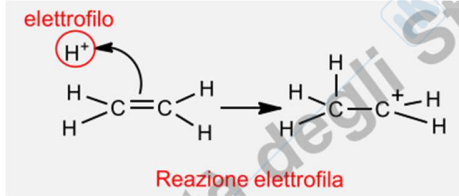


Reazioni

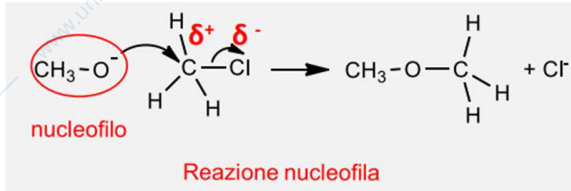
Reagente elettrofilo

→ specie chimica carica positiva (E^+) o parzialmente positiva ($E^{\delta+}$) in grado di accettare coppia di elettroni (per legame covalente dativo); composto organico di natura elettrofila contiene un C^+ (carbocatione) o un $C^{\delta+}$



Reagente nucleofilo

→ specie chimica carica negativa (Nu^- , nucleofilo anionico) o parzialmente negativa ($N^{\delta-}$) in grado di donare coppia di elettroni (per legame covalente dativo)

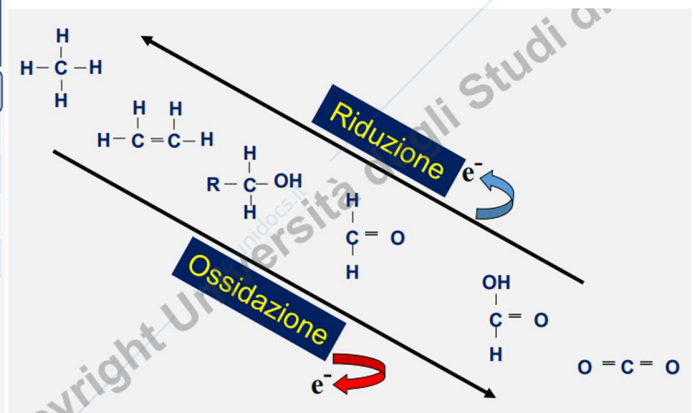


Numero di ossidazione

Composti organici	Elettronegatività
C	2,5
H	2,1
N	3,0
O	3,5
S	2,5

C	CH ₄	CO ₂
n. ox.	- 4		+ 4

forma più ridotta forma più ossidata



Carica positiva o negativa che un atomo di un composto assumerebbe se gli e^- di ogni legame fossero assegnati all'atomo più elettronegativo.

Artificio numerico, è una carica non reale ma fittizia attribuita formalmente agli elementi.

Idrocarburi



Idrocarburi saturi

massimo rapporto tra C e H; «saturato» di H

Alcani lineari

formula bruta C_nH_{2n+2}

Nome	Formula molecolare	Formula di struttura abbreviata	Nome	Formula molecolare
metano	CH ₄	CH ₄	undecano	C ₁₁ H ₂₄
etano	C ₂ H ₆	CH ₃ CH ₃	dodecano	C ₁₂ H ₂₆
propano	C ₃ H ₈	CH ₃ CH ₂ CH ₃	tridecano	C ₁₃ H ₂₈
butano	C ₄ H ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	tetradecano	C ₁₄ H ₃₀
pentano	C ₅ H ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	pentadecano	C ₁₅ H ₃₂
esano	C ₆ H ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	esadecano	C ₁₆ H ₃₄
eptano	C ₇ H ₁₆	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	eptadecano	C ₁₇ H ₃₆
ottano	C ₈ H ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	ottadecano	C ₁₈ H ₃₈
nonano	C ₉ H ₂₀	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	nonadecano	C ₁₉ H ₄₀
decano	C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	eicosano	C ₂₀ H ₄₂

gas a T ambiente

Regole IUPAC

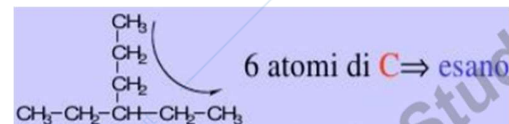
Gli alcani con $n < 4$ hanno nomi tradizionali

Per $n > 4$ il nome degli alcani si ottiene aggiungendo il suffisso *-ano* alla radice greca del numero di atomi di carbonio (*pent-* per cinque, *es-* per sei ecc)

Alcani ramificati

sequenza C non è continua

Regole IUPAC: la radice del nome è determinata dalla catena più lunga di atomi di carbonio.

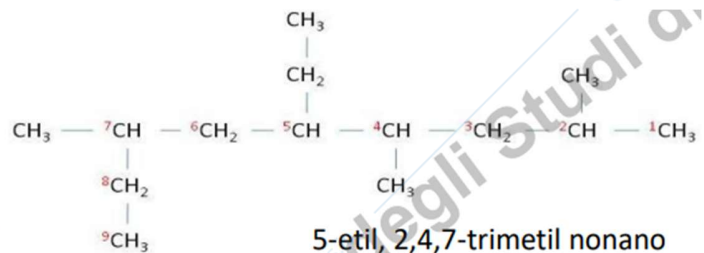
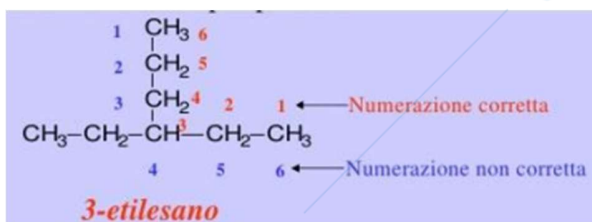


-CH ₃	metil
-CH ₂ -CH ₃	etil
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	propil
CH ₃ -CH-CH ₃	isopropil

Quando gli alcani fungono da sostituenti essi vengono denominati sostituendo il suffisso *-ano* con il suffisso *-il*. Sono chiamati gruppi alchilici

Quando sono presenti diversi sostituenti vanno elencati in ordine alfabetico usando i prefissi di- tri- ecc... per indicare la presenza di sostituenti uguali.

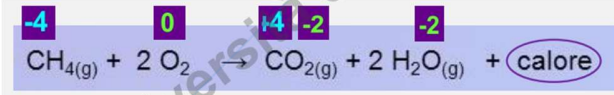
La posizione dei sostituenti è indicata numerando la catena più lunga in modo che abbiano il numero più piccolo partendo dal C terminale più vicino al gruppo sostituente.



