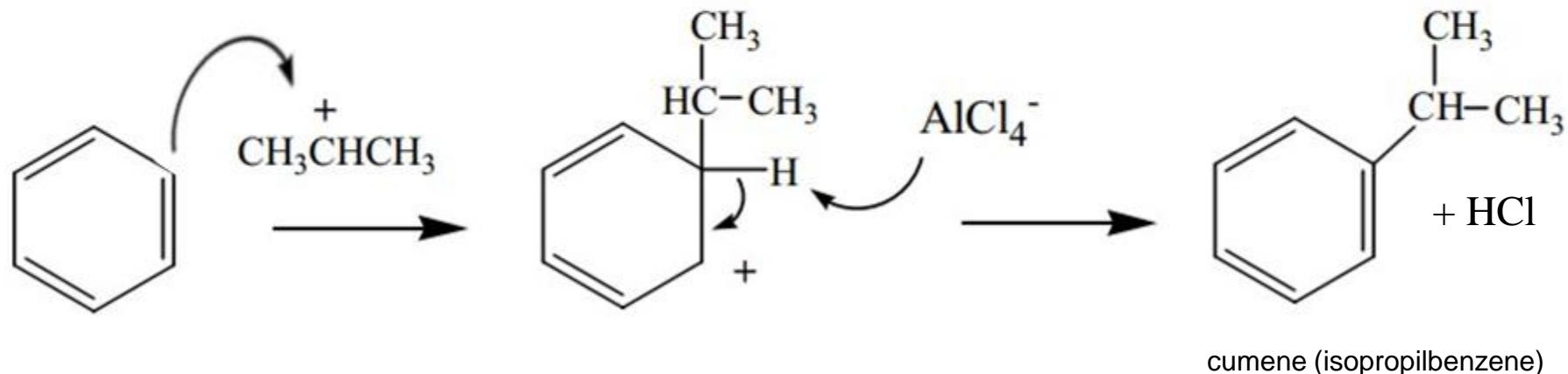
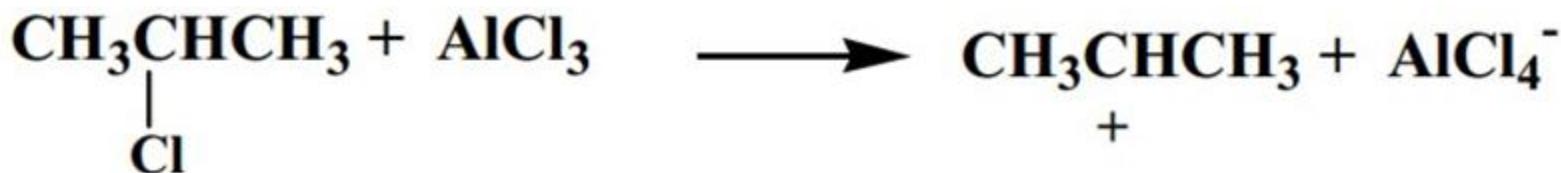
la reazione procede molto più facilmente se si usa acido solforico fumante invece di acido solforico (miscela di acido e anidride solforica) e quanto più la concentrazione è elevata.

USO: impiegato come intermedio in sintesi organiche (preparazione del fenolo ecc.), come catalizzatore ...



Alchilazione del benzene

L'anello aromatico può essere alchilato **con un cloruro alchilico, RCl**, in presenza di un acido di Lewis (es. AlCl_3) che funge da catalizzatore in un processo chiamato di **alchilazione di Friedel-Crafts**.



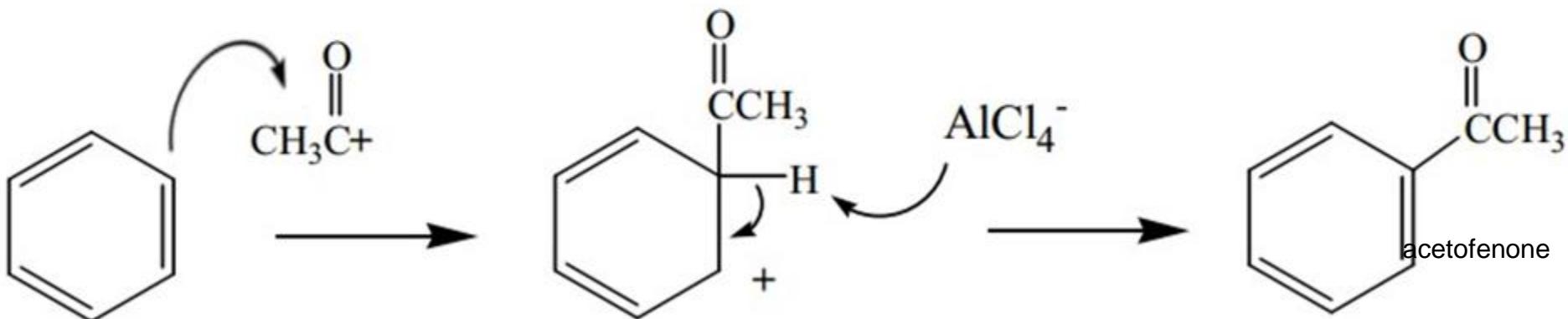
cumene (isopropylbenzene)

Uso: materia prima per la sintesi del fenolo e dell'acetone, solvente e diluente per vernici, come additivo per benzine da aviazione, per sintesi organiche.

Acilazione del benzene

Strettamente affine all'alchilazione è acilazione di Friedel-Crafts.

Si ottiene con un cloruro di un acido carbossilico, RCOCl , in presenza di un acido di Lewis (es. AlCl_3) che funge da catalizzatore. Con questo processo si introduce nell'anello un **gruppo acile**, - COR



L'acetofenone è usato principalmente per la sintesi di resine e fragranze.

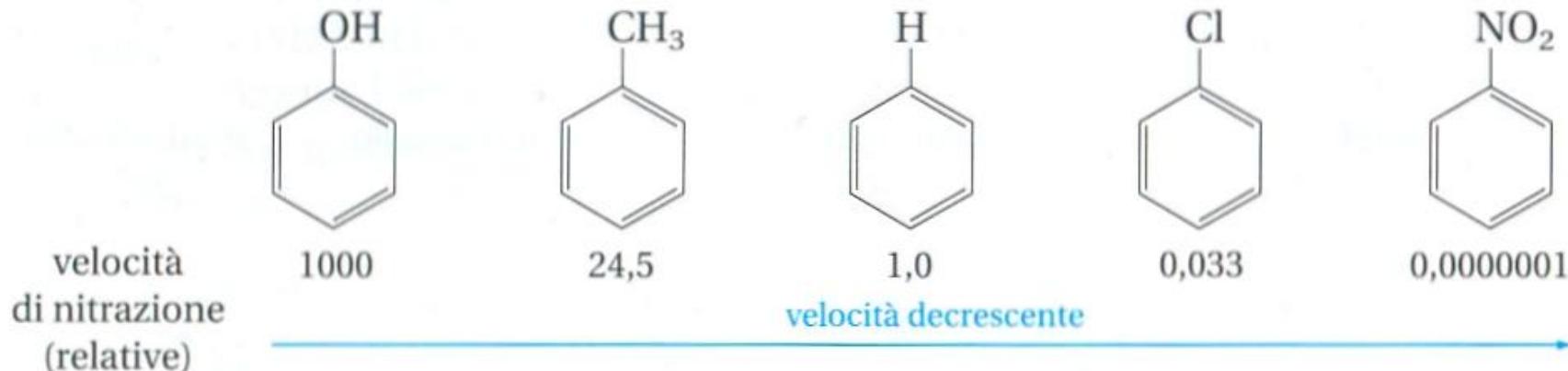
SEA del benzene





Effetti del sostituente nelle sostituzioni eletrofile aromatiche

Se un anello benzenico porta già un sostituente,
questo **INFLUENZA LA REATTIVITA' DELL'ANELLO**



alcuni sostituenti **ATTIVANO** l'anello verso una ulteriore sostituzione
(la velocità di sostituzione risulta maggiore rispetto al benzene non sostituito)

altri sostituenti **DISATTIVANO** l'anello

La velocità dipende dall'attacco dell'eletrofilo sull'anello aromatico
I sostituenti che cedono elettroni all'anello, aumentando la disponibilità
elettronica, accelerano la reazione.

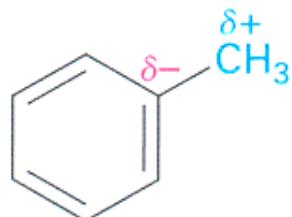
I sostituenti che attirano elettroni, riducono la disponibilità elettronica
dell'anello, rallentano la reazione.



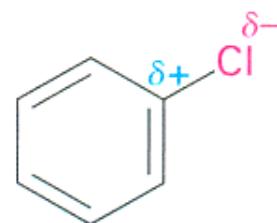


La donazione o sottrazione di elettroni può verificarsi per effetto induttivo o per risonanza.

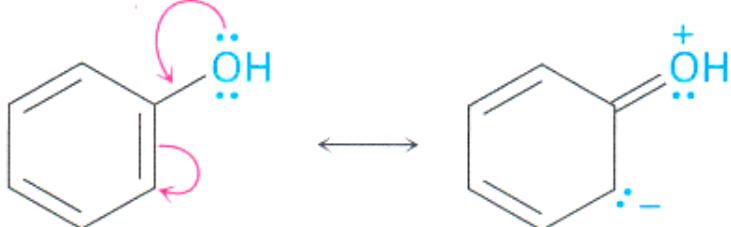
L'effetto induttivo è dovuto alla differenza di elettronegatività tra anello e sostituente, l'effetto risonanza è dovuto alla sovrapposizione tra un orbitale p dell'anello e un orbitale del sostituento.



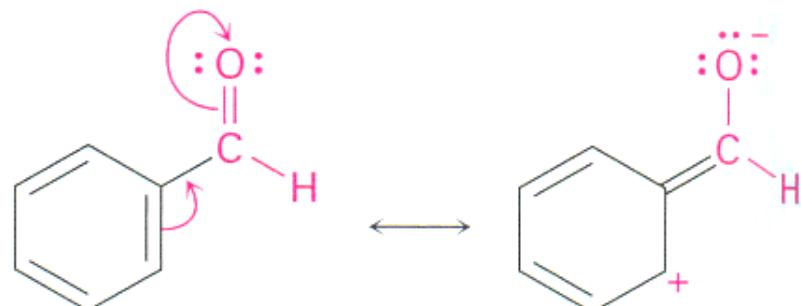
Donazione di elettroni
per effetto induttivo



Sottrazione di elettroni
per effetto induttivo



Donazione di elettroni per risonanza



Sottrazione di elettroni per risonanza



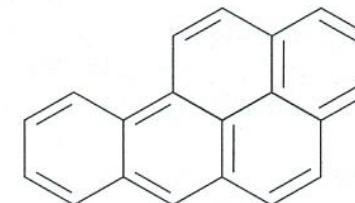
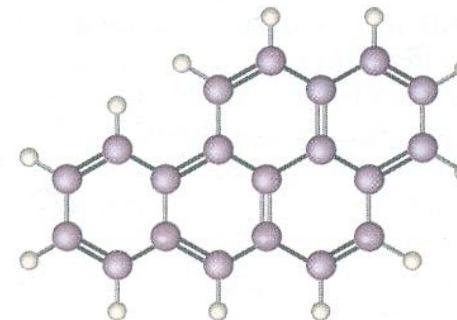
DANGER

**CONTAINS
BENZENE
CANCER HAZARD**



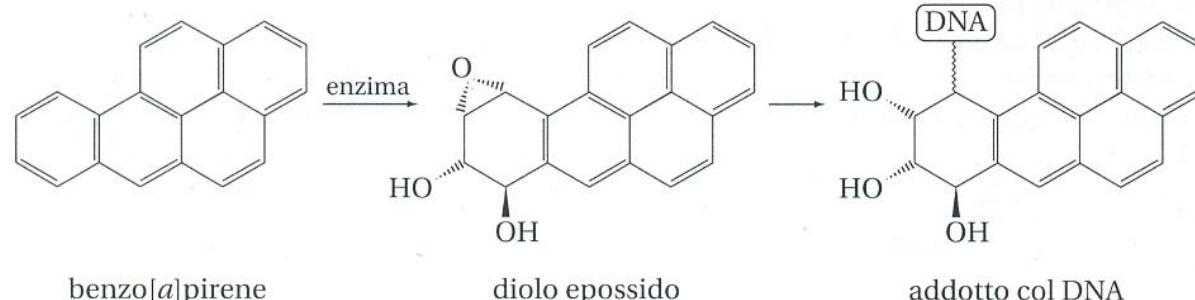
Gli idrocarburi aromatici e il cancro

Il benzene, per prolungata esposizione, provoca un'alterazione del midollo osseo, con conseguente diminuzione dei globuli bianchi nel sangue, mentre alcuni idrocarburi aromatici policiclici sono fortemente cancerogeni. Da questo punto di vista il più noto è sicuramente il benzo[*a*]pirene, che è presente nella fuliggine dei camini, nel fumo delle sigarette e che si può formare nelle carni durante la cottura alla griglia. L'esposizione anche solo a quantità molto piccole di benzo[*a*]pirene è sufficiente a indurre tumori nei ratti.



benzo[*a*]pirene

Il meccanismo con cui questo e gli altri idrocarburi aromatici policiclici inducono il cancro è ormai ben noto. Il nostro organismo, una volta assunto il benzo[*a*]pirene con gli alimenti, o per inalazione, tenta di liberarsi di questa sostanza che riconosce come estranea. Per espellerla la trasforma, mediante ossidazione enzimatica, in un metabolita idrosolubile: il corrispondente *diolo epossido*.



benzo[*a*]pirene

diolo epossido

addotto col DNA

Purtroppo il metabolita reagisce andandosi a legare al DNA cellulare e ne altera la struttura. Queste mutazioni impediscono alle cellule di riprodursi normalmente e perciò possono essere la causa del cancro.



Importanti composti che contengono l'anello aromatico:

fenoli

piridina e pirrolo

purine - pirimidine

clorofilla

emoglobina e citocromi

DDT

PET

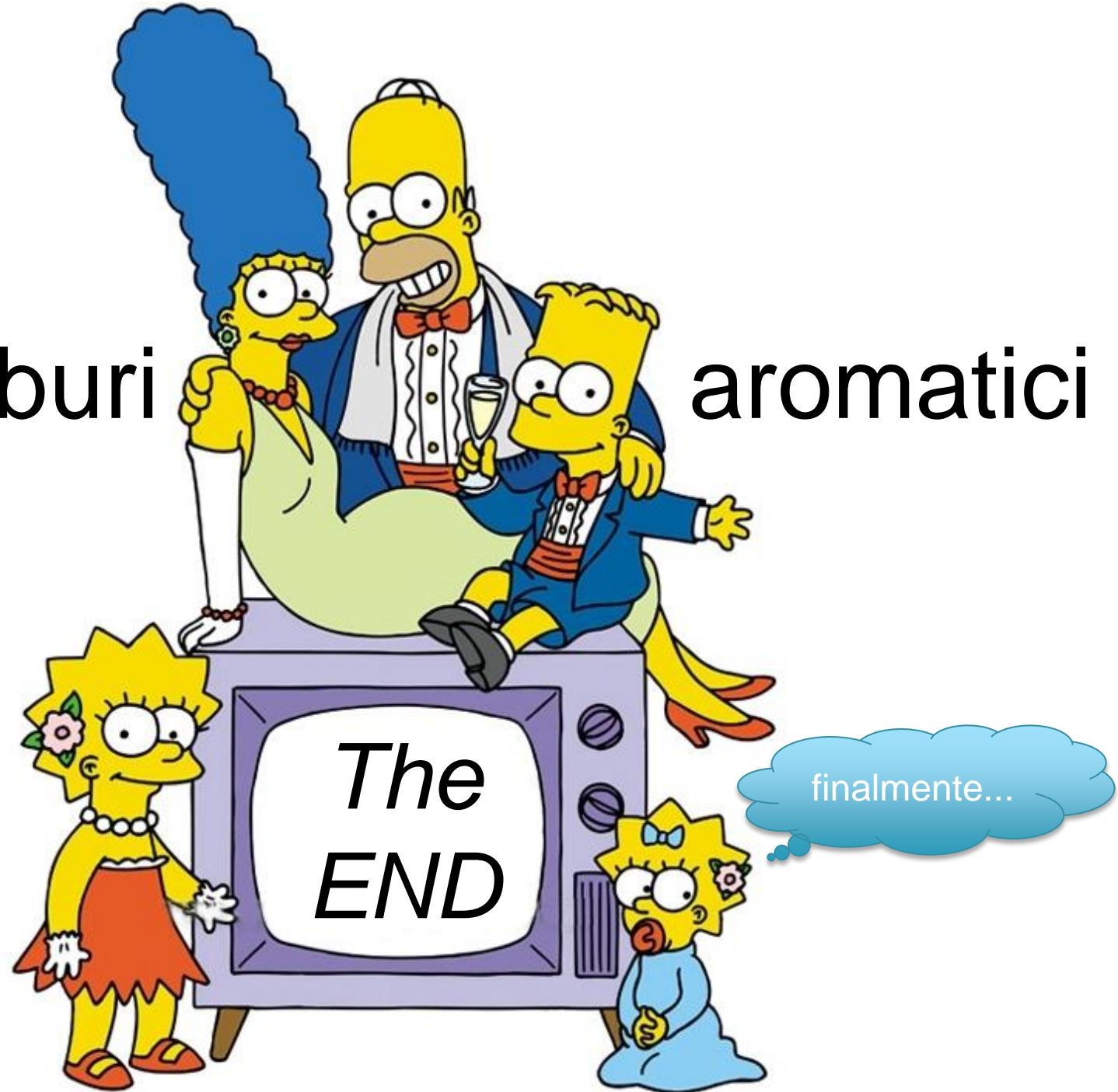
diossina

anilina

Oh no!
Sento odore
di idrocarburi
policiclici
aromatici...



idrocarburi aromatici



Fonti di idrocarburi e raffinazione

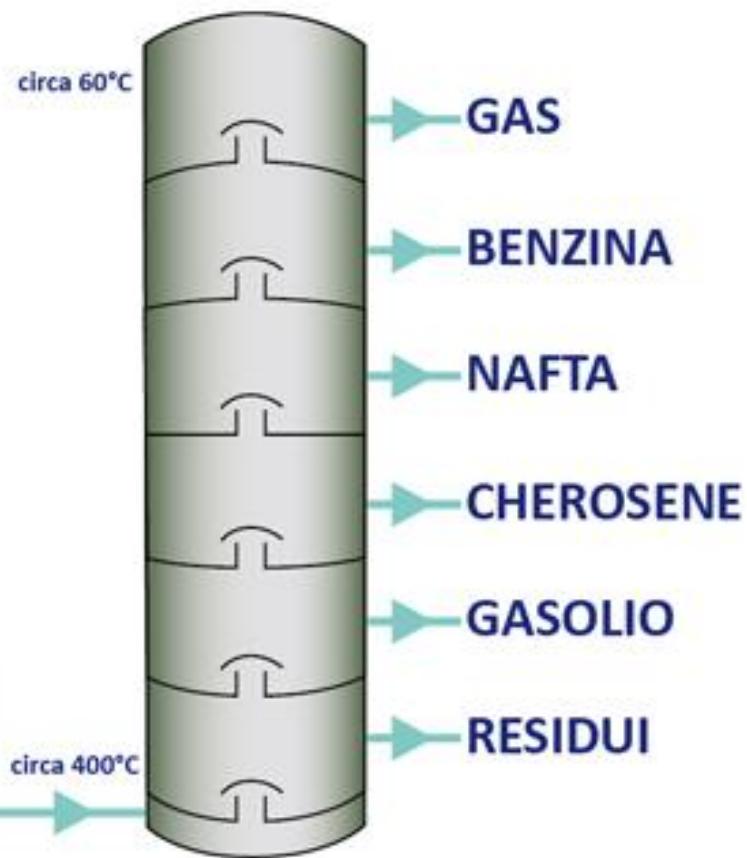
Gli idrocarburi provengono dai combustibili fossili: gas naturale, carbone e petrolio. Il petrolio greggio è una miscela di idrocarburi che contengono fino a 40 atomi di C.

Mediante distillazione frazionata si separano gli idrocarburi in frazioni che bollono a temperature diverse.

Le frazioni ottenute vengono poi ulteriormente lavorate per ottenere i prodotti petroliferi.

Una lavorazione è il cracking catalitico, in cui le lunghe catene vengono rotte mediante catalizzatori per formare le molecole a 5-10/12 atomi di C che vanno a formare la benzina.

**petrolio
greggio
riscaldato**



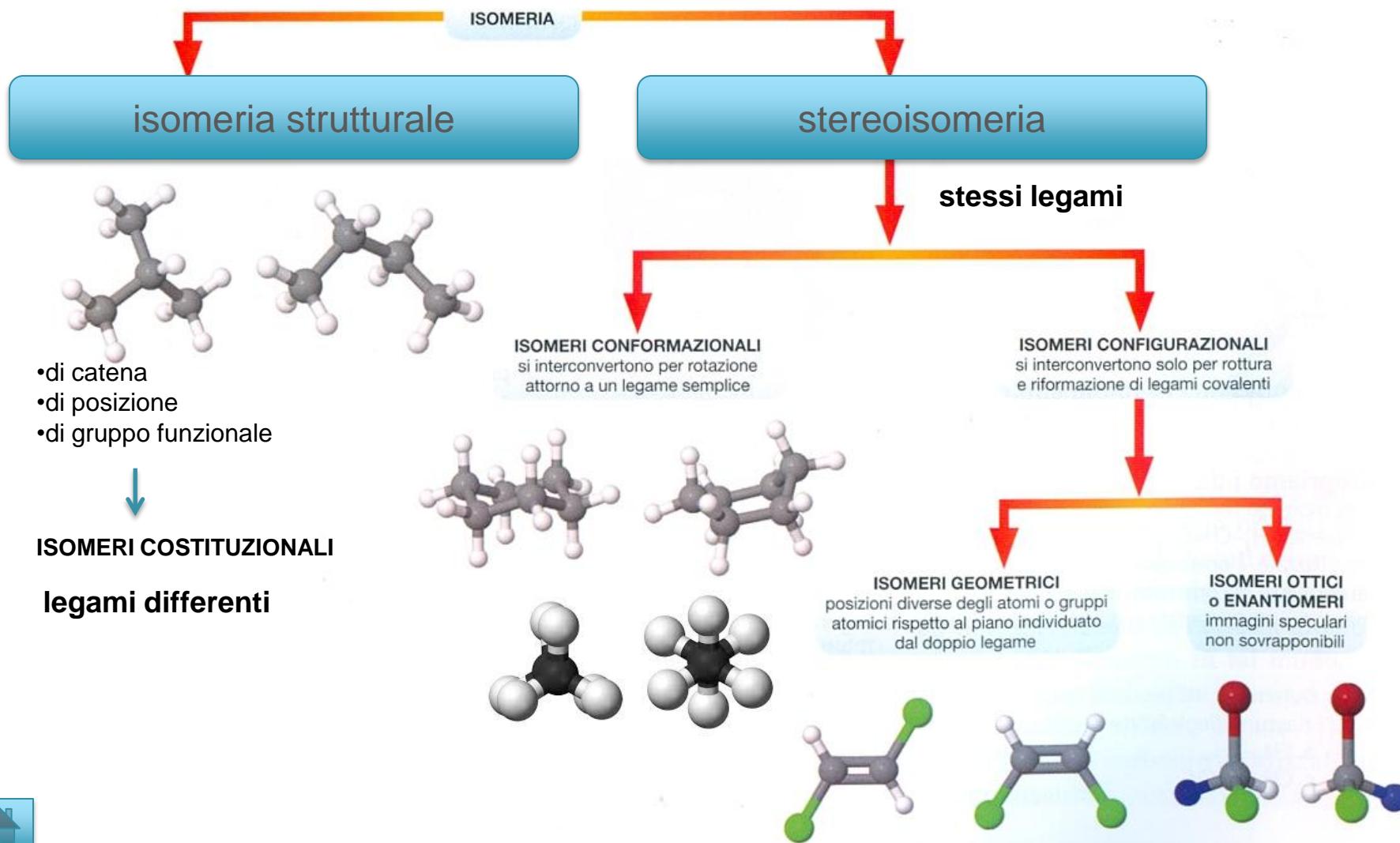


isomeri

Chimica organica

Sono **isomeri** i composti con medesima formula bruta, ma differenti per:

- il modo in cui gli atomi si legano tra loro (**isomeri di struttura**);
- la disposizione spaziale (**stereoisomeri**).



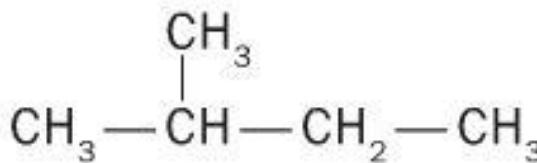
ISOMERIA strutturale di CATENA

Gli isomeri hanno **stessa formula bruta**,
ma **catena carboniosa diversamente ramificata**.

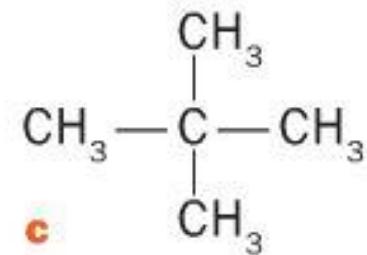
Pur avendo la stessa formula bruta, possono avere proprietà chimico-fisiche diverse



a



b



c

Temperature di ebollizione: a) 36°C - b) 27,8°C - c) 9,4°C

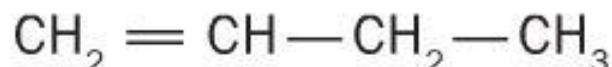


Formula	Numero di isomeri
C_4H_{10}	2
C_5H_{12}	3
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$C_{10}H_{22}$	75
$C_{15}H_{32}$	4347
$C_{20}H_{42}$	366 319

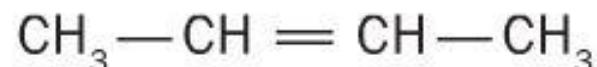


ISOMERIA strutturale di POSIZIONE

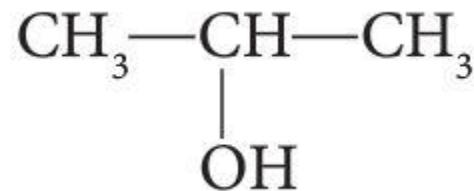
Gli isomeri hanno **stessa formula bruta**,
ma diversa posizione di un doppio o triplo legame o di un sostituente.



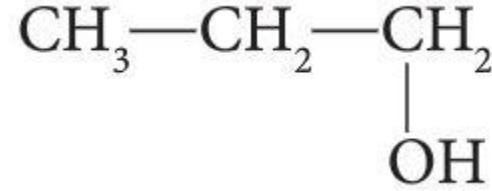
1-butene



2-butene



2-propanolo

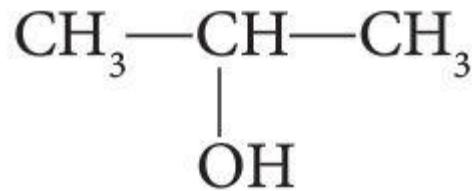


1-propanolo

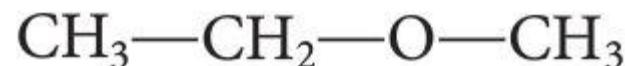


ISOMERIA strutturale di GRUPPO FUNZIONALE

Gli isomeri hanno **stessa formula bruta**,
ma **diversa posizione di un atomo (gruppo funzionale)**



2-propanolo



etilmetiletere

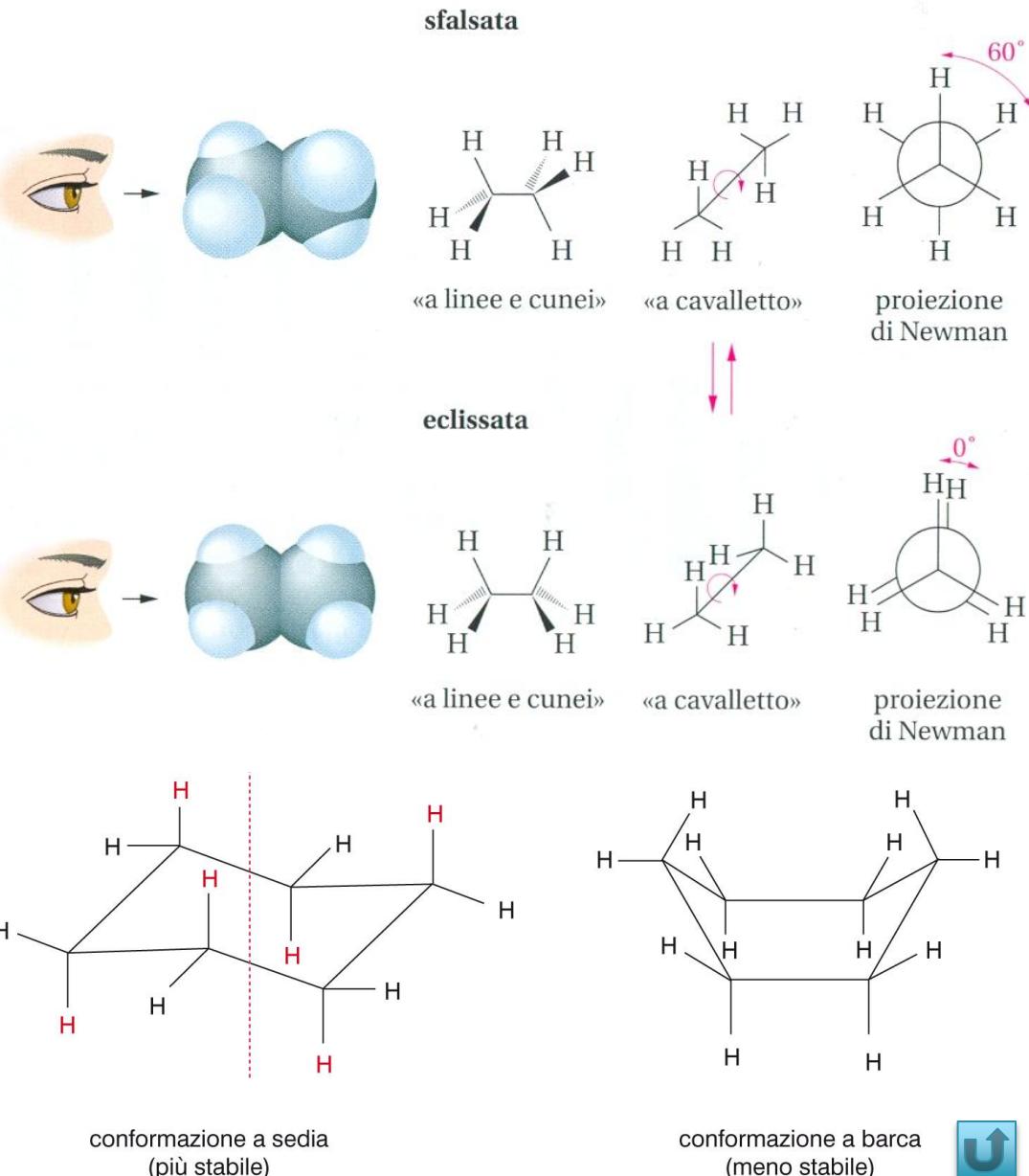


STEREOISOMERIA di CONFORMAZIONE

Gli isomeri hanno **stessa formula bruta e di struttura**, le diverse conformazioni sono dovute a **rotazione degli atomi** attorno a legami singoli, senza rottura di legami.

Etano in **conformazione eclissata e sfalsata**

cicloesano in **conformazione a barca o a sedia**



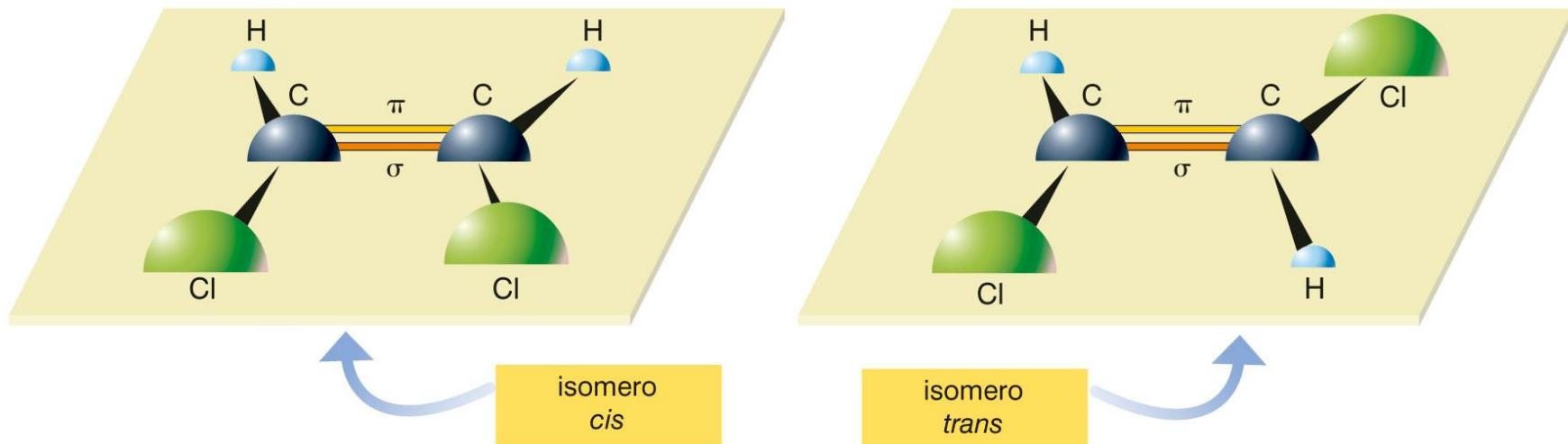
conformazione a barca (meno stabile)



STEREOISOMERIA di CONFIGURAZIONE ISOMERIA GEOMETRICA

Gli isomeri hanno **stessa formula bruta e di struttura**, ma la presenza di doppi legami impedisce la rotazione. Si formano isomeri **cis-trans**. Cambiano le proprietà chimiche e biologiche.

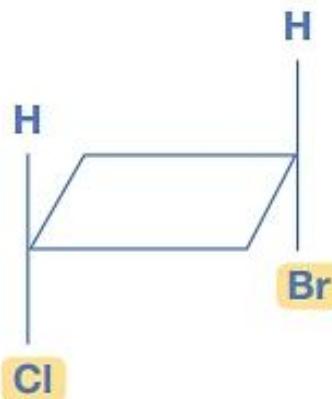
Es. il cis 1,2 dicloro etilene ha punto di ebollizione più alto del trans 1,2 dicloro etilene, a causa della maggior polarità.



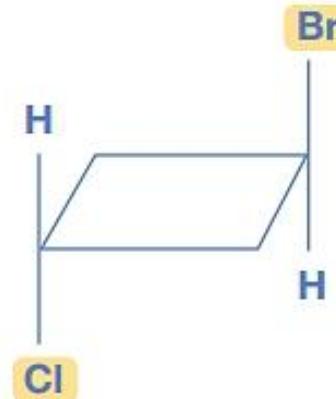
L'isomeria geometrica **si verifica solo se** i due C impegnati nel doppio legame sono entrambi legati ad **atomi o gruppi di atomi diversi**



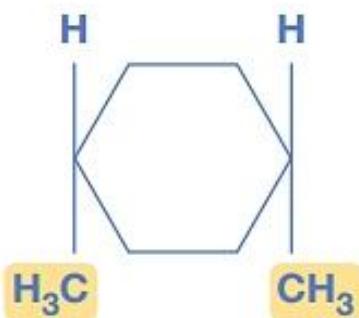
Troviamo isomeri geometrici anche in presenza di un anello, che può conferire rigidità a una molecola. Es.nei **cicloalcani disostituiti**:



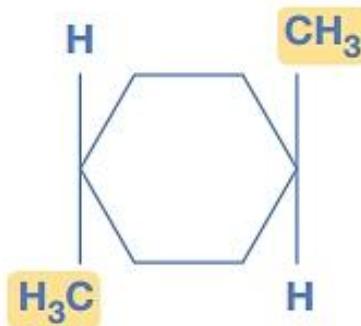
cis-1-bromo-3-chlorocyclobutano



trans-1-bromo-3-chlorocyclobutano



cis-1,4-dimethylcyclohexane



trans-1,4-dimethylcyclohexane



La nuova nomenclatura E – Z non lascia spazio ad alcuna ambiguità* (soprattutto negli alcheni tri- e tetra- sostituiti)

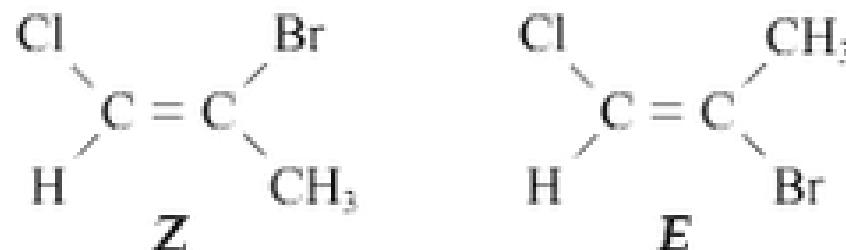
Le lettere E e Z sono le iniziali delle parole **entgegen** e **zusammen** ed indicano la posizione dei gruppi a maggior priorità, rispetto al doppio legame.

Se i **gruppi a più alta priorità si trovano dalla stessa parte** rispetto al doppio legame, il nome del composto è preceduto dalla lettera **Z**; in caso contrario si antepone **E**.

Le **regole** che consentono di assegnare la priorità sono:

1. La priorità di un gruppo di atomi dipende dal **numero atomico** dell'atomo legato al carbonio del doppio legame; **più alto è il numero atomico più alta è la priorità**. Quindi, per esempio, Br > Cl > F > O > C > H

Es: 1-cloro-2-bromopropene:

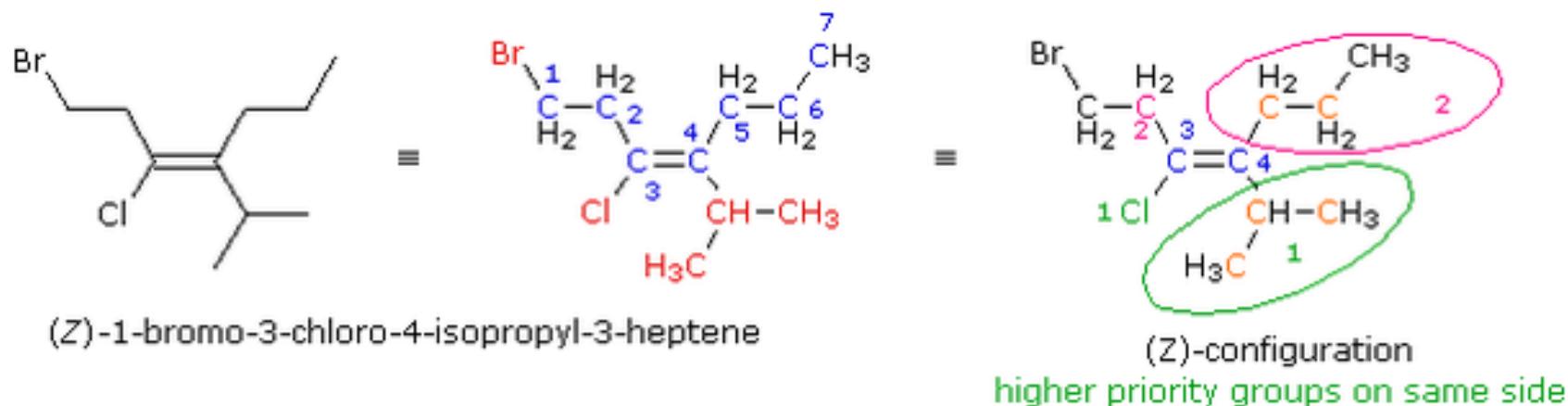


1-cloro,2-bromo propene
stereoisomeri Z ed E

* la denominazione *cis-trans* andrebbe usata solo nei casi in cui in entrambi i C sp^2 sia legato un H



2. Se due atomi connessi al carbonio del doppio legame hanno la **stessa priorità**, si prosegue lungo la catena sino a trovare il punto in cui differiscono i due gruppi. Per esempio:

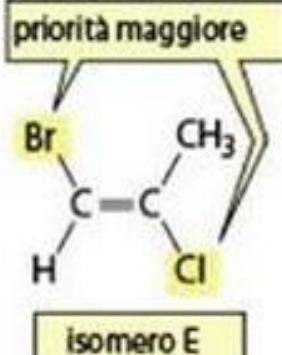
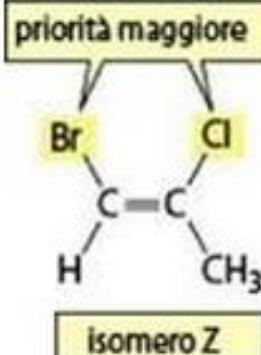


Al carbonio 4 sono connessi due atomi di carbonio (i primi in arancio nella formula a destra), quindi si deve proseguire lungo la catena confrontando gli atomi ad essi legati: il C arancio in alto lega 2 atomi di H mentre quello in basso lega 1 atomo di H e i C dei gruppi CH₃. La priorità spetta quindi al gruppo isopropile, -CH(CH₃)₂.

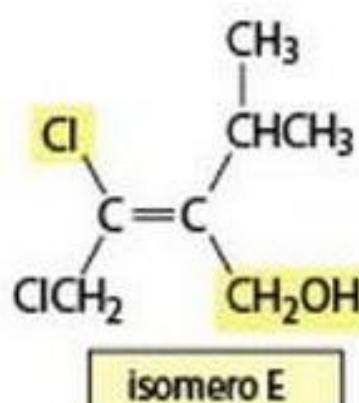
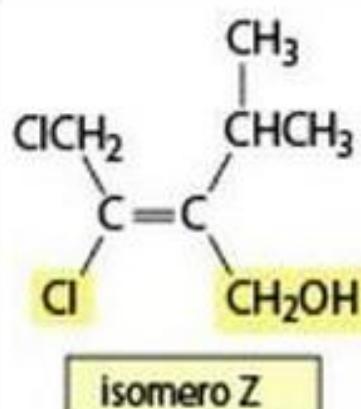
3. Per assegnare la priorità ai gruppi che contengono **legami multipli** si deve trasformare il legame doppio in due legami singoli per entrambi gli atomi coinvolti, e il legame triplo in tre legami semplici. Per esempio, C=O equivale a C(-O)₂.



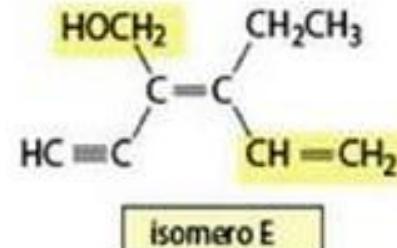
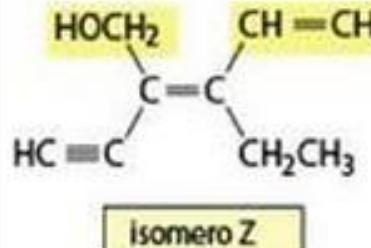
Esempi:



Numero atomico maggiore



Numero atomico maggiore alla prima differenza



Sostituenti con legami multipli

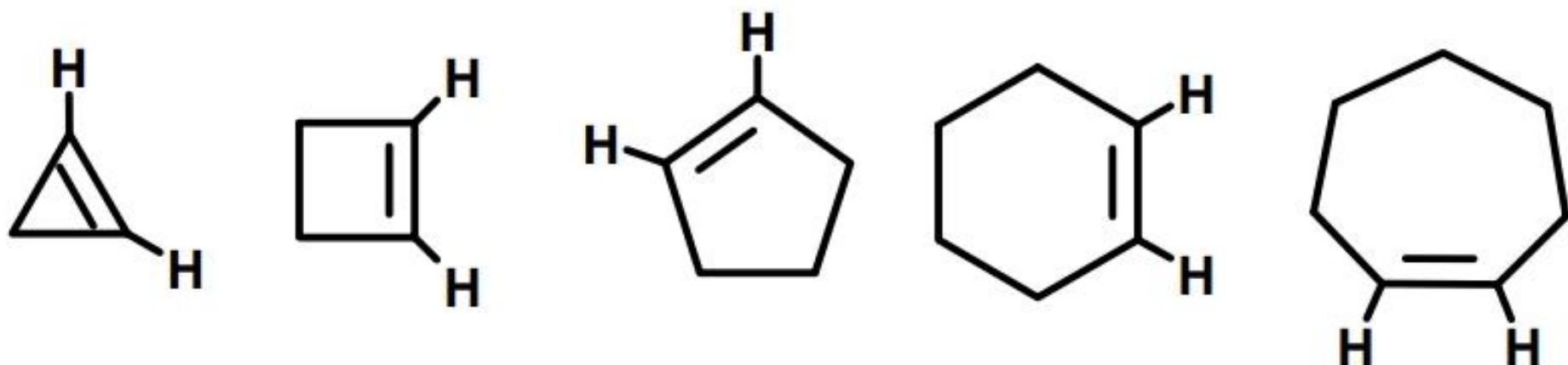
1. stabilisco su quale C ho il sostituente con priorità maggiore
2. sul secondo atomo di C cerco il gruppo con priorità maggiore
3. se entrambi i sostituenti con priorità alta sui due diversi C sono dalla stessa parte assegno Z, in caso contrario E



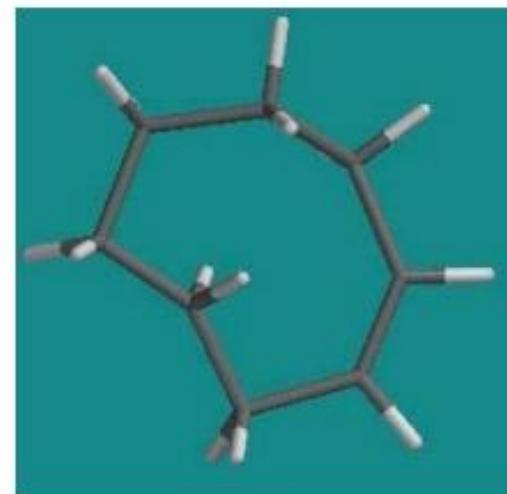
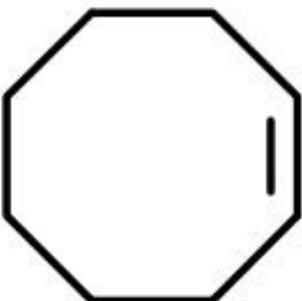
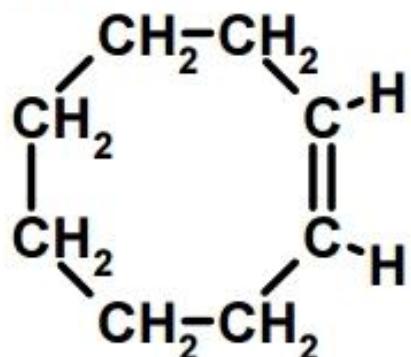
ISOMERIA GEOMETRICA in CICLOALCHENI



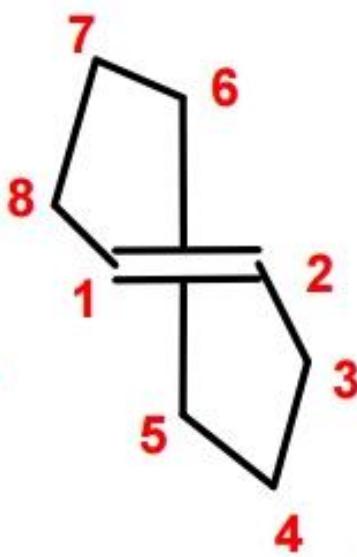
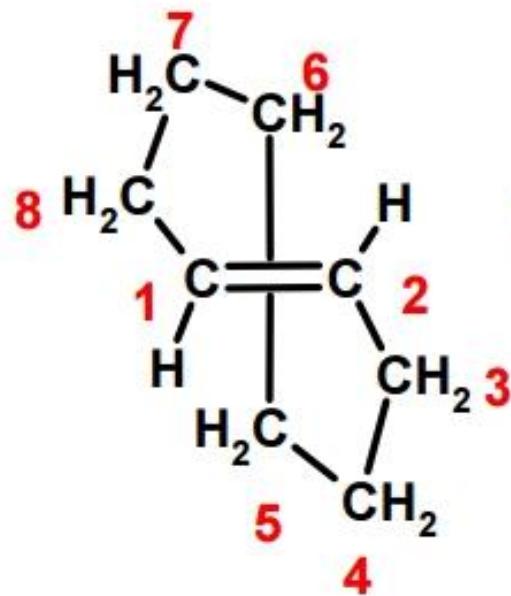
I cicloalcheni fino a 7 C sono obbligati dalla rigidità dell'anello in configurazione *cis*



Dal CICLOOTTENE in poi l'anello è abbastanza grande da permettere l'esistenza anche dello stereoisomero *trans*.



cis-cicloottene



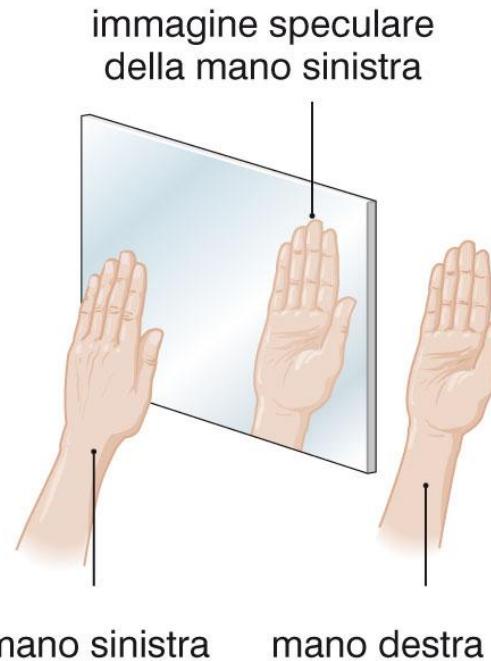
trans-cicloottene



STEREOISOMERIA di CONFIGURAZIONE ISOMERIA OTTICA

Gli isomeri hanno **stessa formula bruta e di struttura**, ma differiscono per la disposizione spaziale degli atomi e sono l'uno l'immagine speculare dell'altro e non sono sovrapponibili.

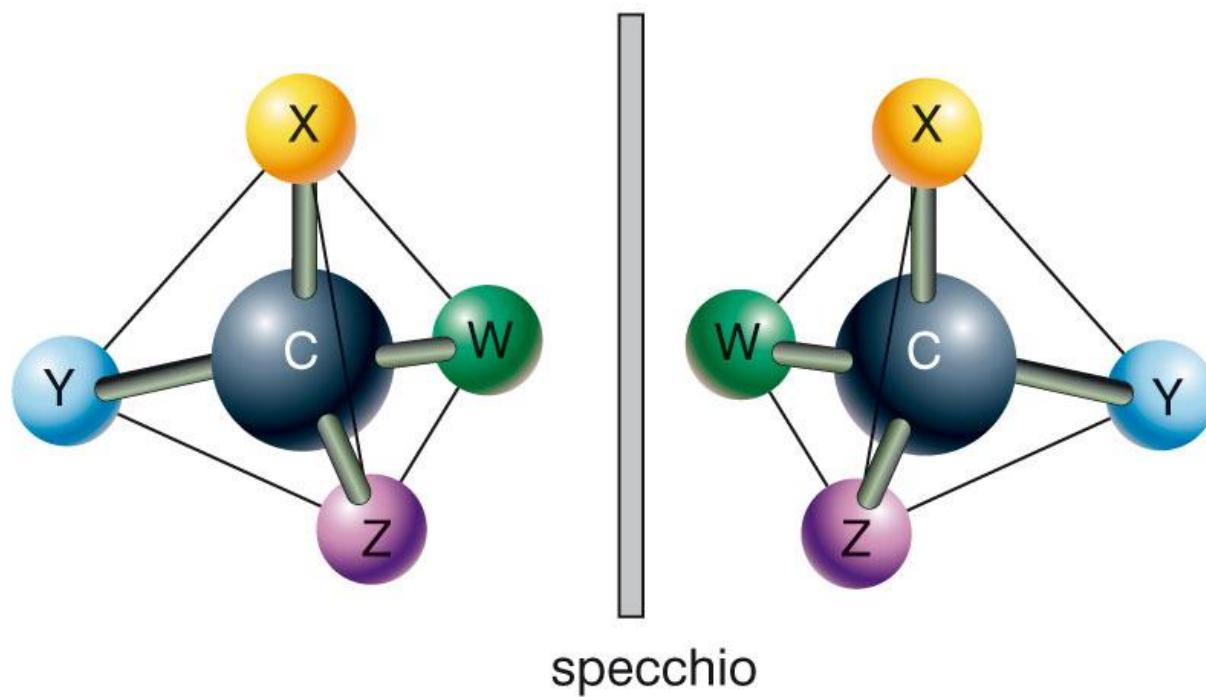
Le due forme di isomeri ottici sono dette **enantiomeri**.



Si dicono **chirali** tutti gli oggetti distinguibili dalla loro immagine speculare, ovvero non sovrapponibili a essa.



L'atomo di carbonio tetraedrico che lega 4 sostituenti diversi è un **centro chirale** o **stereocentro** e forma due isomeri ottici detti **enantiomeri**.

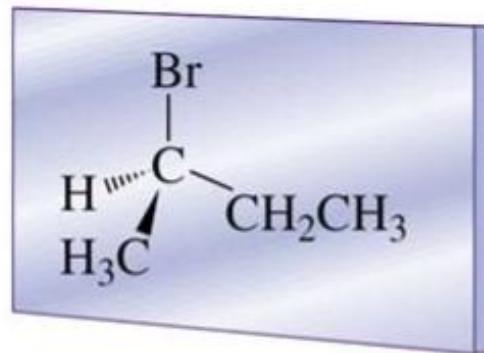
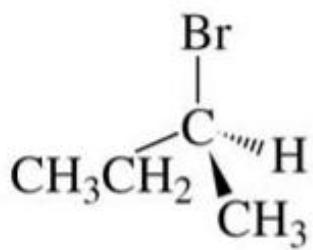
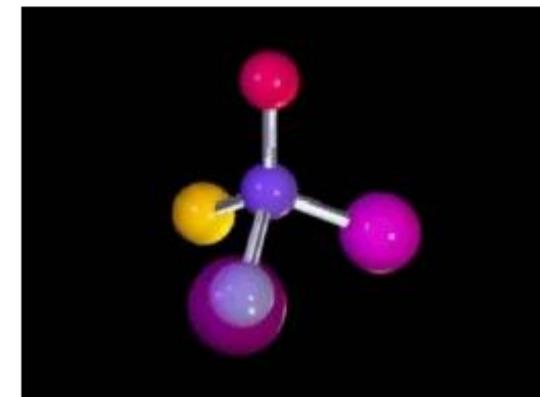
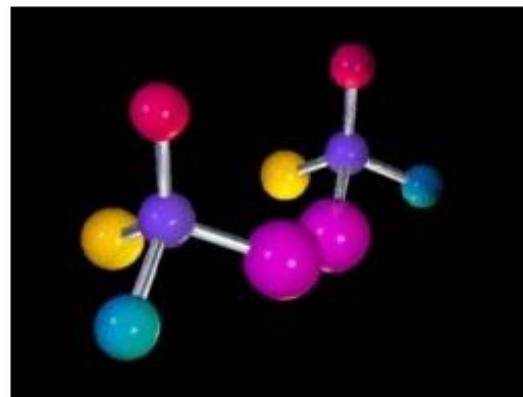
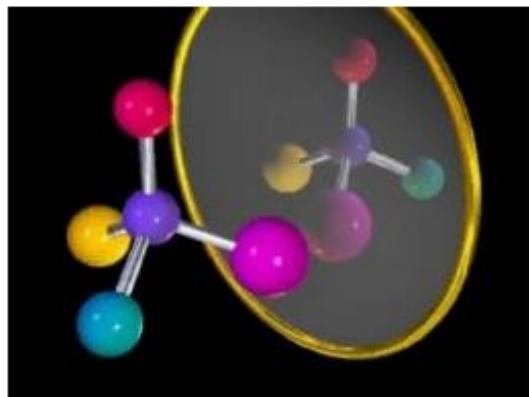


l'atomo di C asimmetrico, cioè legato a 4 gruppi diversi, è indicato con *

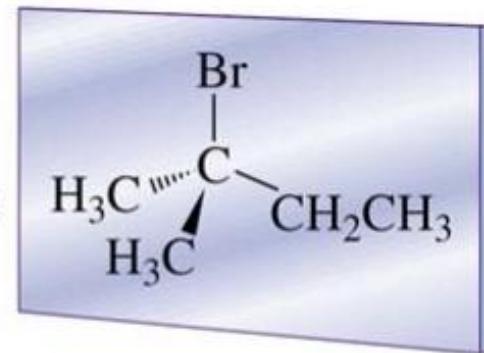
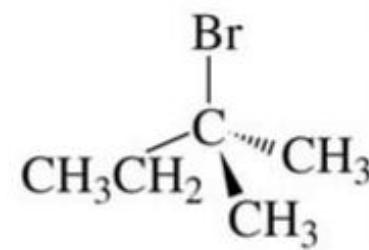


Molecole CHIRALI e ACHIRALI

Stereoisomeri di cui esistono due immagini speculari non sovrapponibili



a chiral
molecule



an achiral
molecule

superimposable
mirror image



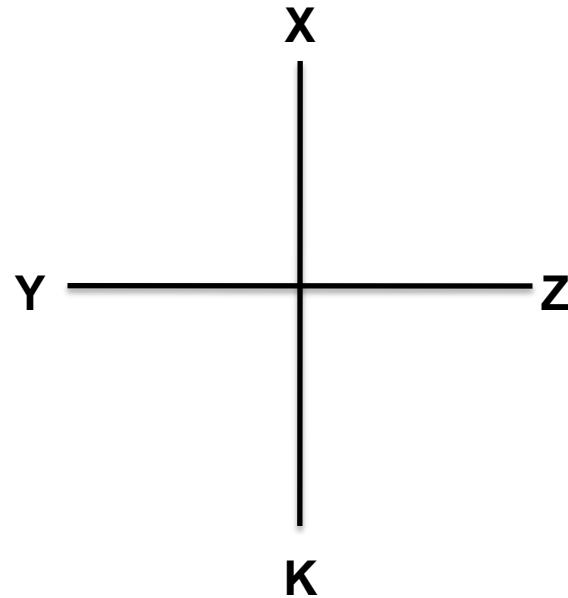
Rappresentazione degli enantiomeri

Per rappresentare gli enantiomeri è indispensabile mostrare l'aspetto tridimensionale delle molecole: a questo scopo spesso si utilizzano delle formule in cui si pone il *carbonio asimmetrico al centro* e si indica con un cuneo pieno il legame che viene fuori dal foglio verso di noi e con un cuneo tratteggiato il legame che si allontana da noi e punta nella direzione opposta. Gli altri due legami, che si trovano nel piano del foglio, si indicano con dei normali tratti pieni. È comunque sempre consigliabile fare uso di modelli molecolari, perché le formule possono trarre in inganno anche gli esperti.



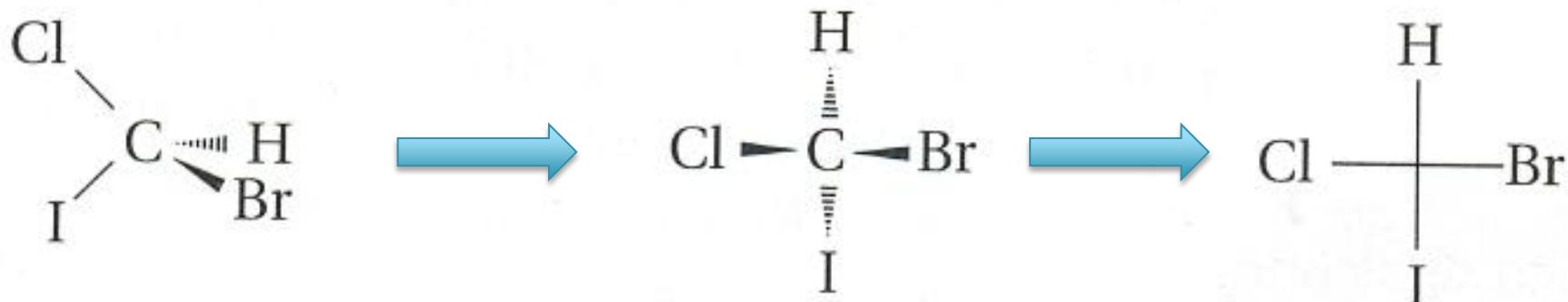
Proiezioni di Fischer

rappresentazioni bidimensionali in cui
il **carbonio chirale centrale** è sottinteso al centro di quattro linee,
i **legami orizzontali** vanno intesi come emergenti dalla pagina,
i **legami verticali** come situati sotto la pagina



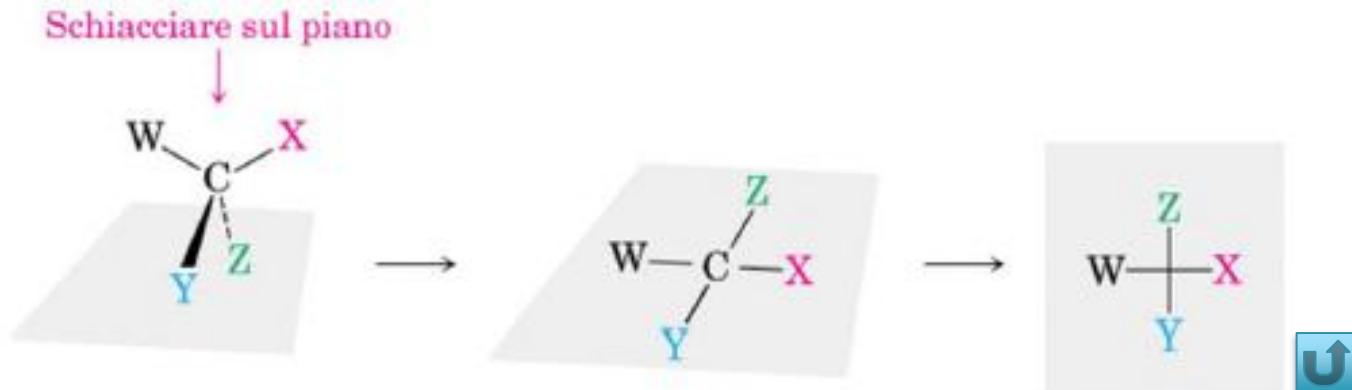
Come ottenere una proiezione di Fischer: un esempio

1. partiamo dalla formula prospettica dell' **(S) – bromo cloro iodometano**
2. orientiamo la molecola come apparirebbe se fosse osservata lungo la linea che congiunge **una coppia qualsiasi di legami** (esempio CCl e CBr)



3. scriviamo la corrispondente proiezione di Fischer: i quattro legami figurano come linee normali, il carbonio chirale è sottinteso all'intersezione delle linee

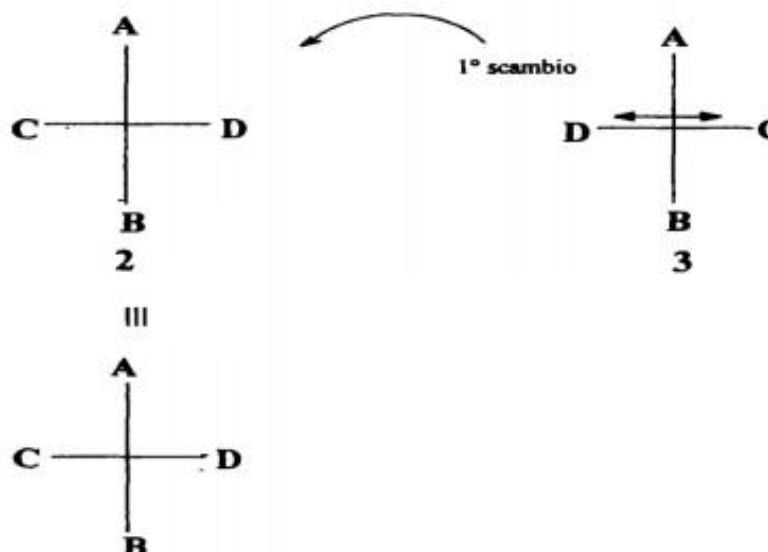
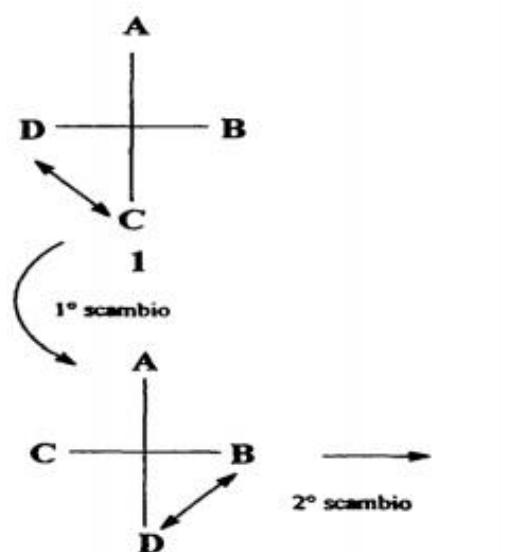
4. I legami **orizzontali** vanno immaginati **emergenti dalla pagina**, i legami **verticali sotto la pagina**



Per riconoscere se 2 diverse proiezioni di F. della stessa molecola corrispondono allo stesso enantiomero o ad enantiomeri diversi, si eseguono scambi successivi dei sostituenti (a coppie) fino a raggiungere la sovrapponibilità delle 2 proiezioni:

- se il numero di scambi necessario è pari le 2 proiezioni rappresentano lo stesso enantiomero: un numero pari di scambi genera una diversa proiezione dello stereoisomero di partenza
- se il numero di scambi necessario è dispari le 2 proiezioni rappresentano 2 diversi enantiomeri: un numero dispari di scambi genera la proiezione dell'antipodo dello stereoisomero di partenza

determinare le relazioni di stereoisomeria tra i composti 1, 2 e 3.

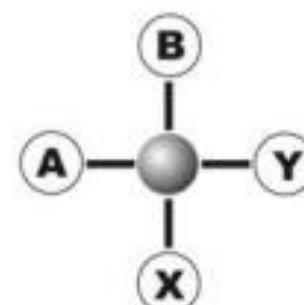
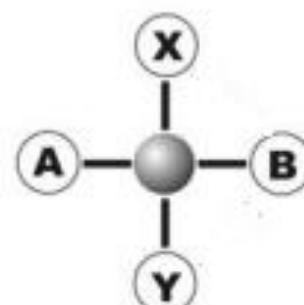
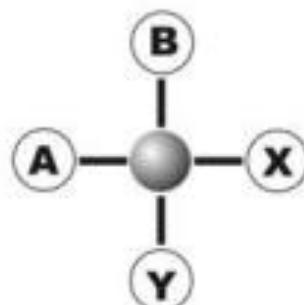
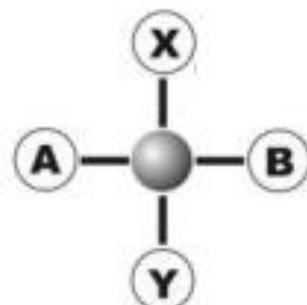
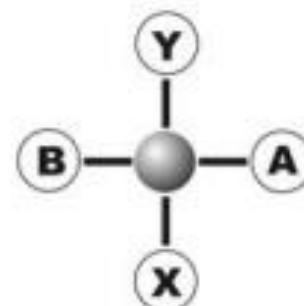
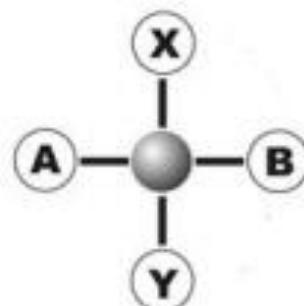
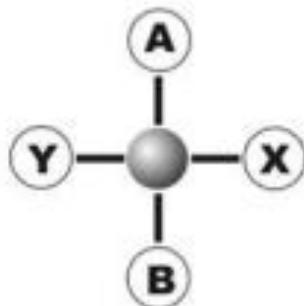
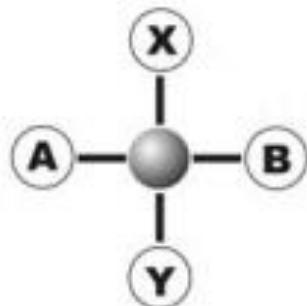


**2 si trasforma in 3 con un numero dispari di scambi:
2 e 3 sono tra loro enantiomeri**

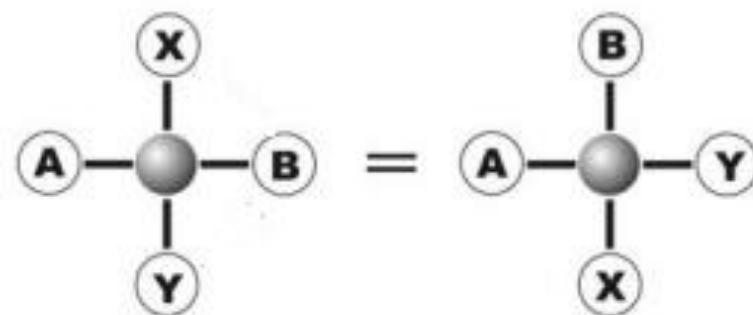
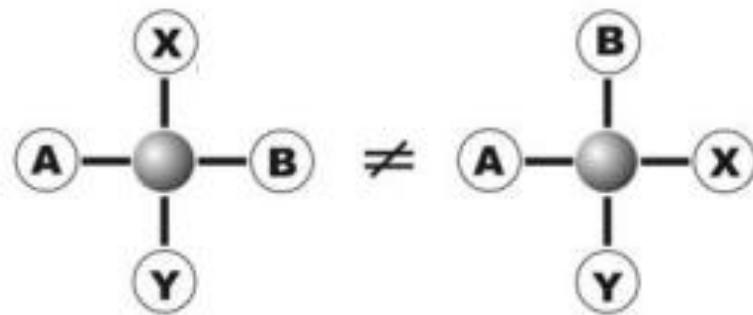
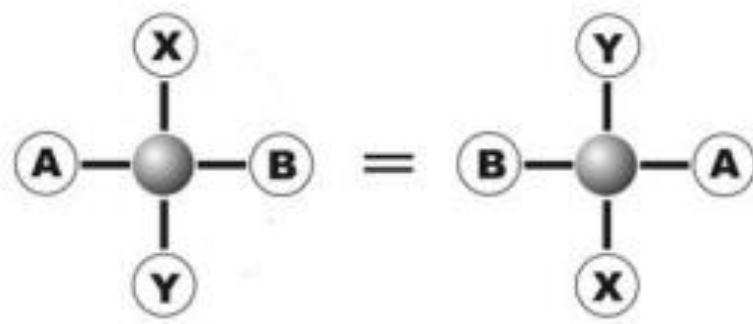
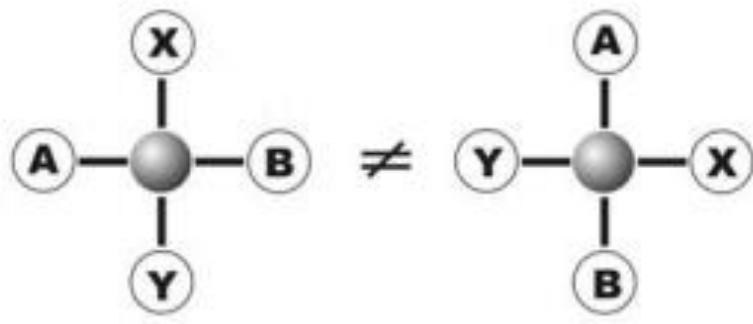
1 si trasforma in 2 con un numero pari di scambi: 1 e 2 sono due diverse proiezione dello stesso enantiomero



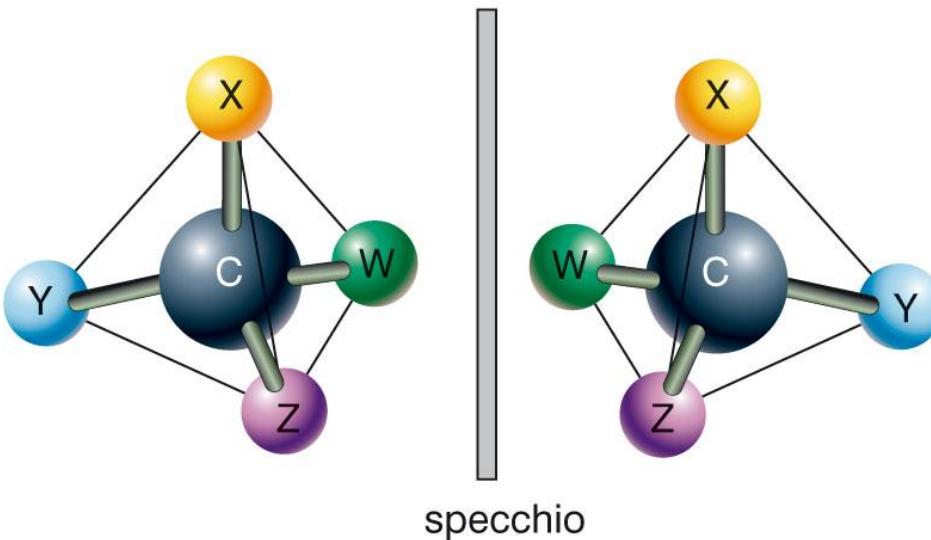
Enantiomeri diversi?



Enantiomeri diversi?



La **CONFIGURAZIONE** è il modo in cui si dispongono nello spazio i 4 gruppi legati al C asimmetrico



Le due possibili configurazioni si indicano con le lettere **R** (*da rectus - destro*) e **S** (*da sinister – sinistro*)



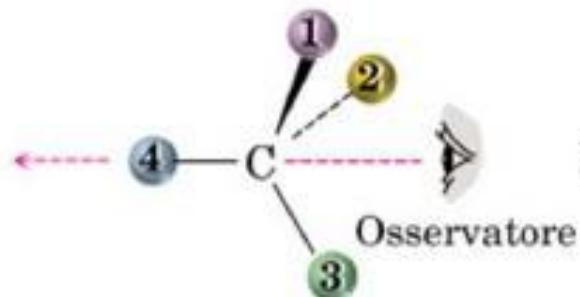
Regole per assegnare la configurazione

regole di Cahn-Ingold-Prelog (**regole CIP**)

1. Assegnare le priorità ai quattro sostituenti osservando gli atomi direttamente legati al carbonio stereogenico
2. Più alto è il numero atomico dell'atomo direttamente legato al carbonio più alta è la sua priorità. Per esempio, H- < C- < N- < O- < Cl-.
3. Se due sostituenti hanno lo stesso atomo sostituente direttamente legato allo stereocentro ci si sposta sempre più lontano fino a che non si trova una differenza. Per esempio: CH₃- < C₂H₅- < ClCH₂- < BrCH₂- < CH₃O-.

4. Se si incontrano come sostituenti doppi o tripli legami questi vengono trattati come un gruppo di atomi legati da legami semplici. Per esempio: C₂H₅- < CH₂=CH- < HC≡C-



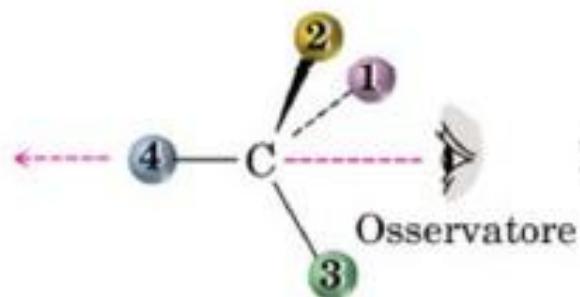


lo stesso che



Configurazione R

(Svolta a destra
di un volante)



lo stesso che



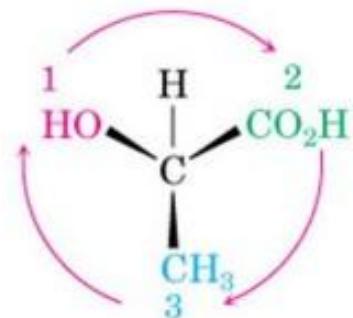
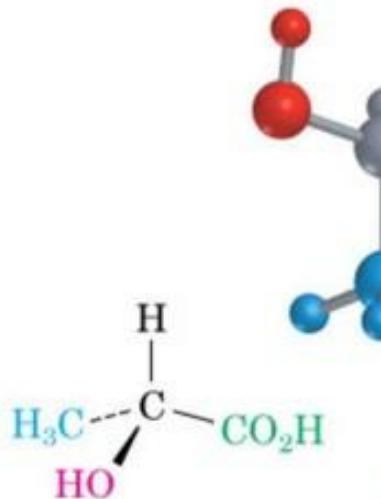
Configurazione S

(Svolta a sinistra
di un volante)



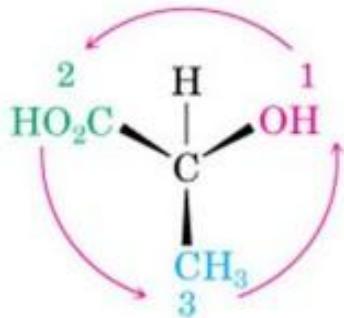
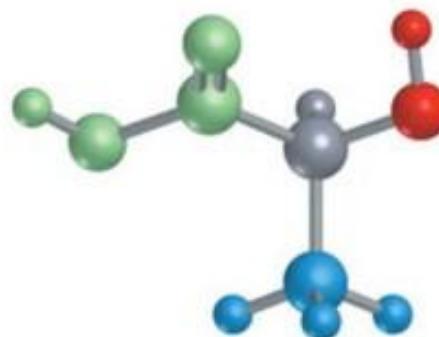
Acido (R)-lattico e (S)-lattico

Specchio



Configurazione R

(a) Acido (-)-lattico



Configurazione S

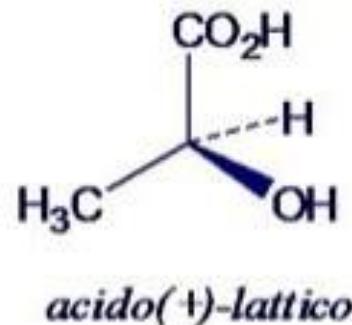
(b) Acido (+)-lattico



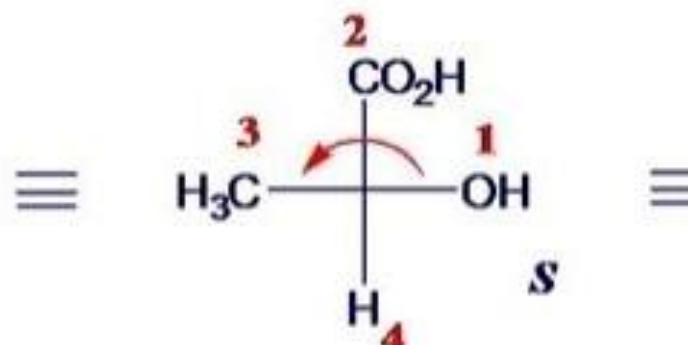
R ed S nelle proiezioni di Fischer.

Come è possibile assegnare la configurazione R o S ad uno stereocentro, avendo a disposizione non una rappresentazione a cunei bensì una proiezione di Fischer?

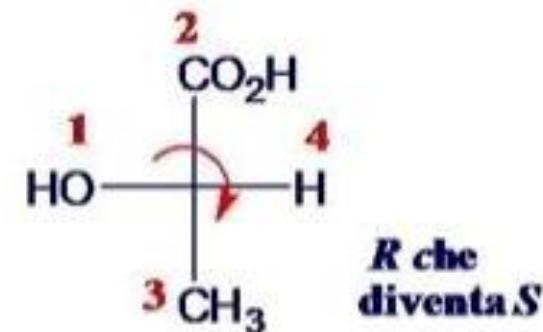
Prendiamo come esempio i due enantiomeri dell'acido lattico ed attribuiamo la priorità ai singoli gruppi legati allo stereocentro. Sulla base delle regole viste avremo il seguente ordine di priorità decrescente: OH > CO₂H > CH₃ > H



acido (+)-lattico



quando il gruppo a priorità minore è verticale (legame dietro): leggere normalmente

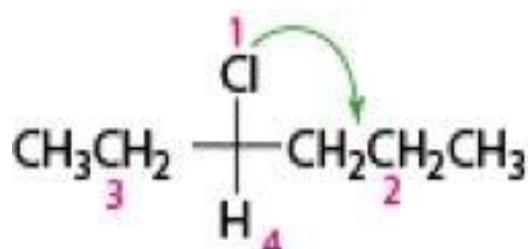


quando il gruppo a priorità minore è orizzontale (legame davanti): leggere all'indietro o leggere normalmente e poi invertire R con S

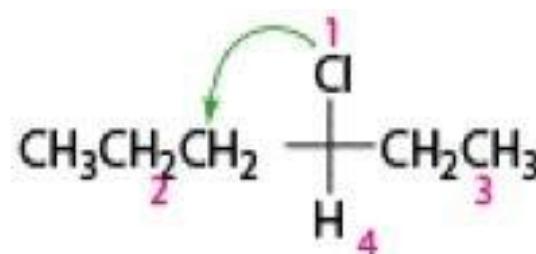


R ed S nelle proiezioni di Fischer, altri esempi:

Stabilire l'ordine di priorità: se il sostituente a priorità più bassa si trova sulla linea verticale (lontano dall'osservatore) stabilire il verso per il percorso 1→2→3 sulla molecola così come è scritta.

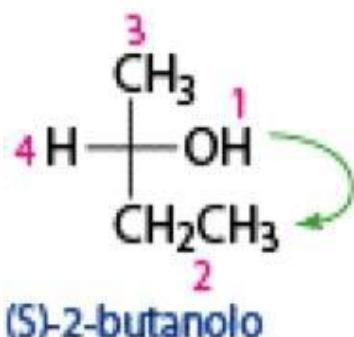


(R)-3-cloroesano

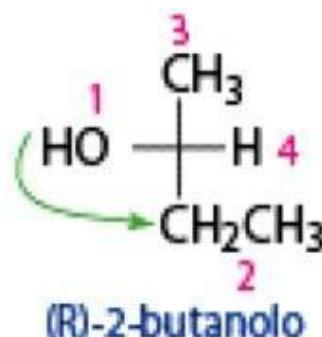


(S)-3-cloroesano

Se il sostituente a priorità più bassa si trova sulla linea orizzontale bisogna invertire il risultato ottenuto tracciando il verso 1→2→3 sulla molecola così come è scritta.



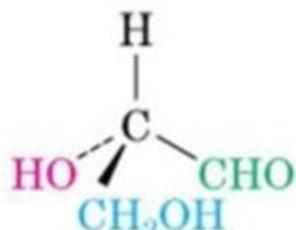
(S)-2-butanolo



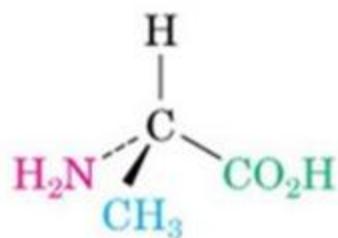
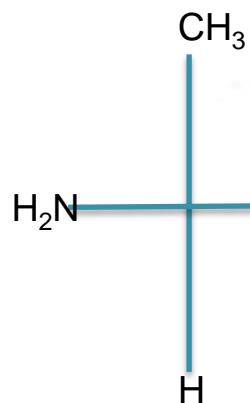
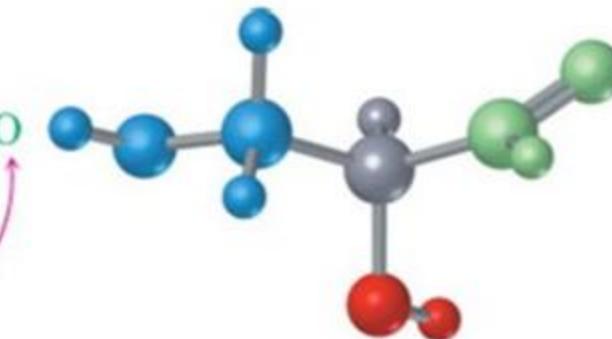
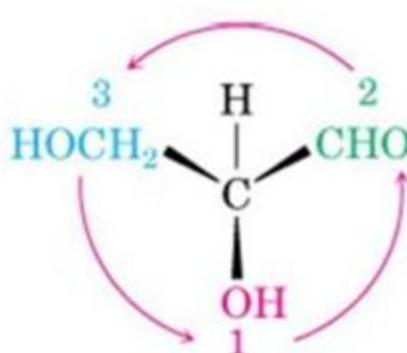
(R)-2-butanolo



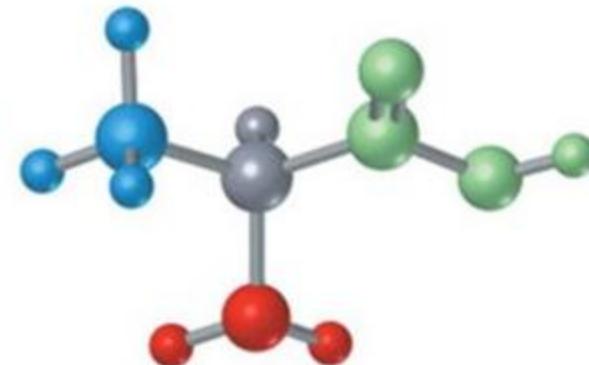
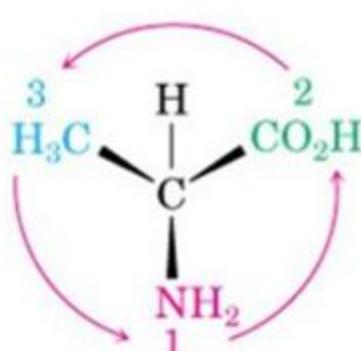
Altri esempi ...



