

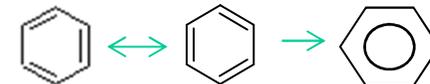
- Una branca della Chimica: **C. Organica**, è dedicata ai composti del C perché si conoscono 100 volte più composti del C che non di tutti gli altri elementi messi insieme (di cui si occupa la C. Inorganica).
- La *materia vivente* è costituita da composti organici e anche *molte sostanze a noi utili nella vita di tutti i giorni, naturali o sintetiche*. Sono soprattutto costituiti di C e H, **ma** si possono trovare **anche** altri atomi: soprattutto O, N, S, P (nei composti organici naturali) e anche alogeni (nei composti organici sintetici). → **ETEROATOMI**

Sono elementi con atomi piccoli, che quindi possono formare legami forti, i valori di elettronegatività sono vicini per cui formano legami covalenti, C, N e O possono formare anche legami doppi e (eccetto l'O) tripli. Se hanno doppi o tripli legami sono detti composti insaturi.
C ha una grande tendenza alla concatenazione:

Tabella 1. *Esempi di catene carboniose*

<u>Lineare aperta</u>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Lineare chiusa	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$
<u>Ramificata aperta</u>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

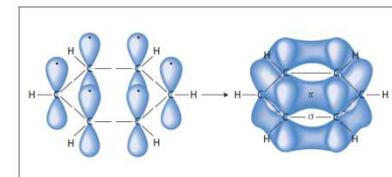
I ciclici possono essere **Aromatici**: Es. benzene



**Anche
COMPOSTI
CICLICI:**
•carbociclici,
•eterociclici

Regola di Huckel:

Un composto è aromatico quando ha sopra e sotto il piano dell'anello 2 nuvole cicliche di e delocalizzati con $4n+2$ elettroni



Queste sono **formule di struttura condensate**: infatti per individuare un composto organico la formula bruta non basta perché **vi sono composti con la stessa formula bruta ma una differente struttura oppure una differente disposizione degli atomi nello spazio**:

ISOMERI

Quindi talvolta gli isomeri **sono proprio composti diversi** con proprietà chimiche e fisiche diverse:

Per es. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (etanolo) e CH_3OCH_3 (etere dimetilico)

Tabella 1. *Esempi di catene carboniose.*

Lineare aperta	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Lineare chiusa	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$
Ramificata aperta	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Entrambi $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ nella formula molecolare, Solo con le formule di struttura, anche le più compatte (come $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) possiamo riconoscere il composto

FORMULE DI STRUTTURA SEMPLIFICATA

(ai vertici stanno sempre dei carboni e inoltre in questo tipo di formule non si mettono gli H, ma sono impliciti: infatti il C ha sempre 4 legami singoli oppure uno doppio e 2 singoli oppure 1 triplo e 1 singolo)

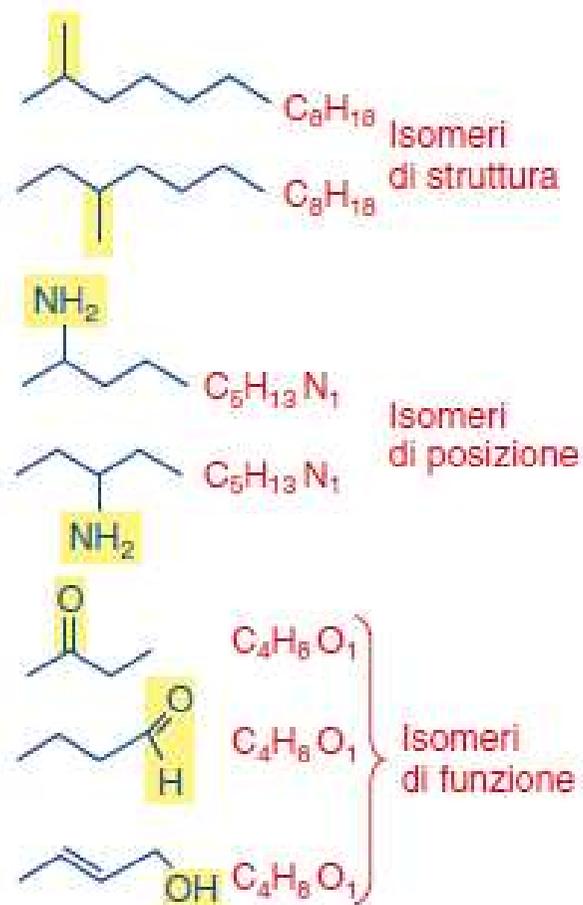


Figura 9. Diversi tipi di isomeria costituzionale. Le formule brute dei diversi composti sono sempre uguali, cambia la concatenazione degli atomi.

Gruppo funzionale di un composto organico: quel gruppo atomico che determina la reattività e il tipo di reazioni del composto. Infatti gli idrocarburi semplici (costituiti solo da C e H) saturi, sono poco reattivi perchè sia il legame C-C che quello C-H sono per nulla o poco polarizzati.

Radicale (R) è la rimanente parte della molecola legata al gruppo funzionale = **gruppo alchilico**
Quando è un anello aromatico si chiama radicale arilico (Ar).

I composti organici possono anche avere più di un gruppo funzionale: per es. aminoacidi.

I composti organici con questi gruppi funzionali sono più reattivi e anche più idrofili perché o i gruppi sono ionizzabili (acidi carbossilici e amine che si comportano da basi) o possono formare ponti H.

Tabella 2. *Principali gruppi funzionali.*

Gruppo	Nome	Composti
—OH	ossidrile	alcoli, fenoli
$\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \end{array}$	carbonile	aldeidi, chetoni
—COOH	carbossile	acidi
—COO—	estere	esteri
—O—	etere	eteri
—NH ₂	amminico	ammine
—F, —Cl, —Br	alogenuro	alogenuri

Diamo ora alcuni esempi di composti con gruppi funzionali:

gruppo —OH
composti R—OH

CH₃OH
metanolo

CH₃CH₂OH
etanolo

CH₃CH₂CH₂OH
propanolo

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{—C—} \\ \text{gruppo} \\ \text{composti R—CHO} \\ \text{R—CO—R}' \end{array}$

H—CHO
formaldeide

CH₃—CHO
acetaldeide

CH₃—CO—CH₃
acetone

gruppo —COOH
composti R—COOH

H—COOH
acido formico

CH₃COOH
acido acetico

C₆H₅COOH
acido benzoico

gruppo —O—
composti R—O—R

CH₃—O—CH₃
dimetil etere

C₆H₅—O—CH₃
fenil, metil etere

gruppo —NH₂
composti R—NH₂

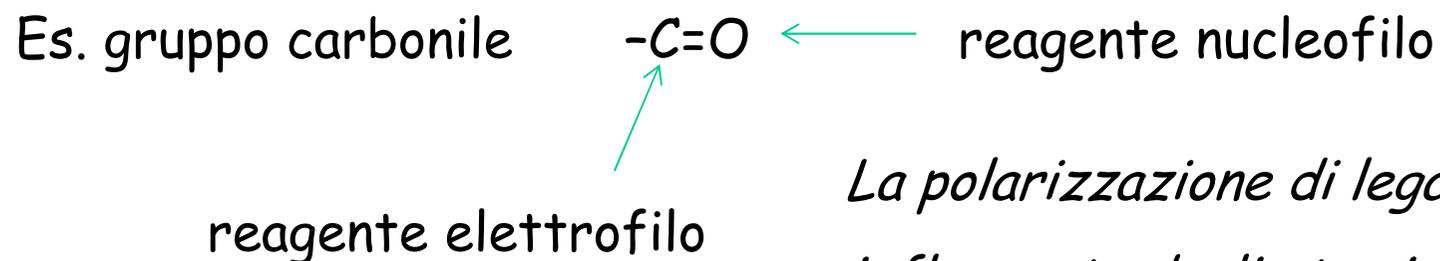
CH₃—NH₂
metilammina

CH₃CH₂—NH₂
etilammina

C₆H₅—NH₂
anilina

Infatti quando un **legame** è **polarizzato** possiede una parte maggiormente carica negativamente, quella con gli atomi più elettronegativi, O, N o gli alogeni per es. che è detta **NUCLEOFILA** (δ^-) o anche le zone di delocalizzazione elettronica (es. doppi legami) **NUCLEOFILI** sono anche ioni negativi

e **tende a reagire con** porzioni di composti con parziali cariche positive (δ^+) o ioni positivi, detti **REAGENTI ELETTROFILI**



*La polarizzazione di legame può essere influenzata dagli atomi vicini per cosiddetto **EFFETTO INDUTTIVO***

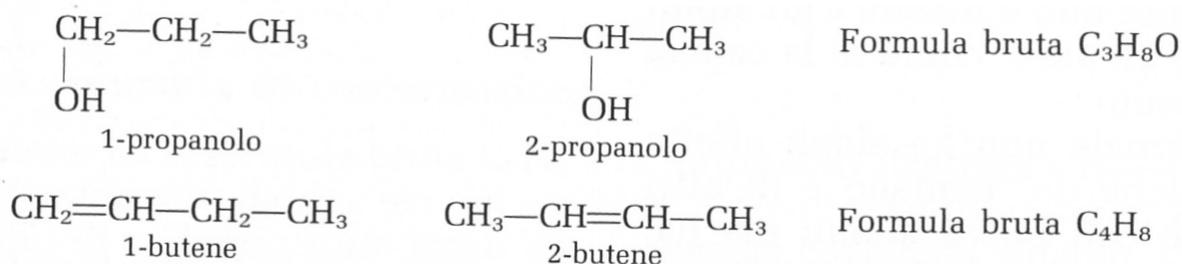
NOMI DI ALCUNI IDROCARBURI SEMPLICI

Struttura	Nome IUPAC	Nome comune
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	<i>n</i> -Pentano	Pentano
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Metil butano	Isopentano
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-Dimetil propano	Neopentano