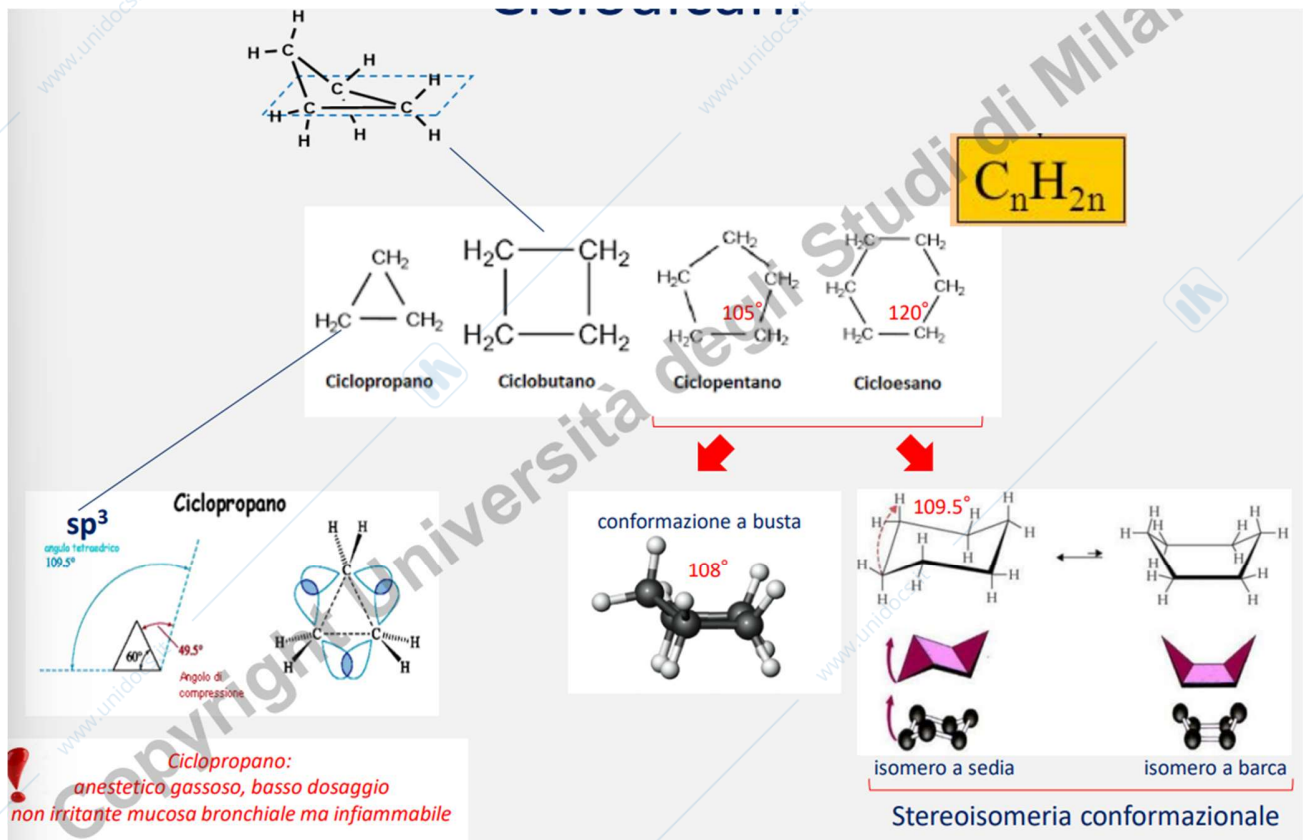
Reazioni caratteristiche

poca tendenza a reagire, legame σ omopolare C-C e C-H molto stabile

Combustione \rightarrow reazione con O_2 , tutti i C $\rightarrow CO_2$; tutti gli H $\rightarrow H_2O \rightarrow$ reazione redox C si ossida



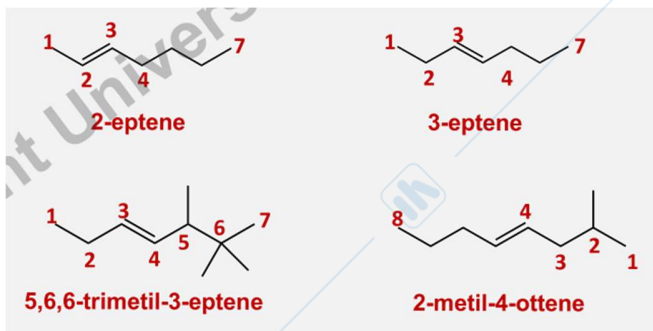
Cicloalcani



Idrocarburi insaturi

Alcheni

presentano almeno un doppio legame C=C; C sp², legame σ e legame π ; «insaturo» di H $\rightarrow C_nH_{2n}$

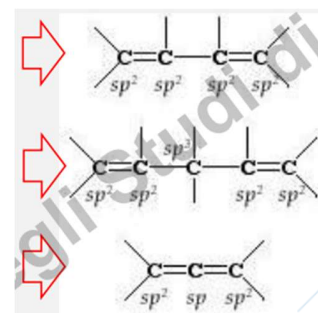


Polieni

alcheni che presentano più doppi legame C=C (dieni, trieni...)

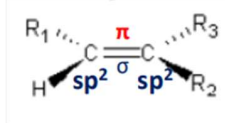
I dieni possono essere:

- coniugati
- non coniugati
- cumulati

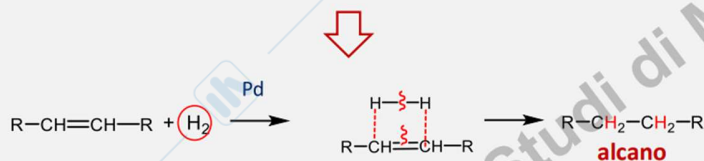
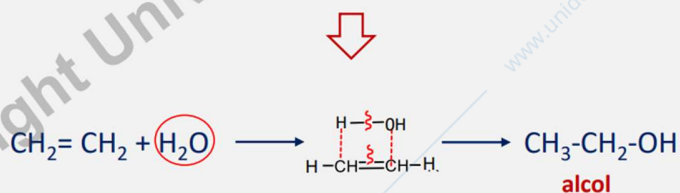


Reazioni caratteristiche

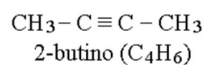
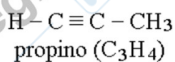
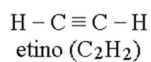
addizione elettrofila



legame π di C=C tende a reagire con elettrofil; rottura legame π e sostituzione con legami semplici \rightarrow stabilità!