(S)-Gliceraldeide
[(S)-(-)-2,3-Didrossipropanale]
[α]_D = -8.7°

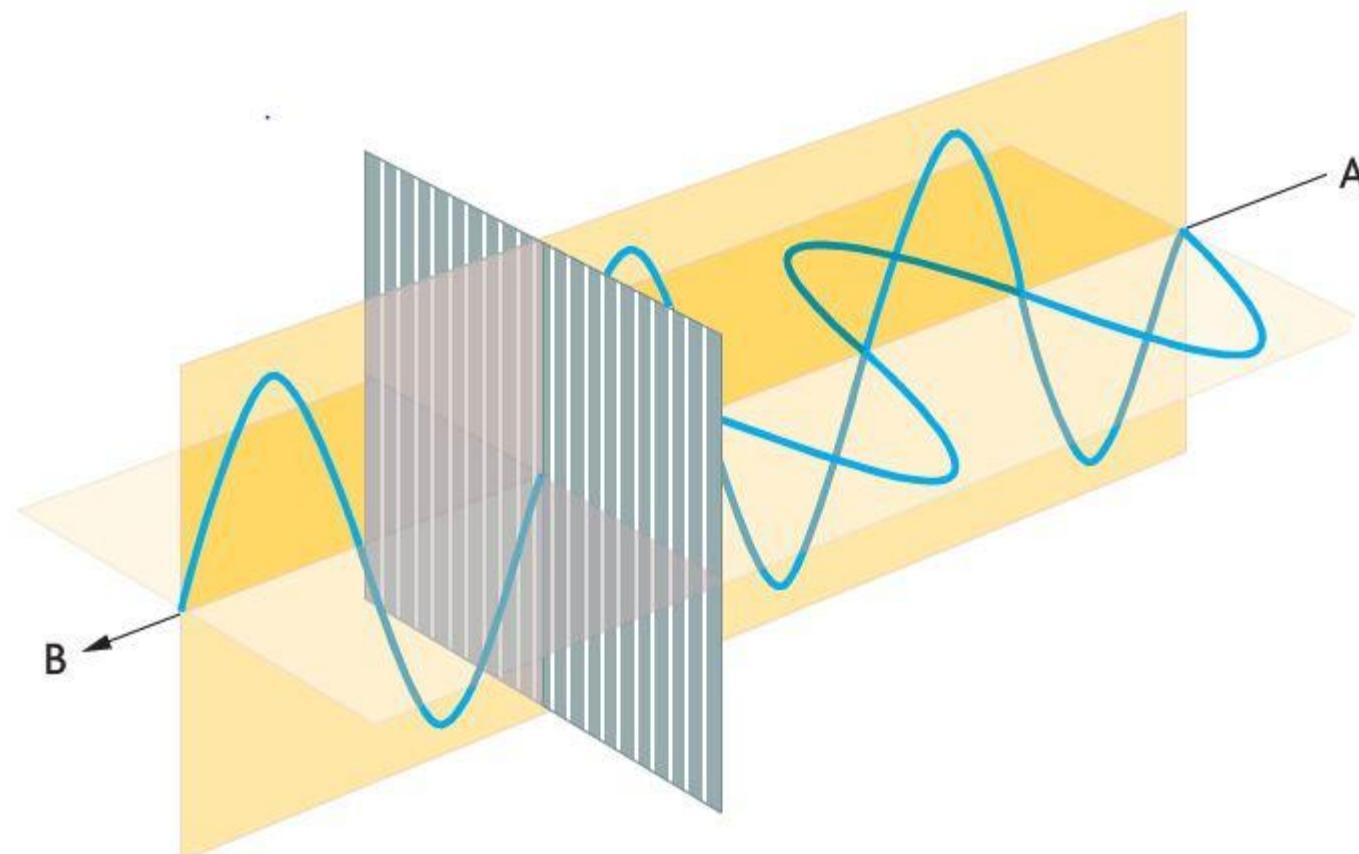


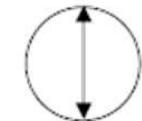
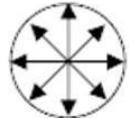
(S)-Alanina
[Acido (S)-(+)-2-amminopropanoico]
[α]_D = +8.5°



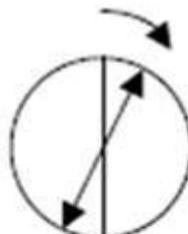
Gli enantiomeri hanno identiche proprietà chimiche e fisiche, ma differiscono per l'attività ottica.

Gli enantiomeri infatti fanno ruotare dello stesso angolo, ma in direzione opposta, il piano della luce polarizzata (sono cioè **antipodi ottici**).

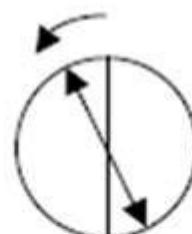




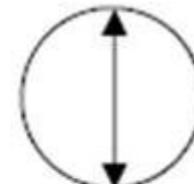
piano-
polarizzata



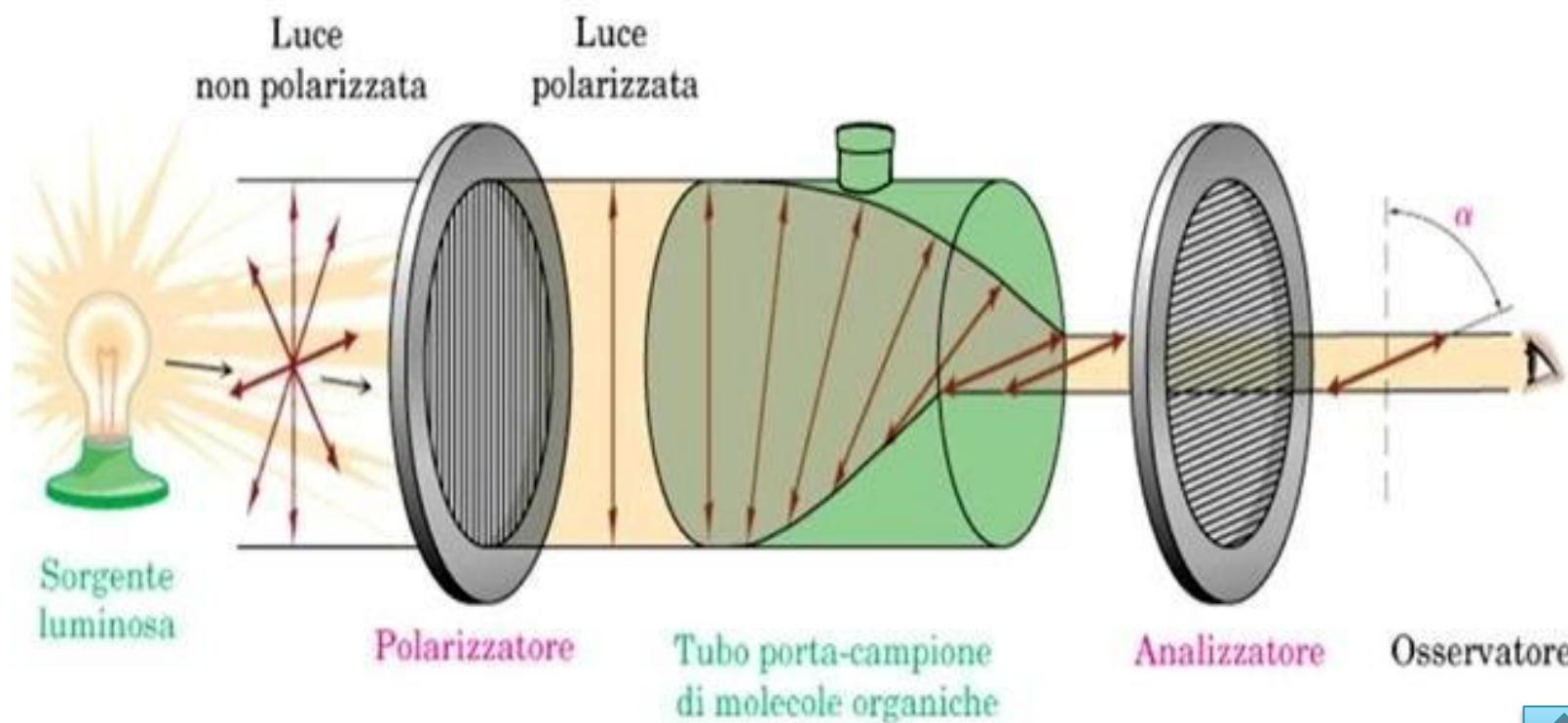
destrorotatorio
(+)
otticamente
attivo



levorotatorio
(-)
otticamente
attivo

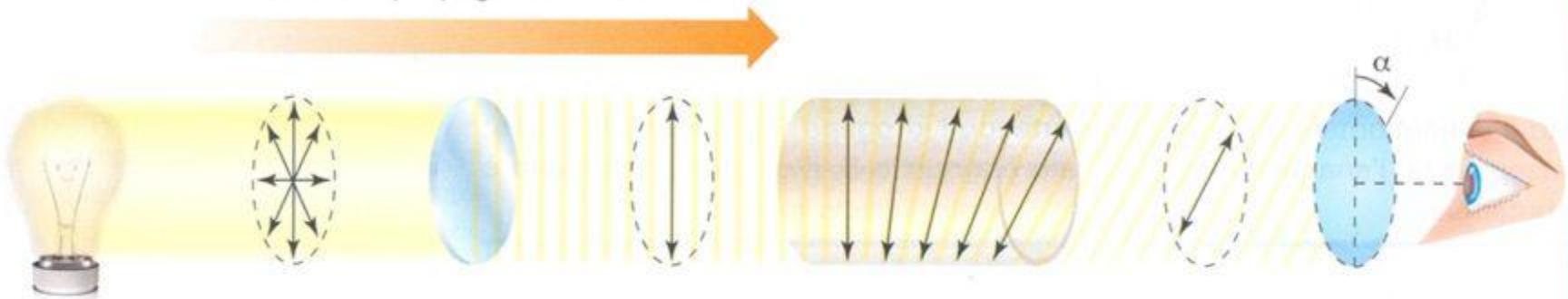


otticamente
inattivo



Misurare la rotazione specifica

direzione di propagazione della luce



tubo porta campione
contenente una sostanza
otticamente attiva

luce polarizzata
che ha subito
la rotazione

- 1 Come fa l'osservatore a decidere quando fermare la rotazione dell'analizzatore ed effettuare la lettura dell'angolo di rotazione?
- 2 L'analizzatore in questo caso viene ruotato in senso orario o antiorario?
- 3 L'angolo osservato in questo caso è positivo o negativo?

- 4 La rotazione specifica si può ottenere con la formula seguente:

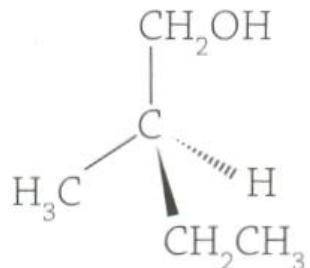
$$[\alpha]_t^{\lambda} = \frac{\text{rotazione osservata}}{\text{lunghezza del tubo in dm} \times \text{concentrazione in g/mL}}$$

Si inserisce nel polarimetro una soluzione con concentrazione di 0,010 g/mL di una sostanza otticamente attiva e si legge una rotazione di +1,3 gradi; il tubo polarimetrico è lungo 10 cm. Qual è la rotazione specifica della sostanza?

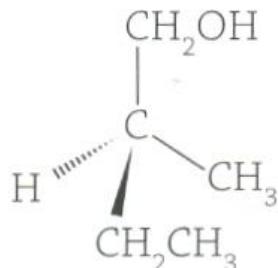
la **rotazione specifica** $[\alpha]_{\lambda}^t$ di una sostanza otticamente attiva è la rotazione (espressa in gradi) osservata a una specifica temperatura t e con una luce di una specifica lunghezza d'onda λ , quando il campione ha una concentrazione di 1 g/mL e lo spessore di 10 cm.



La rotazione specifica è una grandezza caratteristica di ogni sostanza otticamente attiva. Due enantiomeri hanno rotazione specifica uguale, ma di segno opposto. Per esempio, i due enantiomeri del 2-metil-1-butanolo:

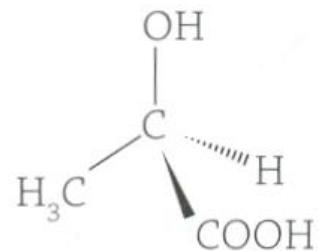


(R)-2-metil-1-butanolo

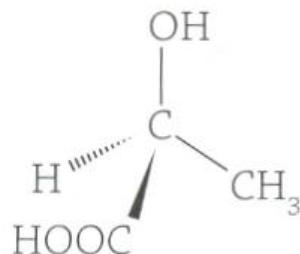


(S)-2-metil-1-butanolo

hanno rotazioni specifiche rispettivamente di +5,75 gradi e di -5,75 gradi e i loro nomi si possono completare con l'informazione relativa al segno della rotazione specifica; l'enantiomero R si chiamerà allora (R)-(+)-2-metil-1-butanolo e l'altro enantimero sarà il (S)-(-)-2-metil-1-butanolo. Anche se nell'esempio l'isomero R ruota la luce in senso orario, questa non è affatto una regola: *non c'è alcuna relazione tra il segno della rotazione e la nomenclatura R/S*. Per esempio, l'isomero R dell'acido lattico ha segno - e l'isomero S ha segno +:



acido (R)-(-)-lattico



acido (S)-(+)-lattico



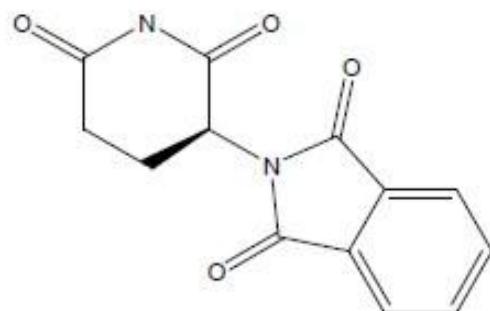
Diverse proprietà di due stereoisomeri di thalidomide

Farmaco utilizzato negli anni cinquanta e sessanta come sedativo, anti-nausea e ipnotico, rivolto in particolar modo alle donne in gravidanza.

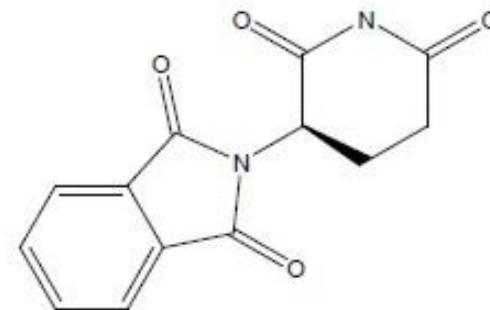
Le donne trattate con thalidomide davano alla luce neonati con gravi alterazioni congenite dello sviluppo degli arti (assenza degli arti) o vari gradi di focomelia (riduzione delle ossa lunghe degli arti)



Thalidomide



(S)-Enantiomero
teratogeno



(R)-Enantiomero
sedativo



Diverse proprietà di due stereoisomeri

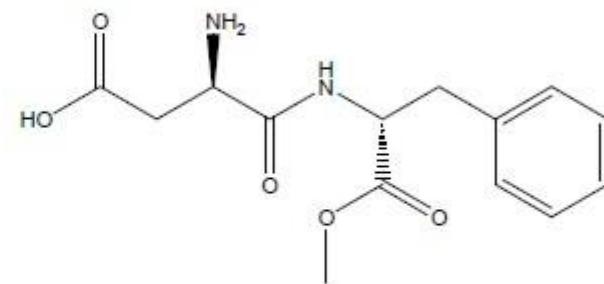
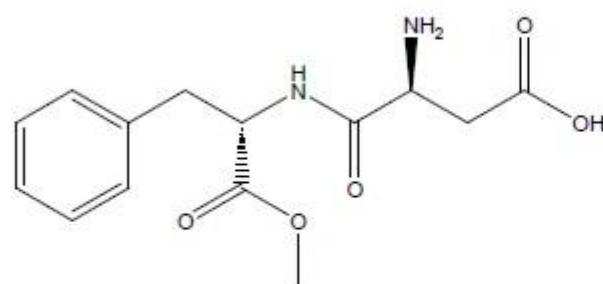
L'aspartame è un dolcificante ed esaltatore di sapidità artificiale (classificato col numero **E951**)



La sicurezza per la salute dell'aspartame è stata oggetto di aspre polemiche sin dalla sua entrata in commercio sancita dalla approvazione della Food and Drug Administration (FDA) nel 1981.

Nel 2007 una review medica sull'argomento concluse che le prove scientifiche mostrano che l'assunzione di aspartame come dolcificante è priva di pericoli ai livelli attuali di consumo

Aspartame

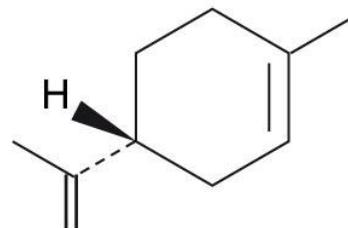
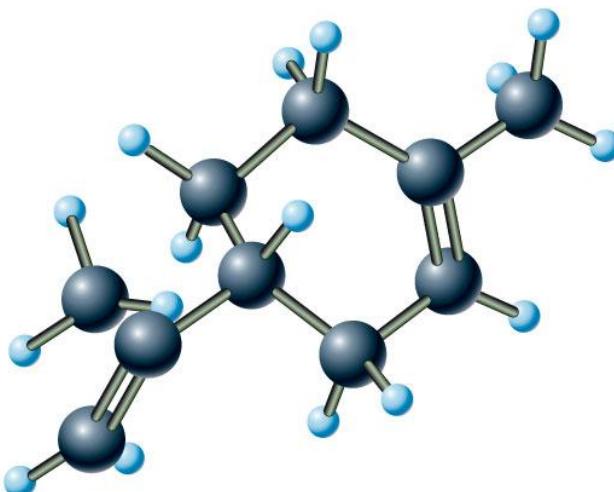


160x più dolce dello zucchero

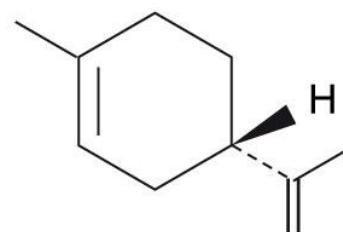
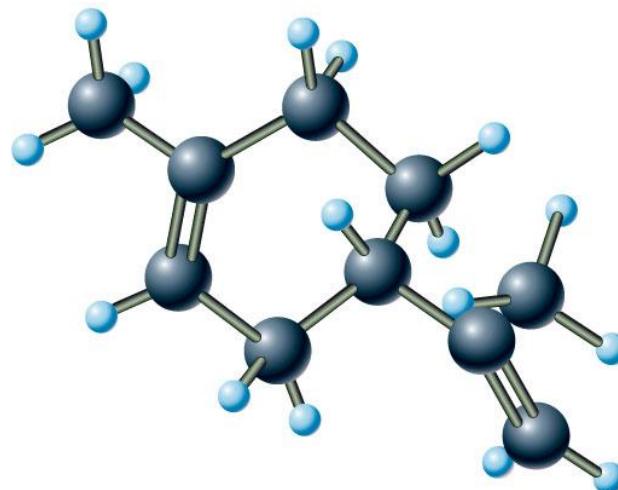
amaro



Il miscuglio al 50% di due enantiomeri è chiamato **racemo (miscela racemica)** e non è otticamente attivo



(R) - (+)-limonene
(nelle arance)



(S) - (-)-limonene
(nei limoni)

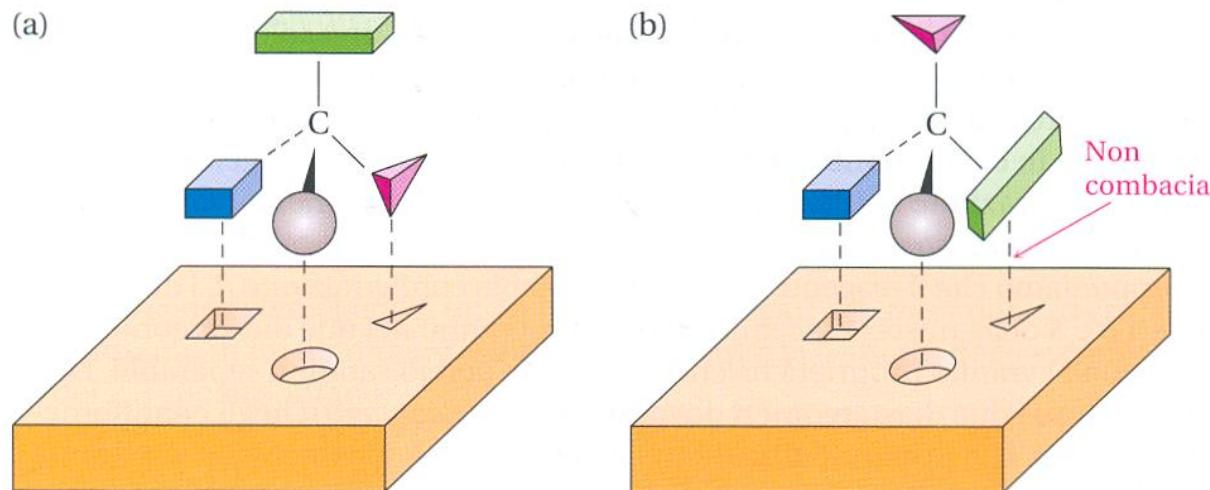
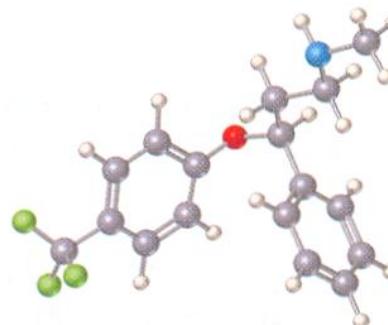
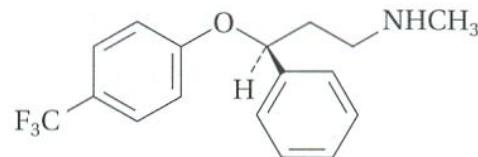


Chiralità e attività biologica

I diversi stereoisomeri di un composto chiale hanno solitamente diverse proprietà biologiche.

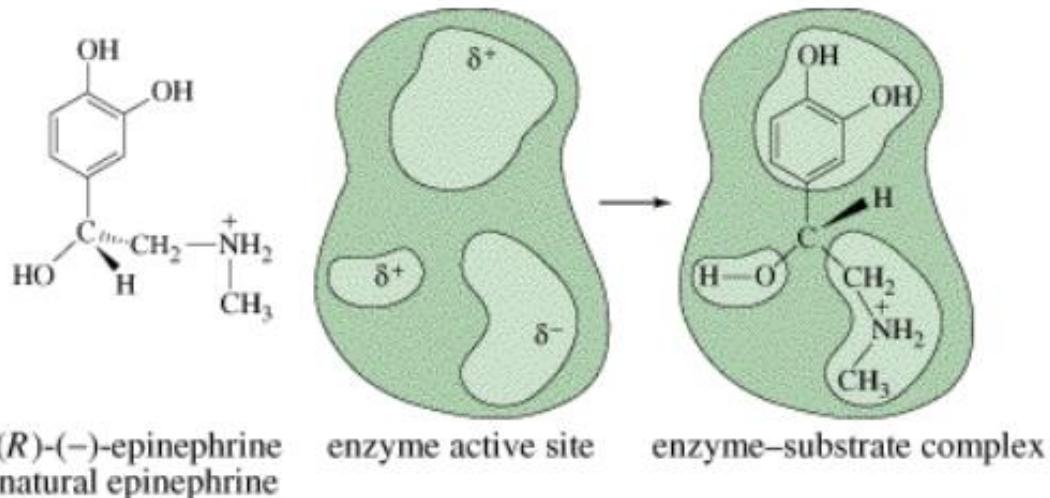
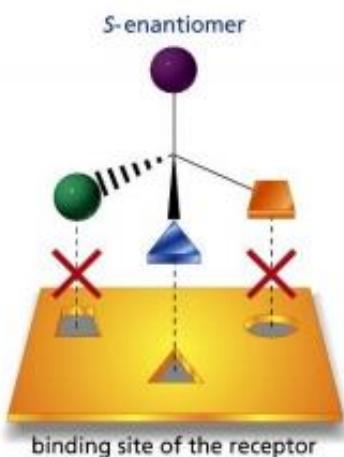
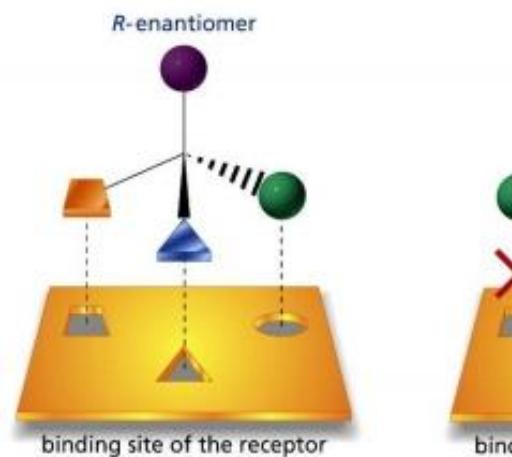
In molti farmaci si riscontra che un cambiamento di chiralità influenza profondamente l'attività farmacologica. Nella fluoxetina la miscela racemica è un efficace farmaco antidepressivo, mentre l'enantiometro *S* puro è efficace nella prevenzione dell'emicrania.

I due enantiomeri esplicano sovente diversa attività biologica perché, per risultare attiva, una molecola chirale deve adattarsi perfettamente al suo sito bersaglio, ossia a un recettore a sua volta chirale.

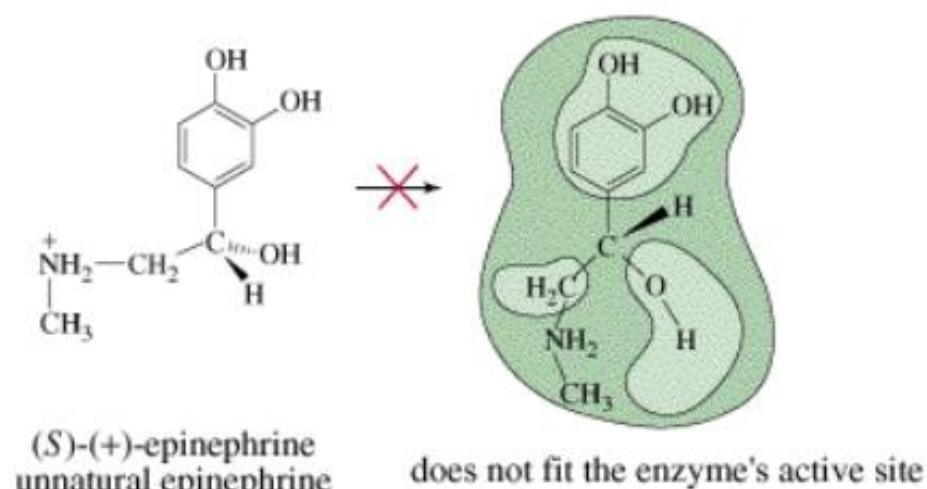


(a) Un solo enantiomero combacia facilmente con il sito recettore chirale per esercitare il suo effetto biologico; (b) l'altro enantiomero non combacia con il medesimo recettore.



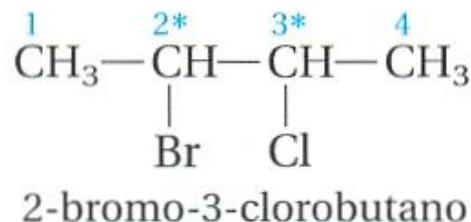


L'adrenalina o epinefrina è un mediatore chimico tipico della classe dei vertebrati, un ormone e un neurotrasmettore.

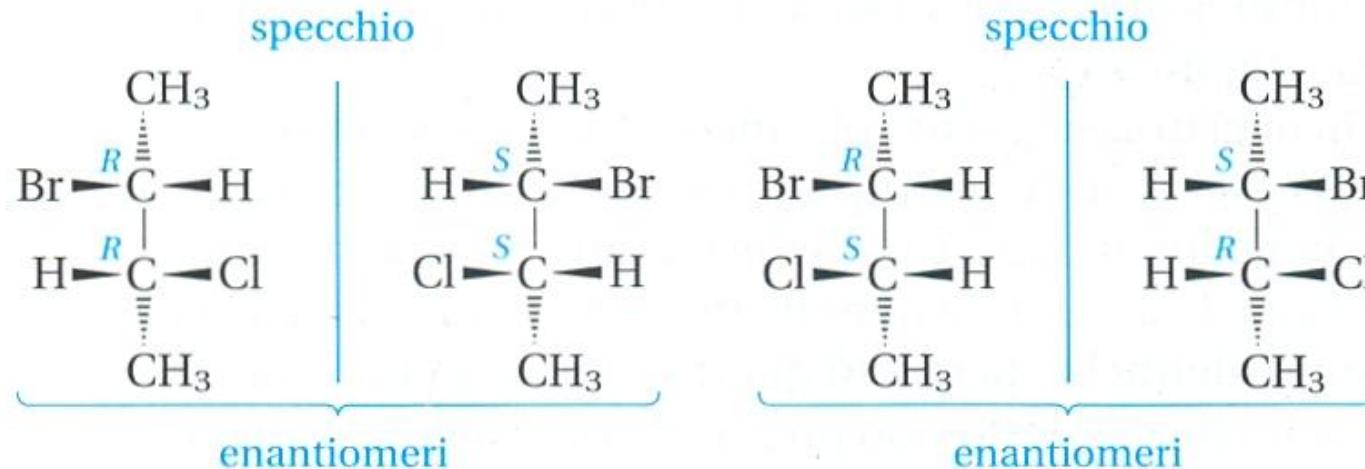


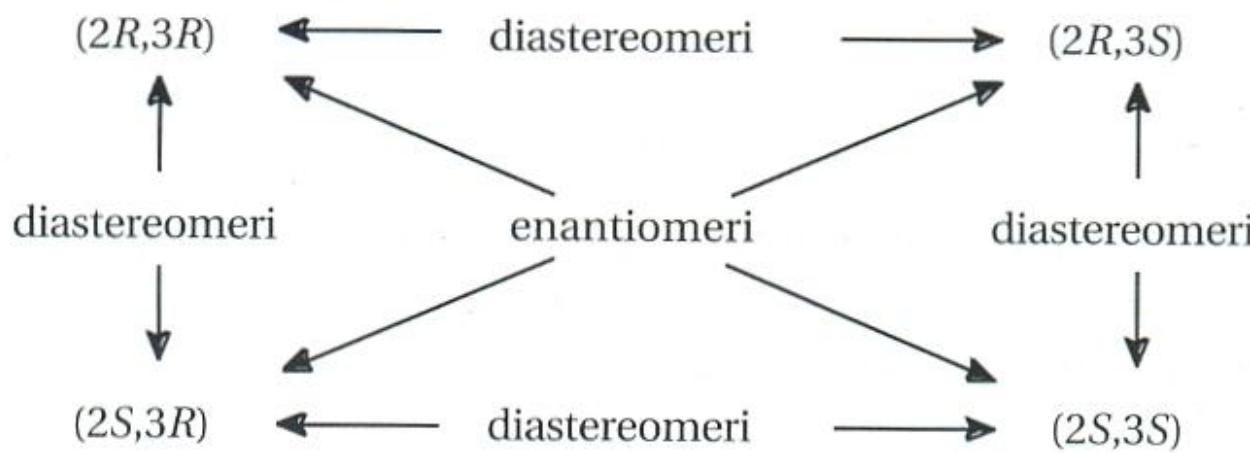
I composti con più di un centro stereogeno. I diastereomeri

I composti organici possono avere più di un centro stereogeno. In tal caso è importante stabilire quanti stereoisomeri possono esistere e in quale relazione stanno tra loro. Consideriamo, a titolo di esempio, la molecola del 2-bromo-3-clorobutano:



Come indicato dai due asterischi, in questa molecola sono presenti due centri stereogeni. Ciascuno di questi potrà avere configurazione *R*, oppure *S*. In tutto saranno dunque possibili quattro stereoisomeri: (*2R, 3R*), (*2S, 3S*), (*2R, 3S*) e (*2S, 3R*).





L'esempio del 2-bromo-3-clorobutano dimostra che la presenza di due centri stereogeni *diversi* nella stessa molecola dà origine a quattro possibili stereoisomeri, o, più precisamente, a due coppie di *enantiomeri*. Se i centri stereogeni sono tre, possono esistere otto stereoisomeri (quattro coppie di enantiomeri). Più in generale, se ci sono n centri stereogeni *diversi*, ci possono essere 2^n stereoisomeri (2^{n-1} coppie di enantiomeri).

Sono detti **diastereoisomeri**, o **diastereomeri**, due stereoisomeri che **non** sono l'uno l'immagine speculare dell'altro.



Per riassumere:

1. Qualunque struttura (molecola) priva di piani di simmetria può esistere sotto forma di due immagini speculari non sovrapponibili, dette **enantiomeri**.
2. Nessuna struttura (molecola) dotata di piani di simmetria può presentarsi sotto forma di coppia di enantiomeri.
3. Una molecola che contenga un atomo recante quattro gruppi differenti *non ha* piani di simmetria e pertanto è **chirale**.
4. Un atomo di carbonio recante quattro gruppi differenti individua un **centro stereogeno** o centro chirale.
5. Una **miscela racemica** contiene due enantiomeri nella stessa proporzione.
6. Due enantiomeri si differenziano per **configurazione**. Il cambiamento della configurazione molecolare di un enantiomero implica la scissione di legami covalenti. *A una configurazione diversa corrisponde una molecola diversa*.
7. Al contrario, il cambiamento della **conformazione** molecolare comporta soltanto la rotazione attorno a legami semplici. Le conformazioni si trasformano reciprocamente con grande facilità, e *corrispondono tutte alla medesima molecola*.

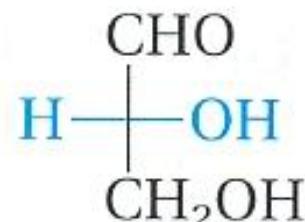


zuccheri e amminoacidi D e L

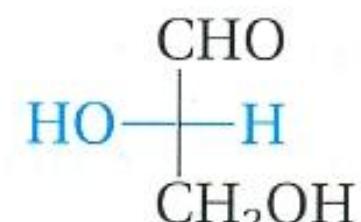
per zuccheri e amminoacidi è in uso la nomenclatura stereochimica di Fischer

lettera maiuscola D

per la configurazione della
(+) - gliceraldeide
(con gruppo ossidrile a destra
nella proiezione di Fischer)



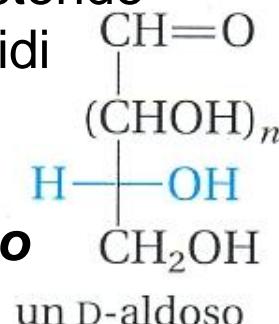
D-(+)-gliceraldeide



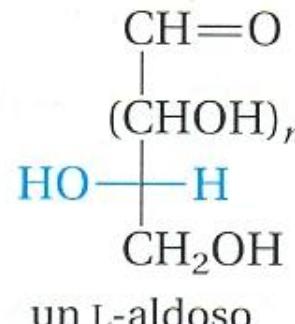
L-(-)-gliceraldeide

lettera maiuscola L per la configurazione della **(-) - gliceraldeide**

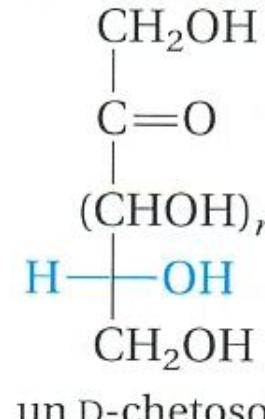
la nomenclatura si estende
agli altri monosaccaridi
considerando
**il C più lontano
dal gruppo aldeidico
o chetonico**



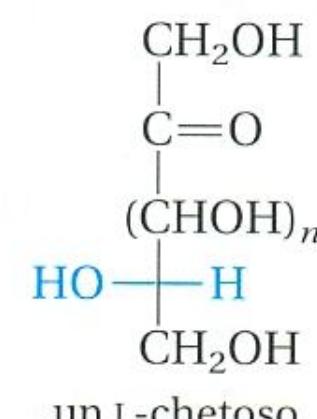
un D-aldoso



un L-aldoso



un D-chetoso



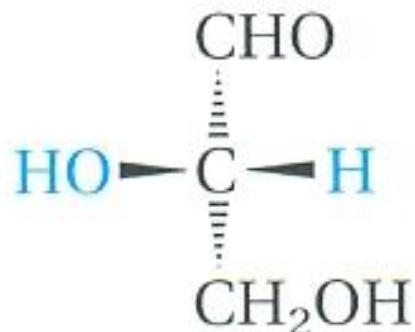
un L-chetoso



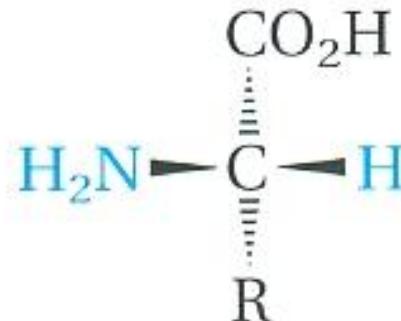
non esiste relazione tra configurazione D e L e rotazione ottica



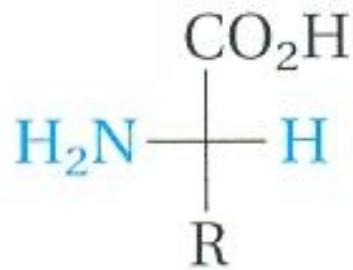
Tranne la glicina (R = H) tutti gli amminoacidi hanno uno stereogeno in corrispondenza del C legato al carbossile e sono otticamente attivi



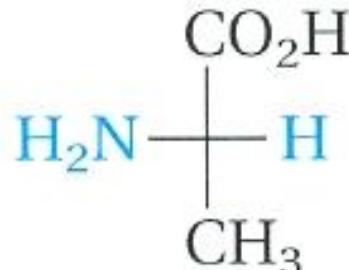
L-(-)-gliceraldeide



L-amminoacido naturale



proiezione di Fischer
di un L-amminoacido



L-(+)-alanina



Gruppi funzionali

Chimica organica



Un gruppo funzionale è un atomo o un gruppo di atomi capace di conferire particolare reattività alla molecola di cui fa parte, e ne permette la classificazione.

Classe	Formula generale	Gruppo funzionale	Esempio	Nome (la parte caratteristica del nome è in rosso)
alogenuri	R—X	alogenuro (—X)	CH ₃ —Cl	cloro metano 
alcoli	R—OH	ossidrile (—OH)	CH ₃ —OH	metan olo 
eteri	R—O—R'	etere (—O—)	CH ₃ —O—CH ₃	dimetile tere 
aldeidi	R—CHO	carbonile (—C=O)	CH ₃ —C=O H	etan ale (acetaldeide) 
chetoni	R—CO—R'	carbonile (—C(=O) —)	CH ₃ —C(=O) CH ₃	propan one (acetone) 
acidi carbossilici	R—COOH	carbossile C(=O)OH	CH ₃ —C(=O)OH	acido etano ico (acido acetico) 
esteri	R—COOR'	estere (—COO—)	CH ₃ —C(=O)OCH ₃	etan oato di metile (acetato di metile) 
ammidi	R—CO—NH ₂	ammidico (—C(=O)N—H)	CH ₃ —C(=O)NH ₂	etan ammide (acetammide) 
ammine	R—NH ₂	amminico (—NH ₂)	CH ₃ —NH ₂	metil ammina 



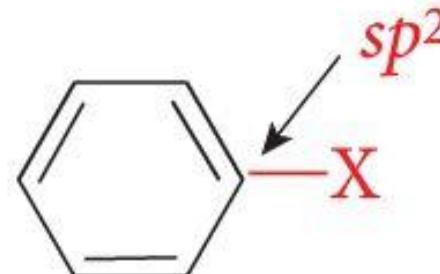
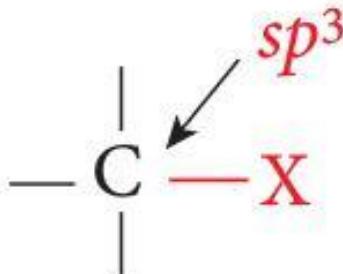
Allogenoderivati

Chimica organica



ALOGENODERIVATI

si distinguono in alogenuri alchilici o arilici



alogenuro
alchilico

alogenuro
arilico



derivati dall'alcano per sostituzione di un H da parte dell'halogeno



Regole IUPAC per la Nomenclatura degli Alogenuri Alchilici

Trovare e nominare la **catena più lunga di atomi di carbonio**. Se è presente un **legame multiplo** bisogna scegliere la catena più lunga che lo contiene.

Numerare la catena partendo dall'atomo di carbonio terminale più vicino ad un sostituente, sia esso un gruppo alchilico o un alogeno.

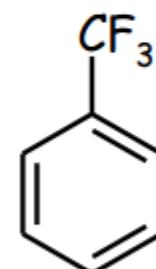
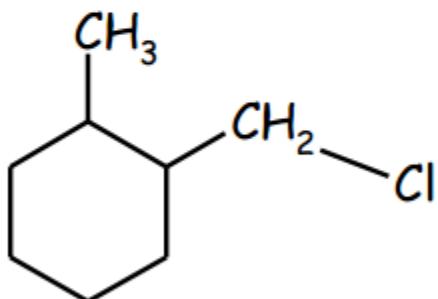
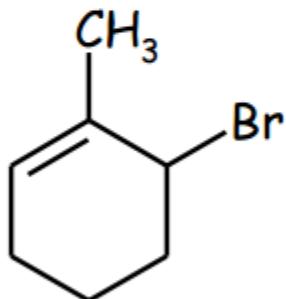
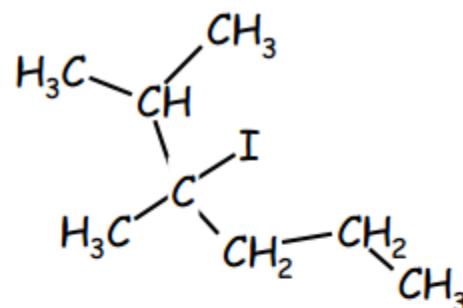
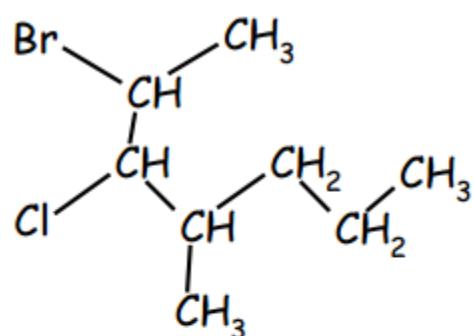
Identificare e nominare i gruppi e gli atomi di alogeno attaccati a questa catena.

Designare la posizione di ogni gruppo o atomo sostituente con l'appropriato numero e nome.

Assemblare il nome, elencando i **gruppi in ordine alfabetico**. I prefissi di, tri, tetra, etc., usati per designare più di un gruppo dello stesso tipo, non sono considerati ai fini dell'elencazione in ordine alfabetico.



Esempi:



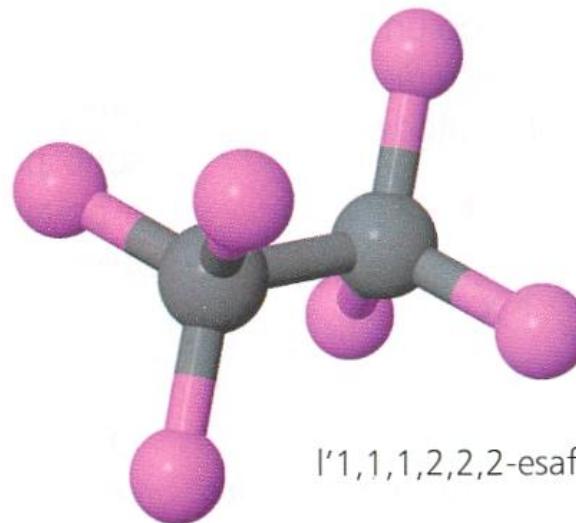
Impieghi degli alogenuri alchilici



Tra i più importanti alogenuri alchilici ricordiamo:

- tetracloruro di carbonio, CCl_4 ; molto usato un tempo nel lavaggio a secco, è stato sostituito per la sua tossicità;
- cloroformio, CHCl_3 ; non più utilizzato come anestetico, è un ottimo solvente per sostanze apolari ed è usato per la produzione di liquidi antincendio;
- HFC, idrofluorocarburi, e PFC, perfluorocarburi; usati come propellenti nelle bombolette spray, come fluidi criogeni negli impianti frigoriferi e per preparare schiume isolanti.

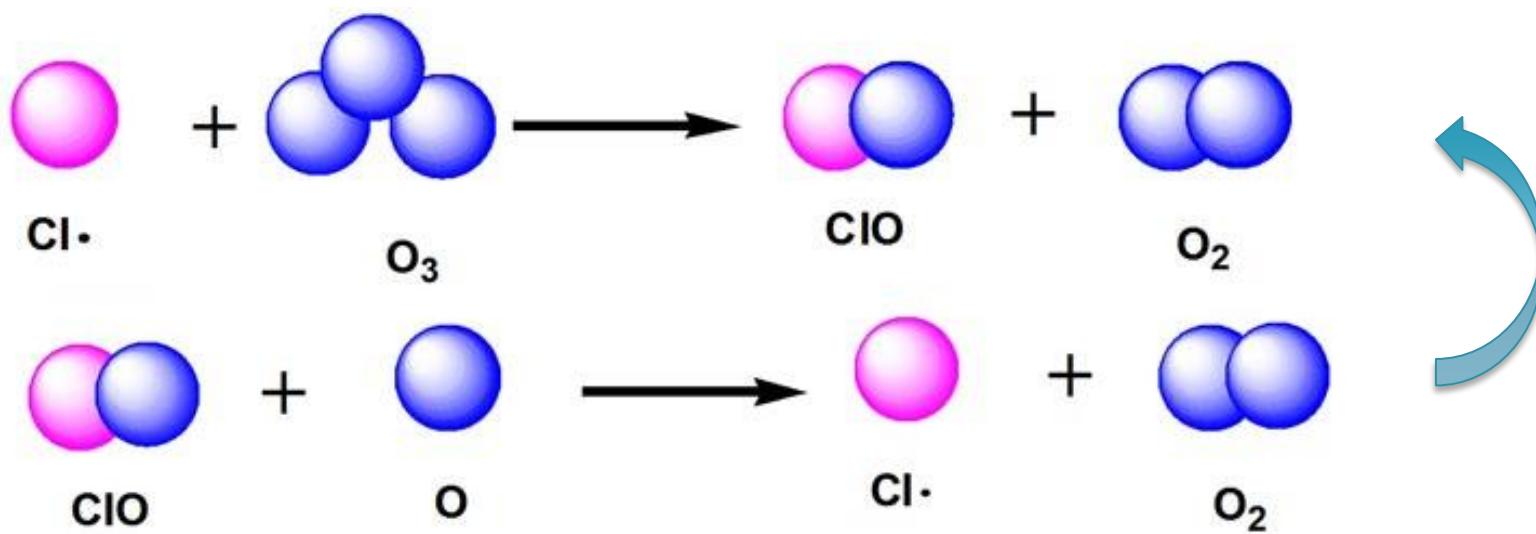
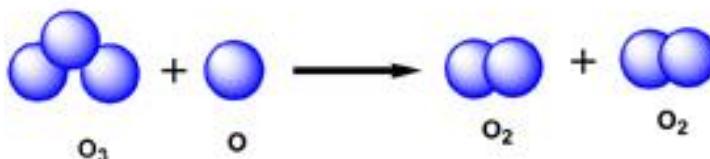
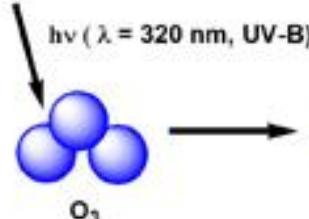
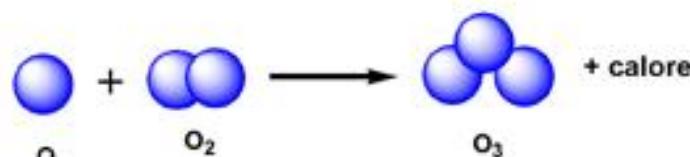
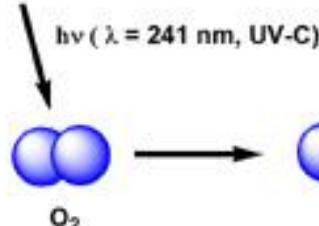
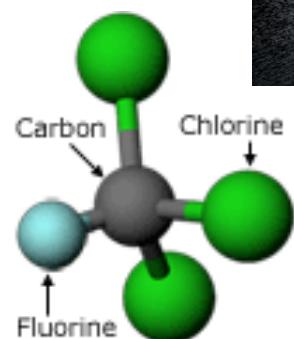
i CFC (freon) sono stati messi al bando dal 1987



l'1,1,1,2,2,2-esafluoroetano è il più usato dei PFC

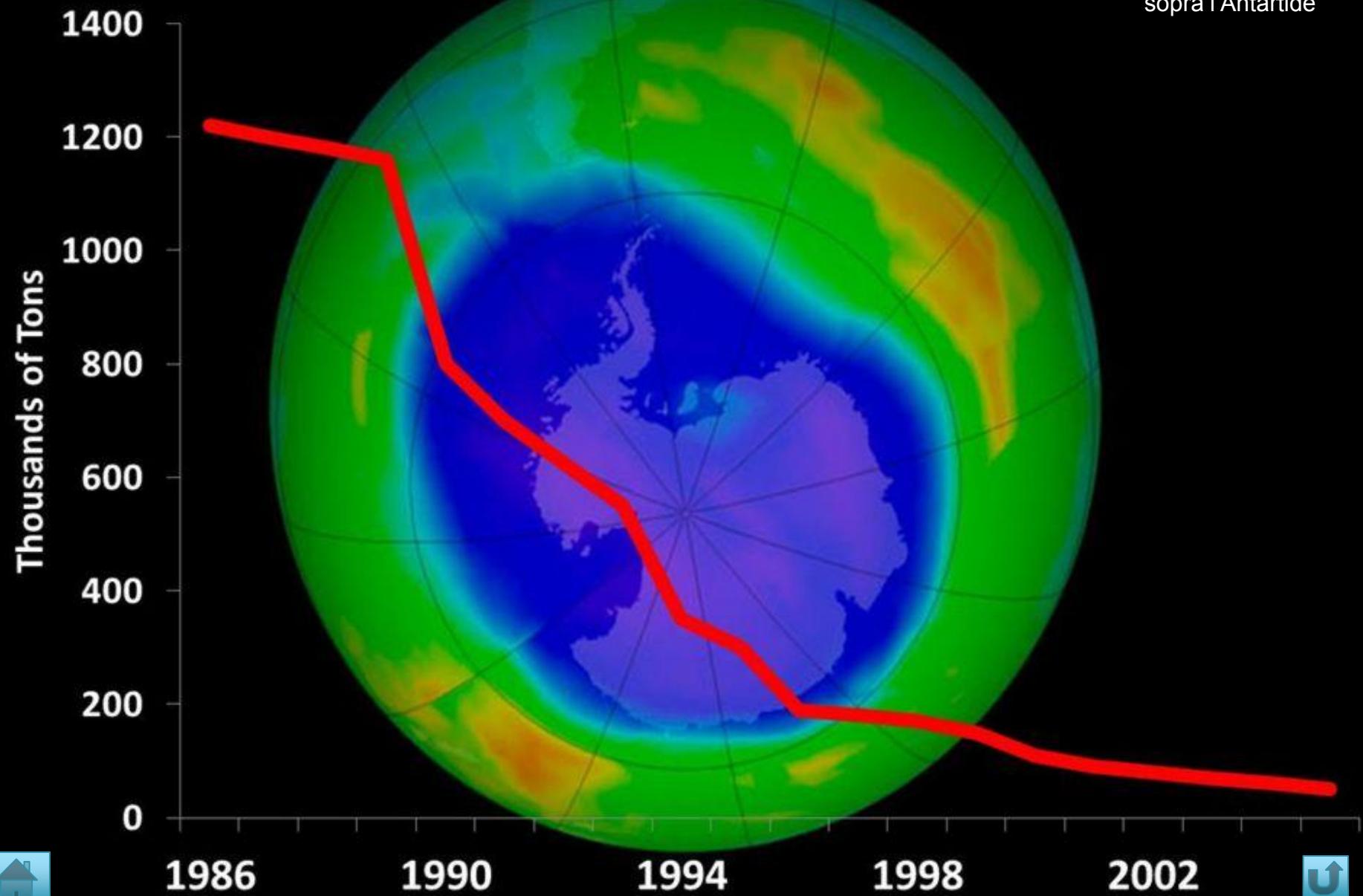


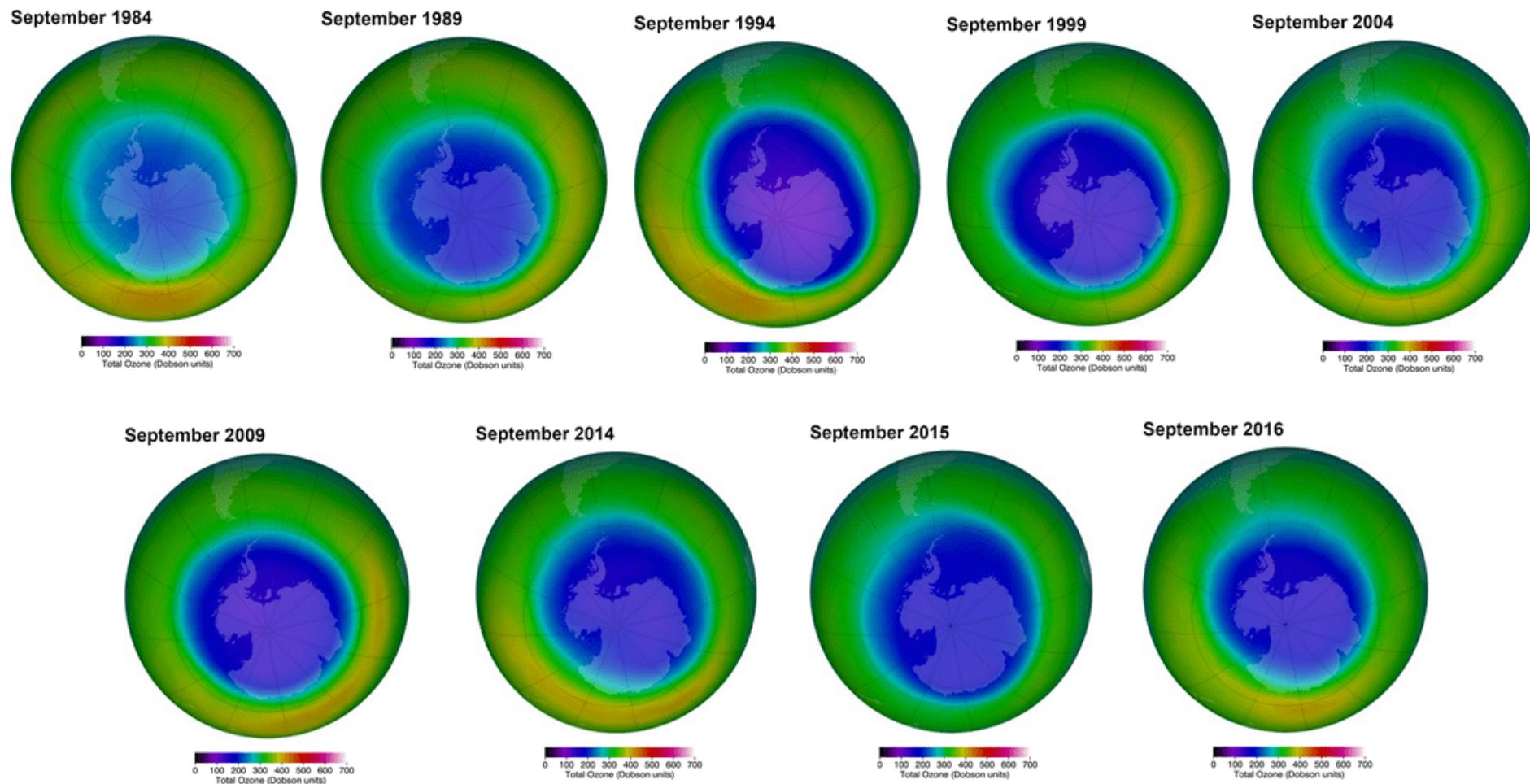
Formazione dell'ozono e azione dei CFC



Worldwide CFC Production

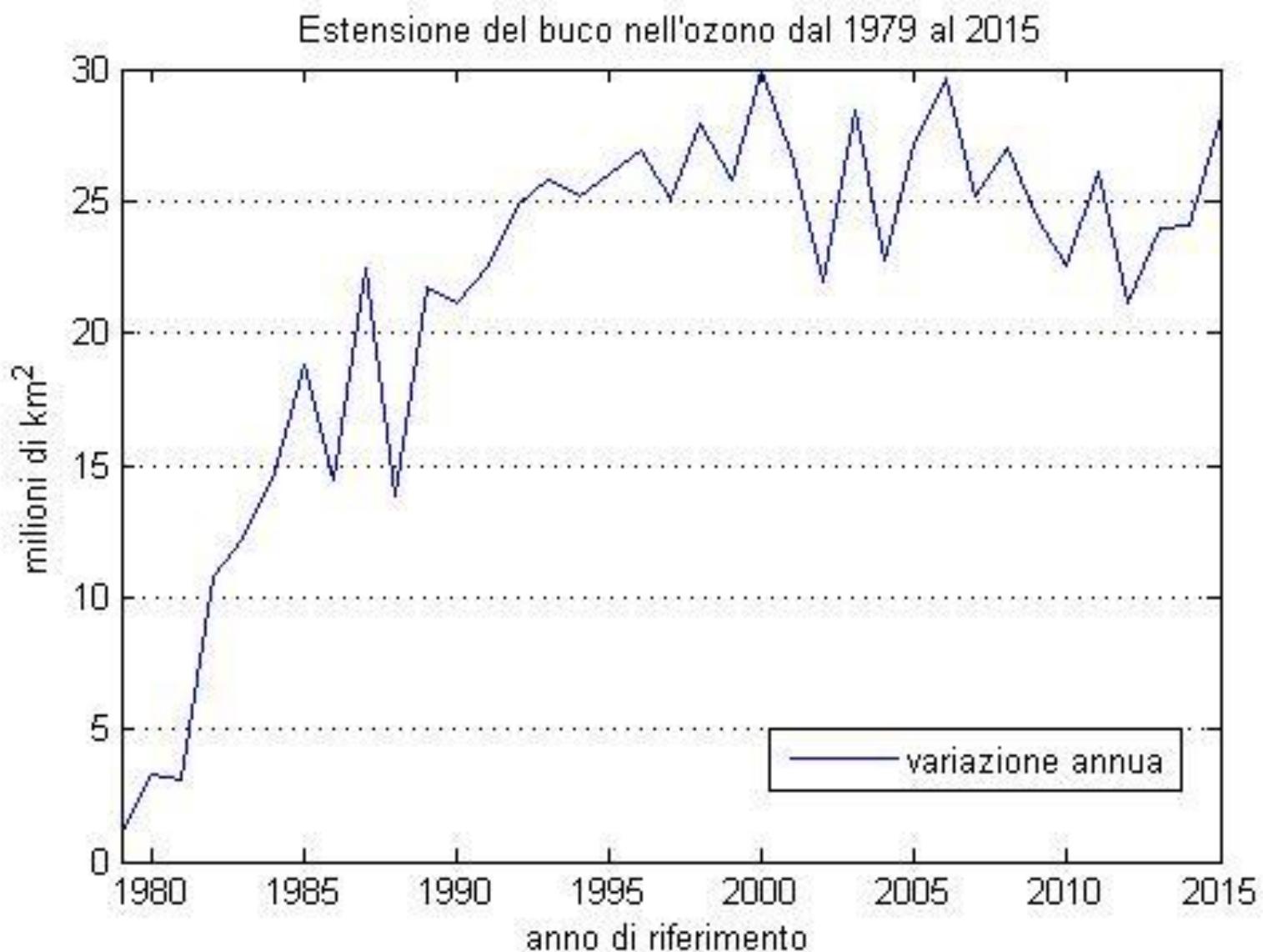
29 milioni di
chilometri quadrati
sopra l'Antartide





I colori **blu** e **viola** fanno riferimento alle zone della stratosfera dove è presente una minore quantità di ozono.

Il colore **verde** indica le zone della stratosfera in cui ci sono **normali** livelli di ozono.



Grazie al protocollo di Montreal sui gas CFC (1987), dal 2000 al 2015 le dimensioni del buco dell'ozono al di sopra dell'Antartide si sono ridotte in modo lento ma costante (studi di: Massachusetts Institute of Technology, National Center for Atmospheric Research a Boulder e Università di Leeds).

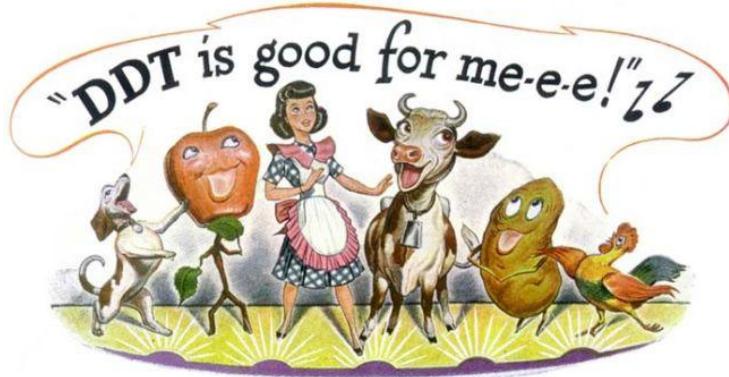
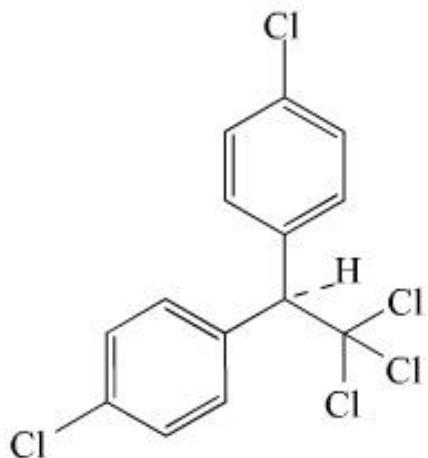
L'unica eccezione è stato il 2015, quando ha raggiunto dimensioni record, ma per colpa dell'eruzione del vulcano cileno Calbuco.

Analizzando le misurazioni dell'ozono prese da palloni meteorologici e satelliti dal 2000 al 2015 e confrontandole con le proiezioni basate sulla situazione degli anni precedenti e con i livelli stimabili di cloro in stratosfera, i ricercatori hanno calcolato che rispetto al 2000 il buco dell'ozono si è ridotto di circa 4 milioni di chilometri quadrati.

I vulcani non iniettano quantitativi significativi di cloro nella stratosfera, ma aumentano notevolmente il suo contenuto in particolato sottile che, favorendo la formazioni di nuvole stratosferiche polari, potenzia l'effetto del cloro presente.

L'eruzione del vulcano cileno Calbuco dell'aprile 2015.





para-diclorodifeniltricloroetano - DDT

1, 1, 1-tricloro-2, 2-di(p-clorofenil)etano

Venne usato dal 1939, soprattutto per debellare la **malaria**.

In Italia venne usato soprattutto in Sardegna, dove la malattia era endemica; ne consentì l'eradicazione.

Nel 1972, il DDT viene proibito negli Stati Uniti, nel **1978** anche in Italia.

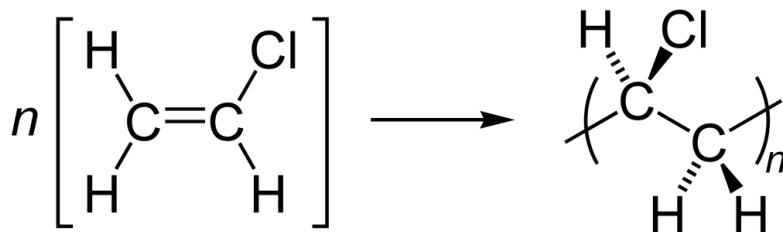
Il DDT è etichettato con la frase di rischio **R40** (*possibilità di effetti cancerogeni*)

Il dibattito è ancora acceso per quanto riguarda il suo uso nel combattere la malaria; in alcuni paesi dell'Africa e in India, dove la malaria è endemica, il rischio di tumore dovuto al DDT può passare in secondo piano a fronte della riduzione dell'elevato tasso di mortalità dovuto alla malaria.

Il DDT e i suoi metaboliti **si accumulano lungo la catena alimentare**. È un inquinante organico **persistente ed altamente resistente nell'ambiente**. Il suo **tempo di dimezzamento** è lungo (stimato fino a 2-15 anni).







PVC

cloruro di polivinile - polivinilcloruro
polimero del cloruro di vinile



Considerato stabile e sicuro nelle applicazioni a temperatura ambiente, estremamente pericoloso se bruciato o scaldato ad elevate temperature e in impianti inidonei al suo trattamento per via della presenza di cloro nella molecola, che può liberarsi come **acido cloridrico**, come **diossina**, o come **cloruro di vinile monomero**.

Sebbene sia una plastica riciclabile, il PVC viene recuperato solo parzialmente per via degli alti costi di trattamento.



Proprietà fisiche degli alogenoderivati

Gli alogenuri alchilici sono **liquidi incolori** salvo alcuni termini gassosi e i termini ad alto peso molecolare solidi, la cui volatilità aumenta:

- al diminuire del peso molecolare dell'alogenuro alchilico
- al diminuire del peso atomico o delle dimensioni dell'halogeno
- all'aumentare delle ramificazioni del gruppo alchilico

I punti di ebollizione degli alogenuri alchilici sono molto più elevati di quelli dei corrispondenti alcani.

Sono insolubili in acqua, ma ottimi solventi per molti materiali organici



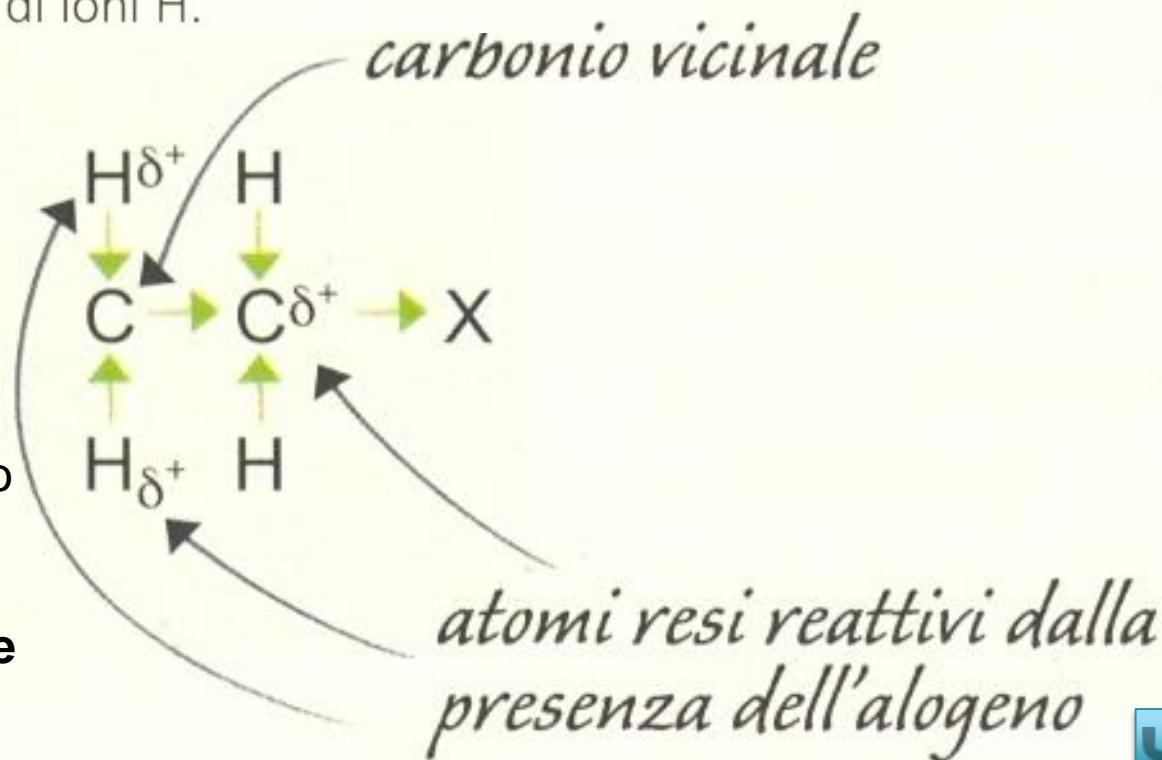
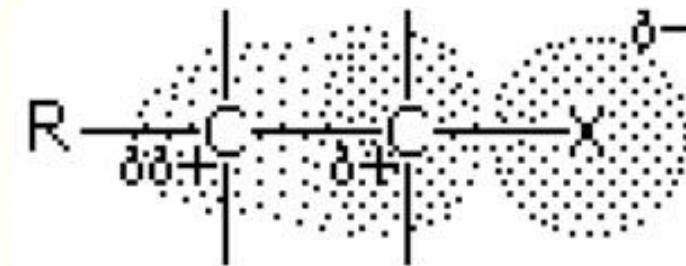
L'effetto induttivo

La reattività degli alogeni è dovuta all'effetto induttivo causato dall'atomo di cloro (X). Data la sua alta elettronegatività, infatti, sia il legame CX, sia quelli vicini sono polarizzati verso l'atomo di cloro.

Come conseguenza, il carbonio assume una carica parziale positiva e gli atomi di idrogeno legati agli atomi di carbonio (carboni vicinali) posti accanto a quello appartenente al gruppo funzionale possono essere separati sotto forma di ioni H.

effetto induttivo = capacità di un atomo o di un gruppo funzionale di stabilizzare o destabilizzare una molecola, un radicale o uno ione tramite la propria elettronegatività.

Le caratteristiche del gruppo funzionale consentono sia **reazioni di sostituzione** sia **reazioni di eliminazione**



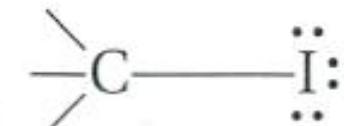
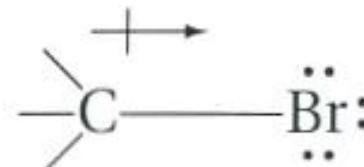
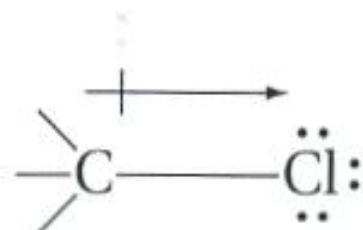
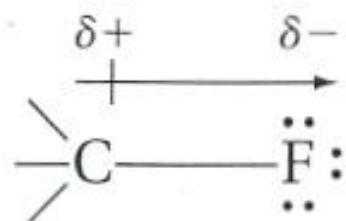
**Gli alogeni, fatta eccezione per lo iodio
sono più elettronegativi del carbonio**

valori di elettronegatività

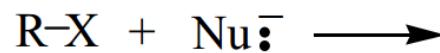
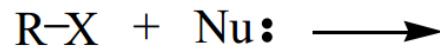
C 2,5 - F 4,0 - Cl 3,2 - Br 2,9 - I 2,5

il legame carbonio – alogeno è polare

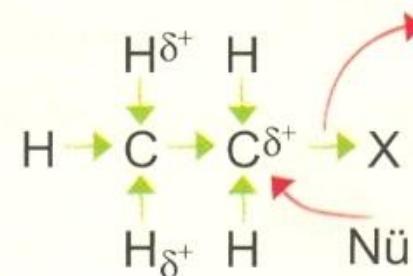
ma l'entità del dipolo decresce da F a I



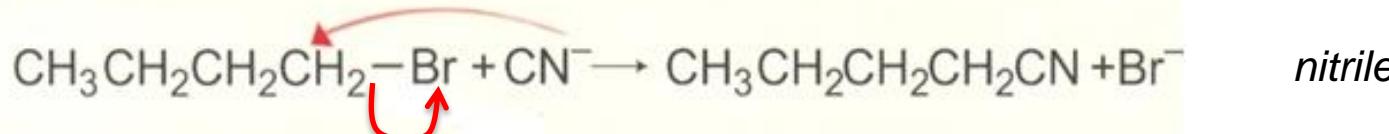
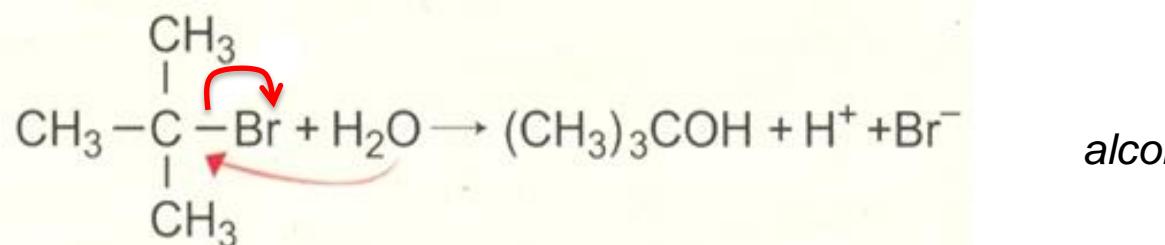
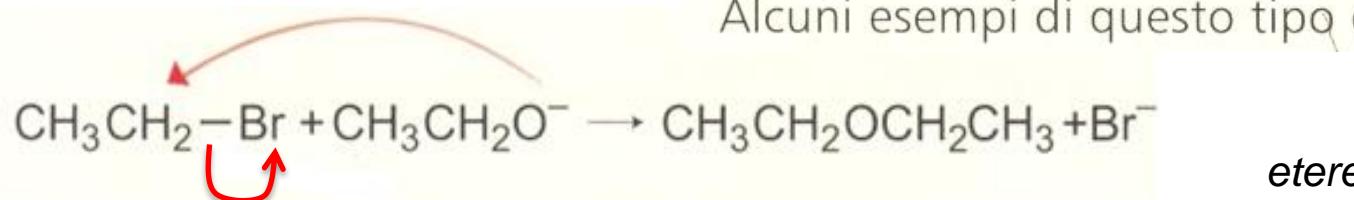
REAZIONI di SOSTITUZIONE nucleofila



Le sostituzioni si verificano quando un nucleofilo si lega al carbonio allontanando l'alogeno



A seconda del nucleofilo impiegato, l'alogenuro viene trasformato in alcol, etere o altro ancora. Alcuni esempi di questo tipo di reazione sono:



Le reazioni dei nucleofili più comuni con gli allogenuri alchilici

Nu		R—Nu		Note
Formula	Nome	Formula	Nome	
Nucleofili all'ossigeno				
1. $\ddot{\text{O}}\text{H}^-$	idrossido	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{H}$	alcol	
2. $\ddot{\text{O}}\text{R}^-$	alcossido	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{R}$	etero	
3. $\ddot{\text{O}}\text{H}$	acqua	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{H}$	ione alchilossonio	Questi ioni perdono facilmente un protone e i prodotti sono alcoli ed eteri
4. $\ddot{\text{O}}\text{R}$	alcol	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{R}$	ione dialchilossonio	
5. $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	carbossilato	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	estere	
				$\xrightarrow{-\text{H}^+} \ddot{\text{O}}\text{H}$ (alcol)
				$\xrightarrow{-\text{H}^+} \ddot{\text{O}}\text{R}$ (etero)
Nucleofili all'azoto				
6. $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$	ammoniaca	$\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_3$	ione alchilammonio	In presenza di una base questi ioni perdono facilmente un protone per dare le corrispondenti ammine
7. $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{R}$	ammina primaria	$\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{R}$	ione dialchilammonio	
8. $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{R}_2$	ammina secondaria	$\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{R}_2$	ione trialchilammonio	
9. $\ddot{\text{N}}\text{R}_3$	ammina terziaria	$\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{R}_3$	ione tetraalchilammonio	
				$\xrightarrow{-\text{H}^+} \ddot{\text{N}}\text{H}_2$
				$\xrightarrow{-\text{H}^+} \ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{R}$
				$\xrightarrow{-\text{H}^+} \ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{R}_2$
Nucleofili allo zolfo				
10. $\ddot{\text{S}}^-$	idrosolfuro	$\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{H}$	tiolo	
11. $\ddot{\text{S}}\text{R}^-$	mercapturo	$\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{R}$	tioetere (solfuro)	
12. $\ddot{\text{S}}\text{R}_2$	tioetere	$\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{R}_2$	ione trialchilosolfonio	
Nucleofili al carbonio				
14. $\text{:C}\equiv\text{N:}$	cianuro	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N:}$	cianuro alchilico (nitrile)	
15. $\text{:C}\equiv\text{CR}$	acetiluro	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{CR}$	alchino	



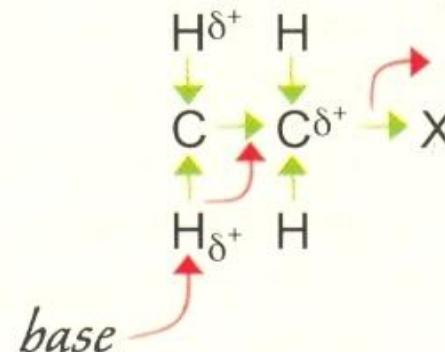
REAZIONI di ELIMINAZIONE

in alogenuri né primari né simmetrici la reazione di eliminazione porta a **miscele** di alcheni

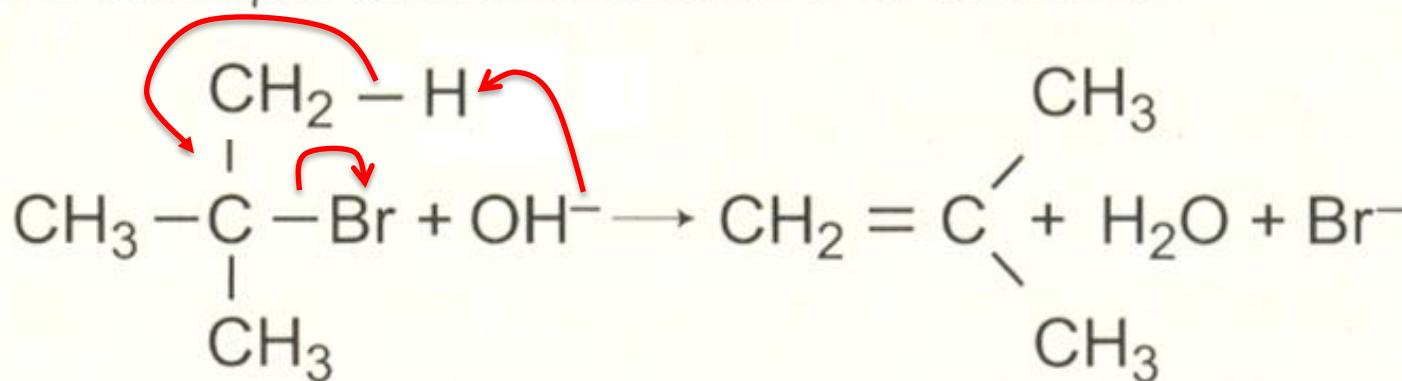
regola di Zaitsev:

prevale l'alchene con più sostituenti su C=C
(l'idrogeno che preferenzialmente viene sottratto è quello legato al carbonio che possiede meno H)

Le **reazioni di eliminazione** hanno invece luogo quando l'alogenuro reagisce con una base forte. Data la sua affinità maggiore per l'idrogeno che per il carbonio, essa stacca un H da un carbonio vicinale. Il doppietto elettronico che teneva uniti il carbonio e l'idrogeno si sposta tra i due atomi di carbonio, provocando l'allontanamento dell'halogeno e la formazione di un alchene.

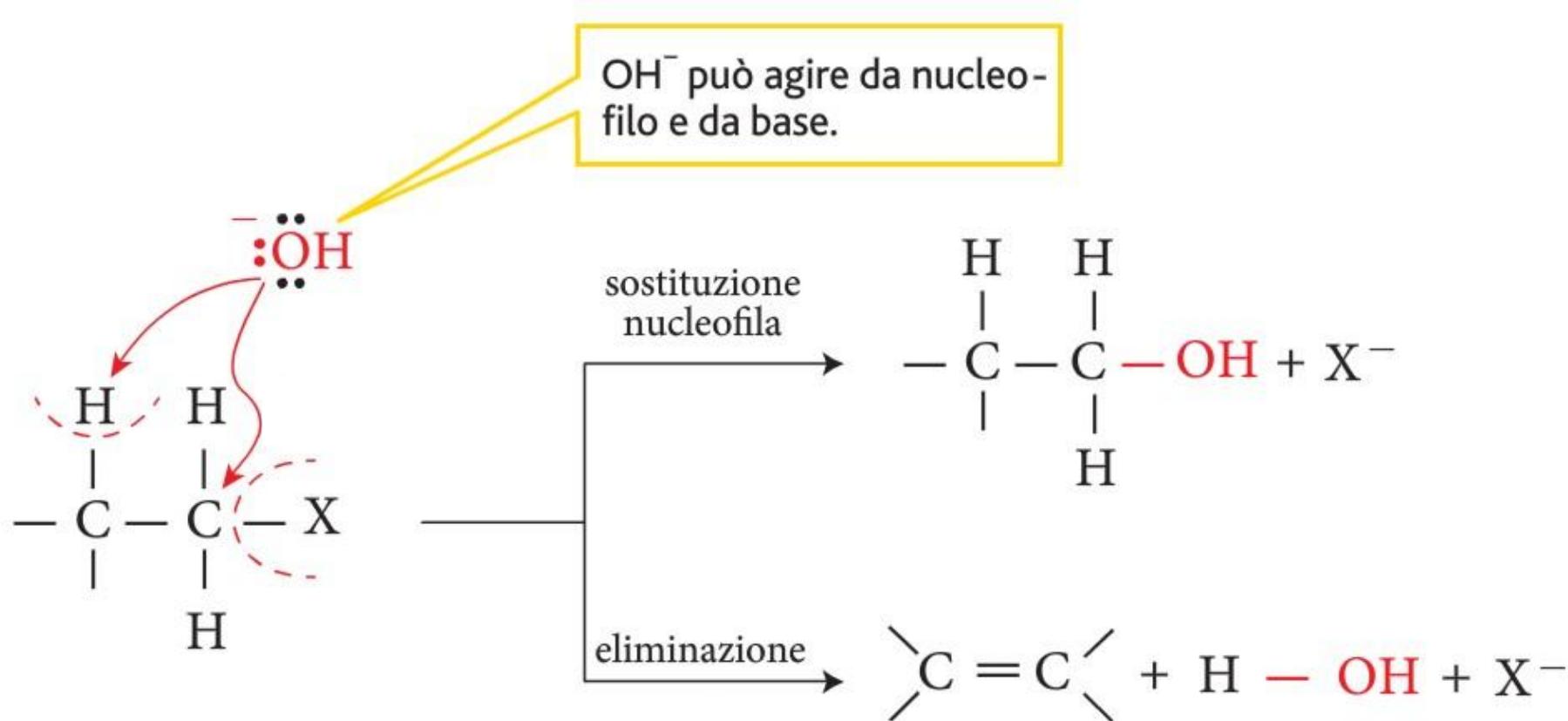


Un esempio di eliminazione è la reazione:

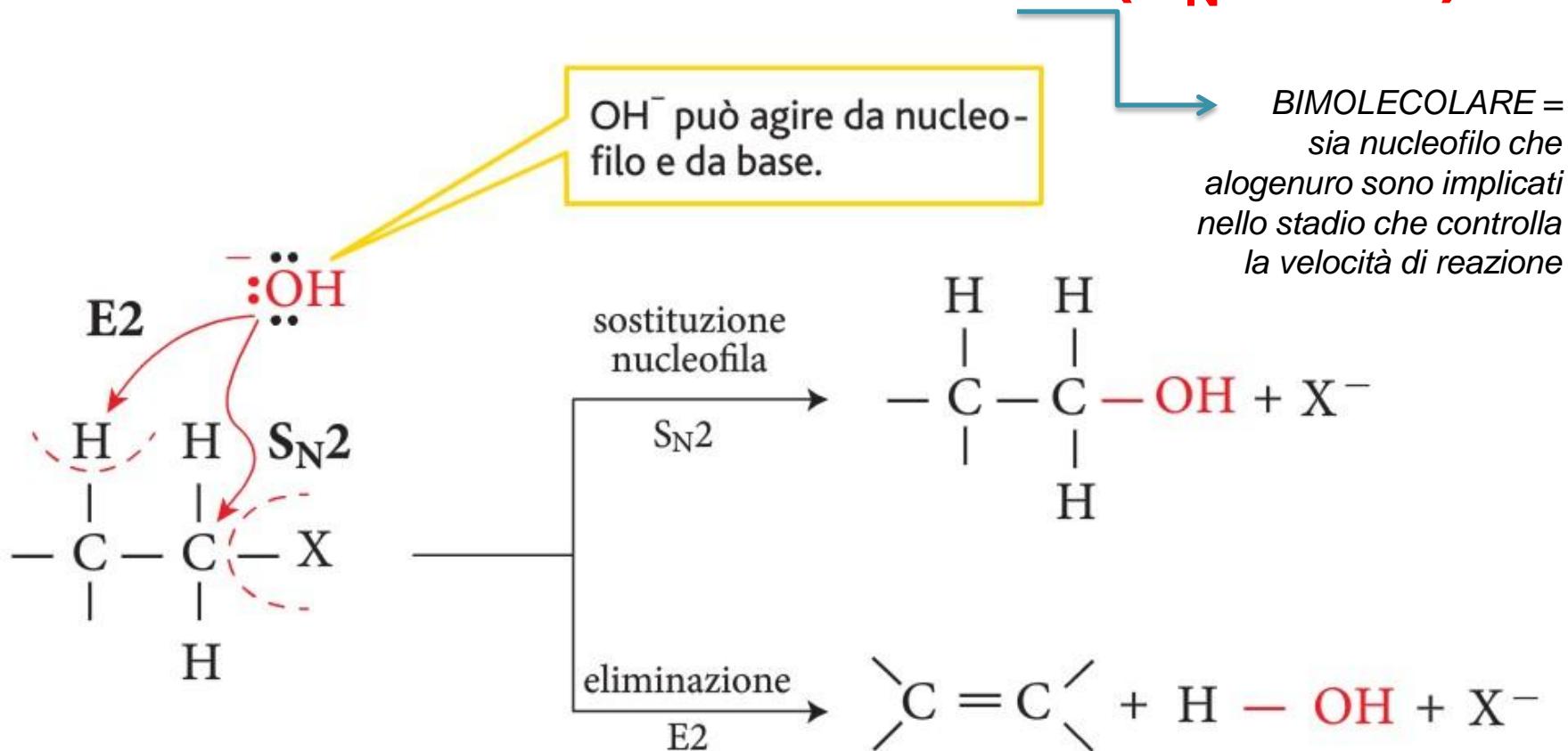


SOSTITUZIONE O ELIMINAZIONE ?