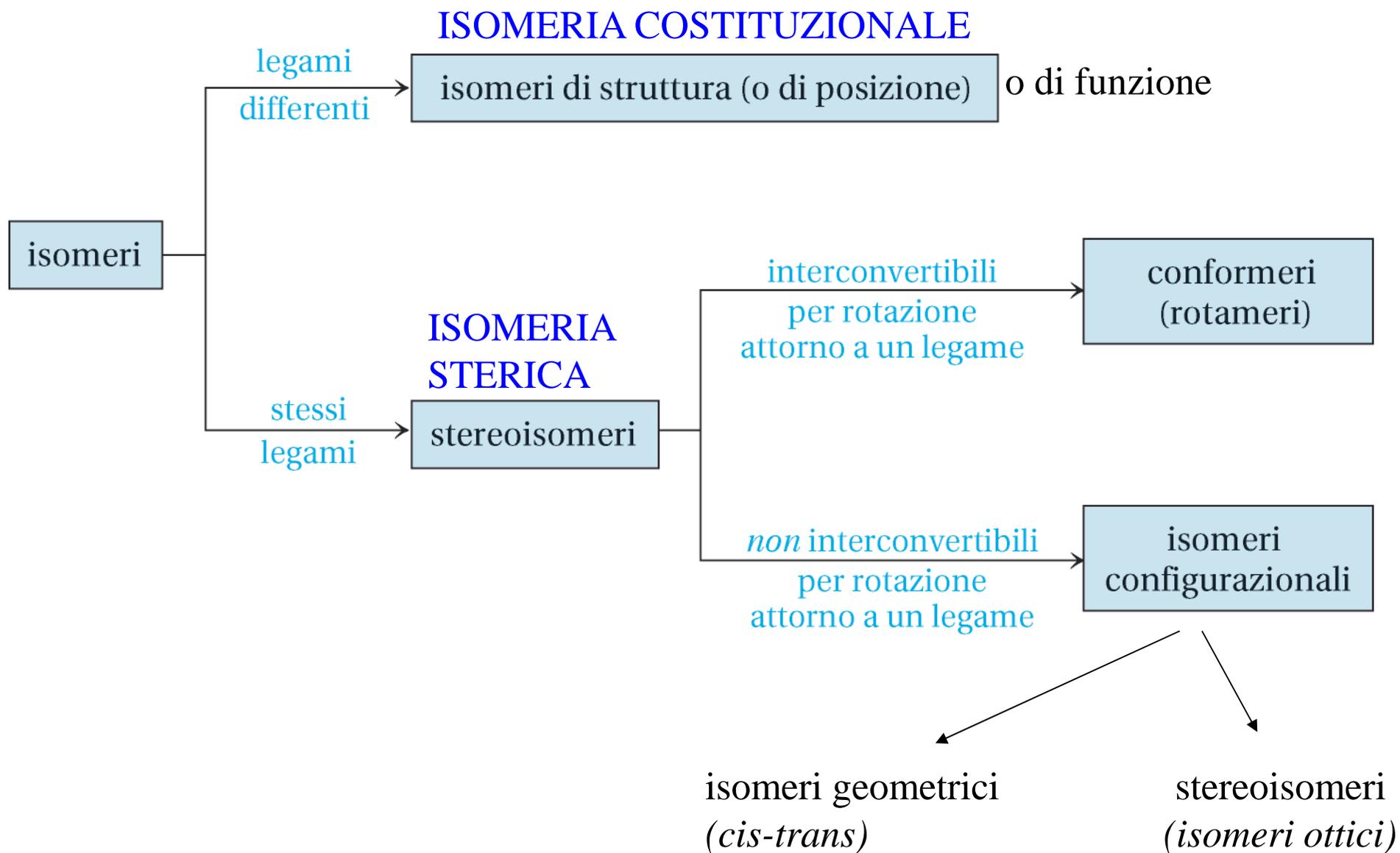
ISOMERI
(di catena)
*Stesso numero di C
ma catene molto diverse*

ALCANI: IDROCARBURI CON LEGAMI SINGOLI TRA I C E A CATENA APERTA

ISOMERI
(di posizione,
di gruppi chimici o di doppi
legami)



Sopra: **ALCOLI**
Sotto: **ALCHENI**



Isomeria di conformazione

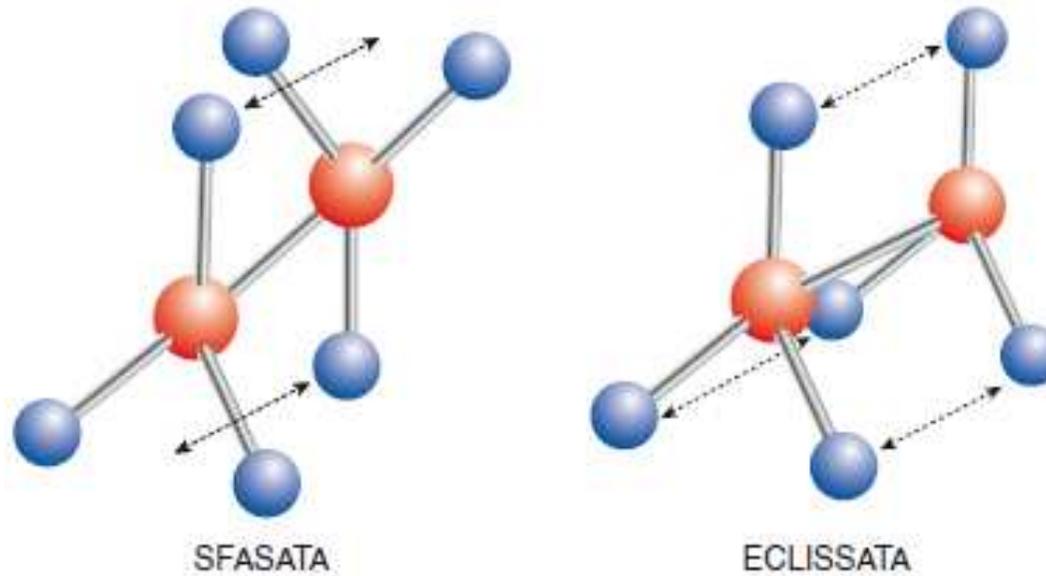
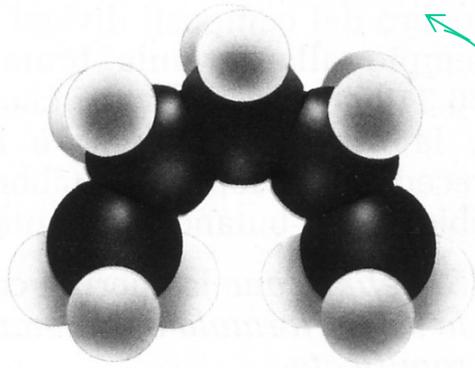
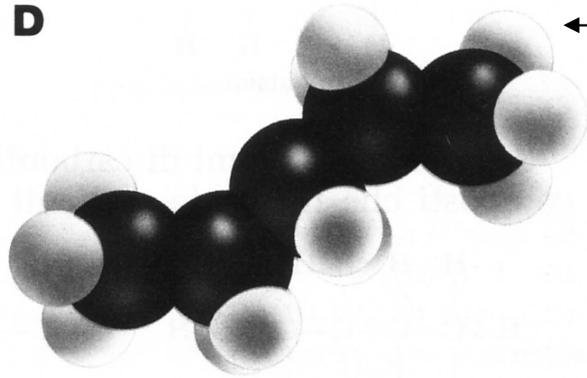


Figura 10. Conformazione sfasata ed eclissata dell'etano.

Stesso composto, il legame può ruotare
(2 delle infinite possibili conformazioni)

D

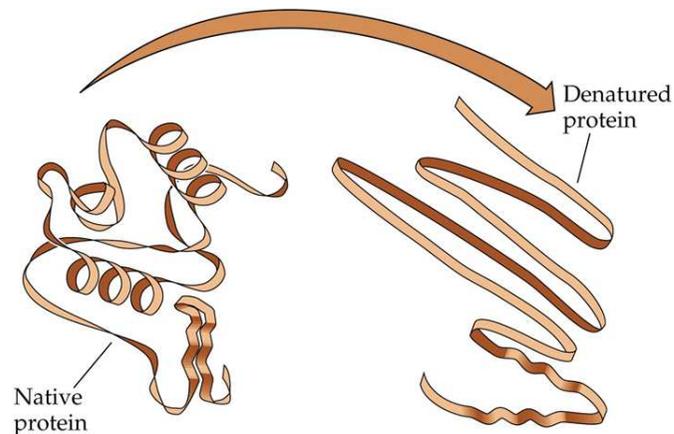


Composti saturi: con legami singoli

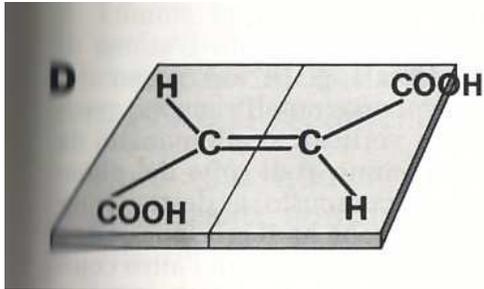
Nelle macromolecole sono stabili solo alcune conformazioni, **la funzione è associata solo ad una di esse**. Alle alte temperature si rompono i legami deboli che la stabilizzano e si ha DENATURAZIONE, questo è lo scopo della sterilizzazione per mezzo del calore

Fig. della diap. preced.

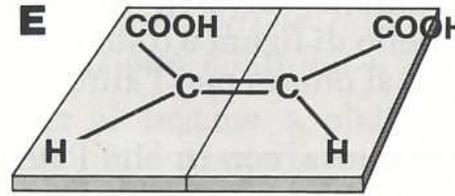
Figura 5. Isomeria di conformazione. I due gruppi metilici ($-\text{CH}_3$) dell'etano possono ruotare l'uno rispetto all'altro (A). Un gruppo può nascondere l'altro (B), mettersi come in C o in tutte le infinite posizioni intermedie. Nell'*n*-pentano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ognuno dei quattro legami C—C fa da perno. Rappresentiamo in D solo due delle infinite forme conformazionali che questa molecola può avere.



Composti insaturi: con legami doppi (o tripli)



Acido fumarico, composto fisiologico
(acido *trans*-2-butendioico)
IUPAC: **acido E-butendioico**

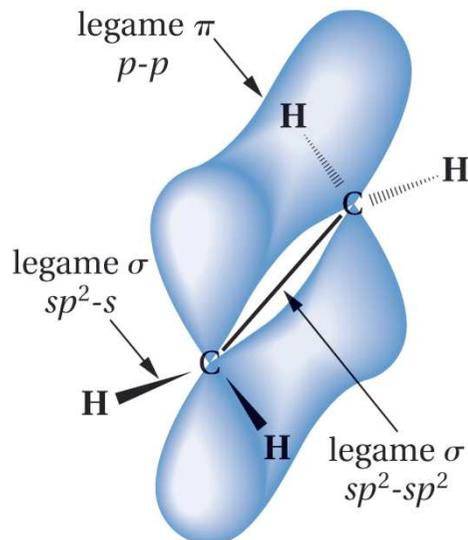


Acido maleico 
(acido *cis*-2-butendioico)
acido Z-butendioico

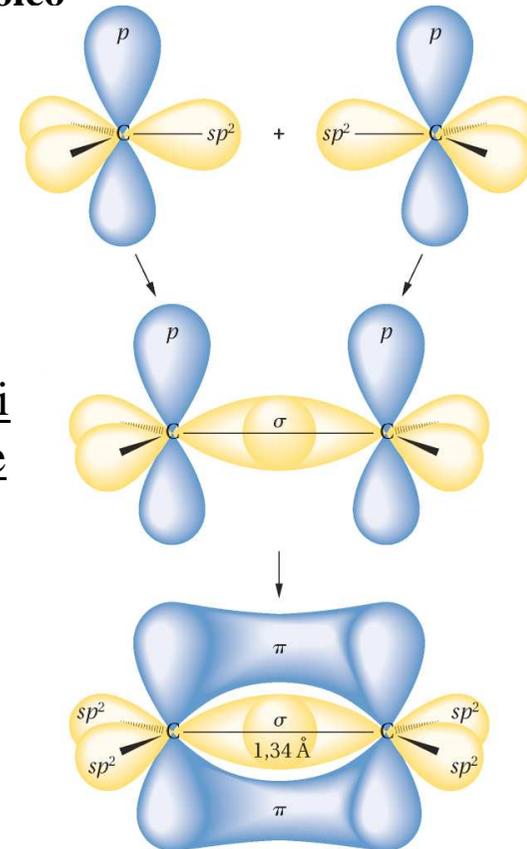
Le molecole in cui il C ha
ibridazione sp^2 hanno
struttura planare.