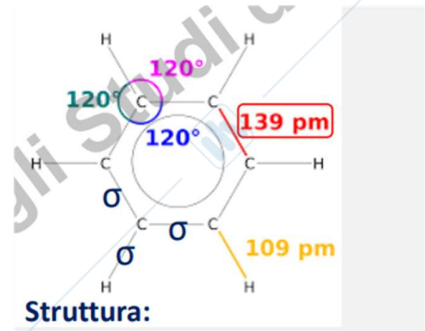
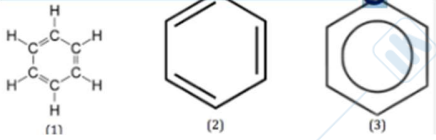
Esempio 1**Addizione elettrofila di H₂
riduzione/idrogenazione****Esempio 2****Addizione elettrofila di H₂O
idratazione****Alchini**

presentano almeno un triplo legame C≡C; C sp, 1 legame σ e 2 legami π; «insaturo» di H → C_nH_{2n-2}

**Idrocarburi aromatici**

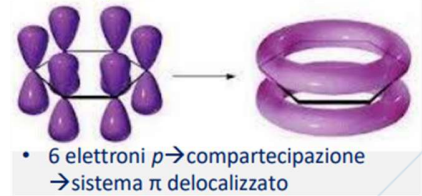
idrocarburi «insaturi» ma con proprietà chimiche particolari; struttura ciclica/policiclica con tutti i carboni ibridati sp^2 ; ciascun carbonio ha 1 orbitale p a disposizione che presenta un elettrone spaiato, questo va a delocalizzarsi sulla molecola.

Benzene (C_6H_6)



Struttura:

- esagonale
- planare
- lunghezze C-C tutte uguali
- C sp^2
- tre legami σ



- 6 elettroni $p \rightarrow$ compartecipazione \rightarrow sistema π delocalizzato

Criteri di aromaticità:

- Ciclico
- Planare
- Con e- in orbitali atomici p
- Con atomi ibridati sp^2
- Soddisfa la regola di Huckel (costituito da n anelli nel quale il numero degli elettroni pi greco delocalizzati = $4n + 2$)

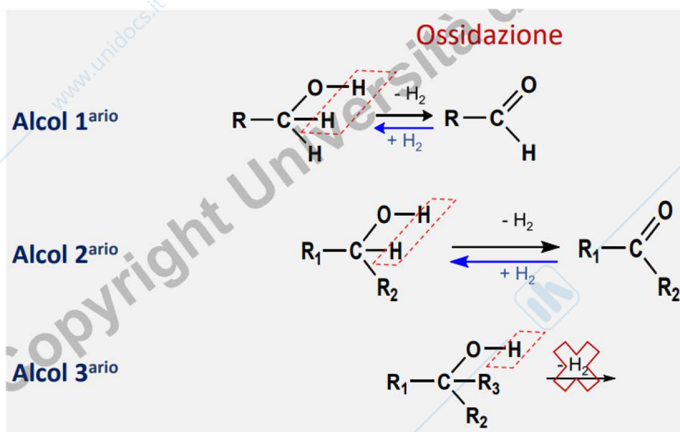
Alcoli (R - OH)

Nomenclatura \rightarrow **Alcano - olo** oppure **Alcol - gruppo alchilico**



Il gruppo ossidrilico inserisce una polarità a meno che ci sia una lunga catena carboniosa

\rightarrow **reazioni caratteristiche**



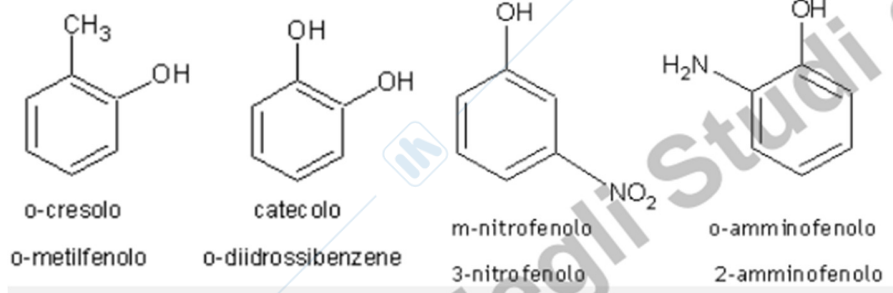
ossidazione carbonio primario \rightarrow ottiene aldeide

ox carbonio secondario \rightarrow ottiene chetone

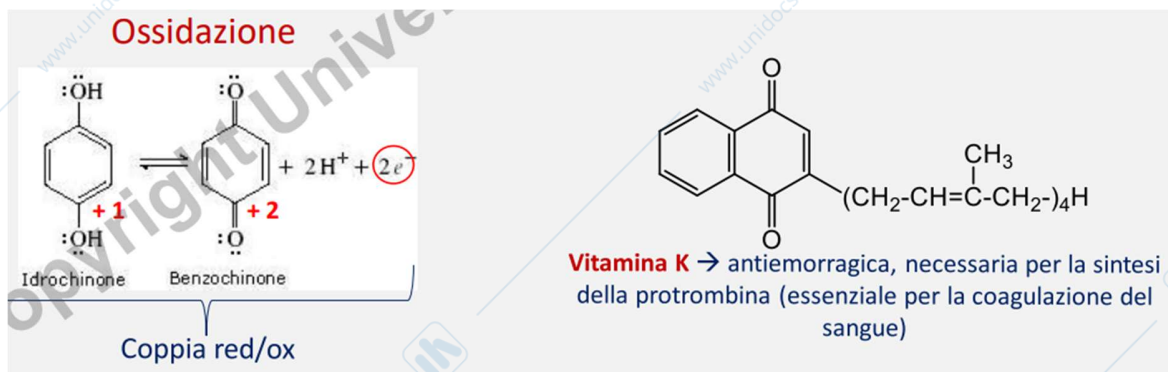
\rightarrow no ox a meno di rompere la molecola e modificarla