Sostituzione e eliminazione possono avvenire contemporaneamente, in percentuale diversa a seconda delle condizioni di reazione, dando luogo a una miscela di prodotti.



Meccanismo bimolecolare (S_N2 e $E2$)



passaggio lento della reazione
(contemporanea presenza del
nucleofilo e dell'alogenuro alchilico)

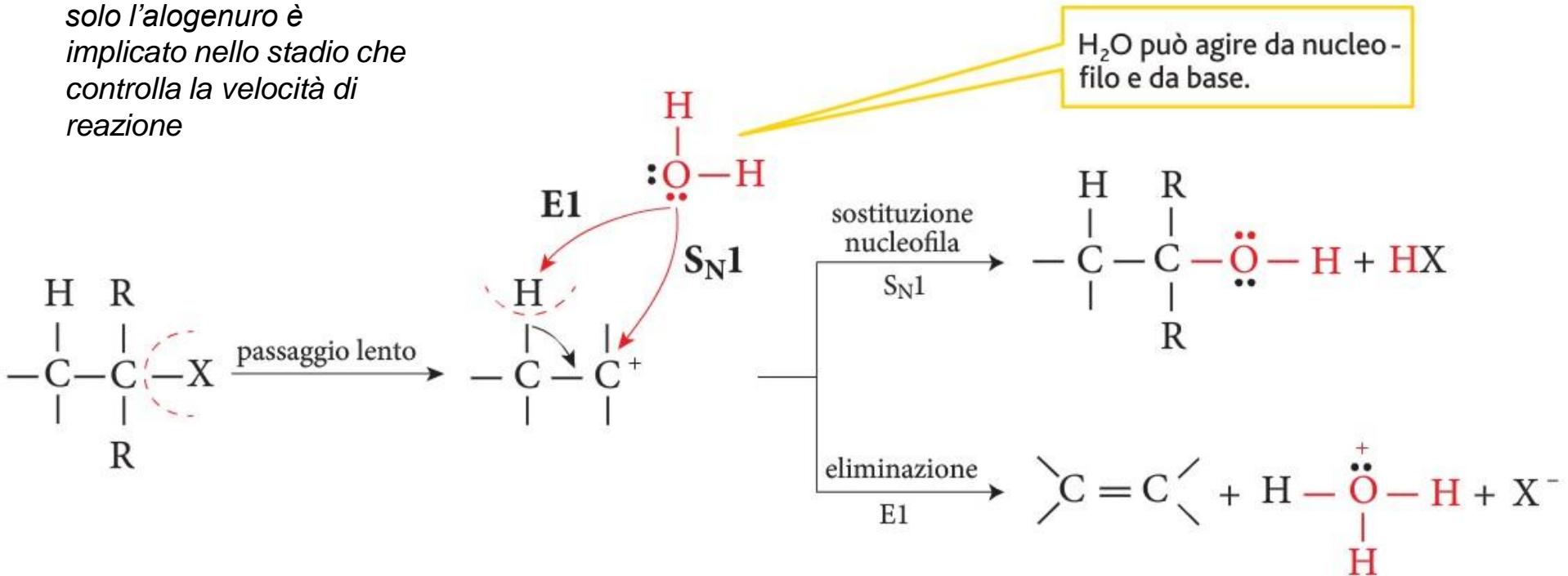
reazione in un solo stadio

meccanismo sincrono di formazione del legame C-Nu e rottura del legame C-X



Meccanismo monomolecolare (S_N1 e $E1$)

MONOMOLECOLARE =
solo l'alogenuro è
implicato nello stadio che
controlla la velocità di
reazione



reazione in due stadi

rottura eterolitica del legame C-X e formazione di un carbocatione.
Conseguente attacco del nucleofilo



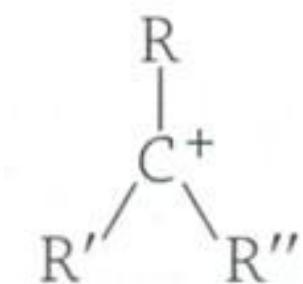
Quale meccanismo?

alogenuro primario → meccanismo bimolecolare

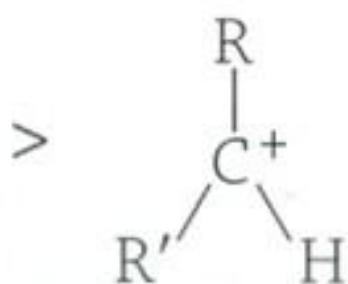
alogenuro terziario → meccanismo monomolecolare

alogenuro secondario → dipende dalle condizioni sperimentali

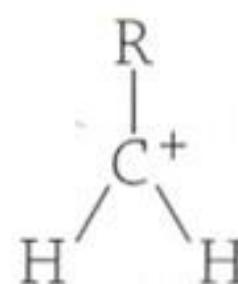
*i carbocationi più stabili sono i terziari,
i secondari hanno stabilità intermedia e quindi diventano
importanti le condizioni di reazione*



carbocatione
terziario



carbocatione
secondario

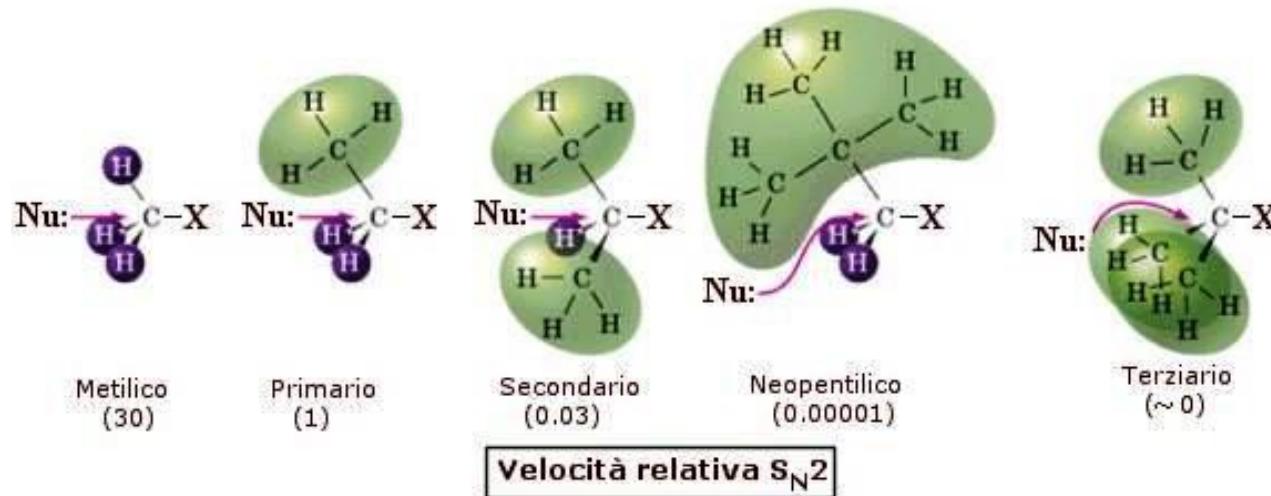
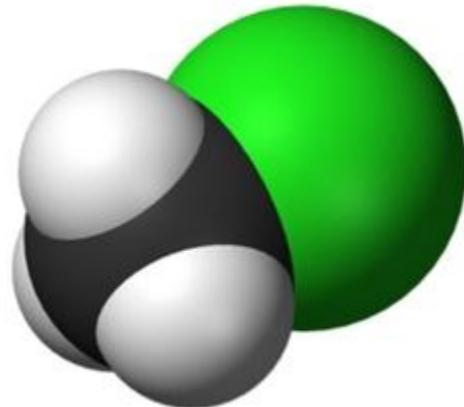


carbocatione
primario



Il meccanismo di reazione predominante dipende dai molti fattori:

- La struttura dell'alogenuro alchilico
- La reattività del nucleofilo
- La concentrazione del nucleofilo
- Il solvente in cui avviene la reazione ...

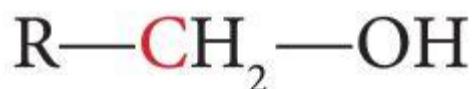


Alcoli e fenoli

Chimica organica

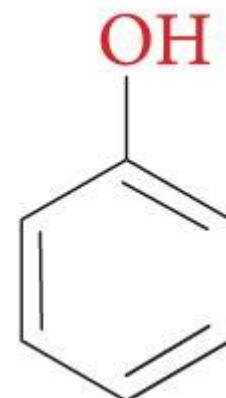


ALCOLI - FENOLI

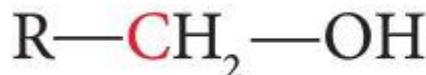


derivano dagli idrocarburi, in cui uno o più atomi di H sono sostituiti da altrettanti gruppi - OH

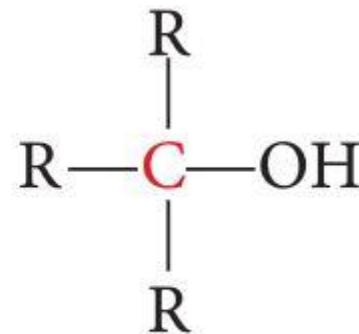
hanno il gruppo ossidrile legato direttamente al carbonio dell'anello aromatico



a seconda del tipo di atomo di C che lega il gruppo – OH, si distinguono:



alcol primario

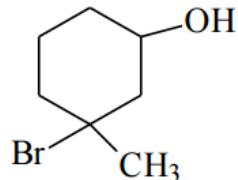
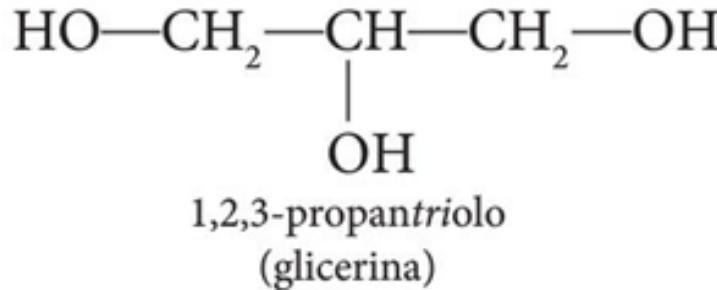
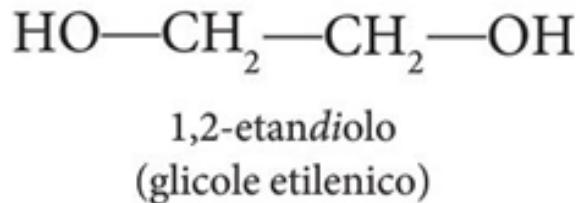
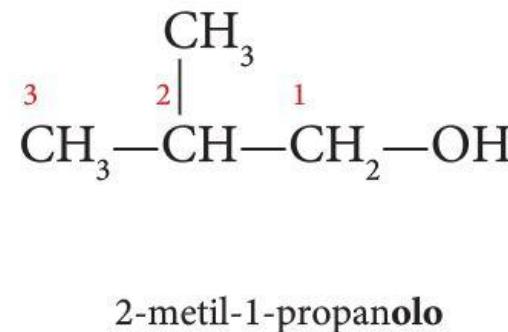
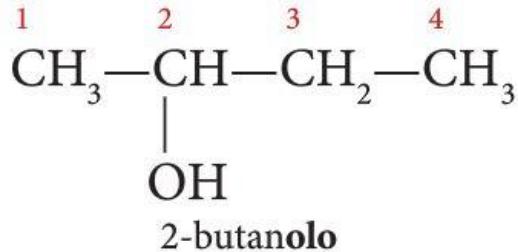


alcol terziario



Nomenclatura degli alcoli

- Sostituire l'ultima vocale dell'idrocarburo con il suffisso **-olo**, indicando la posizione del gruppo OH
- Scegliere come struttura di base la **catena più lunga con il gruppo -OH**
- Assegnare il **numero più basso al C con l'ossidrile**
- Nel caso di più gruppi – OH, il suffisso diventa **-diolo, -triolo ...**

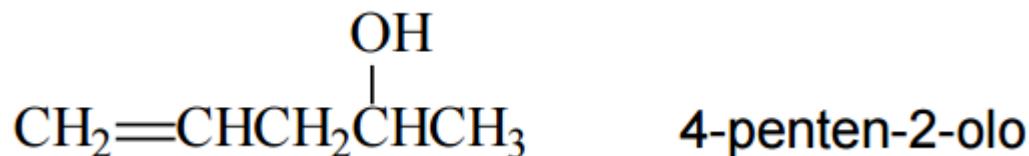


3-bromo-3-metilcicloesanol

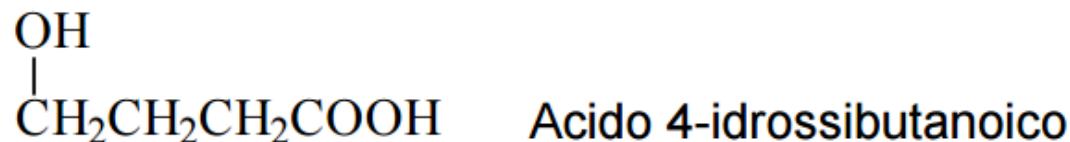


Nomenclatura degli alcoli

- L'ossidrile ha la precedenza rispetto a doppi e tripli legami. Al carbonio alcolico va il numero più basso.



- Quando -OH è un sostituente si chiama **IDROSSI**. • Esempio:



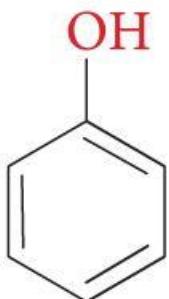
Nome IUPAC e nome tradizionale degli alcoli più semplici

Formula	Nome IUPAC	Nome tradizionale
CH_3OH	Metanolo	Alcol metilico
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanolo	Alcol etilico
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Propanolo	Alcol propilico
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Butanolo	Alcol butilico

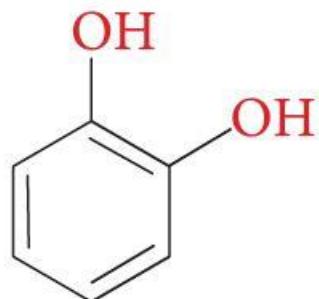


Nomenclatura dei fenoli

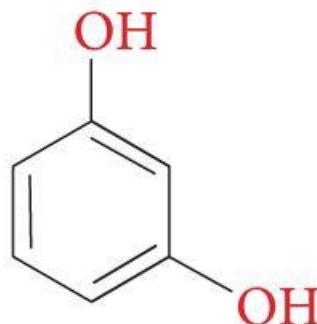
- Hanno in genere nomi comuni
- Il primo termine della serie è chiamato **fenolo**
- Si usano le stesse regole degli aromatici, ma come radice si usa il termine – **fenolo**
- Attenzione a non confondere il termine fenolo con fenile ($C_6H_5^-$)



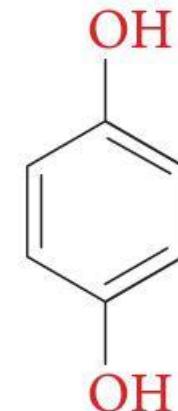
fenolo
(idrossibenzene)



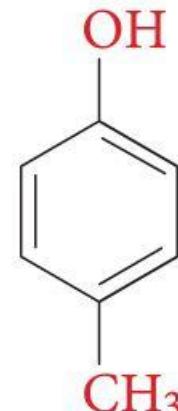
pirocatecolo
(2-idrossifenolo)
(o-diidrossibenzene)



resorcina
(3-idrossifenolo)
(m-diidrossibenzene)



idrochinone
(4-idrossifenolo)
(p-diidrossibenzene)



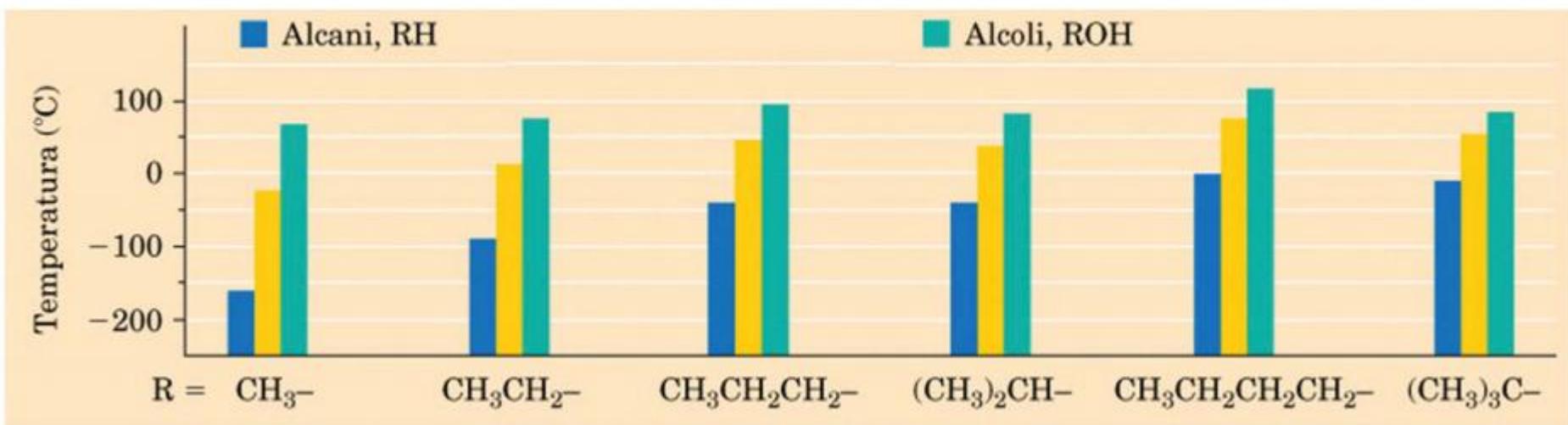
paracresolo
(4-metilfenolo)



Proprietà di alcoli e fenoli

- **Punto di ebollizione** più elevato (a parità di pm) di idrocarburi e eteri
- Metanolo, etanolo e propanolo **si sciolgono bene in acqua** (dal butanolo la solubilità diminuisce per il prevalere della catena idrofobica)
- Gli alcoli **a lunga catena sono solidi**, mentre quelli **a catena corta sono liquidi**.

Punti di ebollizione



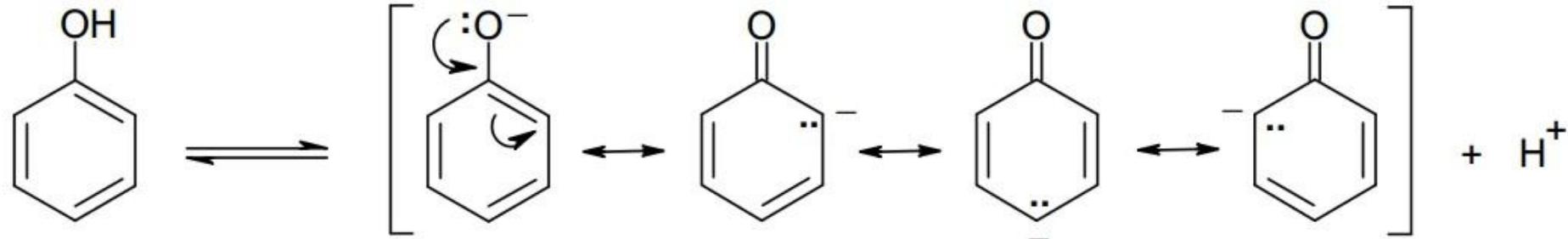
IN GIALLO CLOROALCANI

- I **fenoli** sono **solidi** (il fenolo fonde a 40,9°C), di aspetto solitamente cristallino, dall'odore pungente, solubili nei solventi organici apolari
- Il fenolo è totalmente solubile in acqua calda, ma poco in acqua fredda (6,7 g/L).



Proprietà di alcoli e fenoli: comportamento acido-base

- Gli alcoli sono **ACIDI MOLTO DEBOLI** ($K_a 10^{-16} - 10^{-19}$)
- I **FENOLI** sono 10^6 volte **PIÙ ACIDI** degli alcoli (per la stabilità dello ione fenossido)

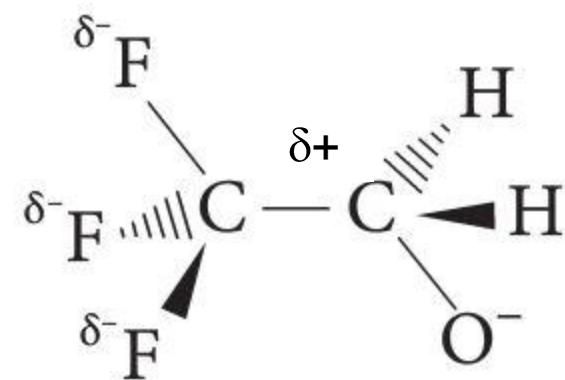


Proprietà di alcoli e fenoli: comportamento acido-base

Se sono presenti atomi diversi dall'H l'acidità può cambiare:

2,2,2-trifluoroetanolo , $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$,
è molto più acido dell'etanolo

nello ione 2,2,2-trifluoroetanossido, il C ha una parziale carica positiva, che neutralizza la carica negativa dell'ossigeno, stabilizzandola. La base coniugata dell'alcol, stabile, **non riacquista H^+** , rendendo più marcato il comportamento acido dell'alcol
(EFFETTO INDUTTIVO)



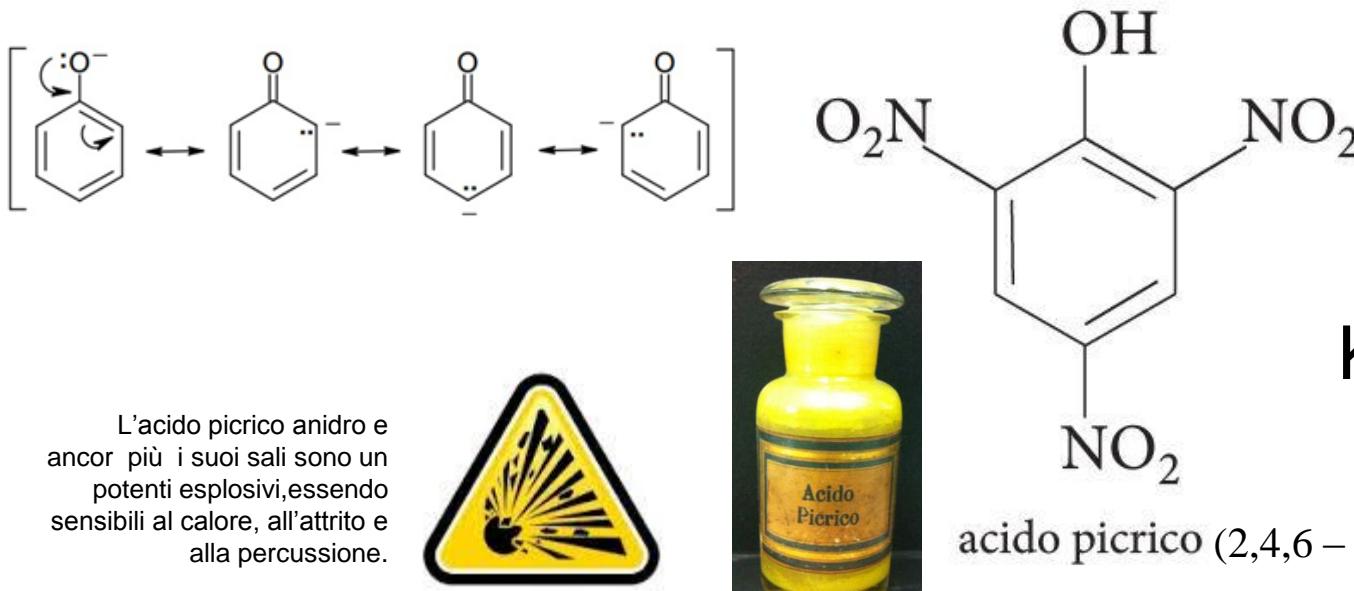
ione 2,2,2 - trifluoroetossido

effetto induttivo = capacità di un atomo o di un gruppo funzionale di stabilizzare o destabilizzare una molecola, un radicale o uno ione tramite la propria elettronegatività.



Proprietà di alcoli e fenoli: comportamento acido-base

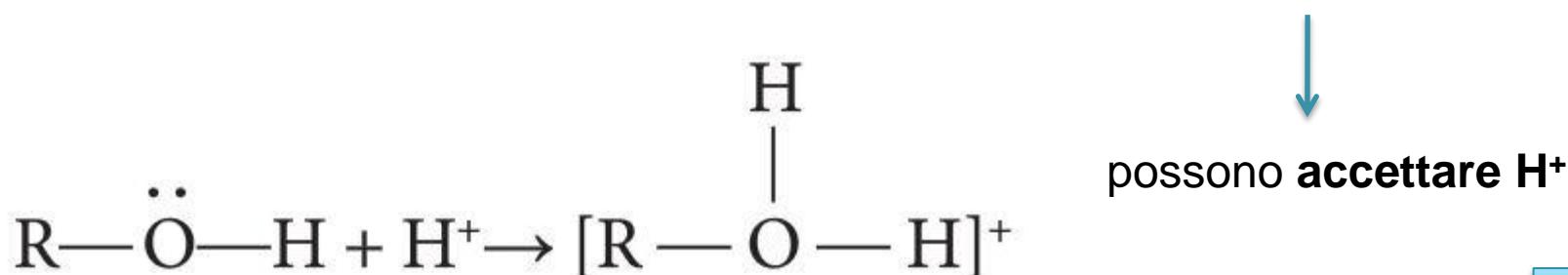
- alcuni fenoli hanno **acidità più elevata**, quando hanno inserito sull'anello aromatico un gruppo che attira elettroni (stabilizzando la carica negativa dello ione fenossido)



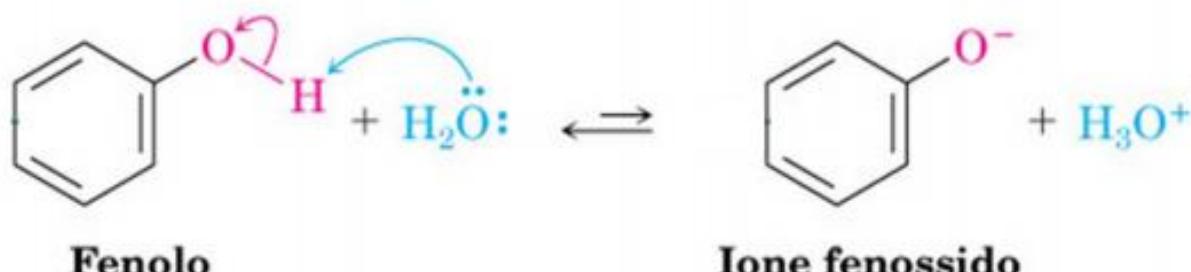
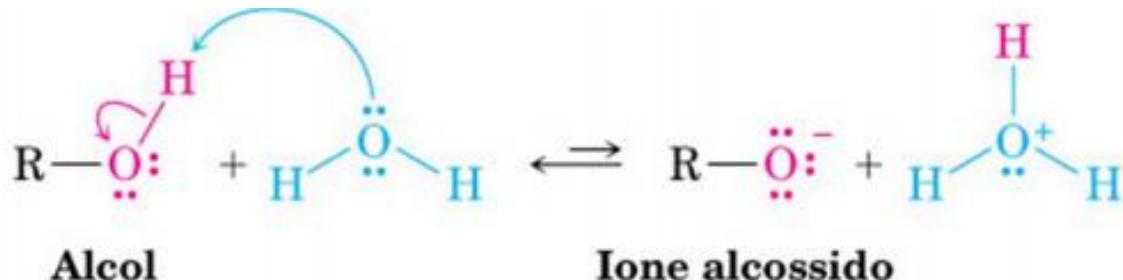
$$K_a = 3,0 \cdot 10^{-1}$$

acido picrico (2,4,6 – trinitrofenolo)

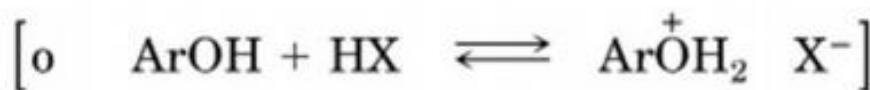
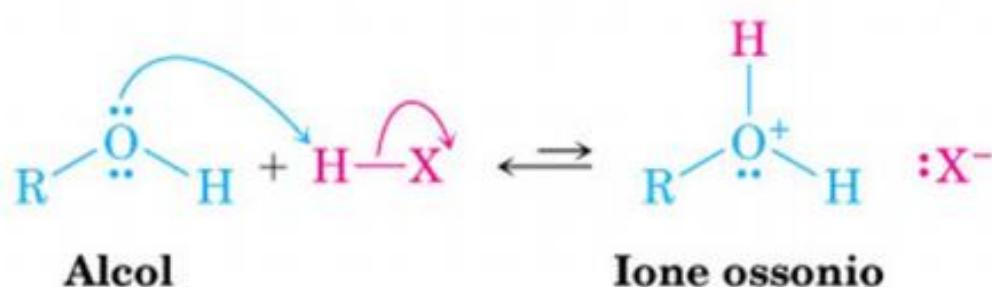
- Alcoli e fenoli **IN AMBIENTE ACIDO** possono comportarsi anche da **BASI DI LEWIS**



Come acido



Come base



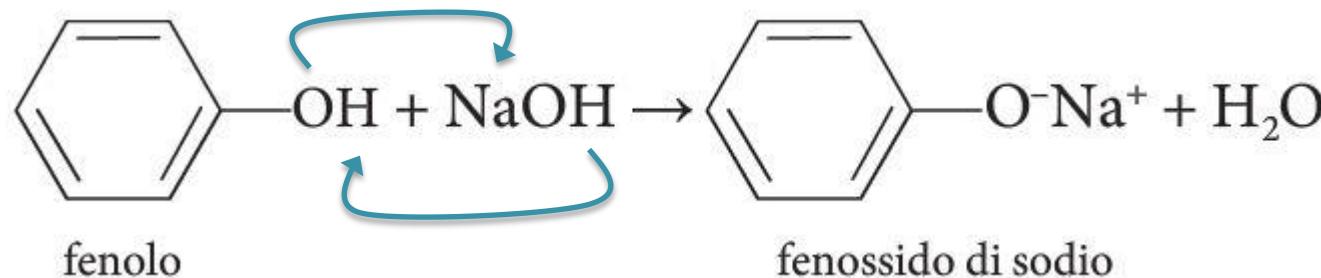
Fenolo



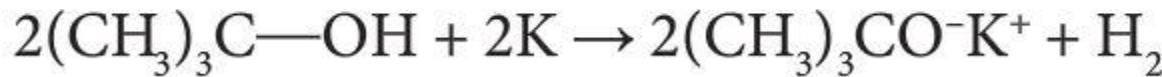
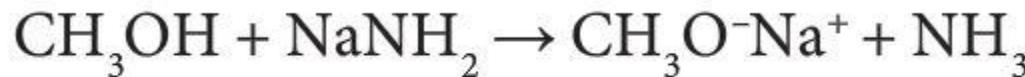
Reazioni di alcoli e fenoli

REAZIONI ACIDO-BASE

Per la loro acidità i fenoli possono essere trasformati in sali (fenossidi**) per trattamento con basi in soluzione acquosa**



Essendo acidi deboli, gli alcoli possono essere trasformati in **sali (alcolati o alcossidi)** per trattamento con una base molto forte (es. sodioammide o metalli alcalini)

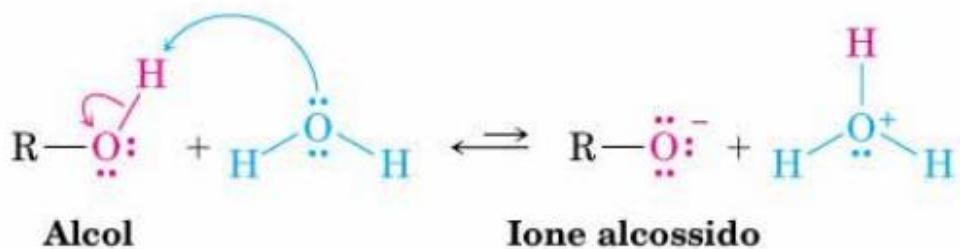


REAZIONI ACIDO-BASE

Se ordiniamo gli alcoli secondo l'acidità decrescente, cioè dal più acido al meno acido, otteniamo:

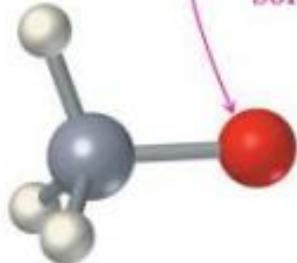
alcol metilico > alcoli primari > alcoli secondari > alcoli terziari

Queste differenze di acidità sono dovute al diverso ingombro sterico che rende più difficile la solvatazione in H_2O della carica negativa dell'alcossido quando i gruppi alchilici sono più ingombranti e all'effetto di gruppi elettron donatori/attrattori sullo ione alcossido.



Fattori che influenzano l'acidità

Stericamente accessibile;
meno impedito e
solvatato più facilmente.



Ione metossido, CH_3O^-
($\text{pK}_a = 15.54$)



Stericamente non
accessibile; più impedito
e solvatato meno facilmente.

La solvatazione
stabilizza gli anioni e
aumenta l'acidità



I gruppi elettron-attrattori
stabilizzano lo ione alcossido
ed abbassano il pK_a



$\text{pK}_a = 5.4$

$\text{pK}_a = 18$



PROBLEMI:

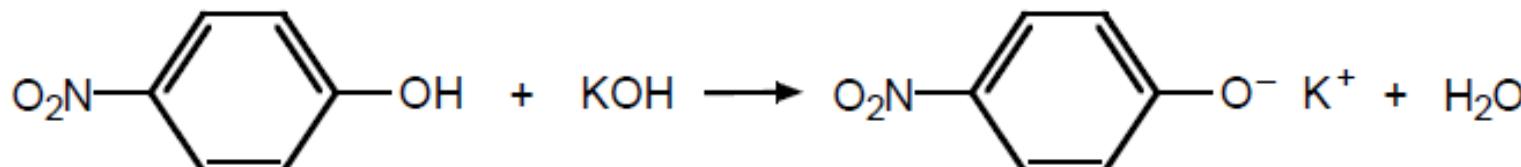
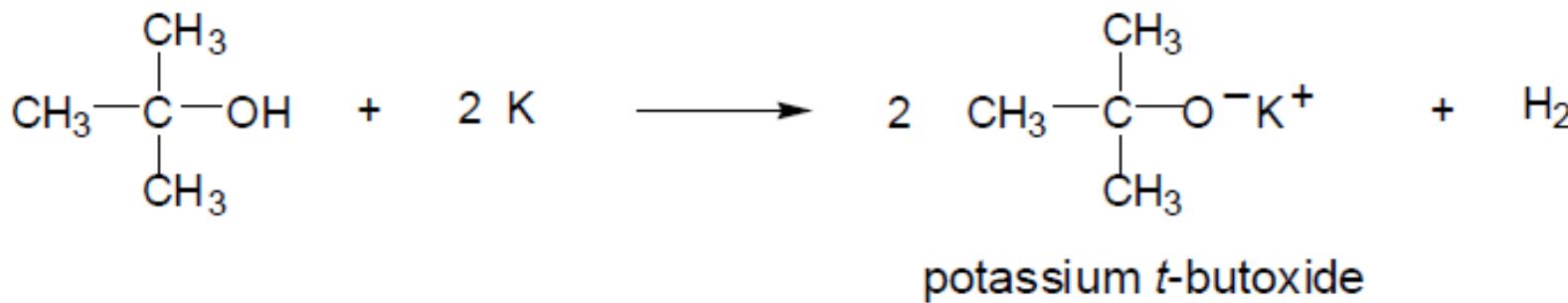
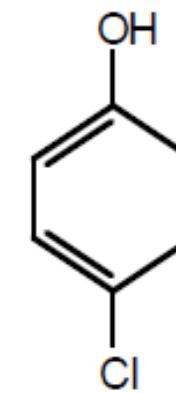
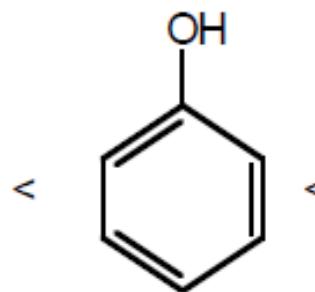
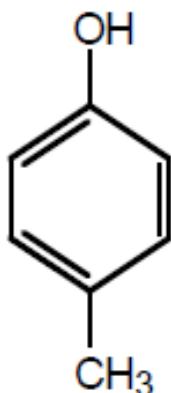
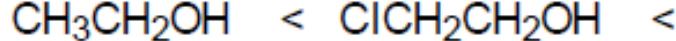
1. scrivi le **formule** dei seguenti composti e disponili in ordine di acidità crescente:
2-cloroetanolo p-clorofenolo p-metilfenolo etanolo fenolo
2. scrivi l'equazione delle reazioni:
 - **alcol t-butilico + potassio metallico**
 - **p-nitrofenolo + idrossido di potassio**
 - **cicloesanolo + idrossido di potassio**
3. classifica i seguenti alcoli come **primari, secondari e terziari**:
4. disponi i composti di ciascun gruppo in ordine crescente di solubilità in acqua, motivando.
 - a. 1-ottanolo; etanolo; cloruro di etile
 - b. $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$; 1,5-pentandiolo; 1-pentanolo
- a. 2,2-dimetil-1-butanolo
 - b. *p*-bromofenolo
 - c. 2,3-pentandiolo
 - d. 2-feniletanolo
 - e. etossido di sodio
 - f. 1-metilciclopantanolo
 - g. *cis*-2-metilciclopantanolo
 - h. (*S*)-2-butantiolo
 - i. 2-metil-2-propen-1-olo
 - j. 2-cicloesenolo



1.

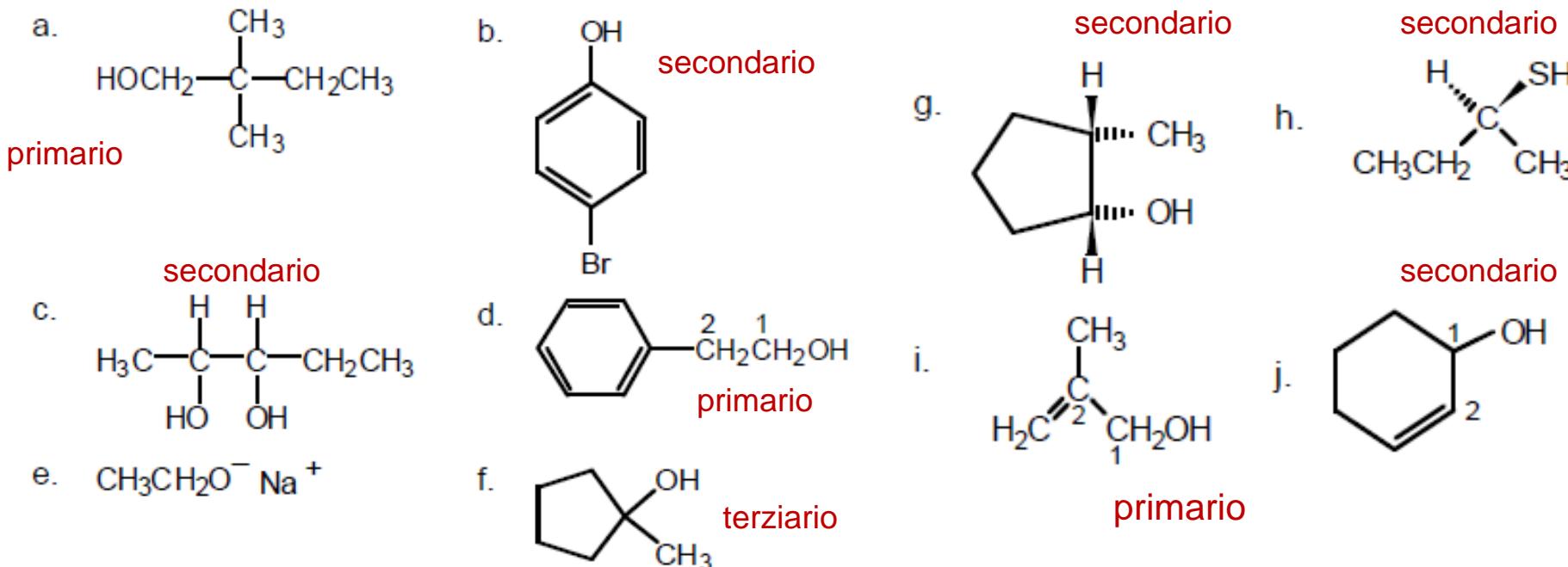
Both alcohols are weaker acids than the three phenols. Of the alcohols, 2-chloroethanol is the stronger acid because of the electronegativity of the chlorine substituent. Among the three phenols, acidity increases with increasing electronegativity of the *para* substituent: $\text{CH}_3 < \text{H} < \text{Cl}$.

2.



Alcohols do not react with aqueous base.





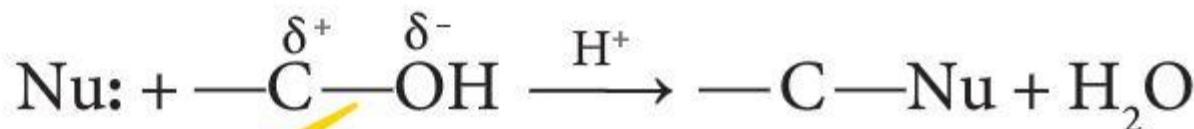
- a. Ethyl chloride < 1-octanol < ethanol. Both alcohols can hydrogen bond with water and will be more soluble than the alkyl chloride. The lower molecular weight alcohol will be more soluble (it has a shorter hydrophobic carbon chain).
- b. 1-Pentanol < 1,5-pentanediol < 1,2,3,4,5-pentanepentol. All three compounds have the same number of carbon atoms. Water solubility will therefore increase with increasing numbers of hydroxyl groups (that is, as the ratio of hydroxyl groups to carbon atoms increases).



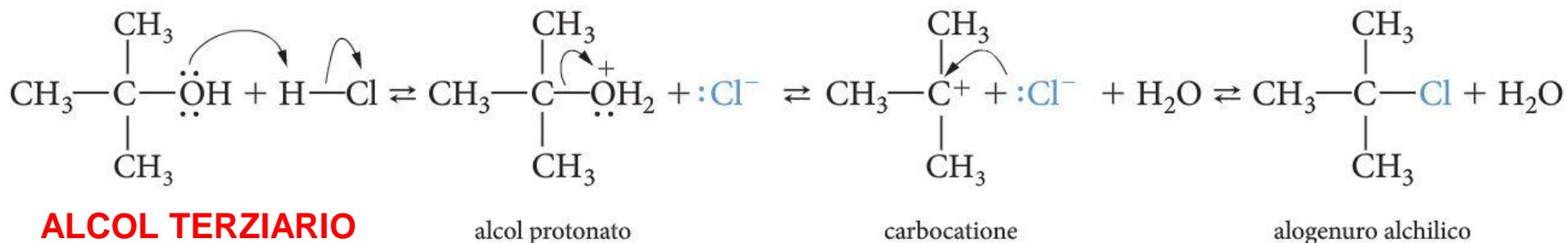
Reazioni con rottura del legame C – O

A causa dell'elevata elettronegatività dell'ossigeno,
il **C** che lega il gruppo **– OH** è $\delta +$

è esposto ad attacchi di agenti nucleofili (**HCl** e **HBr**)



rottura del legame C—O



ALCOL TERZIARIO

alcol protonato

carbocatione

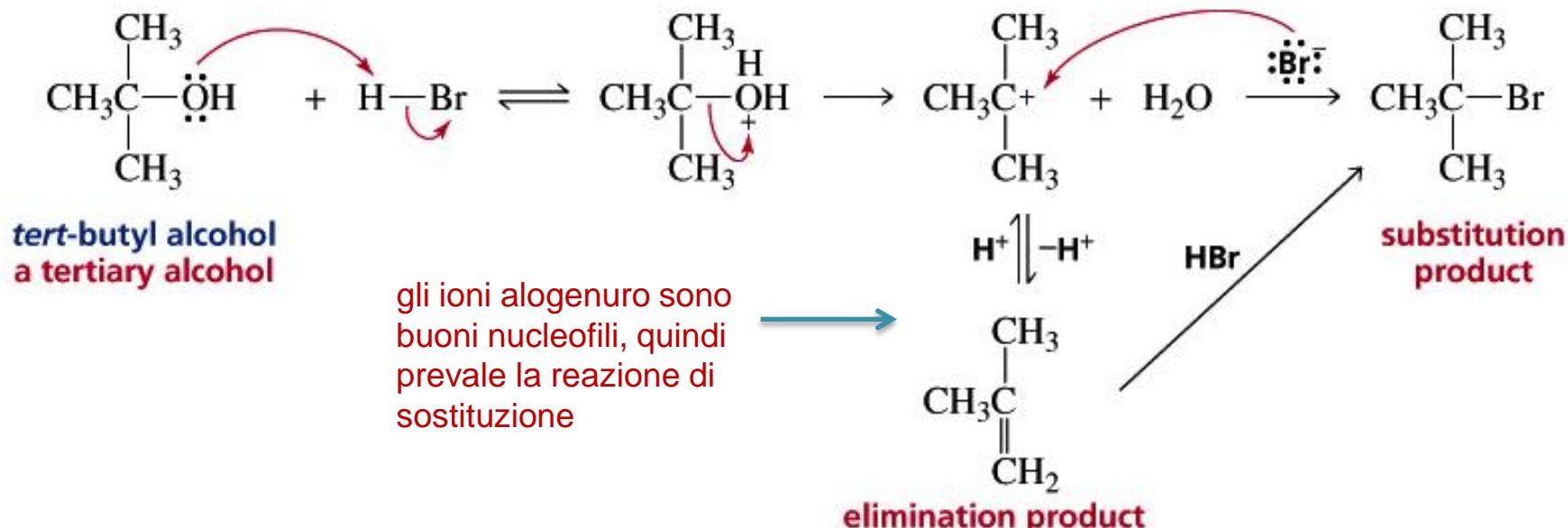
alogenuro alchilico

REAZIONE di SOSTITUZIONE NUCLEOFILA S_N1 (per gli alcoli terziari)

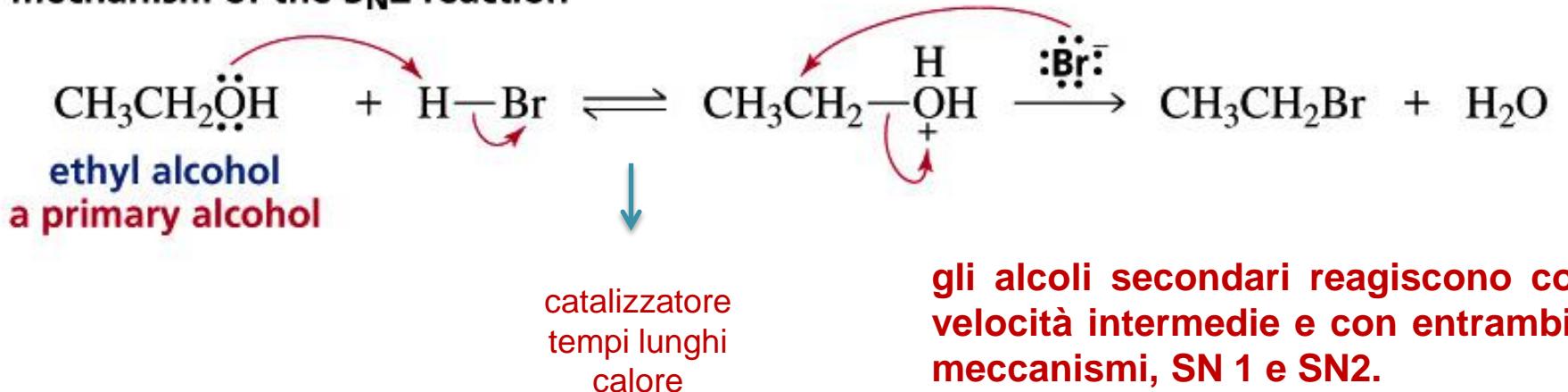
alcoli **primari** e **secondari reagiscono con difficoltà a temperature più alte anche con $SN2$**
(difficilmente si formano i carbocationi fenilici, in quanto instabili)



mechanism of the S_N1 reaction



mechanism of the S_N2 reaction

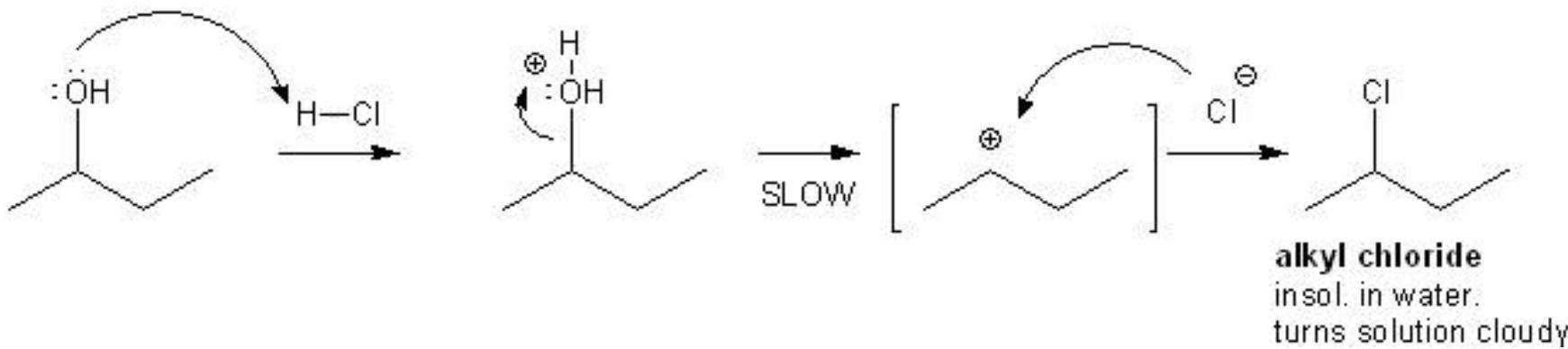


Saggio di Lucas

Permette di capire se un alcol è primario, secondario o terziario.

Il reagente di Lucas è costituito da **cloruro di zinco in acido cloridrico concentrato** e il **test si basa sulla velocità di formazione dell'alogenuro alchilico** che si presenta insolubile.

La reazione di sostituzione avviene via **SN₁**, e **solo gli alcoli che possono dare un carbocatione stabile** danno luogo alla reazione.



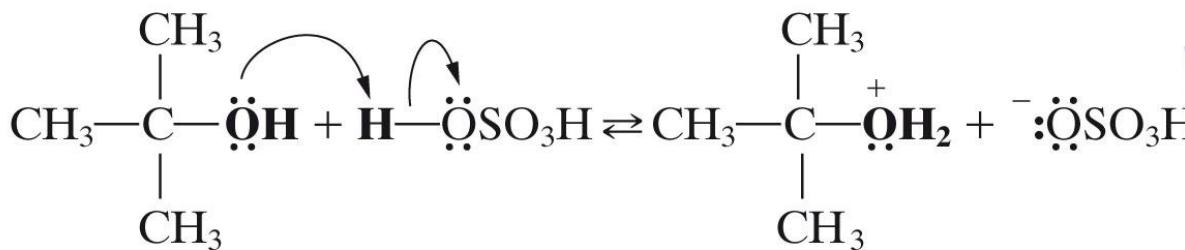
Gli **alcoli terziari reagiscono immediatamente** per dare una emulsione dell'alogenuro alchilico in acqua e la soluzione non appare pertanto limpida.

Gli **alcoli secondari**, che danno luogo alla formazione di un carbocatione secondario, meno stabile di quello terziario reagiscono in tempi più lunghi, mentre gli **alcoli primari** reagiscono in tempi ancora maggiori e a temperature alte.

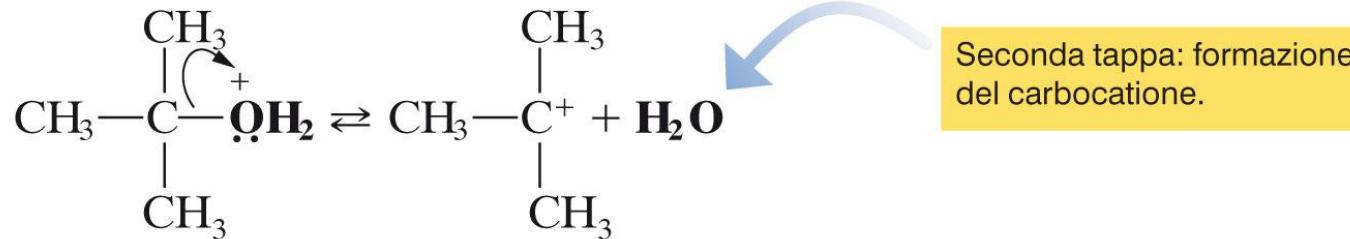


Reazioni con rottura del legame C – O: disidratazione

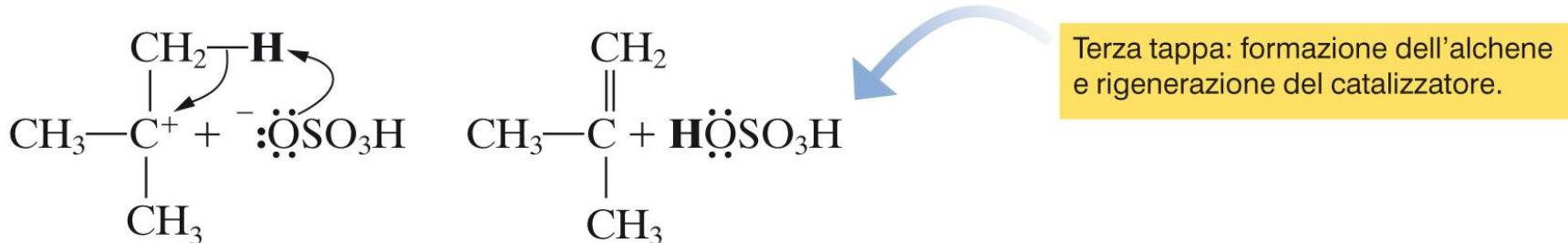
con H_2SO_4 concentrato e alte temperature (fino a 180°C)



Prima tappa: protonazione dell'alcol: l'acido solforico funge da catalizzatore.



Seconda tappa: formazione del carbocatione.

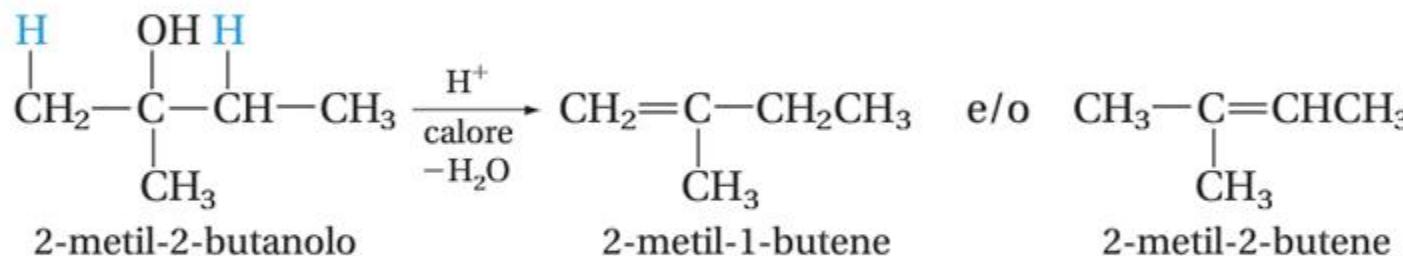


Terza tappa: formazione dell'alchene e rigenerazione del catalizzatore.

REAZIONE di **ELIMINAZIONE E₁** (anche meccanismo E₂ in alcoli primari)
con reattività **alcol 3° > 2° > 1°** per la stabilità dei diversi cationi
cationi meno stabili **richiedono temperature più alte**
(non avviene nei fenoli)



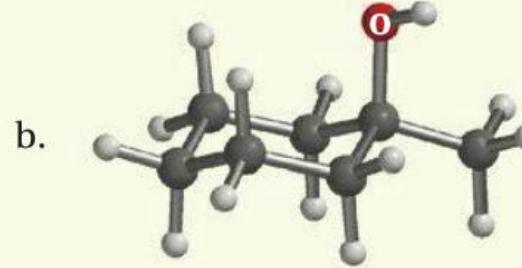
A volte un alcol può dare due o più alcheni, perché il protone che fuoriesce durante la disidratazione può venire da qualsiasi atomo di carbonio che sia legato direttamente a quello che porta l'ossidrile. Dal 2-metil-2-butanolo, per esempio, si possono formare due alcheni:



In questi casi *di regola predomina l'alchene con il doppio legame più sostituito*, dove per «più sostituito» si intende quell'alchene che ha il maggior numero di gruppi alchilici legati ai carboni del doppio legame. Nel nostro esempio il prodotto prevalente sarà il 2-metil-2-butene.

PROBLEMA

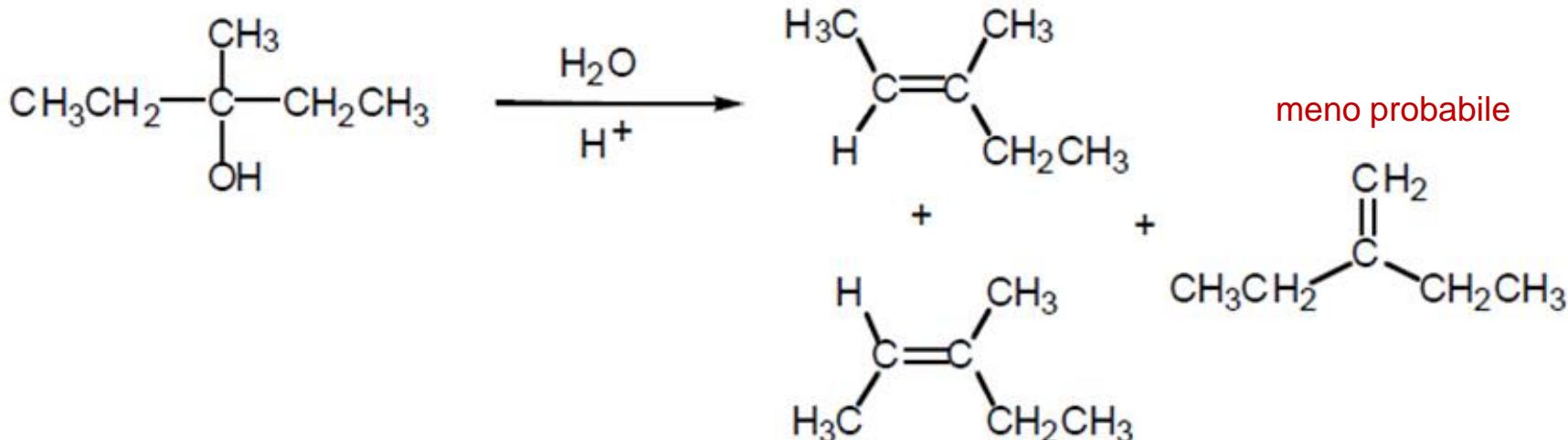
Scrivete le strutture di tutti i prodotti di disidratazione che si possono formare dai seguenti alcoli:



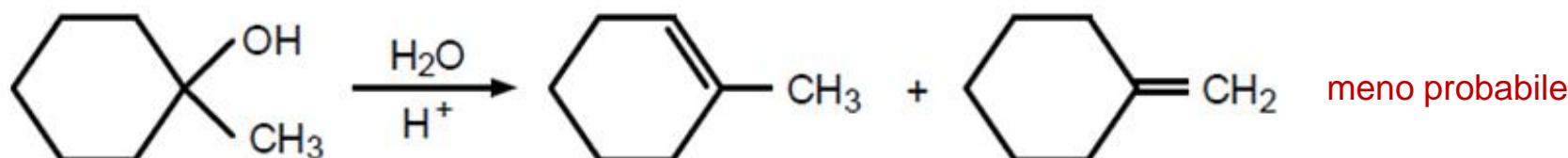
Nelle due reazioni, quale sarà secondo voi il prodotto prevalente?



a.



b.



The predominant product is generally the alkene with the most substituted double bond. In part a, the products with trisubstituted double bonds should predominate over the disubstituted product. To predict more precisely is not possible. In part b, the product with the double bond in the ring (1-methylcyclohexene) is trisubstituted and will predominate.

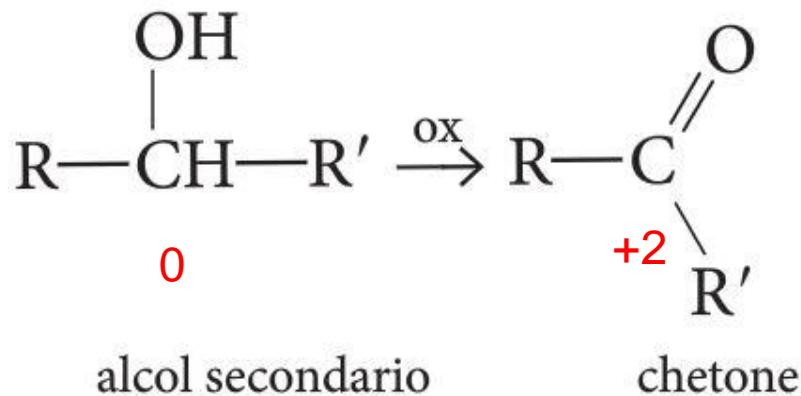
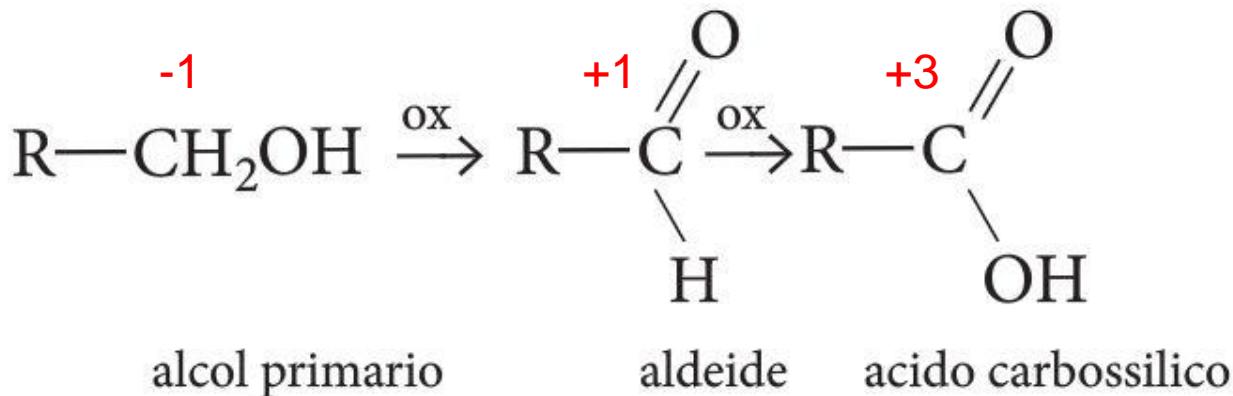


Reazioni di ossidazione con KMnO₄ – CrO₃ – Na₂Cr₂O₇

alcoli primari → aldeidi → acidi carbossilici

alcoli secondari → chetoni

Ossidare un alcol significa **ossidare il carbonio** che regge l'ossidrile **strappandogli idrogeno** e **creando un doppio legame carbonio ossigeno**, un carbonile.

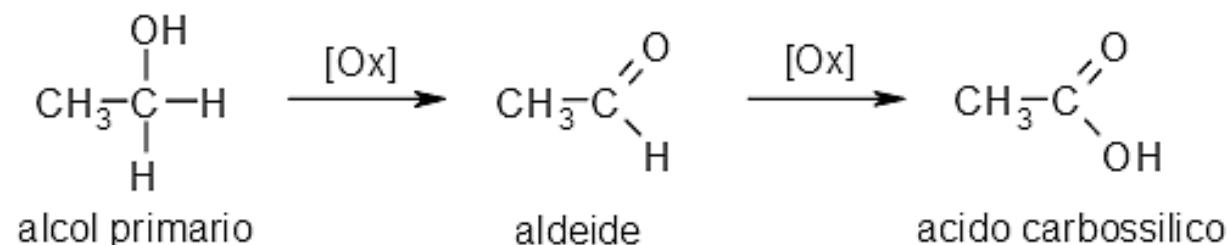


1. non ci sono atomi di H sul carbonio legato al gruppo –OH
2. i legami C-C sono troppo forti per essere ossidati

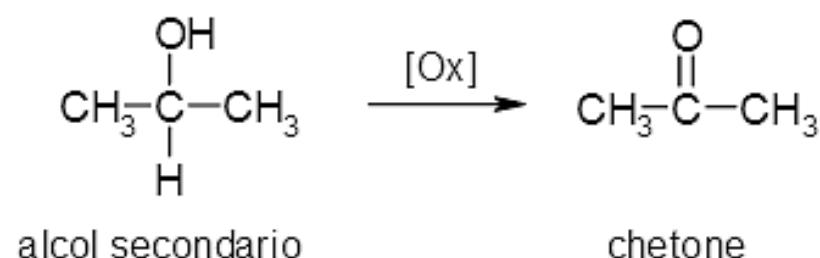
alcoli terziari nessuna reazione



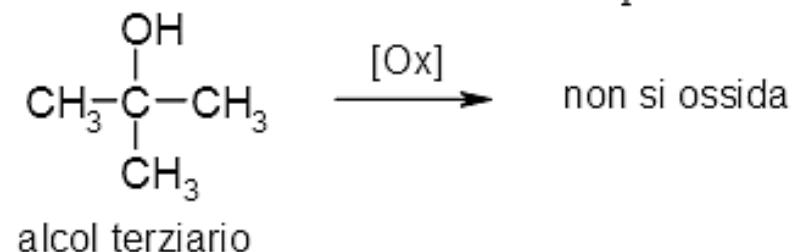
L'ossidazione può avvenire **due volte sull'alcol primario** che possiede due idrogeni sul carbonio alfa (quello che regge l'OH) formando l'acido carbossilico.



L'ossidazione può avvenire **una sola volta sull'alcol secondario** che ha un solo idrogeno sul carbonio alfa.



L'alcol terziario non si ossida in queste condizioni poichè non ha idrogeni sul carbonio alfa.

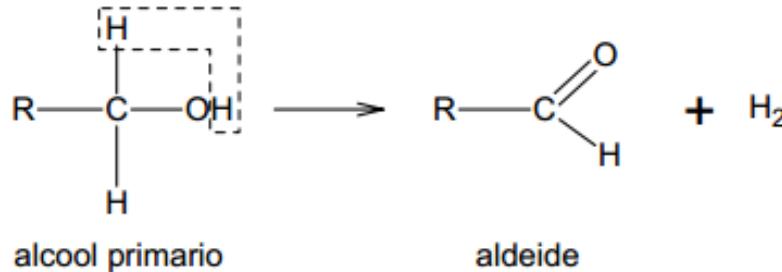


L'ossidazione di un alcool primario porta alla formazione di un' **aldeide**.

L'atomo di carbonio interessato è terminale di catena (carbonio primario).

La deidrogenazione prevede infatti la eliminazione di uno ione H^+ e di uno ione H^+ del gruppo OH^- che sono collegati a questo atomo di carbonio primario, che cambia il suo stato di ibridazione da sp^3 a sp^2 .

Il **gruppo carbonile**, che si associa all'**idrogeno** per dare il **gruppo aldeidico**, è quindi sempre in posizione terminale di catena.



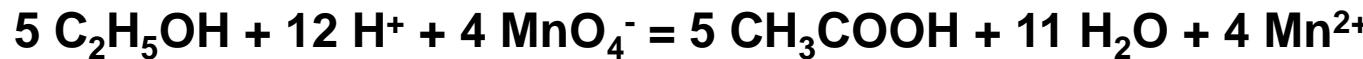
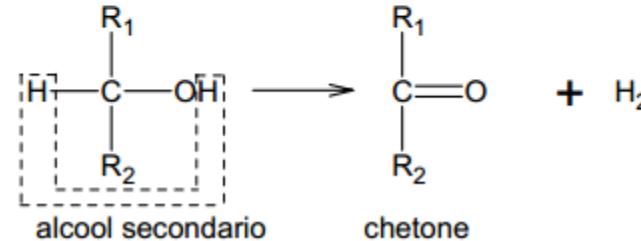
L'ossidazione di un alcool secondario porta invece alla formazione di un **chitone**.

L'atomo di carbonio interessato non è terminale di catena, ma è secondario.

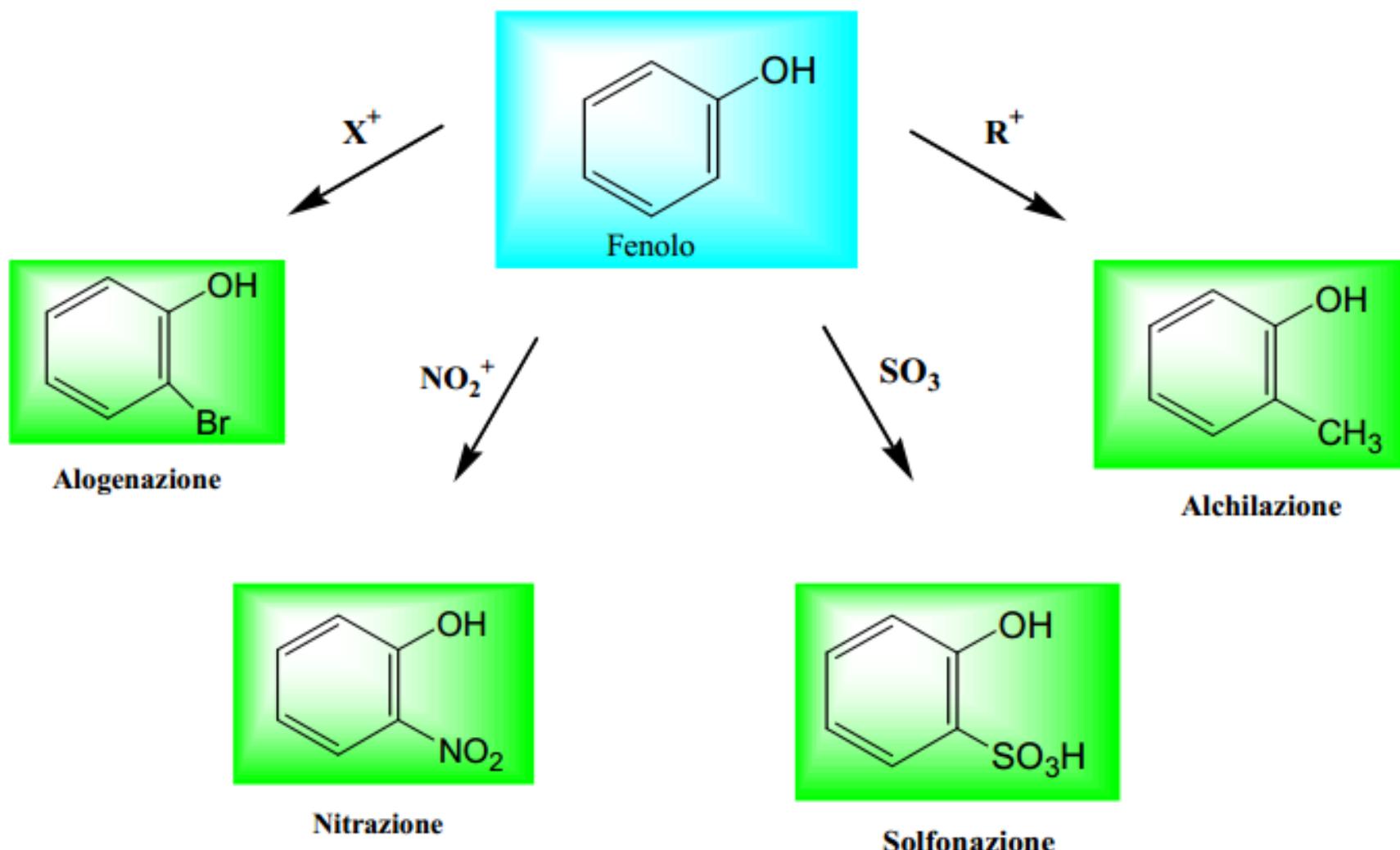
La deidrogenazione prevede la eliminazione di uno ione H^+ e di uno ione H^+ del gruppo OH^- che sono collegati a questo atomo di carbonio secondario, che cambia il suo stato di ibridazione da sp^3 a sp^2 .

Il **gruppo carbonile**, che si lega a destra e a sinistra con altri due atomi di carbonio, è quindi sempre in posizione interna di catena (almeno in posizione 2).

L'ulteriore ossidazione diretta di un chitone non è possibile.

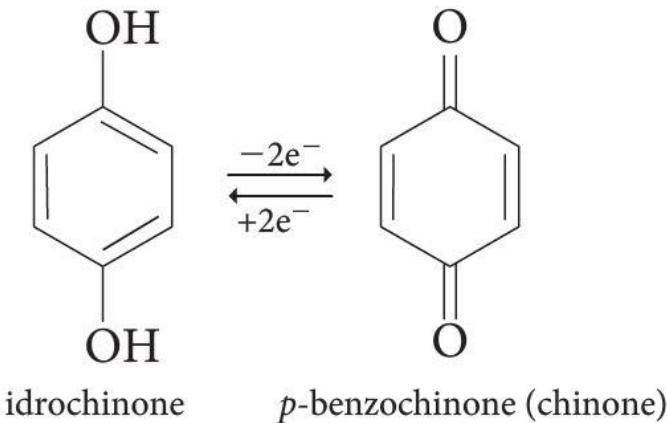


Le reazioni del fenolo: la sostituzione elettronfila aromatica



Reazioni di ossidazione dei fenoli

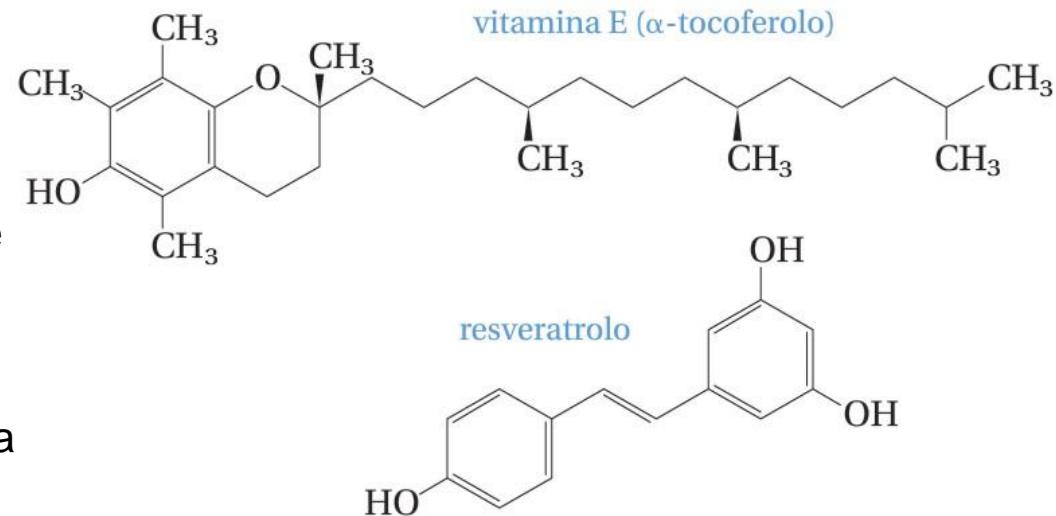
Formazione di chinoni



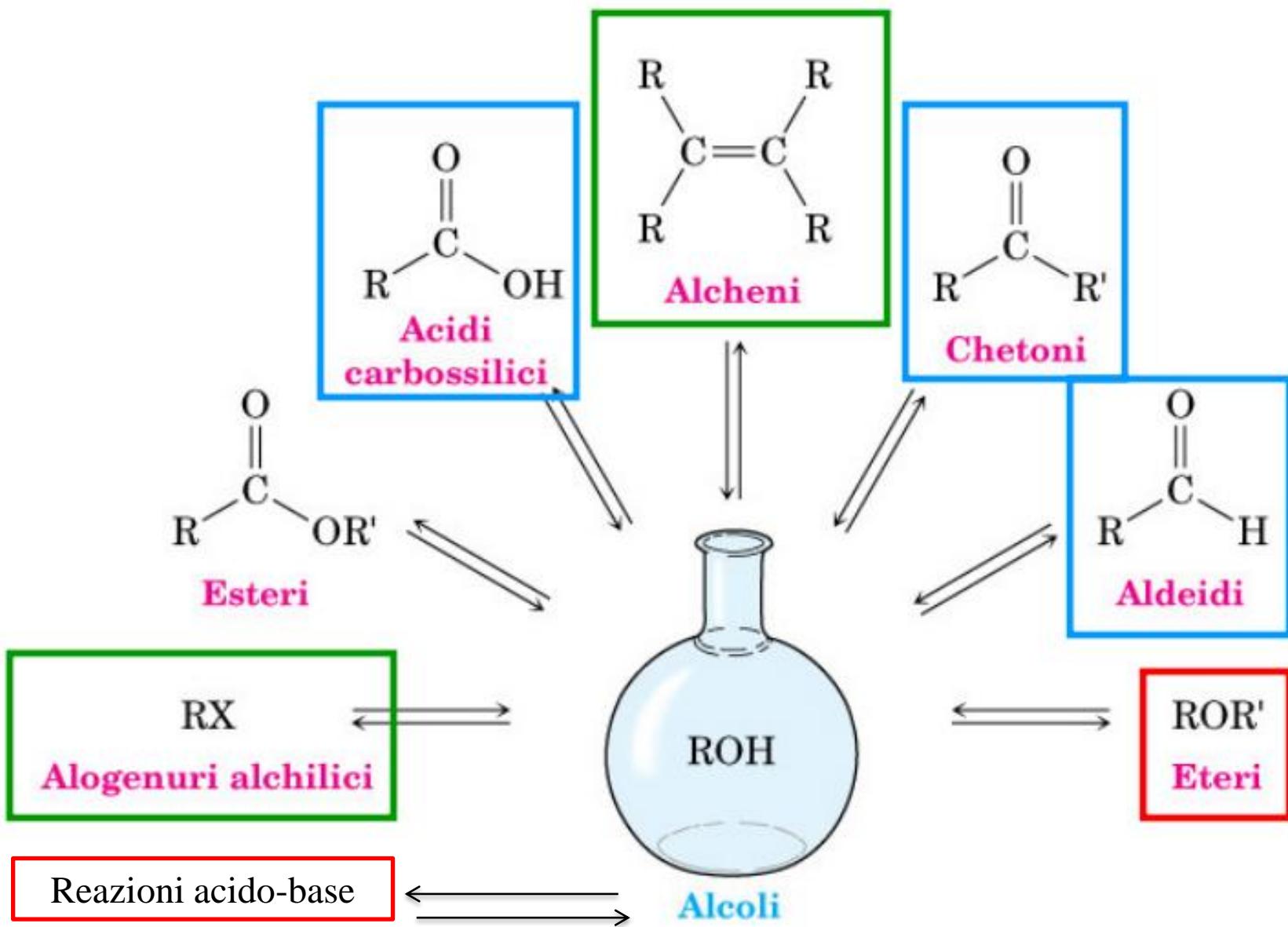
I fenoli trovano impiego come antiossidanti, perché prevengono l'ossidazione delle sostanze ossidabili da parte dell'aria.

La **vitamina E** - α -tocoferolo - (presente in verdura, olio d'oliva, tuorlo d'uovo, legumi) è un antiossidante fenolico naturale che protegge l'organismo dai radicali liberi.

Anche il **resveratrol** (presente per es. in arachidi e uva) è un antiossidante utile per la prevenzione del cancro.



Reazioni degli alcoli, sintesi:



Alcoli e fenoli di particolare interesse

Il **metanolo** (CH_3OH) è una sostanza altamente tossica: 30 mL provocano la morte di un adulto. È un importante intermedio dell'industria, inoltre viene impiegato come carburante per autotrazione e nelle celle a combustibile.

L'**etanolo** ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) è il costituente di tutte le bevande alcoliche.

Si ottiene per fermentazione degli zuccheri da parte di microorganismi.



Viene adoperato come combustibile al posto della benzina e trova impiego nell'industria dei solventi, dei profumi e dei cosmetici.



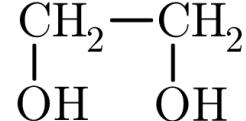
1986



Alcoli e fenoli di particolare interesse



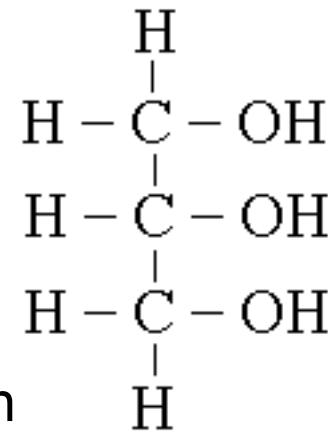
Il **glicol etilenico** è un diolo impiegato come liquido anticongelante grazie all'alto punto di ebollizione e alla totale solubilità in acqua.



Il glicol etilenico è usato per la sintesi di numerosi composti tra cui il **PET**, la resina con cui si producono le bottiglie «di plastica».



Il **glicerolo**, più noto come **glicerina**, è un triolo. Trova impiego nell'industria di cosmetici e vernici.

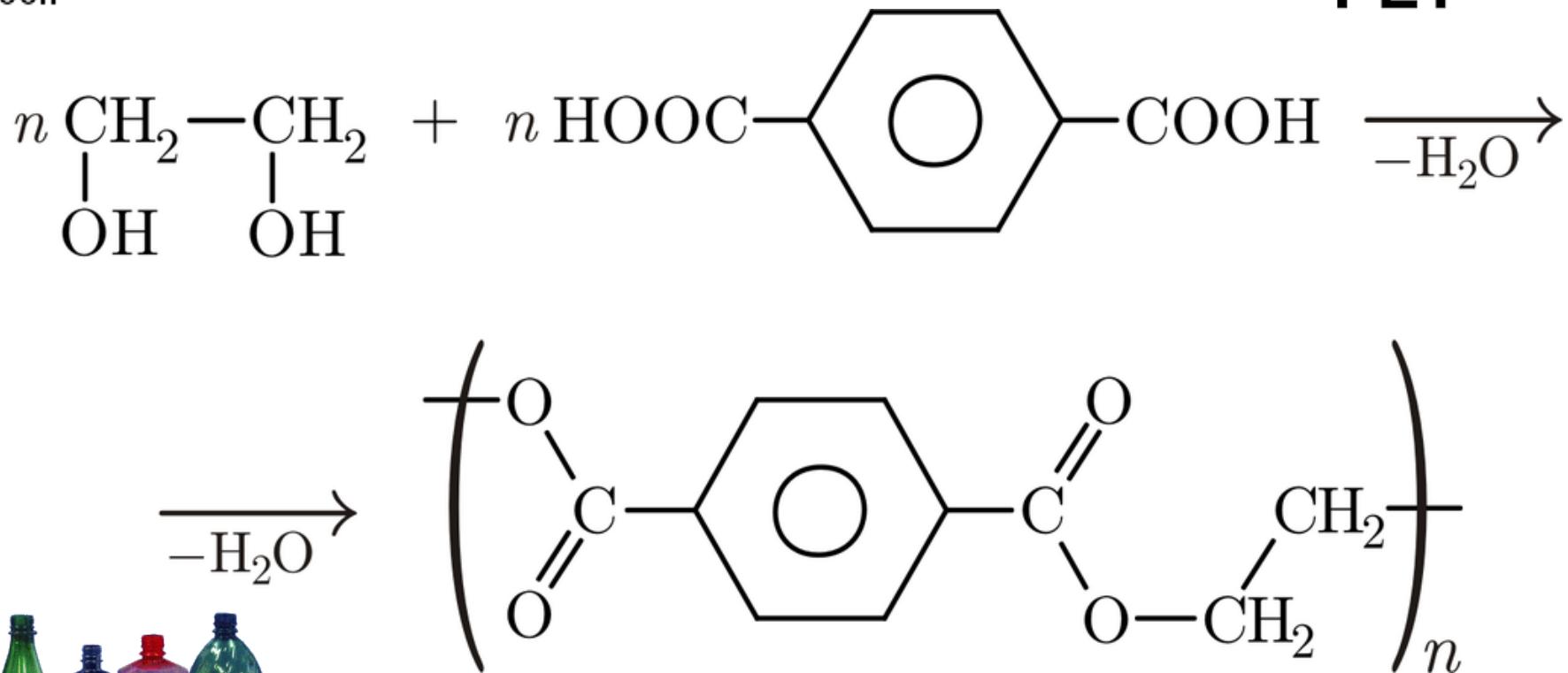


Il derivato nitrato del glicerolo, la **nitroglicerina**, è un potente esplosivo che viene impiegato anche, in soluzione alcolica molto diluita, nella terapia dell'*angina pectoris*.





Acido 1,4-benzendicarbossilico
o acido tereftalico



esterificazione e successiva polimerizzazione
PET = POLIETILENE TEREFATALATO





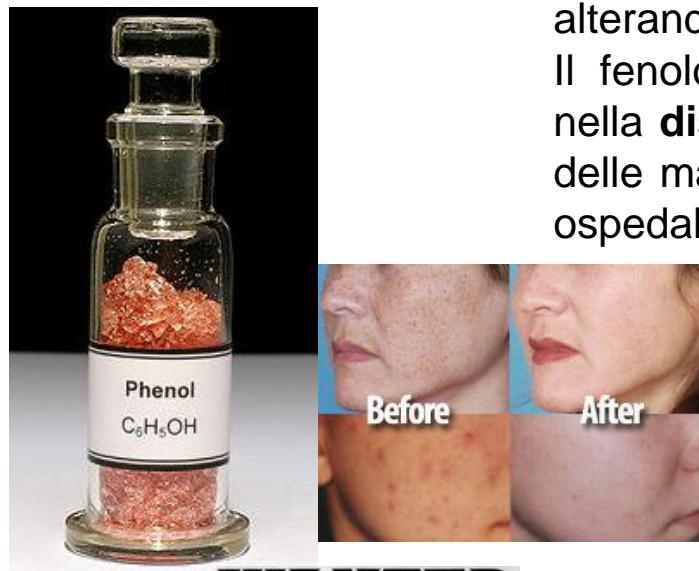
Il fenolo

Allo stato puro si presenta sotto forma di cristalli bianchi. Esposto all'aria (per l'ossidazione dovuta O_2) tende ad assumere una colorazione gialla o rosa.

