

ALOGENURI (R-X | X~)

X= Cl, F, Br, I

R= radicale **ALCHILICO**

AR= Radicale **ARILICO**

IMPORTANTI INTERMEDI:

Sono reagenti importanti, si possono ottenere a partire da essi, molti altri composti contenenti gruppi funzionali diversi

SINTESI:

Dalla reazione di sostituzione radicalica degli alcani

Esempi:

Maggior parte di sintesi. Impiego come insetticidi, anestetici, antiparassitari, smacchiatori, solventi ecc.

Clorometano, (solvente) prodotto dalle alghe oceaniche durante incendi o eruzioni
v.

DDT: Para-dicloro-difenil-tricloroetano

Cloroformio: era usato come anestetico

Cloruro vinilico: usato per produrre il polimero PVC

PROPIRETA' FISICHE

Molecole debolmente polari, con interazioni dipolo dipolo e il resto apolare C-C C-H

Punti di ebollizione: ELEVATA

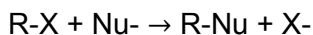
Solubilità: **INSOLUBILE**, perché non può formare

Reattività: Dipende dalla forza di legame C-X (C-F meno reattivo, C-I più reattivo), dalla polarità del legame e ai due tipi di reazione

EFFETTO INDUTTIVO di attrazione

REAZIONI

SOSTITUZIONE NUCLEOFILA



S_N2 : (mecc. concertato)

- Sono coinvolte 2 specie chimiche: alogenuro e nucleofilo
- Avviene in un unico stadio (formazione e rottura contemporanea di due legami)
- **Stato di transizione: Sia alogeno che alogeno sono legati parzialmente al carbonio**

Enantiomero: si forma un singolo enantiomero opposto con configurazione invertita, non racemo. Se prima era conf. R, diventa S

VELOCITA' : dipende da concentrazione del nucleofilo e alogenuro

S_N1 :

- E' coinvolto l'alogenuro
- **Avviene in due stadi: rottura legame C-X e formazione di un carbocatione planare (sp^2)**
 - Attacco del nucleofilo (acqua, alcol) che può avvenire da un lato o l'altro (deve aspettare lo stadio blu)

Poiché l'attacco del nucleofilo può avvenire da entrambi i lati, si ottiene una miscela racemica di enantiomeri, se alogenuro di partenza è chirale.

VELOCITA' : dipende da concentrazione dell'alogenuro

Sn1 VS Sn2

1. Caratteristiche dell'alogenuro: primario secondario terziario?
Primario: più accessibile all'attacco del nucleofilo sul C (S_N2)
Terziario: molto ingombrante, quasi impossibile attacco nucleofilo
Reattività: terziario molto reattivo (in S_N1) perché forma un carbocatione molto stabile, poco reattivo in $sn2$

2. Concentrazione: se concentrazione del nucleofilo è bassa, favorita $sn1$ (perché non influisce sulla velocità della reazione)
3. Nucleofili forti: favorita $Sn2$ perché aumenta velocità di reazione (maggiore densità di elettroni, più reattivo con C, capacità di donare coppia di e maggiore)
4. Scelta dei solventi:
In $Sn2$: abbiamo in intermedio non carico (5 legami), favorito se il solvente non polare e aprotico. Es diclorometano, acetone

In $Sn1$: intermedio carico C^+ , favorito solvente polare carico e protico (in grado di donare protoni) che favorisce la formazione e stabilizzazione del carbocatione. Es solvente: alcoli (sai solvente che nucleofilo). In grado di solvatare (stabilizzare gli ioni, creando legami tra le particelle del soluto e il solvente) i carbocationi e anioni

ALCOLI FENOLI (R-OH | ~OLO)

ALCOLI: sostituire h di idrocarburo alifatico con gruppo **OSSIDRILE**

FENOLI: legare -OH al carbonio dell'anello aromatico

MOLTO **DIFFUSI IN NATURA**, largamente presente in tutti gli zuccheri
Geometria simile a H_2O (derivati dall'acqua)

SINTESI ALCOLI

1. Sostituzione nucleofila di alogenuri
2. Addizione elettrofila (IDRATAZIONE) di alcheni (ambiente acido)
3. Riduzione di aldeidi e chetoni (alcoli primari e secondari)

ESEMPI

METANOLO: liquido incolore, velenoso. Additivo nelle benzine

ETANOLO: liquidi incolore, volatile infiammabile, deriva da fermentazione zucchero.
Solvente combustibile e carburante