Isomeria *cis-trans* o isomeria geometrica

differisce la disposizione spaziale degli atomi adiacenti a
due C legati da un doppio legame



poiché c'è un legame π i
2 C non possono ruotare
uno rispetto all'altro.



due atomi di carbonio
ibridati sp^2 con gli
orbitali p paralleli

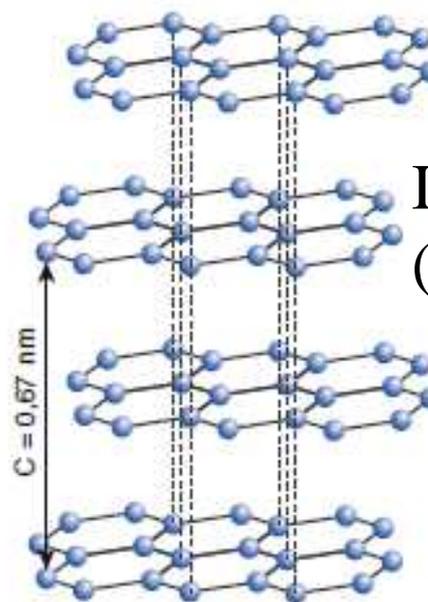
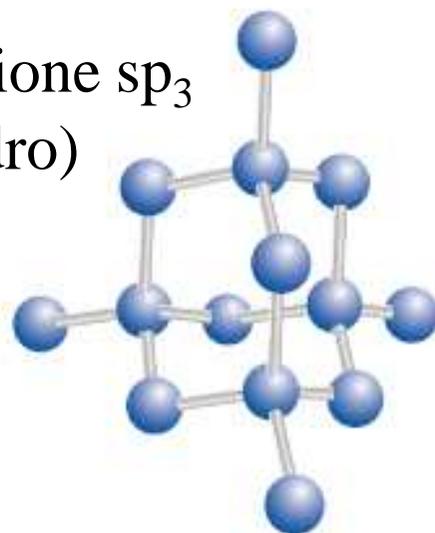
il legame σ è formato da
due elettroni che si
trovano in due orbitali
 sp^2 che si sovrappongono

il legame π è formato
da due elettroni che si
trovano in orbitali p
paralleli che si
sovrappongono

Questi sono
Composti inorganici,
i legami sono tutti
C-C



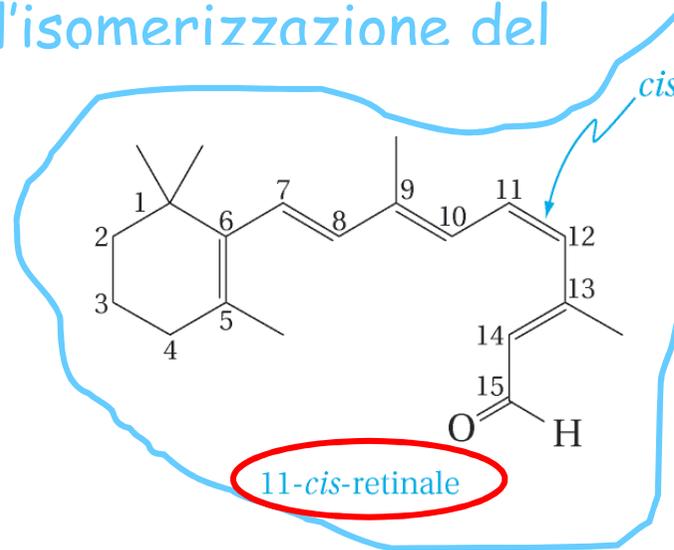
Ibridazione sp_3
(tetraedro)



Ibridazione sp_2
(strutture
planari)

Figura 4. Diamante e grafite, due diversi stati del carbonio. Nel diamante ciascun atomo è collegato ad altri 4 atomi secondo un reticolo a tetraedro (un atomo al centro, legato ai 4 atomi nei vertici del tetraedro). Diversamente, nella grafite ciascun atomo è saldamente legato ad altri tre atomi formando lamine esagonali. Queste lamine esagonali sono impilate con altre lamine con le quali sono blandamente legate, giustificandone così la bassissima durezza Mohs (di valore 1, confrontata a 10 per il diamante).

L'isomerizzazione CIS-TRANS ha un ruolo fondamentale nel processo della visione : nelle cellule fotosensibili della retina, la luce visibile provoca l'isomerizzazione del



alla forma trans.

Il cambiamento di geometria è determinante ai fini della trasmissione dello stimolo al cervello.

Velocemente sistemi enzimatici catalizzano la reazione di riformazione della forma cis, anche con + passaggi, dalla trans.

Gli acidi grassi con catene lunghe da quattro a dieci atomi di carbonio si trovano in quantità significativa nel latte.

I lipidi strutturali e i triacilgliceroli contengono principalmente acidi grassi con catene lunghe almeno sedici atomi di carbonio.

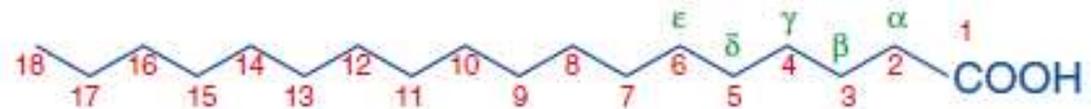
NOME COMUNE **STRUTTURA**

Acido formico	1
Acido acetico	2:0
Acido propionico	3:0
Acido butirrico	4:0
Acido caprinico	10:0
Acido palmitico	16:0
Acido palmitoleico	16:1(9)
Acido stearico	18:0
Acido oleico	18:1(9)
Acido linoleico	18:2(9,12) $\omega 6$
Acido linolenico	18:3(9,12,15) $\omega 3$
Acido arachidonico	20:4(5, 8,11,14) $\omega 6$
Acido lignocerico	24:0
Acido nervonico	24:1(15)

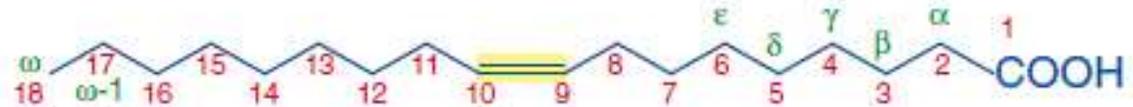
Precursore delle prostaglandine

Acidi grassi essenziali

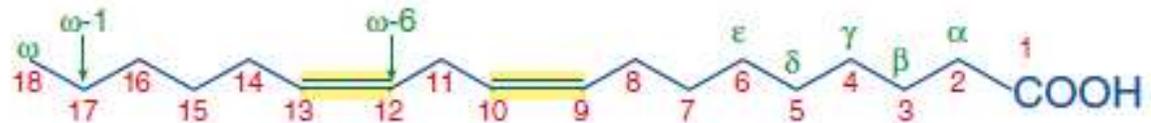
Gli Acidi Grassi sono Ac. Carbossilici a catena lunga



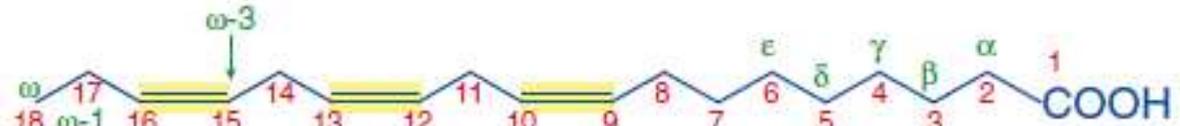
Acido stearico



Acido oleico



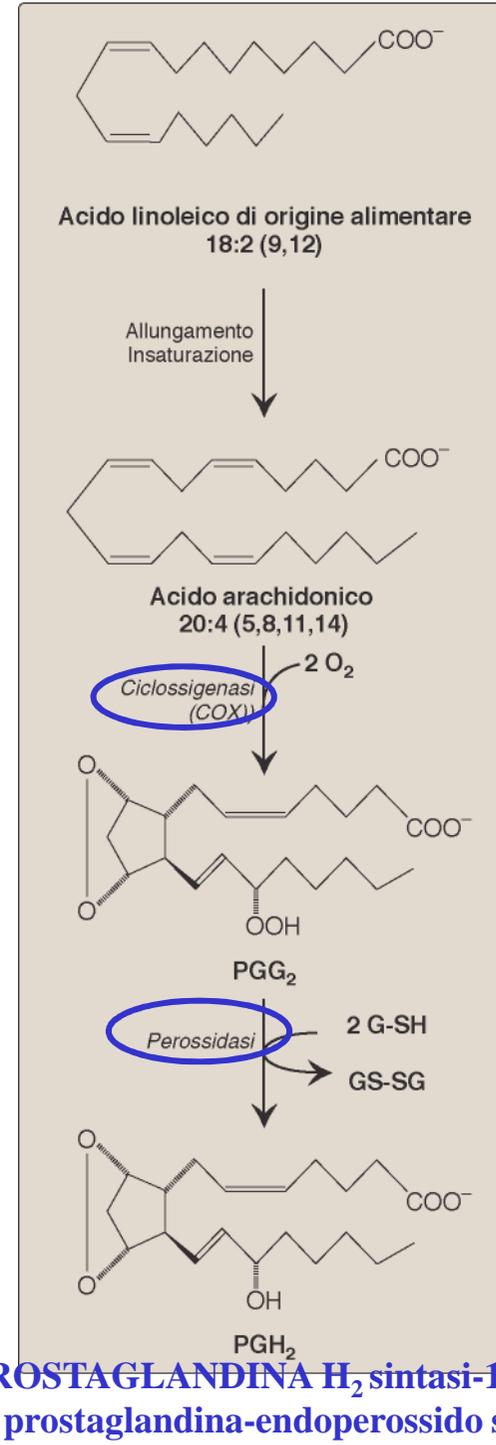
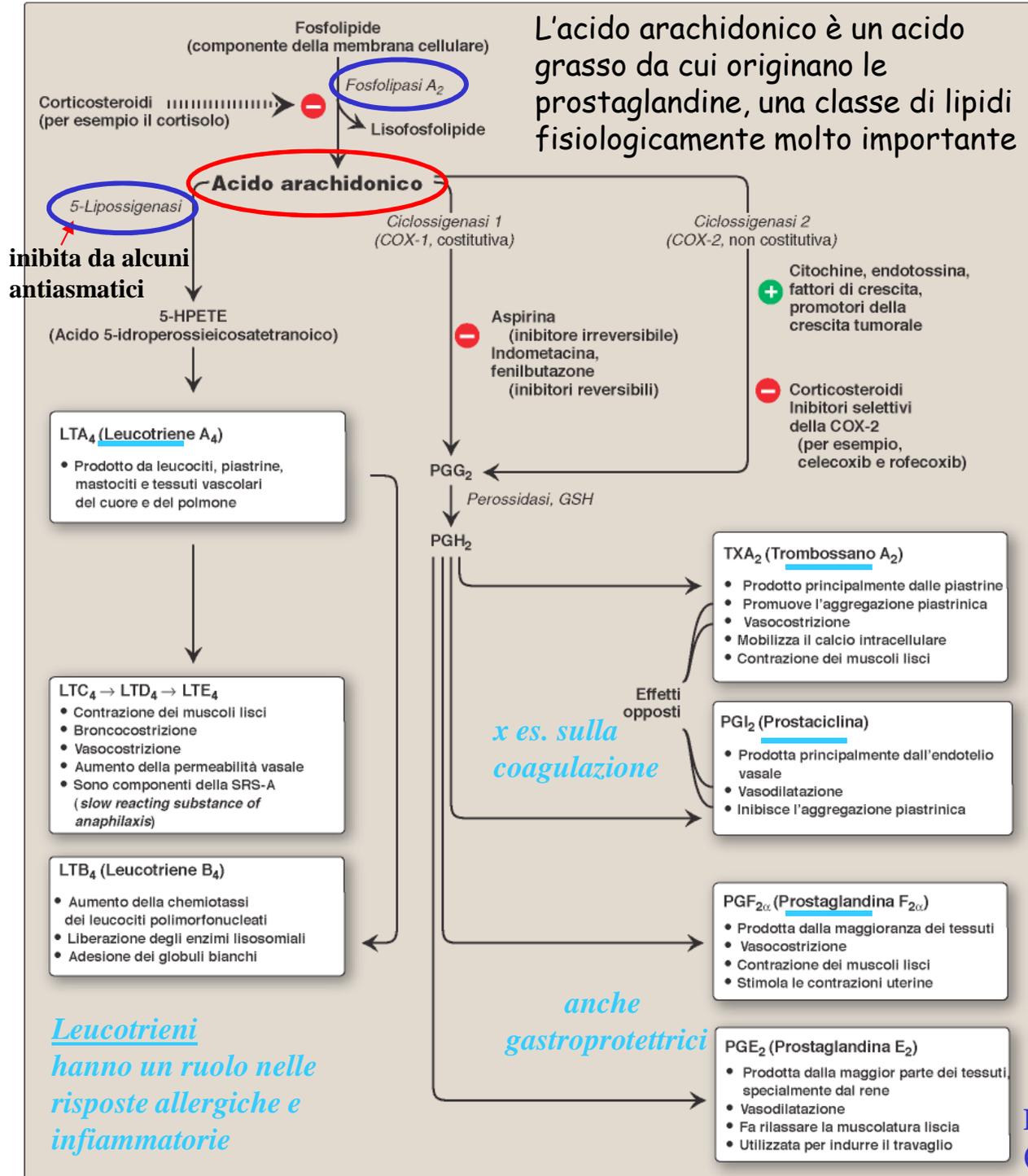
Acido alfa-linoleico