Fenoli

Composti organici con un gruppo funzionale OH legato a un C facente parte di un sistema aromatico

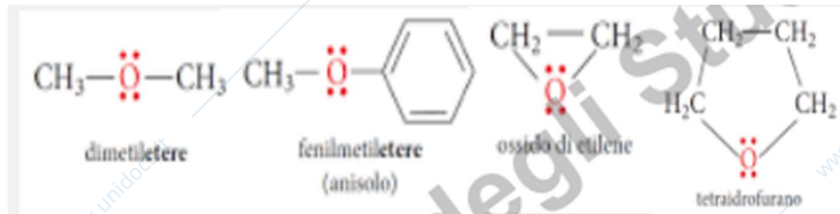


sostituenti adiacenti: orto
 sostituenti separati da un carbonio: meta
 sostituenti opposti: para



Eteri

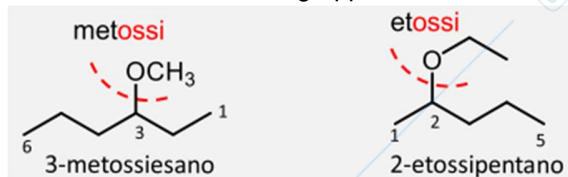
Nomenclatura tradizionale → *derivati alchilici in ordine alfabetico – etere*



Caratteristiche:

- poco polari
- non formano legami idrogeno
- deboli forze attrattive dipolo-dipolo
- poco reattivi

Nomenclatura IUPAC → gruppo etereo è un sostituito



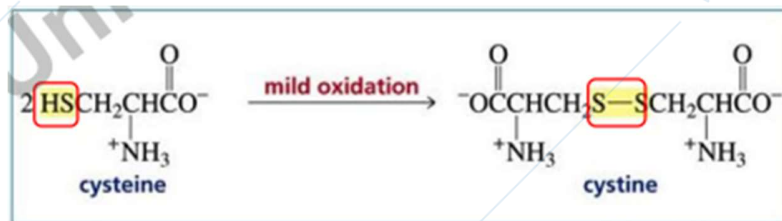
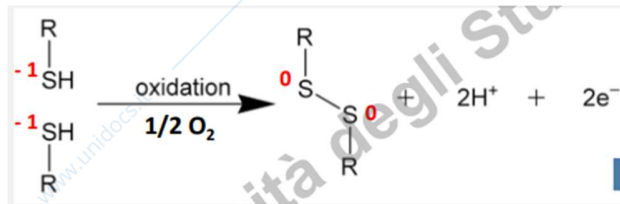
Tioalcoli o tioli → thi → theion → zolfo (R-SH)

Nomenclatura → Alcano - tiolo

-SH legame covalente poco polare
Modesti legami a idrogeno

Reazioni caratteristiche:

Ossidazione → reazione redox → **S si ossida!!**
→ coinvolge 2 molecole di tioalcol (R-SH)
→ per deidrogenazione si forma un disolfuro



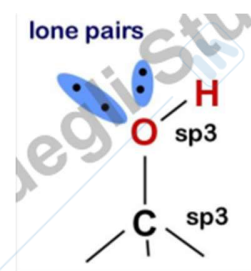
$\begin{array}{c} 16 \\ 6A \\ \text{O} \\ \hline 16 \\ \text{S} \end{array}$

$\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow \uparrow\uparrow \uparrow$
 $s \ p \ p \ p$

Lo zolfo (S) è molto simile all'ossigeno, appartiene allo stesso gruppo (VI A = 6 elettroni nello strato esterno) e al 3° periodo, mentre l'O appartiene al 2°.

$\begin{array}{c} \curvearrowright \\ \text{S} \\ \curvearrowleft \end{array}$

lo zolfo presenta 2 legami covalenti e due coppie di non legame.



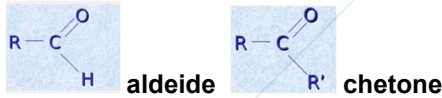
Composti carbonilici

Il gruppo carbonilico è planare, con angoli di 120 gradi.

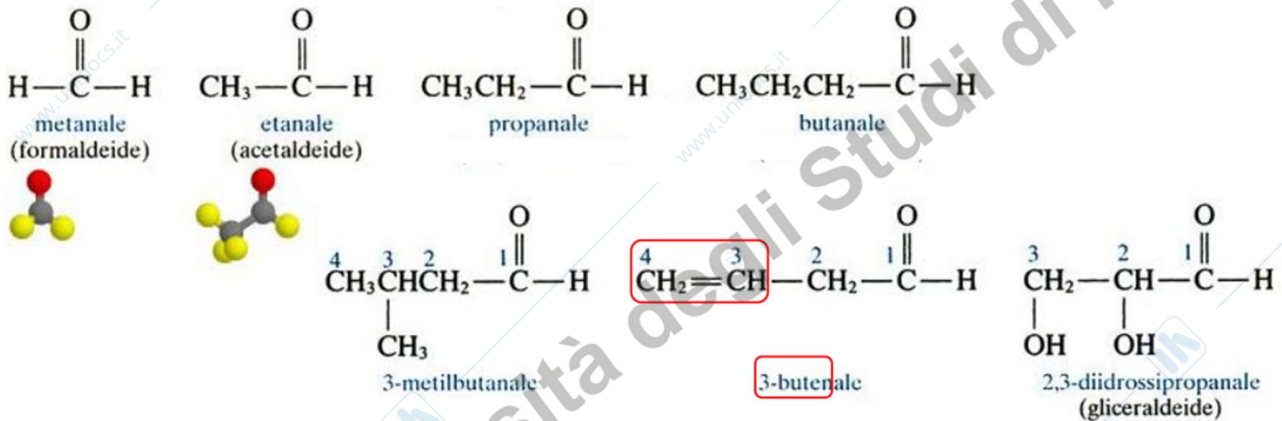
Il doppio legame C=O consiste in un legame sigma (sovrapposizione di due orbitali ibridi sp²) e in un legame pi greco (sovrapposizione di due orbitali p).