GLICEROLO: impiegato nell'industria dei saponi, prodotti cosmetici, liquori e esplosivi.
+acido nitrico → nitroglicerina (dinamite)

PROPIRETA' FISICHE

- Formano legami a idrogeno, legame più forte tra legami deboli intermolecolari

PUNTI DI EBOLLIZIONE: elevata

SOLUBILITA': solubile in acqua

FENOLI: non solubili in acqua

PROPIRETA' CHIMICHE

Si comportano da acidi e basi **deboli** (10^{-16} , -19), il FENOLO ha acidità maggiore di 1 milione volte

BASE CONIUGATA: ione ALCOSSIDO/ FENOSSIDO

ACIDO CONIUGATA: ione ALCHILOSSONIO

REAZIONI

1. **SALIFICAZIONE**: alcoli + metallo alcalino/ base forte \rightarrow Sale organico + H_2
(c. **ACIDO**)
2. **OSSIDAZIONE**: Aggiunta di O o perdita di H. Il n.o. di C aumenta, legando più O_2
es. Alcol test: etanolo + bicromato di potassio (rosso, n.o.= 6) + acido solforico \rightarrow ACIDO CARBOSSILICO + SOLFATO CROMICO (verde, n.o.= 3)+ solfato di potassio + H_2O
3. REAZIONE CON ROTTURA DEL LEGAME C-O (SOST NUCLEOFILA) (c. **BASICO**)
Alogenazione (Br, Cl):
 1. Protonazione dell'ossigeno
 2. Dall'alcol protonato si stacca la molecola d'acqua e si forma un carbocatione
 3. Nucleofilo si attacca al C^+ e si forma l'alogenuro

Tra molecole (disidratazione intermolecolari):

- Una delle due molecole di alcol si comporta come un nucleofilo (calore 100° e acido solforico) : genera gli eteri simmetrici
- Reazione di eliminazione che genera alchini:
 1. Protonazione dell'alcol

2. Distacco dell'acqua e formazione carbocatione
3. Formazione dell'alchene (un protone del C adiacente viene rimosso) e rigenerazione del catalizzatore

FENOLI: reazione di sostituzione elettrofila aromatica, si ossidano più facilmente

ETERI (-O- | -ETERE,)

SINTESI:

Si ottengono per disidratazione di alcoli (H_2SO_4)

ESEMPIO:

Etere dietilico ($(C_2H_5)_2O$): chiamato etere, usato come anestetico. È altamente pericoloso poiché volatile infiammabile.

Anisolo

ALDEIDI CHETONI (-C=O | -ALE/ -ONE)

GRUPPO CARBONILICO: caratterizza tutti i tipi di zuccheri
Presenti magg in natura, hanno spesso aromi e profumi caratteristici. Vengono chiamati **OSMOFORI**

SINTESI

Da ossidazione degli alcoli

ESEMPI

Importanti nel mondo biochimico e metabolismo base per la loro elevata reattività

GLUCOSIO: base di molte biomolecole (aldeide)

RETINALE: aldeide della vitamina A, permette la vista (reagendo con la luce)

FORMALDEIDE: in soluzione acquosa diventa formalina, conservante battericida e tossico

ACETALDEIDE: coinvolto nella produzione dei coloranti e dell'acido acetico presente nell'aceto

FRUTTOSIO: isomero di glucosio (chetone)

ACETONE: solvente organico

MONOSACCARIDI: zuccheri semplici, fondamentali per carboidrati, composti da gruppo funzionale carbonilico e gruppi idrossilici (-OH).

La forma più comune dei monosaccaridi in soluzione è quella ciclica (perché garantiscono la max stabilità) la chiusura dell'anello avviene tramite la reazione di addizione nucleofila e formazione di un emiacetale ciclico. L'ossigeno emiacetalico fa da ponte fra C1 e C5. I sostituenti stanno sopra o sotto il piano dell'anello.

PROPIRETA' FISICHE CHIMICHE

Molecole legate con forza dipolo-dipolo

SOLUBILITA': Poiché l'O₂ forma legami idrogeno con acqua. Aldeidi e chetoni a basso peso molecolare sono solubili

REAZIONI

ADDIZIONE NUCLEOFILA: Il C carbonilico presenta una parziale carica positiva, il nucleofilo si attacca rompendo il doppio legame con O, il nucleofilo dona un doppietto elettronico caricandosi positivamente e l'ossigeno assume la carica negativa. Il risultato è un intermedio tetraedrico.

L'ossigeno viene protonato (prende un h⁺ dall'ambiente circostante o da una fonte acida) e si forma un prodotto stabile.