Acido alfa-linolenico

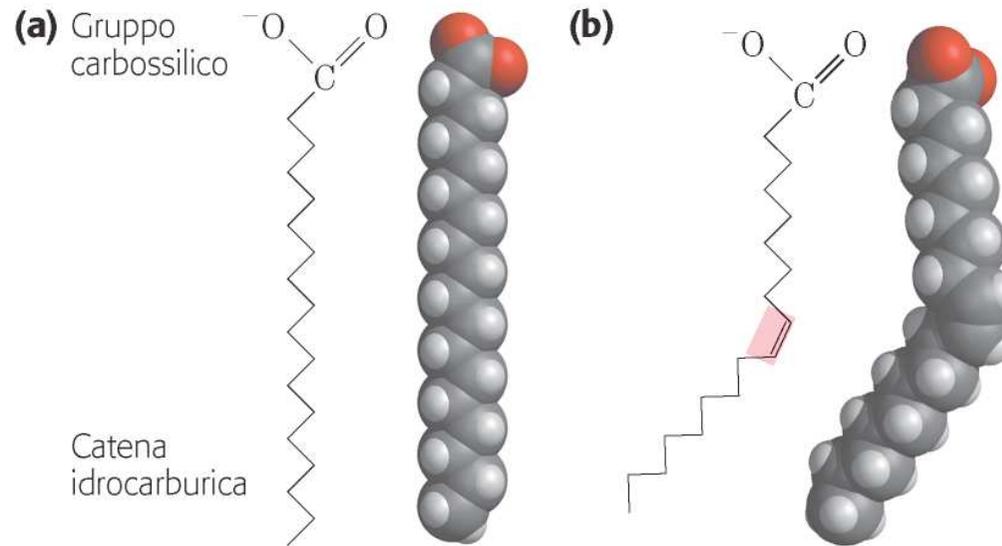
Figura 28. Numerazione della catena degli acidi carbossilici. Il gruppo carbossilico è sempre in posizione terminale nella catena alifatica. La numerazione degli atomi di C della catena può essere effettuata sia con numeri arabi, col C in posizione 1 corrispondente a quello del gruppo carbossilico, sia con le lettere dell'alfabeto greco. In questo caso, la numerazione parte dal C immediatamente adiacente al carbossile (ovvero C2) che viene denominato *alfa*, quello in posizione 3 viene denominato *beta*, e così via. Nella terza terminologia, con la lettera ω è indicato l'ultimo atomo di C della catena, $\omega-1$ il penultimo, $\omega-3$ il terz'ultimo etc. Questa numerazione è utilizzata per indicare i doppi legami presenti nelle molecole degli acidi grassi a lunga catena, molti dei quali sono acidi grassi essenziali, cioè che devono essere assunti con la dieta. A livello del doppio legame, sempre la configurazione CIS negli acidi biologici. La catena carboniosa dovrebbe fare un'ansa che per semplicità qui non è stata indicata.

L'acido arachidonico è un acido grasso da cui originano le prostaglandine, una classe di lipidi fisiologicamente molto importante

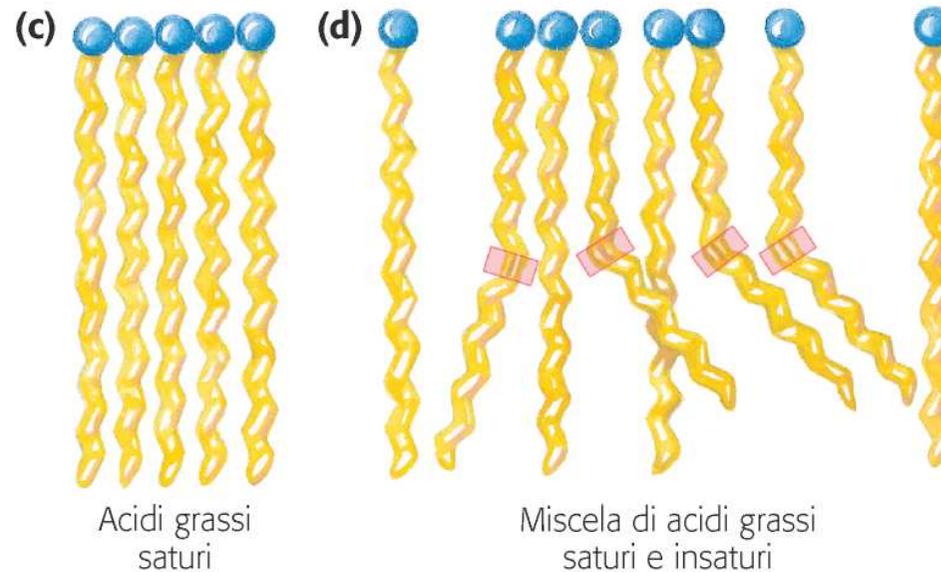


Leucotrieni hanno un ruolo nelle risposte allergiche e infiammatorie

Acidi grassi



La configurazione
cis fa sì che gli acidi
grassi insaturi
pieghino → ciò
consente una
maggior fluidità di
membrana





Ciclopropano



Ciclobutano



Ciclopentano



Cicloesano



Conformazione
a sedia



Conformazione
a barca

INSTABILI E
QUINDI MOLTO
REATTIVI x
la tensione di legame

Figura 11. Struttura di alcuni cicloalcani. La conformazione tetraedrica degli atomi di C nei cicli a numero di atomi di C inferiore 5, obbliga le strutture a tensioni che le rendono instabili.

Le 2 possibili configurazioni dei gruppi legati all'anello di un cicloalcano

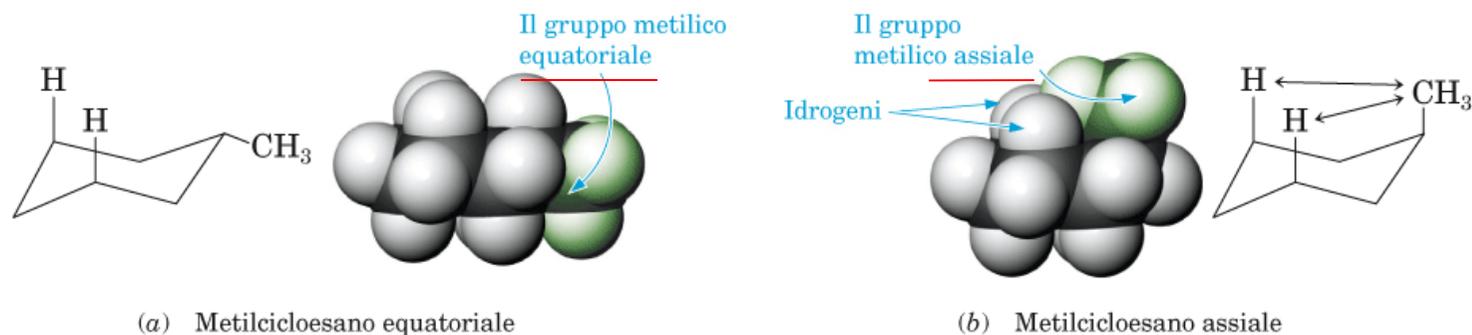
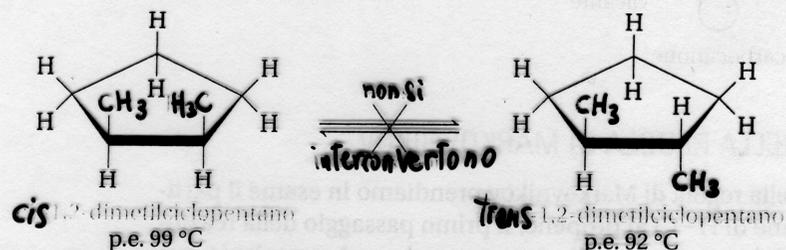


FIGURA 12.9 Metilcicloesano. I tre idrogeni del gruppo metile sono mostrati in verde per farli risaltare maggiormente.



2.10 L'ISOMERIA *CIS-TRANS* NEI CICLOALCANI

La **stereoisomeria** interessa quelle molecole in cui gli atomi sono legati nella stessa sequenza, ma con diversa disposizione nello spazio. L'**isomeria *cis-trans*** (detta anche **isomeria geometrica**) è un particolare tipo di stereoisomeria, che può essere capita facilmente utilizzando il seguente esempio. Prendiamo in esame le possibili strutture dell'1,2-dimetilciclopentano. Per semplicità trascuriamo la leggera ripiegatura dell'anello e disegniamolo come se fosse piano. I due gruppi metilici potranno trovarsi dalla stessa parte del piano dell'anello, oppure da parti opposte:



■ Gli **isomeri *cis-trans*** dei cicloalcani, detti anche stereoisomeri **geometrici**, sono un particolare tipo di stereoisomeri nei quali i sostituenti si possono trovare dalla stessa parte (*cis*) o da parti opposte (*trans*) rispetto all'anello.

Si dice che i metili sono, rispettivamente, in posizione *cis* (dal latino: dalla stessa parte) o *trans* (dal latino: da parti opposte).

Gli isomeri *cis-trans* differiscono tra loro solo per il modo in cui gli atomi o gruppi sono disposti nello spazio, ma questa differenza è sufficiente a conferire proprietà fisiche e chimiche diverse (si notino, ad esempio, i punti di ebollizione riportati sotto le strutture degli 1,2-dimetilciclopentani). Gli isomeri *cis-trans* sono composti diversi, che esistono separatamente. A differenza degli isomeri conformazionali, essi non possono trasformarsi gli uni negli altri per rotazione intorno ai legami carbonio-carbonio. Nell'esempio in questione la struttura ciclica lo impedisce; per interconvertire i dimetilciclopentani si dovrebbe rompere e aprire l'anello, compiere una rotazione e riformare l'anello, oppure realizzare altri processi di rottura di legami. Gli isomeri *cis-trans* sono separabili e rimangono separati (non si interconvertono) a temperatura ambiente.

L'isomeria *cis-trans* può essere determinante ai fini delle proprietà biologiche delle molecole. Ad esempio, una molecola con due gruppi reattivi in *cis* interagirà in maniera diversa, con un enzima o con un recettore biologico, dall'isomero nel quale i due gruppi sono in *trans*.

PROBLEMA 2.16 Scrivete le formule di struttura degli isomeri *cis* e *trans* dei seguenti composti:

- a. 1-bromo-2-clorociclopropano b. 1,3-diclorociclobutano

2.11 RIEPILOGO SULL'ISOMERIA

A questo punto è utile riassumere le relazioni che intercorrono tra i diversi tipi di isomeri finora incontrati (vedi figura 2.7).