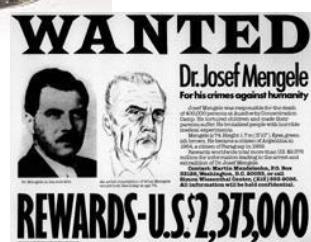
Si scioglie bene in acqua ed ancora meglio in etanolo e in cloroformio.

In passato il fenolo fu usato come **antisettico**. Il fenolo agisce sulla cellula batterica, danneggiando la parete cellulare, alterandone la permeabilità in modo letale.

Il fenolo venne sistematicamente ed abbondantemente usato nella **disinfezione** delle sale operatorie, degli attrezzi chirurgici, delle mani e dei camici dei sanitari, al punto che le corsie degli ospedali presero il caratteristico e pungente odore di fenolo.



Le soluzioni acquose ad alta concentrazione di fenolo causano bruciature alla pelle; questa azione è sfruttata in cosmetica nella produzione di preparati esfolianti, capaci di rimuovere gli strati superficiali della pelle.



Il fenolo venne utilizzato anche come composto per eseguire condanne a morte. In particolare è stato utilizzato nei campi di sterminio, soprattutto a Auschwitz.



Alcoli e fenoli di particolare interesse

I composti fenolici hanno proprietà antiossidanti e azione disinettante.



Formula	Nome	Usi
<chem>Cc1ccc(Oc2ccccc2)cc1C(C)C</chem>	timolo	Disinfettante del cavo orale e componente delle paste dentifricie.
<chem>Oc1ccccc1O</chem>	guaiacolo	Espettorante e componente di alcuni sciroppi per la tosse.
<chem>CC(=O)Nc1ccc(O)cc1</chem>	paracetamolo	Antipiretico e analgesico, alternativo all'aspirina.
<chem>CC(C)(C)c1ccc(O)cc1O</chem>	butilidrossianisolo (E 103)	Antiossidante per prodotti alimentari (farina, biscotti, cioccolato).
<chem>CC=CCc1ccc(O)cc1O</chem>	eugenolo	Antibatterico usato dai dentisti; viene estratto dai chiodi di garofano.



mi piace il
gruppo -OH

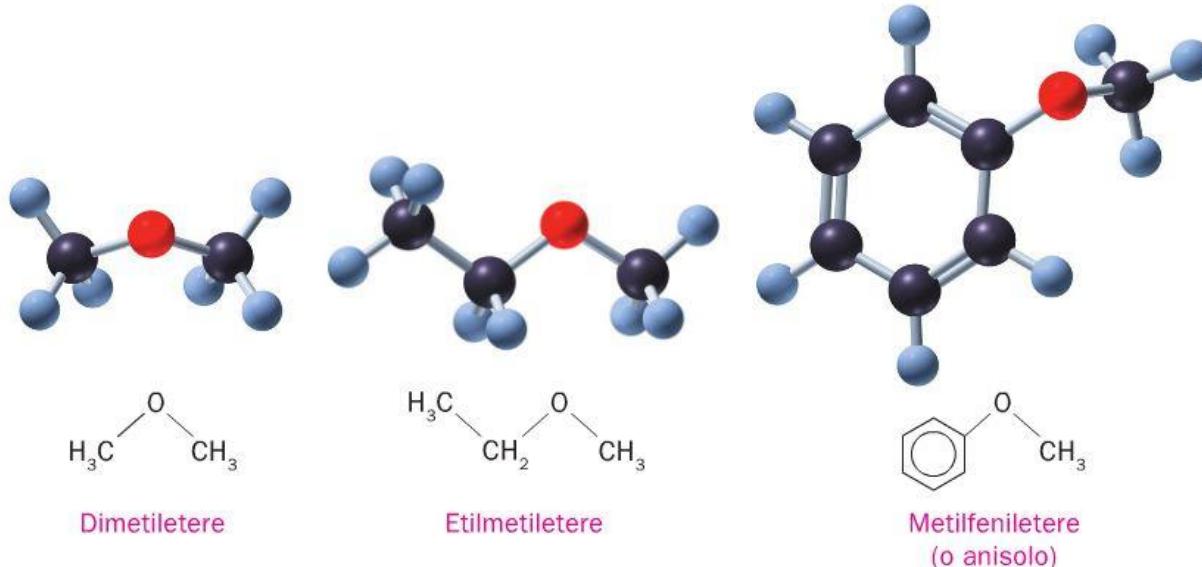


Eteri.

Chimica organica



Eteri



formati da **un atomo di O legato a due gruppi alchilici o arilici** (uguali o diversi)
non formano legami idrogeno ma solo dipolo-dipolo
hanno **punti di ebollizione e densità piuttosto bassi**
hanno scarsa reattività (non reagiscono con acidi, basi, ossidanti, riducenti)
sono **ottimi solventi** per la maggior parte delle sostanze organiche

Proprietà di un alcol, di un etere e di un idrocarburo di analogo peso molecolare

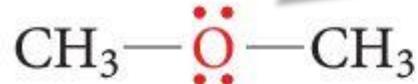
Composto	Formula	p.e.	p.m.	Solubilità in acqua (g/100 mL, 20 °C)
1-butanolo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	118 °C	74	7,9
dietil etere	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	35 °C	74	7,5
pentano	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	36 °C	72	0,03

Gli eteri sono un po' più polari degli alcani, tuttavia le più importanti forze di attrazione tra le loro molecole sono forze di van der Waals

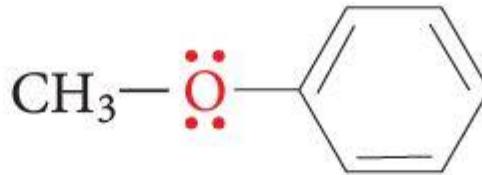


Eteri, nomenclatura

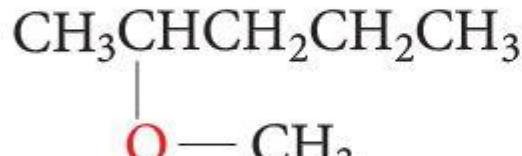
si premettono al termine etere, **in ordine alfabetico**, i nomi dei 2 gruppi legati all'ossigeno



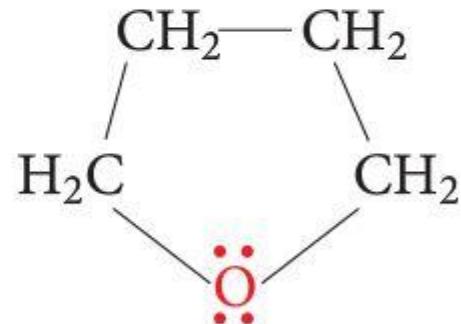
dimetiletere



fenilmetiletere
(anisolo)



2-metossipentano



tetraidrofurano

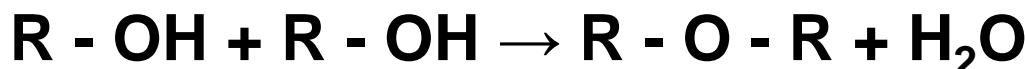
negli eteri più complessi si identifica il **gruppo – OR** (R gruppo alchilico più corto), come **gruppo alcossilico**

- alcuni eteri sono ciclici e hanno nomi comuni



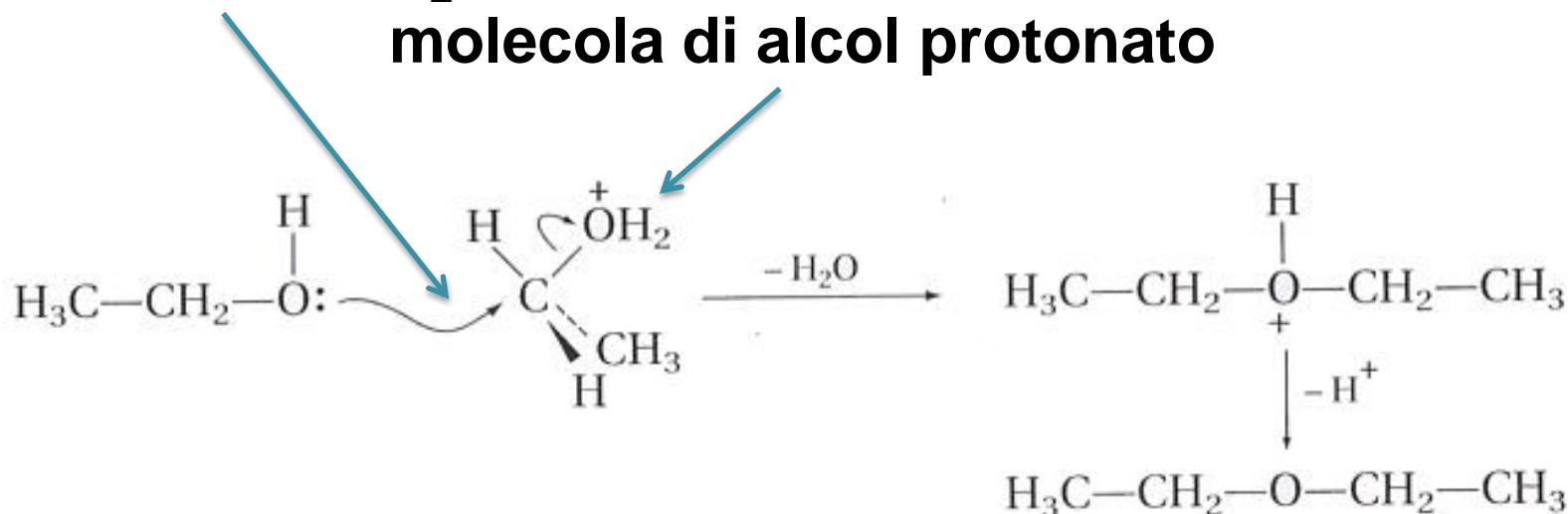
Eteri, preparazione dalla disidratazione di alcoli

L'eliminazione intermolecolare, **catalizzata da acidi forti**, di acqua da due molecole di alcol, fornisce una molecola di etere



si usa per la preparazione di eteri simmetrici R-O-R, per evitare miscele di più eteri

meccanismo SN_2 di una molecola di alcol su una seconda molecola di alcol protonato



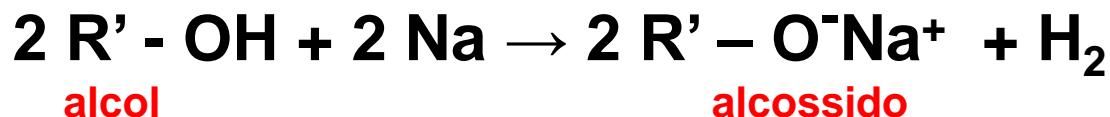
In condizioni di temperatura elevata si può avere disidratazione intramolecolare ad alcheni (180°), la disidratazione intermolecolare è favorita invece a 140°. Le condizioni fisiche sono quindi determinanti.



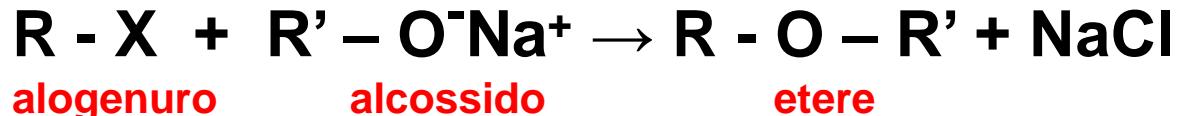
Eteri, preparazione da alogenuri alchilici

questa preparazione detta **sintesi di Williamson** si utilizza per preparare eteri asimmetrici

1° passaggio

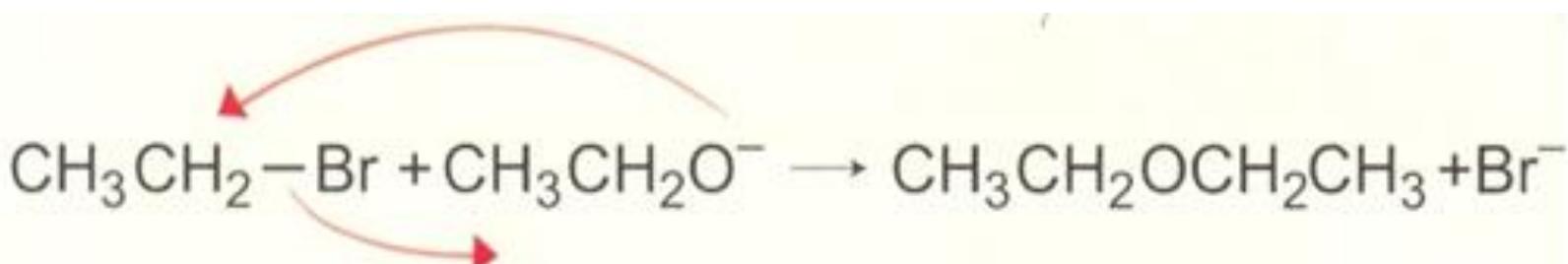


2° passaggio



meccanismo SN_2

in accordo con il meccanismo SN_2 il metodo funziona bene con gli alogenuri primari, male con i terziari e secondari (dove prevale eliminazione E2)





Riproduzione del primo intervento con l'utilizzo dell'etere



Insegna a Jefferson in Georgia sulla nascita dell'Anestesia

Jefferson, 30 marzo 1842

Crawford W. Long, medico e farmacista statunitense, usa l'etere durante una operazione chirurgica. E' il primo intervento con l'anestesia.

L'etere dietilico

Il più comune termine di questa serie è l'**etere dietilico** o dietil-tere, che ha la seguente formula di struttura:



L'etere dietilico è usato come anestetico nonostante sia molto pericoloso, perché, a causa della forte volatilità (p. eb. 37 °C), può produrre vapori, capaci di provocare esplosioni.

Alla fine dell'800, veniva usato come una droga, soprattutto dalle donne, perché produceva un effetto molto simile all'ebbrezza da alcol.

Nella mentalità dell'epoca, l'assunzione di alcol da parte delle donne le

faceva considerare di dubbia moralità, perciò, quelle più trasgressive assumevano l'etere dietilico, dagli effetti praticamente identici all'alcol, non considerato "peccaminoso".

Oggi l'etere dietilico è usato per la cura delle zecche e dei parassiti nella medicina veterinaria: questi parassiti intorpiditi dall'etere vengono più facilmente rimossi dalla cute dell'ospite, che ne è infestato.



In anestesia si usa l'etere dietilico.



Aldeidi e Chetoni

Chimica organica

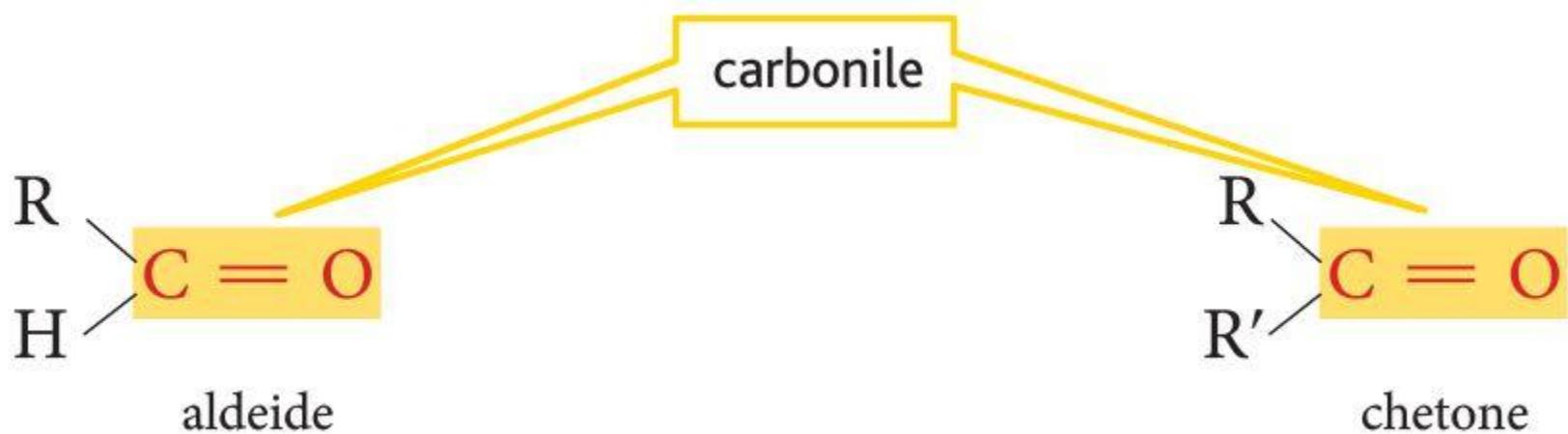


Aldeidi e chetoni

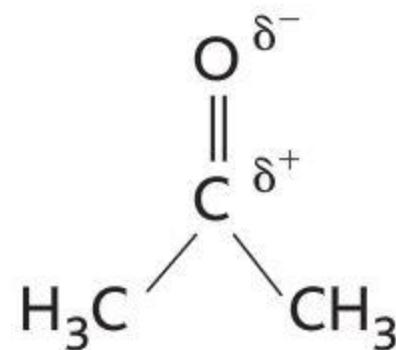
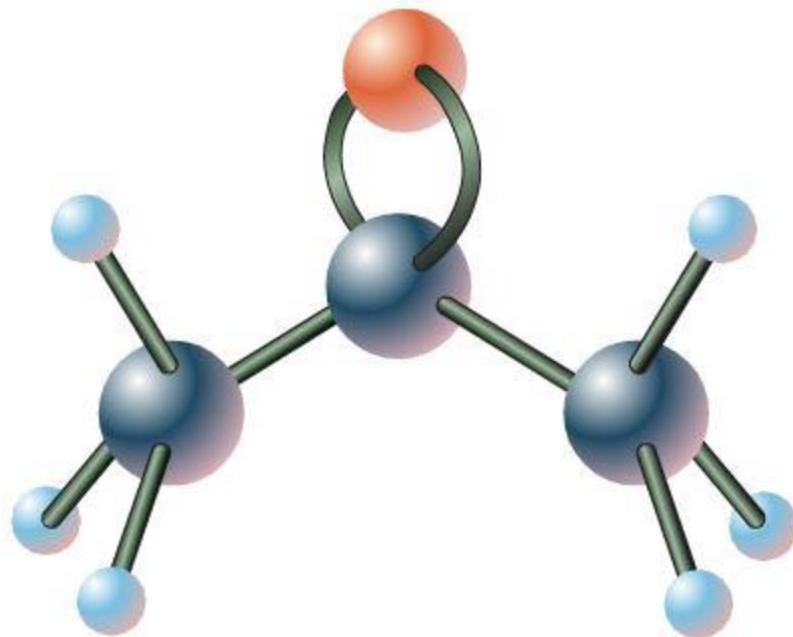
Le **aldeidi** hanno gruppo funzionale **-CHO**

I **chetoni** hanno gruppo funzionale **-CO-**

Sono detti anche **composti carbonilici**.



Il legame carbonio-ossigeno polarizzato condiziona proprietà fisiche e reattività



I **punti di ebollizione** delle aldeidi e dei chetoni sono più alti di quelli degli idrocarburi a uguale massa molecolare, ma minori a quelli degli alcoli corrispondenti (legami dipolo-dipolo ma non a H).



Aldeidi e chetoni a basso peso molecolare sono molto solubili in acqua

TABLE 16.2 Physical Properties of Some Simple Aldehydes and Ketones

Structure	Name	Boiling Point (°C)	Water Solubility (g/100 mL H ₂ O)
HCHO	Formaldehyde	-21	55
CH ₃ CHO	Acetaldehyde	21	Soluble
CH ₃ CH ₂ CHO	Propanal	49	16
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	Butanal	76	7
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHO	Pentanal	103	1
	Benzaldehyde	178	0.3
CH ₃ COCH ₃	Acetone	56	Soluble
CH ₃ CH ₂ COCH ₃	2-Butanone	80	26
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COCH ₃	2-Pentanone	102	6
	Cyclohexanone	156	2

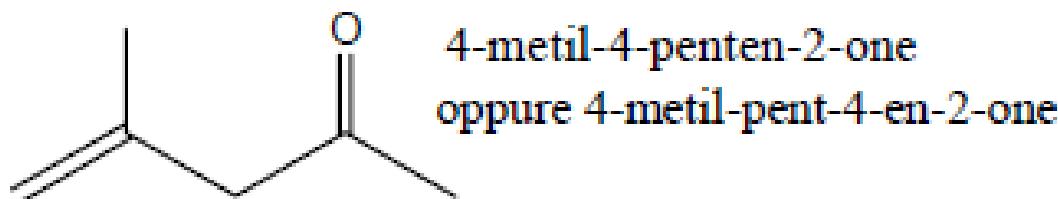
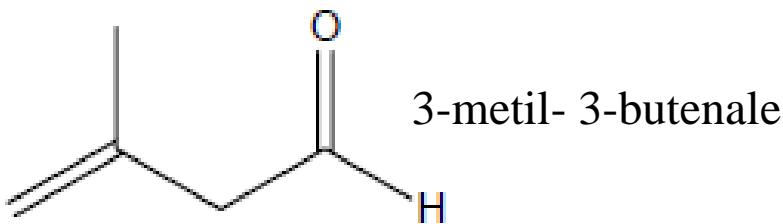


Nomenclatura aldeidi e chetoni

La nomenclatura utilizza il **nome dell'cano** corrispondente a cui si aggiunge:
il **suffisso -ale** per le **aldeidi** (numerazione inizia dal C del carbonile)
il **suffisso -one** per i **chetoni** (numerazione inizia dall'atomo più vicino a C=O)
oppure **nomi dei due gruppi** seguiti da **chitone**

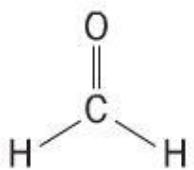
Il gruppo carbonilico ha precedenza su gruppi alchilici, alogenali, C=C , C≡C

Se sono presenti sia doppi legami che carbonili il **suffisso -en** precede il suffisso dell'aldeide /chitone ed il **numero** che indica la posizione del doppio legame precede il prefisso dell'cano



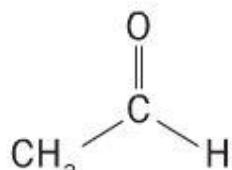
sono ancora molto in uso **nomi tradizionali**





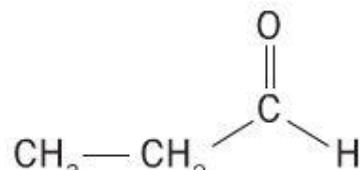
Metanale

Formaldeide



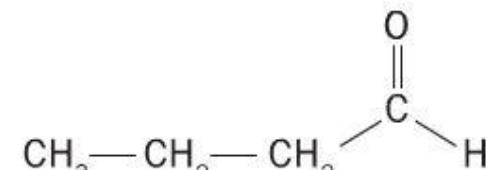
Etanale

Acetaldeide



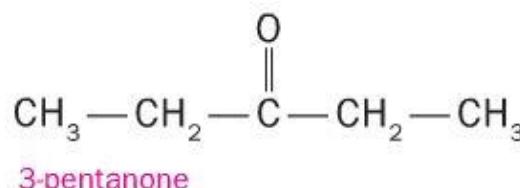
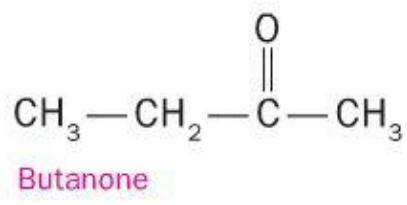
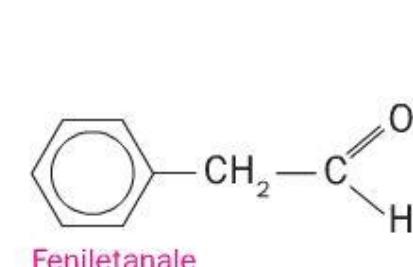
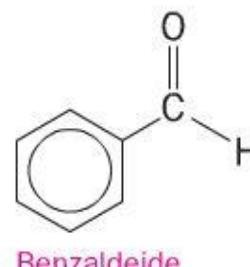
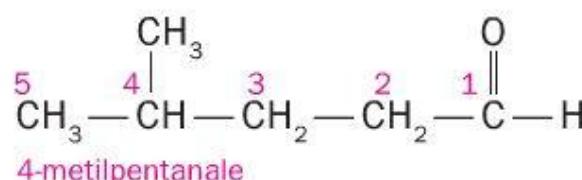
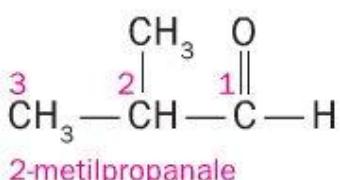
Propanale

Propionaldeide

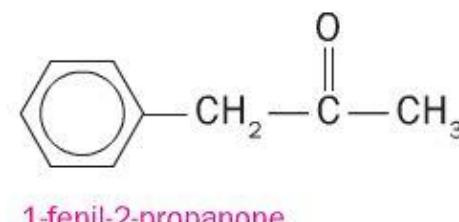
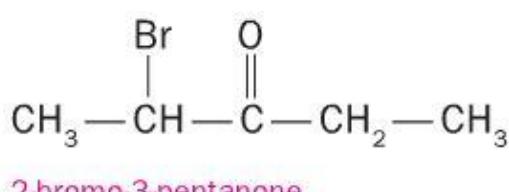
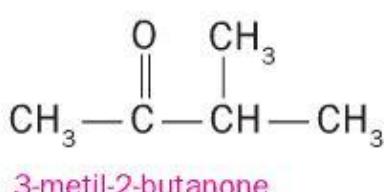


Butanale

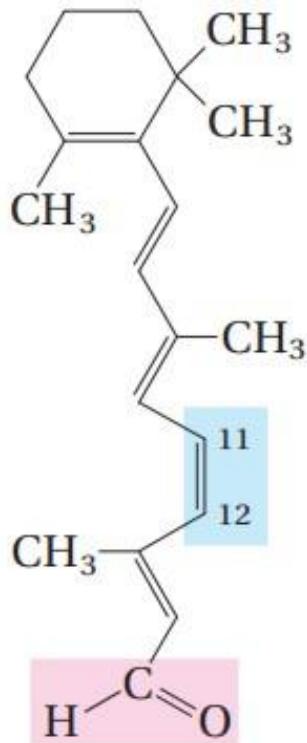
Butirraldeide

IUPAC**Nome comune**

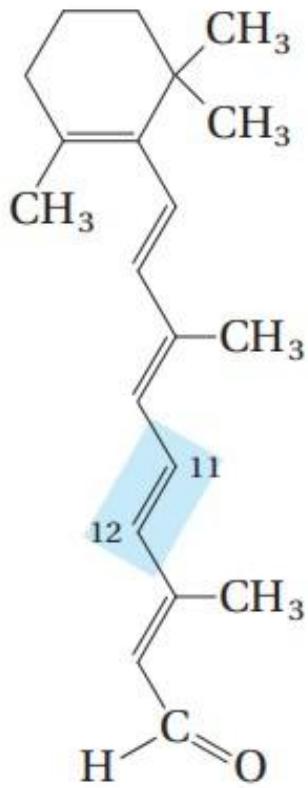
Etilmetilchitone (nel dare il nome ad un chetone asimmetrico si privilegia l'ordine alfabetico dei radicali sostituenti)



Retinale (aldeide* della vitamina A)



11-cis-Retinale



11-trans-Retinale

La rodopsina è una molecola fotorecetrice, presente sulla membrana dei dischi dei coni e bastoncelli. E' formata da una proteina (**opsina**) e dall'**11-cis-retinale**, che un fotone trasforma nell'isomero **trans**. In questo modo si innescano processi che portano alla genesi dell'impulso nervoso.

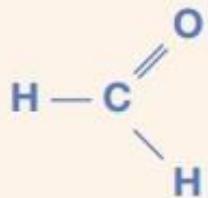


Disegno schematico della struttura di un bastoncello

* La vitamina A si presenta in tre diverse forme: alcolica (retinolo), aldeidica (retinale) ed acida (acido retinoico).

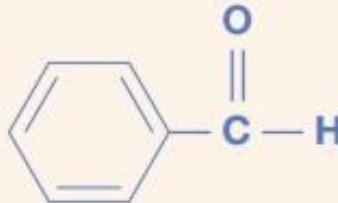


L'aldeide più semplice è l'**aldeide formica** H—CHO, detta anche **metanale** o **formaldeide**, una sostanza gassosa, incolore, irritante, pungente e solubile in acqua.



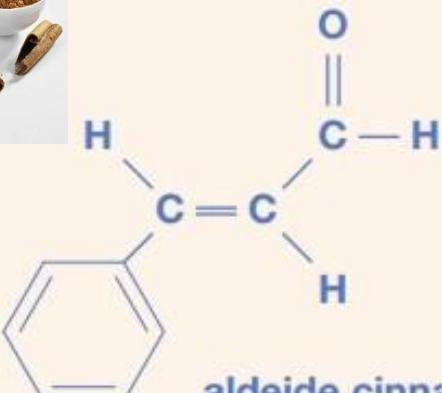
formaldeide o formalina

In soluzione acquosa al 37% è commercialmente nota anche con il nome di **formalina**: è usata come disinettante e comunemente per conservare, nei musei di scienze naturali, reperti anatomici anima-



benzaldeide o aldeide benzoica

(olio di mandorle)
p.e. 178,1 °C

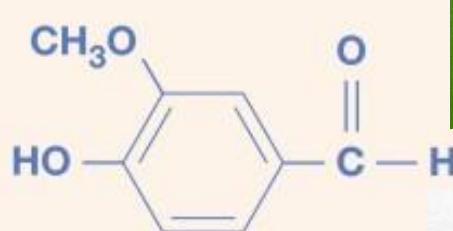


aldeide cinnamica
(cannella)
p.e. 253 °C

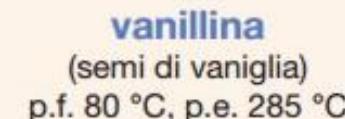


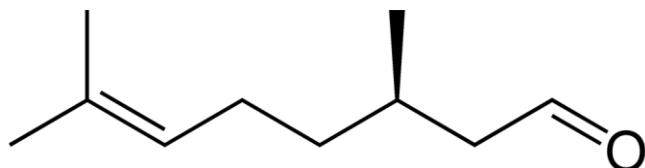
li, preservandoli dalla decomposizione.

Tra le aldeidi ritroviamo alcuni composti naturali (aromi naturali), molto comuni, come l'olio di mandorle, la cannella e la vanillina.

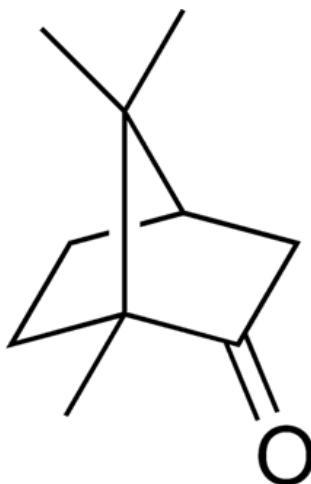


4-idrossi-3-metossibenzaldeide



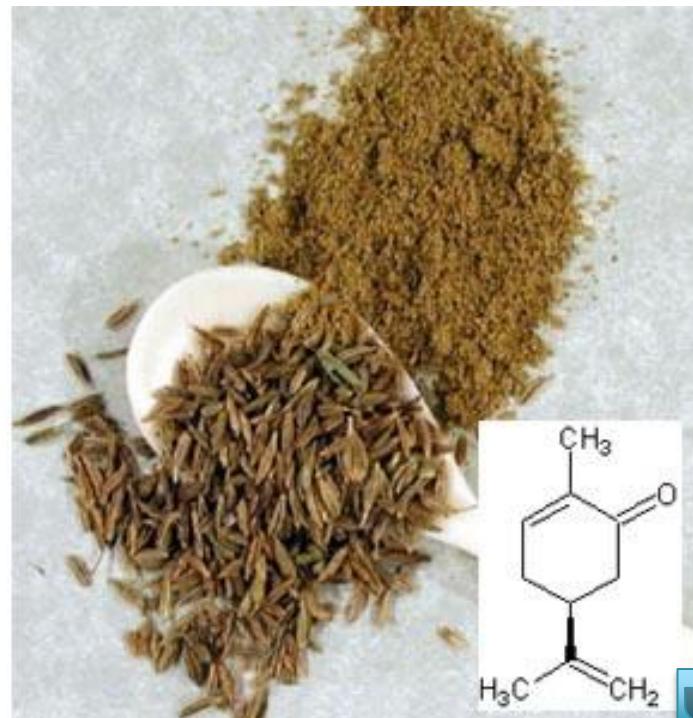
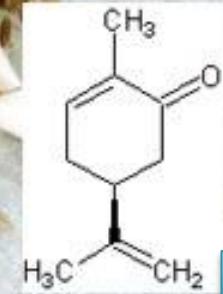
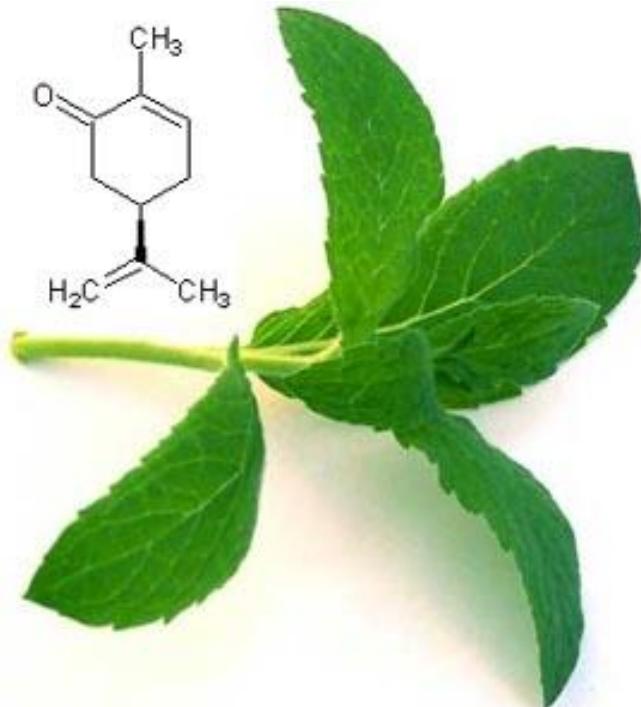
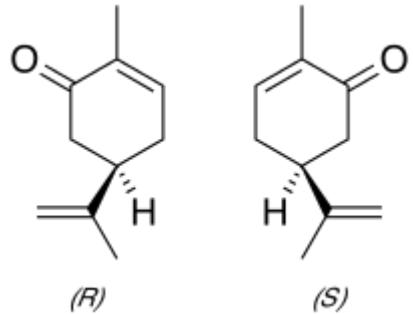


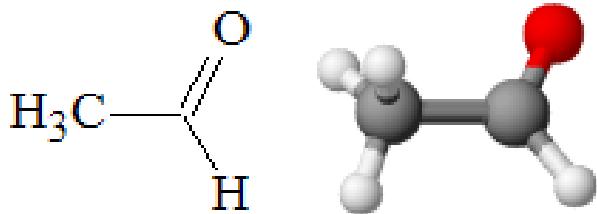
citronellale C₁₀H₁₈O



canfora C₁₀H₁₈O chetone ciclico

l'enantiomero R del **carvone**, odore di **menta**
l'enantiomero S, odore di **cumino**.





Acetaldeide

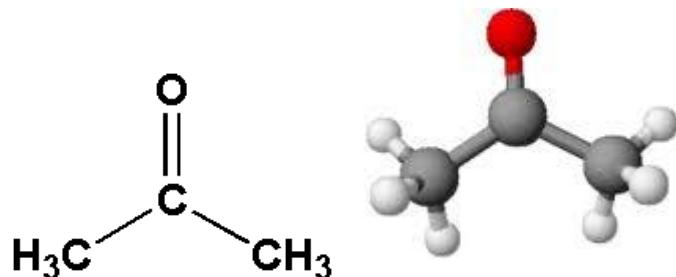
A temperatura ambiente è un liquido incolore volatile e infiammabile dall'odore pungente e irritante.

È una sostanza tossica, probabilmente cancerogena.

L'acetaldeide è un importante reattivo impiegato nelle sintesi industriali organiche.



acetato di polivinile



Acetone

L'acetone è un liquido incolore e infiammabile con un odore caratteristico (fruttato); è miscibile con acqua, etanolo e etere e trova principalmente impiego come solvente.

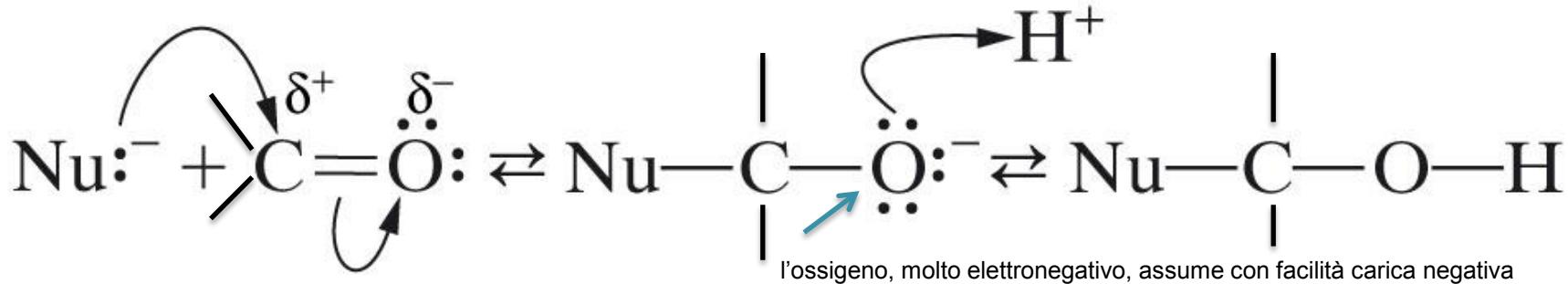


Reazioni di aldeidi e chetoni

La reattività è condizionata dal gruppo carbonilico che:

- permette **addizioni** al doppio legame C=O
- si comporta da riduttore, **ossidandosi** (le aldeidi si ossidano facilmente, i chetoni solo in condizioni drastiche, a caldo con ossidanti energici)

La reazione caratteristica dei composti carbonilici è l'**addizione nucleofila** grazie all'atomo di carbonio del gruppo carbonile, che è polarizzato:



l'ossigeno, molto elettronegativo, assume con facilità carica negativa

Il nucleofilo provoca lo spostamento degli elettroni π del C=O su O che diventa negativo. In un solvente protico (acido), come acqua o un alcol, sull'ossigeno si addiziona un H^+

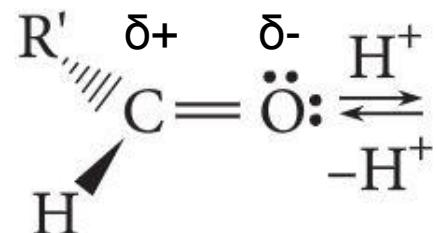
esempio di reazione con un **nucleofilo forte**, carico negativamente: **NEC^-**



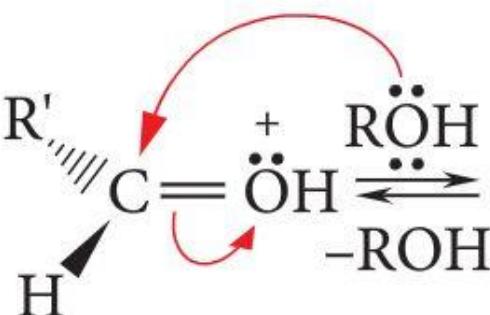
Reazioni di aldeidi e chetoni: formazione di emiacetali e emichetali

importante **addizione nucleofila** del **gruppo $-C=O$** di un'aldeide o chetone con il **gruppo $-OH$** di un alcol:  produce un **emiacetale** o **emichetale**

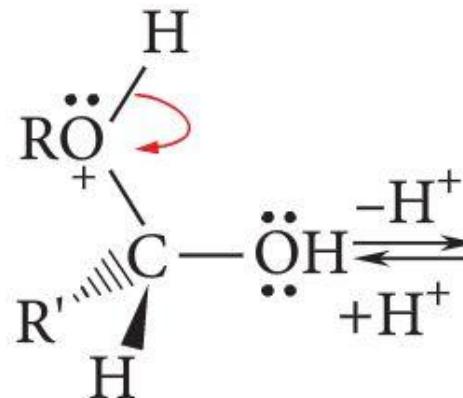
(con **acido** come H_2SO_4 come catalizzatore – gli alcoli sono nucleofili deboli)



aldeide

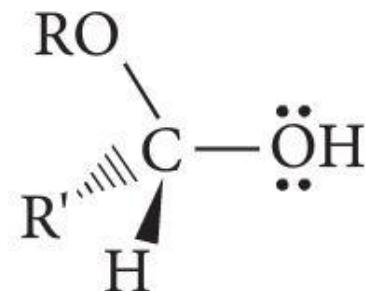


aldeide protonata



emiacetale protonato

Funzione eterea
- RO



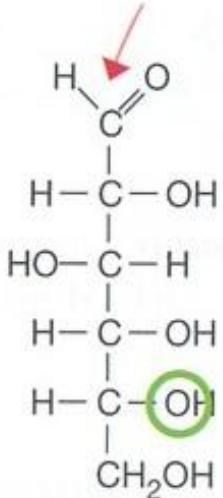
emiacetale

Un emiacetale o emichetale è un composto che presenta sullo stesso atomo di C **una funzione alcolica ($-OH$) e una funzione eterea ($-OR$)**

formazione acetali



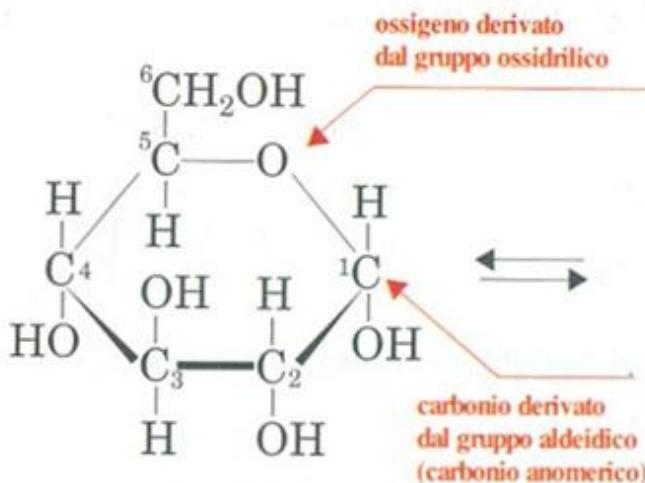
Reazioni di aldeidi: formazione di emiacetali strutture cicliche degli zuccheri



avendo contemporaneamente un gruppo aldeidico e alcolico nella stessa molecola possono formare un **emiacetale ciclico**, (particolarmente stabile) per reazione intramolecolare.



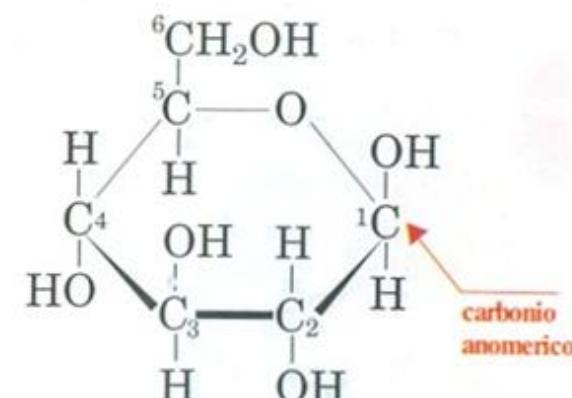
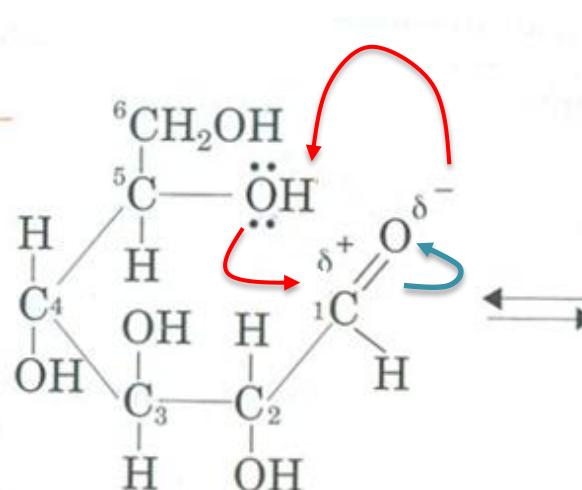
La reazione del **gruppo –CHO** con un gruppo **–OH** produce un **emiacetale**

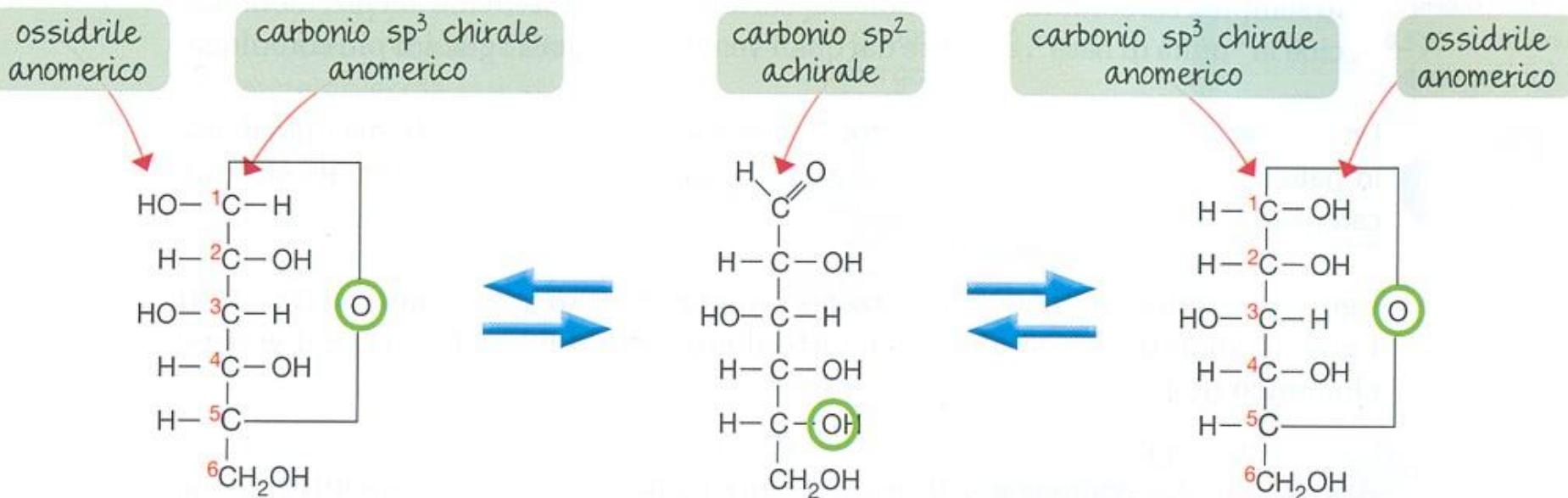


α -D-glucosio 36%

D-glucosio forma aldeidica

β -D-glucosio 64%





In soluzione aquosa, la catena aperta è in equilibrio con due strutture ad anello, dette formule di **Haworth**

Le due strutture del D glucosio hanno la forma di un etere ciclico, detto emiacetalico.

Nella struttura chiusa il **carbonio 1 è chirale**. Sono quindi possibili due isomeri, detti **anomeri, α e β**.

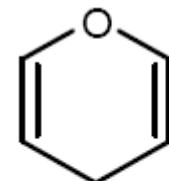


Osservazione

Tutti e cinque gli ossidrili potrebbero sommarsi al gruppo carbonilico per formare emiacetali ciclici di diversa grandezza.

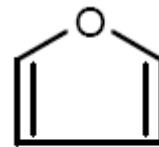
Risulta preferita la formazione di un anello

- a sei atomi, chiamato **piranosio**, (dal pirano, un etere ciclico)



Pirano

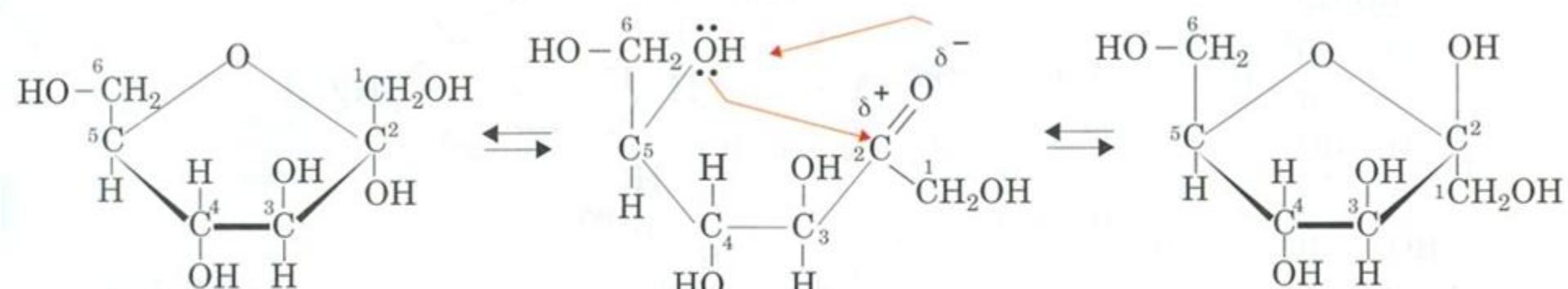
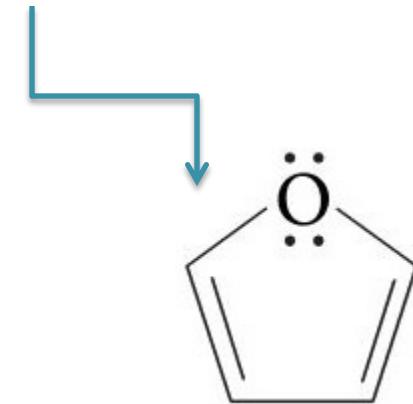
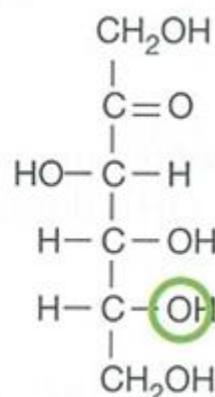
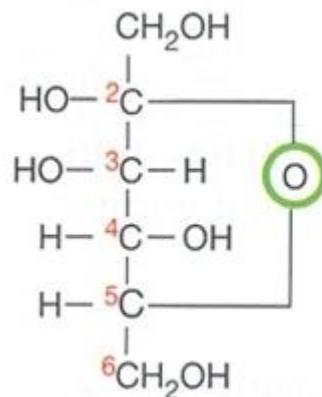
- a cinque atomi chiamato **furanosio**, dal furano.



Furano



Forma emichetalica furanosica del fruttosio



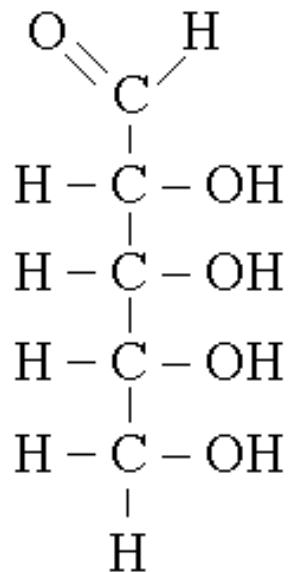
α-D-fruttosio

*D-fruttosio
forma chetonica*

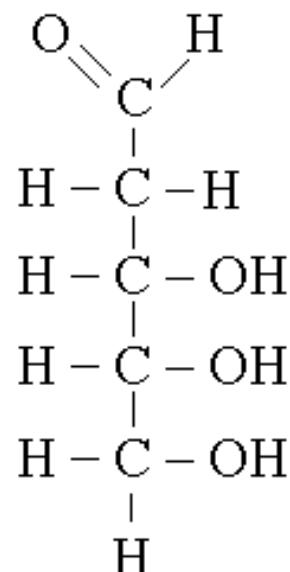
β-D-fruttosio



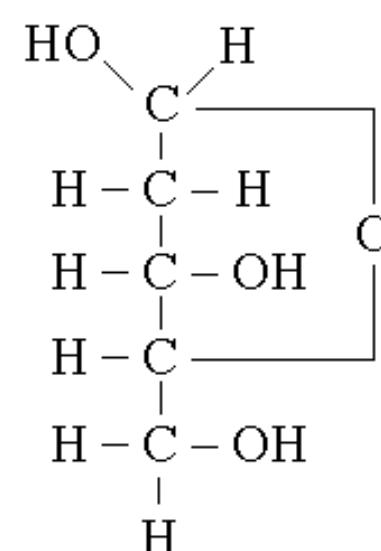
Forma emiacetalica β furanosica del **ribosio-deossiribosio**



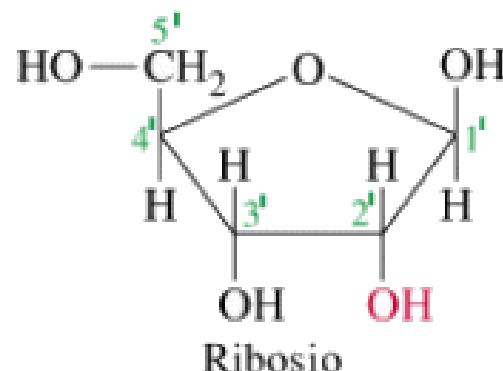
ribosio



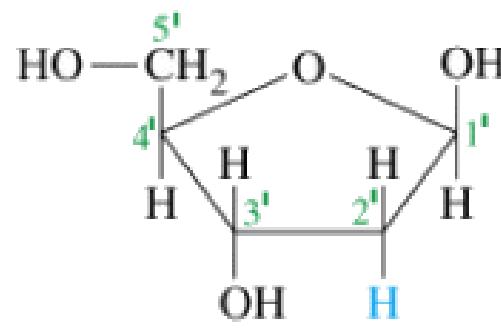
2-desossiribosio



ribosio (struttura furanosica)



Ribosio



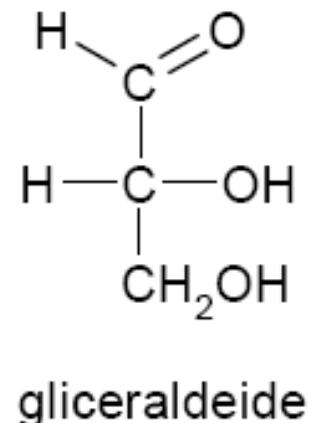
2-Deoxysiriboside



ALDOSI

Contengono un gruppo funzionale aldeidico

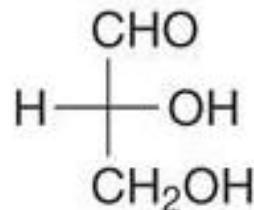
La **gliceraldeide** è la **poliidrossialdeide** più piccola
Si può definire **aldotrioso**



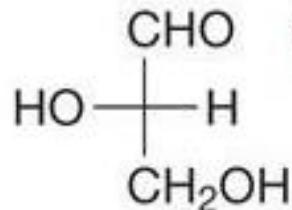
D se l'OH legato allo stereocentro più lontano dal carbonile si trova a **dx**,
in proiezione di Fischer

L se l'OH legato allo stereocentro più lontano dal carbonile si trova a **sx**,
in proiezione di Fischer

triosi



D-gliceraldeide



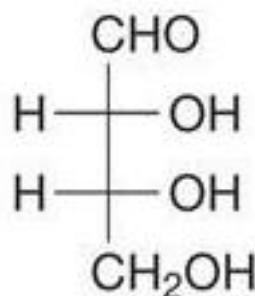
L-gliceraldeide

gruppo aldeidico

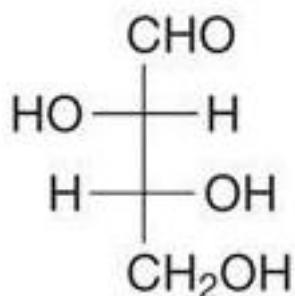


Se alla **gliceraldeide** (trioso) si aggiunge **un altro atomo** di C, per allungare la catena, si ottengono i **tetrosi**, aventi **2 stereocentri** (da cui 2^2 stereoisomeri).

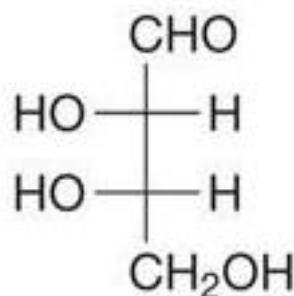
tetrosi



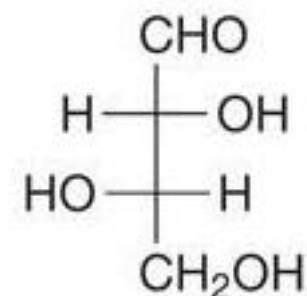
D-eritrosio



D-treosio



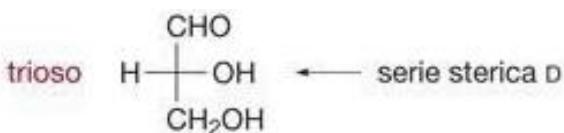
L-eritrosio



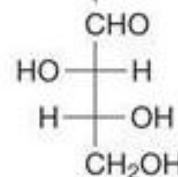
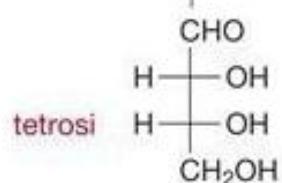
L-treosio

Treosio se i due OH sono da parti opposte
Eritrosio se i due OH sono dalla stessa parte.



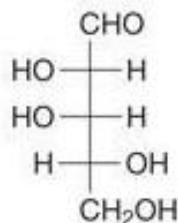
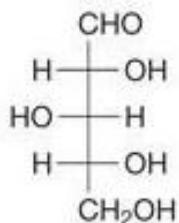
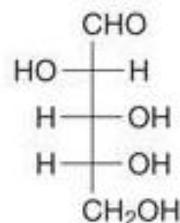
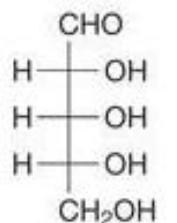


D-gliceraldeide

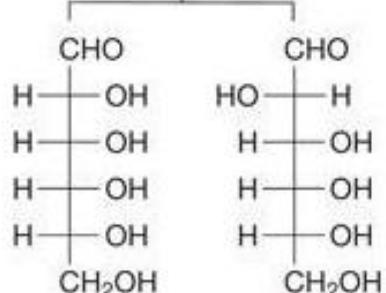


serie sterica D

D-eritrosio

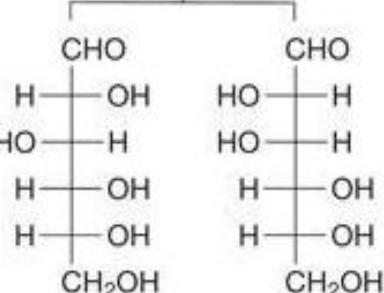


D-ribosio



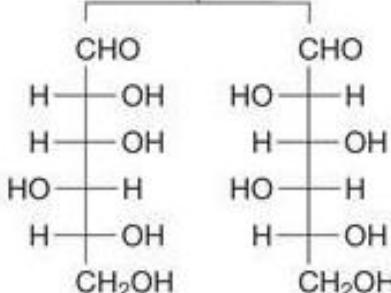
D-allosio

D-arabinosio



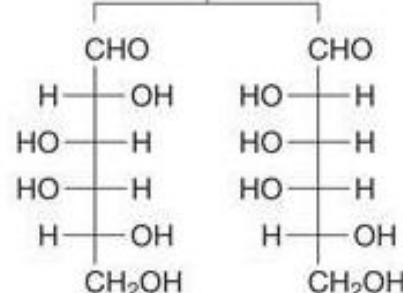
D-glucosio

D-xilosio



D-gulosio

D-lixosio

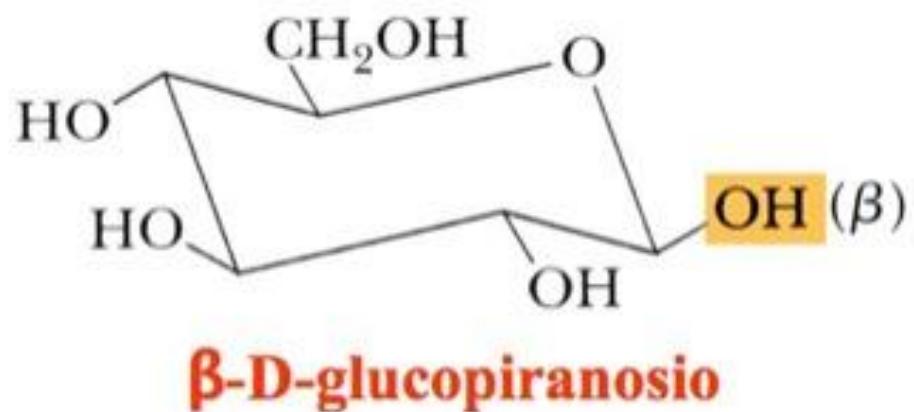
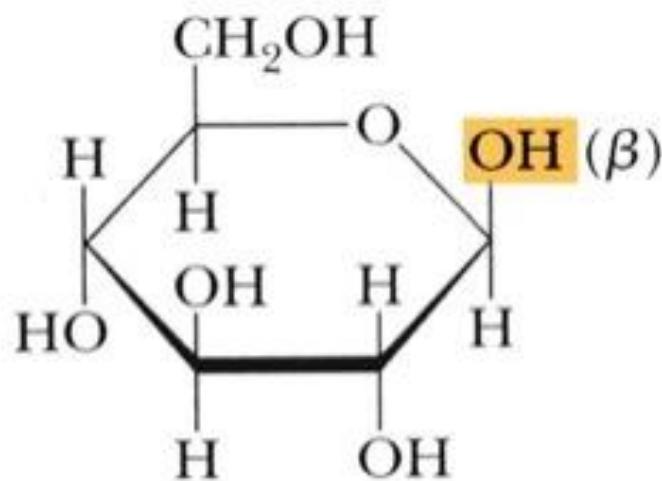


D-galattosio

D-talosio



Le strutture piranosiche possono essere rappresentate in più modi:

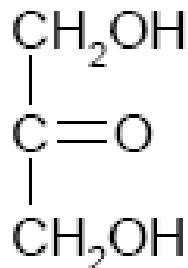


- Conformazione a sedia (v. cicloesano), in cui i sostituenti sono assiali o equatoriali
- Proiezione di Haworth, in cui i sostituenti sono cis o trans



CHETOSI

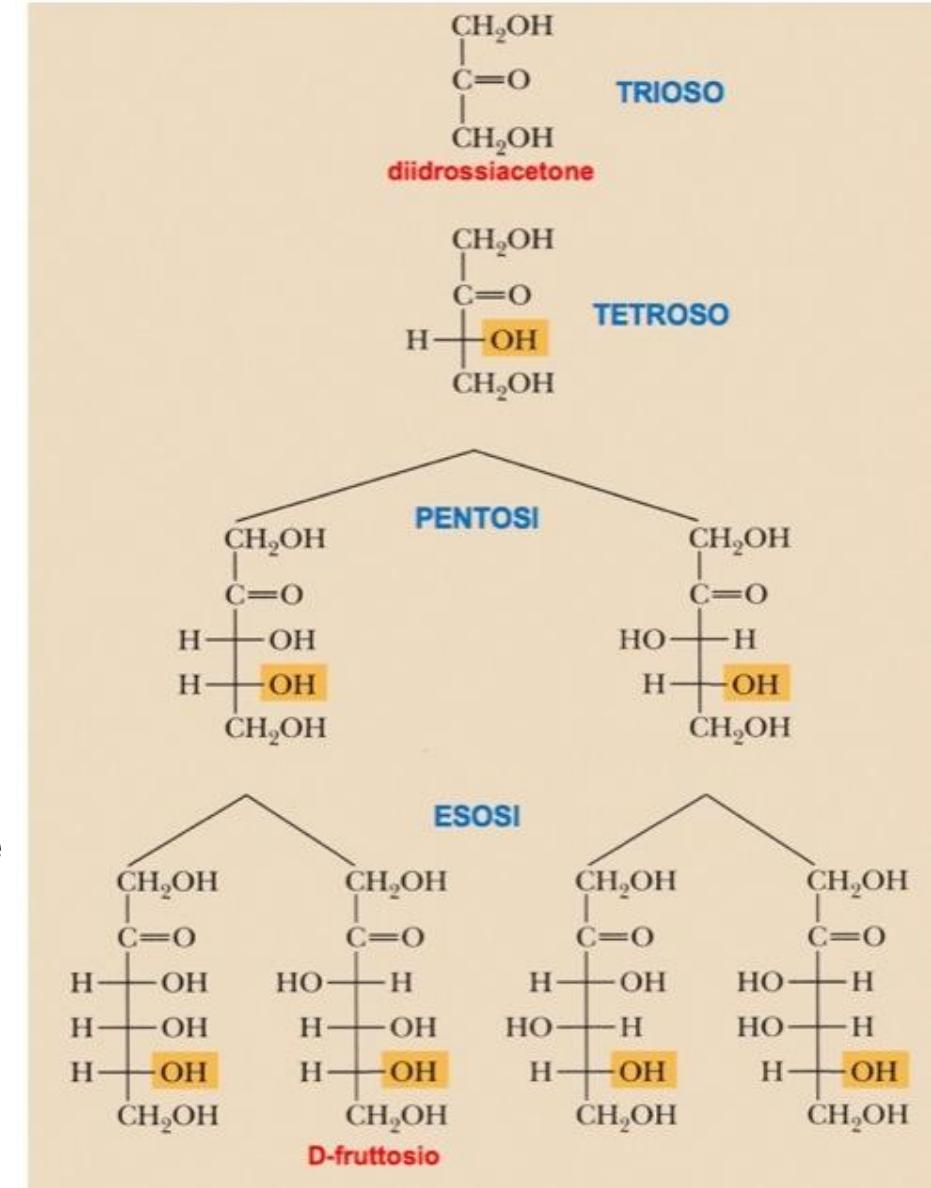
Contengono un
gruppo funzionale chetonico



1,3-diidrossiacetone

L'**1,3-diidrossiacetone** è il primo della serie
dei chetosi ed è l'**unico** carboidrato
privo di stereocentri.

Gli altri chetosi, **eritulosio**, **xilulosio** e **ribulosio** hanno
nomi derivati direttamente dai rispettivi aldosi
con la desinenza **-osio** cambiata in **-ulosio**.



Nei chetosi, il gruppo carbonilico si trova generalmente in posizione 2.
Quando è in un'altra posizione è necessario specificarlo nella nomenclatura



I disaccaridi

I disaccaridi provengono dall'unione di due monosaccaridi per reazione dell'OH anomerico dell'uno con un gruppo OH alcolico dell'altro; dalla reazione si ha liberazione di una molecola di acqua e formazione di un legame *glycosidico*, più precisamente *O-glycosidico* dato che un atomo di ossigeno si dispone a ponte tra i due anelli. Un disaccaride è quindi, un acetale in cui l'—OH anomerico è sostituito da un gruppo —OR.

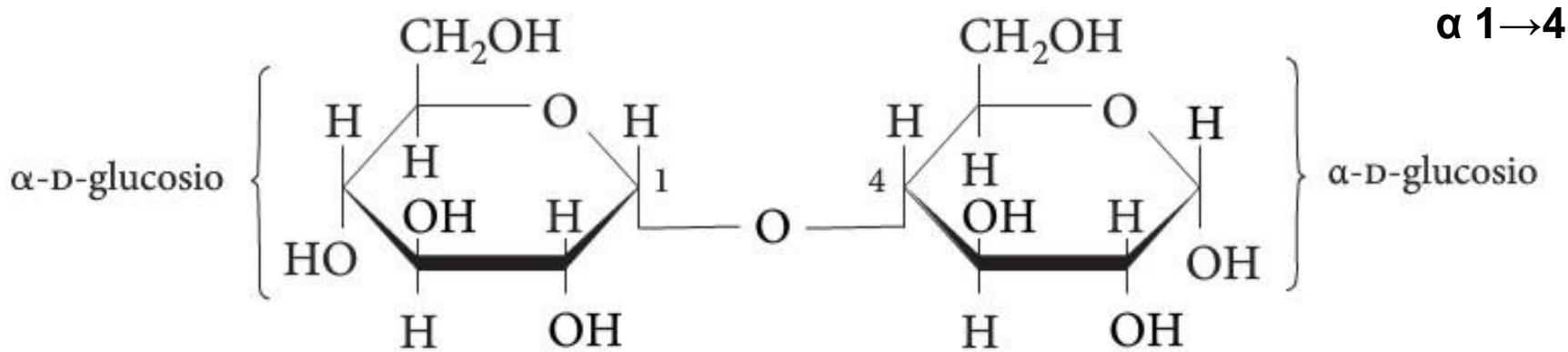
I polisaccaridi

I polisaccaridi sono polimeri ad alta massa molecolare derivati dall'unione di molte unità di monosaccaridi naturali; la maggior parte di essi ne contiene mediamente 100 ma in alcuni casi, come per esempio nella cellulosa, si possono unire anche più di 3000 unità.

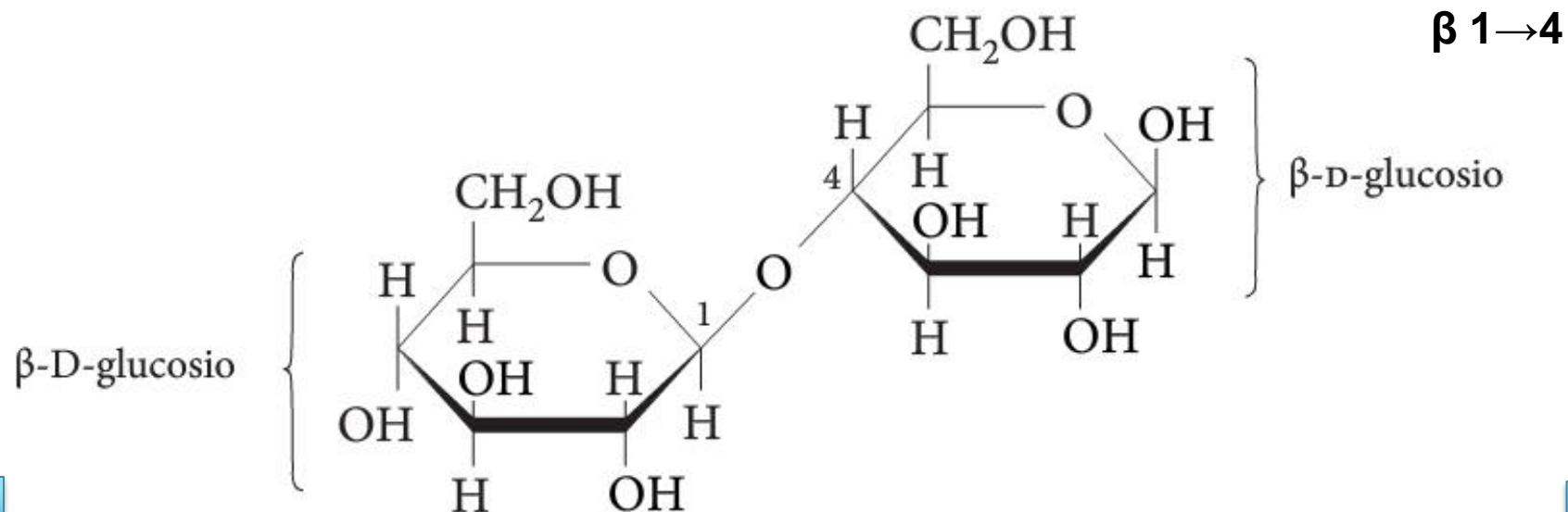
I carboidrati polimerici di più grande interesse sono l'amido, il glicogeno e la cellulosa.



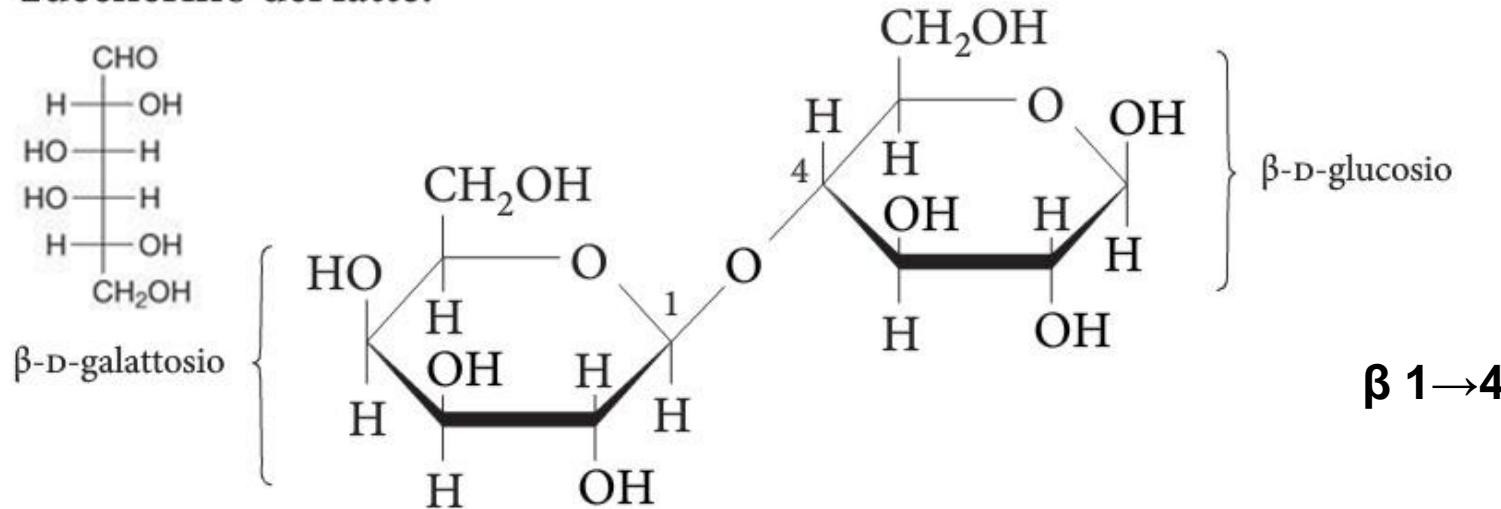
maltosio (due molecole di α -D-glucosio), derivante dall'idrolisi parziale dell'amido



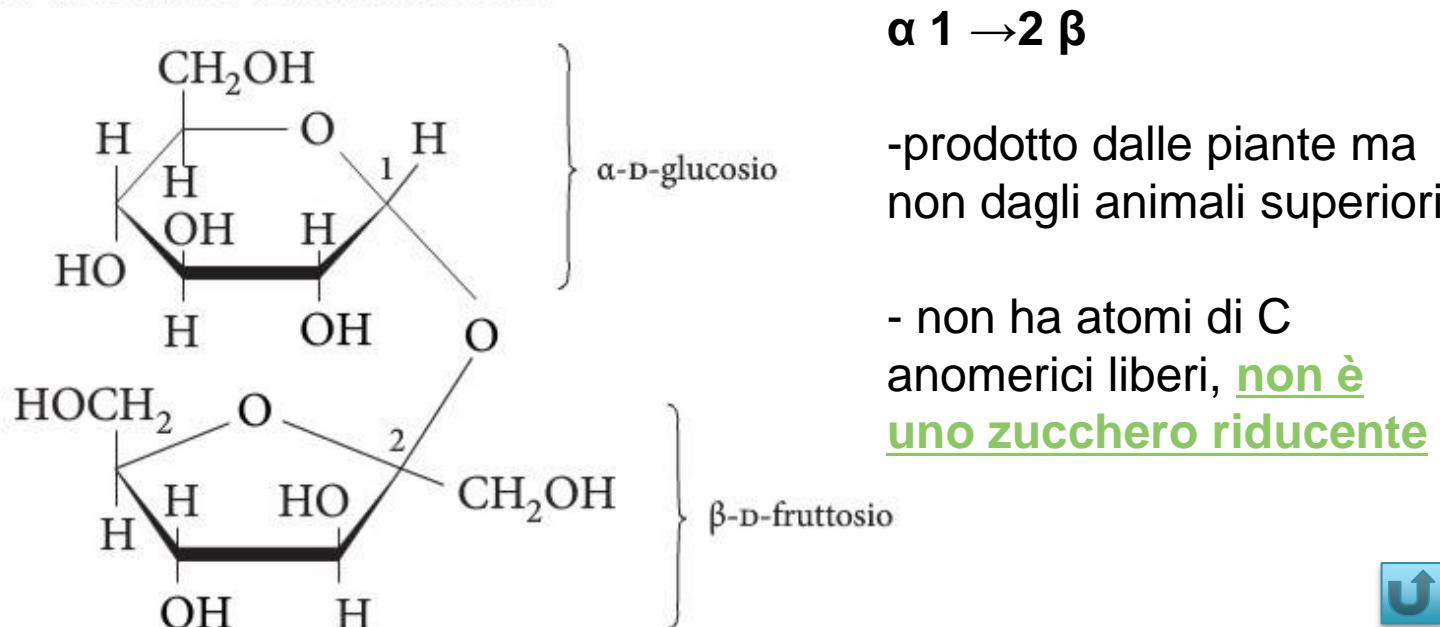
cellobiosio (due molecole di β -D-glucosio), ottenuto per parziale idrolisi della cellulosa:



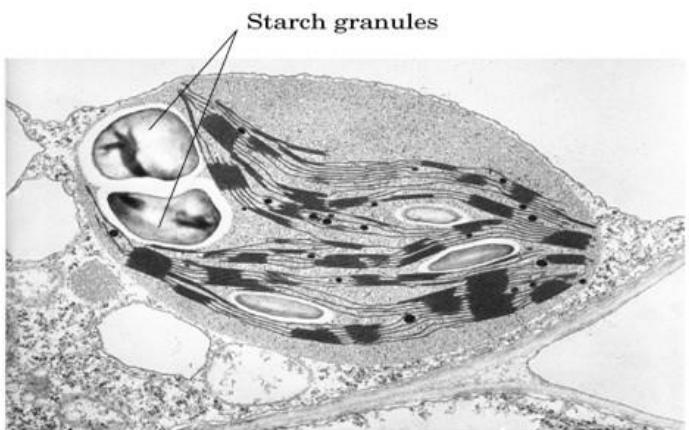
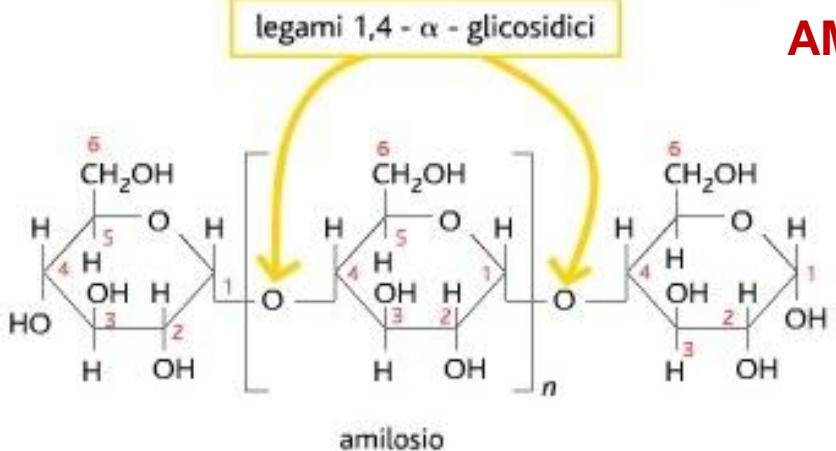
lattosio (una molecola di β -D-galattosio e una di β -D-glucosio), componente zuccherino del latte:



il **saccarosio** (una molecola di α -D-glucosio e una di β -D-fruttosio), che costituisce lo zucchero di canna e di barbabietola:

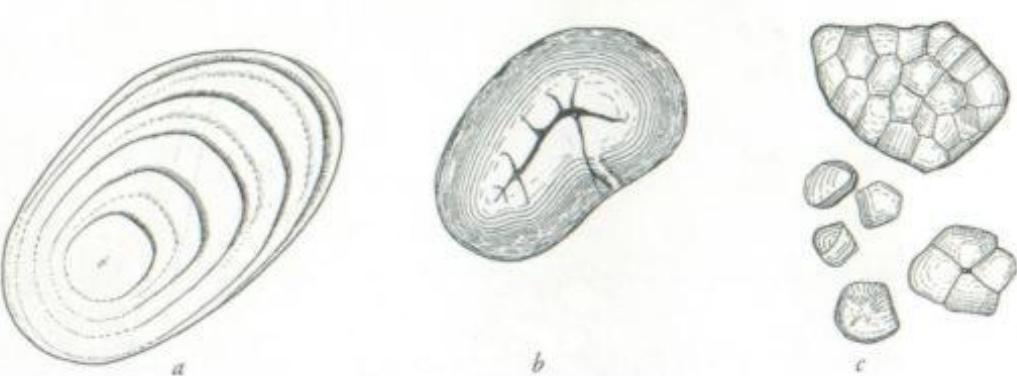
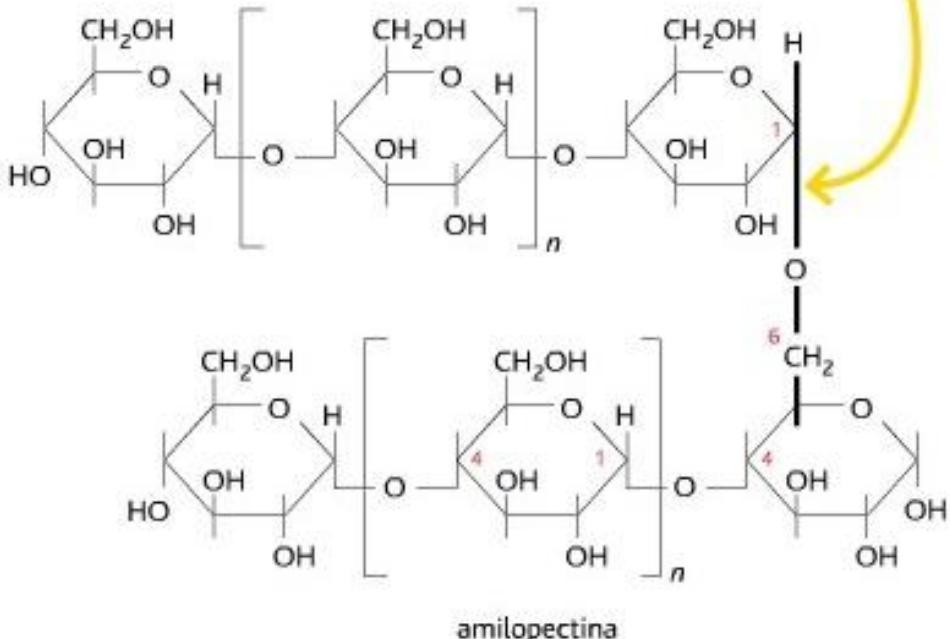


AMIDO: amilosio e amilopectina



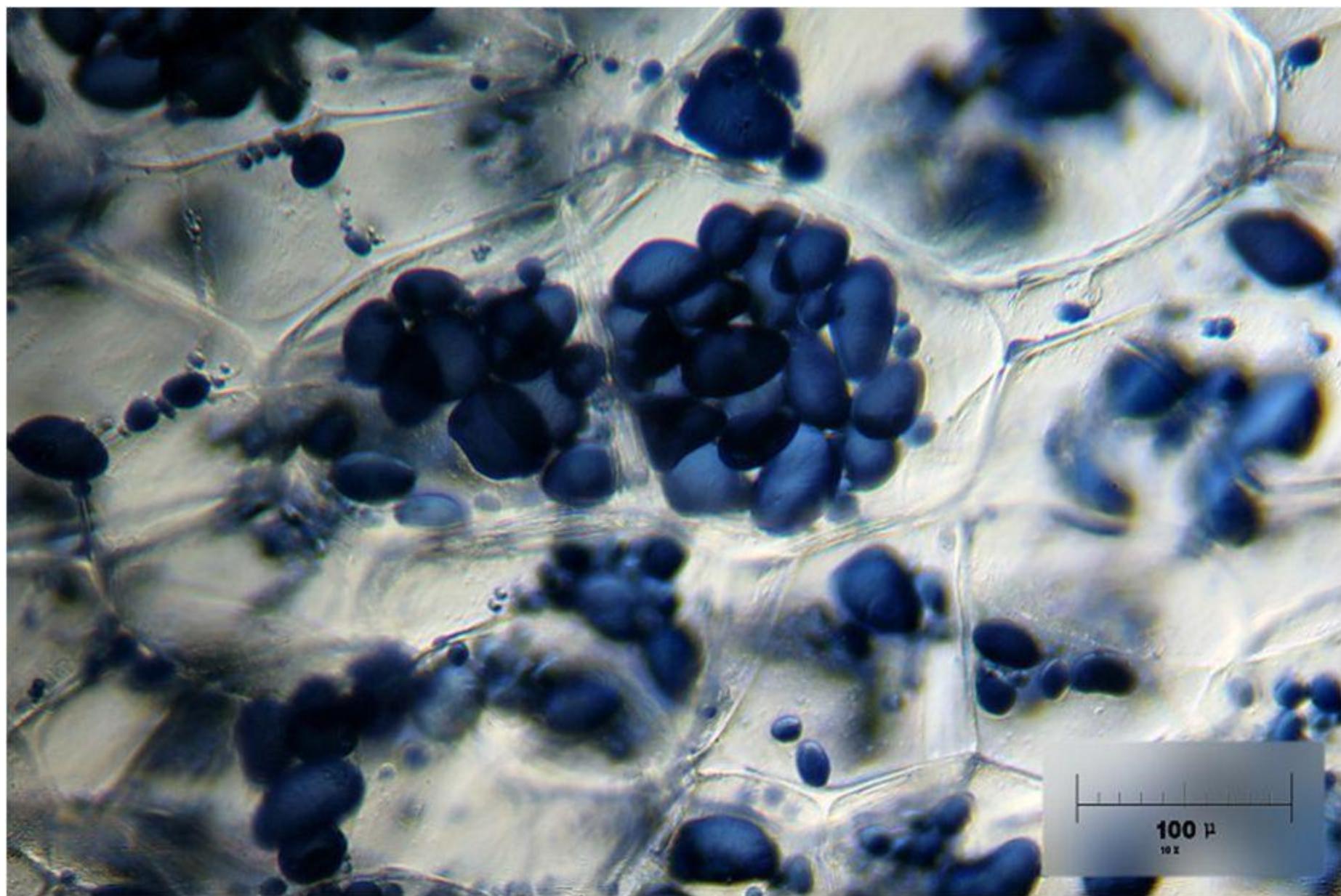
Amido in cloroplasto

polimero di subunità di
D-glucosio con legami (α 1-4)
 con ramificazioni che iniziano
 con legami (α 1-6)



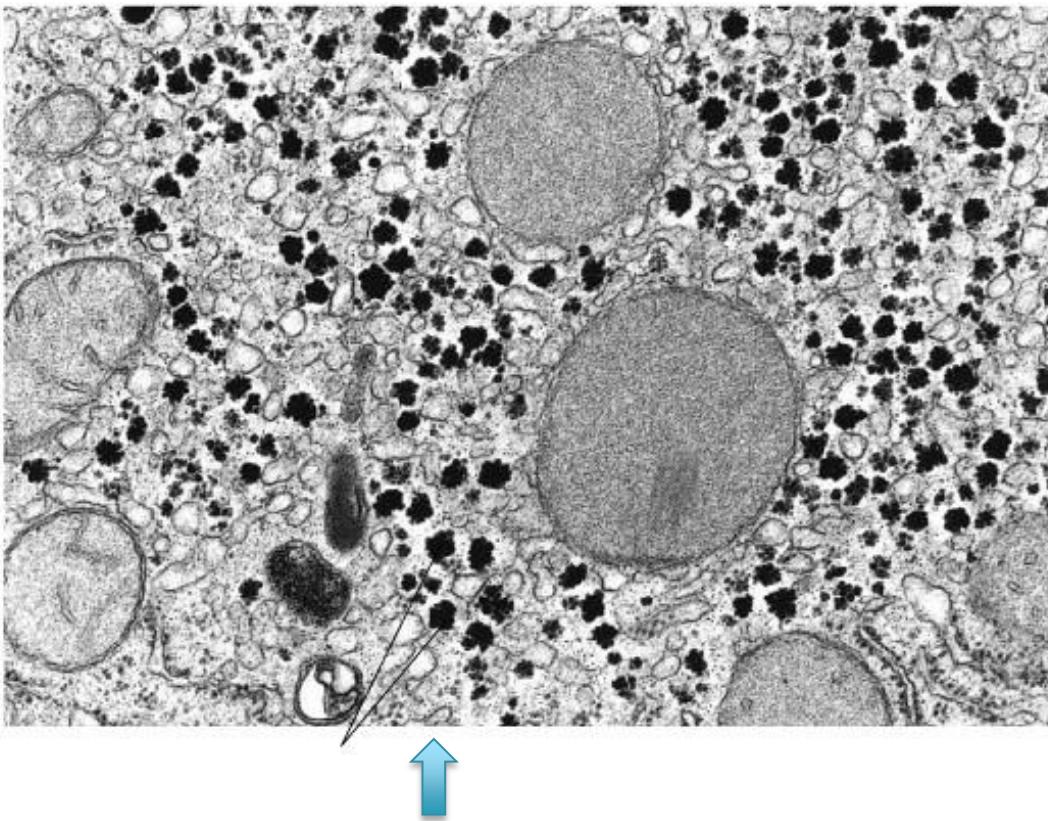
31 Granuli di amido secondario di a) patata (*Solanum tuberosum* L.), b) fagiolo (*Phaseolus vulgaris* L.), c) riso (*Oryza sativa* L.).





cellule di patata con granuli d'amido





Abbondante nel fegato (negli epatociti è localizzato in grossi granuli) e nel muscolo scheletrico.