Le due coppie di elettroni non condivise dell'ossigeno si trovano nei rimanenti orbitali ibridi sp²

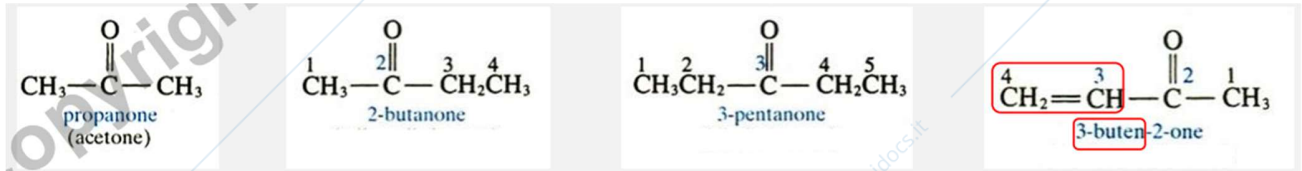
Aldeidi e chetoni



Nomenclatura IUPAC → *alcano - ale*



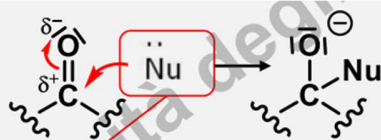
Nomenclatura IUPAC → *alcano - one*



Reazioni caratteristiche

-C=O, entrambi sp²; C polarizzato δ⁺ ed O polarizzato δ⁻

Addizione nucleofila → attacco del nucleofilo Nu su C polarizzato δ⁺



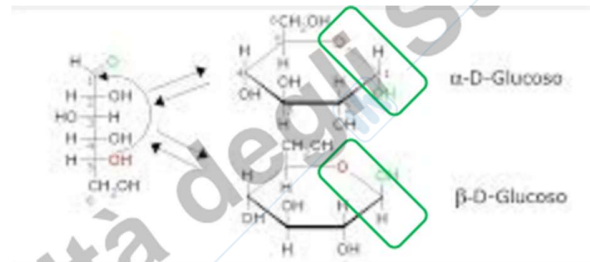
Ossigeno di H₂O e R-OH

Azoto delle RNH₂

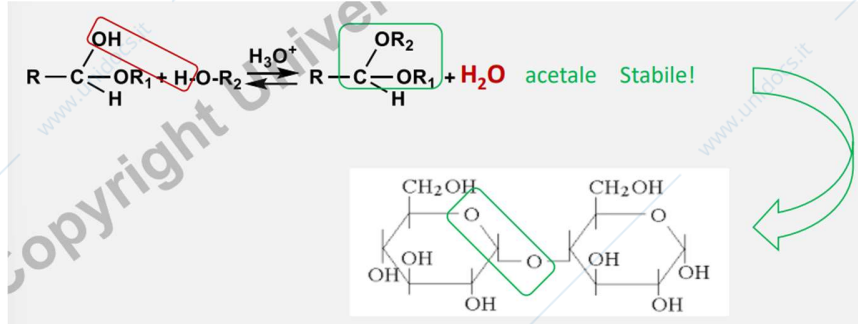
Addizione nucleofila di alcol → formazione di emiacetali e acetali



→ emiacetale → instabile ma stabilizzato se ciclico (5C - 6C) carboidrati



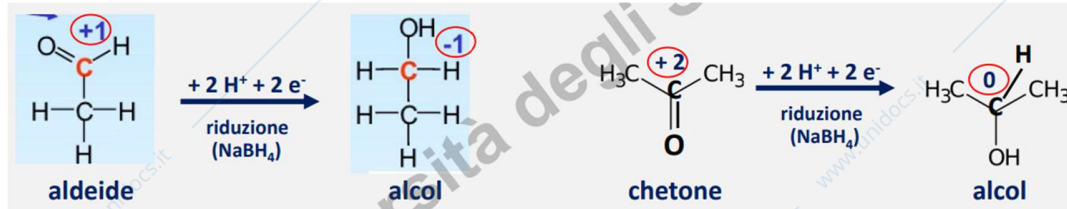
Quando due emiacetali formano legame (acetatico) si forma un acetale (legame caratteristico degli zuccheri)



Riduzione

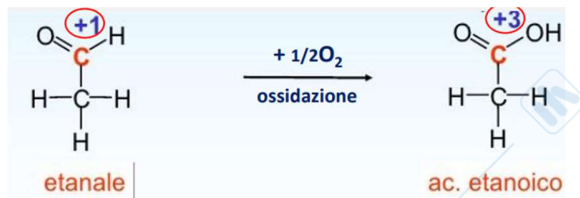
aldeide → alcol primario
chetone → alcol secondario

reazione bi-elettronica perchè per passare da forma ossidata a ridotta devo aggiungere due H⁺ e due e⁻



Ossidazione

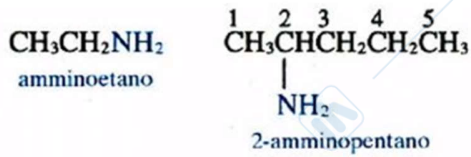
aldeide → acido carbossilico
reazione redox → C si ossida



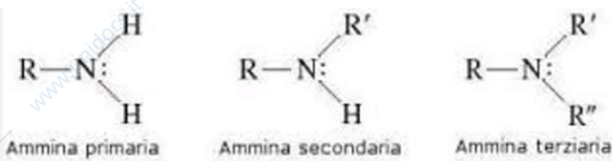
Ammine

Nomenclatura tradizionale → gruppi alchilici - ammina

Nomenclatura IUPAC → ammino - alcano



Classificazione



Sono basi deboli per la presenza del doppietto elettronico



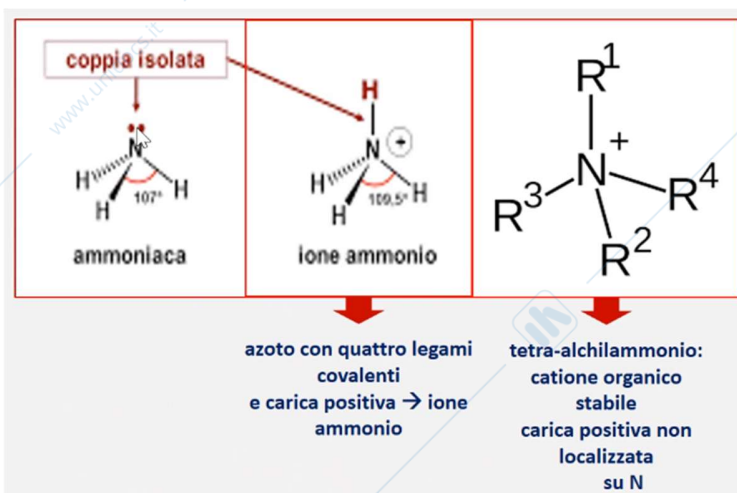
$$K_b = \frac{[\text{R-NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{R-NH}_2]} = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ M}$$