EMIAETALE.....

ACIDO CARBOSSILICO (-COOH | ACIDO -OICO)

Fusione del gruppo carbonile e ossidrilico

SINTESI

...

ESEMPI

Acido FORMICO
Acido ACETICO
Acido PROPIONICO
Acido BUTIRRICO

Acido CAPROICO
Acido CAPRILICO
Acido CAPRICO

Acido SORBICO; OLEICO; BENZOICO (insaturi)

Acido OSSALICO; SUCCINICO; TEREFTALICO (+ di 1 gruppo carb.)

Acido LATTICO (Idrossiacidi)

Acido PIRUVICO (Chetoacidi)

ACIDI GRASSI

Acidi carbossilici alifatici con C pari superiore a 12. Saturi / insaturi. Isomeria *cis* nei grassi vegetali, *trans* in animali

TRIGLICERIDI: acidi grassi + glicerolo

PROPIETA' FISICHE CHIMICHE

Comportamento ACIDO: Acidi carbossilici in acqua si comportano come acidi, cedendo un protone all'acqua. Si ha la formazione di un ione carbossilato e un ione idronio.
SONO ACIDI DEBOLI (10^{-3} , -4)

Più corta è la catena, più è acida

REATTIVITÀ: Data dal gruppo -OH che può formare 2 legami:

REAZIONI

1. Con Base forte: **ROTTURA DEL LEGAME OH**: Rottura eterolitica e formazione di un sale (-oato di) Sale= ione carbossilato+ Metallo
2. Con nucleofilo: **SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ACILICA**: sostituzione del gruppo -OH con un nucleofilo (gruppo alcossido o amminico).
 - **PRODOTTI**: Derivati degli ac. carb.: esteri , ammidi
 - **Reazione di esterificazione di Fischer**: acido carbossilico e alcol riscaldati insieme, catalizzati da acidi forti → estere + H₂O
(Reazione inversa: idrolisi)
Due stadi: addizione + eliminazione (intermedio tetraedrico)

Es. **TRIGLICERIDE**: 3 molecole di acido grasso + glicerolo. ogni gruppo -OH del glicerolo reagisce con il gruppo -COOH di un acido grasso. Ogni legame che si forma è accompagnato dall'eliminazione di una molecola di acqua.

ESTERI (R-COO-R | -ATO)

NOMENCLATURA: Si ricava dal corrispondente acido, togliendo "acido" e mettere la desinenza -ato + nome del gruppo R1 (nome dell'alcol)

ESEMPI

ESTERI naturali: cere, grassi, oli: provenienti da reazione tra alcol e acido carbossilico

SAPONI: (sali degli acidi grassi)

Trigliceride+Base forte \rightarrow (calore) Sapone +Glicerolo

Il trigliceride riscaldato con una soluzione acquosa di una base, libera le parti che lo compongono, questo processo viene chiamato "idrolisi alcalina" (sost. nucl), dove il nucleofilo OH⁻ attacca il C⁺ del gruppo C=O del trigliceride.

Si forma il GLICEROLO e IONE CARBOSSILATO che insieme agli ioni del metallo (Na⁺) costituiscono il corrispondente sale.

AZIONE DETERGENTE: In acqua si dissocia in ione K e ione CARBOSSILATO.

lone carbossilato è una molecola **anfipatica**, è formata da una coda apolare, idrofoba (lunga catena idrocarburica), e una testa polare, idrofila (la porzione carica negativa di -COO⁻)

Gli ioni carbossilati si aggregano in micelle sferiche dove le teste polari si rivolgono verso l'acqua (esterno), le code idrofobe verso l'interno della micella, interagendo con le eventuali molecole di grasso, li lega, il grasso viene diviso in piccole particelle che vengono disperse nell'acqua

AMMIDI (-CONH₂)

Derivati degli acidi carbossilici, dove il gruppo -OH viene sostituito da gruppo -NH₂, -NHR o -NR₂

Il legame C-N viene chiamato "ammidico" / "legame peptidico", quando è presente nelle proteine. (legami covalenti che si formano tra il gruppo amminico (-NH₂) di un amminoacido e il gruppo carbossilico (-COOH) di un altro.)

SINTESI

AMMIDI primarie vengono prodotti dalla reazione di sostituzione nucleofila tra acido carbossilico e l'ammoniaca (e catalizzatore acido)

ESEMPI

UREA: prodotto finale del metabolismo delle proteine. Grazie alla sua solubilità, rappresenta per i vertebrati terrestri (esclusi uccelli) la molecola per eliminare prodotti di scarto del metabolismo proteico.