Il **glucosio** non viene conservato nella sua forma monomerica perché **provocherebbe un entrata di acqua nelle cellule per osmosi** fino alla sua lisi osmotica. Il glicogeno, insolubile, contribuisce molto poco all'osmolarità del citosol.

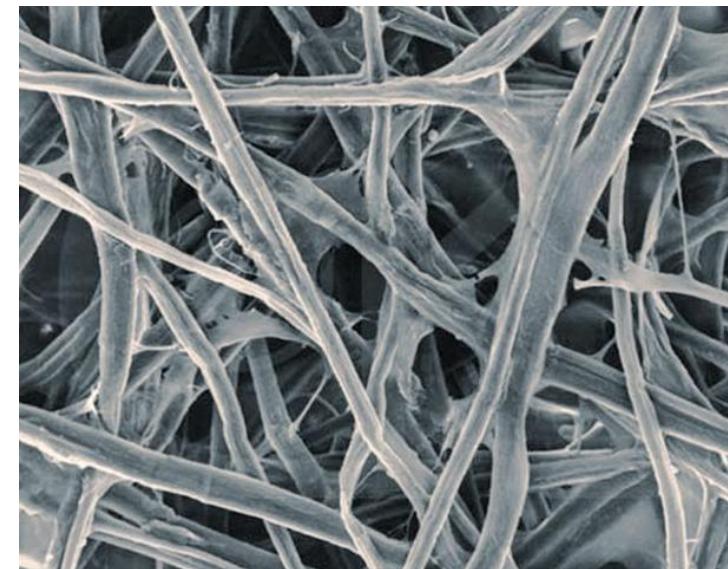
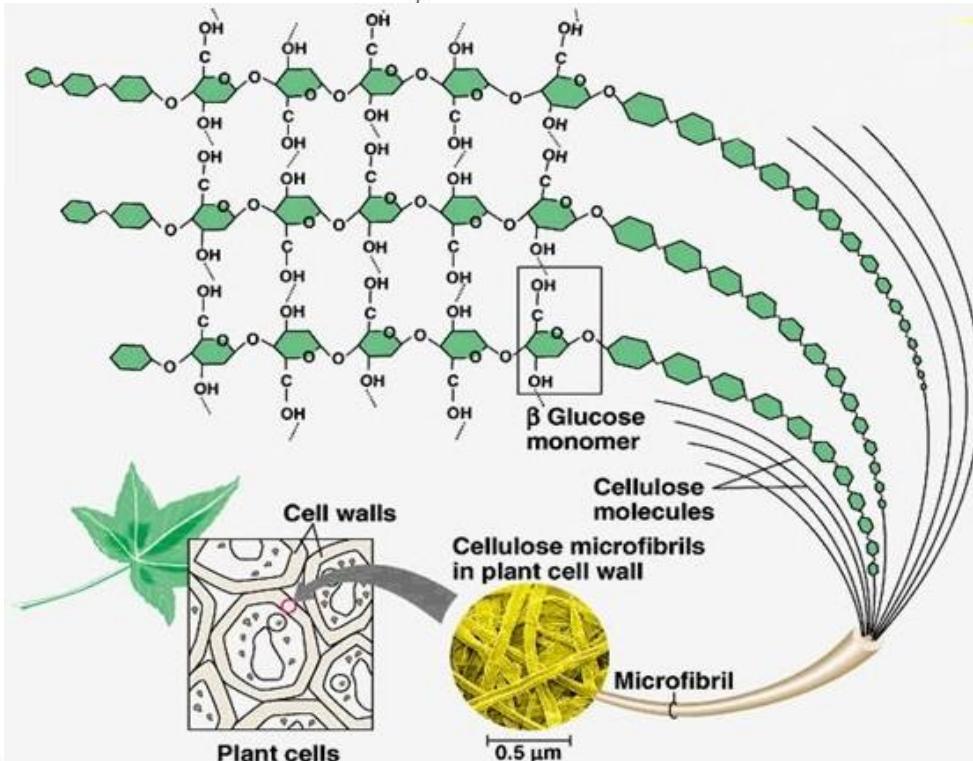
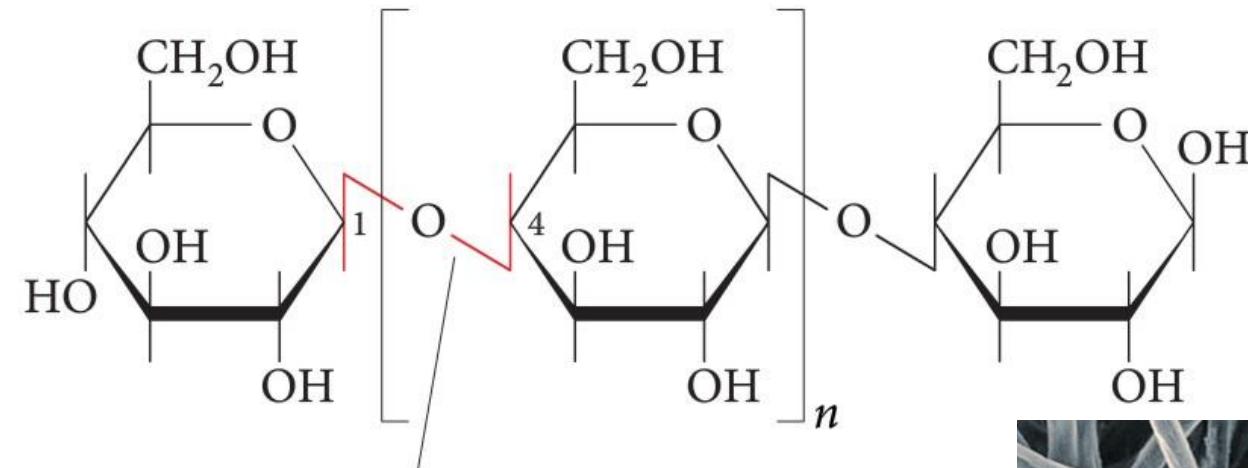
GLICOGENO

polisaccaride di riserva delle cellule animali

polimero di subunità di **D-glucosio** con legami (α 1-4) con ramificazioni che iniziano con legami (α 1-6)

rispetto all'amido è più ramificato (una ramificazione ogni 8-12 residui) e più compatto

Cellulosa: unità D – β - glucosio con legami $\beta 1 \rightarrow 4$



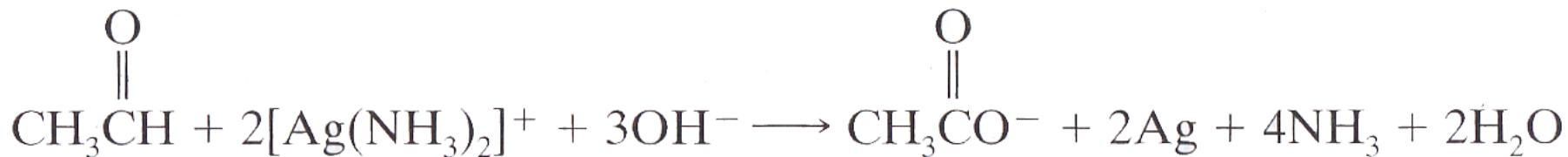
Proprio grazie alla conformazione del legame β glicosidico è possibile instaurare legami a idrogeno fra le varie porzioni del polisaccaride. Di conseguenza la cellulosa riesce ad avere una struttura molto compatta che costituisce la parte principale della parete delle cellule vegetali



Reazioni di ossidazione di aldeidi e chetoni

L'ossidazione di un'aldeide produce un acido carbossilico
I chetoni si ossidano solo in condizioni drastiche

Il diverso comportamento è alla base del **saggio di Tollens**
(saggio dello specchio d'argento)



Lo **ione argento** in soluzione acquosa di ammoniaca viene ridotto dalle aldeidi ad **argento metallico**, che si deposita sotto forma di specchio sulla superficie della provetta.

L'acetaldeide viene ossidata ad acido acetico
L'acetone invece non reagisce

reattivo di Tollens: soluzione di NH_3 contenente Ag^+

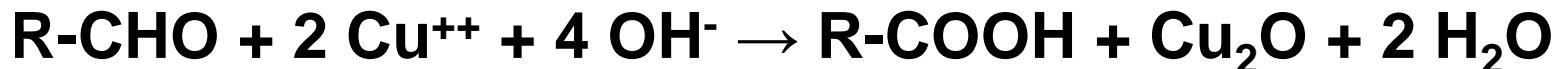


Reazioni di ossidazione di aldeidi e chetoni

Le aldeidi possono essere ossidate anche dal
reattivo di Fehling

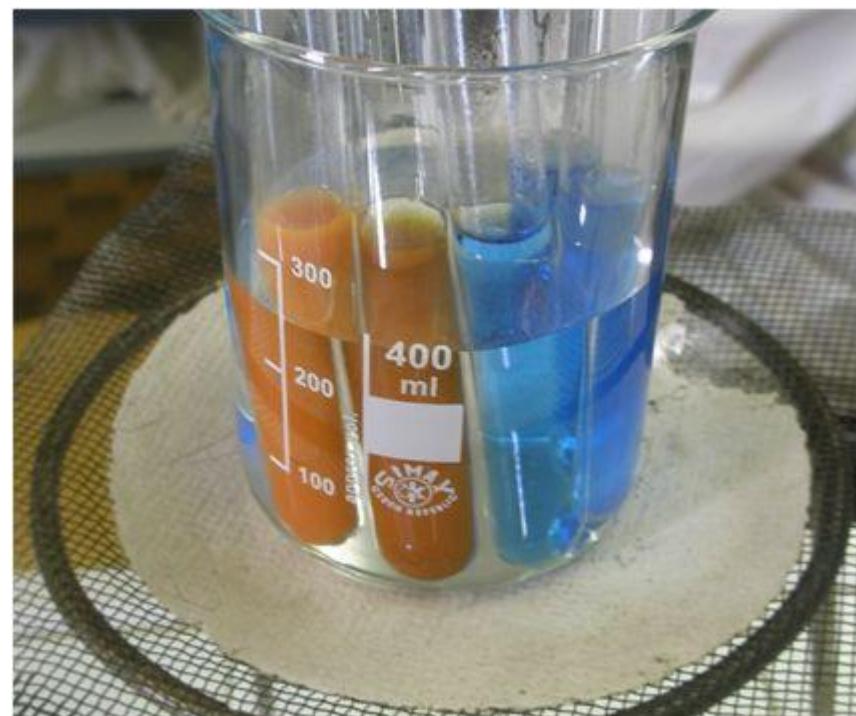
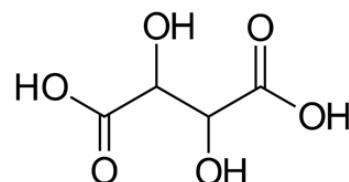
(CuSO_4 e tartrato di sodio* in ambiente alcalino)

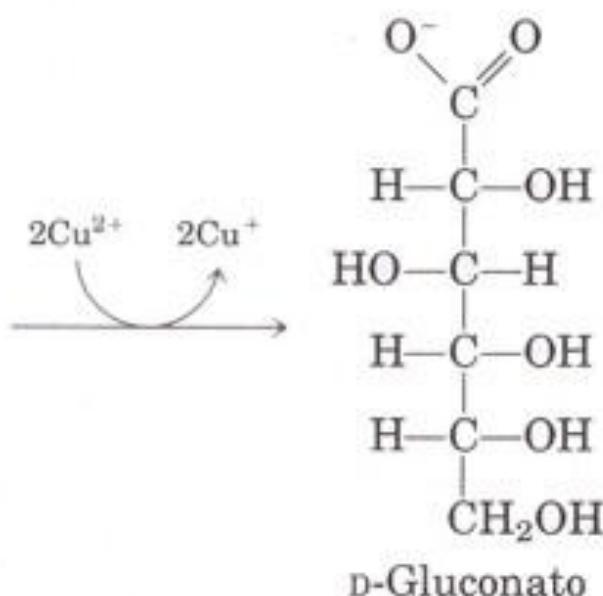
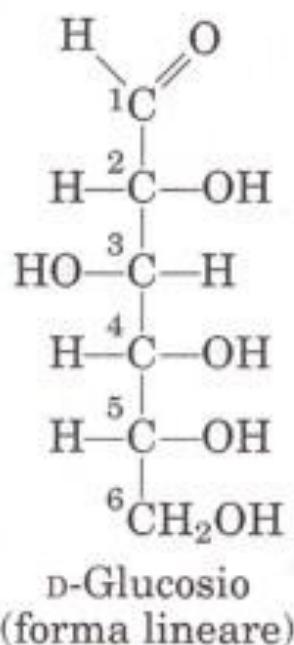
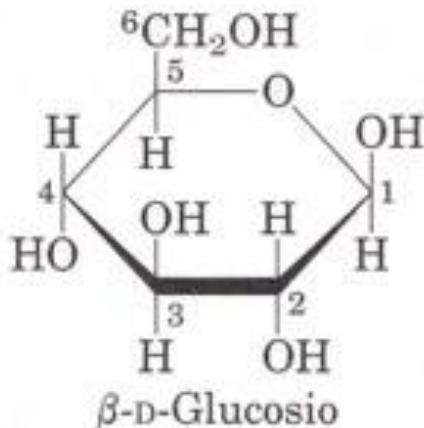
La reazione è particolarmente importante per il riconoscimento dei monosaccaridi



(solo i **gruppi aldeidici**
del monosaccaride
possono essere ossidati,
ma a pH basico i **chetosi**
si convertono in aldosi
che poi, a loro volta,
possono ossidarsi)

* $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
è il sale di sodio
dell'acido tartarico





Glucosio e altri zuccheri capaci di ridurre Cu^{++} sono detti **zuccheri riducenti**.

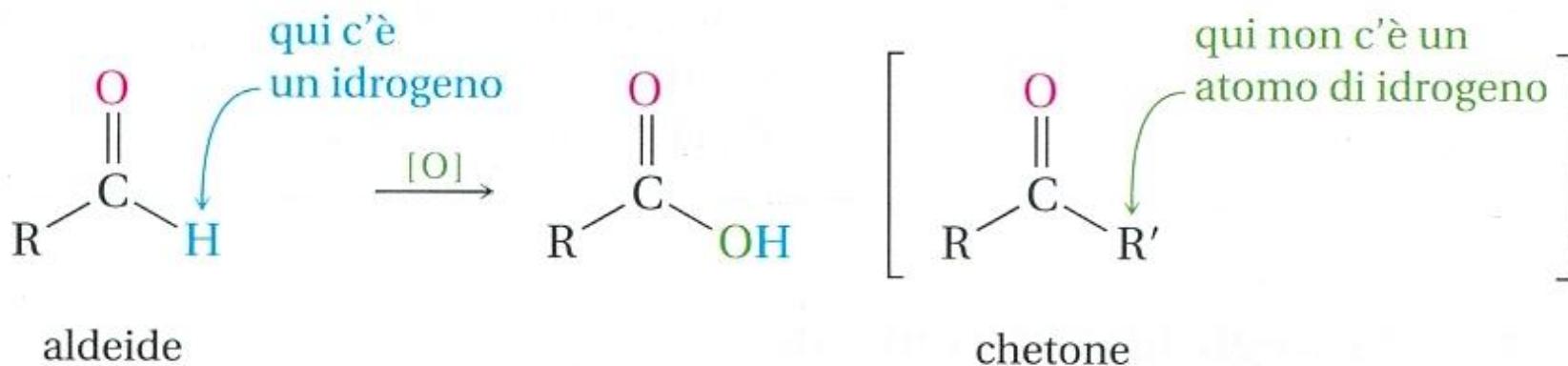
Nella forma emiacetalica (ad anello) l'atomo C-1 del glucosio non può essere ossidato dagli ioni rameici. **La catena aperta è però in equilibrio con quella chiusa** e la reazione può così avvenire.

Misurando la quantità di ossidante che viene ridotta è possibile determinare la concentrazione di zucchero. Per molti anni la reazione è stata usata per determinare la concentrazione di zuccheri nel sangue e nelle urine (per diagnosticare il diabete).



Il diverso comportamento di aldeidi e chetoni all'ossidazione

Le aldeidi hanno l'idrogeno carbonilico che può essere facilmente rimosso sotto forma di ione idruro durante l'ossidazione, i chetoni ne sono privi e l'ossidazione richiede la rottura di un legame carbonio carbonio.



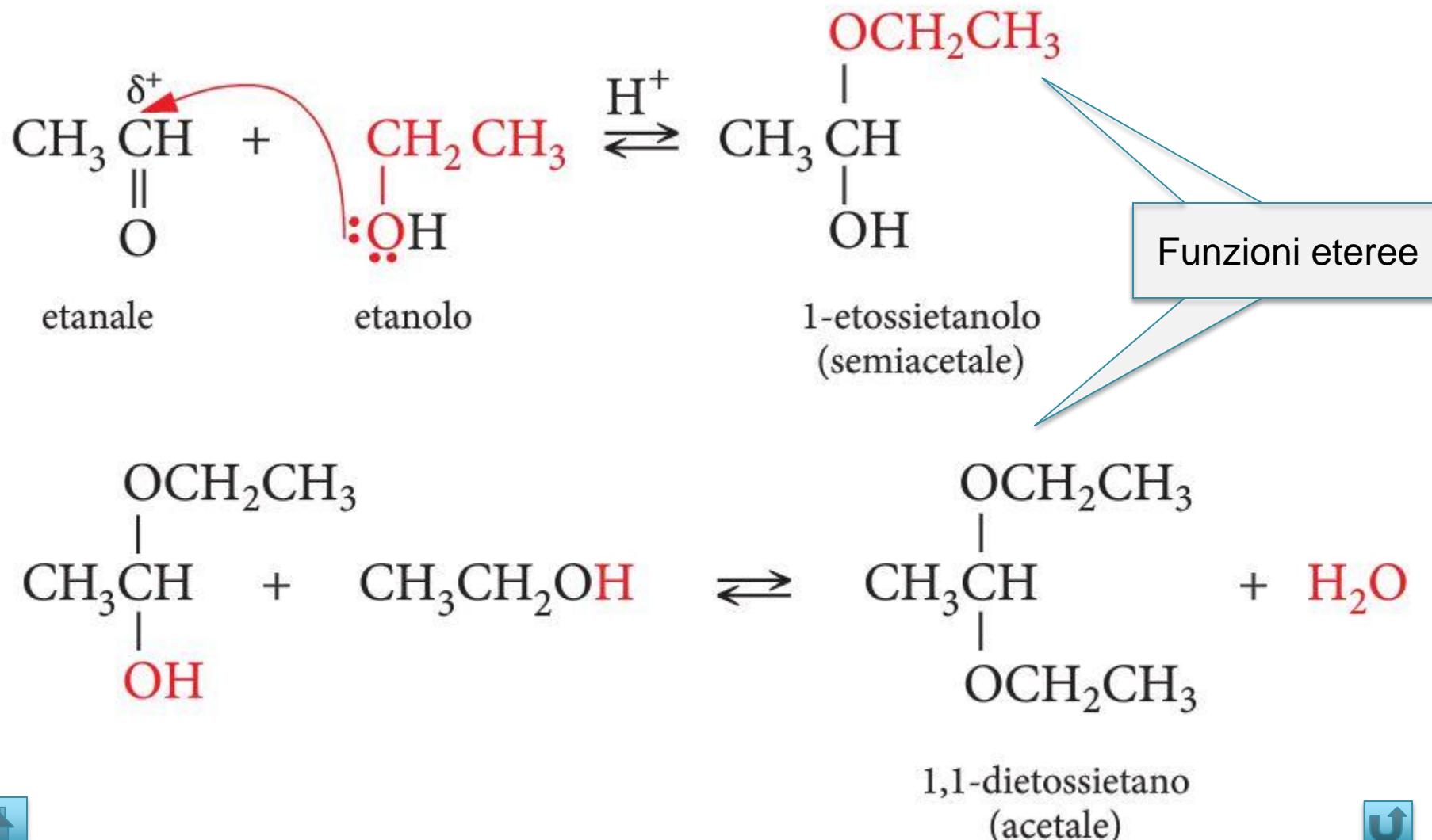
Con ossidanti forti (KMNO_4 in soluzione acida a caldo) vengono ossidati sia aldeidi sia chetoni

I chetoni si ossidano solo se viene rotto uno dei legami CC a ridosso del carbonile, per questo servono condizioni forti di ossidazione (es. reazione di Baeyer Villiger , ossidazione dei chetoni con perossiacidi , che li trasforma in esteri).



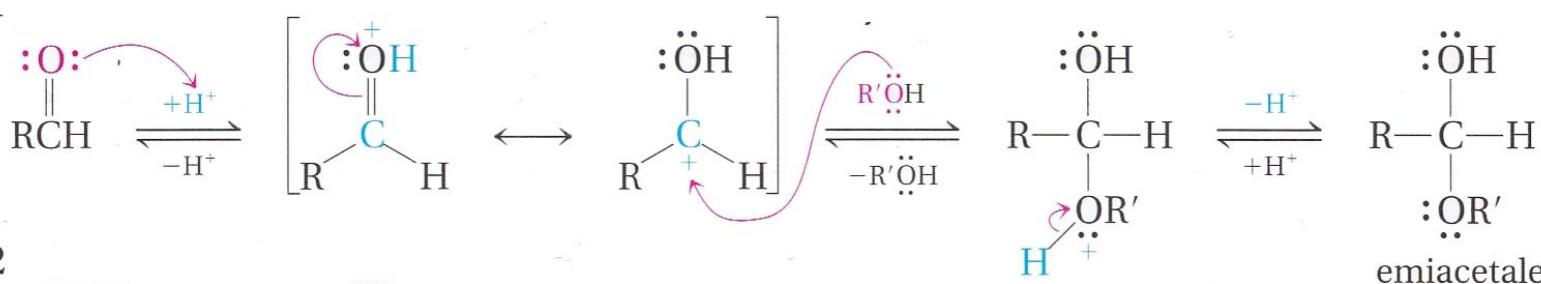
Reazioni di aldeidi e chetoni: formazione di acetali e chetali

In presenza di un eccesso di alcol si produce un **acetale** (con **due funzioni eteree (-OR)** sullo stesso atomo)

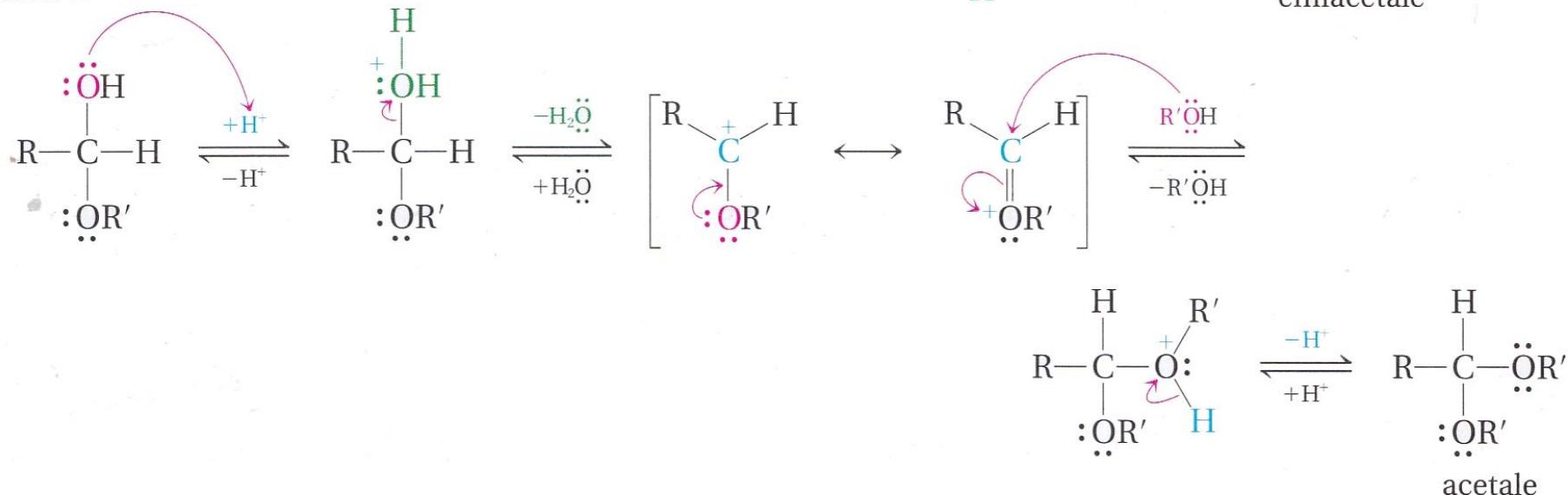


approfondimento: meccanismo formazione di acetali e chetali

Stadio 1



Stadio 2



Entrambi gli stadi si possono invertire, perciò è necessario:

- **agire in eccesso di alcol**
- **allontanare l'acqua dalla miscela di reazione** (esempio per distillazione) mentre il prodotto si forma



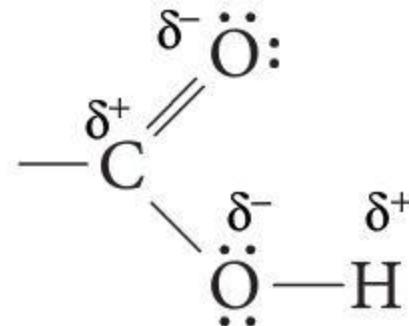
Acidi carbossili

Chimica organica



Acidi carbossilici

Il gruppo carbossilico deriva dalla “fusione” del **gruppo carbonile** e del **gruppo ossidrile**



Alcuni acidi carbossilici

Formula di struttura	Nome IUPAC	Nome comune	Dove si trova
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$	acido metanoico	acido formico	punture di formica e di ape
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$	acido etanoico	acido acetico	aceto
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$	acido propanoico	acido propionico	prodotti caseari
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$	acido butanoico	acido butirrico	burro rancido (dal latino <i>butyrum</i> , “burro”)



E 280
conservante in pane, pasta, patatine

da C 6



<chem>CH3-CH=CH-CH=CH-COOH</chem>	acido <i>trans,trans</i> -2,4-esadienoico (ac. sorbico)	Inibisce funghi e muffe e viene addizionato soprattutto ai formaggi (E 200).
<chem>CH3(CH2)7CH=CH(CH2)7COOH</chem>	acido <i>cis</i> -ottadecenoico (acido oleico)	È il costituente più abbondante della maggioranza degli oli vegetali e rappresenta il 75% circa degli acidi dell'olio di oliva.
	acido benzoico	Trova impiego come antimicrobico nelle bevande analcoliche e in pasticceria (E 210).
<chem>HOOC-COOH</chem>	acido etandioico (acido ossalico)	È utilizzato nell'industria tessile e per rimuovere le macchie di ruggine.
<chem>HOOC-CH2-CH2-COOH</chem>	acido butandioico (acido succinico)	Si trova nella lattuga e in altri prodotti vegetali.
	acido 1,4-benzendicarbossilico (acido tereftalico)	È utilizzato nell'industria delle fibre sintetiche e per la produzione del PET per le bottiglie in plastica.
	acido 2-idrossipropanoico (acido lattico)	È utilizzato come conservante per le olive (E 270).
	acido 3-carbossi-3-idrossi-1,5-pentandioico (acido citrico)	Usato nell'industria alimentare come acidulante (E 330). È contenuto nella frutta.
	acido 2,3-diidrossibutandioico (acido tartarico)	Entra nella formulazione di bevande analcoliche, caramelle, lieviti chimici (E 334). Si trova nella frutta e nel vino.
	acido 2-idrossibenzoico (acido salicilico)	È utilizzato in grande quantità per produrre salicilato di metile e acido acetilsalicilico (aspirina).



Nomenclatura degli acidi carbossilici

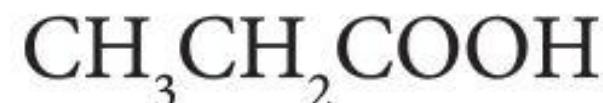
- Il nome deriva dall' alcano corrispondente.
- Alla - O finale si sostituisce - OICO
- La **numerazione** inizia dal carbonio carbossilico.
- Molti acidi hanno **nomi correnti**



acido metanoico
(acido formico)

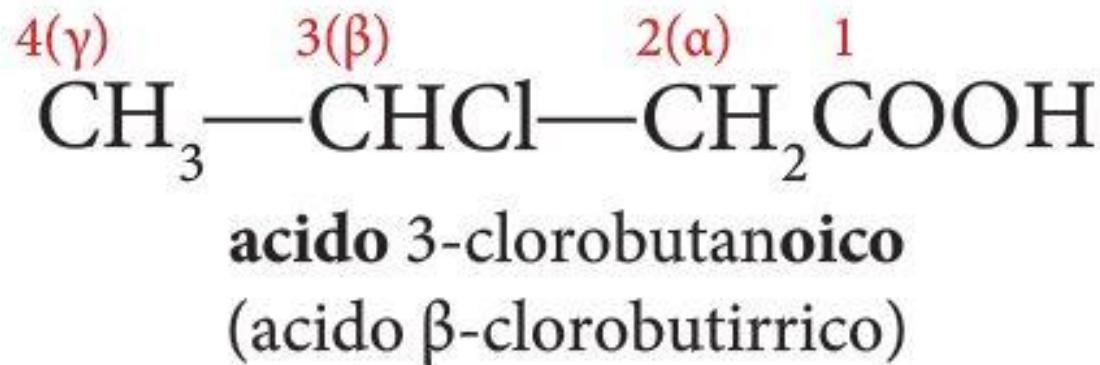


acido etanoico
(acido acetico)



acido propanoico
(acido propionico)

- Nei nomi correnti, le **lettere $\alpha, \beta, \gamma, \dots$** designano gli atomi che seguono -COOH



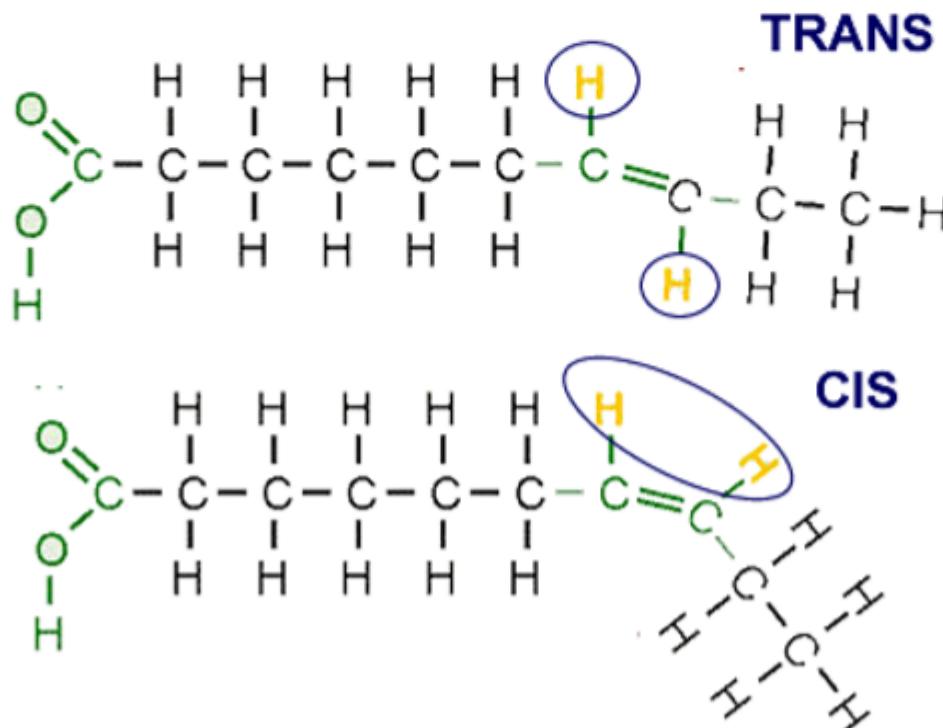
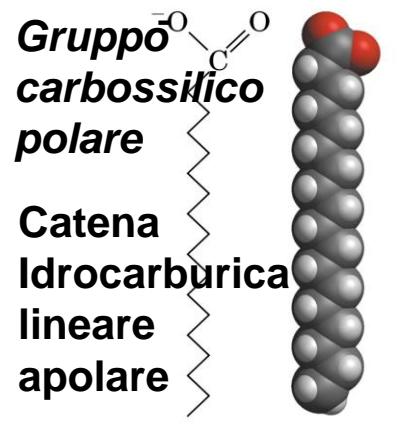
Acidi grassi (acidi monocarbossilici da 4 a 36 atomi di C)

Gli acidi grassi possono essere, in base all'assenza o alla presenza di doppi legami nella catena carboniosa (da cui dipende la temperatura di fusione) classificati come:

SATURI se essi sono assenti doppi legami (acido palmitico, acido stearico)

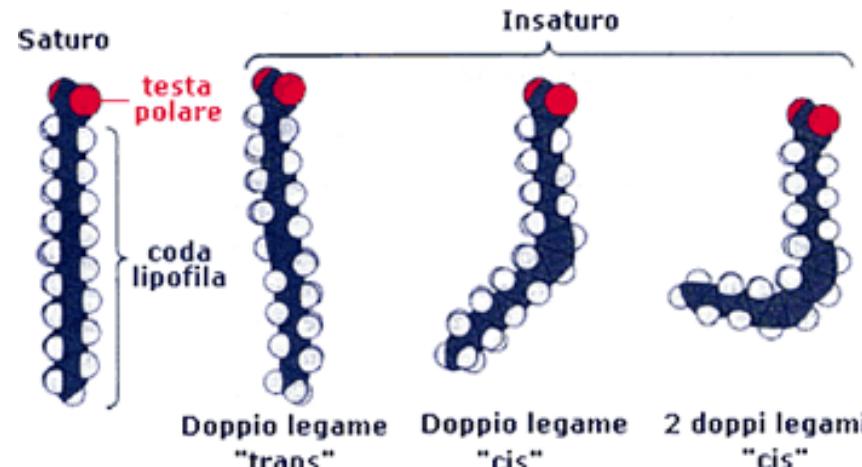
INSATURI se essi sono presenti, uno o più doppi legami (acido oleico, acido linoleico, linolenico)

L'inserzione di un doppio legame in conformazione *cis* introduce un angolo nella catena (che sarebbe altrimenti diritta). La presenza di un doppio legame in posizione *trans* ha invece un effetto molto modesto, con ricaduta sul punto di fusione limitato.



Acidi grassi saturi e insaturi

(più abbondanti C16 - C20)



Acidi grassi saturi

- $\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_{14}\text{-COOH}$ **acido PALMITICO**

E' uno degli acidi grassi saturi più comuni negli animali e nelle piante. Il nome deriva dal fatto che si trova nell'olio di palma, ma è contenuto anche nel burro, nel formaggio, nel latte e nella carne.

- $\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_{16}\text{-COOH}$ **acido STEARICO**

Insieme all'acido palmitico forma la stearina, utilizzata per la produzione di candele. Se condensato con glicerolo si ottiene la tristearina, componente dei grassi biologici.

Acidi grassi insaturi

Gli acidi grassi insaturi si classificano anche in:

- **omega-3** quando l'ultimo doppio legame è presente sul terzo carbonio a partire dalla fine.
- **omega-6** quando l'ultimo doppio legame è presente sul sesto carbonio a partire dalla fine.
- **omega-9** quando l'ultimo doppio legame è presente sul nono carbonio a partire dalla fine.

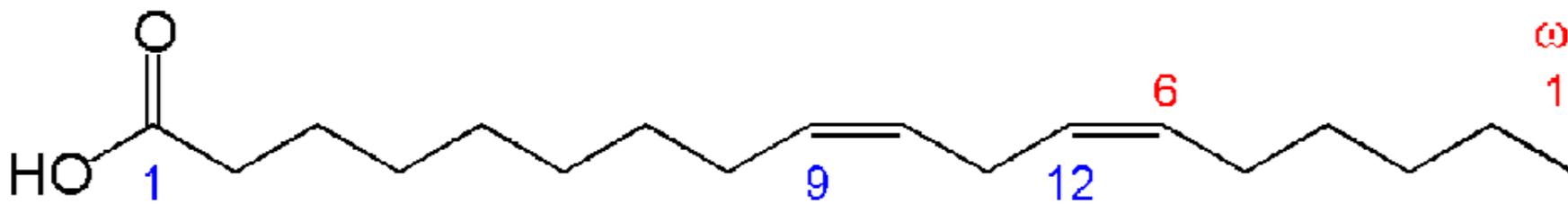




Acidi grassi insaturi

- $\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$ acido OLEICO C18 1 legame π Ω 9

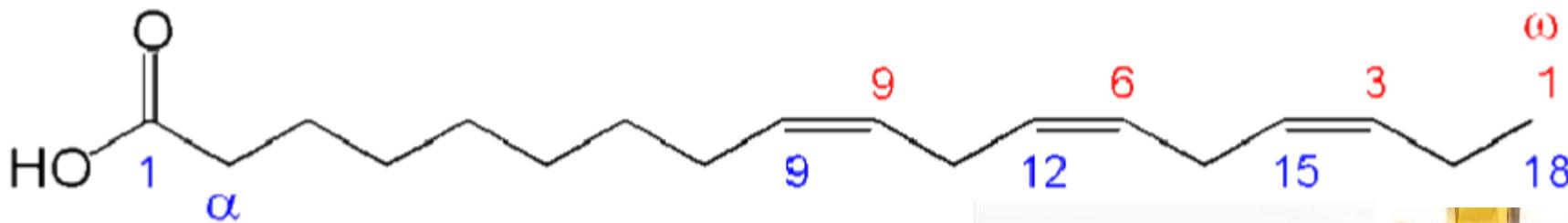
Sotto forma di trigliceride è un componente importante dei grassi animali ed è il costituente più abbondante della maggioranza degli oli vegetali. L'acido oleico rappresenta il 75% circa degli acidi dell'olio di oliva.



- acido LINOLEICO C18 2 legami π Ω 6

L'acido linoleico è presente in tutti gli oli vegetali ed è abbondante in molti di questi, tra cui l'olio di girasole, ma anche, in minor misura, l'olio di mais, l'olio di soia. È presente anche in alcuni grassi di origine animale. L'acido linoleico è uno degli **acidi grassi essenziali**.





- acido LINOLENICO C18 3 legami π $\Omega 3$



L'acido linolenico è il secondo dei due **acidi grassi essenziali** che gli esseri umani e altri animali devono assumere con gli alimenti per mantenere uno stato di buona salute; ciò perché gli organismi lo richiedono per i vari processi biologici, ed anche perché non può essere sintetizzato, in modo endogeno, dagli stessi organismi ma occorre assumerlo con gli alimenti

E' contenuto nel pesce e in alcuni oli vegetali (nell'olio di soia, di noce, di salvia, di kiwi e di lino)

Gli EFA (*essential fatty acids*) furono definiti **vitamina F** quando, al tempo della loro scoperta nel 1923, se ne intuì la loro importanza a livello nutrizionale. Nel 1930, furono classificati come acidi grassi, più che come vitamine.

Il rapporto ottimale tra acidi grassi polinsaturi a lunga catena ω-3 / ω-6 per svolgere in modo adeguato le loro funzioni è di circa 1:10.

Il mantenimento di un ottimale rapporto di ω -3 / ω -6 è di rilevante importanza nella prevenzione di alcune condizioni patologiche, come ad esempio le malattie cardio-vascolari.

Gli **omega 3** sono contenuti soprattutto nei grassi del pesce (**salmone, sgombri, acciughe** ecc.) e nell'olio di pesce. Gli **omega 6** sono contenuti soprattutto negli oli vegetali (**oli di girasole e di mais** che però non devono essere cotti), ma anche in cibi proteici, nelle verdure e nei cereali.

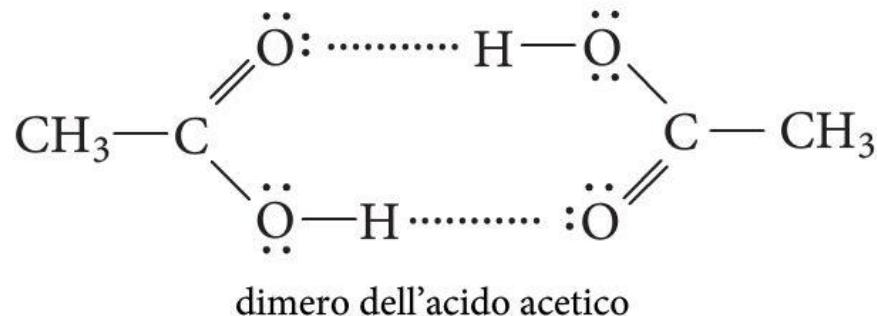


n° atomi di C: n° doppi legami	Posizio ne dei doppi legami	Nome comune	Nome IUPAC	Formula chimica
16:1	7	acido palmitoleico	acido cis-7- esadecenoico	$C_{16}H_{30}O_2$ $CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$
18:1	cis-9	acido oleico	acido cis-9- ottadecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$ $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
18:1	trans-9	acido elaidinico	acido trans-9- ottadecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$ $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
18:1	11	acido vaccenico	acido cis-11- ottadecenoico	$C_{18}H_{34}O_2$ $CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_9COOH$
20:1	11	acido gadoleico	acido cis-9- eicosenoico	$C_{20}H_{38}O_2$ $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_9COOH$
22:1	11	acido cetoleico	acido cis-11- docosenoico	$C_{22}H_{42}O_2$ $CH_3(CH_2)_9CH=CH(CH_2)_9COOH$
22:1	13	acido erucico	acido cis-13- docosenoico	$C_{22}H_{42}O_2$ $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$
24:1	15	acido nervonico	acido cis-15- tetracosenoico	$C_{24}H_{46}O_2$ $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{13}COOH$



Proprietà fisiche degli acidi carbossilici

Sono condizionate dai **legami H** che portano all'unione delle molecole di acido a due a due



I **punti di ebollizione** sono abbastanza alti *

(es. acido acetico 118°C)

Acidi formico, acetico e propionico sono **solubili in acqua**, la solubilità diminuisce all'aumentare della massa molecolare
(per il prevalere del gruppo idrofobico).

Hanno odore pungente, da C = 4 decisamente sgradevole.

Ci sono anche **acidi bicarbossilici** (ac. ossalico HOOC-COOH, fumarico – trans-butendioico maleico - cis-butendioico) e **idrossiacidi** (ac. lattico CH₃-CHOH-COOH)

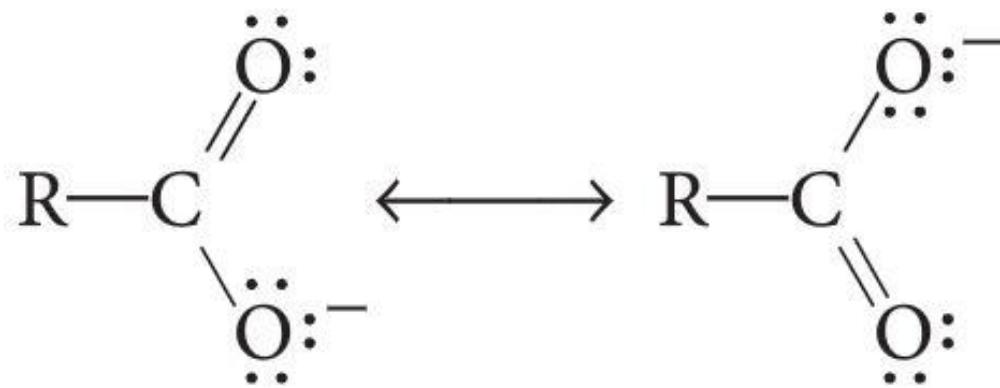
* più alti di alcoli di pari pm [es. l'acido acetico e l'alcol propilico hanno lo stesso peso formula (60u) e bollono rispettivamente a 118°C e 97°C]



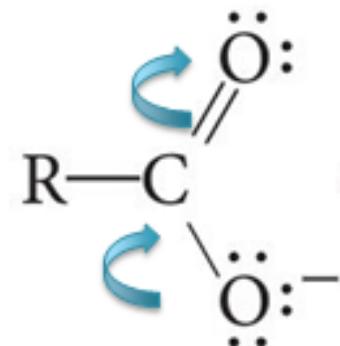
Proprietà chimiche degli acidi carbossilici

Sono **acidi deboli**, con $K_a \approx 10^{-5}$

Acidità **superiore** a fenoli ($K_a \approx 10^{-10}$) e alcoli ($K_a \approx 10^{-16}$ - 10^{-19}),
in quanto l'elettrone dello ione carbossilato
 è **delocalizzato** su due atomi di ossigeno, quindi meno disponibile ad accettare protoni



 inoltre **il legame -O-H** è indebolito dall'**effetto induttivo elettron-attrattore** del carbonile, quindi si dissocia facilmente



Proprietà chimiche degli acidi carbossilici

Sono acidi deboli. L'acidità può variare per **effetto induttivo**:

Acido acetico	CH_3COOH	$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Acido monocloroacetico	CH_2ClCOOH	$K_a = 1,5 \cdot 10^{-3}$
Acido dicloroacetico	CHCl_2COOH	$K_a = 5,0 \cdot 10^{-2}$
Acido tricloroacetico	CCl_3COOH	$K_a = 2,0 \cdot 10^{-1}$

Il legame C-Cl è **polarizzato**, perché Cl è molto elettronegativo,
C δ+ attrae gli elettroni del carbossilato.

**Maggiore è il numero degli elettron-attrattori,
maggiore è la forza dell'acido**

La presenza di gruppi metilici (**elettron-donatori**) diminuisce l'acidità



effetto induttivo = capacità di un atomo o di un gruppo funzionale di stabilizzare o destabilizzare una molecola, un radicale o uno ione tramite la propria elettronegatività.



Reazioni degli acidi carbossilici: **formazione sali**

Gli acidi carbossilici **reagiscono con basi forti** per formare **sali**



Acido acetico

Acetato di sodio

Il nome dell'anione carbossilato si ottiene cambiando la desinenza – **oico** dell'acido con – **ato**.

I sali degli acidi grassi costituiscono i **saponi**



Io odio l'acqua!
A me piace il grasso!!

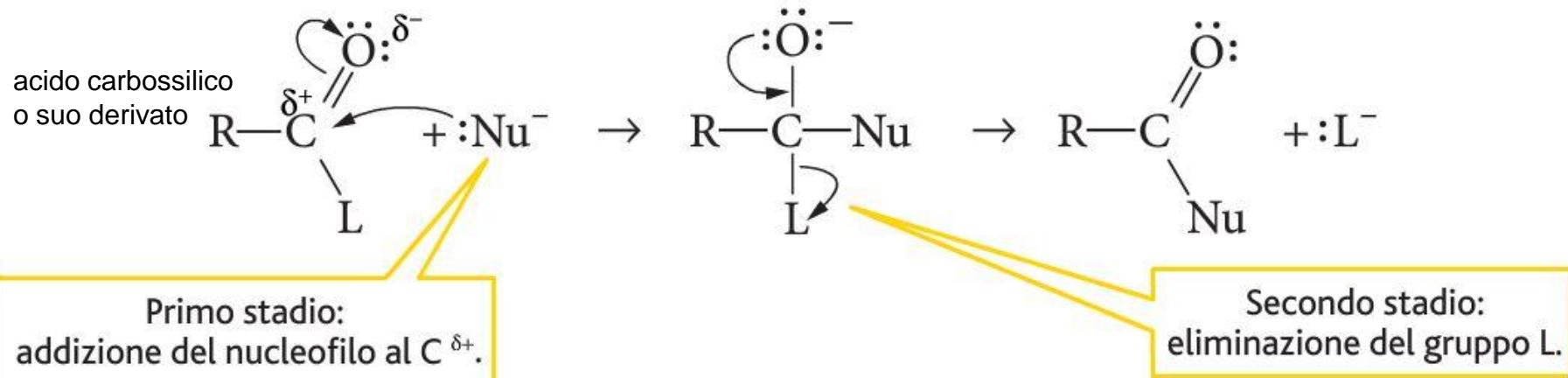


A me piace
l'acqua!

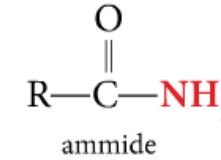
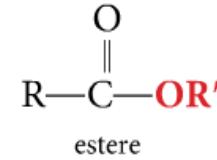
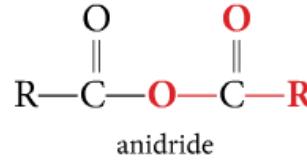
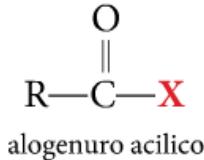


Proprietà chimiche degli acidi carbossilici: sostituzione nucleofila acilica

Il gruppo – OH può essere sostituito da specie chimiche diverse, il gruppo che si forma dalla eliminazione di – OH si chiama **acile** o **gruppo acilico**



derivati degli
acidi



composto
più reattivo

composto
meno reattivo

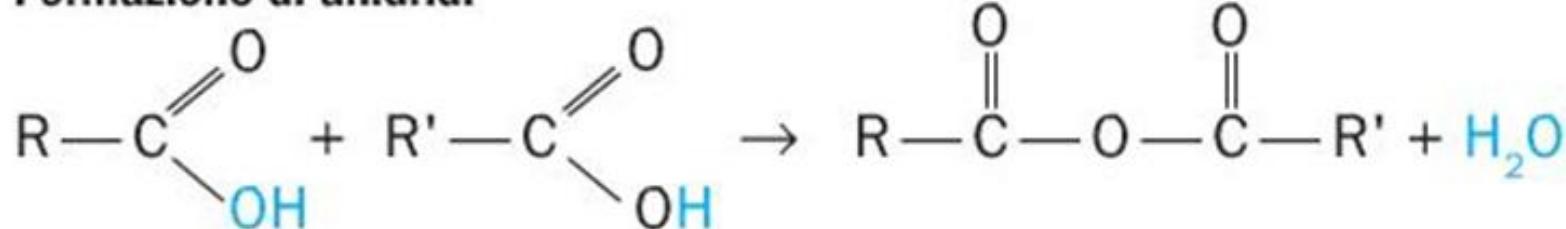
1. Addizione di un nucleofilo al carbonio carbonilico
2. Eliminazione di un gruppo uscente (L) e riformazione del doppio legame – C=O



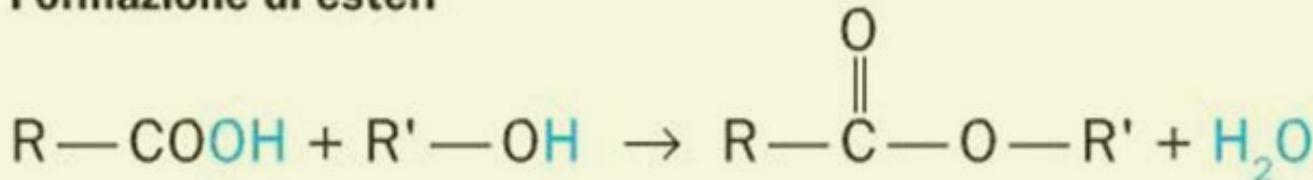
Reazioni degli acidi carbossilici: sostituzione nucleofila acilica

Consiste nella **sostituzione del gruppo –OH dell’acido** con un nucleofilo (es. **gruppo alcossido** degli alcoli, **gruppo amminico** –NH_2 dell’ammoniaca):

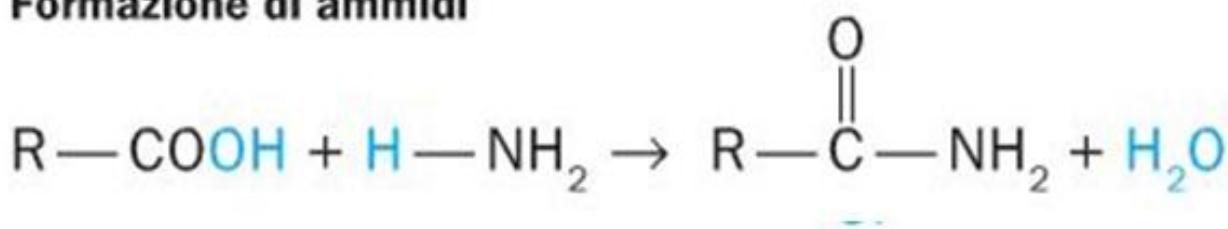
Formazione di anidridi



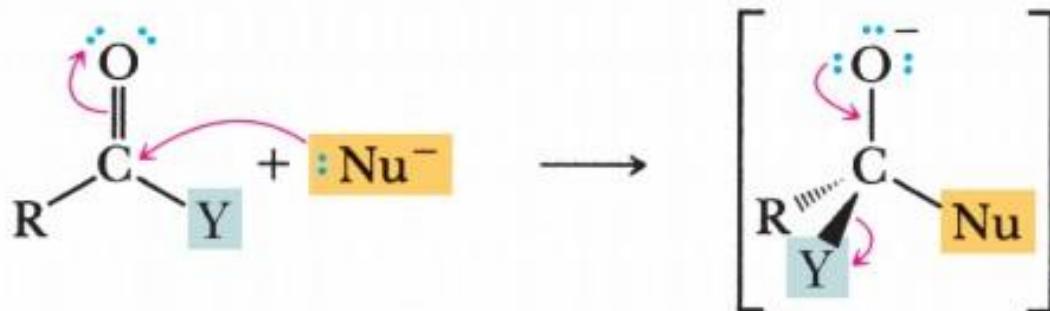
Formazione di esteri



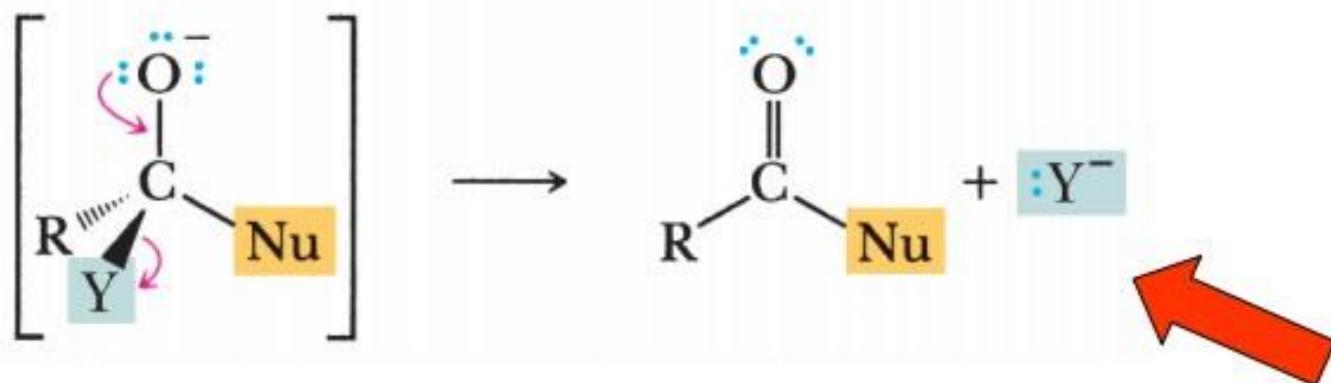
Formazione di ammidi



La forza del nucleofilo attaccante influenza la velocità del primo stadio (stadio lento)



La "bontà" del gruppo uscente (facilità con cui può essere eliminato) determina la velocità del secondo stadio



Gruppo
uscente



Esteri

Chimica organica

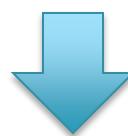


ESTERI

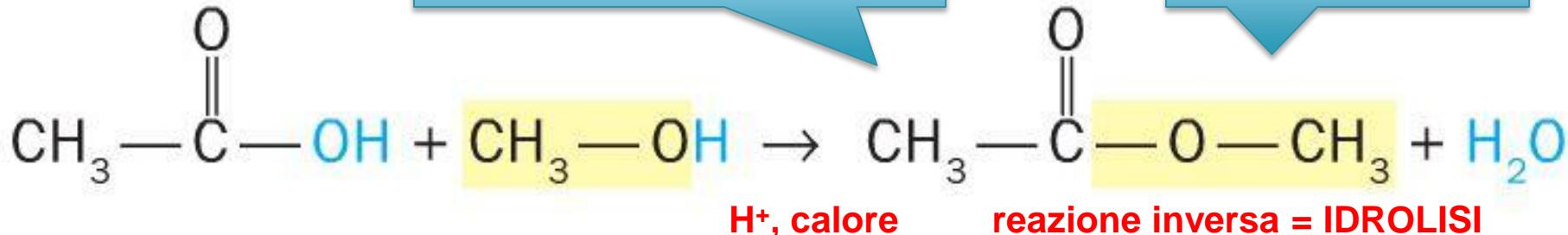
formula generale R- CO - O – R'

Sono derivati degli acidi carbossilici che reagiscono con alcoli

Il gruppo – OH dell'acido si combina con H del gruppo – OH dell'alcol, rilasciando H_2O (sostituzione nucleofila acilica)



reazione di esterificazione (di Fischer)



si trovano in natura, sono responsabili di aromi di frutti
(banane, arance, fragole)

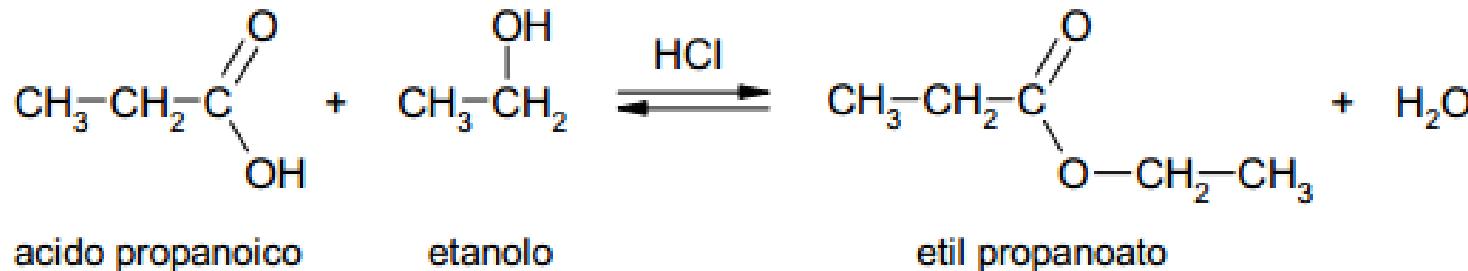


Approfondimento: meccanismo dell'esterificazione di Fisher

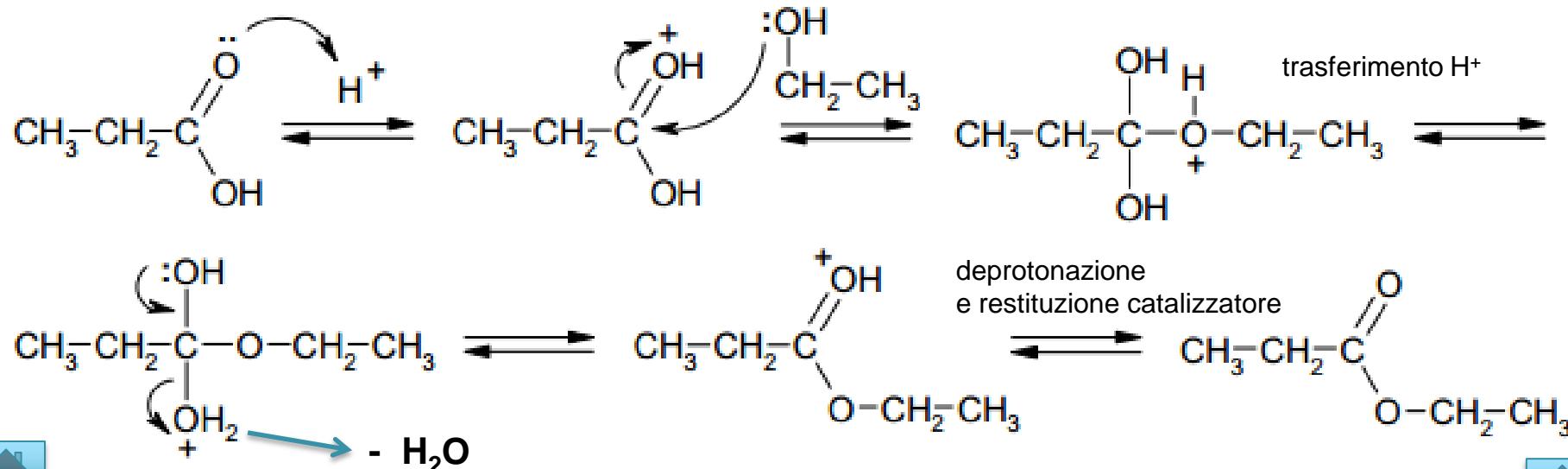
Gli esteri si ottengono per **condensazione di un alcol con un acido carbossilico** (o con un suo derivato come un cloruro o una anidride).

L'esterificazione di Fischer è l'esterificazione diretta di un alcol con un acido carbossilico (con **catalisi acida** - HCl o H_2SO_4).

L'alcol, l'acido carbossilico e l'acido devono essere anidri, la **reazione infatti è REVERSIBILE** e l'acqua sposterebbe l'equilibrio verso sinistra cioè verso l'idrolisi dell'estere.



Meccanismo della reazione:



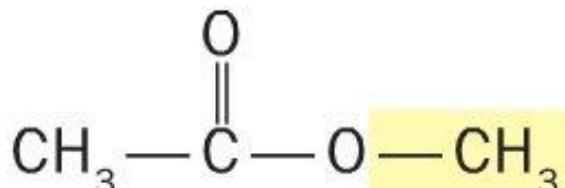
Nomenclatura degli ESTERI

Il nome IUPAC deve permettere di individuare la parte di molecola derivata dall'acido carbossilico e il gruppo estereo



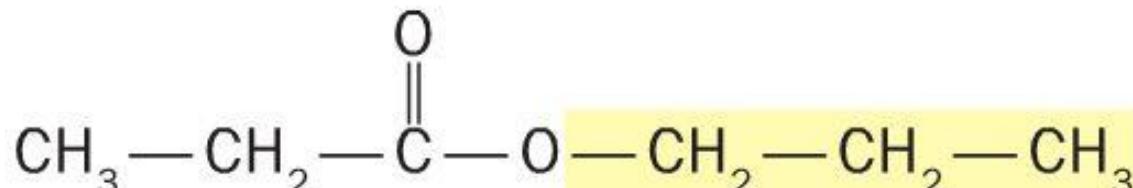
deve contenere

- nome del gruppo alchilico o arilico legato all'ossigeno del gruppo estereo
- nome della parte derivata dall'acido carbossilico (al posto di – **ico** dell'acido suffisso – **ato**)



Acetato di metile

(Metilacetato o
etanoato di metile)



Propanoato di propile

(Propilpropanoato)



proprietà fisiche degli ESTERI

Proprietà fisiche di alcuni esteri

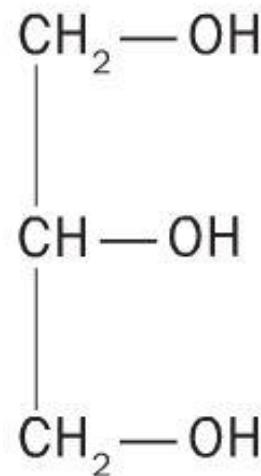
Composto	Formula	Aspetto	Punto di fusione (°C)	Punto di ebollizione (°C)	Solubilità (g/L)
etanoato di metile (acetato di metile)	$\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_3$	liquido incolore	- 98,05	57	solubile 330 g/L
etanoato di etile (acetato di etile)	$\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2\text{CH}_3$	liquido incolore	- 83	77	solubile 85,3 g/L (20 °C)
butanoato di metile (etanoato di 1-butile)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_3$	liquido incolore	- 77	127	solubile 7 g/L (20 °C)
acetato di fenile	$\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_5$			195,7	
benzoato di metile	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO} - \text{CH}_3$	liquido incolore	- 12	196,6	quasi insolubile 0,157 g/L (30 °C)

presentano un punto di ebollizione più basso di quello degli alcoli di pari peso molecolare, perché non formano legami a idrogeno.

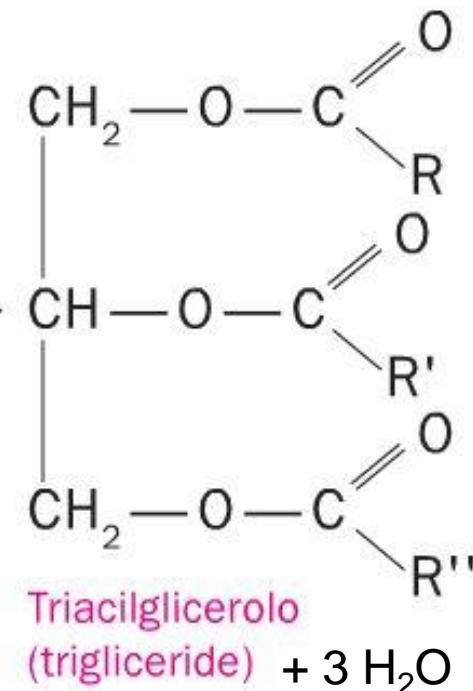


Esteri naturali: GRASSI e OLI

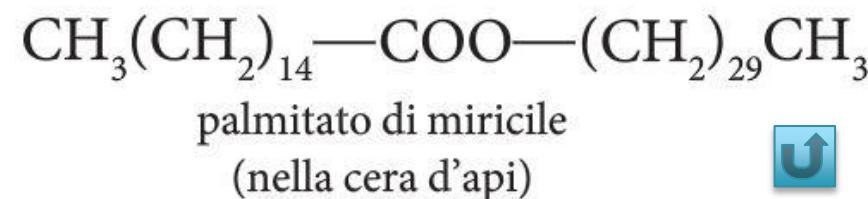
(glicerolo e acidi carbossilici, saturi o insaturi, a lunga catena, privi di ramificazioni (**numero pari di C variabile da 12 a 20**)



1,2,3-propantriolo
(glicerolo o glicerina)

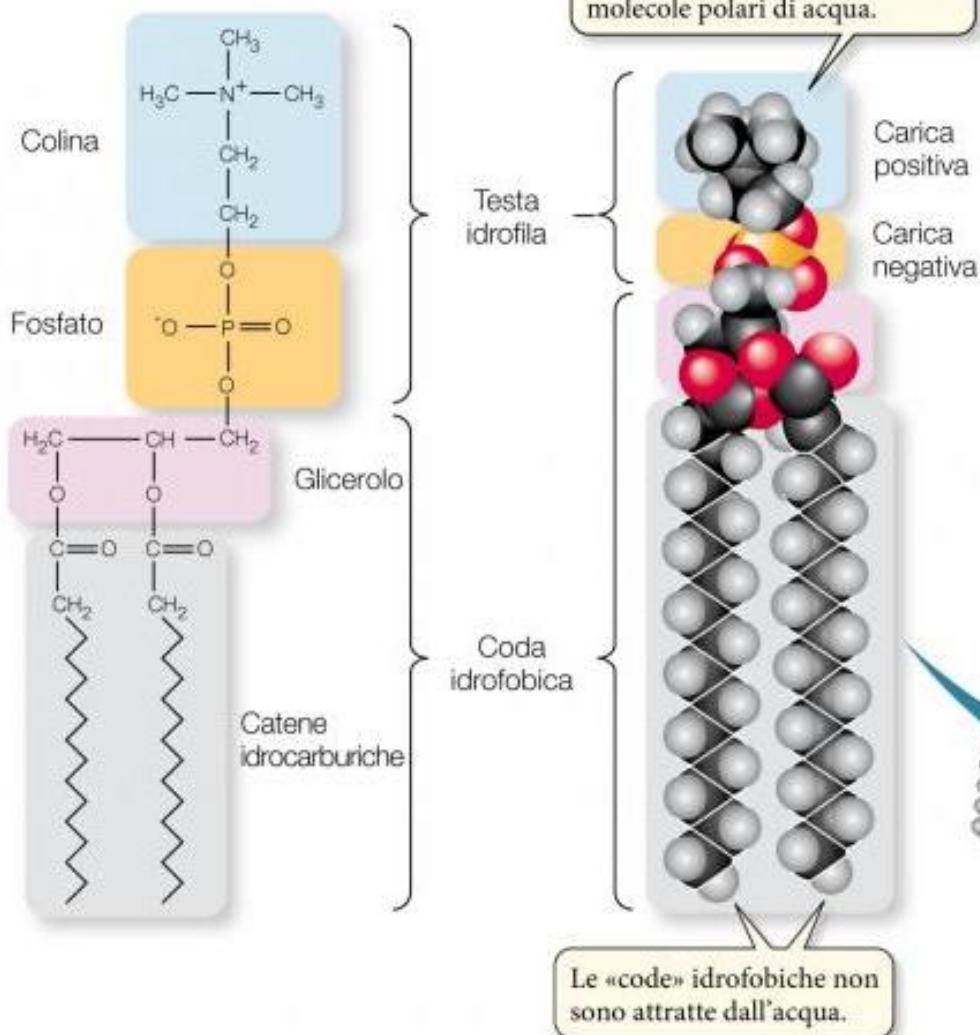


CERE (alcol con un gruppo – OH con un acido carbossilico, entrambi a lunga catena)

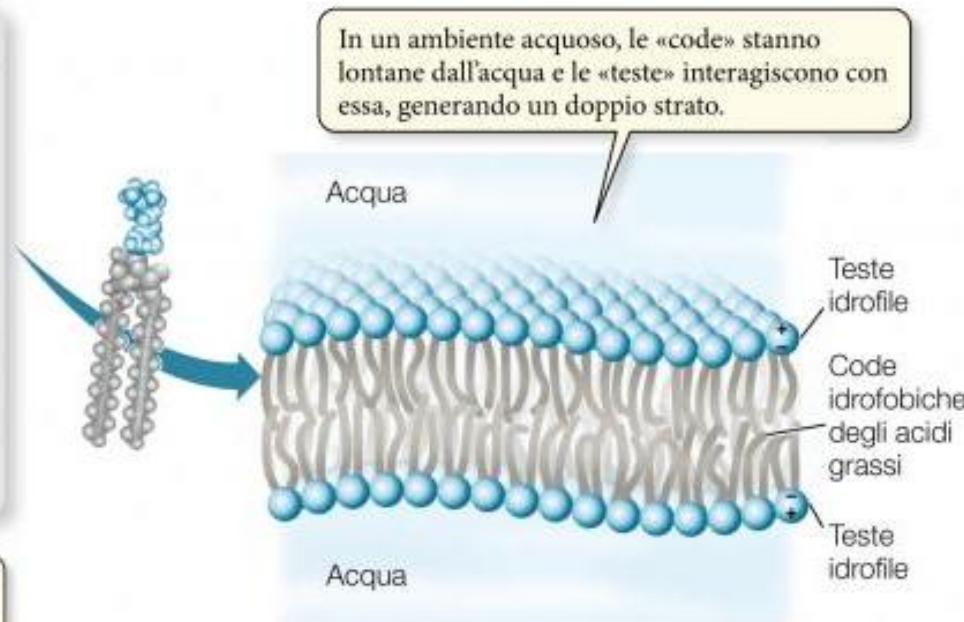


I FOSFOLIPIDI e le membrane biologiche

Fosfatidilcolina (un fosfolipide)

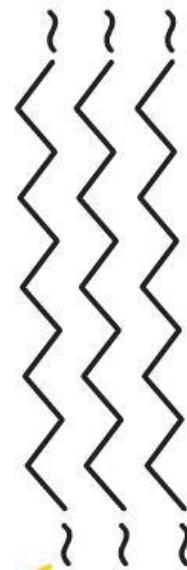


Doppio strato fosfolipidico

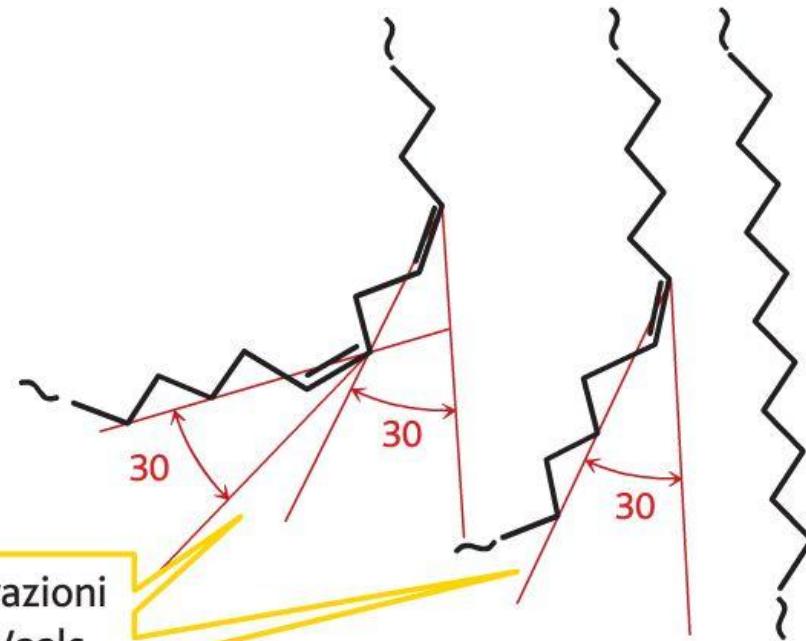


GRASSI e OLI

quanto maggiore è il numero dei doppi legami, tanto minore è il punto di fusione di un trigliceride



A Numerose interazioni
di van der Waals.



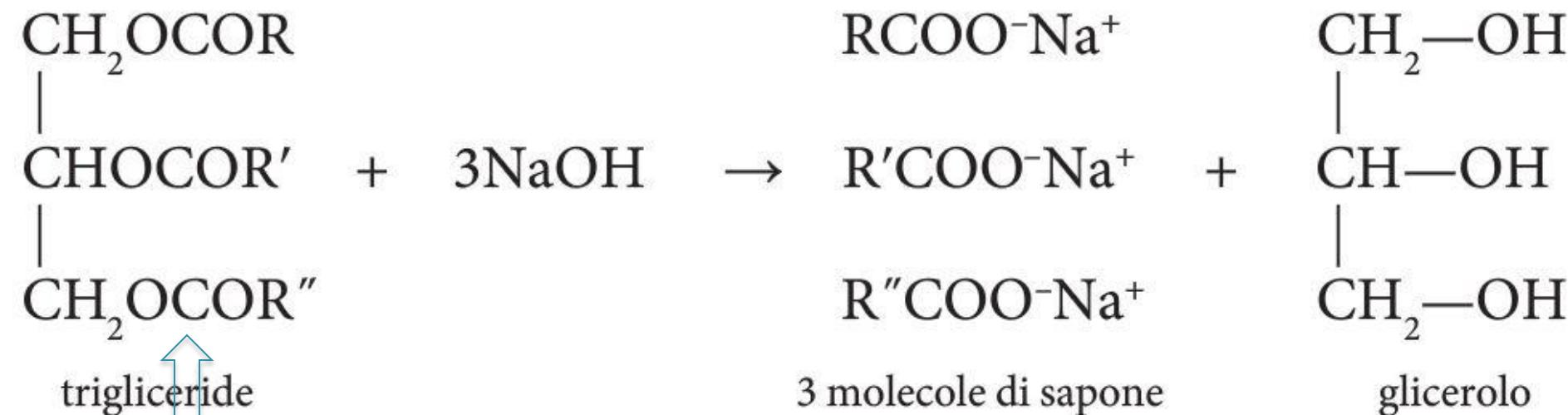
B Poche interazioni
di van der Waals.



SAPONI → sali di Na o K di acidi grassi a lunga catena
grassi e oli, riscaldati con soluzione acquosa di NaOH,
subiscono idrolisi alcalina

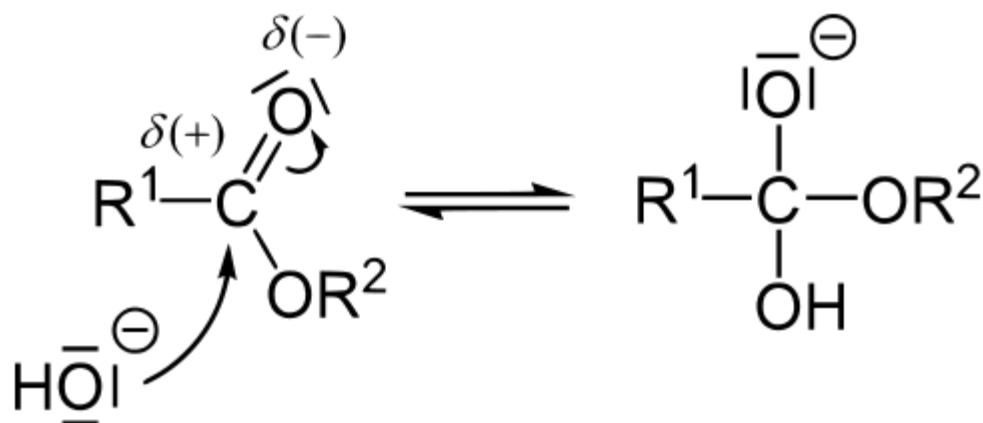


sostituzione nucleofila acilica

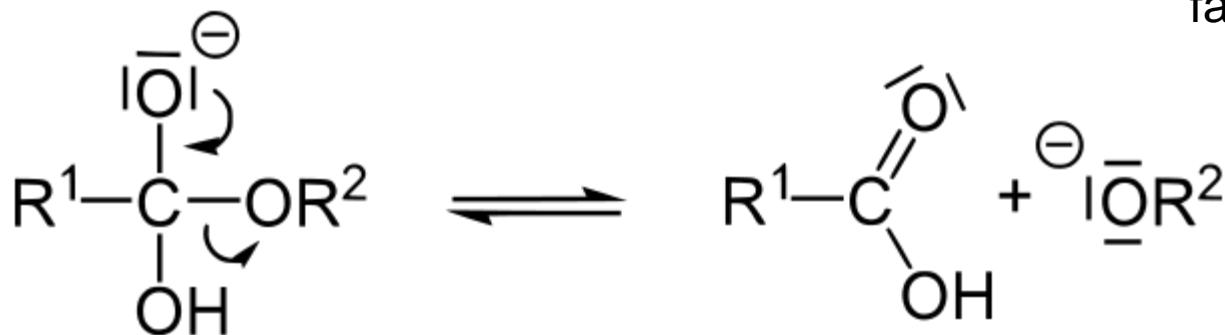


lo ione **OH⁻** si comporta da **nucleofilo forte**
attacca il **carbonio carbonilico δ+** dell'estere

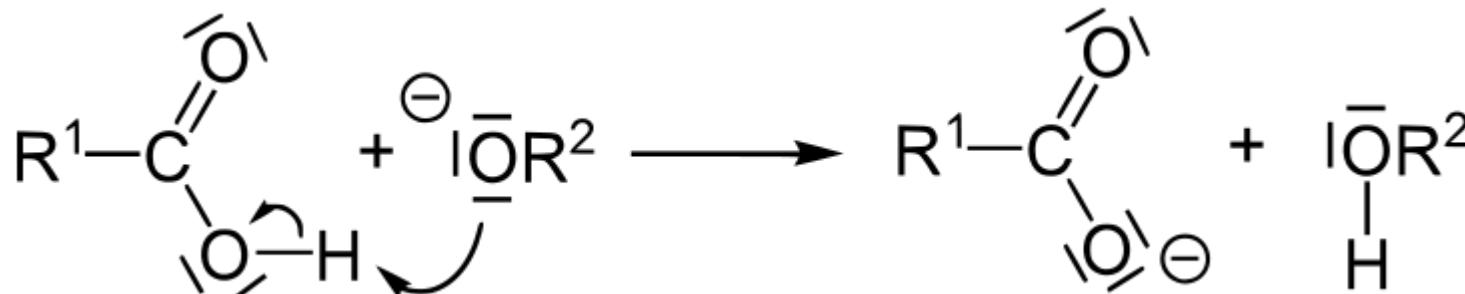




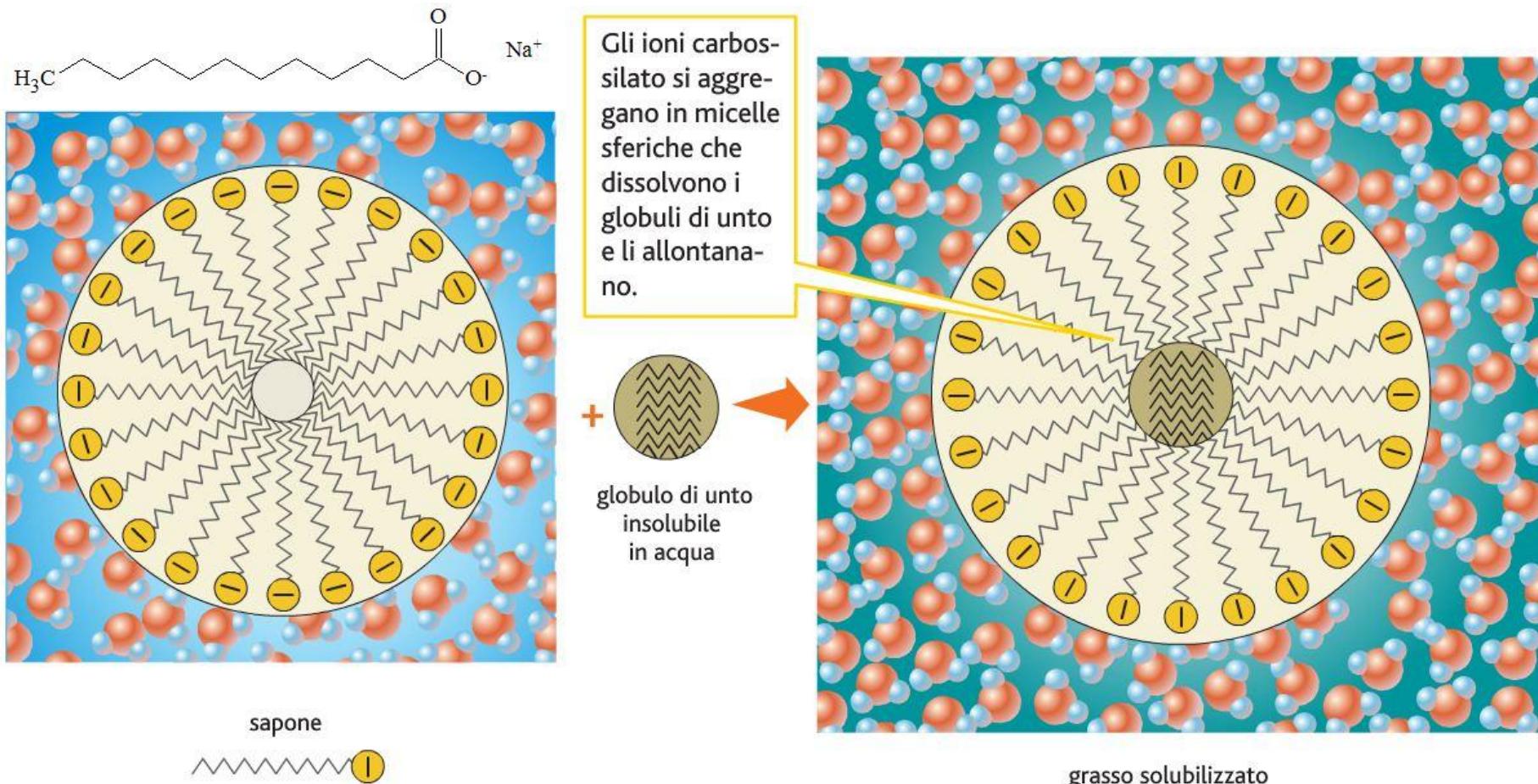
1. L'anione idrossido attacca il gruppo carbonilico dell'estere
2. L'espulsione dell'alcossido genera un acido carbossilico
3. L'alcossido è una base più forte della base coniugata dell'acido carbossilico, quindi il trasferimento del protone è favorito



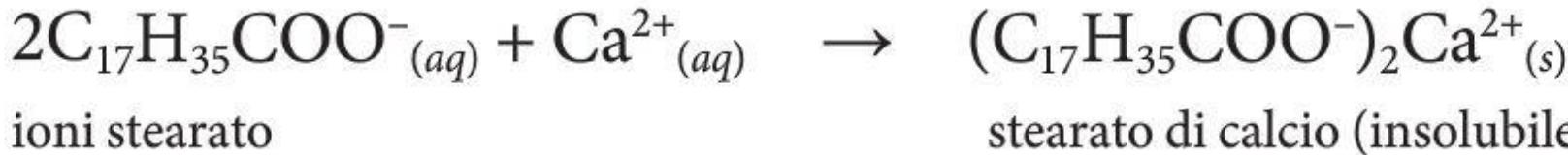
la reazione è irreversibile (l'anione carbossilato, carico negativamente, non può subire l'attacco nucleofilo dell'alcol)

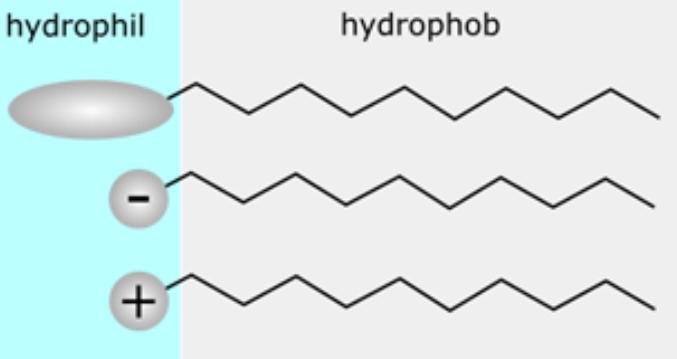


Il sapone, solubile in acqua, libera ioni sodio e ioni carbossilato
ogni ione carbossilato ha una coda idrofobica e una testa ionica idrofila

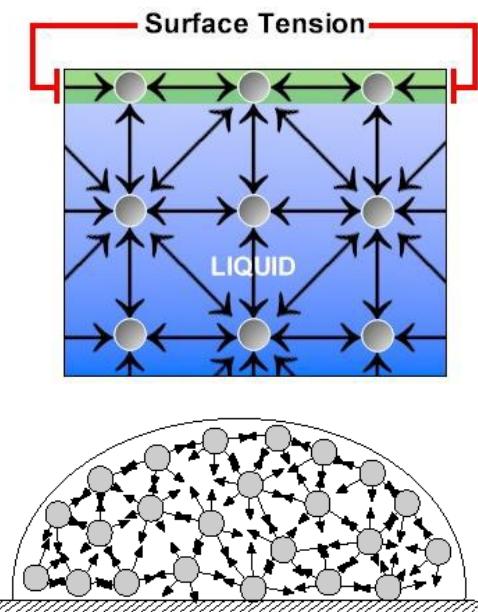


se l'acqua è troppo dura, si formano sali insolubili che allontanano il sapone dall'ambiente acquoso

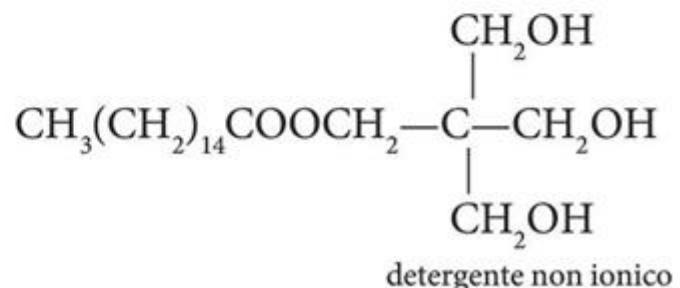
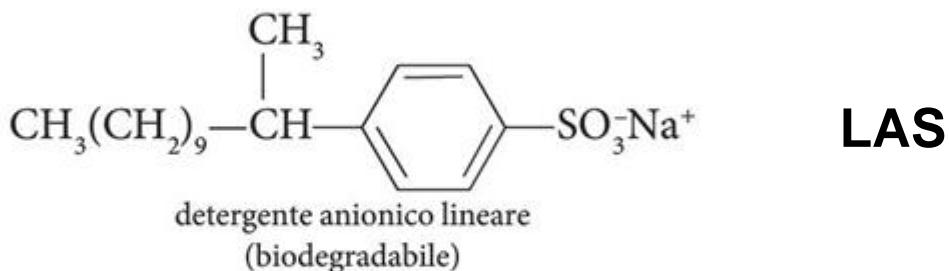
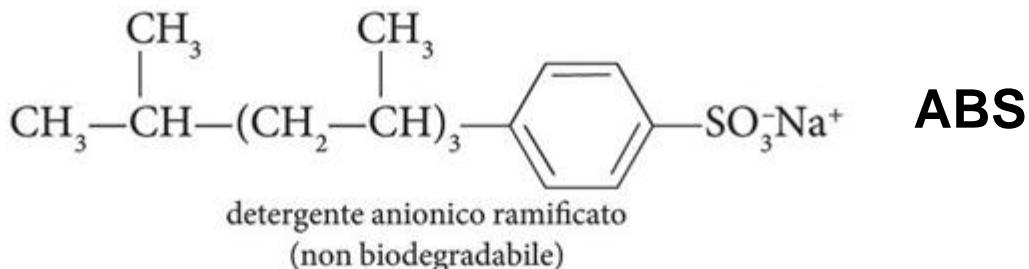




saponi e i detergenti sintetici
fanno parte della famiglia dei
tensioattivi
riducono la tensione superficiale
dell'acqua, che bagna meglio le superfici

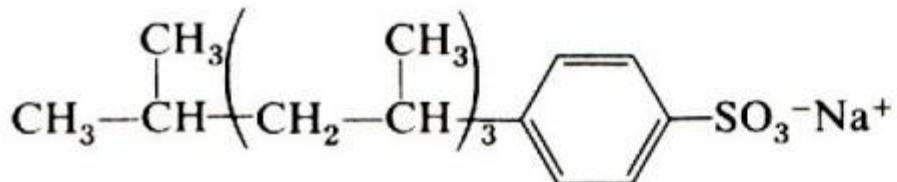


Detergenti anionici, cationici e non ionici
simili ai saponi,
con lunghe catene apolari a cui sono legati
gruppi polari o ionici

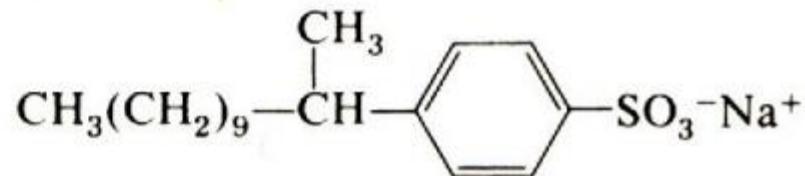


I primi detergenti sintetici sono stati messi in commercio intorno al **1950**. Si tratta di **alchilbenzensolfonati (ABS)** che possono essere preparati da derivati poco costosi del petrolio. **Non danno precipitati con le acque dure** e costano poco.