La prima cosa da prendere in considerazione in una coppia di isomeri è la se-

ALTRI ISOMERI DI FUNZIONE

glucosio (aldo-zucchero) e fruttosio (cheto-zucchero)

**ZUCCHERI = COMPOSTI POLIFUNZIONALI
CON UN GRUPPO ALDEIDICO O CHETONICO E
ALMENO 2 GRUPPI ALCOLICI**

anche il **D-glucosio** e l'**L-glucosio**

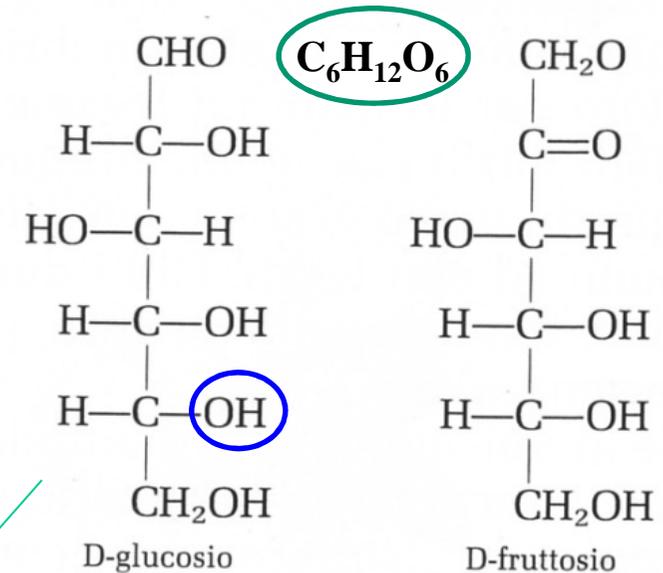
sono isomeri, però Isomeri di
configurazione,

noi utilizziamo solo l'isomero D,
che deriva dalla D-gliceraldeide

mentre l'L dalla L- gliceraldeide

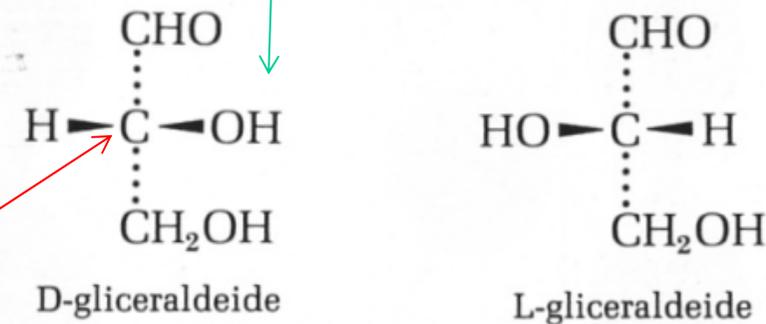
ATOMO DI C ASIMMETRICO

(o chirale perché legato a 4
gruppi diversi)



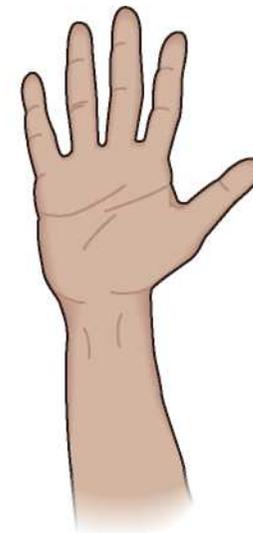
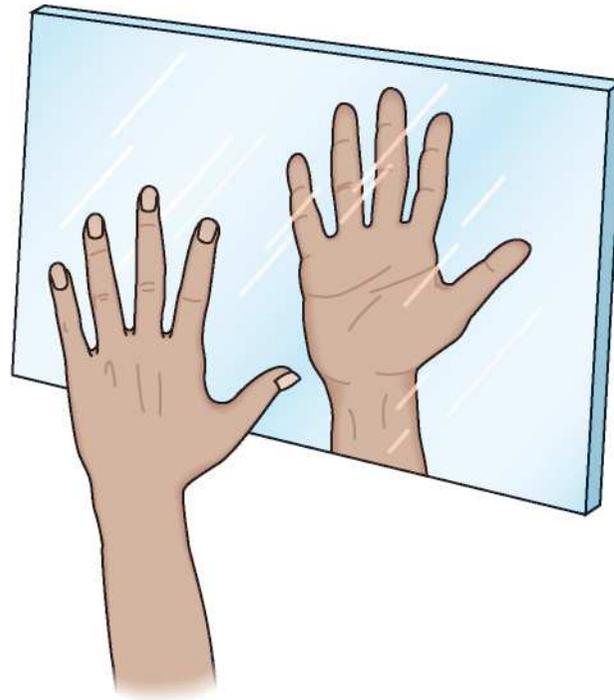
E' D perché il penultimo OH ha la stessa config. della D-gliceraldeide, cioè è a dx in questa formula di Fischer

Formule o proiezioni di Fischer



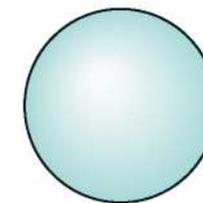
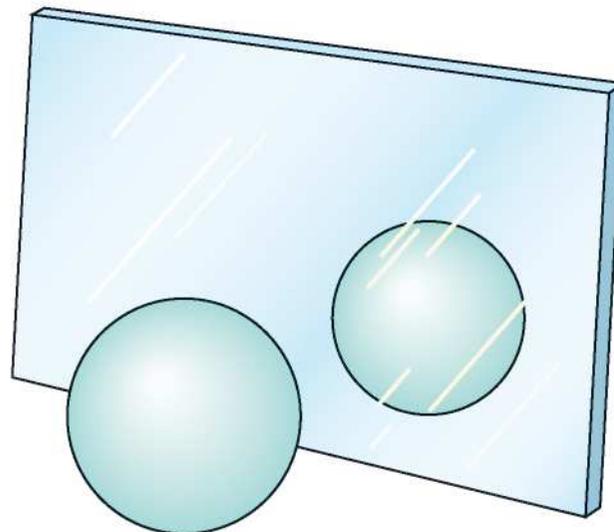
Struttura spaziale della D- e della L-gliceraldeide. Alle palline della figura 9 sostituiamo atomi o gruppi atomici A

L'immagine speculare della mano sinistra non è un'altra mano sinistra, ma una mano destra