A pH fisiologico (≈ 7.0) $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$

$$K_b = 10^{-5} = \frac{[\text{R-NH}_3^+] \cdot [10^{-7}]}{[\text{R-NH}_2]} \Rightarrow \frac{[\text{R-NH}_3^+]}{[\text{R-NH}_2]} = \frac{10^{-5}}{10^{-7}} = 100 \quad \boxed{[\text{R-NH}_3^+] = 100 [\text{R-NH}_2]}$$

$$K_b = 10^{-4} = \frac{[\text{R-NH}_3^+] \cdot [10^{-7}]}{[\text{R-NH}_2]} \Rightarrow \frac{[\text{R-NH}_3^+]}{[\text{R-NH}_2]} = \frac{10^{-4}}{10^{-7}} = 1000 \quad \boxed{[\text{R-NH}_3^+] = 1000 [\text{R-NH}_2]}$$

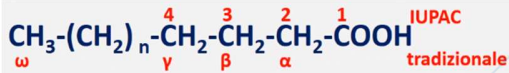
Questo ci dice che tutte le ammine presenti sono sempre presenti nella forma protonata



Acidi carbossilici

Sono i composti più ossidati, gruppo funzionale carbossile COOH

Nomenclatura IUPAC → *acido alcano - oico*



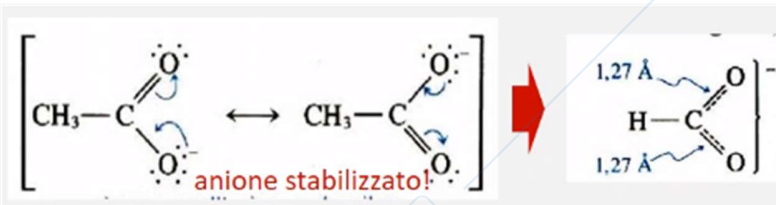
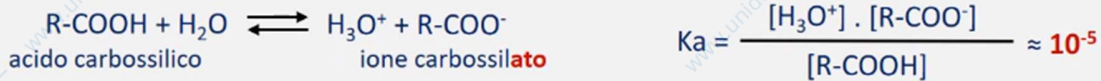
Prendono il nome di acidi grassi quando hanno lunga catena idrocarburica (da 12C in poi) e sono le fonti energetiche più redditizie della cellula.

Solitamente vengono ossidati a partire da catene semplici (sature)

Un gruppo carbossilico ha la precedenza sulla maggior parte degli altri gruppi funzionali.

Per gli acidi carbossilici sostituiti:

- un OH di un alcol viene indicato dal prefisso *idrossi-*
- un -NH₂ di un'ammina è indicato dal prefisso *ammino-*
- il gruppo =O di un'aldeide o di un chetone dal prefisso *osso-*



carica negativa unitaria delocalizzata su 3 atomi → stabilità della struttura

A pH fisiologico $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$

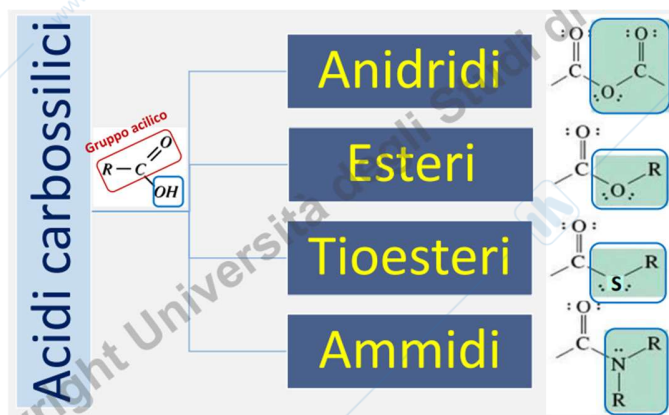
$K_a = 10^{-5} = \frac{[10^{-7}] \cdot [\text{R-COO}^-]}{[\text{R-COOH}]}$

$\Rightarrow \frac{[\text{R-COO}^-]}{[\text{R-COOH}]} = \frac{10^{-5}}{10^{-7}} = 100$

$[\text{R-COO}^-] = 100 [\text{R-COOH}]$

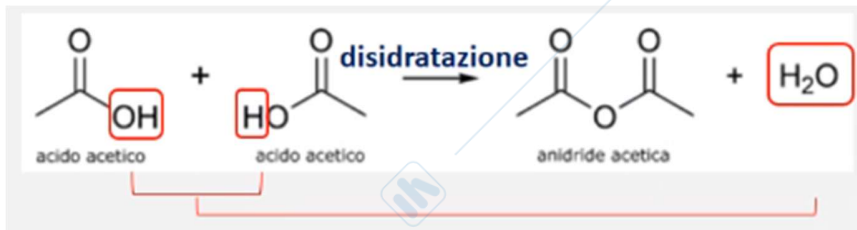
A pH fisiologico gli acidi carbossilici quindi esistono quasi completamente nella corrispondente forma dissociata → in biochimica si nomineranno solo le forme dissociate (acetato e non acido acetico, piruvato e non acido piruvico)

Derivati degli acidi carbossilici



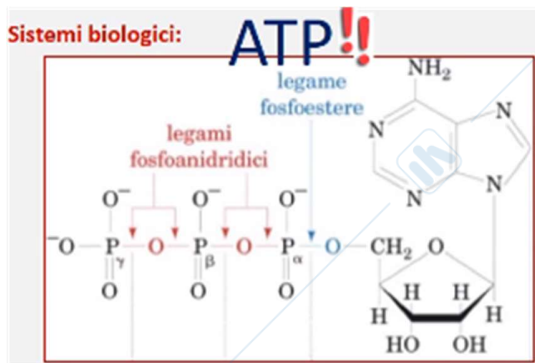
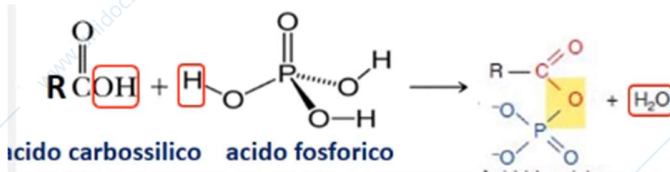
Anidridi

Dal nome: prive di acqua, si formano per perdita di acqua tra due acidi carbossilici uguali o diversi



Reazione veloce e esotermica
 → equilibrio completamente a destra!