Un problema dei detergenti del tipo suddetto è che essi attraversano gli impianti di trattamento delle acque di scarico **senza essere degradati dai microrganismi presenti**. La degradazione è invece necessaria per il trattamento delle acque sottoposte a depurazione. Il motivo della persistenza di questi composti è rappresentato dal fatto che gli enzimi batterici, in grado di degradare i saponi a catena lineare e il laurilsolfato di sodio, non sono in grado di distruggere i detergenti ad alto grado di ramificazione come gli ABS.



Alchilbenzensolfonato (ABS)



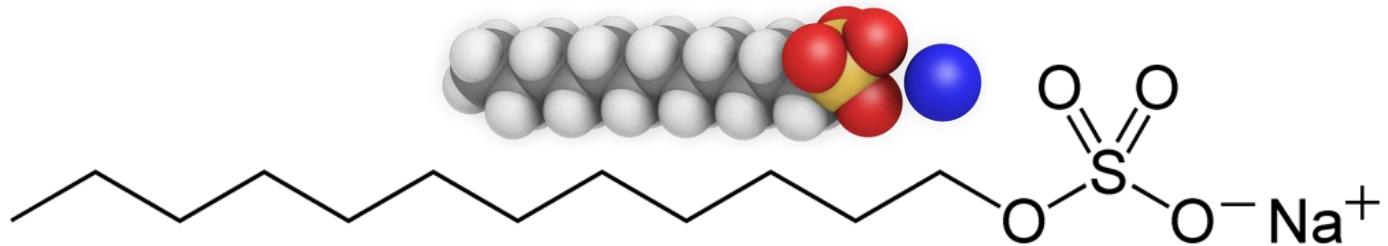
Detergente costituito da alchilsolfonato lineare (LAS)

Gli enzimi batterici sono in grado di degradare soltanto una catena di atomi di carbonio contenente al massimo una ramificazione. I detergenti non biodegradabili furono sostituiti nel **1966** da nuovi detergenti caratterizzati da **biodegradabilità** che presero il nome di **alchilsolfonati lineari (LAS)**.



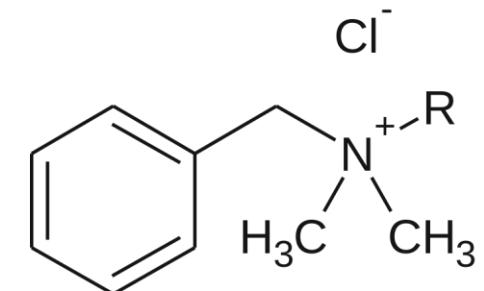
$C_{12}H_{25}NaO_4S$ - laurilsolfato di sodio

(sodio dodecilsolfato, dodecilsolfato di sodio, SLS, SDS)- **tensioattivo anionico**
usato sia in ambienti industriali sia per cosmesi (saponi detergenti, shampoo, bagni schiuma)



benzalconio cloruro BAC - tensioattivo cationico

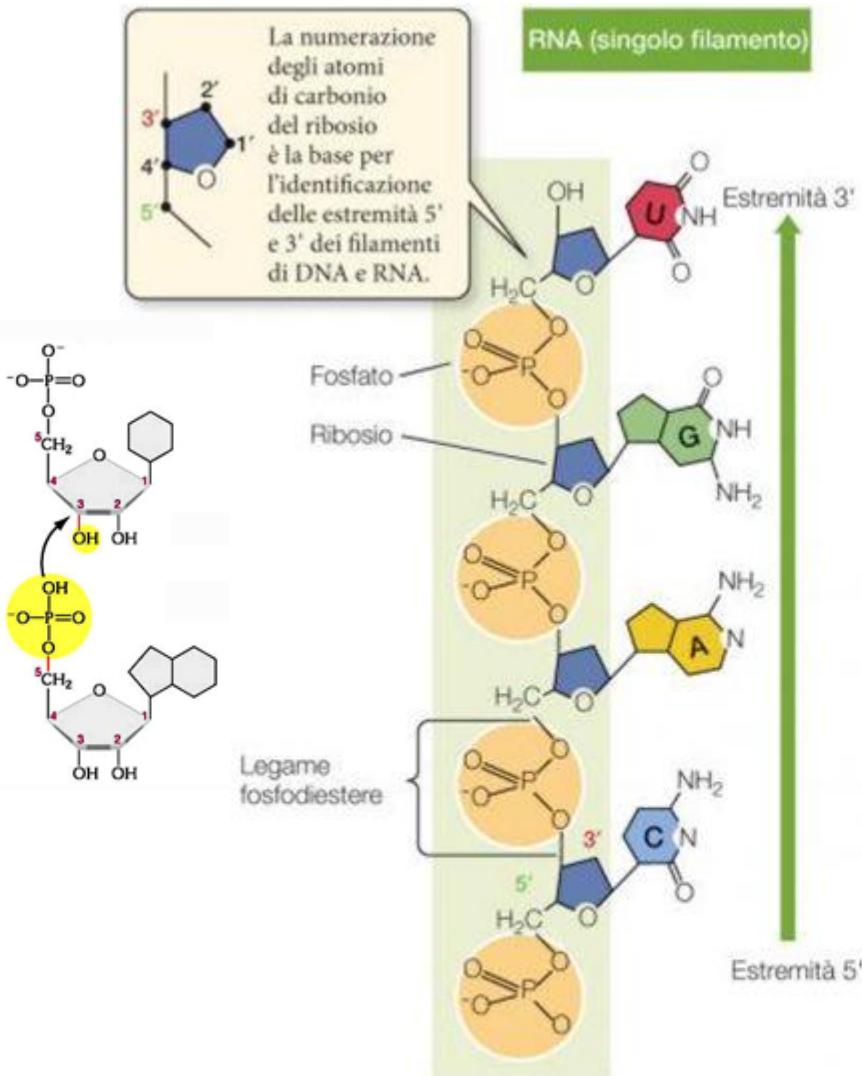
uno dei più utilizzati nei detergenti, avendo anche
proprietà germicida



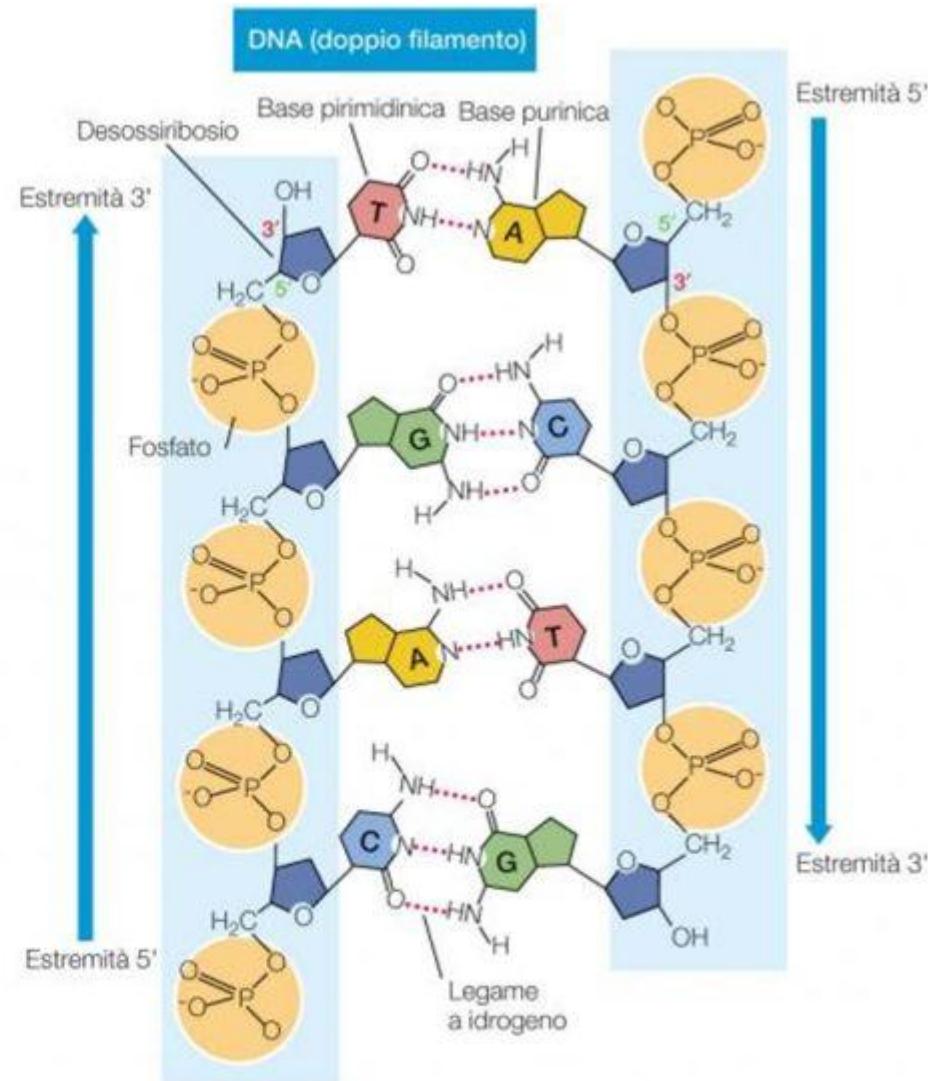
$$R = -C_8H_{17} \dots -C_{18}H_{37}$$



Legame fosfodiesterico



Nell'RNA, le basi sono legate al ribosio. Le basi dell'RNA sono le purine adenina (A) e guanina (G) e le pirimidine citosina (C) e uracile (U).

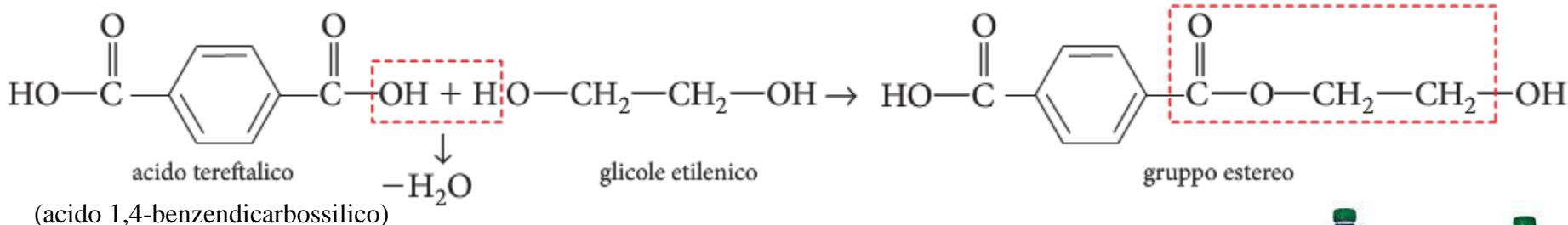


Nel DNA, le basi sono legate al desossiribosio e la base timina (T) sostituisce l'uracile. I legami a idrogeno tra purine e pirimidine mantengono uniti i due filamenti di DNA.



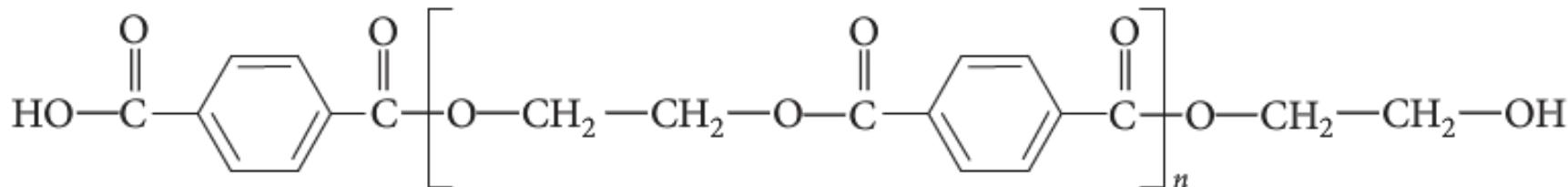
PET

polietilentereftalato



La reazione è un'esterificazione che avviene con il meccanismo della sostituzione nucleofila acilica.

Dalla reazione tra il gruppo —COOH dell'acido e il gruppo —OH del glicole si forma il gruppo estereo $\text{—CO—O—CH}_2\text{—}$; alle estremità del prodotto così ottenuto restano, però, un gruppo acido e un gruppo alcolico che possono reagire, rispettivamente, con una seconda molecola di glicole e un'altra molecola di acido. La catena si allunga, quindi, da entrambe le estremità e il risultato della polimerizzazione è il seguente:



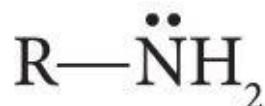
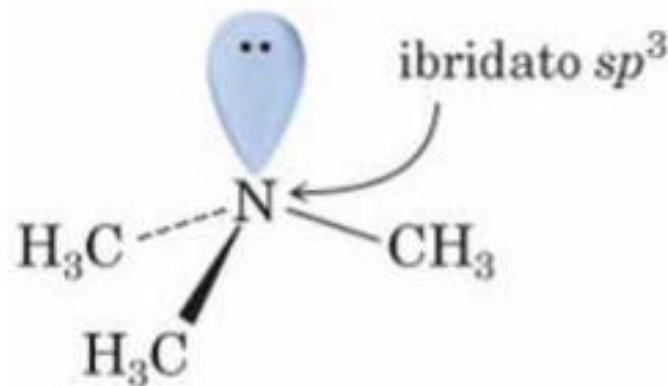
Ammine

Chimica organica



AMMINE

derivano dall'ammoniaca per sostituzione degli atomi di H con 1, 2 o 3 gruppi achilici o arilici



gruppo -NH₂

ammina primaria



gruppo -NH

ammina secondaria



1 solo atomo di N

ammina terziaria

le ammine primarie e secondarie formano ponti a H intermolecolari



punti di ebollizione più alti degli alcani di massa corrispondente



Proprietà fisiche di alcune ammine comuni

Composto	Formula	Ammina	Punto di fusione (°C)	Punto di ebollizione (°C)	Solubilità (g/1000 g)
metilammina	CH_3NH_2	alifatica	-92,5	-6,5	buona
dimetilammina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$	alifatica	-96	+7,4	buona
trimetilammina	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2$	alifatica	-124	+3,5	909
etilammina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	alifatica	-80,6	+16,6	grande
anilina (fenilammina)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	aromatica	-6	+184	38
metilanilina (metil,fenilammina)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{CH}_3$	aromatica	-57	+196	scarsa
difenilammina	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	aromatica	+52,8	+302	nulla

Le ammine hanno punti di ebollizione intermedi tra quelli degli alcani e quelli degli alcoli (di massa molecolare simile). Infatti i legami a idrogeno N—H---N intermolecolari, sebbene siano di notevole intensità e facciano in modo che i punti di ebollizione delle ammine siano superiori a quelli degli alcani di massa molecolare simile, sono meno forti dei legami a idrogeno O—H---O degli alcoli. Ciò è dovuto al fatto che l'azoto è meno elettronegativo dell'ossigeno.

Le ammine possono formare legami a idrogeno con l'acqua; per questo motivo le ammine contenenti sino a sei atomi di carbonio sono solubili in acqua.



Nomenclatura ammine

Le ammine primarie prendono il nome aggiungendo la desinenza **-ammina** al nome dei sostituenti organici.

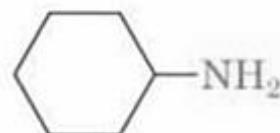
nomenclatura comune (alchilammime)

si ottiene citando in ordine alfabetico i sostituenti alchilici legati all'azoto seguiti dalla desinenza - **ammina**



Metilammina

(IUPAC amminometano)



Cicloesilammina

(IUPAC amminocicloesano)



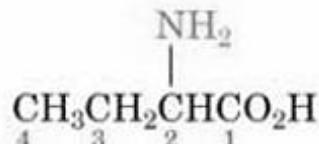
1,4-Butandiammina

(o 1,4-diamminobutano)

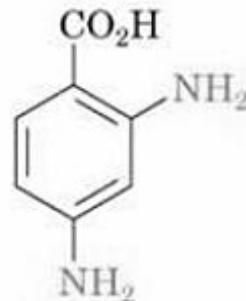
nomenclatura IUPAC (alcanammime)

individuata e numerata la catena più lunga, considera il gruppo **-NH₂** come sostituente chiamato **-ammino**.

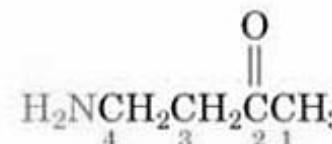
Se nella struttura compaiono **altri** gruppi funzionali, il gruppo amminico si considera un sostituente, a cui si dà il nome di **ammino**, legato alla molecola di riferimento:



Acido 2-amminobutanoico



Acido 2,4-diamminobenzoico

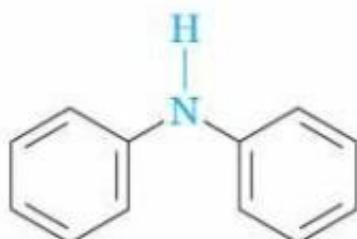


4-Ammino-2-butanone

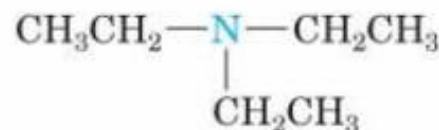


Nomenclatura delle ammine

Le ammine secondarie e terziarie simmetriche si denominano utilizzando i prefissi *di-* o *tri-* nei nomi dei gruppi alchilici.

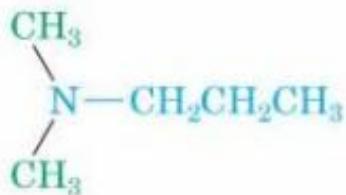


Difenilammina

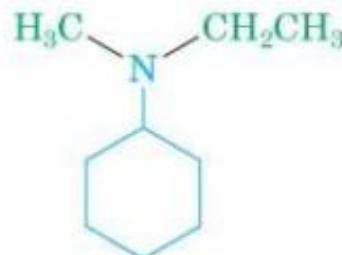


Trietilammina

Le ammine secondarie e terziarie sostituite asimmetricamente vengono considerate ammine primarie ***N*-sostituite**. Come ammina primaria di riferimento si sceglie quella col gruppo più grande.



***N,N*-Dimetilpropilammina**
(propilammina è il nome di base;
i due gruppi metilici sono
sostituenti sull'azoto)
(N,N-dimetilpropanammina)

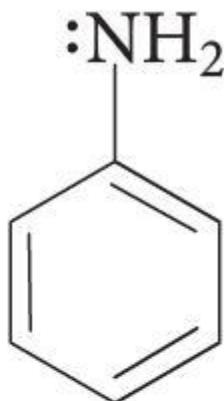


***N*-Etil-*N*-metilcicloesilammina**
(cicloesilammina è il nome di base;
l'etile e il metile sono
sostituenti sull'azoto)
(N-etyl-*N*-metilcicloesanammina)

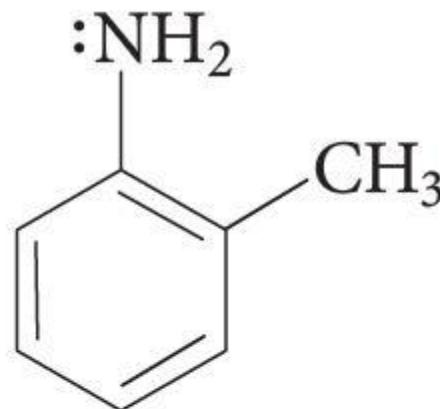


AMMINE: nomenclatura

Le ammine aromatiche si considerano derivati dell'anilina e hanno spesso nomi comuni



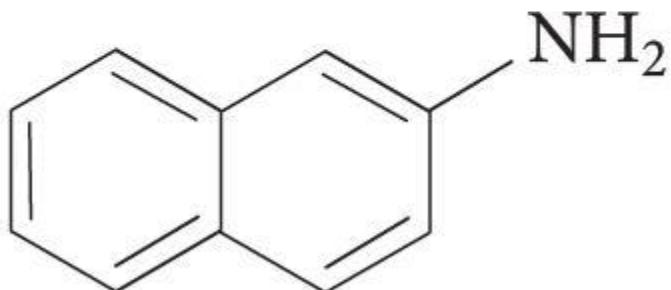
anilina



o-toluidina



intermedio nelle
sintesi chimiche
industriali di
prodotti quali
farmaci e coloranti.



β -naftilammina (2-amminonaftalene)

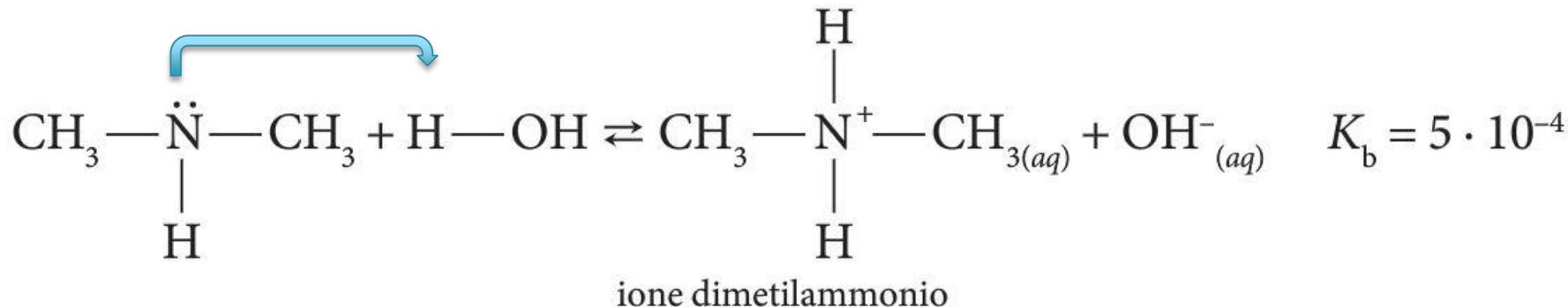


AMMINE: proprietà chimiche

sono sostanze **basiche** (doppietto elettronico libero su N)

sono sostanze **nucleofile**

sono più basiche dell'acqua, ma sono **basi deboli**

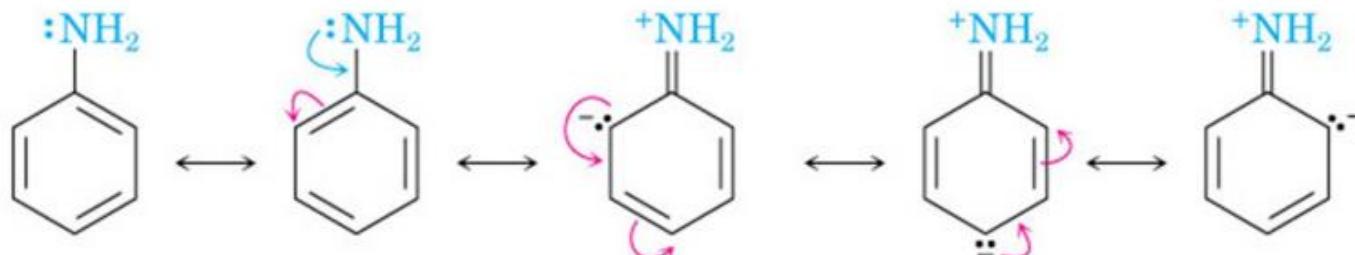


Le **ammine alifatiche** sono **basi più forti** di NH_3

per effetto elettron-repulsore dei gruppi – R,
che stabilizzano la carica + dello ione alchilammonio

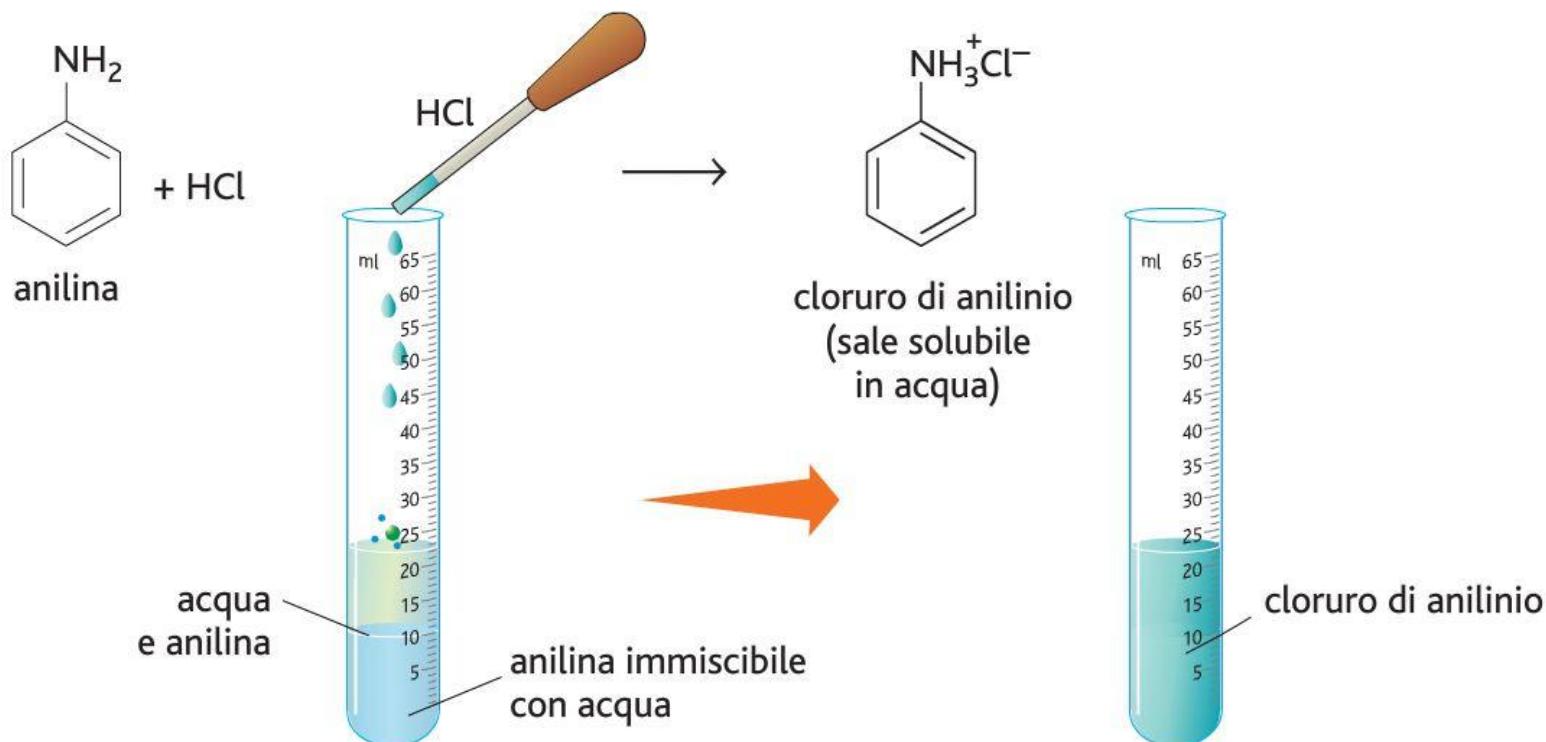
le **ammine aromatiche** sono invece **basi più deboli**

(la coppia di elettroni di N è condivisa con gli elettroni dell'anello aromatico e quindi poco disponibile a catturare un H^+)



AMMINE: solubilità

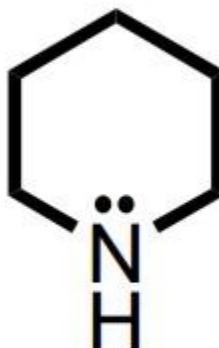
le ammine **con pochi atomi di C** sono **solubili in acqua**
le ammine che, per la loro massa molecolare, sono **insolubili**,
trattate con **acido forte**, danno un **sale solubile**



Ammine eterocicliche: sono quelle in cui l'azoto fa parte di un ciclo



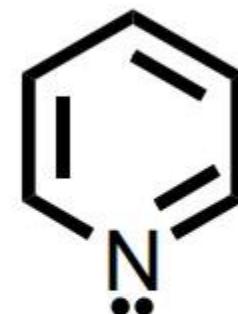
Pirrolidina



Piperidina



Pirrolo



Piridina

(ammime eterocicliche alifatiche)

(ammime eterocicliche aromatiche)

La pirrolidina si trova nelle foglie di tabacco, carota e belladonna. La struttura ciclica della pirrolidina è presente in molti alcaloidi naturali, come la nicotina. È inoltre presente in molti farmaci e pesticidi. Un anello di pirrolidina rappresenta la struttura centrale degli amminoacidi prolina e idrossiprolina.

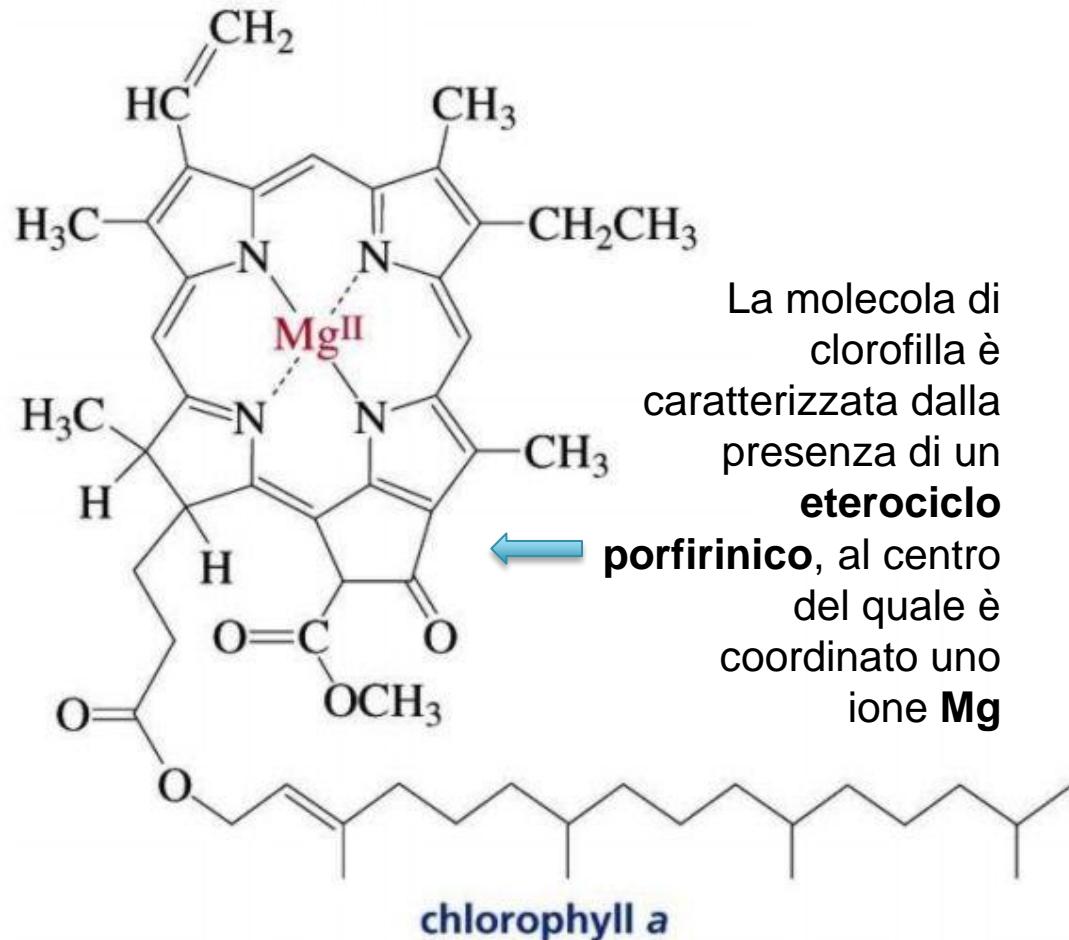
La piperidina è molto usata come reagente chimico per la sintesi di vari composti organici, anche farmaceutici.

La piridina è importante nel ramo industriale, sia come reagente fondamentale che come un solvente per reazioni di sintesi organica.

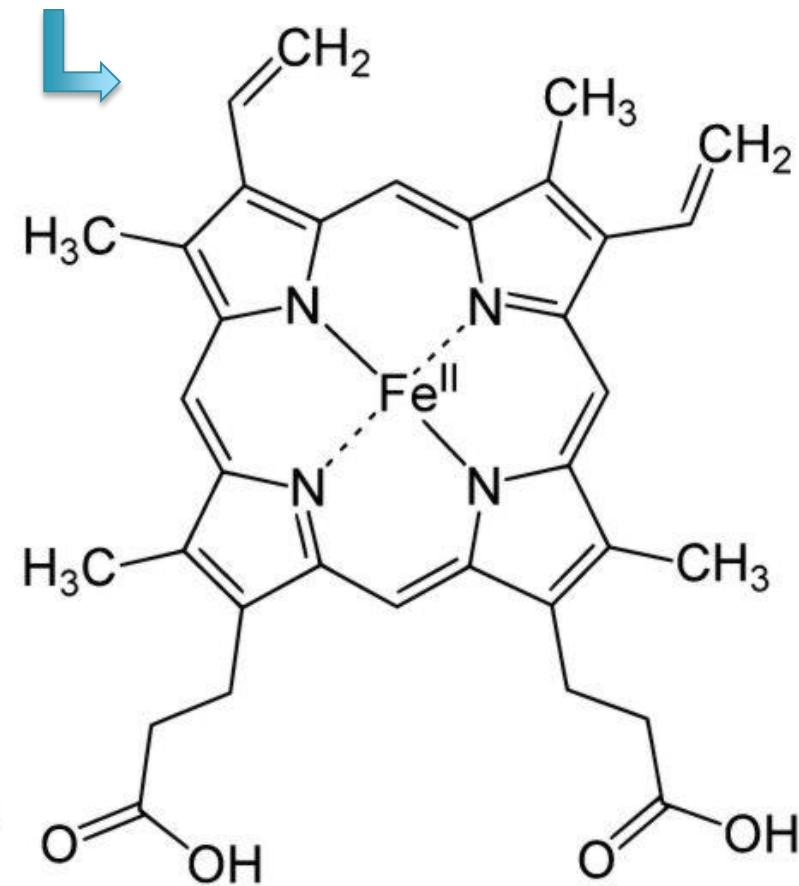


gruppo eme: complesso chimico membro di una famiglia di composti chiamati **porfirine**, contenente un atomo di ferro.

L'eme costituisce il gruppo prostetico, cioè la parte non proteica, di una serie di proteine tra cui l'emoglobina, la mioglobina e i citocromi. L'eme è costituito da **quattro anelli pirrolici** legati tra loro formando un **anello tetrapirrollico**.

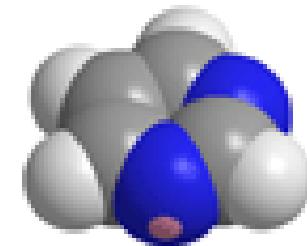
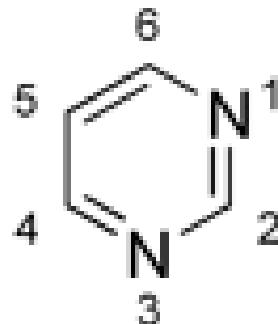
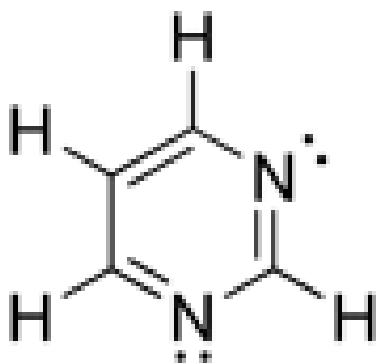


La molecola di clorofilla è caratterizzata dalla presenza di un **eterociclo porfirinico**, al centro del quale è coordinato uno ione **Mg**



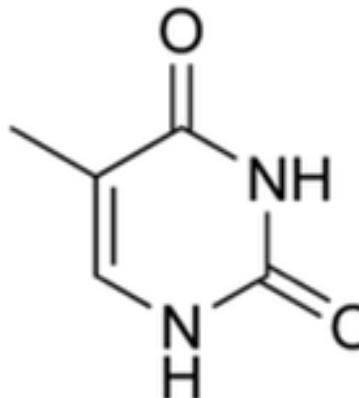
Pirimidina e basi azotate pirimidiniche

La pirimidina è una ammina eterociclica aromatica, contenente due atomi di azoto in posizione 1 e 3.

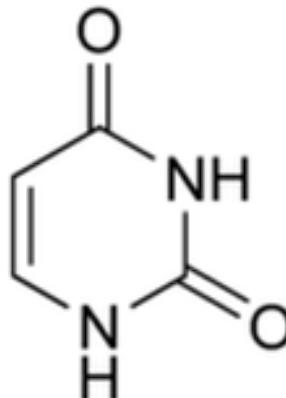


Tre basi azotate presenti negli acidi nucleici, **citosina, timina e uracile**, sono derivati della pirimidina.

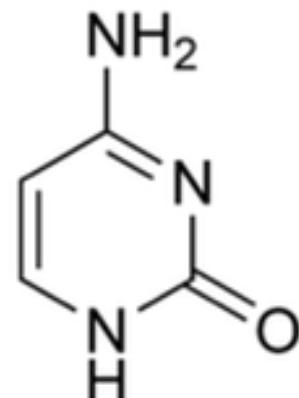
Le molecole appartenenti a questa classe vengono chiamate **pirimidine**.



Timina



Uracile

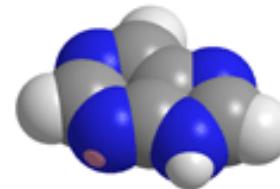
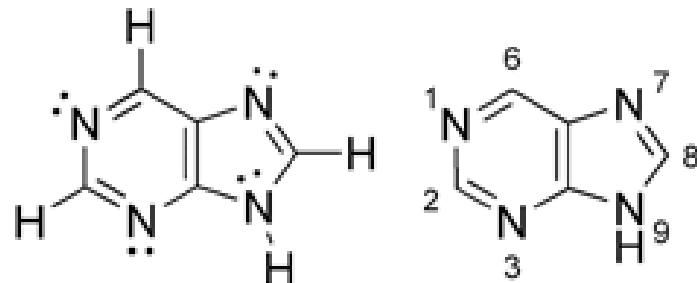


Citosina



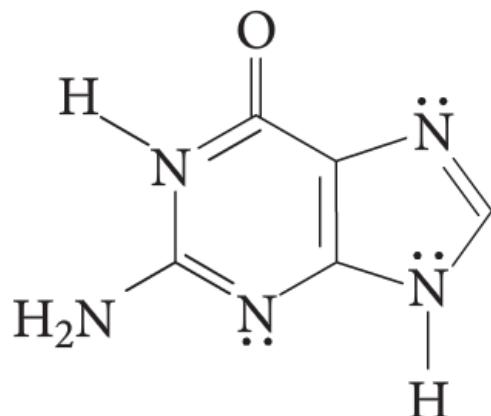
Purina e basi azotate puriniche

La **purina** è una molecola organica eterociclica aromatica, composta da un anello pirimidinico fuso con un anello di imidazolo.

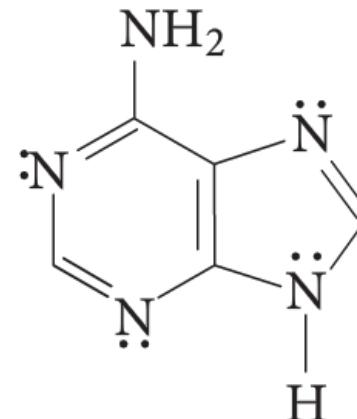


Due basi azotate presenti negli acidi nucleici, **guanina** e **citosina**, sono derivati della purina.

Le molecole appartenenti a questa classe vengono chiamate **purine**.



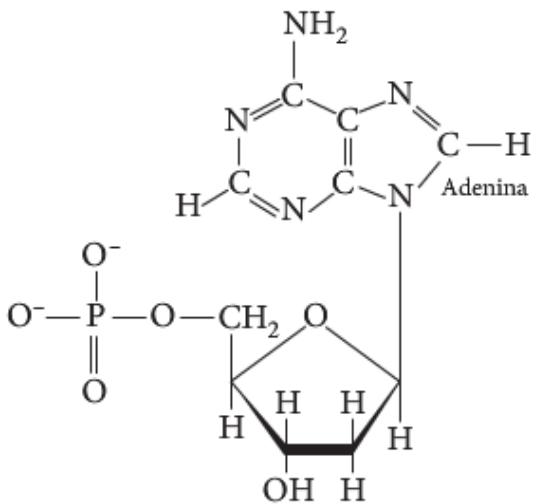
guanina (G)



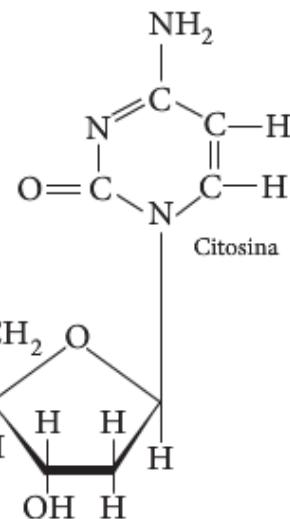
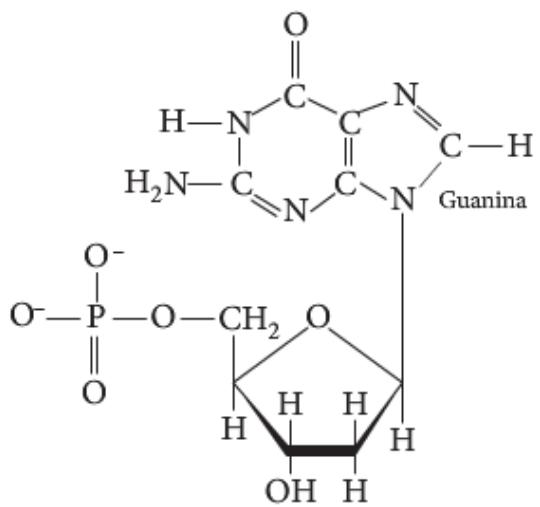
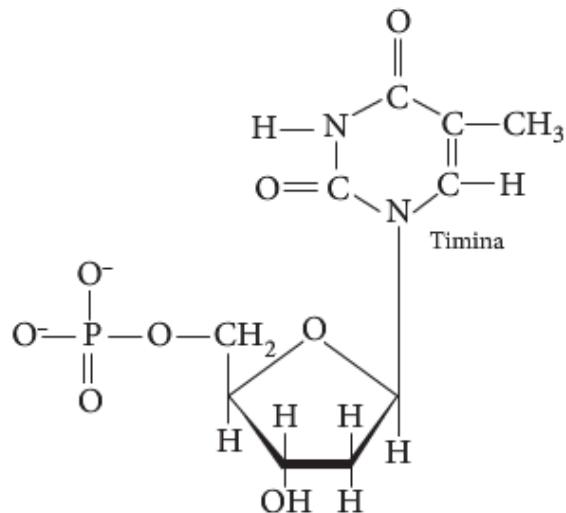
adenina (A)



Nucleotidi purinici



Nucleotidi pirimidinici



L'RNA ha la stessa composizione del DNA con sole tre varianti:

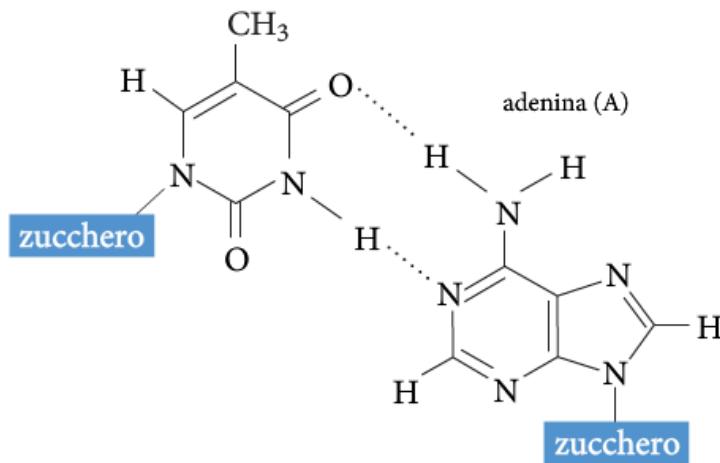
1. lo zucchero è il *ribosio* e non il desossiribosio;
2. la base timina è sostituita dall'*uracile*;
3. l'RNA ha massa molecolare inferiore a quella del DNA.

L'atomo di carbonio anomerico è legato all'atomo di azoto di un'ammina mediante un legame N glicosidico.

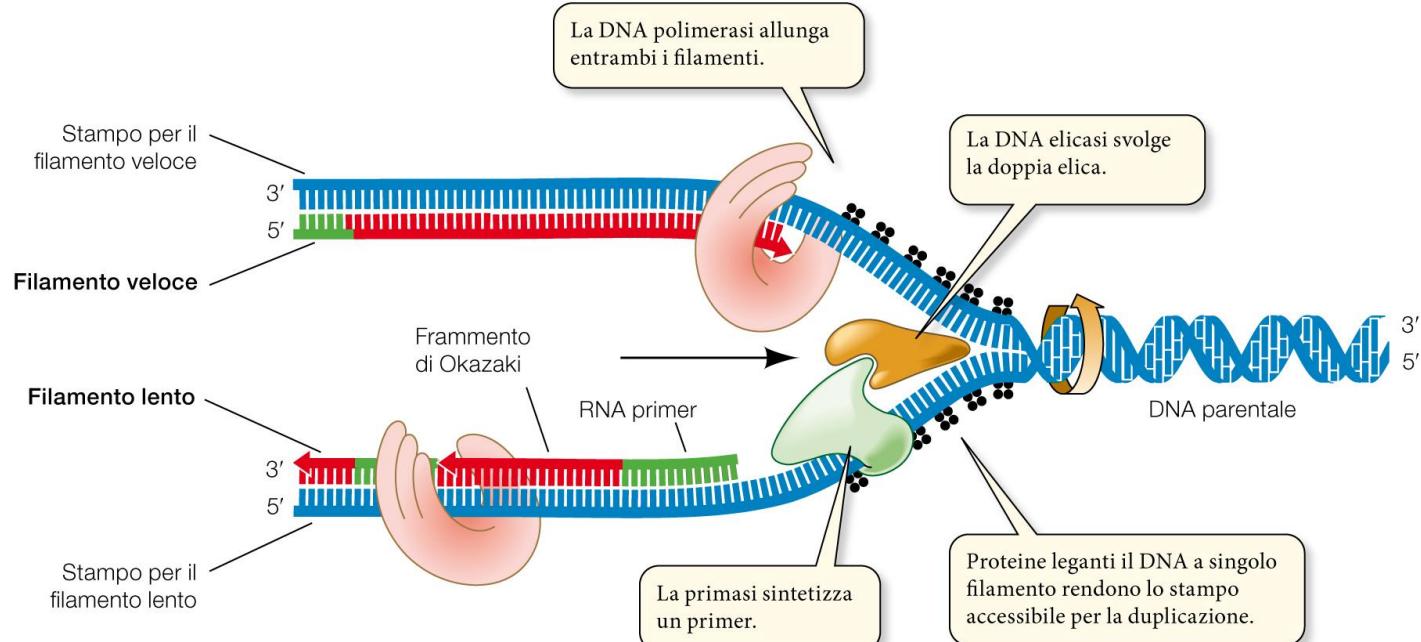
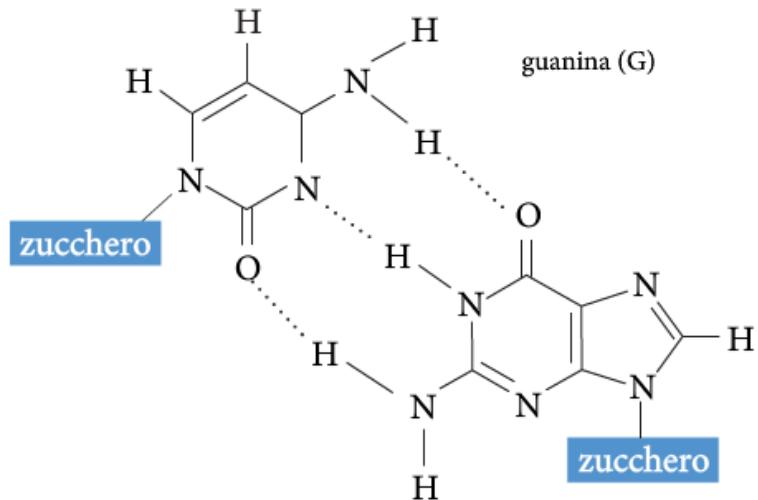
[ribosio e deossiribosio](#)



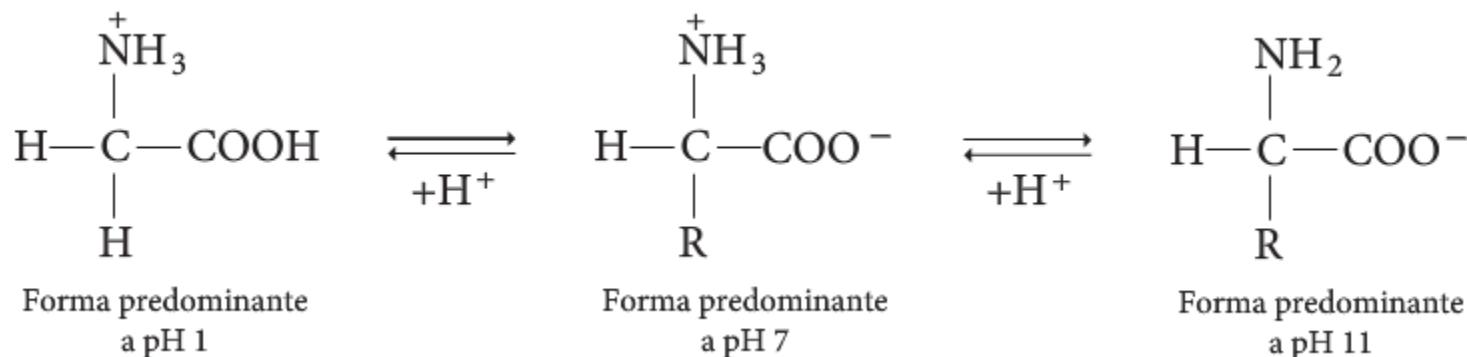
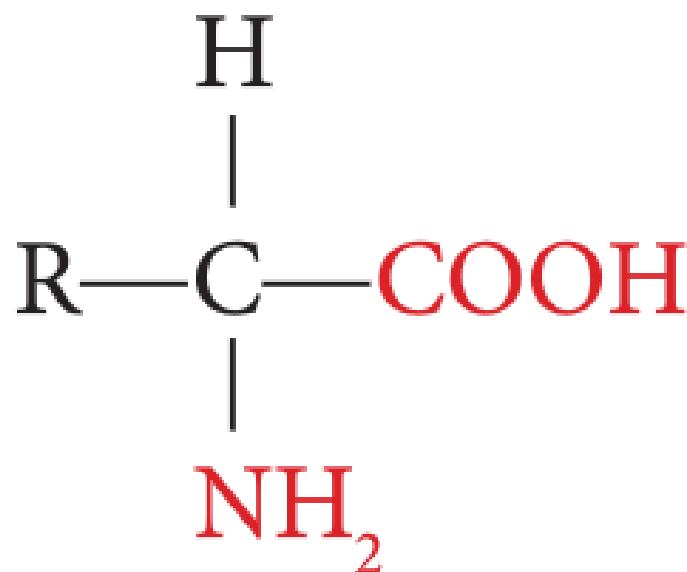
timina (T)



citosina (C)



amminoacidi



Gli alcaloidi

Agli albori della chimica organica le ammine ottenute da fonti naturali erano note come *alcali vegetali*; oggi sono chiamate **alcaloidi**, in ragione delle loro proprietà basiche (alcaline). Già nel diciottesimo secolo un alcaloide divenuto poi molto famoso, la *chinina*, veniva estratto dalla corteccia di un albero che cresce nell'America meridionale. Questa sostanza era usata dai gesuiti per curare le febbri, specie nei casi di malaria. Come la chinina, molti altri alcaloidi pre-

sentano importanti attività biologiche, e molti farmaci sono derivati da ammine naturali. Le strutture degli alcaloidi sono molto varie, da assai semplici a straordinariamente complesse. Il loro studio ha contribuito grandemente allo sviluppo della chimica organica nel diciannovesimo secolo e rimane tuttora un campo di indagine di grande interesse.

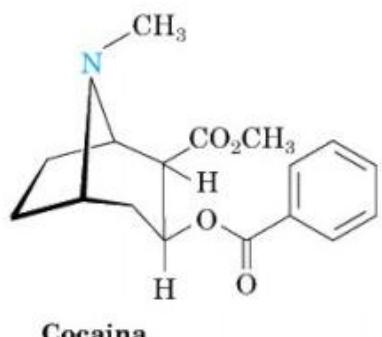
La *cocaina* è un alcaloide dotato di azione sia anestetica sia stimolante del sistema

nervoso centrale. Si ricava dalle foglie della Coca, un arbusto delle foreste tropicali della Colombia, dell'Ecuador, del Perù e della Bolivia, dove, come noto, viene anche illegalmente coltivato.

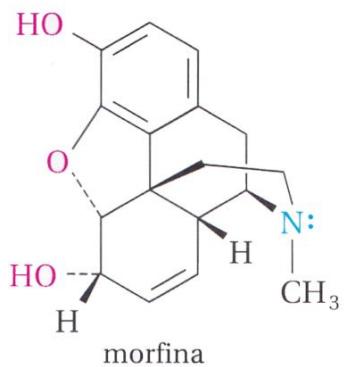
La *reserpina* ha attività tranquillante e antidepressiva ed è presente nelle radici di una pianta semitropicale. L'*efedrina* si estrae da una pianta originaria della Cina ed è dotata di attività broncodilatatoria e decongestionante. La *scopolamina* è reperibile in alcune piante della famiglia delle solanacee e viene impiegata nel trattamento dei disturbi gastrointestinali associati a spasmi della muscolatura liscia. La *stricnina* è un alcaloide velenoso ottenibile dai semi di diverse piante del genere *Strychnos*: viene usata principalmente come veleno per topi e altri roditori. L'*atropina* è un agente antispasmodico (farmaco anticolinergico), usato nel trattamento della colite e per indurre dilatazione della pupilla (midriasi) nel corso di esami oculistici. Si ricava dalle foglie e dalle radici di *Atropa belladonna*. Infine, come è tristemente noto, dal papavero da oppio si trae un potente analgesico, la *morfina*, il cui derivato acetato di sintesi, l'*eroina*, è illegalmente utilizzato come stupefacente.



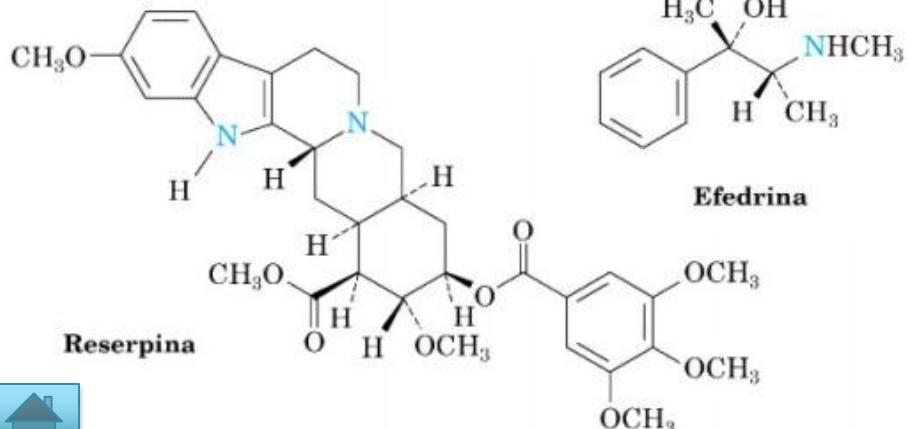
Atropina



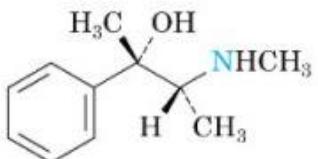
Cocaina



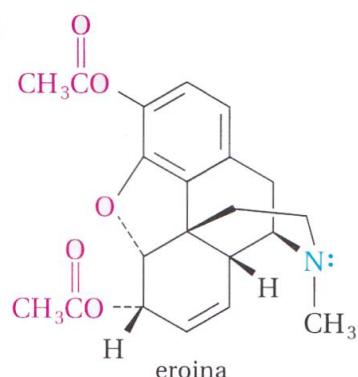
morfina



Reserpina

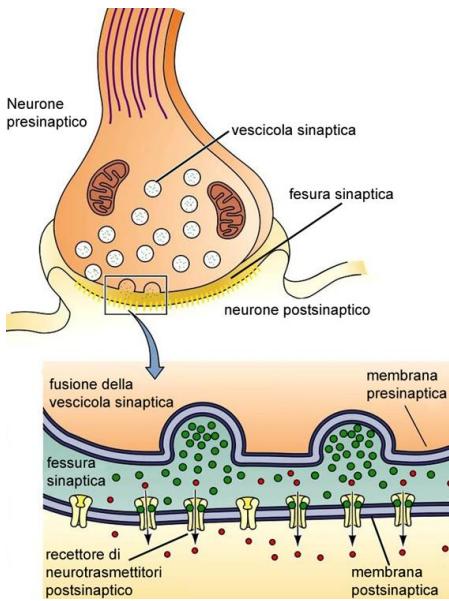


Efedrina

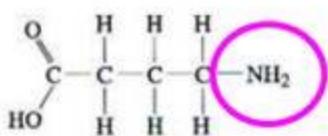


eroina



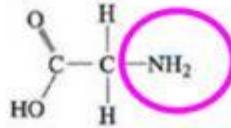


neurotrasmettitori

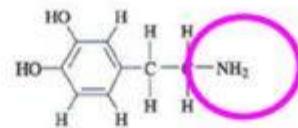


GABA

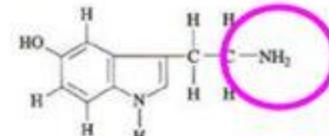
(acido γ -amminobutirrico)



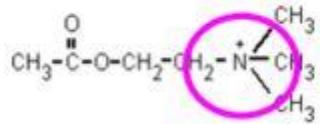
GLICINA



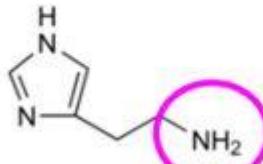
DOPAMINA



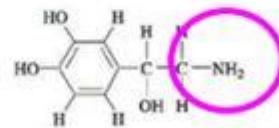
SEROTONINA



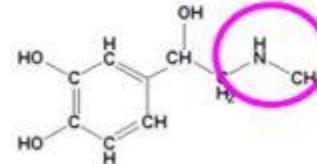
ACETILCOLINA



ISTAMINA



NORADRENALINA



ADRENALINA



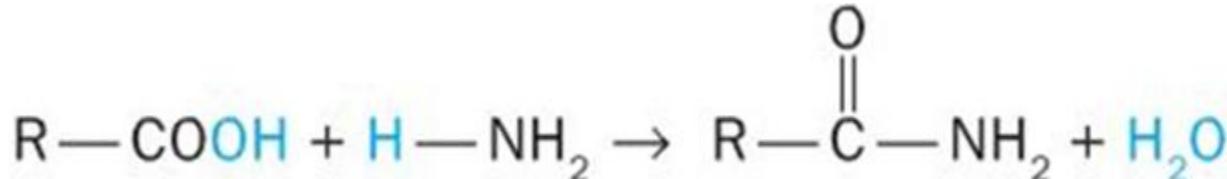
Ammidì

Chimica organica

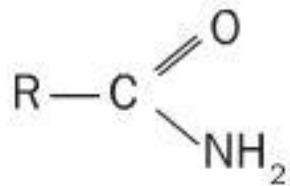


AMMIDI

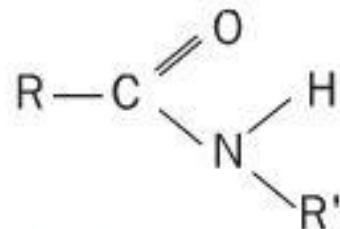
Si possono considerare derivate degli acidi carbossilici in cui il gruppo – OH è stato sostituito dal gruppo – NH₂



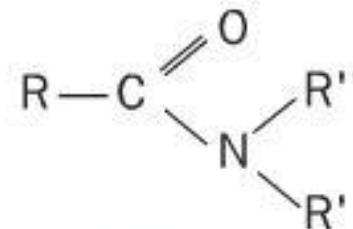
gli atomi di H possono essere a loro volta sostituiti, pertanto possono formarsi diversi tipi di ammidi



Ammide



Ammide
N-sostituita



Ammide
N,N-disostituita

le più semplici hanno formula **R – CO – NH₂**

se un H è sostituito da un gruppo – R: **R – CO – NHR** (ammide secondaria)

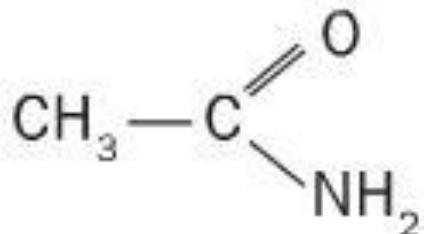
se due H sono sostituiti: **R – CO – NR₂** (ammide terziaria)



AMMIDI: nomenclatura

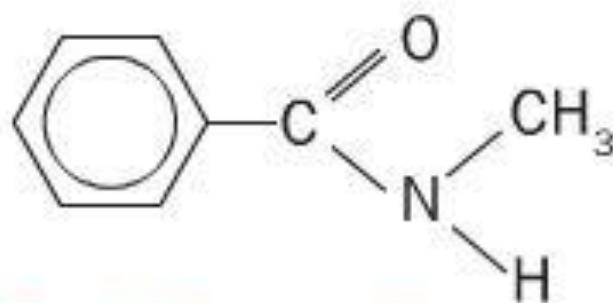
Il nome si ricava sostituendo *-ico* o *-oico* dell'acido carbossilico con il suffisso **-ammide**

esistono inoltre nomi tradizionali



Etanamide

(**acetammide**)



N-metilbenzamide



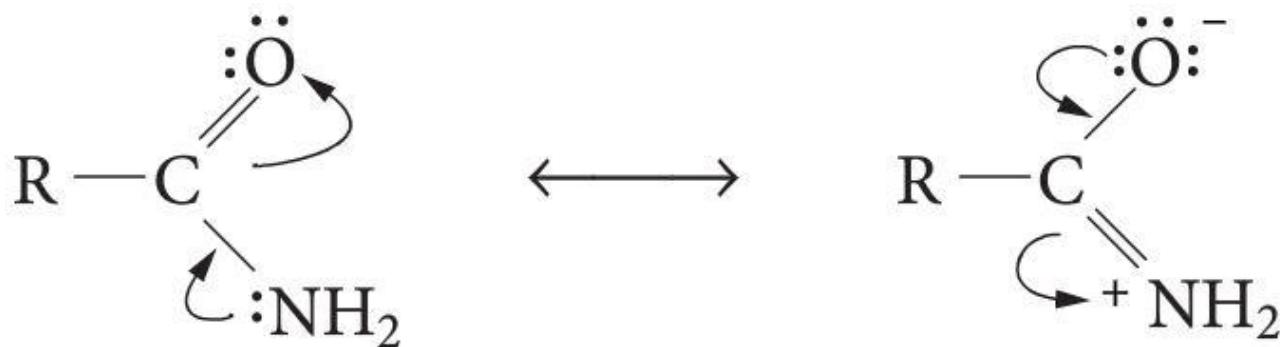
Alcuni tipi di ammidi

Composto	Formula		Tipo di ammide
formammide	HCONH ₂		ammide primaria
etanammide (acetammide)	CH ₃ CONH ₂		ammide primaria
propanammide	CH ₃ CH ₂ CONH ₂		ammide primaria
N-metil etanammide	CH ₃ CONHCH ₃		ammide secondaria
N-metil,N-etil etanammide	CH ₃ CONHCH ₃ CH ₂ CH ₃		ammide terziaria
benzammide	C ₆ H ₅ CONH ₂		ammide aromatica



AMMIDI: e proprietà

- composti **solidi** a temperatura ambiente (polari, **legami H** fra molecole)
 - l'ammide più semplice, la formammide HCONH_2 , è liquida
- **punti fusione e ebollizione** elevati (quando H è sostituito il punto di fusione si abbassa)
 - con pm basso solubili in acqua
 - solubili in sostanze non polari se aumenta il numero dei sostituenti
 - le soluzioni acquose sono **neutre** (il doppietto elettronico di N è poco disponibile ad accettare un protone, perché delocalizzato)

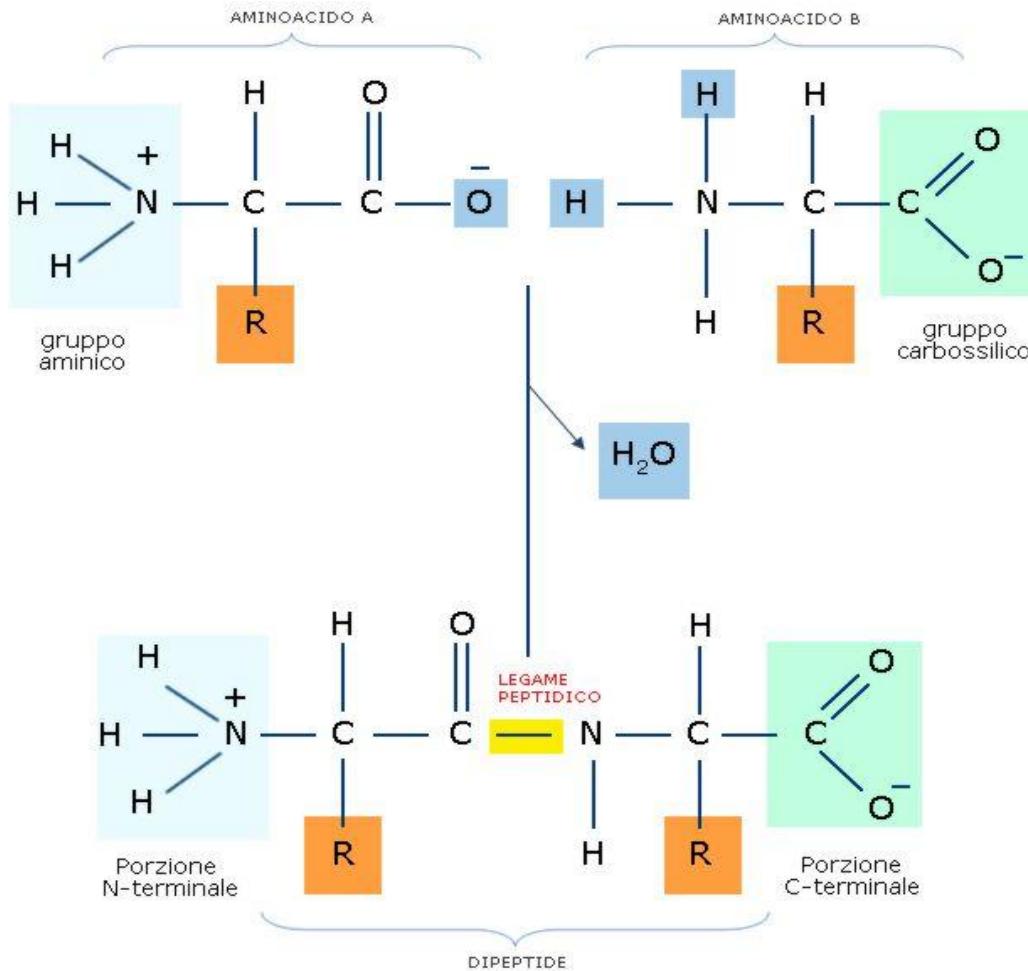


formule di risonanza delle ammidi

Le ammidi terziarie, non avendo nessun idrogeno H legato all'azoto N, sono le sole a non formare legami H



AMMIDI: il legame peptidico



Il legame peptidico può essere considerato derivato dall'attacco nucleofilo del gruppo amminico di un amminoacido al carbonio carbossilico di un altro amminoacido.

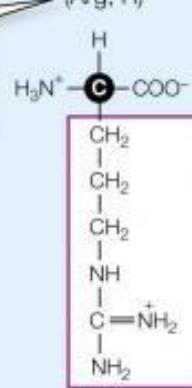
quando il gruppo amminico di un amminoacido e il gruppo carbossilico di un altro vengono uniti tra di loro mediante eliminazione di una molecola di acqua (**sostituzione nucleofila acilica**), si ha la formazione di un **legame ammidico** sostituito (legame peptidico) e al composto così ottenuto viene dato il nome di dipeptide



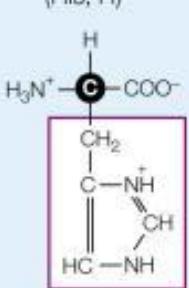
Amminoacidi con catene laterali idrofile elettricamente cariche

Gli amminoacidi sono indicati da abbreviazioni a tre lettere o a una lettera.

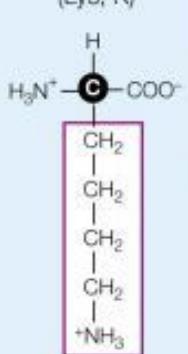
Arginina
(Arg; R)



Istidina
(His; H)

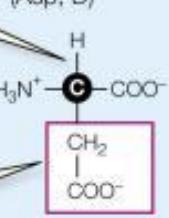


Lisina
(Lys; K)

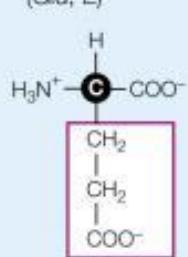


Negativi

Acido aspartico
(Asp; D)



Acido glutammico
(Glu; E)

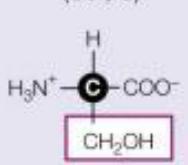


La struttura generale di tutti gli amminoacidi è la stessa...

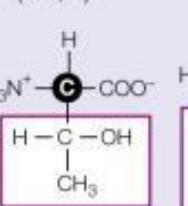
...ma ognuno ha una diversa catena laterale.

Amminoacidi con catene laterali polari ma non cariche (idrofili)

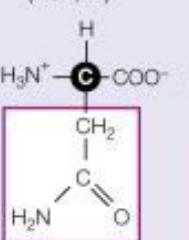
Serina
(Ser; S)



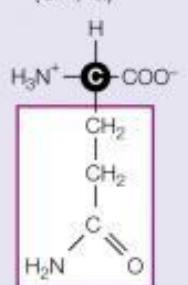
Treonina
(Thr; T)



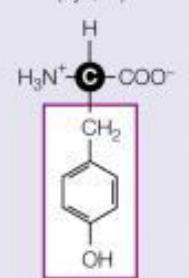
Asparagina
(Asn; N)



Glutammina
(Gln; Q)

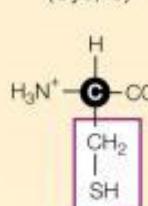


Tirosina
(Tyr; Y)

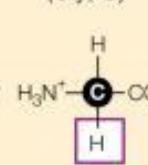


Casi particolari

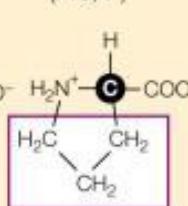
Cisteina
(Cys; C)



Glicina
(Gly; G)

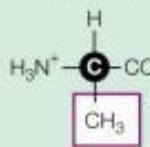


Prolina
(Pro; P)

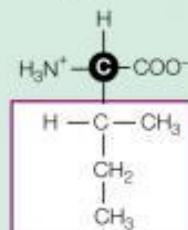


Amminoacidi con catene laterali apolari idrofobiche

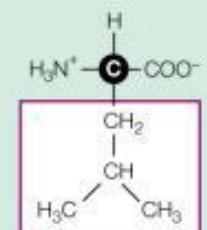
Alanina
(Ala; A)



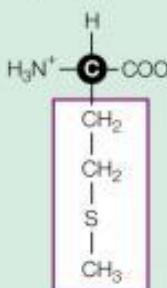
Isoleucina
(Ile; I)



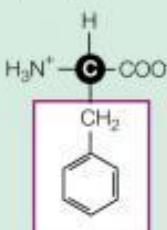
Leucina
(Leu; L)



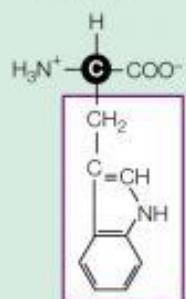
Metionina
(Met; M)



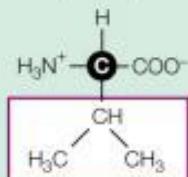
Fenilalanina
(Phe; F)

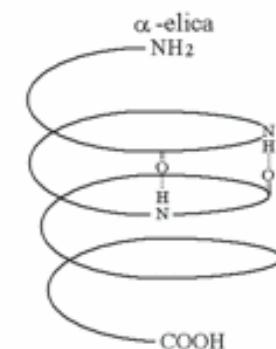
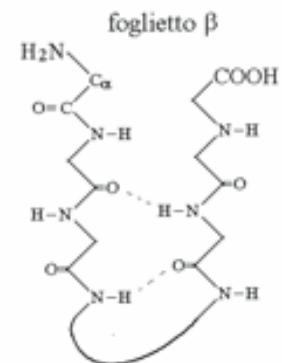
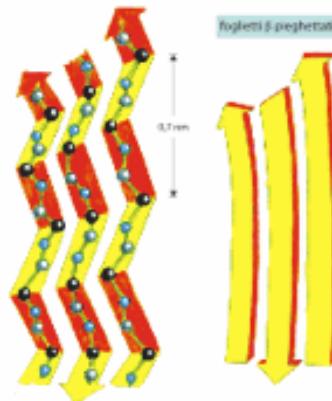
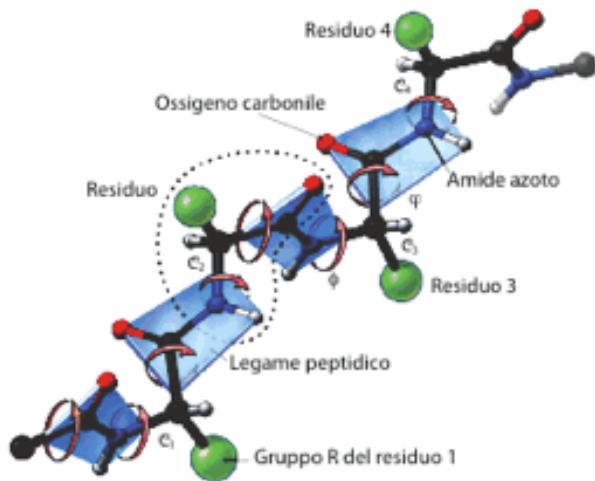


Triptofano
(Trp; W)

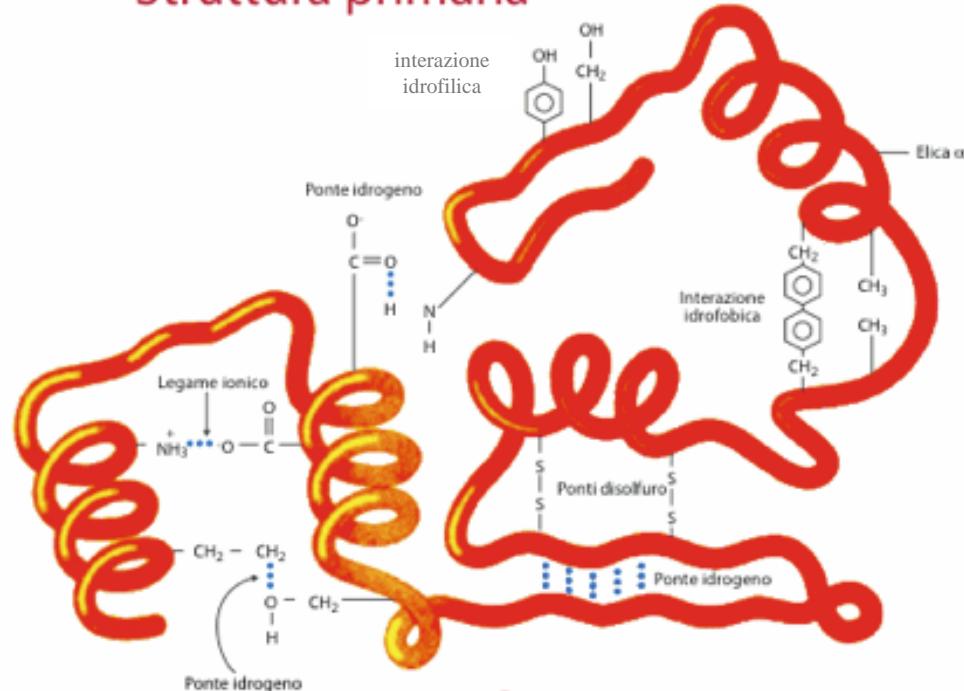


Valina
(Val; V)

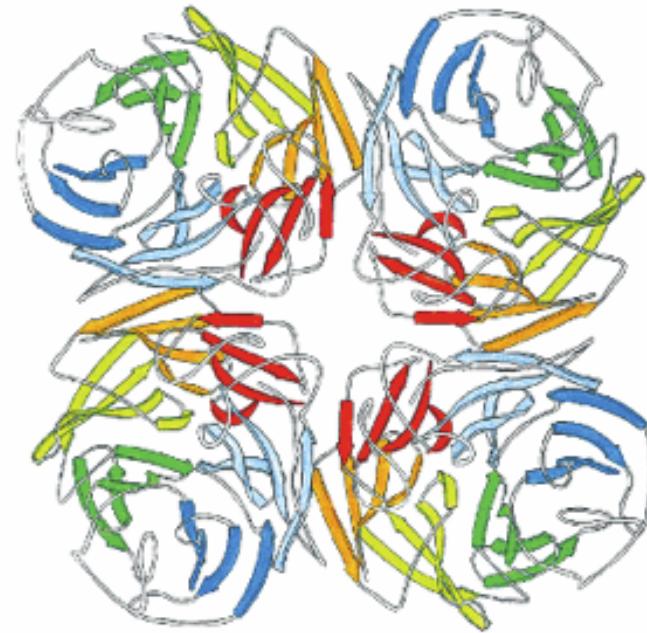




Struttura primaria



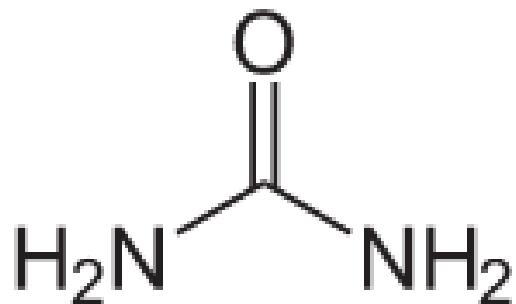
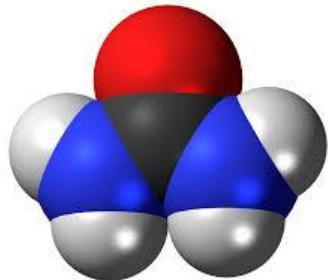
Struttura secondaria



Struttura terziaria

Struttura quaternaria



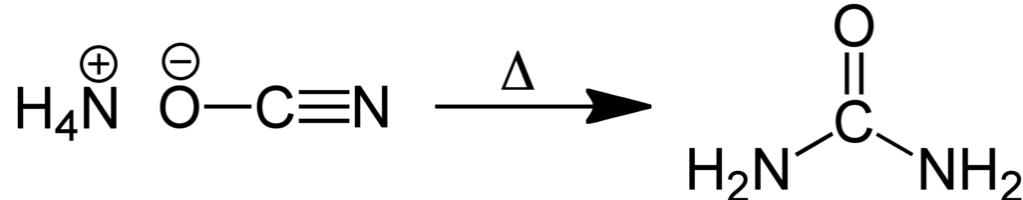


AMMIDI: l'urea

L'urea è la **diammide dell'acido carbonico**

In tutti i tetrapodi, ad eccezione degli uccelli e di alcuni rettili, è la sostanza con cui vengono eliminati dall'organismo i prodotti azotati del metabolismo.