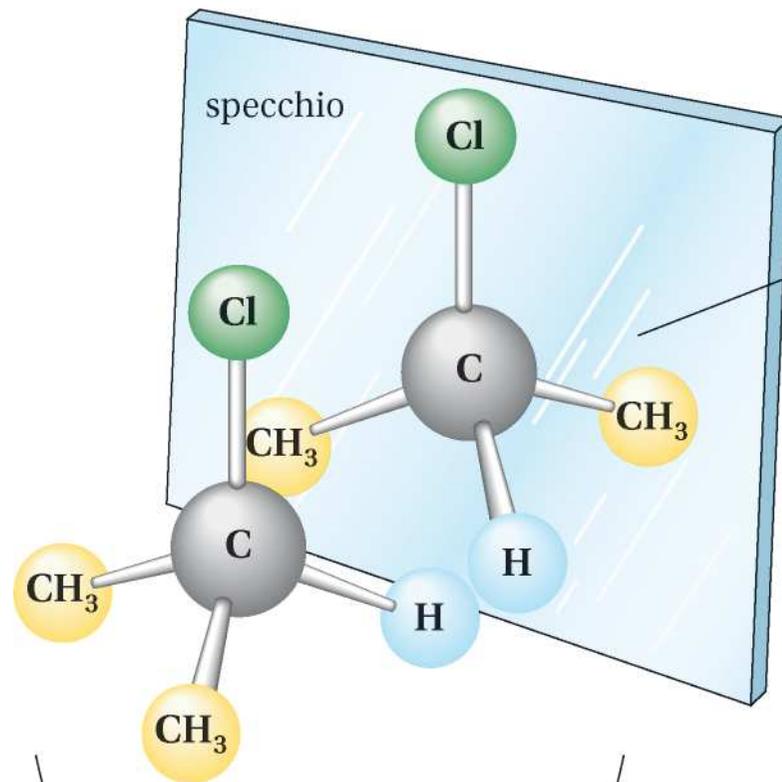


**Oggetto
chirale**

L'immagine speculare di una palla è una palla identica

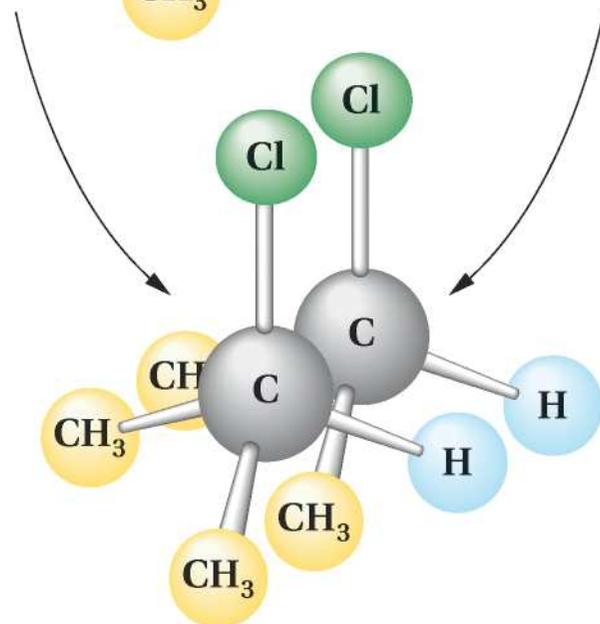


**Oggetto
achirale**



Molecola
achirale

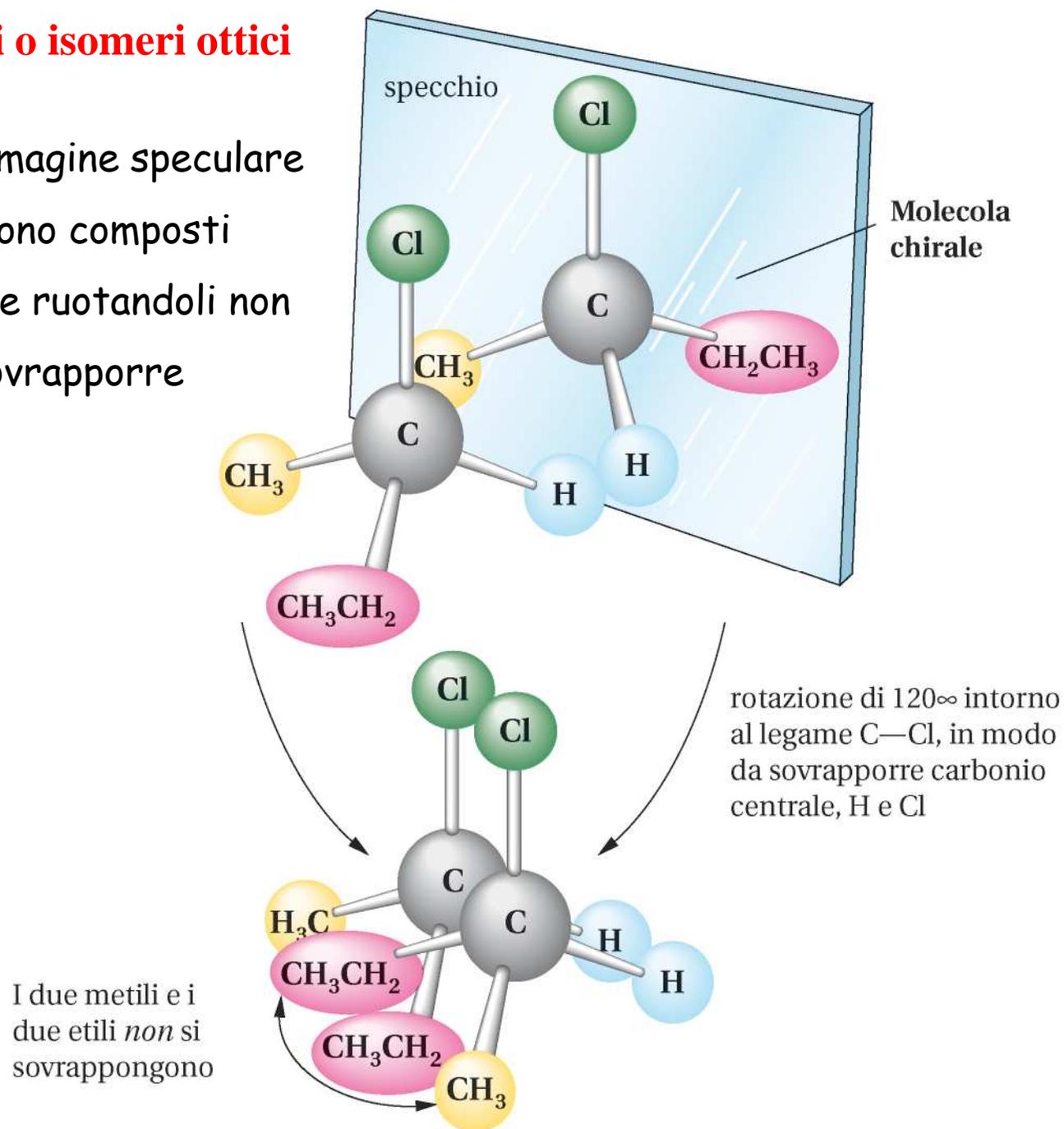
C centrale legato a
4 atomi di cui solo
3 diversi

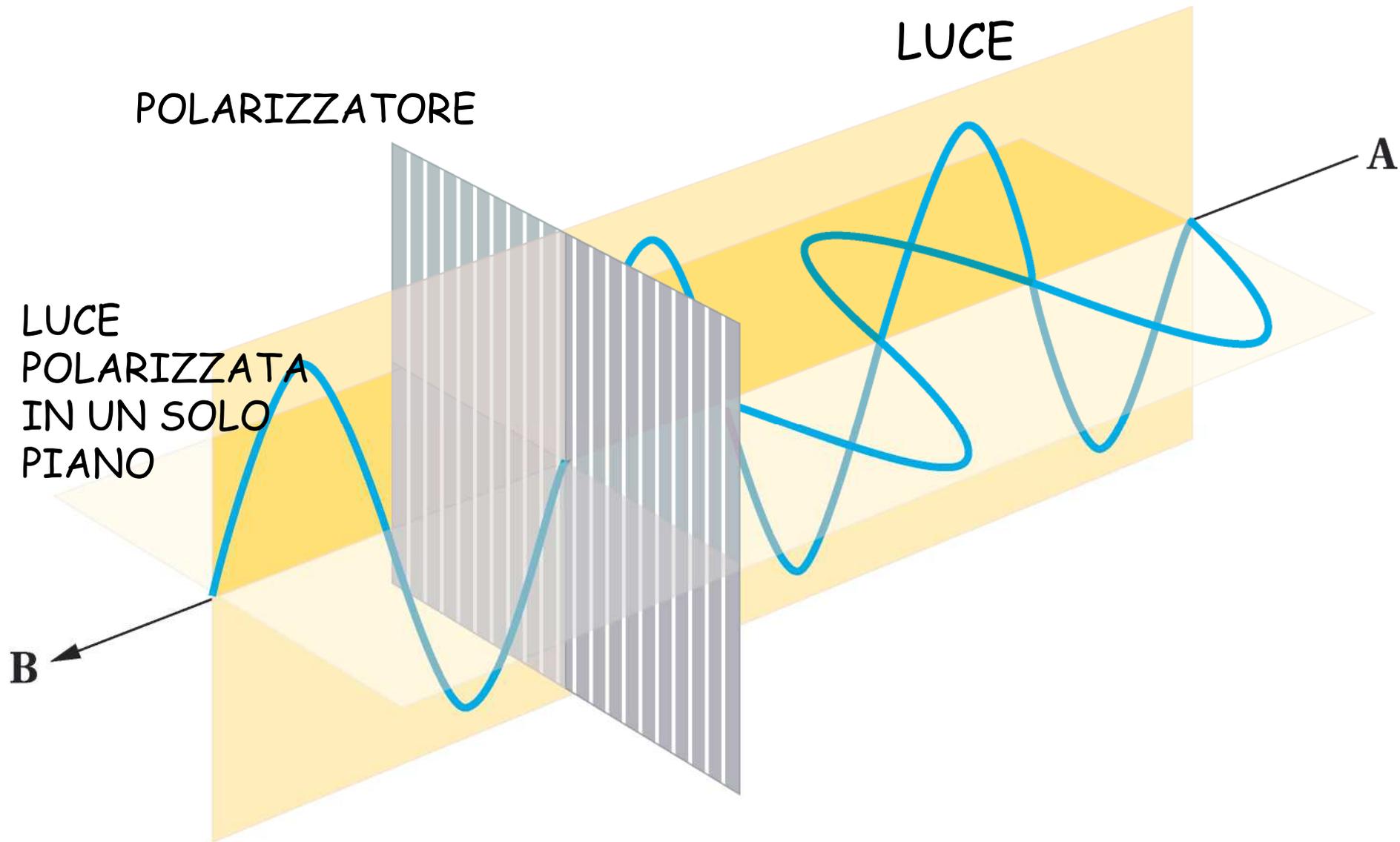


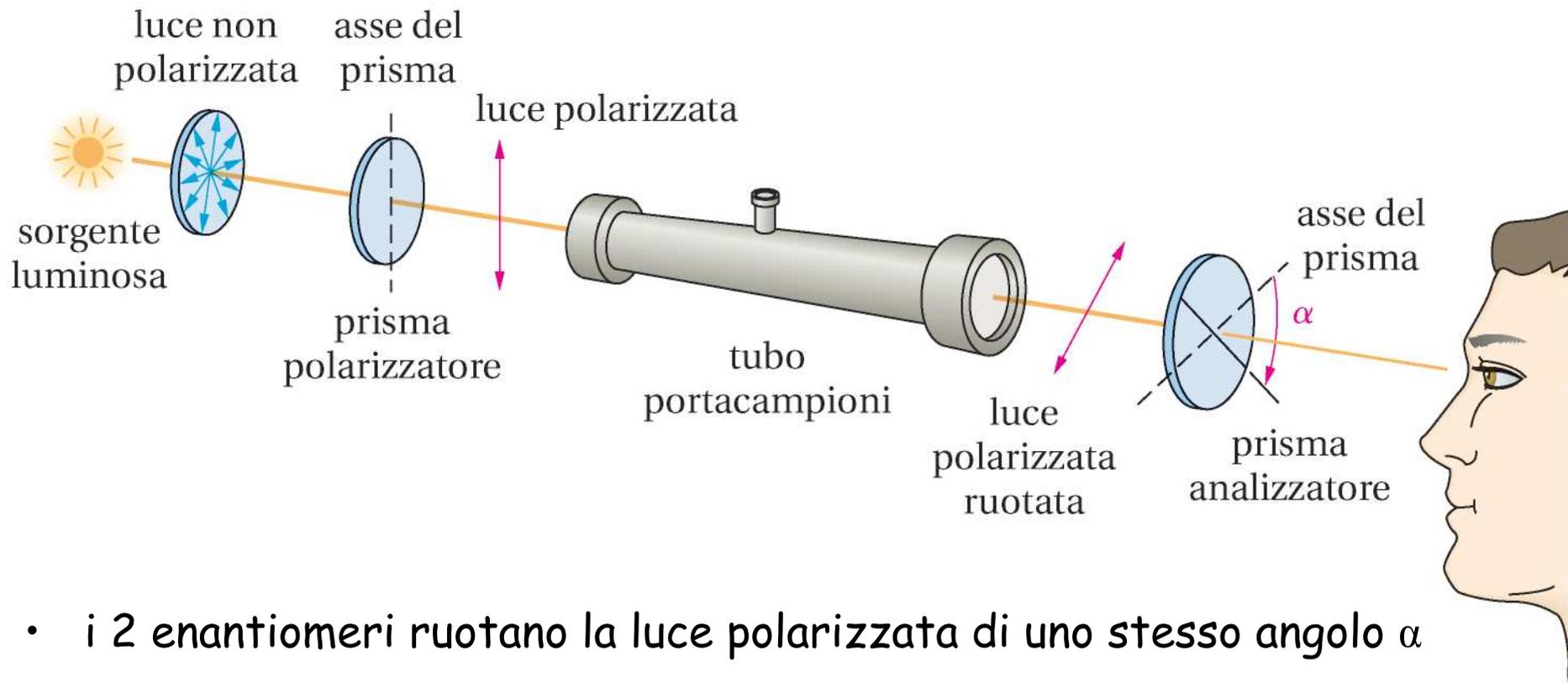
rotazione di
120° intorno al
legame C—Cl

Enantiomeri o isomeri ottici

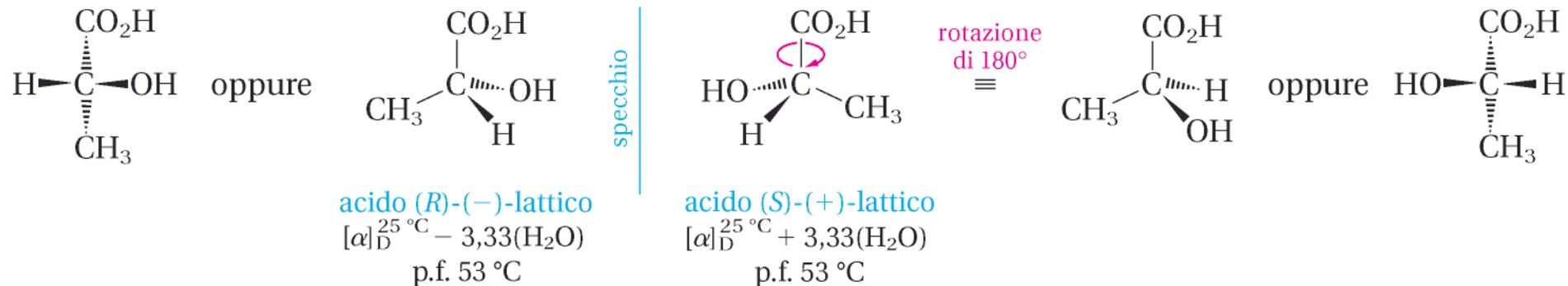
sono uno l'immagine speculare dell'altro e sono composti diversi, anche ruotandoli non si possono sovrapporre