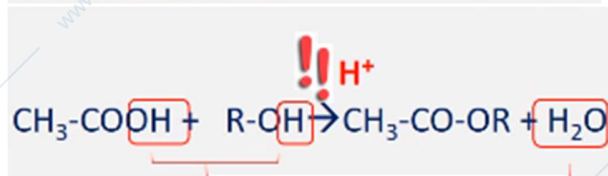
Sistemi biologici si avrà a che fare con anidridi miste → formazione legami tra acido carbossilico e acido fosforico



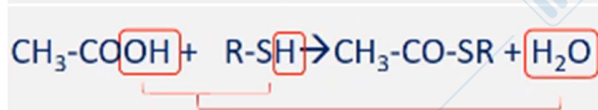
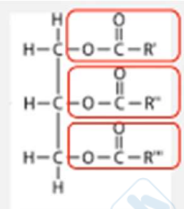
Legame fosfoanidridico:

alto contenuto energetico, la sua scissione ad opera dell'acqua (idrolisi) libera un'elevata quantità di energia rendendola disponibile per far avvenire altre reazioni endoergoniche

Esteri e Tioesteri



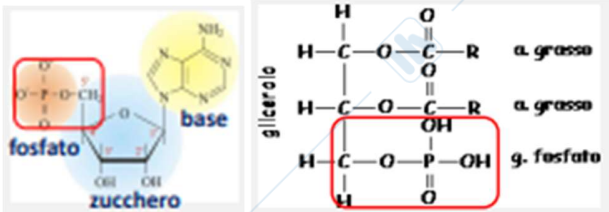
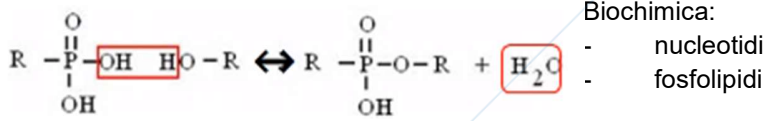
Biochimica: lipidi → trigliceridi



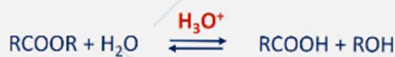
Biochimica: acetil-coenzima A (acetil-CoA o CoASH)



Legame fosfoestere

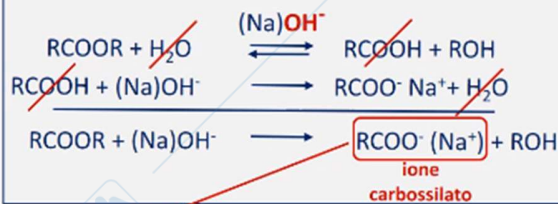


Idrolisi degli esteri in ambiente acido



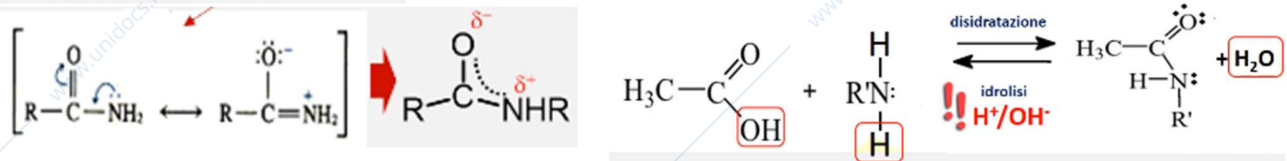
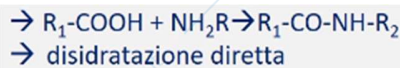
Idrolisi degli esteri in ambiente basico

saponificazione

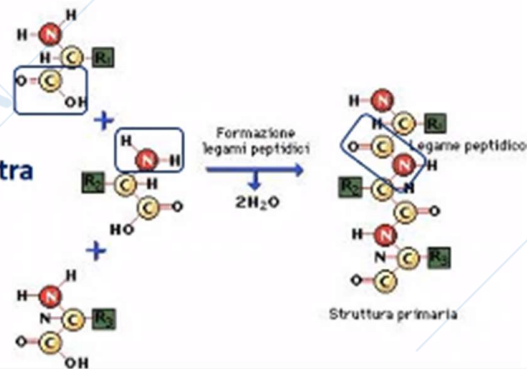


Sale sodico dell'acido → **sapone** se acido carbossilico a lunga catena di C, cioè acido grasso







Ammidi

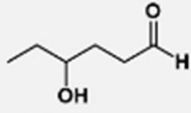
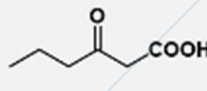
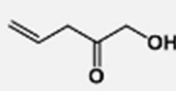


Biochimica: legame peptidico (ammidico) tra aminoacidi nelle proteine!!

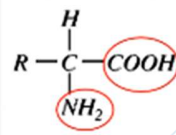
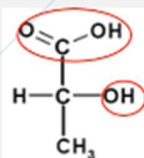
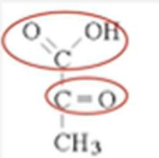
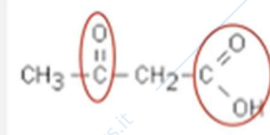


Composti polifunzionali

ordine priorità crescente	gruppo funzionale	desinenza	nome sostituito	
		acido carbossilico	-oico	-
		aldeide	-ale	osso
		chetone	-one	osso/cheto
		alcol	-olo	idrossi
		alchino	-ino	-
		alchene	-ene	-

		
4-idrossiesanale	acido 3-chetoesanoico	1-idrossipent-4-en-2-one

Biochimica...