Fu il primo composto organico a essere sintetizzato artificialmente (nel 1828 da Friedrich Wöhler), impiegando esclusivamente reagenti inorganici



Composti eterociclici

Chimica organica



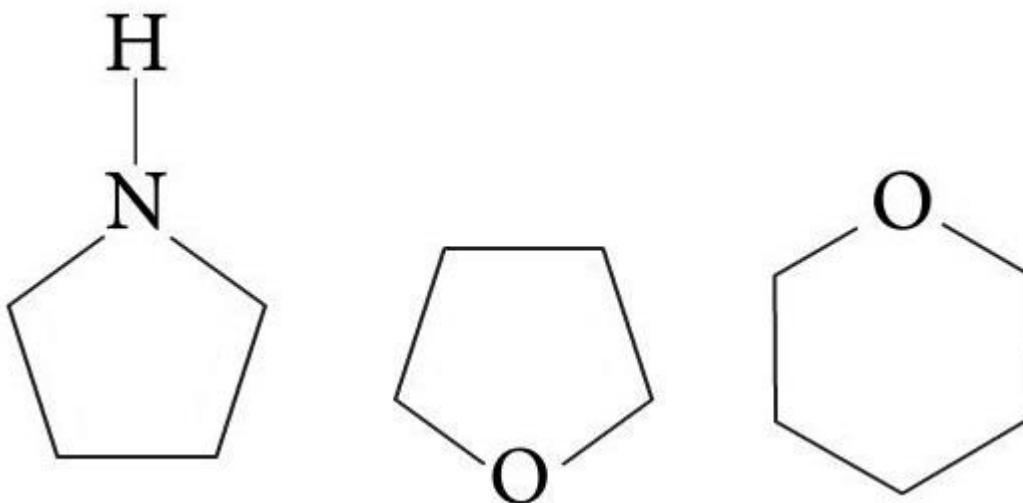
Composti eterociclici

Molecole formate da uno o più anelli in cui sono presenti atomi diversi dal C

Si distinguono in **aliciclici (non aromatici)** e **aromatici**

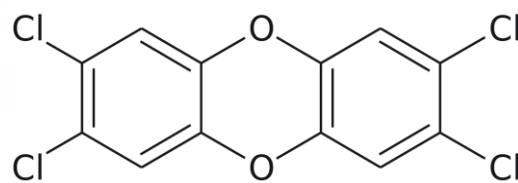
Esempi di **aliciclici**:

- pirrolidina
- tetraidrofuran (THF)
- tetraidropirano



La loro chimica è simile a quella dei composti analoghi lineari
(es. **pirrolidina** = comune ammina secondaria, un anello di pirrolidina rappresenta la struttura centrale degli aminoacidi prolina e idrossiprolina, **THF** etere ciclico utilizzato come solvente nella creazione di reattivi di Grignard, il **tetraidropirano**) ha la struttura base dei monosaccaridi – cicli piranosici)





2,3,7,8-tetracloro-dibenzo - p-diossina TCDD

La diossina non è biodegradabile ed è molto stabile (resiste a temperature anche molto alte); si infiltra nel terreno per poi ritrovarsi anche a distanze rilevanti. Si può formare nei processi chimici che utilizzano composti clorurati (produzione di erbicidi, fungicidi, ecc.) e in altre produzioni di tipo industriale. Un'altra fonte importante è costituita dai processi termici (combustione, incenerimento, pirolisi), eseguiti su rifiuti (urbani, industriali, ospedalieri).

Anche in dosi molto ridotte la diossina risulta tossica: nell'uomo produce diversi tipi di lesioni (cutanee, oculari, epatiche, emorragiche) ed è anche responsabile di aborti, teratogenesi, alterazioni cromosomiche.

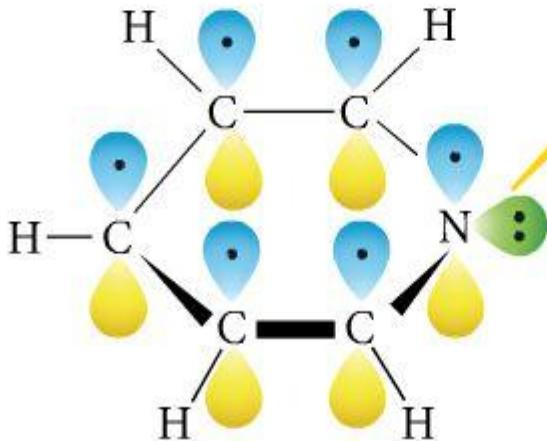
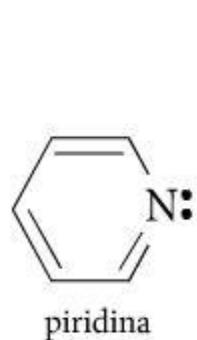
Usata dagli USA nella guerra del Vietnam ([Agent orange](#)).

Gravi problemi sono stati provocati da fughe di diossina verificatesi durante il processo di preparazione del triclorofenolo, come quella avvenuta a nella fabbrica dell'Icmesa (10 luglio 1976).



Composti eterociclici aromatici

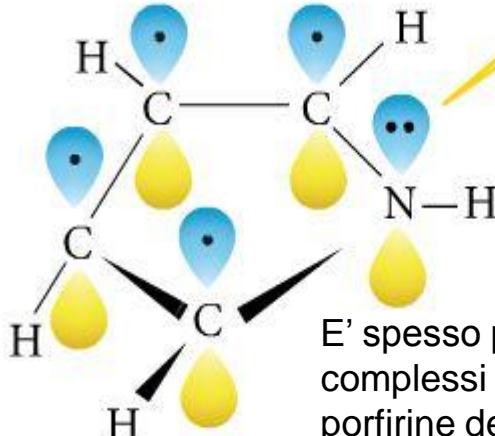
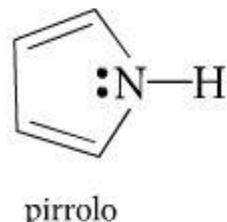
Si dividono in base al numero di elettroni forniti dall'eteroatomo al sistema aromatico



doppietto elettronico non condiviso in un orbitale sp^2

N sp² necessario per planarità dell'anello

È importante sia come reagente che come un solvente per reazioni di sintesi organica. È tossica.



doppietto delocalizzato su tutto l'anello

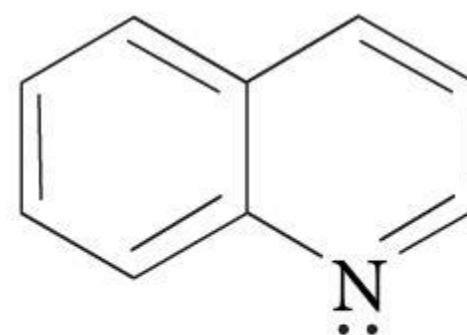
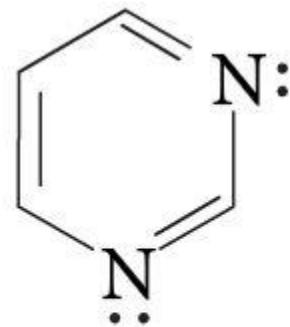
Il doppietto di N è libero di legare un H⁺, la sostanza può (a differenza del benzene) comportarsi da **base** e **sciogliersi in acqua**, accettando legami H)

non ha proprietà basiche, il doppietto di N è delocalizzato sull'anello, fa parte del sistema aromatico e non è libero di legare H⁺



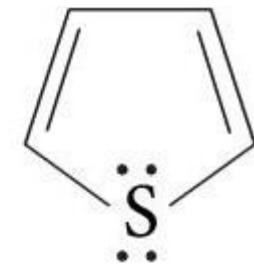
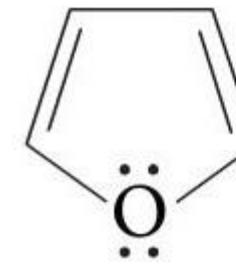
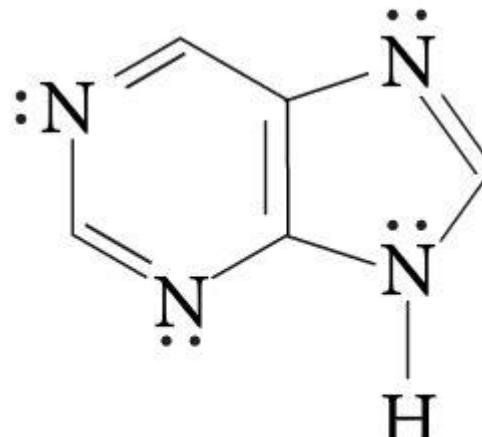
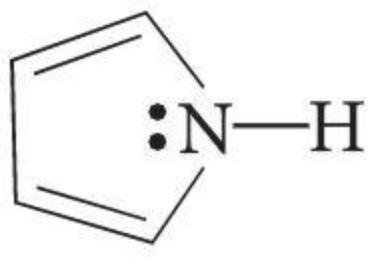
Composti eterociclici aromatici importanti

Comportamento simile alla piridina



DNA

Comportamento simile al pirrolo





Reattività

calcolare il numero di ossidazione del carbonio

i radicali

carbocationi e carbanioni

elettrofili e nucleofili

tipi di reazioni

Il significato delle frecce nelle reazioni chimiche

pK_a e pK_b

Acidi e basi di Lewis

Chimica organica

Calcolare il numero di ossidazione di C

Se C si lega ad atomi MOLTO ELETTRONEGATIVI si OSSIDA



il numero di ossidazione AUMENTA

Se C si lega ad atomi MENO ELETTRONEGATIVI si RIDUCE

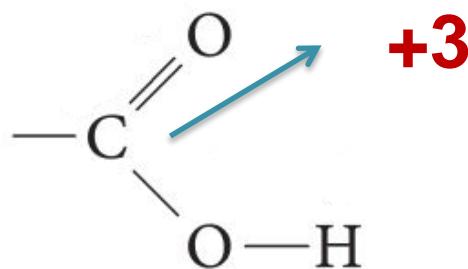
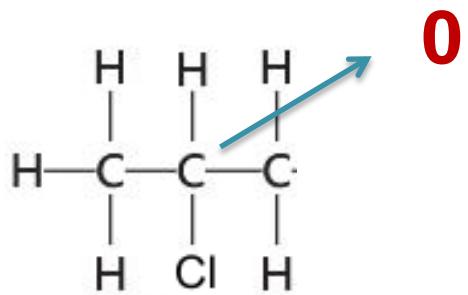
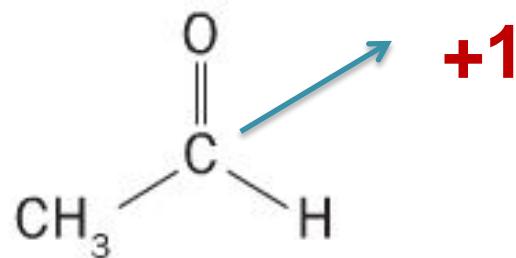
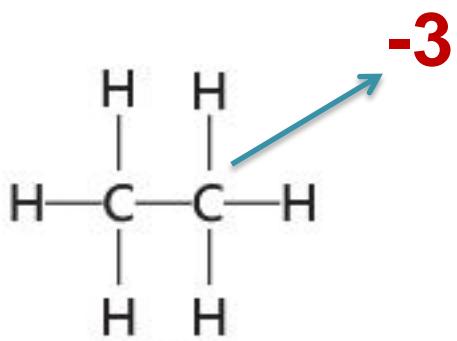


il numero di ossidazione DIMINUISCE

con H → -1 - con C → 0 - con O, N → +1



Calcolare il numero di ossidazione di C

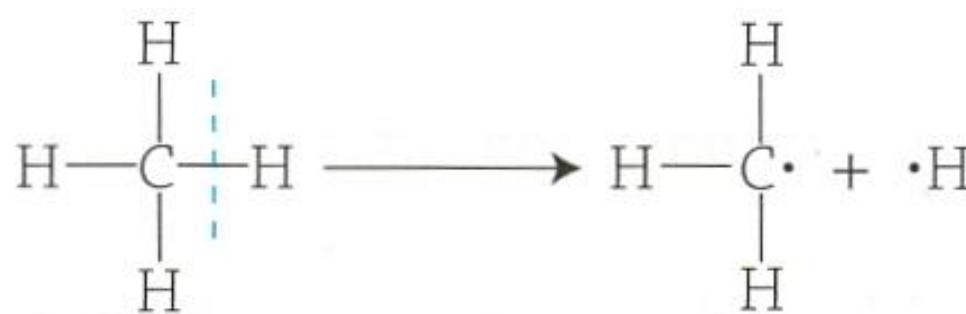


RADICALI

un radicale è una specie chimica in cui è presente un elettrone spaiato



si produce quando due elettroni impegnati precedentemente
in un legame restano ognuno su un atomo diverso
(rottura omolitica)



i radicali sono specie estremamente reattive
Utilizzano l'elettrone spaiato per formare nuovi legami e raggiungere
una configurazione più stabile



CARBOCATIONI e CARBOANIONI

carbocatione: specie chimica in cui un atomo di C ha carica positiva

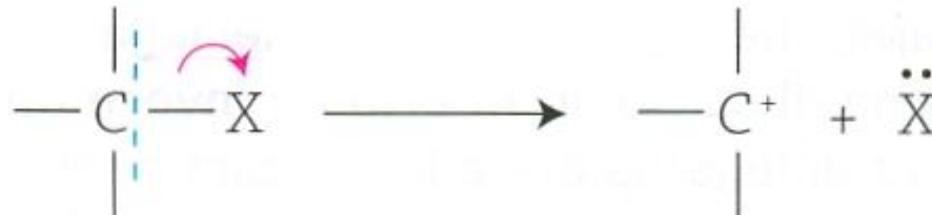
carboanione: specie chimica in cui un atomo di C ha carica negativa



**se un legame
in cui è coinvolto un C
si rompe
se due elettroni
abbandonano C
si ha il carbocatione**



Rottura eterolitica con formazione di un carbocatione

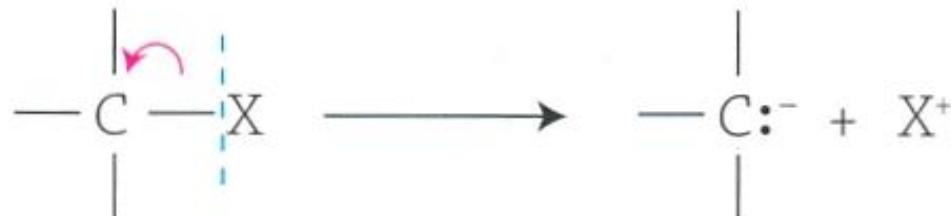


carbocatione

**se due elettroni
restano su C
si ha il carboanione**



Rottura eterolitica con formazione di un carboanione

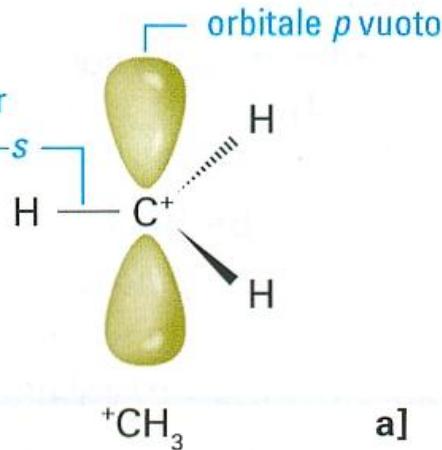


carboanione



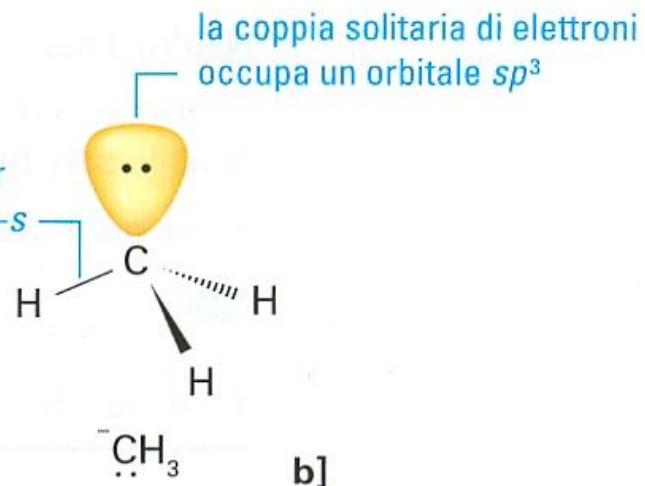
CARBOCATIONI e CARBOANIONI

legame σ formato per sovrapposizione sp^2-s



a] Il catione metile ha la stessa geometria (trigonale planare) e la stessa ibridazione (sp^2) del radicale metile.

legame σ formato per sovrapposizione sp^3-s



b] L'anione metile, per minimizzare le interazioni tra la coppia solitaria di elettroni e le coppie elettroniche dei legami carbonio-idrogeno, assume l'ibridazione sp^3 e, di conseguenza, una geometria di tipo tetraedrico.

Carbocationi e carboanioni sono specie ugualmente reattive ma con ibridazione e geometria diverse



STABILITÀ CARBOCATIONI e RADICALI

Carbocationi e radicali sono più stabili se C + o C- è legato ad altri GRUPPI ALCHILICI

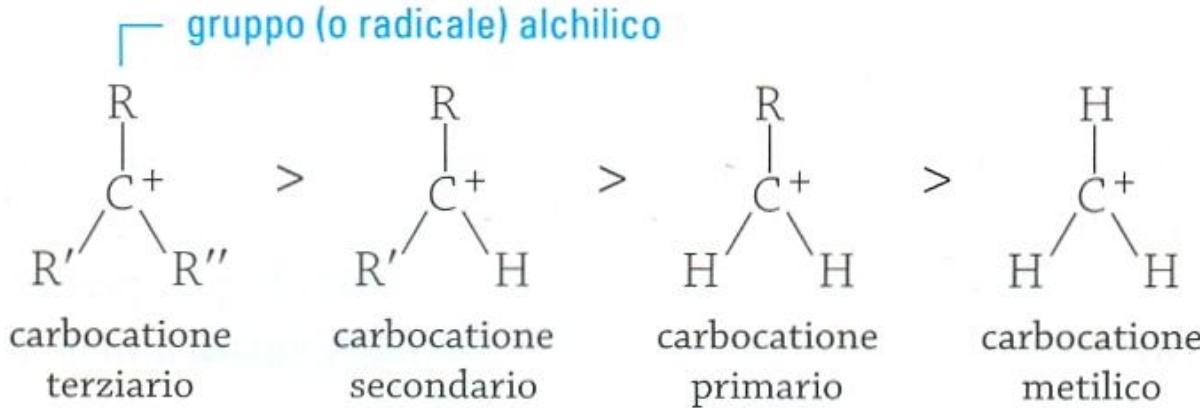


elettronondonatori, spostano su C una parte della nuvola elettronica, stabilizzando la carica positiva (o elettrone spaiato)

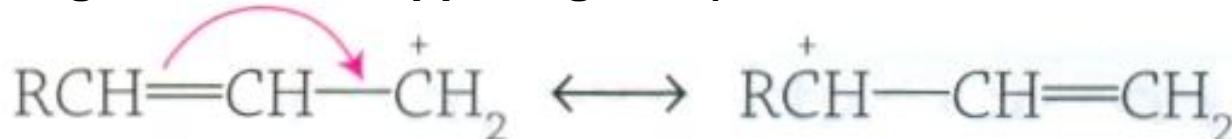
ordine di stabilità

carbocatione terziario > secondario > primario > metilico

(i radicali alchilici sono più ricchi di elettroni rispetto all'atomo di H)



ancora più stabili sono i carbocationi allilici, con C+ coniugato con un doppio legame (delocalizzazione carica)

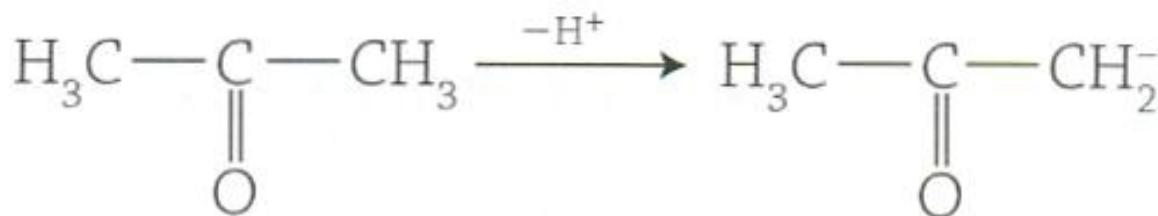
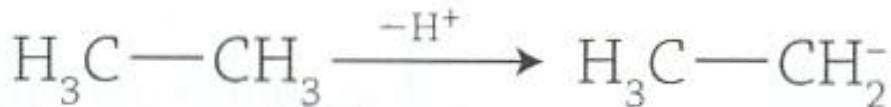


STABILITÀ CARBOANIONI

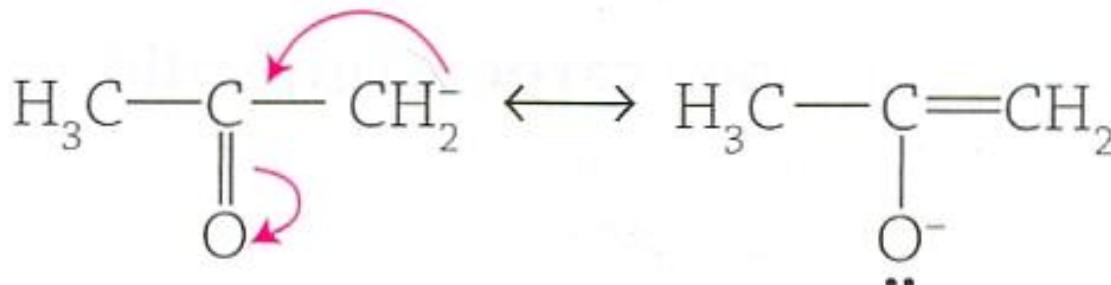
i carboanioni sono più stabili se C negativo
è “aiutato a sopportare” la carica negativa



elettron attrattori, in grado di attirare elettroni,
come atomi molto elettronegativi (ossigeno, alogeni)

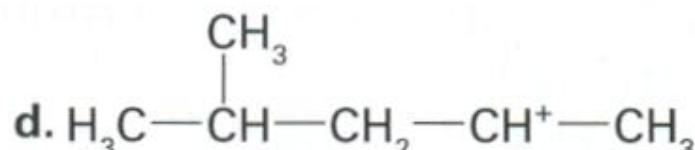
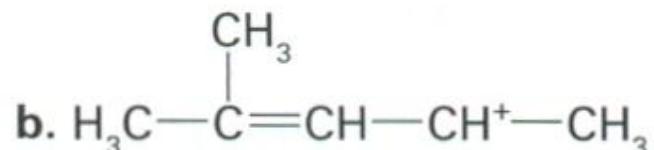
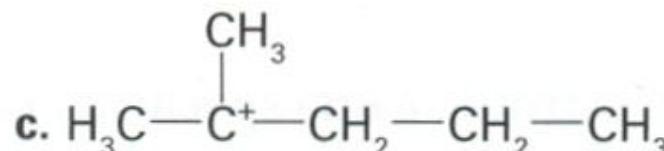
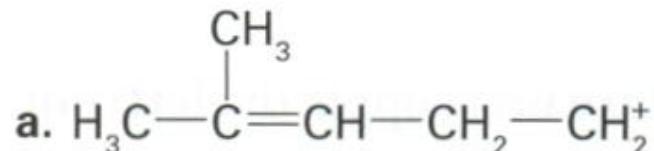


seconda reazione più probabile, O richiama elettroni e nello ione si verifica delocalizzazione di carica



Ordinare i carbocationi a seconda della loro stabilità

Disponete i seguenti carbocationi in ordine di stabilità crescente.



Soluzione

Per decidere l'ordine di stabilità è necessario anzitutto stabilire a quale classe appartiene ogni carbocatione. ▼ **Classificate ogni carbocatione come primario, secondario, terziario o allilico.**

Nell'ordine:

- primario (il carbonio con carica positiva è legato a un solo atomo di carbonio);
b. allilico; c. terziario; d. secondario.

$a < d < c < b$ per stabilità crescente.



ELETTROFILI e NUCLEOFILI

il comportamento delle molecole è influenzato dalla tendenza ad accettare o a cedere elettroni

nelle molecole sono presenti siti reattivi

- atomi che cercano elettroni (perché poveri di e^-)
- atomi disponibili a cedere elettroni (perché ricchi di e^-)

ELETTOFILO = specie in grado di accettare e^-

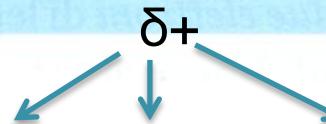
NUCLEOFILO = specie in grado di condividere una coppia di e^-



Gli **elettrofili** sono specie chimiche con una parziale o totale carica positiva oppure con l'ottetto incompleto.

Sono elettrofili:

- gli atomi di *carbonio* dei gruppi atomici $\text{>} \text{CO}$, $-\text{CHO}$ e $-\text{COOH}$;
- i *cationi* H^+ e NO_2^+ ;
- i *carbocationi* $^+\text{CH}_3$, $^+\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
- le *molecole* di AlCl_3 e BF_3 .



Gli elettrofili (dal greco: *amici degli elettroni*) tendono a reagire con specie chimiche ricche di elettroni (nucleofili) accettando un doppietto elettronico libero e formando un legame covalente.

I **nucleofili** sono specie chimiche con una parziale o totale carica negativa oppure con un doppietto elettronico disponibile.

Sono nucleofili:



- gli atomi di *ossigeno* dei gruppi $\text{>} \text{CO}$ e $-\text{CHO}$;
- gli *anioni* CN^- e OH^- ;
- i *carbanioni* $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}^-$;
- le *molecole* di NH_3 , $-\text{NH}_2$, $\text{>} \text{NH}$ e H_2O .

I nucleofili (dal greco: *amici del nucleo*, ovvero di cariche positive) tendono a reagire con gli elettrofili condividendo il doppietto elettronico disponibile e formando un legame covalente.



Un nucleofilo è uno ione negativo o una molecola che possiede una coppia di elettroni non condivisa; grazie a questa coppia il nucleofilo attacca il centro positivo di un'altra molecola oppure un catione. **Quanto maggiore è la capacità del nucleofilo di donare la coppia di elettroni, tanto più esso è reattivo.** I nucleofili vengono classificati in **forti** e **deboli** proprio in riferimento alla loro reattività relativa nelle reazioni di sostituzione nucleofila del 2° ordine (S_N2). Un nucleofilo è **forte** se reagisce rapidamente con un dato substrato, è invece **debole** se, nelle stesse condizioni sperimentali, reagisce lentamente.

Da quanto detto, puoi capire che **non esiste una graduatoria assoluta di nucleofilicità**, ma essa è certamente influenzata da alcuni parametri strutturali.

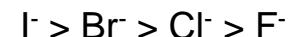
Un nucleofilo anionico è sempre più forte del suo acido coniugato: lo ione OH^- è quindi un nucleofilo più forte del suo acido coniugato H_2O ;

Per una serie di nucleofili in cui il centro nucleofilo è costituito dallo stesso atomo, **la scala di nucleofilicità corrisponde alla scala di basicità**. I composti ossigenati, per esempio, mostrano il seguente ordine di reattività nucleofila:



Uno ione alcossido è infatti più basico di uno ione idrossido e questo, a sua volta, di uno ione fenossido.

Quando gli atomi nucleofili non sono gli stessi, ma l'atomo nucleofilo appartiene allo stesso gruppo della tavola periodica **il nucleofilo più forte è quello che possiede l'atomo nucleofilo più grande**. Per esempio, in solventi come l'acqua o gli alcoli, l'ordine di nucleofilicità degli ioni alogenuro è il seguente:



Tale comportamento non dipende soltanto dall'interazione del nucleofilo con le molecole di solvente ma anche dal fatto che gli atomi più grandi sono più polarizzabili, cioè le loro nuvole elettroniche sono più facilmente distorte da una carica elettrica esterna.

In generale comunque, se la reazione avviene **in un solvente protico** (come H_2O o ROH) l'ordine di nucleofilicità decrescente per i nucleofili che si incontrano più frequentemente è il seguente:

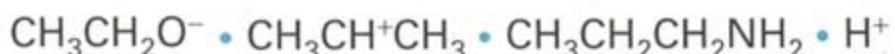


reattività



Riconoscere eletrofili e nucleofili

Decidete se ognuna delle seguenti specie è un nucleofilo o un eletrofilo.



Soluzione

Gli eletrofili sono poveri di elettroni e i nucleofili hanno coppie di elettroni da condividere. ▼ Individuate le specie povere di elettroni e quelle con doppietti elettronici disponibili.

Specie povere di elettroni

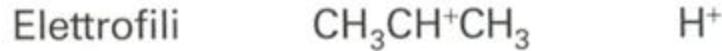


Specie con doppietti disponibili



Tutti gli ioni positivi sono poveri di elettroni; al contrario, hanno doppietti disponibili tutti gli ioni negativi come $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ e le specie che, pur non avendo cariche negative, contengono atomi con doppietti solitari, come l'azoto in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

▼ Ora stabilite quali sono gli eletrofili e quali i nucleofili.



alcheni: addizione eletrofila reattività



REAZIONI dei COMPOSTI ORGANICI



tre tipi fondamentali

ADDIZIONE

SOSTITUZIONE

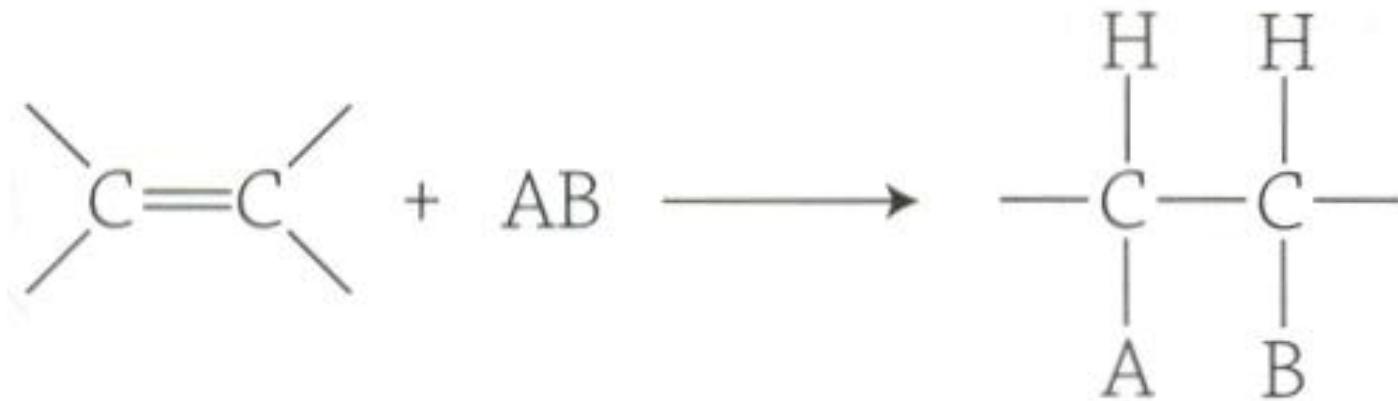
ELIMINAZIONE



REAZIONI dei COMPOSTI ORGANICI

ADDITIONE

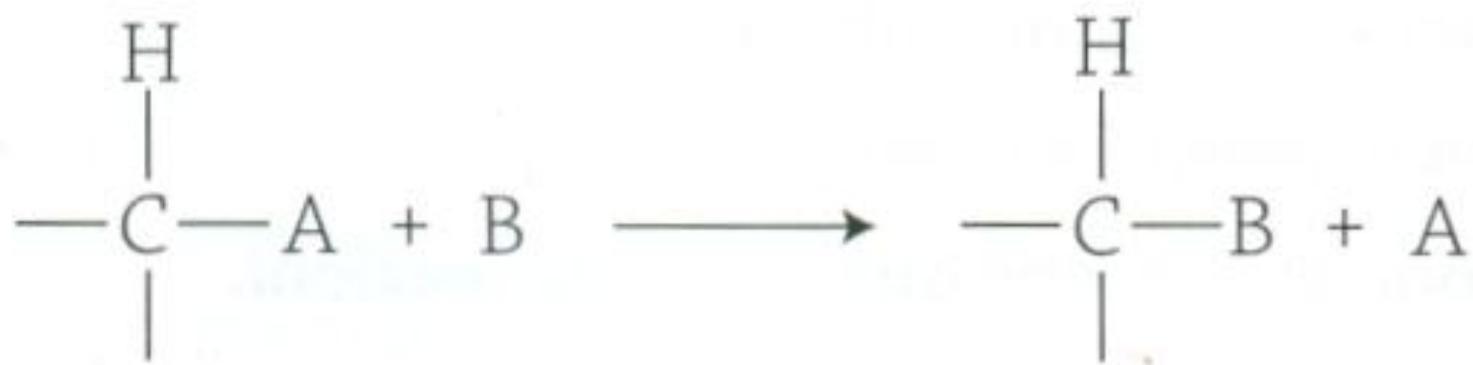
un composto insaturo diventa saturo
nuovi atomi si legano agli atomi che formano il legame multiplo
il legame π si rompe e al suo posto si formano 2 legami σ



REAZIONI dei COMPOSTI ORGANICI

SOSTITUZIONE

un atomo di un composto viene sostituito da un atomo diverso
non ci sono modifiche nel tipo di legami presenti

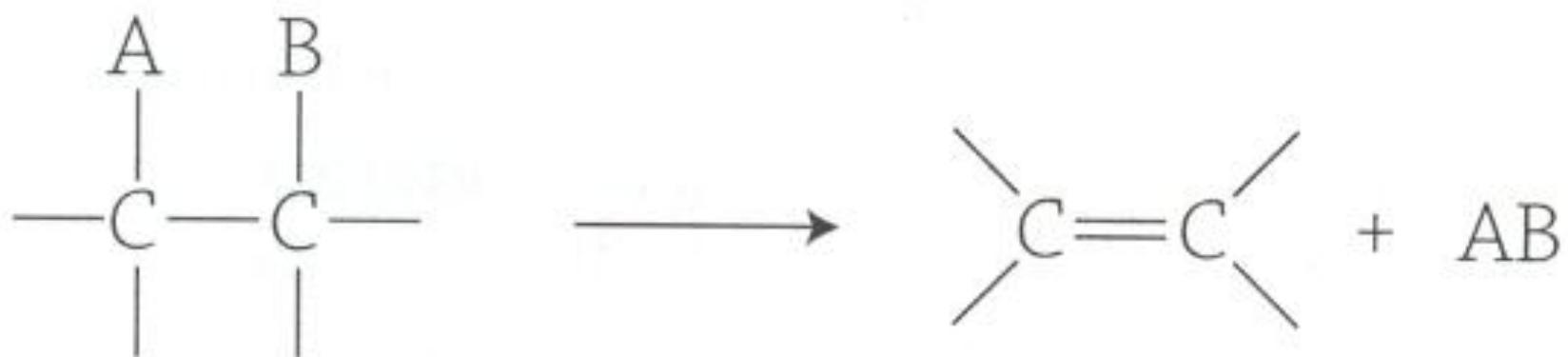


REAZIONI dei COMPOSTI ORGANICI

ELIMINAZIONE

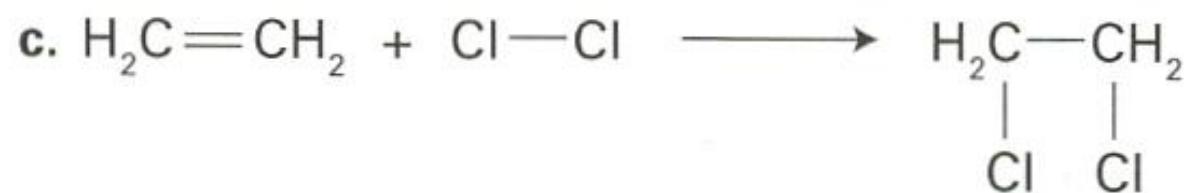
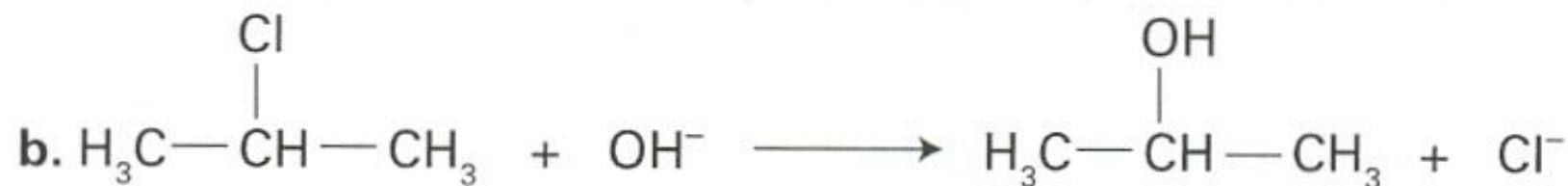
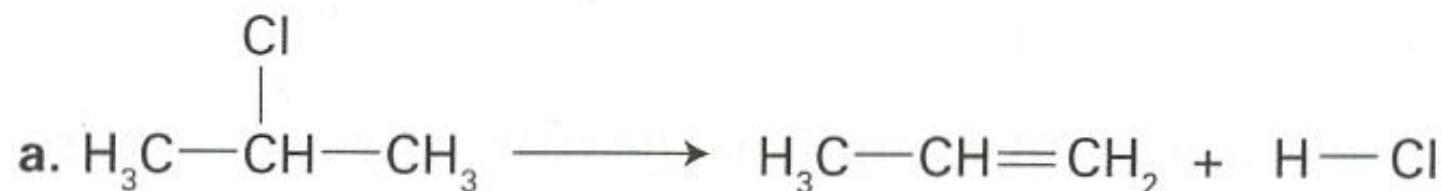
un composto saturo diventa insaturo
allontanando da sé atomi o gruppi di atomi

due atomi (o gruppi) legati mediante legami σ a due C adiacenti sp^3
lasciano la molecola e vengono sostituiti dalla formazione di un **legame π**
tra i due C che assumono ibridazione sp^2



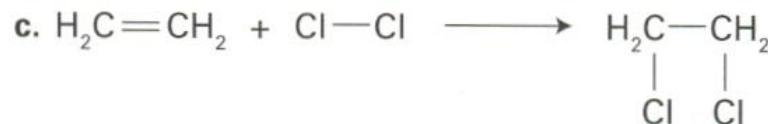
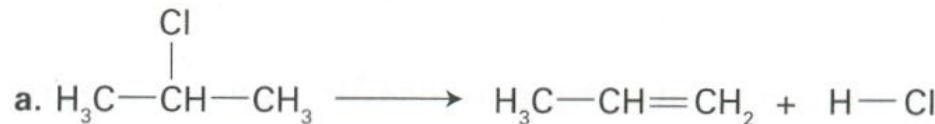
Riconoscere le reazioni di addizione, sostituzione ed eliminazione

Classifica le seguenti reazioni come addizioni, sostituzioni o eliminazioni.



Riconoscere le reazioni di addizione, sostituzione ed eliminazione

- Classifica le seguenti reazioni come addizioni, sostituzioni o eliminazioni.



Soluzione

Nelle reazioni di addizione si parte da un composto con un legame multiplo (doppio o triplo) e se ne ottiene uno con legami semplici, nelle eliminazioni avviene il contrario; nelle sostituzioni reagente e prodotto hanno lo stesso tipo di legami, ma con atomi o gruppi differenti.

▼ Esaminate ogni reazione per vedere se ci sono legami multipli che scompaiono dai reagenti o che appaiono nei prodotti.

- Si forma un legame multiplo che non era presente;
- non si ha scomparsa o formazione di legami multipli;
- un legame multiplo si trasforma in legami semplici.

▼ Decidete ora a che tipo di reazione appartiene ognuna delle reazioni.

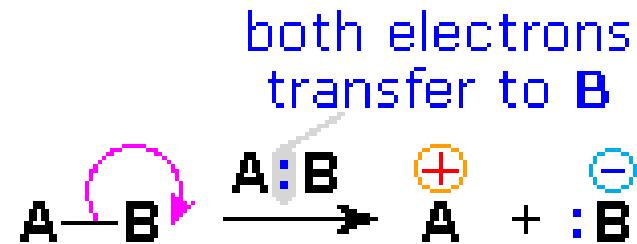
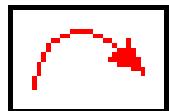
- Eliminazione;
- sostituzione;
- addizione.



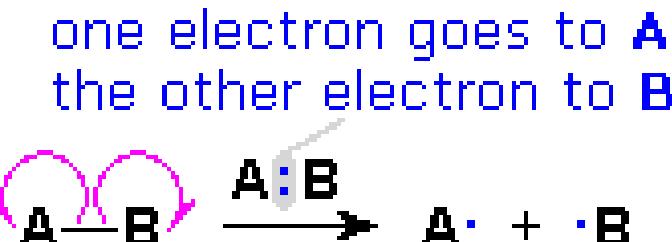
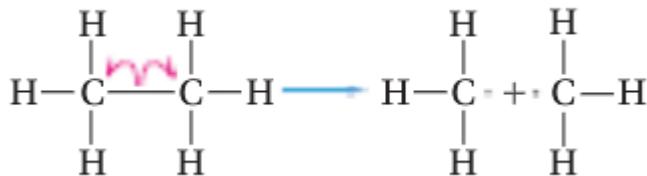
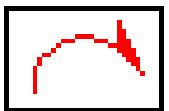
Il significato delle frecce

Nelle reazioni chimiche le frecce hanno significati ben precisi:

1. **FRECCE CURVE**: rappresentano il movimento degli elettroni nel corso delle reazioni. Partono sempre dalla posizione iniziale degli elettroni e terminano in quella che sarà la posizione finale degli elettroni



2. **FRECCIA AD AMO**: indica il movimento di un solo elettrone



3. **FRECCE DIRITTE con una sola aletta**: vanno dai reagenti ai prodotti nelle reazioni reversibili



ACIDI e BASI secondo Lewis

Si dicono acidi le specie che possono accettare una coppia di elettroni; si dicono basi le specie che possono mettere a disposizione una coppia di elettroni libera da legami.

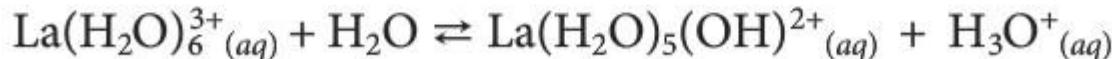


Le specie acide e basiche possono essere sia molecole neutre sia ioni. Lo ione H^+ , per esempio, è un acido secondo Lewis perché può accettare un doppietto elettronico da un donatore, come l'acqua o l'ammoniaca: nel primo caso si forma lo ione idronio mentre nel secondo lo ione ammonio.



Molti cationi metallici, soprattutto quelli di transizione, si comportano in acqua da acidi di Lewis accettando i doppietti elettronici delle molecole di acqua e trasformandosi in ioni complessi che possono a loro volta reagire con l'acqua.

Il catione lantanio, La^{3+} , per esempio, legandosi a 6 molecole d'acqua, forma lo ione complesso $La(H_2O)_6^{3+}$. Quest'ultimo, a sua volta, si comporta come segue:

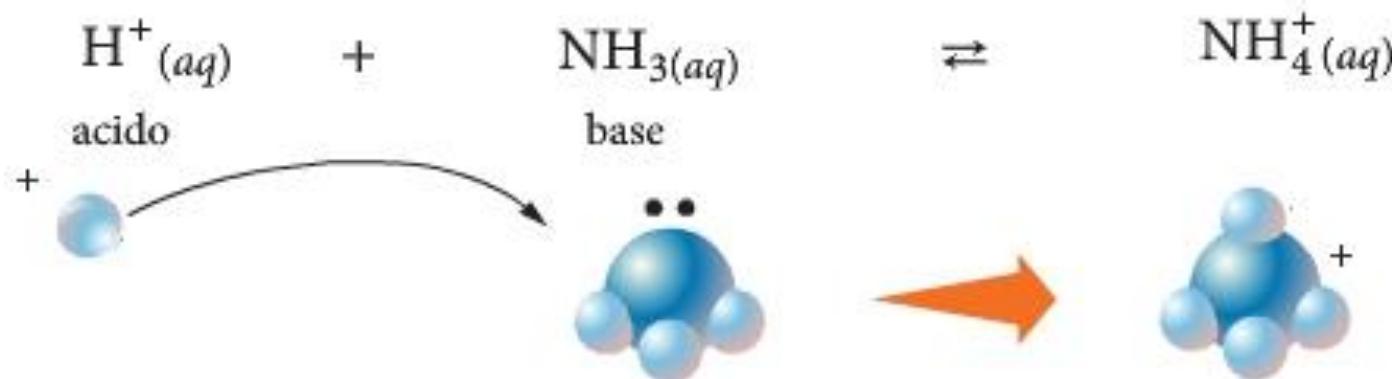
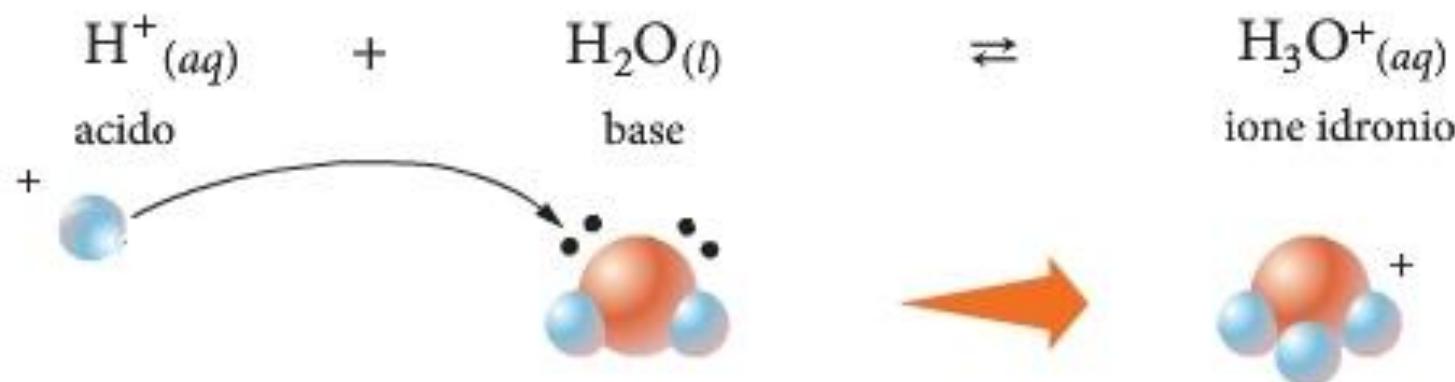


Altri acidi di Lewis sono molecole con struttura elettronica incompleta, quali per esempio $AlCl_3$ e BF_3 .



ACIDI e BASI secondo Lewis

ione H⁺



definizione di acido-base secondo Lewis

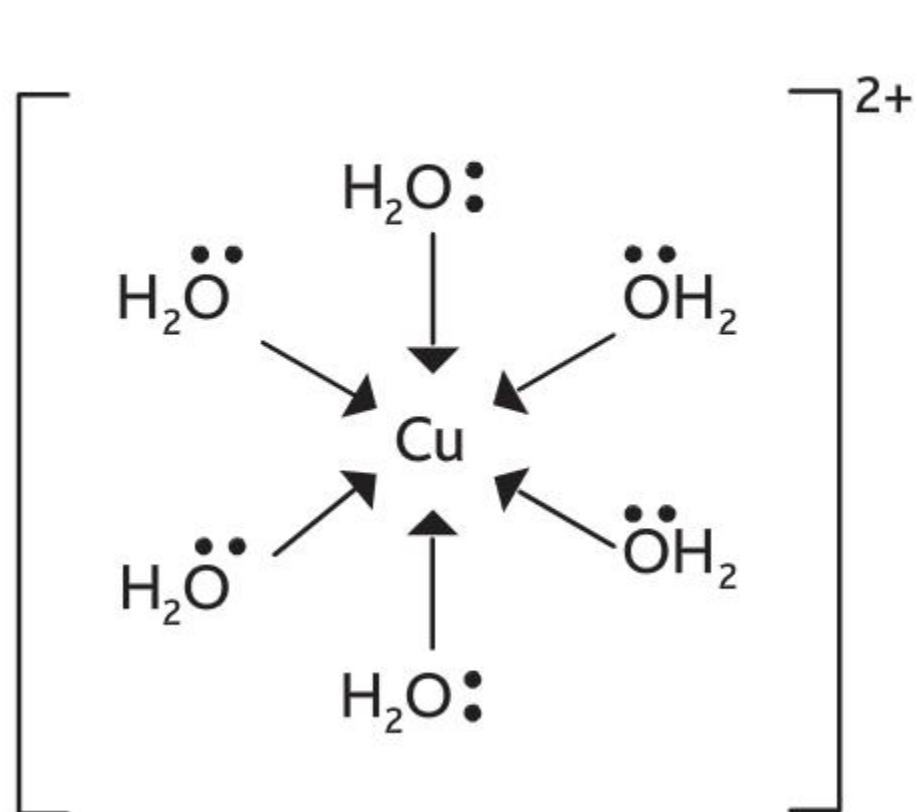




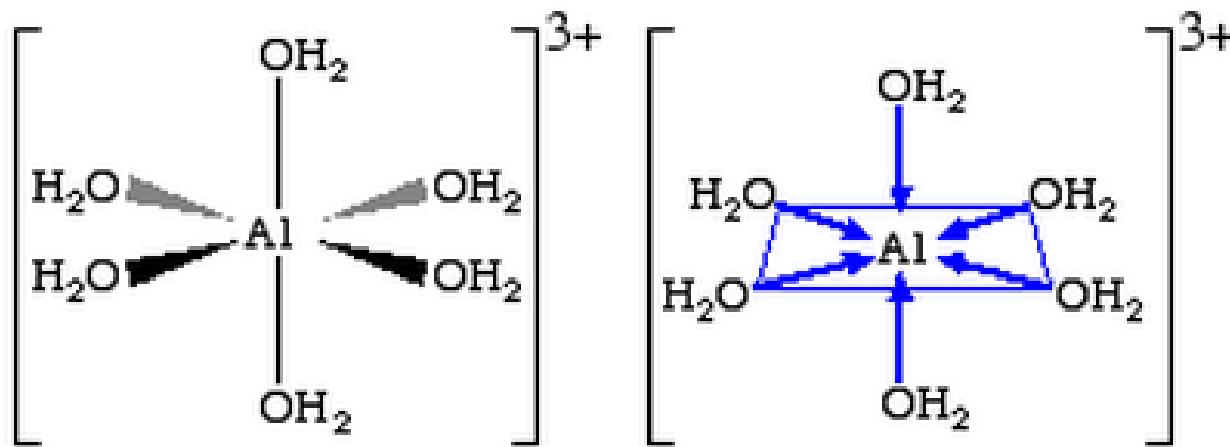
ACIDI e BASI secondo Lewis

cationi metallici

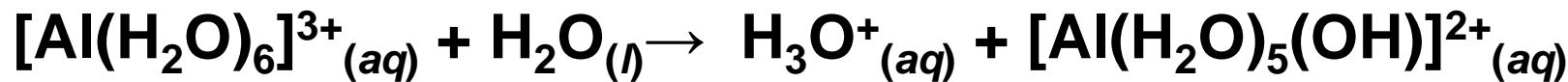
Applicando la definizione di Lewis, tutti i leganti sono delle basi e tutti gli ioni metallici sono degli acidi.



Ciò che si forma quando uno ione metallico (*acido di Lewis*) in soluzione acquosa si lega ad alcune molecole di acqua (*base di Lewis*) è un complesso, detto **aquaione**. Per esempio, lo ione Al^{3+} in acqua forma l'aquaione $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}_{(aq)}$. Sono proprio gli aquaioni che possono fungere da acidi, ma **da acidi di Brönsted**; infatti, quando l' H_2O si coordina al centro metallico viene ceduta densità elettronica da parte dell'ossigeno, lasciando gli atomi di idrogeno con una parziale carica positiva, maggiore di quella presente nelle molecole non interessate alla coordinazione.



L'acidità delle soluzioni contenenti gli aquaioni deriva quindi dalla **polarizzazione dei legami O-H** che determina il **distacco di uno o più ioni idrogeno**:



La polarizzazione del legame O-H è tanto più intensa quanto più gli ioni metallici sono piccoli e con carica elevata. I cationi dei metalli dei gruppi 1 e 2, così come quelli con carica +1 degli altri gruppi, sono troppo grandi e/o hanno carica troppo bassa per polarizzare apprezzabilmente le molecole di acqua dei rispettivi aquaioni

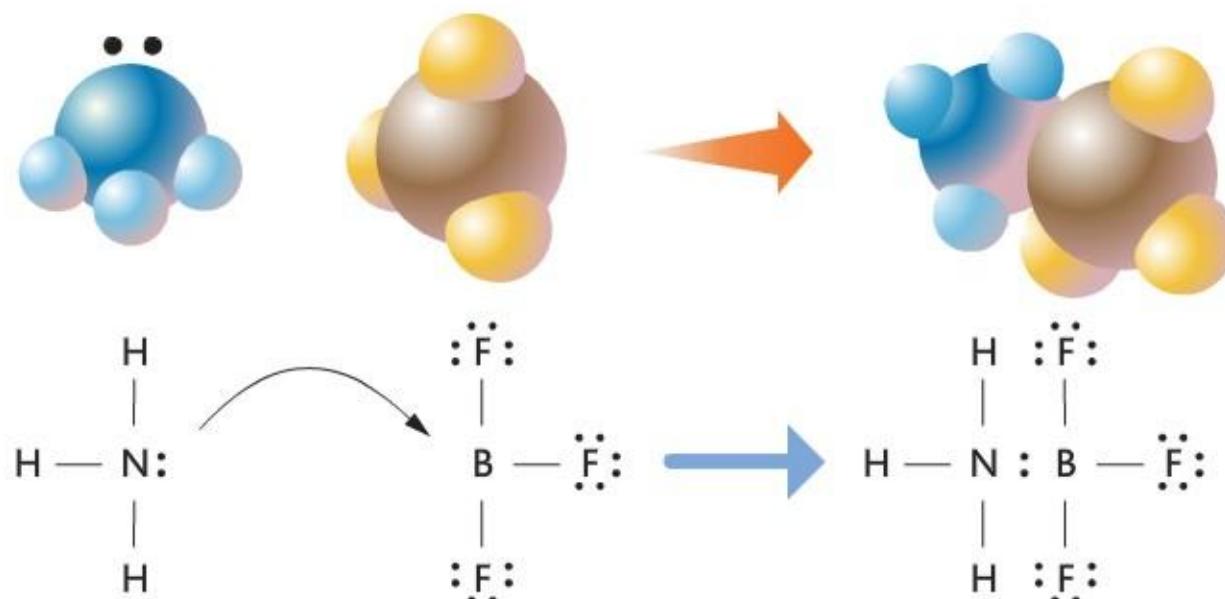


ACIDI e BASI secondo Lewis

molecole con struttura elettronica incompleta

Nel trifluoruro di boro, per esempio, il boro ha soltanto sei elettroni nello strato di valenza (anziché otto) ed è in grado di accettare un doppietto elettronico di un donatore quale l'ammoniaca; il risultato è la formazione di un *addotto* tra BF_3 e NH_3 .

Poiché la reazione avviene senza **scambio di protoni** tali sostanze non potrebbero rientrare né nella classificazione di Brönsted né, tantomeno, in quella di Arrhenius.



K_a e pK_a K_b e pK_b

Come per il pH anche per K_a e K_b conviene operare la **trasformazione** in pK_a e pK_b ,

$$pK_a = - \log_{10} K_a;$$
$$pK_b = - \log_{10} K_b$$

come per il pH, all'**aumentare** del valore di **pKa**, corrisponde un **acido** sempre più **debole**; empiricamente risulta che:

- $pK_a < 0 \rightarrow$ acido **fortissimo**
- $0 < pK_a < 3 \rightarrow$ acido di **media forza**
- $3 < pK_a < 6 \rightarrow$ acido **debole**
- $pK_a > 6 \rightarrow$ acido **debolissimo**

$$pK_a = - \log(K_a)$$

$$K_a = 10^{-pK_a}$$



Esercitazioni

Chimica organica



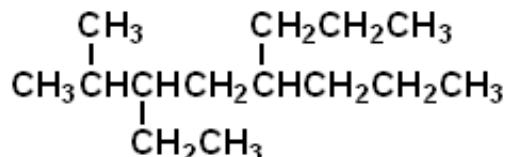


[Alcani](#)
[Scrivere formule](#)
[Alcheni-alchini](#)
[Idrocarburi aromatici](#)
[Stereoisomeri](#)
[Alogenoderivati](#)
[Reazioni alogenoderivati](#)
[Nomenclatura alcoli eteri](#)
[Reazioni alcoli e fenoli](#)
[Aldeidi e chetoni](#)
[Zuccheri](#)
[Acidi carbossilici](#)
[Esteri](#)
[Lipidi](#)
[Ammine ammidi](#)

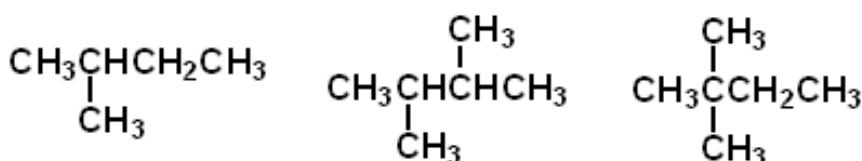
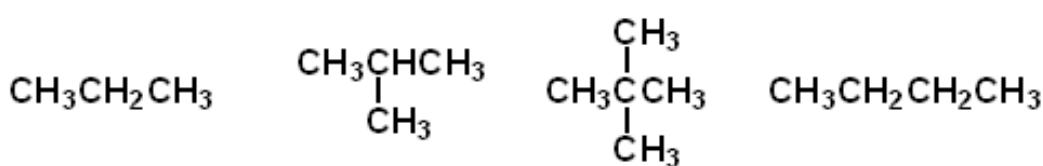
Chimica organica

Alcani: esercizi

1. Scrivere la formula di struttura di tutti gli alcani isomeri con formula bruta C₅H₁₂
2. Scrivere la formula di struttura di tutti gli alcani isomeri con formula bruta C₆H₁₄
3. Quanti idrogeni ha un alcano con 10 atomi di carbonio?
4. Porre in ordine crescente di temperatura di ebollizione i seguenti alcani: ottano, metano, pentano, butano, eptano
5. Quale di questi due alcani isomeri: butano e 2-metilpropano, ha una temperatura di ebollizione più alta?
6. Porre in ordine crescente di temperatura di fusione i seguenti alcani: ottano, metano, pentano, butano, eptano
7. Riconoscere e dare il nome ai gruppi alchilici presenti nel seguente alcano:

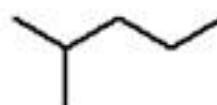
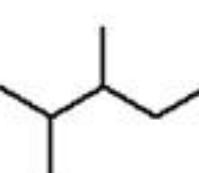
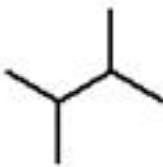
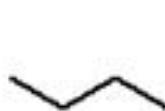


8. Individuare la catena principale e le ramificazioni dell' alcano dell'esercizio precedente.
9. Attribuire il nome agli alcani seguenti e individuare le varie parti che compongono il nome stesso.



Alcani: esercizi

10. Attribuire il grado agli atomi di carbonio dei composti dell'esercizio precedente
11. Scrivere la formula di struttura semplificata dei seguenti alcani: etano, pentano, eptano, ottano
12. Scrivere la formula di struttura semplificata dei seguenti alcani: 2-metilbutano, 3-etilpentano, 2,3-dimetilbutano, 2,2-dimetilbutano, 3-etilpentano
13. Attribuire il nome agli alcani seguenti rappresentati con la formula a segmenti:



14. Scrivere la formula a segmenti dei seguenti alcani: esano, 2-metilbutano, 2-etilpentano, 3,4-dimetilesano
(i nomi sono tutti corretti?)



Alcani: esercizi

PROBLEMI

1. Scrivere la formula di struttura dei seguenti composti: (i nomi sono tutti corretti?)

- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| (a) 2,2,3,3-tetrametilpentano | (e) 2,4-dimetil-4-etileptano |
| (b) 2,3-dimetilbutano | (f) 2,5-dimetilesano |
| (c) 3,4,4,5-tetrametileptano | (g) 2-metil-3-etilpentano |
| (d) 3,4-dimetil-4-etileptano | (h) 2,2,4-trimetilpentano |

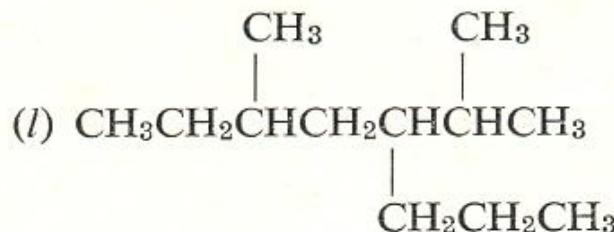
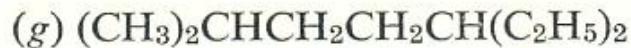
2. Scrivere le formule di struttura e il nome IUPAC dei seguenti composti:

- | | |
|--|---|
| (a) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$ | (e) $CH_3CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_3$ |
| (b) $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$ |
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ |
| (c) $(C_2H_5)_2C(CH_3)CH_2CH_3$ | |
| (d) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)_2$ | (f) $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_3$ |

segue...



Alcani: esercizi

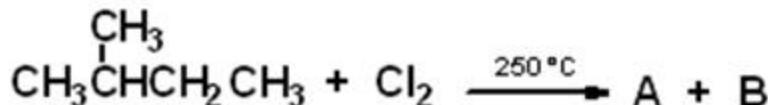
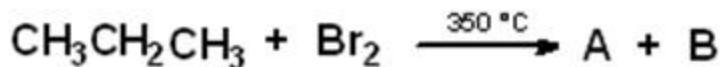


3. Scrivere un composto che abbia: (a) nessun idrogeno terziario;
(b) un idrogeno terziario; (c) due idrogeni terziari; (d) nessun idrogeno secondario; (e) due idrogeni secondari; (f) la metà del numero di idrogeni secondari che di idrogeni primari.
4. Scegliere un composto (se esiste) contenuto nei Problemi 1 e 2 che abbia:
- (a) un gruppo isopropilico
(b) due gruppi isopropilici
(c) un gruppo isobutilico
(d) due gruppi isobutilici
(e) un gruppo *sec*-butilico
(f) due gruppi *sec*-butilici
(g) un gruppo *terz*-butilico
(h) due gruppi *terz*-butilici
(i) un gruppo isopropilico e uno *sec*-butilico
(l) un gruppo *terz*-butilico e uno isobutilico
(m) un gruppo metilico, uno etilico, uno *n*-propilico e uno *sec*-butilico
5. Dire quale o quali alcani di peso molecolare 86 hanno: (a) due monobromoderivati; (b) tre;
(c) quattro; (d) cinque.
6. Dire quanti mono-, di-, e tricloroderivati sono possibili per il ciclopentano



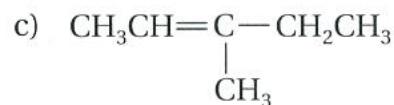
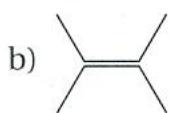
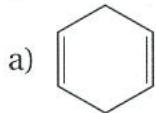
Alcani: esercizi reazioni

1. Quali sono le reazioni principali del metano?
2. Che cosa è un radicale libero?
3. Quali sono i tre stadi di una reazione radicalica?
4. Definire l'espressione: reazione a catena
5. Che cosa è lo stato di transizione di una reazione?
6. Che struttura tridimensionale ha il radicale metile?
7. Che ibridizzazione ha il carbonio nel radicale metile?
8. Scrivere la reazione di combustione del propano
9. Scrivere la reazione di combustione del butano
10. Completare le seguenti reazioni indicando il prodotto più probabile



Alcheni e alchini

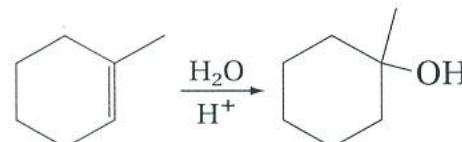
- Scrivi le formule di struttura dei seguenti composti:
 - 1-pentene
 - cicloesene
 - 1,3-dibromo-2-butene
 - 4-metil-2-esino
 - 1,4-cicloesadiene
 - bromuro di vinile
 - vinilciclobutano
 - ioduro di allile
 - 2,3-dicloro-1,3-ciclopentadiene
- Esistono sette alchini isomeri di struttura, aventi formula molecolare C_6H_{10} . Scrivi le loro formule di struttura e i loro nomi.
- Scrivi le formule di struttura dei seguenti composti:
 - 2,3-dimetil-2-butene
 - 3-cloro-2-metilpropene
 - cis-2-metil-3-epitene
 - 4-metilciclopentene
 - trans-2-butene
- Spiega perché i seguenti nomi non sono corretti e attribisci a ciascun composto il nome giusto:
 - 3-pentene
 - 1-metil-2-butene
 - 2-metilcicloesene
 - 2-etil-1-propene
 - 3-pentin-1-ene
 - 3-buten-1-ino
- Per quali dei seguenti composti è possibile la stereoisomeria *cis-trans*? Scrivi le formule di struttura, mettendo in evidenza, quando è il caso, la geometria molecolare.
 - 3-esene
 - 1-ottene
 - 1-cloropropene
 - 3-iodopropene
 - 1,3,5-esatriene
 - 2,3-dibromo-2-butene
- Scrivi le formule di struttura e assegna il nome ai prodotti che si ottengono quando i seguenti composti reagiscono con 1 mole di cloro:



- Da quale idrocarburo insaturo e da quale reagente partiresti per ottenere, mediante una reazione di addizione, i seguenti composti?



- L'idratazione, con catalisi acida, dell'1-metilcicloesene fornisce 1-metilcicloesanolo:



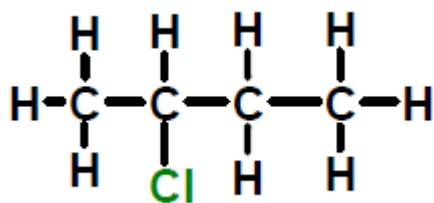
Scrivi tutti i passaggi del meccanismo di questa reazione.

- Scrivi e assegna il nome al composto che si ottiene facendo reagire l'1-esino con 1 mole di acido bromidrico e del composto che si ottiene impiegando 2 moli di acido bromidrico.
- Scrivi le formule di struttura dei composti che si formano per reazione dell'1-butene con ciascuno dei seguenti reagenti:
 - HI
 - H_2 , Pt
 - HBr
 - Br_2

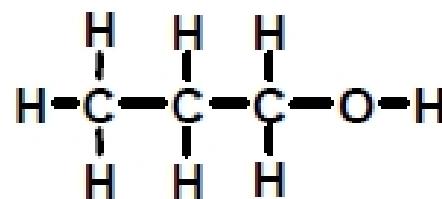


Scrivere formule

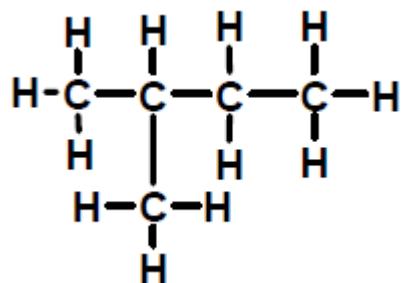
1



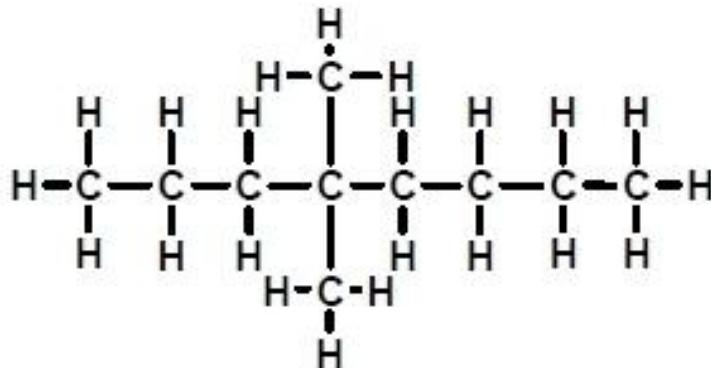
4



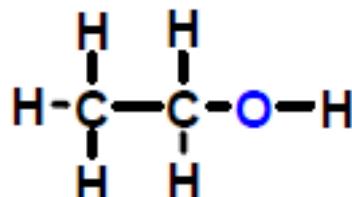
2



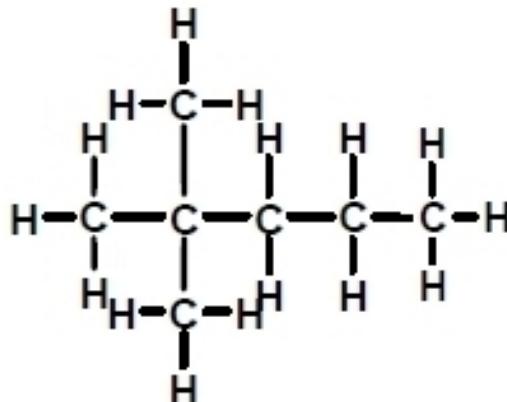
5



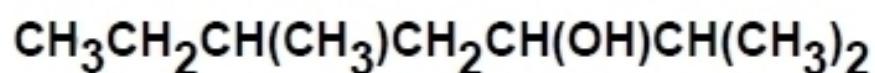
3



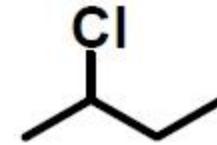
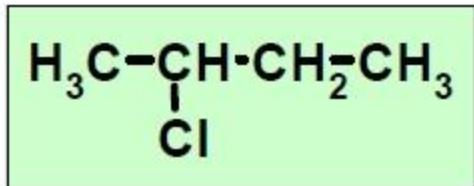
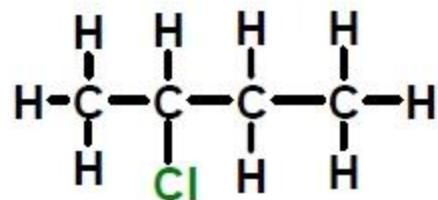
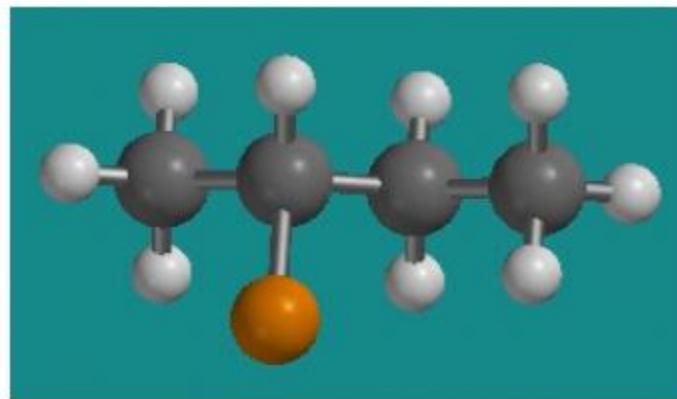
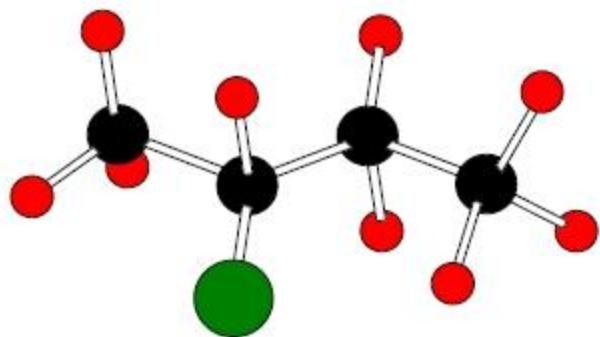
6



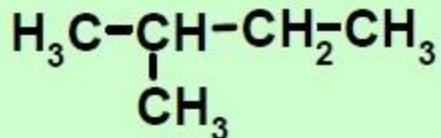
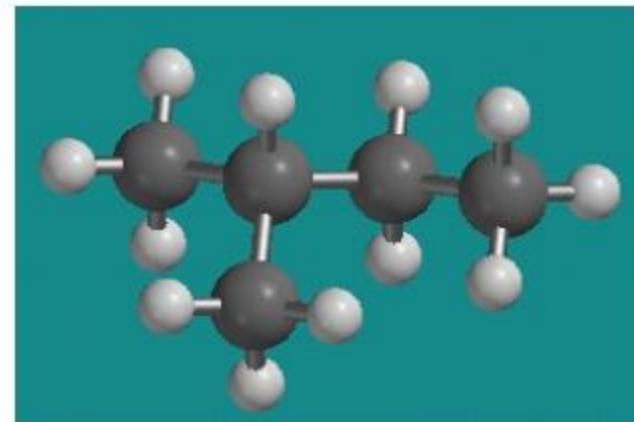
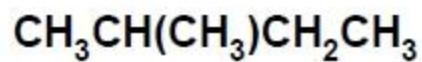
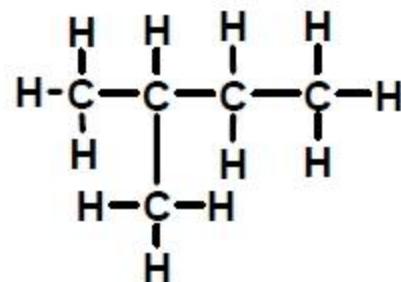
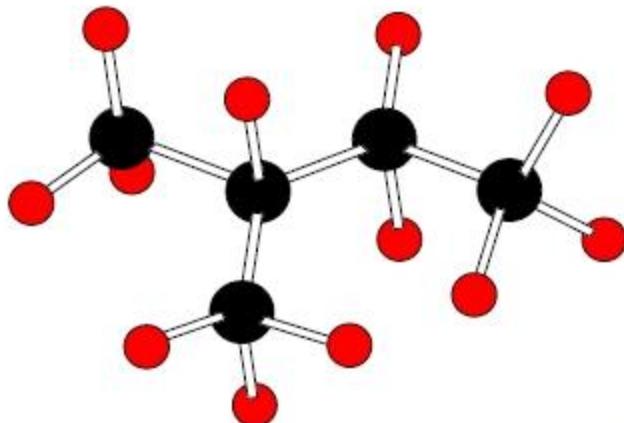
7



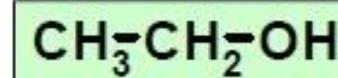
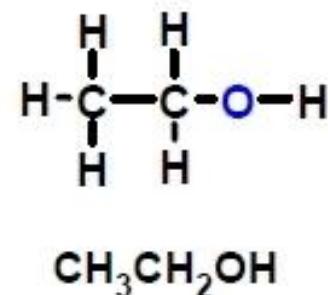
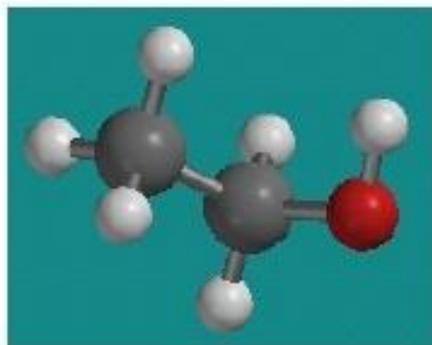
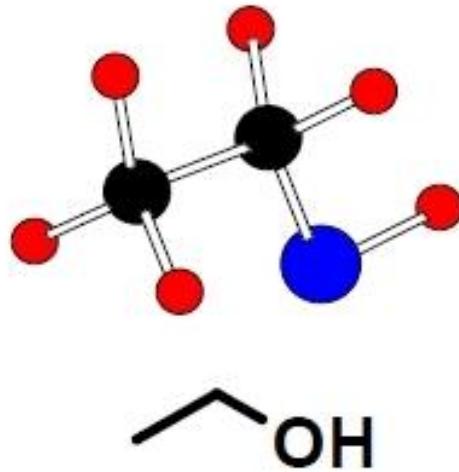
Scrivere formule



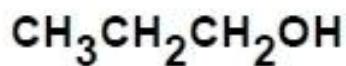
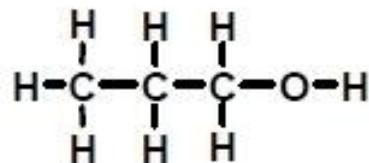
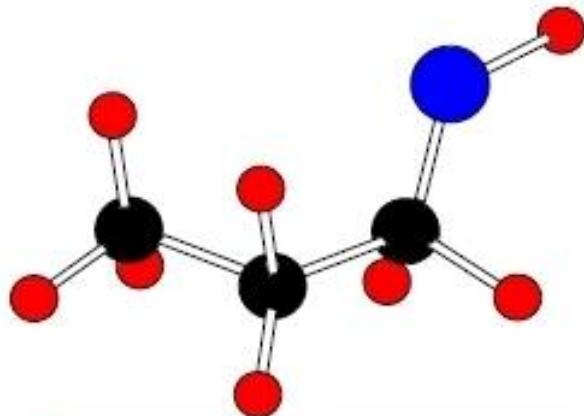
Scrivere formule



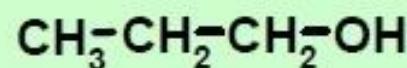
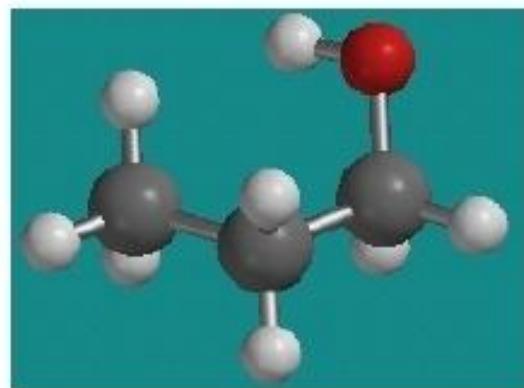
Scrivere formule



Scrivere formule



formula condensata



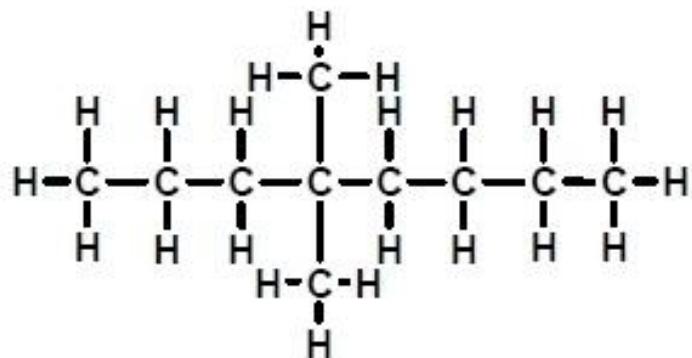
formula semicondensata



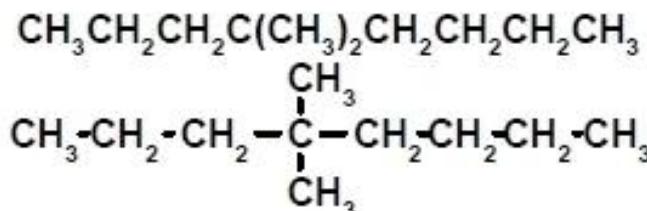
formula a linea di legame



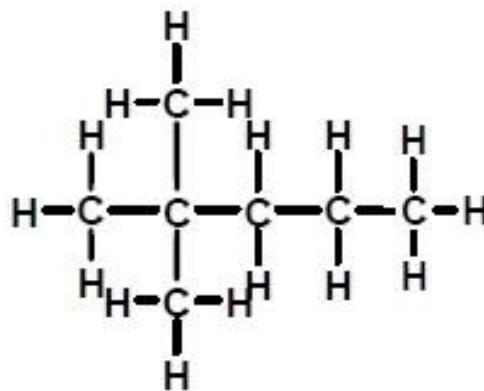
Scrivere formule



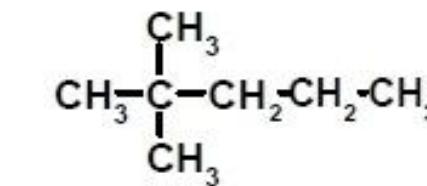
formula condensata



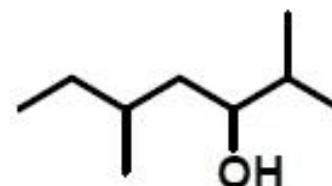
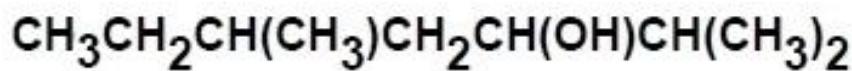
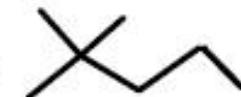
formula semicondensata



formula condensata



formula semicondensata



Idrocarburi aromatici

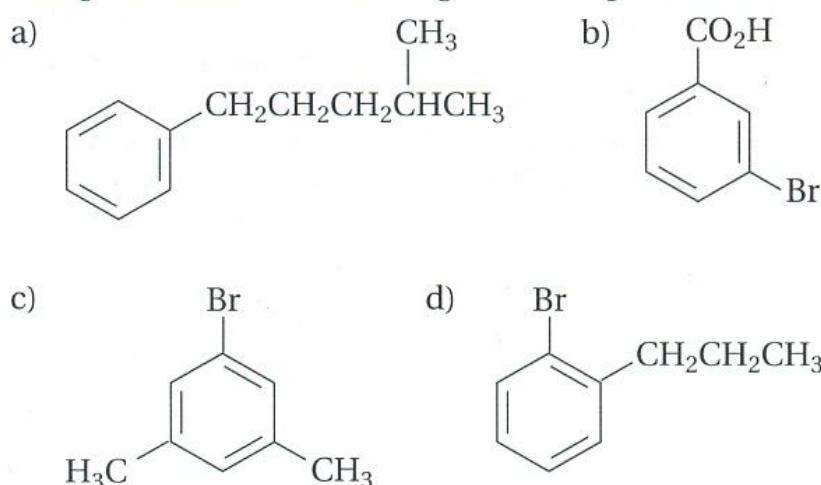
1. Scrivi le formule di struttura dei seguenti composti:

- a) 1,3,5-triclorobenzene
- b) *o*-bromotoluene
- c) *p*-dipropilbenzene
- d) isopropilbenzene (cumene)
- e) *p*-bromofenolo
- f) *p*-clorostirene
- g) 2,3-difenilbutano
- h) 2-cloro-4-etil-3,5-dinitrotoluene

2. Scrivi le formule di struttura dei seguenti composti:

- | | |
|-------------------------------|----------------------------------|
| a) <i>m</i> -bromofenolo | b) <i>p</i> -bromonitrobenzene |
| c) <i>p</i> -cloroacetofenone | d) acido <i>o</i> -nitrobenzoico |
| e) 2,4,6-trimetilanilina | f) 1,4-dicicloesilbenzene |

3. Assegna il nome IUPAC ai seguenti composti:



4. Scrivi le formule e i nomi di tutti i possibili

- a) trimetilbenzeni
- b) dibromonitrobenzeni

5. Scrivi le formule e i nomi di tutti i composti aromatici di formula molecolare C_7H_7Br .

6. Scrivi le formule di struttura e i nomi di tutti i

- a) dinitrobenzeni
- b) clorodimetilbenzeni

7. Scrivi tutti i passaggi del meccanismo della reazione del benzene con 2-bromo-2-metilpropano, in presenza di $AlBr_3$ come catalizzatore.

8. Scrivi tutti i passaggi del meccanismo della reazione del *p*-xilene con acido nitrico, in presenza di H_2SO_4 come catalizzatore.



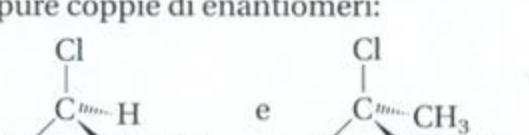
Stereoisomeri

1. I seguenti composti sono chirali o achirali?
 a) 2,4-dimetileptano
 b) 5-etil-3,3-dimetileptano

2. Quali delle seguenti sostanze hanno centri stereogeni?
 a) 1,2-dibromopropano b) 2,2-diiodobutano
 c) 2-etilpentano d) 3,3-dicloroesano
 e) etilciclobutano f) 3-bromoesano

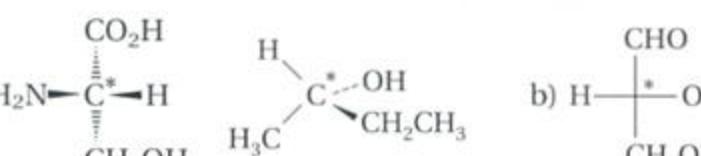
3. Scrivi le formule di struttura di molecole chirali che abbiano le seguenti caratteristiche:
 a) un bromoalcano, $C_5H_{11}Br$
 b) un alcol, $C_6H_{14}O$
 c) un alchene, C_6H_{12}
 d) un alcano, C_8H_{18}

4. Accerta se le seguenti strutture sono tra loro identiche, oppure coppie di enantiomeri:

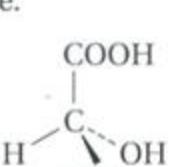


5. Metti i seguenti gruppi in ordine di priorità: $-H$, $-Br$, $-CH_3$ e $-CH_2OCH_3$.
 Stabilisci l'ordine di priorità nelle seguenti serie di gruppi:
 a) $-CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-H$, $-NH_2$
 b) $-OH$, $-F$, $-CH_3$, $-CH_2OH$
 c) $-OCH_3$, $-NHCH_3$, $-CH_2NH_2$, $-OH$

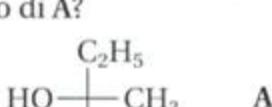
6. Stabilisci se i centri stereogeni contrassegnati da un asterisco nelle strutture che seguono hanno configurazione *R* o *S*.

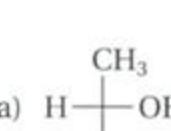
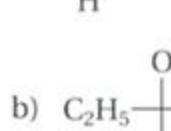
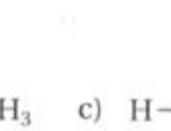


7. Questo è uno dei due enantiomeri dell'acido lattico. Stabilisci se ha configurazione *R* oppure *S*. Disegna la sua immagine speculare.



8. Quali delle seguenti proiezioni di Fischer hanno la stessa configurazione di A? Qual è la proiezione di Fischer dell'enantiomero di A?