Soluzione acquosa: URINA

(Organismo elimina i rifiuti azotati principalmente sotto forma di questa molecola.)

Gli uccelli e altri organismi come i rettili e gli insetti eliminano i prodotti di scarto azotati principalmente sotto forma di acido urico.

Perché:

Conservazione dell'acqua: L'acido urico richiede pochissima acqua per essere eliminato, il che è vantaggioso per gli uccelli, che spesso non hanno accesso costante a fonti d'acqua.

Peso corporeo ridotto: riduce la necessità di immagazzinare grandi quantità di acqua, contribuendo a mantenere il peso corporeo basso, essenziale per il volo.

REAZIONE:

IDROLISI (reazione inversa di sintesi)

AMMINE (-NH₂)

Gruppo amminico

PRESENTE NEGLI AMMINOACIDI (formato da una C centrale chirale (eccetto glicina, con 2 H) legato a un gruppo ammine, un gruppo carbossilico, un gruppo alchilico e un H)

SINTESI

Derivano dall'ammoniaca, per sostituzione dei suoi atomi di idrogeno con 1/2/3 gruppi R (Ar)

NOMENCLATURA:

Tradizionale: desinenza -AMMINA

IUPAC: prefisso AMMINO-

Aromatici: ammine aromatiche considerate derivati dell'ANILINA (il gruppo -NH₂ è direttamente legato all'anello aromatico)

CARATTERISTICHE FISICHE CHIMICHE:

CHIMICA: basicità, dovuto al doppietto elettronico su N che può legare protoni (comportarsi da nucleofilo)

Dopo acquisto dei protoni: ammina si trasforma in ione ALCHILAMMONIO (solubili in acqua)

COMPOSTI ETEROCICLICI

Sono molecole formate da uno o più anelli condensati (anche aromatici), in cui sono presenti atomi diversi dal carbonio (eteroatomi).

ESEMPI:

O al posto di 1 Carbonio:

PIRANO: anello con 5 atomi di carbonio e 1 di ossigeno

FURANO: anello con 4 atomi di carbonio e 1 di ossigeno

N al posto di 1 carbonio:

PIRIDINA: 5 C, 1 N

PIRIMIDINA: 4 C, 2 N (struttura di base azotata di alcuni nucleotidi, come DNA e RNA. C, T, U)

ANNELLI CONDENSATI:

PURINE: due anelli condensati, un anello con 4 C, 2 N. Un anello con 3 C, 2N (da questo derivano le basi azotate: adenina, guanina. A, G)

ZUCCHERI:

GLUCOSIO, FRUTTOSIO, RIBOSIO (OH su C2), DESOSSIRIBOSIO (H su C2): al posto di 1 carbonio c'è un ossigeno che fa da ponte

2. Anello furanico:

Un **anello furanico** è un tipo di struttura ciclica che contiene un **atomo di ossigeno** all'interno dell'anello. L'anello è formato da **cinque atomi**, quattro di carbonio e uno di ossigeno

Esempi di composti con anello furanico:

- L'anello furanico è presente in molecole come il **furano** (C_4H_4O) e in molti zuccheri ciclici, come il **fruttosio** (nella sua forma ciclica furanosica).
- **ribosio** o il **desossiribosio** assumono una forma ciclica, in cui un atomo di ossigeno del gruppo idrossilico (OH) è parte dell'anello.

1. Anello purinico:

Un **anello purinico** è una struttura ciclica che costituisce la base delle **purine**, è formato da due anelli fusi, uno a **sei membri** (anello esagonale) e uno a **cinque membri** (anello pentagonale). Questi anelli contengono atomi di **carbonio** e **azoto**.

ACIDO URICO: anello purinico. Prodotto finale della degradazione delle purine nel corpo umano (eliminato att urine)

CAFFEINA: anello purinico. **3 gruppi metilici (-CH₃)** attaccati agli atomi di azoto, che sono responsabili delle sue proprietà stimolanti.

GRUPPO DELLE PORFIRINE O PIGMENTI: 4 anelli collegati tra loro

Gruppo eme (trasporto sangue): anello porfirinico, 4 anelli fusi che contengono N. Inoltre contiene anche un atomo di Fe (2+) al centro dell'anello, essenziale per legare e trasp. l'ossigeno.

CLOROFILLA (ruolo cruciale nella fotosintesi): anello porfirinico. Con un atomo di Mg al centro, essenziale per il ruolo nella fotosintesi