<p>amminoacidi</p>  <p>α-amminoacido</p>	<p>idrossiacidi</p>  <p>ACIDO LATTICO</p>	<p>chetoacidi</p>  <p>acido piruvico α chetoacido</p>	 <p>acido acetacetico β chetoacido</p>
--	---	---	---

acido lattico è la forma più ridotta dell'acido piruvico poiché fa solo legami semplici, strappando un solo elettrone all'ossigeno rendendo il carbonio meno negativo

Estere ciclico (lattone) → da un gruppo carbossilico + alcolico
→ disidratazione diretta



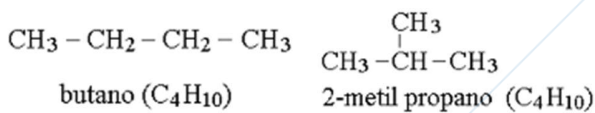
Isomeria

Composti organici con la stessa formula molecolare ma differiscono per la formula di struttura

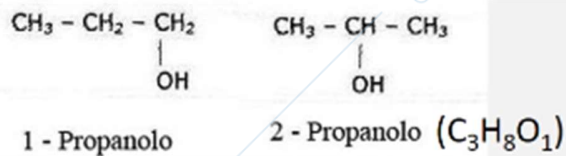


Isomeria strutturale o costituzionale

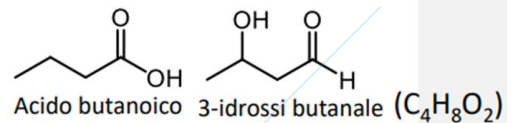
isomeria di catena



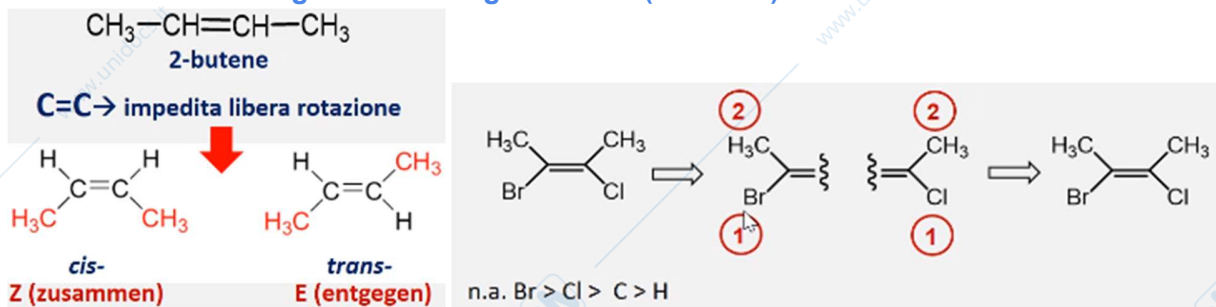
isomeria di posizione



Isomeria di funzione



Stereoisomeria configurazionale o geometrica (cis trans)



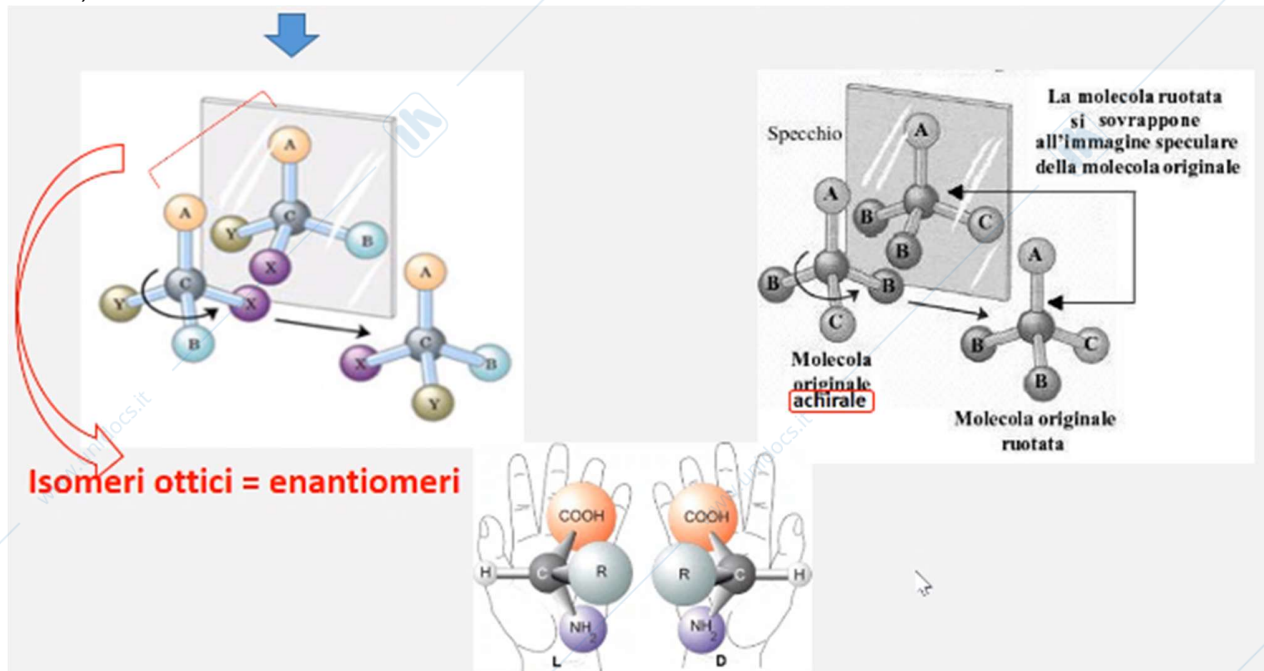
Quando i sostituenti più leggeri sono entrambi sopra o sotto il piano orizzontale si parla di configurazione Z, corrispondente alla forma *cis*-

Viceversa quando i sostituenti con stesso peso atomico sono in posizione chiasmica si parla di forma E corrispondente alla forma *trans*-

Stereoisomeria configurazionale (ottica)

C asimmetrico = C sp^3 legato a 4 sostituenti diversi

Molecola chirale = molecola che contiene un C asimmetrico e non possiede elementi di simmetria (asse, piani, centro)



Isomeri ottici = un tempo denominati destrogiro (+) e levogiro (-) per la diversa attività ottica (α) che li distingue.

- **enantiomero puro** = attività ottica pari al valore angolo di rotazione α
- **racemo** = miscela in parti uguali dei due enantiomeri con attività ottica nulla
- **angolo α** = dipende da λ luce incidente, da T, da concentrazione enantiomero, lunghezza tubo, natura del solvente