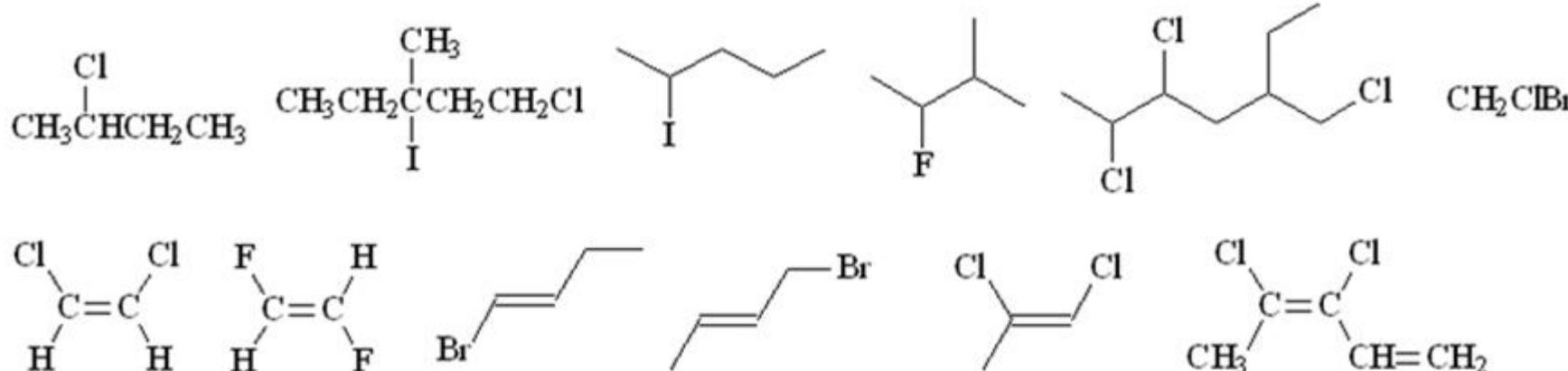


a)  b)  c) 



Alogenoderivati

1. Attribuire il nome IUPAC ai seguenti composti e, dove possibile, anche la configurazione *cis-trans*



2. Scrivere la formula di struttura dei seguenti composti espansa e a scheletro:

- a) 2,3-diclorobutano;
- b) 2,2-dimetil-5-bromopentano;
- c) 1,2,4-tricloro-2-metilbutano;
- d) 3,4-dibromoesano;
- e) 2-fluoro-2-iodopentano;
- f) *trans*-1-cloropropene;
- g) *trans*-1,5-difluoro-2-pentene;
- h) 2-bromo-1-pentene;
- i) *cis*-1-bromo-3-fluoropropene;
- l) *cis*-1-bromo-4-cloro-2-butene;
- m) 4-bromo-4-etyl-4-ottene



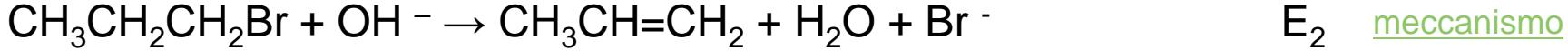
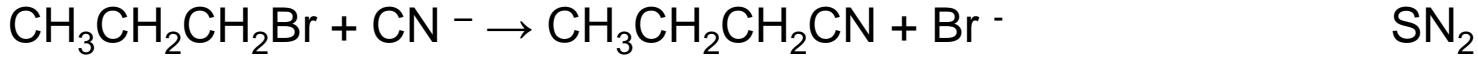
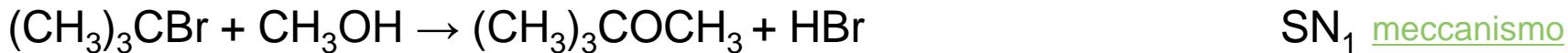
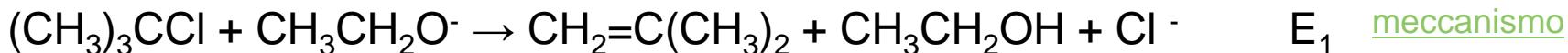
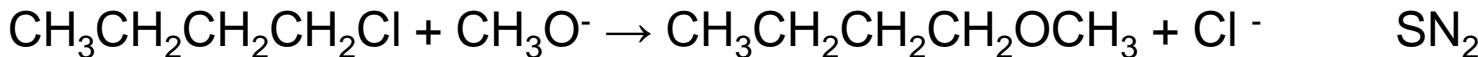
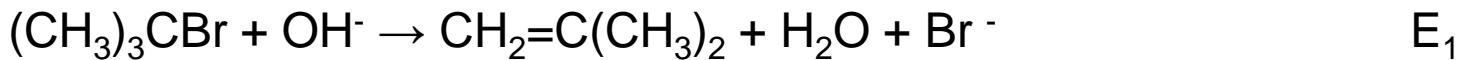
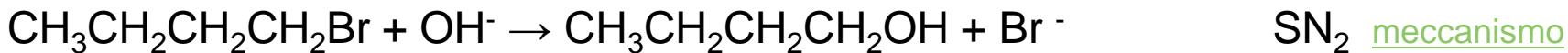
Reazioni alogenuri: trovare i prodotti secondo il meccanismo indicato



OH^- e CH_3O^- sono nucleofili e basi forti, CN^- è un potente nucleofilo



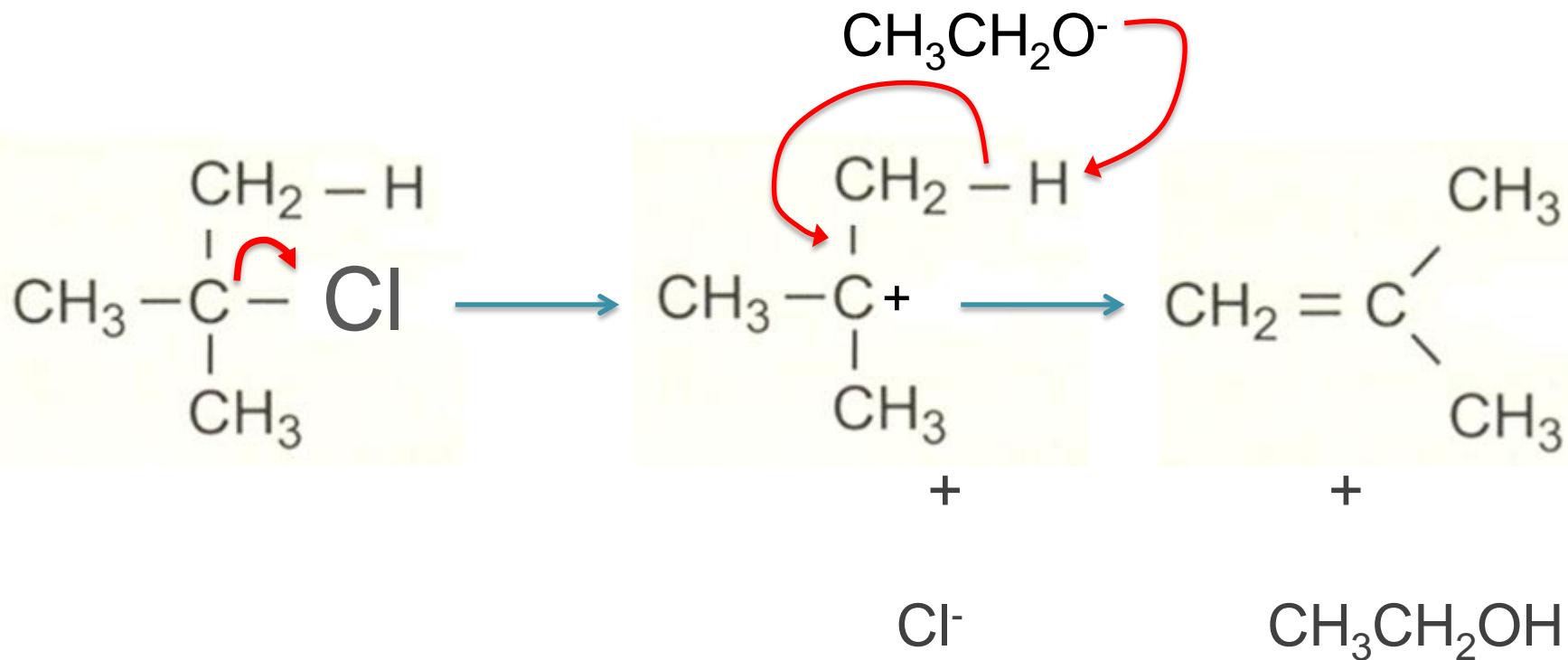
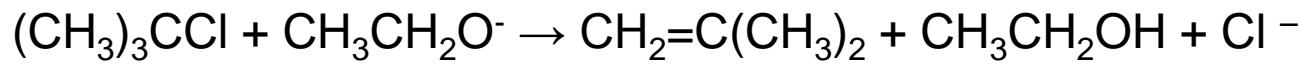
Reazioni alogenuri: trovare i prodotti secondo il meccanismo indicato

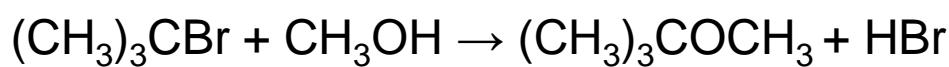


OH^- e CH_3O^- sono nucleofili e basi forti, CN^- è un potente nucleofilo

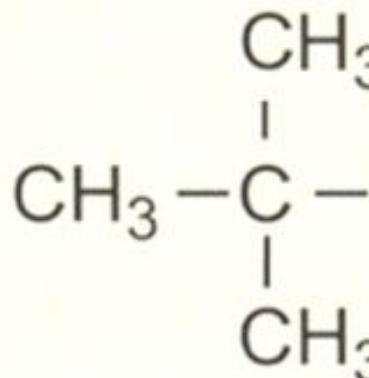
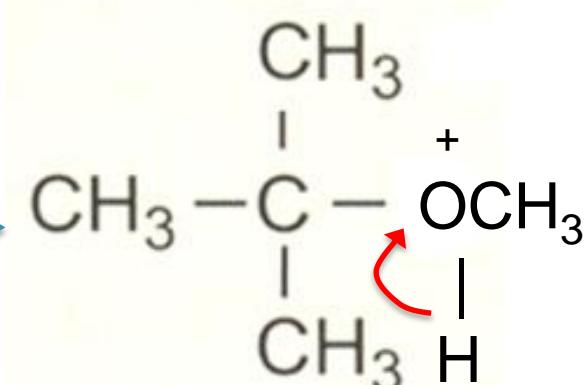
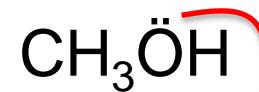
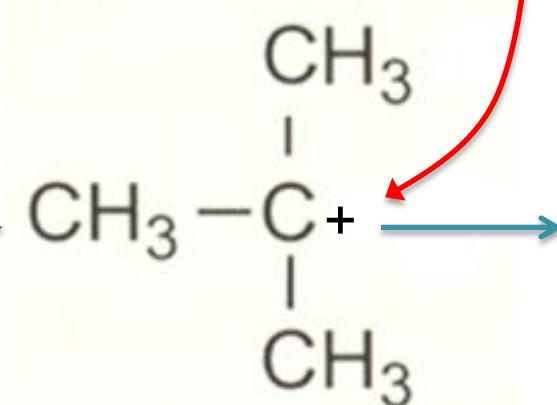
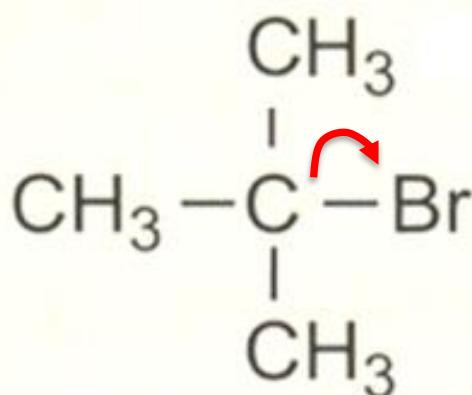


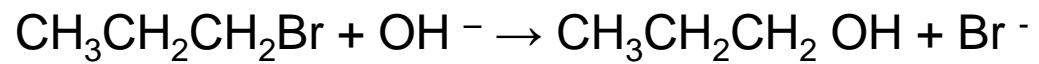
E1



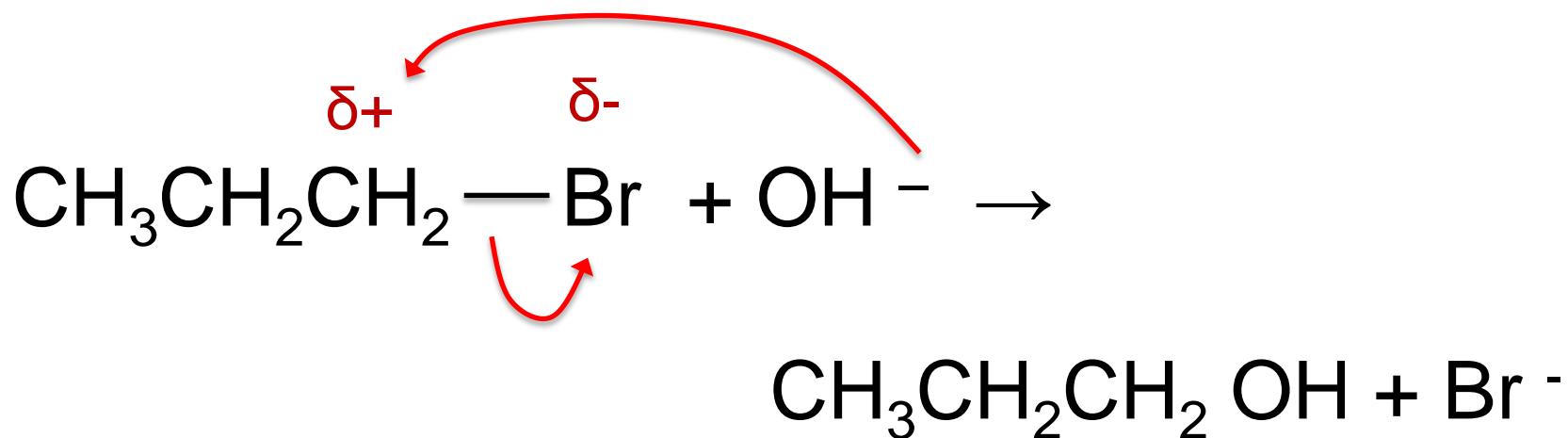


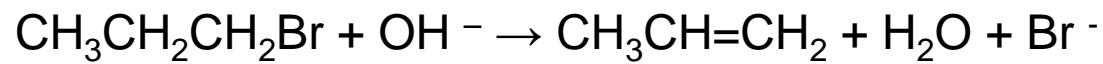
SN1



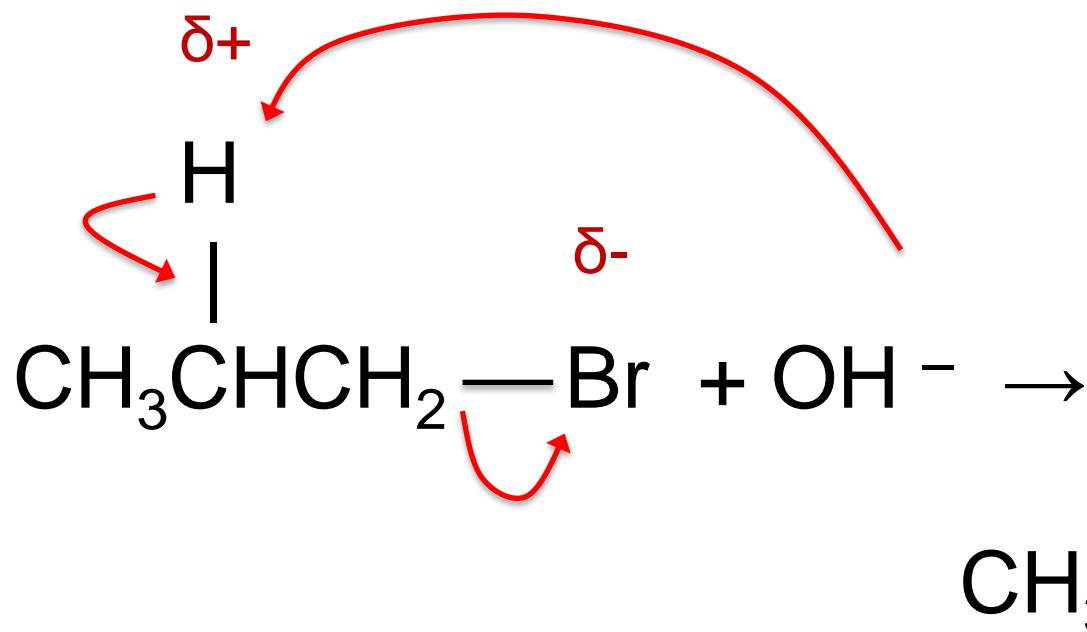


SN2

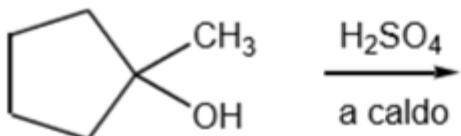
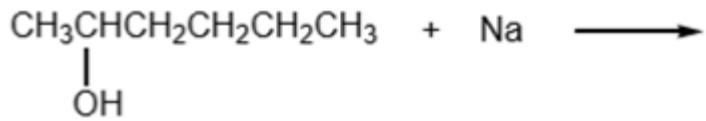
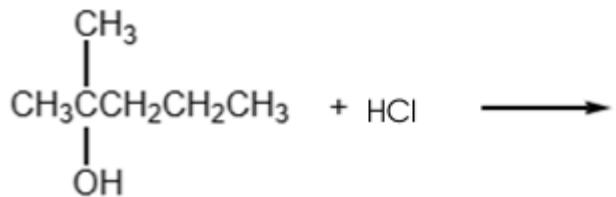
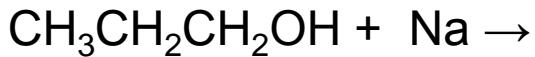




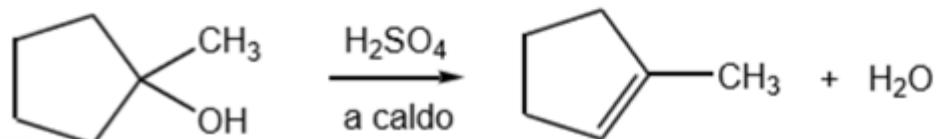
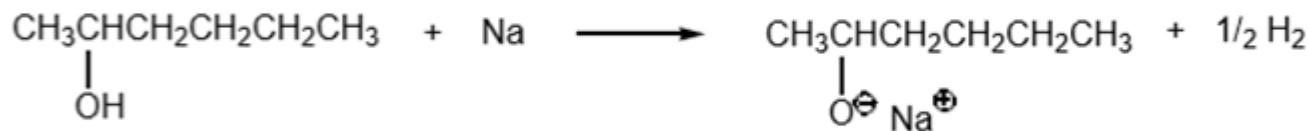
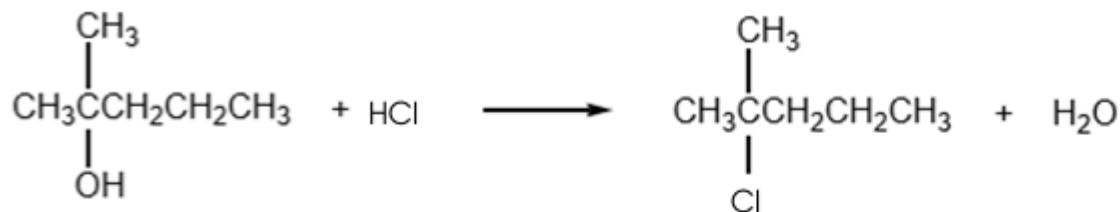
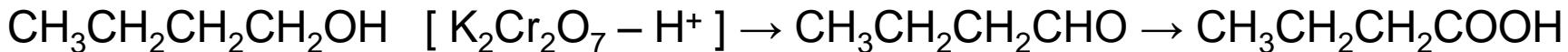
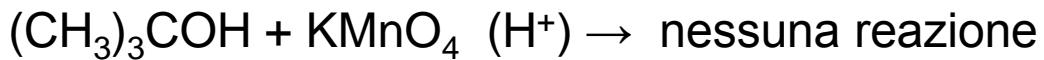
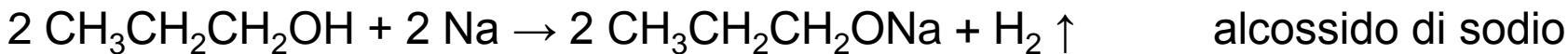
E2



Reazioni alcoli: trovare i prodotti



Reazioni alcoli: trovare i prodotti



Esercizi alcoli

1. Assegna il nome ai seguenti alcoli:

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$
- b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$
- d) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

2. Scrivi le formule di struttura dei seguenti composti:

- a) 2,2-dimetil-1-pentanolo
- b) *m*-clorofenolo
- c) 2,3-dimetil-1-butanolo
- d) 2-feniletanolo
- e) etossido di potassio
- f) 1-etilciclopentanolo
- g) *trans*-2-metilciclobutanolo
- h) 2-metil-2-propen-1-olo
- i) 2-ciclopentenolo

3. Perché i nomi assegnati ai seguenti composti non sono corretti? Assegna i nomi corretti.

- a) 2-etil-1-propanolo b) 2,2-dimetil-3-butanolo
- c) 1-propen-3-olo d) 2-cloro-4-pantanolo
- e) 3,6-dibromofenolo

4. Disponi i seguenti composti in ordine crescente di solubilità in acqua, motivando la tua scelta: etanolo, cloruro di etile, 1-esanolo.

5. Disponi i seguenti composti in ordine crescente di acidità, motivando la tua scelta: esanolo, fenolo
2-cloro esanolo

6. Scrivi equazioni appropriate che dimostrino come i seguenti alcoli possano agire, in soluzione, sia da acidi sia da basi.

- a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
- b) $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{OH}$
- c) $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$

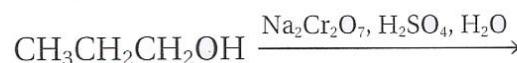
7. Scrivi le formule di struttura dei prodotti di disidratazione acido-catalizzata dei seguenti alcoli. Quando si può formare più di un alchene, prevedi qual è quello che si ottiene in maggiore quantità.

- a) ciclopentanolo b) 1-metilciclopentanolo
- c) 2-butanolo d) 2-feniletanolo

8. Scrivi le equazioni delle seguenti reazioni:

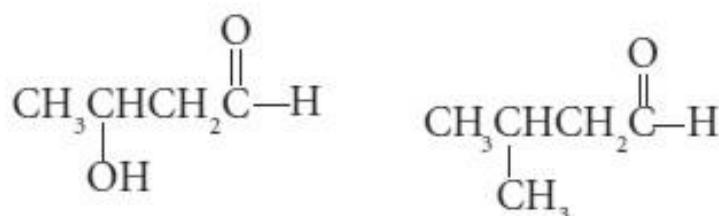
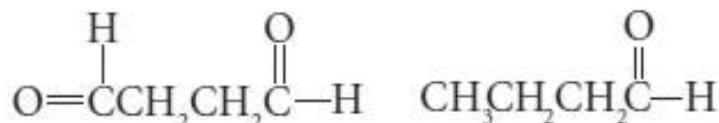
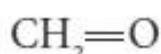
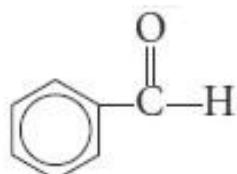
- a) 2-metil-2-pantanolo + HCl
- b) 2-esanolo + Na
- c) pentanolo + H_2SO_4 a caldo
- d) 1-butanolo + NaOH acquoso
- e) fenolo + NaOH acquoso

9. Indica il prodotto

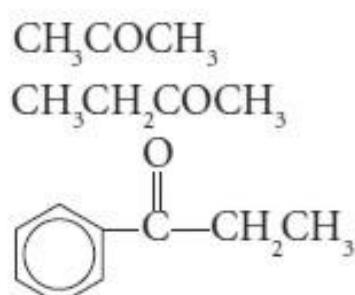
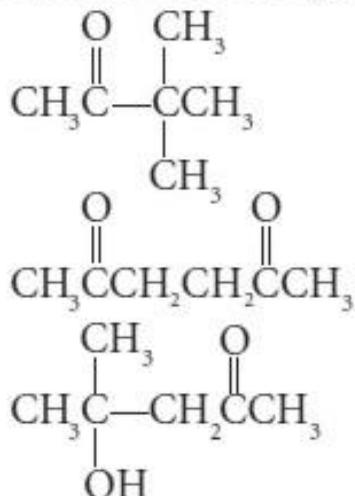


Esercizi aldeidi e chetoni

Scrivi il nome delle seguenti aldeidi



Scrivi il nome dei seguenti chetoni



Scrivi l'equazione della reazione su cui si basa il test di Tollens e spiega come si riconosce la sua positività.

Scrivi la formula di struttura del composto che si ottiene facendo reagire 1 mol di acetaldeide con 2 mol di metanolo e specifica a quale classe appartiene.

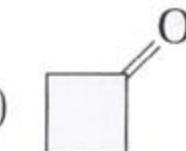
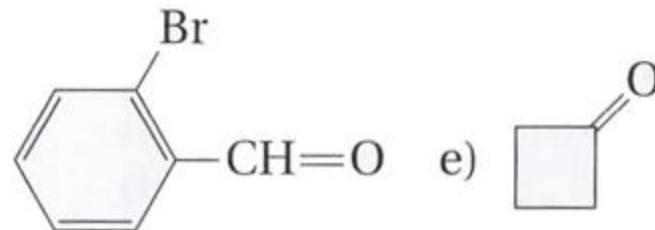
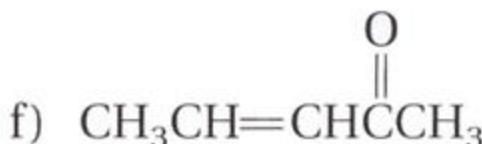
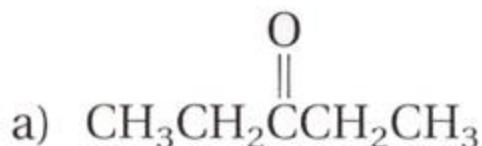
I chetoni vengono preparati per ossidazione degli alcoli secondari. Quale alcol si usa per preparare ciascuno dei seguenti chetoni?

- a) dimetilchitone
- b) etilmethylchitone
- c) isopropilmethylchitone
- d) 1-fenil-3-esanone



Esercizi aldeidi e chetoni

Assegna il nome ai seguenti composti:



Scrivi le formule di struttura dei seguenti composti:

a) 3-eptanone

b) 3-metilesanale

c) *p*-bromobenzaldeide

d) 3-etilcicloheptanone

e) 2-butenale

f) etil fenil chetone

g) ciclobutanone

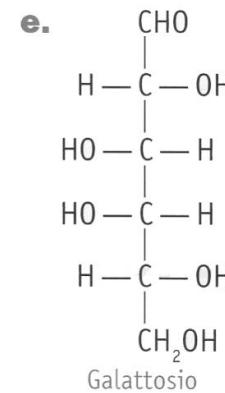
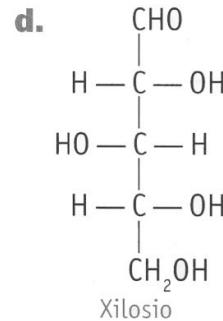
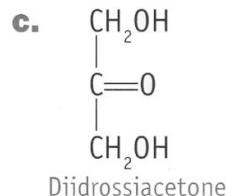
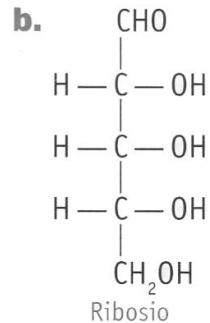
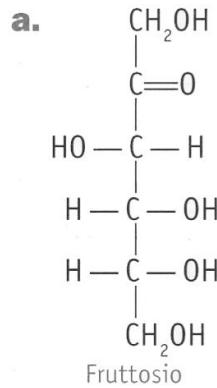
h) 2,2-dicloroesanale

Scrivi le strutture e assegna i nomi a sette aldeidi e chetoni di formula molecolare $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.



Esercizi zuccheri 1

- 1** Quali gruppi funzionali si trovano in tutti i monosaccaridi?
- 2** Qual è la differenza tra un aldoso e un chetoso?
- 3** Quali sono i gruppi funzionali e il numero di atomi di carbonio in un chetopentoso?
- 4** Quali sono i gruppi funzionali e il numero di atomi di carbonio in un aldoesoso?
- 5** Stabilisci se ognuno dei seguenti monosaccaridi è un aldoso o un chetoso:

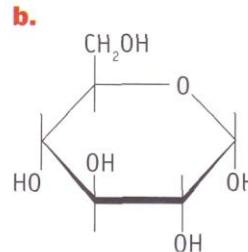
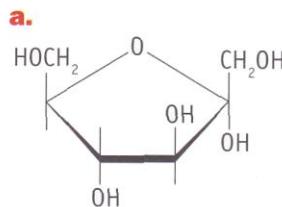


- 6** Classifica ognuno dei monosaccaridi dell'esercizio 5 secondo il numero di atomi di carbonio nella catena.
- 7** In che cosa differisce la struttura a catena aperta del galattosio da quella del glucosio?
- 8** In che cosa differisce la struttura a catena aperta del fruttosio da quella del glucosio?
- 9** Quanti e quali atomi sono presenti nella parte ad anello della struttura ciclica del glucosio?
- 10** Quanti e quali atomi sono presenti nella parte ad anello della struttura ciclica del fruttosio?

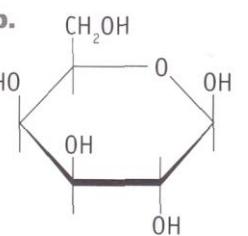
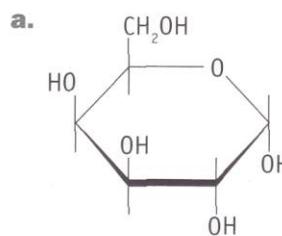


Esercizi zuccheri 2

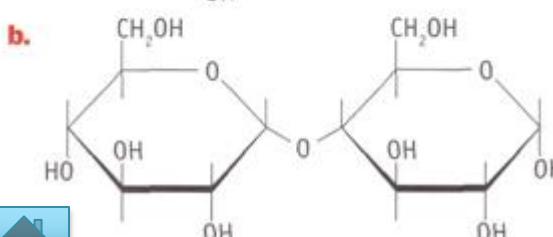
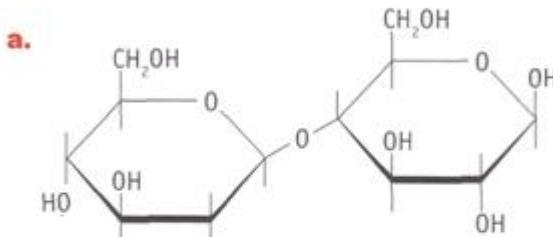
11 Stabilisci se ognuna delle seguenti strutture cicliche è una forma α o β :



12 Stabilisci se ognuna delle seguenti strutture cicliche è una forma α o β :



13 Per ognuno dei seguenti disaccaridi, indica le unità di monosaccaridi, il legame glicosidico e il nome del disaccaride:



15 Individua i disaccaridi che corrispondono a ognuna delle seguenti descrizioni:

- a. si trova in latte e latticini;
- b. è anche detto *zucchero del malto*;
- c. contiene galattosio e glucosio.

16 Individua i disaccaridi che corrispondono a ognuna delle seguenti descrizioni:

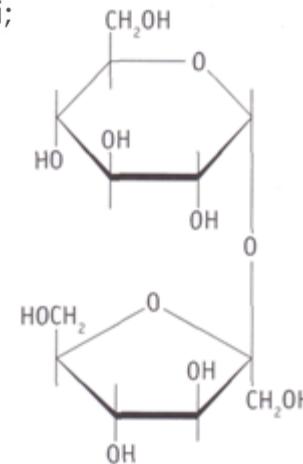
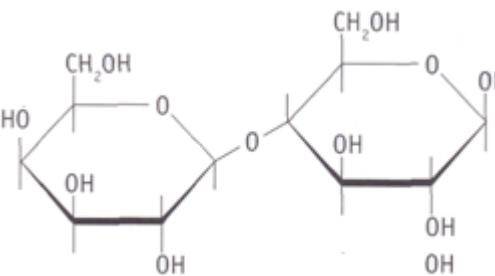
- a. è composto da due unità di glucosio;
- b. è anche detto *zucchero del latte*;
- c. contiene glucosio e fruttosio.

17 Indica il nome di uno o più polisaccaridi che corrispondono alle seguenti descrizioni:

- a. non è digeribile dagli umani;
- b. è la forma di deposito dei carboidrati nelle piante;
- c. contiene soltanto legami α -1,4-glicosidici;
- d. è il polisaccaride più ramificato.

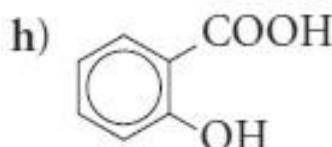
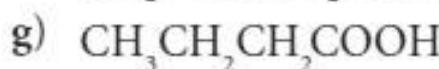
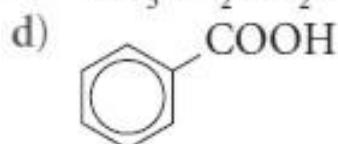
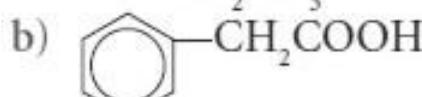
18 Indica il nome di uno o più polisaccaridi che corrispondono alle seguenti descrizioni:

- a. è la forma di deposito dei carboidrati negli animali;
- b. contiene soltanto legami β -1,4-glicosidici;
- c. contiene legami sia α -1,4- sia α -1,6-glicosidici;
- d. produce il maltosio durante la digestione.



Esercizi acidi carbossilici

Scrivi il nome dei seguenti acidi.



Nelle seguenti coppie di acidi, qual è l'acido più forte e perché?

- a) $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ e $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
- b) $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ e $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
- c) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ e $\text{CH}_3\text{CHClCO}_2\text{H}$

Scrivi le formule di struttura dei seguenti acidi:

a) acido 3-metilesanoico

b) acido 2,2-dibromopentanoico

c) acido 3-cloroesanoico

d) acido *p*-nitrobenzoico

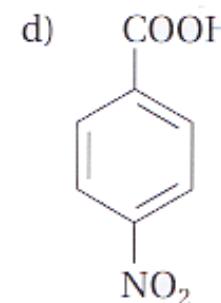
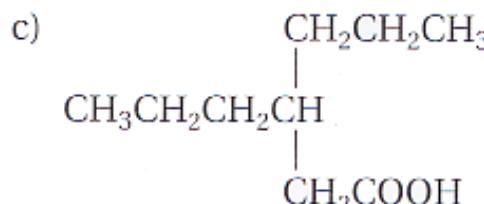
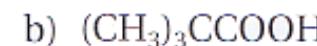
e) acido ciclopentancarbossilico

f) acido 2-acetilbenzoico

g) acido fenilacetico

h) acido 2,3-dimetil-3-butenoico

Assegna il nome ai seguenti acidi:



Perché il punto di ebollizione dell'acido acetico (p.e. 118 °C) è molto più alto di quello dell'acetato di etile (p.e. 77 °C), nonostante il peso molecolare dell'estere sia maggiore?

Disegna le formule di struttura e assegna i nomi agli otto acidi carbossilici di formula molecolare $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$. Quali tra questi sono chirali?

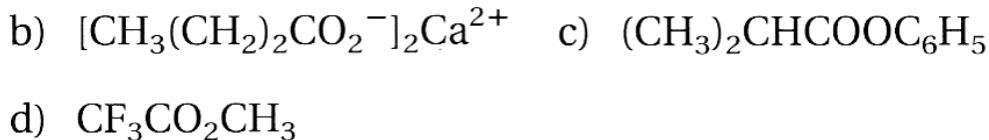
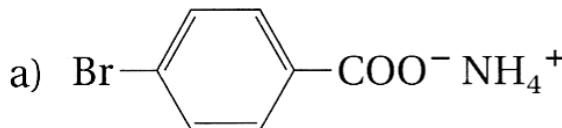


Esercizi esteri

Scrivi le formule di struttura dei seguenti composti:

- a) 2-bromopentanoato di sodio
- b) acetato di propile
- c) formiato di isobutile
- d) benzoato di fenile

Assegna il nome ai seguenti composti:



Scrivi tutti i passaggi del meccanismo dell'esterificazione di Fischer dell'acido benzico con metanolo. Qual è il nucleofilo e qual è il gruppo uscente in questa sostituzione nucleofila acilica?

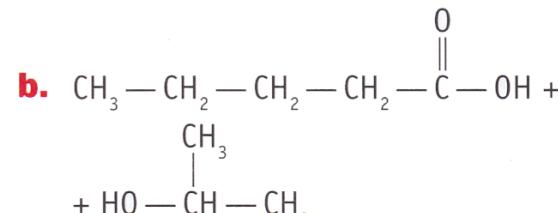
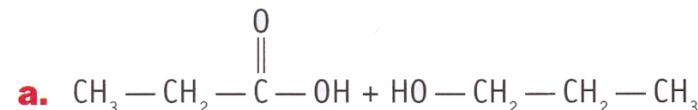
Scrivi le equazioni delle reazioni dell'acetato di propile con idrossido di sodio acquoso, a caldo

Scrivi la reazione di saponificazione del butanoato di etile.

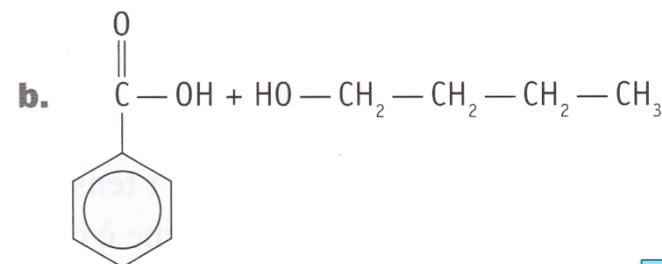
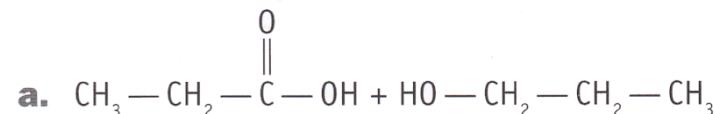
Scrivi la formula di struttura dell'estere che si forma quando ognuno dei seguenti acidi reagisce con il metanolo:

- | | |
|---------------|------------------|
| acido acetico | acido butirrico |
| acido formico | acido propionico |

Rappresenta la formula di struttura condensata dell'estere che si forma quando reagiscono i seguenti acidi carbossilici e alcoli:



Rappresenta la formula di struttura condensata dell'estere che si forma quando reagiscono i seguenti acidi carbossilici e alcoli:



Esercizi lipidi

19 Quali tra i seguenti acidi grassi sono saturi e quali sono insaturi?

- a. acido laurico
- c. acido palmitoleico
- b. acido linolenico
- d. acido stearico

20 Quali tra i seguenti acidi grassi sono saturi e quali sono insaturi?

- a. acido linoleico
- c. acido miristico
- b. acido palmitico
- d. acido oleico

21 Rappresenta la struttura della tripalmitina.

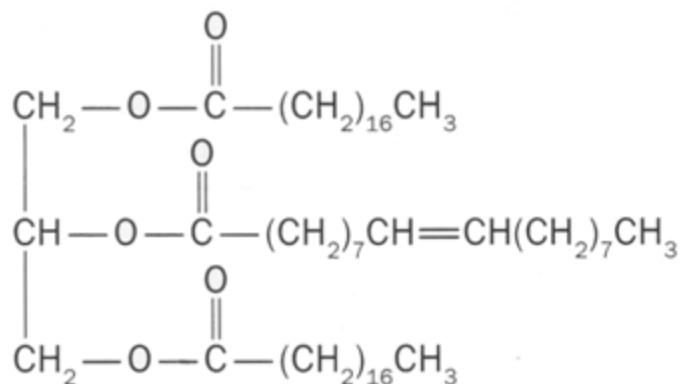
22 Rappresenta la struttura della trioleina.

23 Perché l'olio di oliva ha un punto di fusione inferiore rispetto al burro?

24 L'etichetta su una confezione di margarina riporta un contenuto di olio di mais parzialmente idrogenato.

- a. Come è stato trasformato l'olio di mais liquido?
- b. Perché la margarina è un prodotto solido?

25 Scrivi il prodotto dell'idrogenazione del seguente triacilglicerolo:



Esercizi ammine - ammidi

1. Scrivi la formula di struttura di un esempio a tua scelta di ciascuno dei seguenti composti:

- a) un'ammina alifatica secondaria
- b) un'ammina secondaria ciclica
- c) un'ammina terziaria aromatica
- d) un sale d'ammonio quaternario
- e) un'ammide secondaria

2. Scrivi le formule di struttura dei seguenti composti:

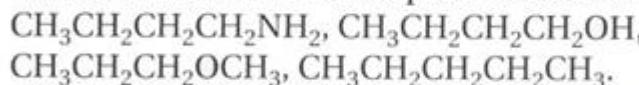
- a) *p*-bromoanilina
- b) *terz*-butilammina
- c) 2-amminoesano
- d) dietilbenzilammina
- e) 1,3-diamminobutano
- f) *N,N*-dimetilaminocicloesano
- g) cloruro di tetraetilammonio
- h) trifenilammina
- i) *m*-toluidina

3. Assegna il nome ai seguenti composti

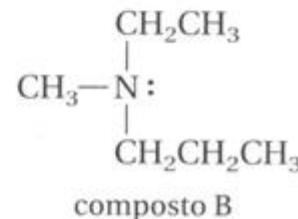
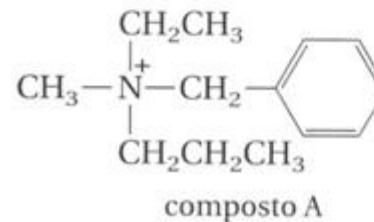
- a) 
- b) $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- c) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$
- d) $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$
- e) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$

4. Esistono otto ammine isomere di formula molecolare $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$. Scrivi le loro formule di struttura, assegna a ciascuna il nome e classificala come primaria, secondaria o terziaria.

5. Poni in ordine crescente di p.e. i seguenti composti, che hanno all'incirca lo stesso peso molecolare.



6. Spiega perché il composto A può essere separato in due enantiomeri (*R* e *S*), mentre il composto B *non* può essere separato.



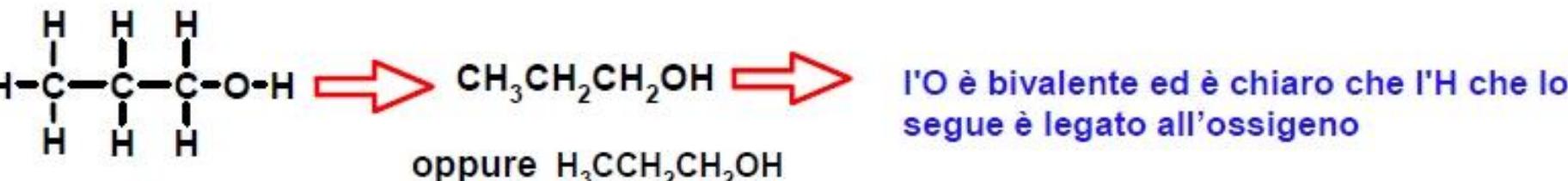
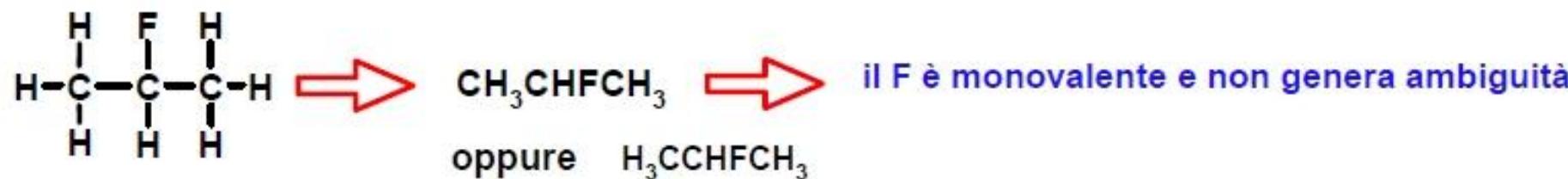
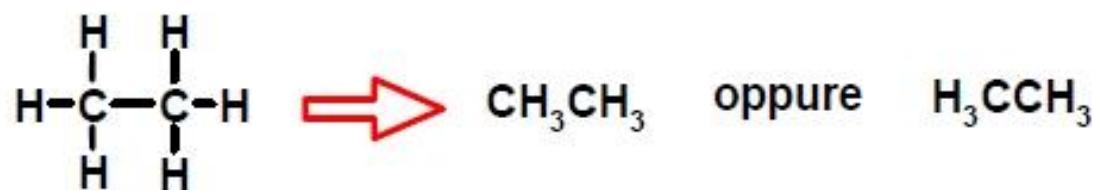
7. Perché una soluzione acquosa di etilammina è basica? Giustifica con una reazione.

8. Scrivi la reazione fra propilammina e acido cloridrico e dai il nome al prodotto



FORMULE CONDENSATE

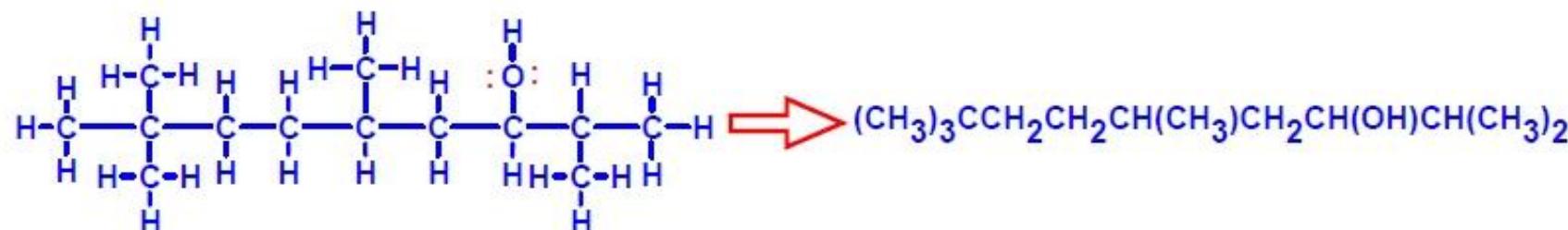
La molecola è scritta come una sequenza di atomi di C. **Ciascun C è seguito dagli atomi ad esso legati**; in casi ambigui si usano le parentesi. Il primo C a sinistra può essere preceduto dagli atomi ad esso legati.



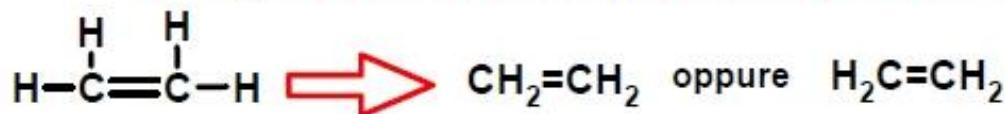
FORMULE CONDENSATE



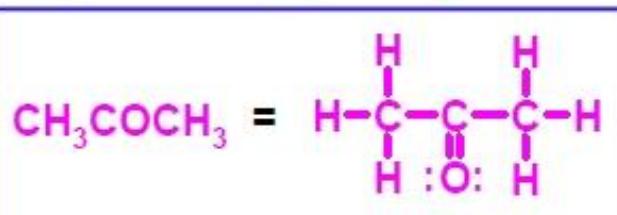
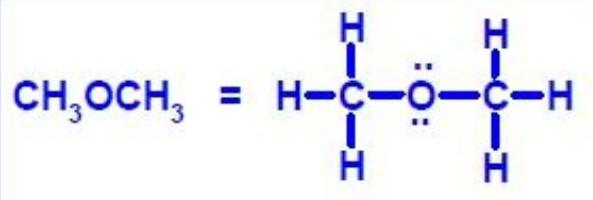
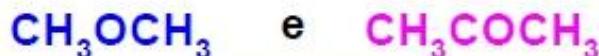
Gruppi uguali legati allo stesso C si scrivono una volta sola, raccolti tra parentesi, con un indice che dice quanti gruppi uguali sono legati a quel C



■■■ \rightarrow E' bene indicare sempre i legami multipli (doppi e tripli)



ATTENZIONE!!!! osservare la differenza tra le seguenti formule condensate

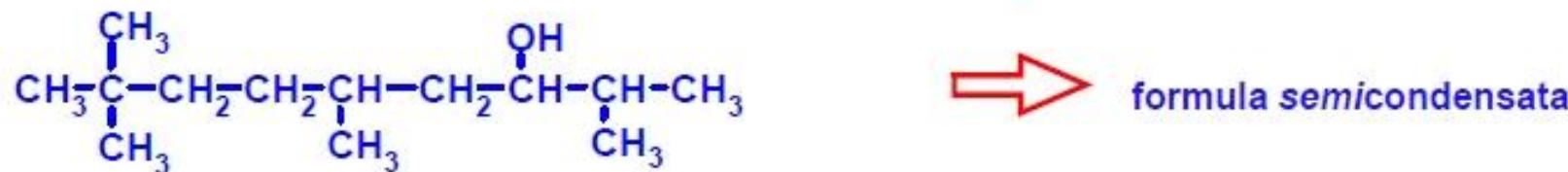
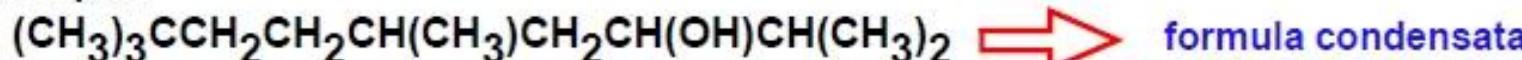


FORMULE SEMICONDENSATE

Le formule condensate talvolta possono essere non sufficientemente chiare.

E' preferibile in questi casi usare formule "semitcondensate", in cui sono messe in evidenza le ramificazioni e i legami tra gli atomi di C si indicano con un trattino.

esempio:



I legami multipli (doppi e tripli) vanno indicati **SEMPRE**



SCHELETRO MOLECOLARE

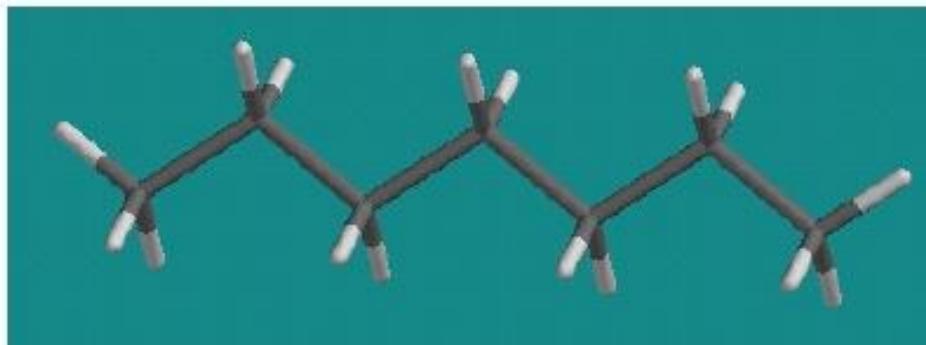
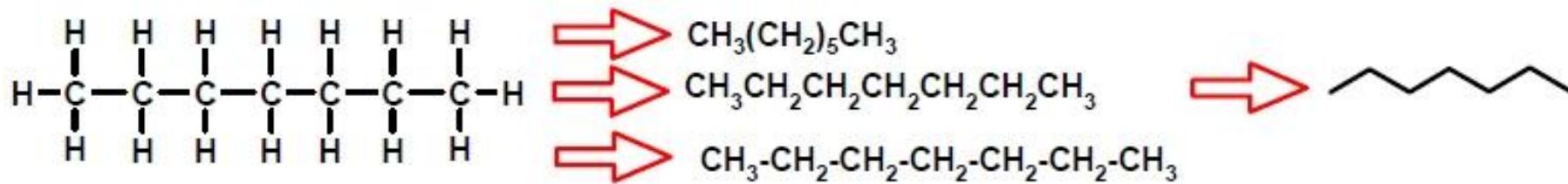
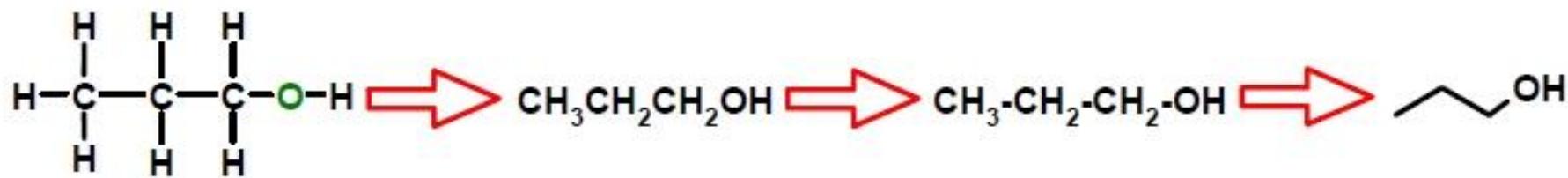
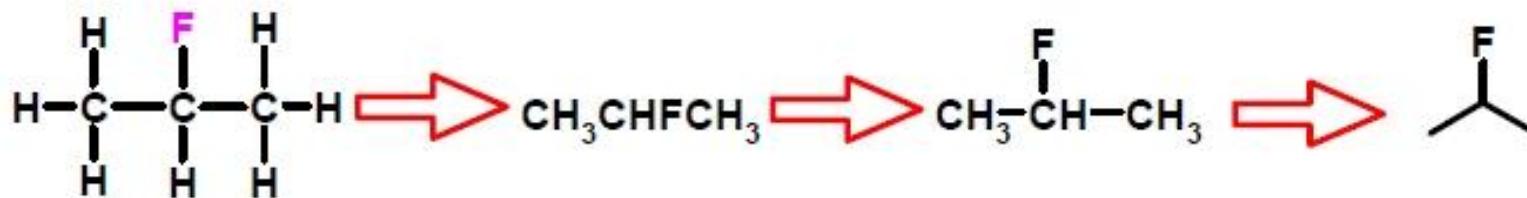
(o formule a linea di legame)

Questa rappresentazione è molto semplice, ma bisogna conoscere bene le convenzioni, per poter scrivere e leggere correttamente le molecole

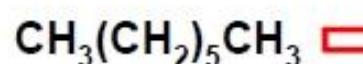
- I legami C-C si indicano con un segmento
- Gli atomi di H legati al C si omettono (questo significa che quelli legati ad atomi diversi da C VANNO SCRITTI).
- Si indicano con un trattino i legami del C con atomi diversi da H.



SCHELETRO MOLECOLARE



SCHELETRO MOLECOLARE



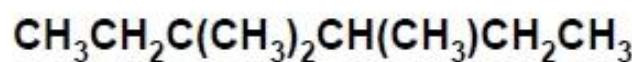
Formula condensata



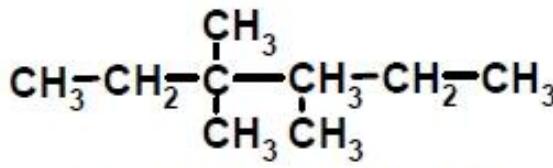
Formula semicondensata



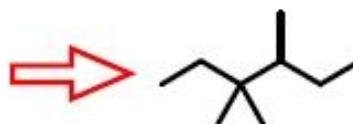
Formula a linea di legame



Formula condensata

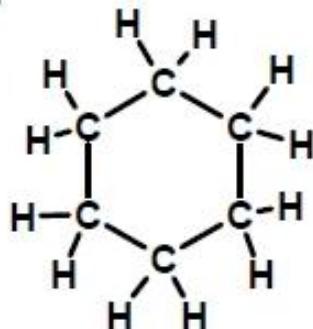


Formula semicondensata

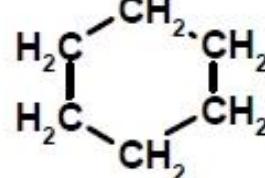


Formula a linea di legame

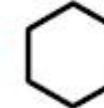
Le formule a linea di legame sono particolarmente utili quando si devono rappresentare degli anelli.



Formula di Kekulé



Formula semicondensata



Formula a linea di legame

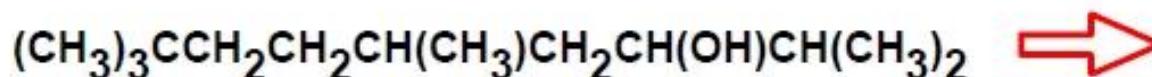
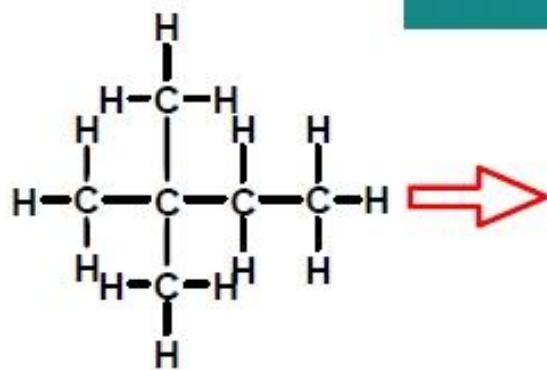
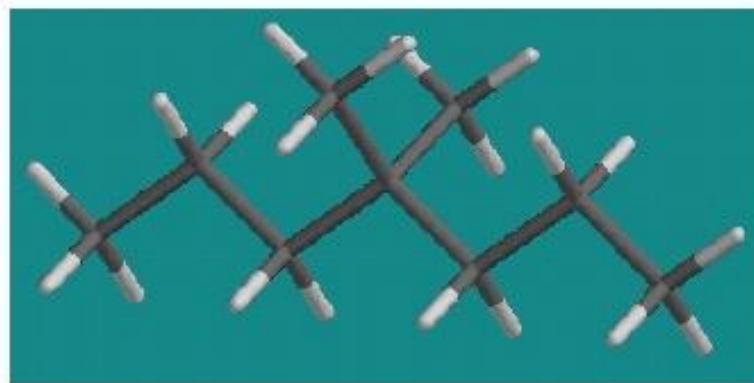
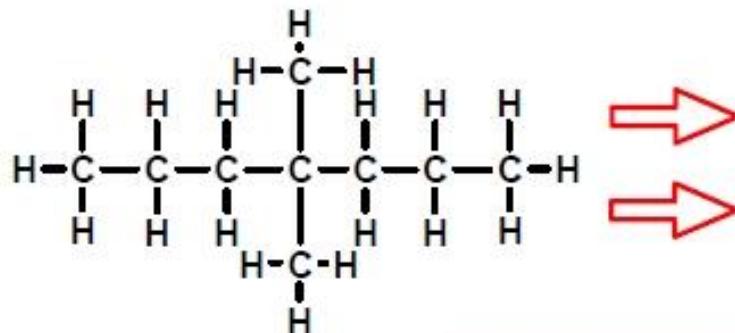
ATTENZIONE! Le formule condensate NON VANNO BENE per scrivere gli anelli.

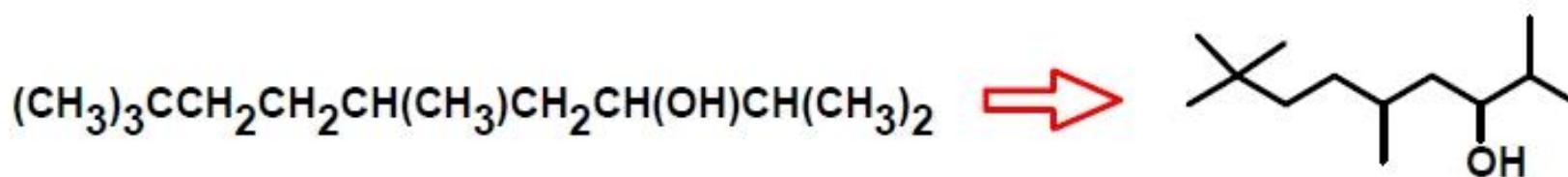
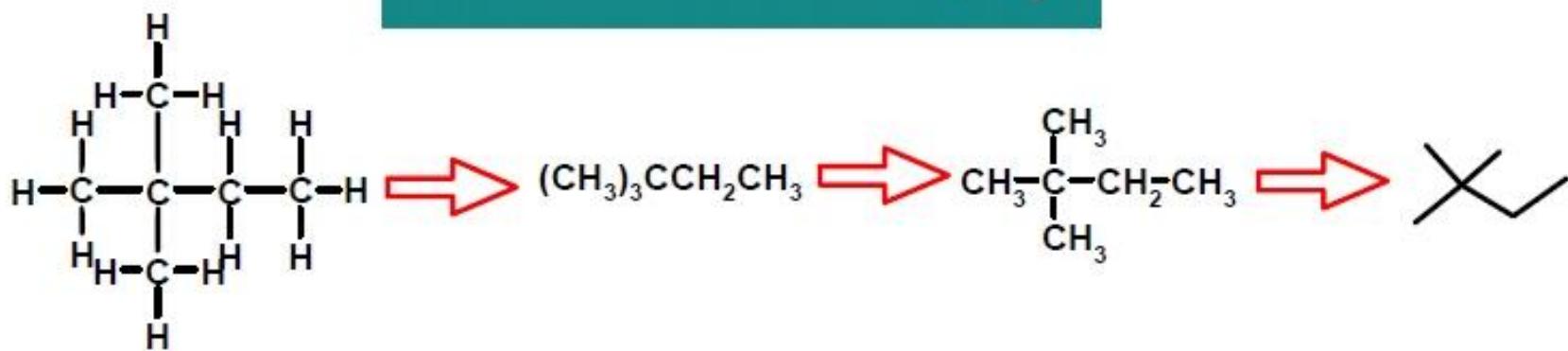
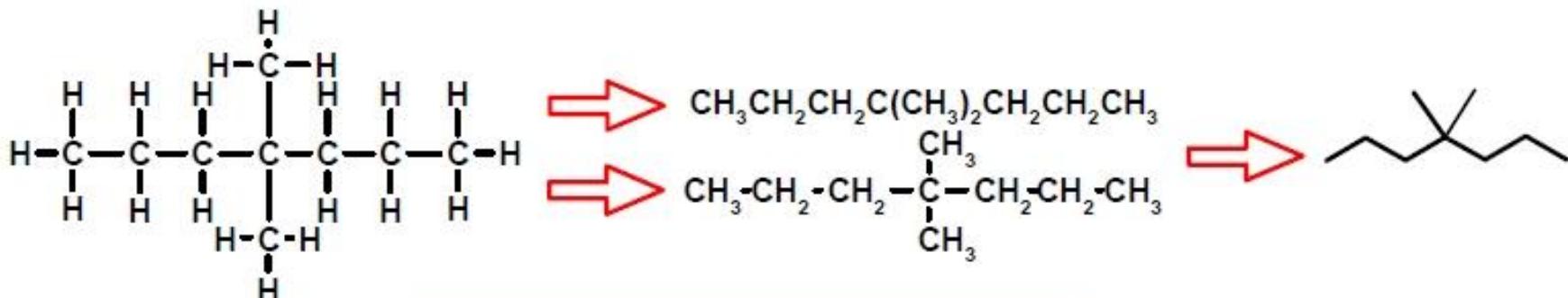


Formula poco chiara: non usarla MAI!



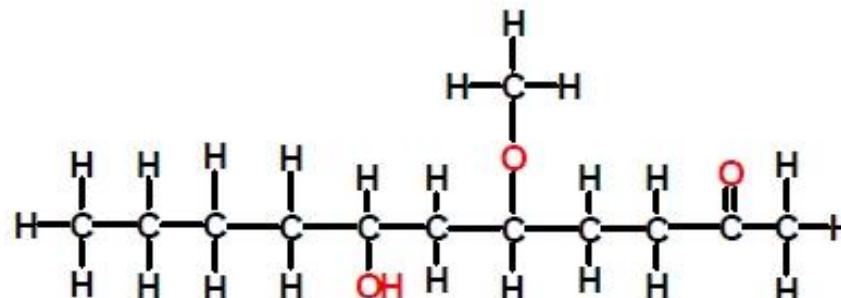
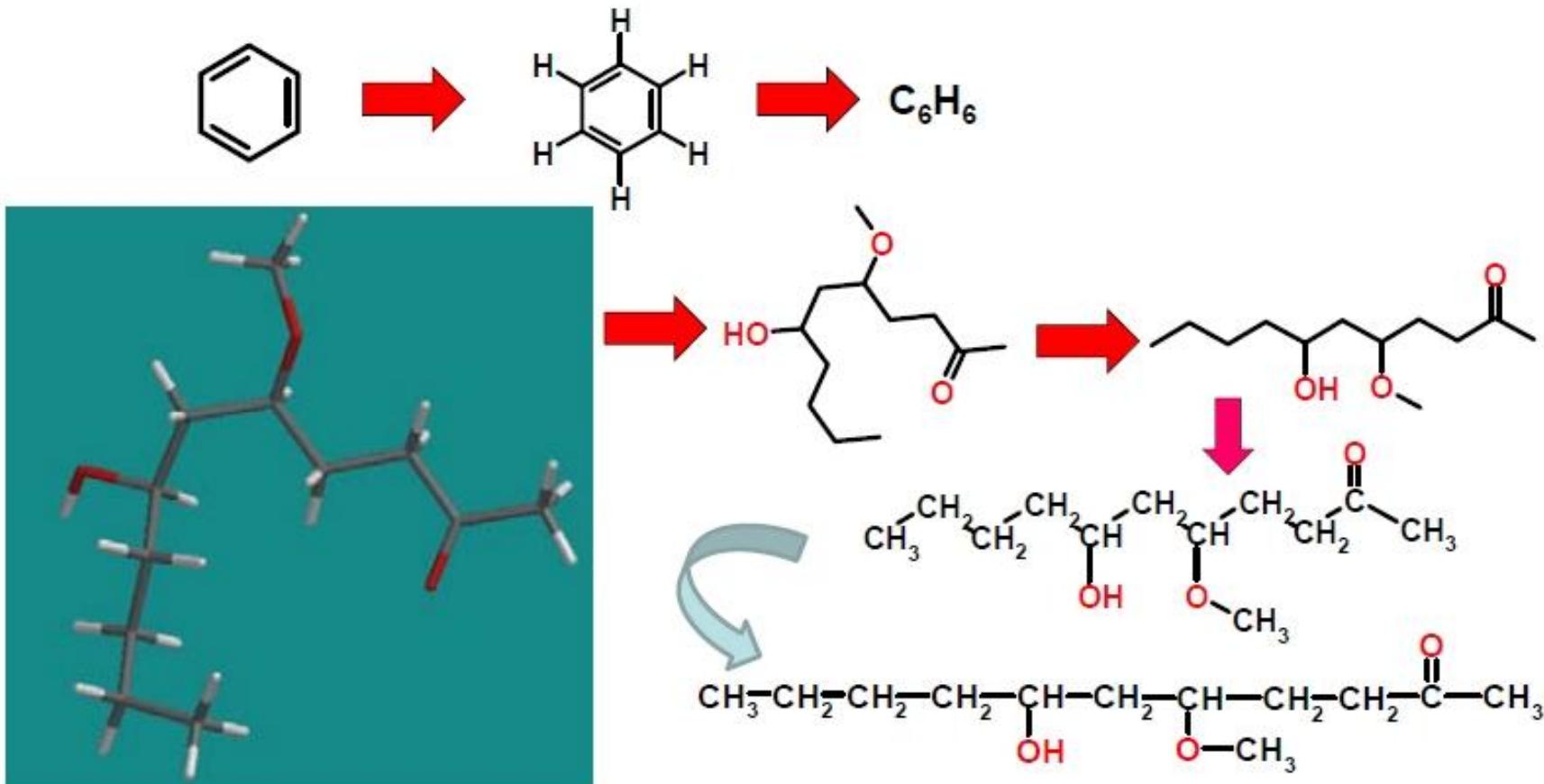
Convertire la formula di partenza nelle altre possibili





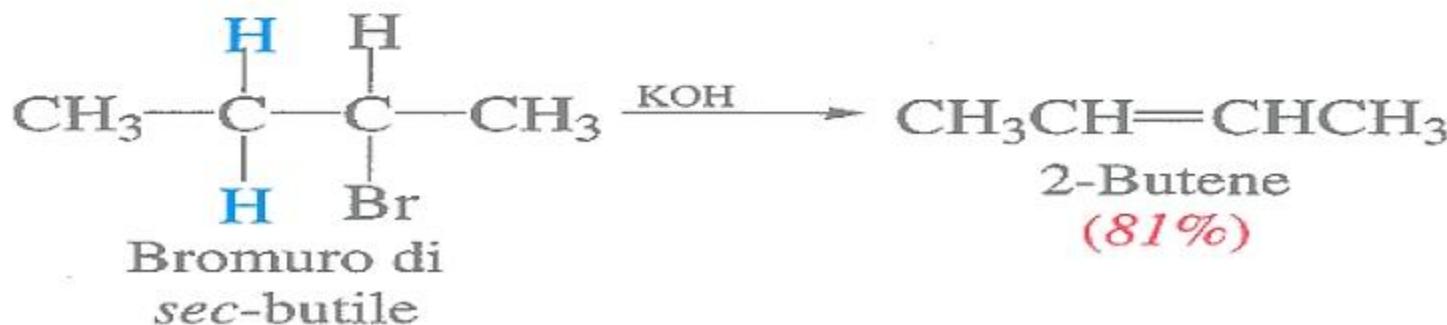
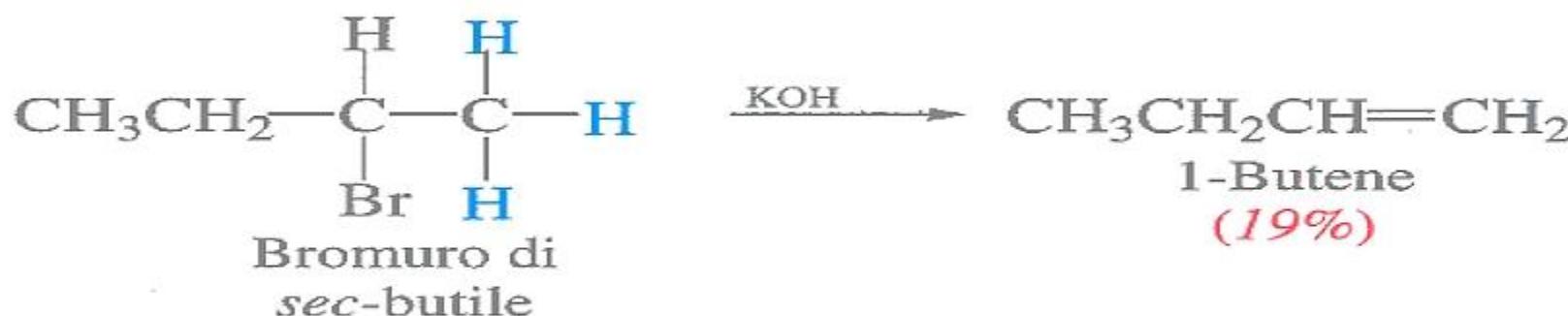
come “leggere” uno scheletro molecolare

Per “leggere” una formula a linea di legame bisogna tenere presente la valenza!





regola di Zaitsev



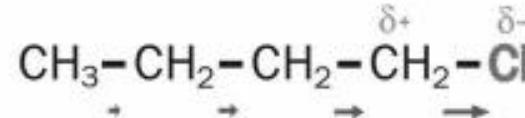
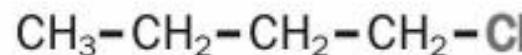
Il motivo della regola di Zaitsev è da ricercarsi nella stabilità degli alcheni. Il **doppio legame C=C è stabilizzato dalla presenza di sostituenti alchilici**; gli alcheni più sostituiti sono anche i più stabili.



effetto INDUTTIVO

Due possibilità: attrazione o repulsione della coppia elettronica  da parte del gruppo funzionale

Attrazione



legame polarizzato verso il gruppo funzionale



effetto INDUTTIVO



Un atomo elettronegativo o un gruppo elettronattrattore presente in una catena di atomi, abitualmente atomi di carbonio, attrae a sé elettroni inducendo una parziale carica positiva sull'atomo ad esso legato. Tuttavia tale parziale carica positiva si propaga sugli altri atomi presenti nella catena in quanto gli elettroni si spostano nella direzione in cui è legato il gruppo elettronattrattore o l'atomo elettronegativo. Tale effetto induttivo è indicato con **- I** è tipico di gruppi elettronattrattori o di atomi elettronegativi.

Quando un atomo o un gruppo meno elettronegativo dell'idrogeno è legato a una catena di atomi di carbonio esercita l'effetto opposto indicato con **+ I** in quanto gli elettroni tendono a spostarsi in direzione opposta al gruppo.

Un esempio di gruppi con effetto induttivo **+I** è costituito dai **gruppi alchilici** in cui è presente un carbonio che ha un'elettronegatività di 2.5 legato all'idrogeno che ha elettronegatività 2.1. Il carbonio assume quindi una densità di carica elettrica e quindi viene considerato un donatore di elettroni. Quanti più gruppi alchilici sono legati a un carbonio tanto più l'effetto è grande.

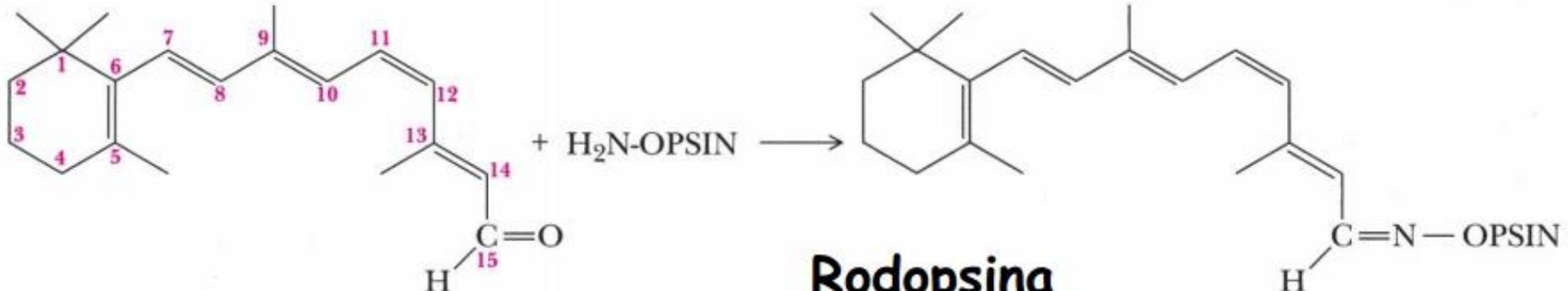
legame polarizzato verso la catena carboniosa



effetto INDUTTIVO



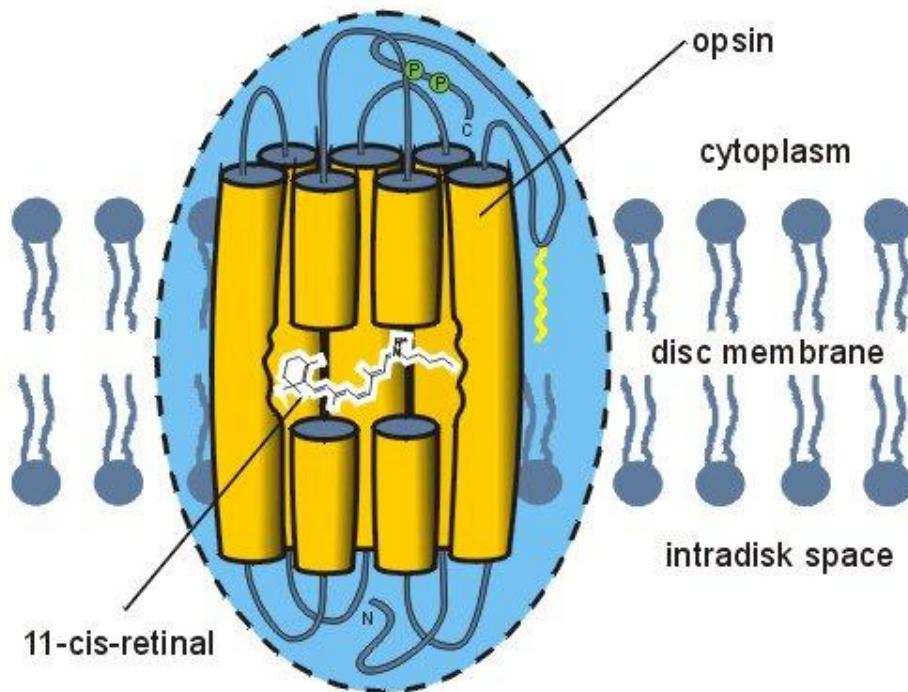
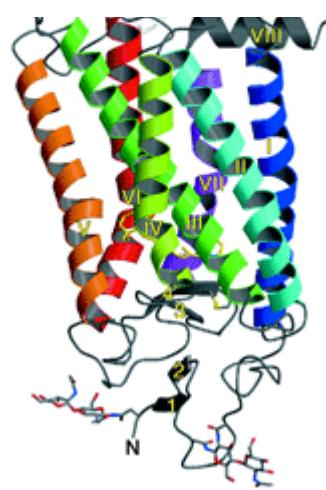
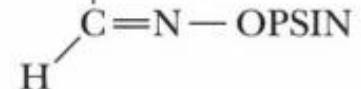




**11-cis-retinale
(vitamina A)**

Rodopsina

(Porpora visiva)



**Proteina opsina
(legata alla retina)**

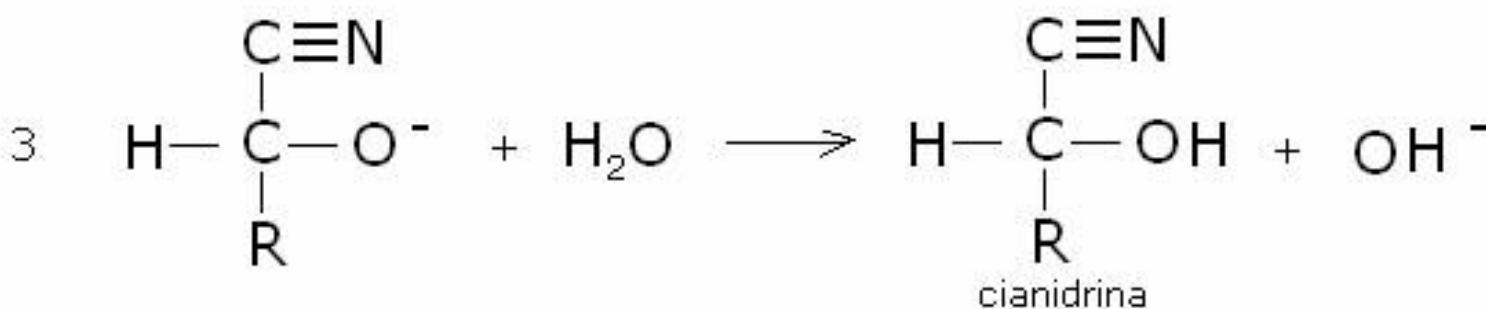
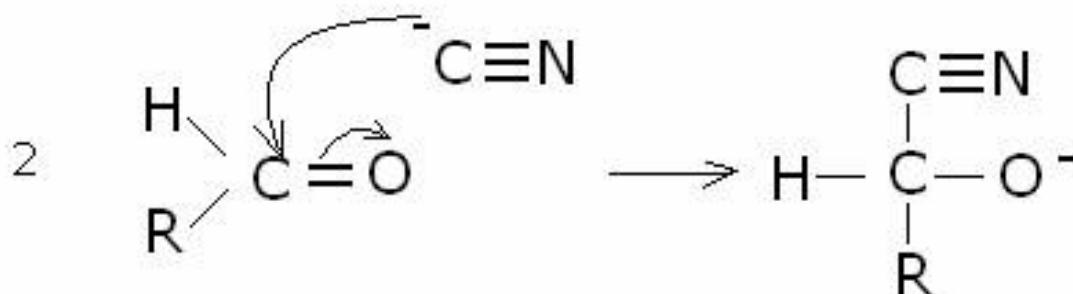




addizione di acido cianidrico

esempio
di
addizione
nucleofila:

La reazione avviene in ambiente basico attraverso i seguenti stadi:
(HCN è un acido debole, l'ambiente basico aumenta la concentrazione di CN⁻)



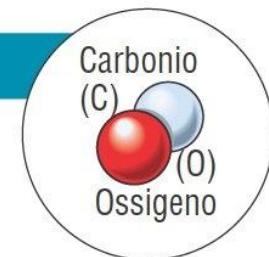
Le **cianidrine** sono composti che recano
un ossidrile -OH e un gruppo ciano -CN sullo stesso atomo di C



Il monossido di carbonio (CO)

CHE COS'È

Gas inodore, incolore e insapore che ostacola il **trasporto di ossigeno** nel sangue



LE FONTI

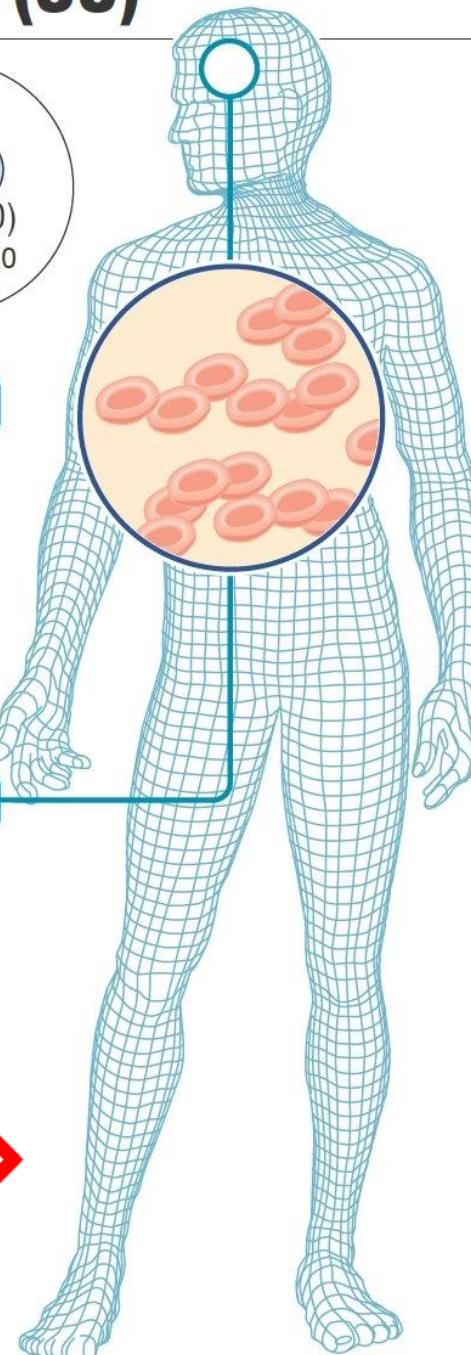
- Cattivo funzionamento di impianti di riscaldamento a gas
- fornelli a gas
- camini
- Traffico veicolare

GLI EFFETTI SULLA SALUTE

Il monossido si **lega all'emoglobina**, la proteina che trasporta ossigeno nel sangue, più facilmente dell'ossigeno

CONSEGUENZA

Il corpo (soprattutto il **cervello**) non riceve **sufficiente ossigeno**



SINTOMI DELL'INTOSSICAZIONE

- Problemi di coordinamento
- Problemi cardiovascolari
- Stanchezza
- Mal di testa
- Nausea
- Vertigini



COSA FARE IN CASO DI INTOSSICAZIONE

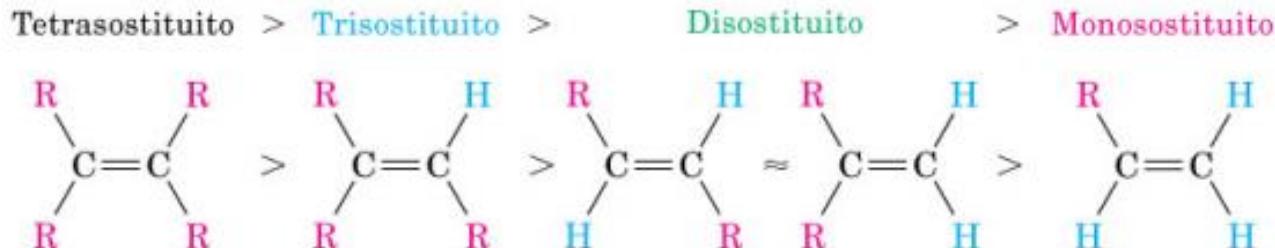
Prendere aria immediatamente e aprire porte e finestre

Dirigersi ad un pronto soccorso e dire che si sospetta di avere una intossicazione di CO

Si stima che in Italia circa **165-200** decessi l'anno siano attribuibili a intossicazioni di CO

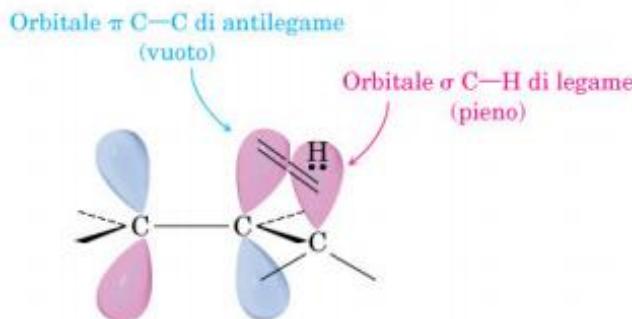


La stabilità aumenta con la sostituzione

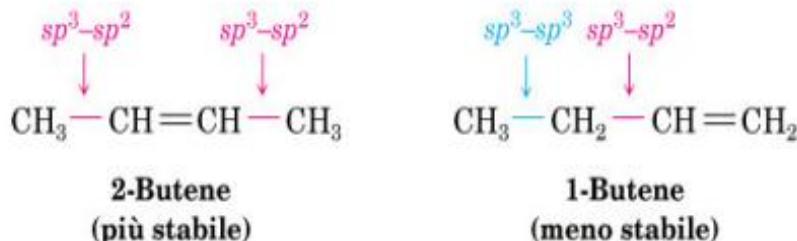


Motivi della maggiore stabilità dovuta alla maggiore sostituzione

L'iperconiugazione è una interazione stabilizzante tra un orbitale p vuoto ed un orbitale s pieno di un legame C-H adiacente.



$C_{sp^2}-C_{sp^3}$ è più forte di $C_{sp^3}-C_{sp^3}$



AGENT
ORANGE

Vietnam. Missione di disboscamento



Gruppo di bambini con gravi problemi di sviluppo fisico, molti dei quali vittime dell'Agente Arancio