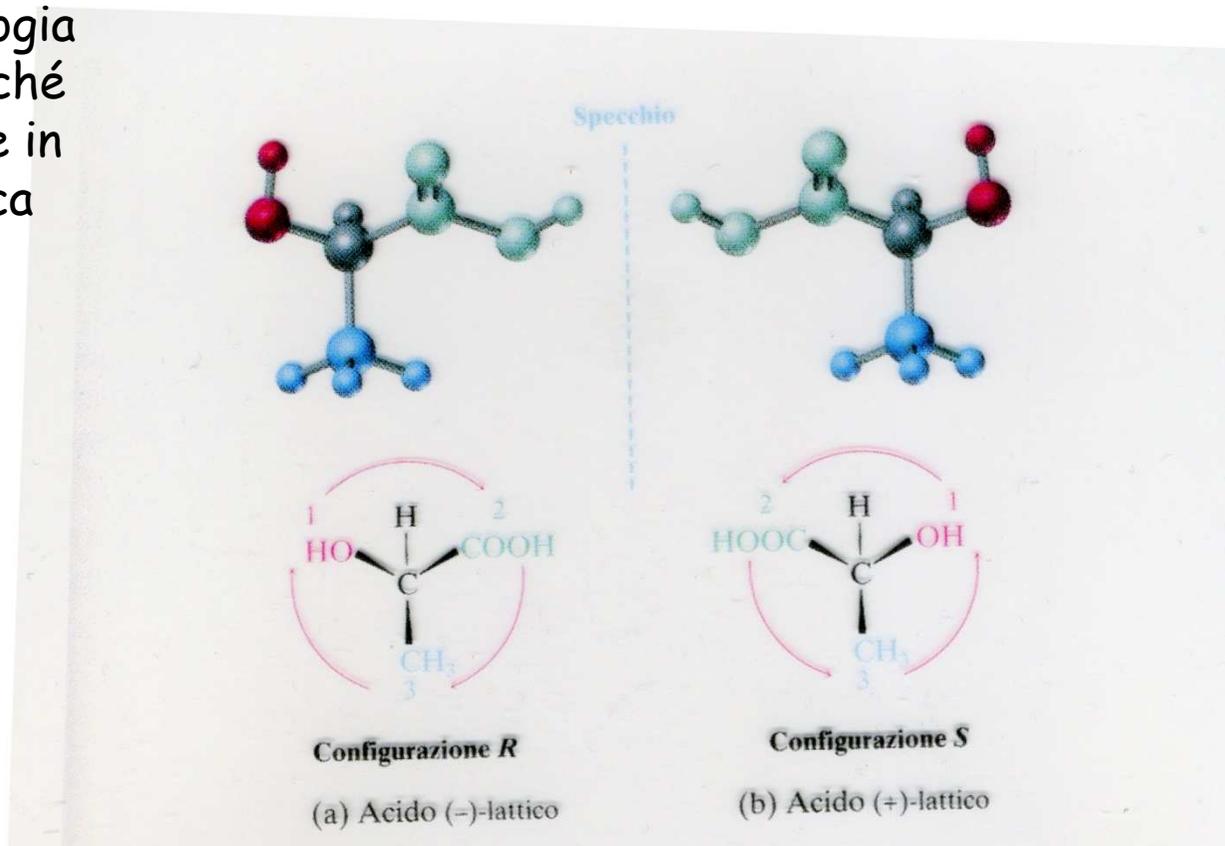


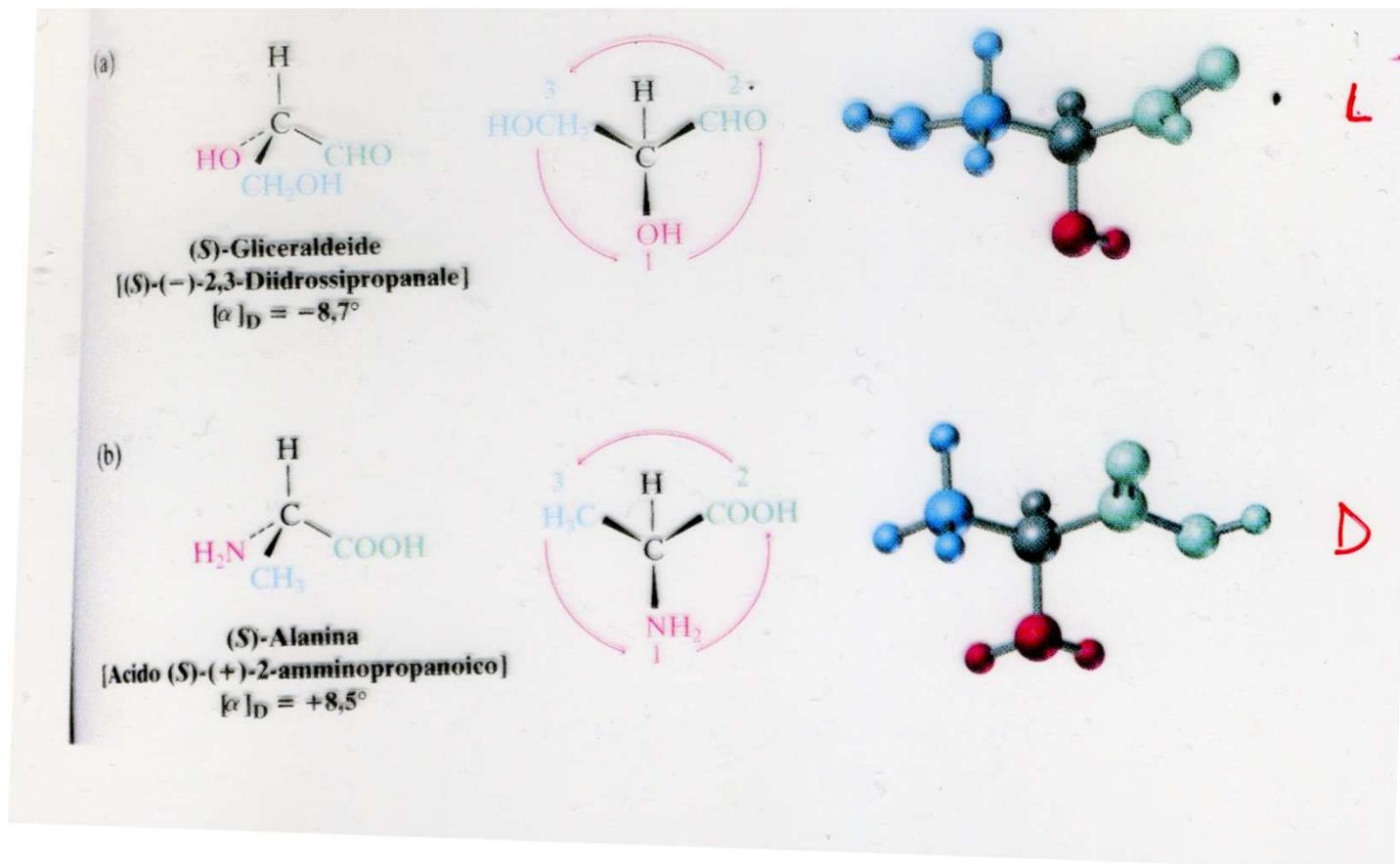
- i 2 enantiomeri ruotano la luce polarizzata di uno stesso angolo α ma in senso opposto, a dx enantiomero destrogiro (+), a sx levogiro (-)
- hanno proprietà di legame diverse ad altre sostanze chirali
- La miscela dei due è detta racemica



In chimica si adotta la terminologia R-S anziché D-L come in biochimica

SISTEMA R-S (di Cahn-Ingold-Prelog)





Non c'è corrispondenza tra S ed L, oppure R e D, nella figura si mostra come un carbonio S può corrispondere ad L in un composto ma a D in un altro

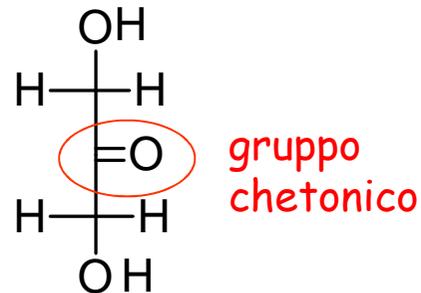
Carboidrati (CH₂O)_n

o

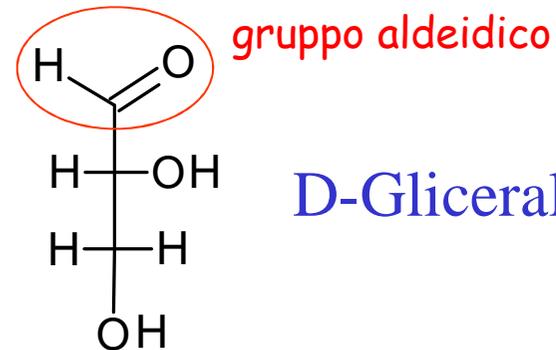
Zuccheri o Saccaridi o Glucidi

= composti che contengono un gruppo chetonico
o aldeidico e 2 o + gruppi ossidrilici

Diidrossiacetone



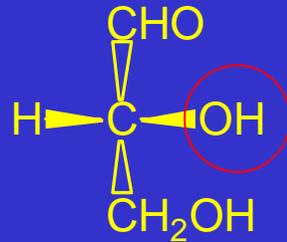
CHETOSI



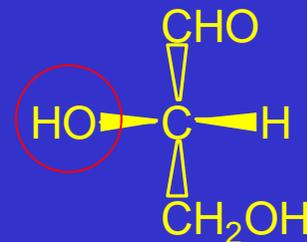
D-Gliceraldeide

ALDOSI

La gliceraldeide ha un atomo di carbonio asimmetrico, ed esistono due enantiomeri



D
Gliceraldeide



L
gliceraldeide

Gli zuccheri con il gruppo **OH** del carbonio asimmetrico più in basso a **destra** sono **D**

Gli zuccheri con il gruppo **OH** del carbonio asimmetrico più in basso a **sinistra** sono **L**

Per allungamento della catena carboniosa potremo avere:

Gli aldosi che derivano dalla D gliceraldeide sono aldosi della serie D

Gli aldosi che derivano dalla L gliceraldeide sono aldosi della serie L

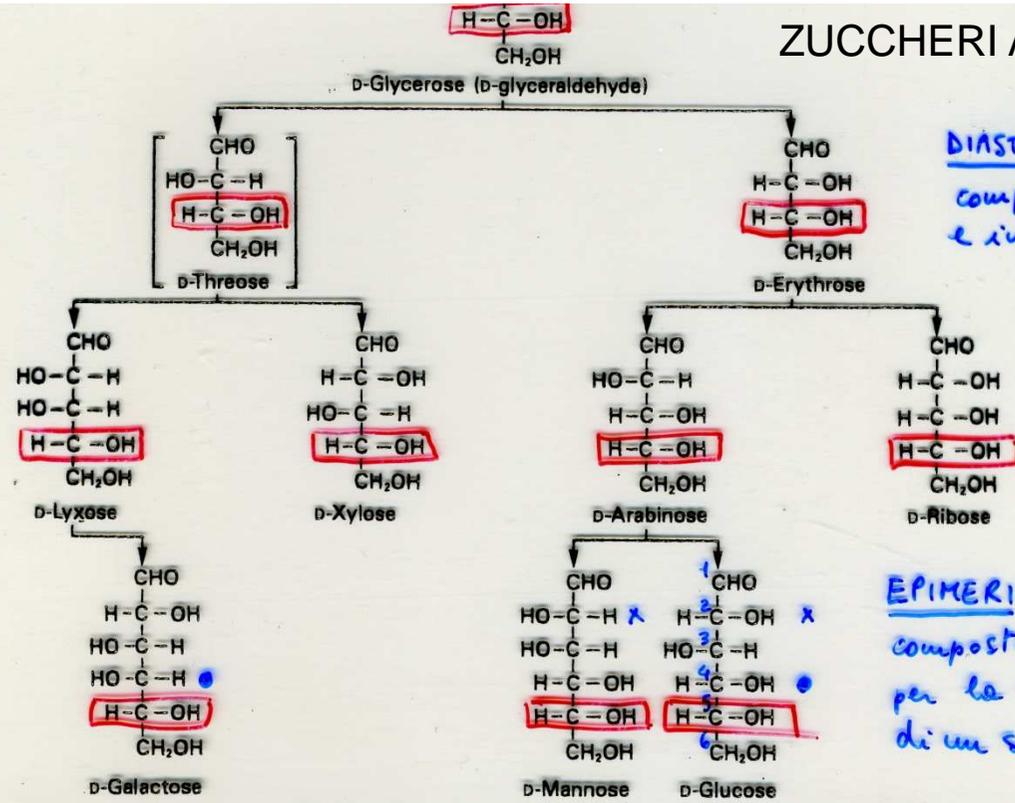
2

4

8

16

ZUCCHERI ALDOSI

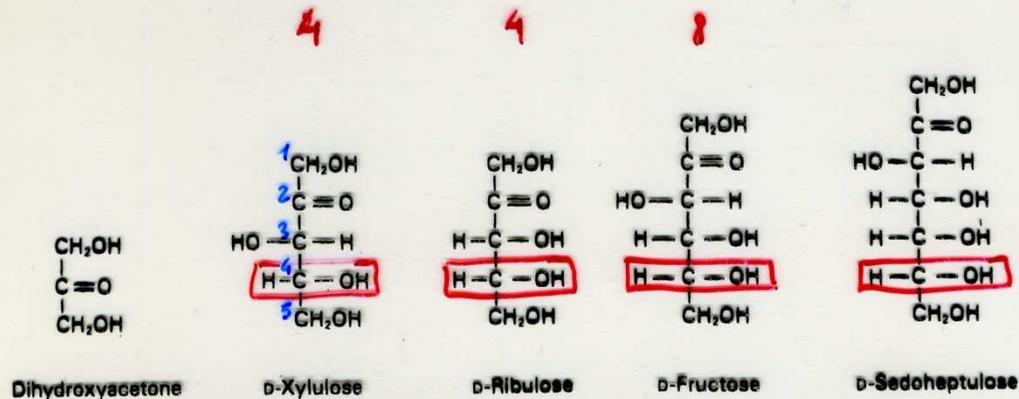


DIASTEREISOMERI
composti in parte =
e in parte speculari

EPIMERI
composti che differiscono
per la configurazione
di un solo C.

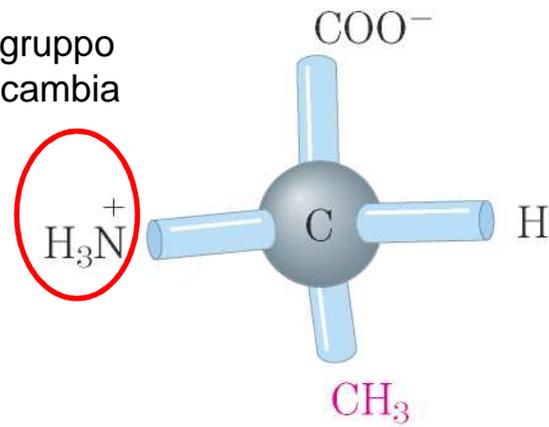
Figure 9-1. The structural relations of the aldoses, D series. D-Threose is not of physiologic significance. The series is built up by the theoretical addition of a CH₂O unit to the -CHO group of the sugar. (Reproduced with permission, from Murray, RK: *Harpers Biochemistry*, 23rd ed. Appleton & Lange, 1993.)

ZUCCHERI CHETOSI

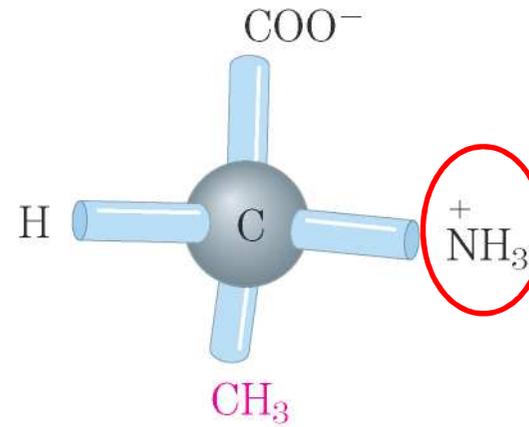


Nomenclatura stereochimica D-L anche per gli Aminoacidi

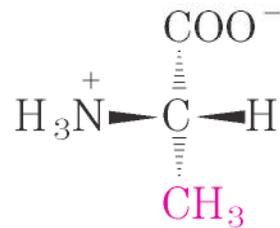
In questo caso è il gruppo NH_2 (aminico) che cambia posizione



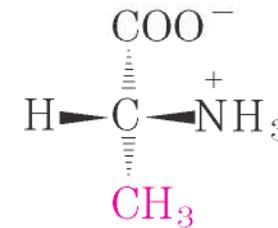
(a) L-Alanina



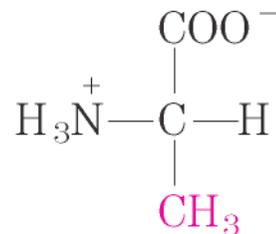
D-Alanina



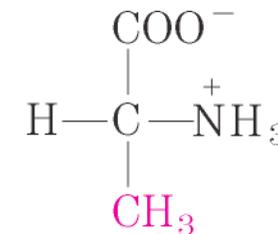
(b) L-Alanina



D-Alanina



(c) L-Alanina



D-Alanina

Tabella 1. Formule e nomenclatura dei più semplici alcani, alcheni e alchini a catena lineare.

Numero degli atomi di carbonio	Alcani		Alcheni		Alchini	
	nome	formula	nome	formula	nome	formula
1	Metano	CH ₄				
2	Etano	CH ₃ CH ₃	Etene	CH ₂ =CH ₂	Etino	HC≡CH
3	Propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propene	CH ₂ =CH-CH ₃	Propino	HC≡C-CH ₃
4	Butano	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	1-Butene	CH ₂ =CH-CH ₂ CH ₃	1-Butino	HC≡C-CH ₂ CH ₃
5	<i>n</i> -Pentano	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	1-Pentene	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₂ CH ₃	1-Pentino	HC≡C-(CH ₂) ₂ CH ₃
6	<i>n</i> -Esano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	1-Esene	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₃ CH ₃	1-Esino	HC≡C-(CH ₂) ₃ CH ₃

Alcani. Formula generale: C_nH_{2n+2}

Alcheni e anche Cicloalcani. Formula generale: C_nH_{2n}

Alchini. Formula generale: C_nH_{2n-2}

IDROCARBURI ALIFATICI (in contrapposizione con gli AROMATICI)

Oltre alle reazioni di combustione, fornendo molta energia, **gli alcani** possono dare reazioni di sostituzione: un H può essere sostituito da un altro atomo, per es. nel cloro metano o cloruro di metile.

I composti insaturi alcheni e ancor più gli alchini sono molto più reattivi dei corrispondenti alcani:

danno reazioni di addizione (elettrofila): per es. CH₂=CH₂ + H₂ → CH₃-CH₃

e reazioni di polimerizzazione: per es. n(CH₂=CH₂) → CH₂=CH-(CH₂-CH₂)_{n-2}-CH=CH₂ polietilene

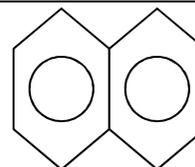
Tra i cicloalcani, il ciclopropano e il ciclobutano sono più reattivi perché tendono ad aprirsi.

IDROCARBURI AROMATICI : il più semplice è il **benzene** C₆H₆ il cui radicale si chiama **fenile**

Essendo molto stabile dà più facilmente reazioni di sostituzione che di addizione

Da anelli benzenici condensati sono formati il **naftalene**

e altri POLICICLICI AROMATICI



Gruppo funzionale di un composto organico: quel gruppo atomico che determina la reattività e il tipo di reazioni del composto. Infatti gli idrocarburi semplici (costituiti solo da C e H) saturi, sono poco reattivi perchè sia il legame C-C che quello C-H sono per nulla o poco polarizzati.

Radicale (R) è la rimanente parte della molecola legata al gruppo funzionale = **gruppo alchilico**
Quando è un anello aromatico si chiama radicale arilico (Ar).

I composti organici possono anche avere più di un gruppo funzionale: per es. aminoacidi.

I composti organici con questi gruppi funzionali sono più reattivi e anche più idrofili perché o i gruppi sono ionizzabili (acidi carbossilici e amine che si comportano da basi) o possono formare ponti H.

Tabella 2. *Principali gruppi funzionali.*

Gruppo	Nome	Composti
—OH	ossidrile	alcoli, fenoli
$\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \end{array}$	carbonile	aldeidi, chetoni
—COOH	carbossile	acidi
—COO—	estere	esteri
—O—	etere	eteri
—NH ₂	amminico	ammine
—F, —Cl, —Br	alogenuro	alogenuri

Diamo ora alcuni esempi di composti con gruppi funzionali:

gruppo —OH
composti R—OH

CH₃OH
metanolo

CH₃CH₂OH
etanolo

CH₃CH₂CH₂OH
propanolo

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{—C—} \\ \text{gruppo} \\ \text{composti R—CHO} \\ \text{R—CO—R}' \end{array}$

H—CHO
formaldeide

CH₃—CHO
acetaldeide

CH₃—CO—CH₃
acetone

gruppo —COOH
composti R—COOH

H—COOH
acido formico

CH₃COOH
acido acetico

C₆H₅COOH
acido benzoico

gruppo —O—
composti R—O—R

CH₃—O—CH₃
dimetil etere

C₆H₅—O—CH₃
fenil, metil etere

gruppo —NH₂
composti R—NH₂

CH₃—NH₂
metilammina

CH₃CH₂—NH₂
etilammina

C₆H₅—NH₂
anilina

I gruppi alchilici hanno il nome con la stessa radice dell'alcano di origine ma finiscono col suffisso **-ile** invece che **-ano**.

TABELLA 12.3 I nomi dei gruppi alchilici più comuni

Nome	Formula di struttura condensata	Nome	Formula di struttura condensata
Metile	$-\text{CH}_3$	Butile	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
Etile	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Isobutile	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Propile	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<i>sec</i> -Butile	$ \begin{array}{c} -\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Isopropile	$ \begin{array}{c} -\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	<i>terz</i> -Butile	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $

Il N. di ossidazione del C può variare da -4 (nel metano CH_4) a $+4$ (nella CO_2). Togliendo un H al C, per es. al metano, aumenta di 1 il suo N. ossidaz.:

Tabella 3. Valori del numero di ossidazione del carbonio in alcuni gruppi (ai legami liberi è collegato un carbonio).

Numero di ossidazione	Gruppo o molecola
-4	CH_4
-3	$-\text{CH}_3$
-2	$-\text{CH}_2-$
-1	$-\text{CH}_2\text{OH}$
0	$=\text{CHOH}$
$+1$	$-\text{CHO}$
$+2$	$=\text{CO}$
$+3$	$-\text{COOH}$
$+4$	CO_2

Nelle reazioni redox si libera una notevole quantità d'energia:

Nella combustione del Metano si ha il massimo d'energia che si può produrre da un composto Organico.

La combustione è la reazione con l'O, gli Alcani sono però molto stabili e poco reattivi, avviene solo se innescata da una scintilla.

Nella combustione si possono produrre anche radicali. In difetto di ossigeno si ha combustione incompleta con prodotti come CO, aldeidi, acidi, nerofumo impiegato nelle gomme delle auto e come pigmento per inchiostri

le 2 fonti principali di alcani: PETROLIO e

GAS NATURALE

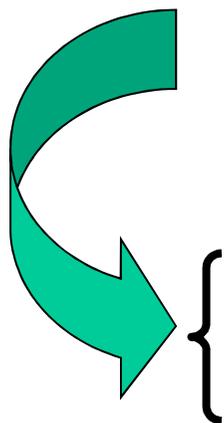
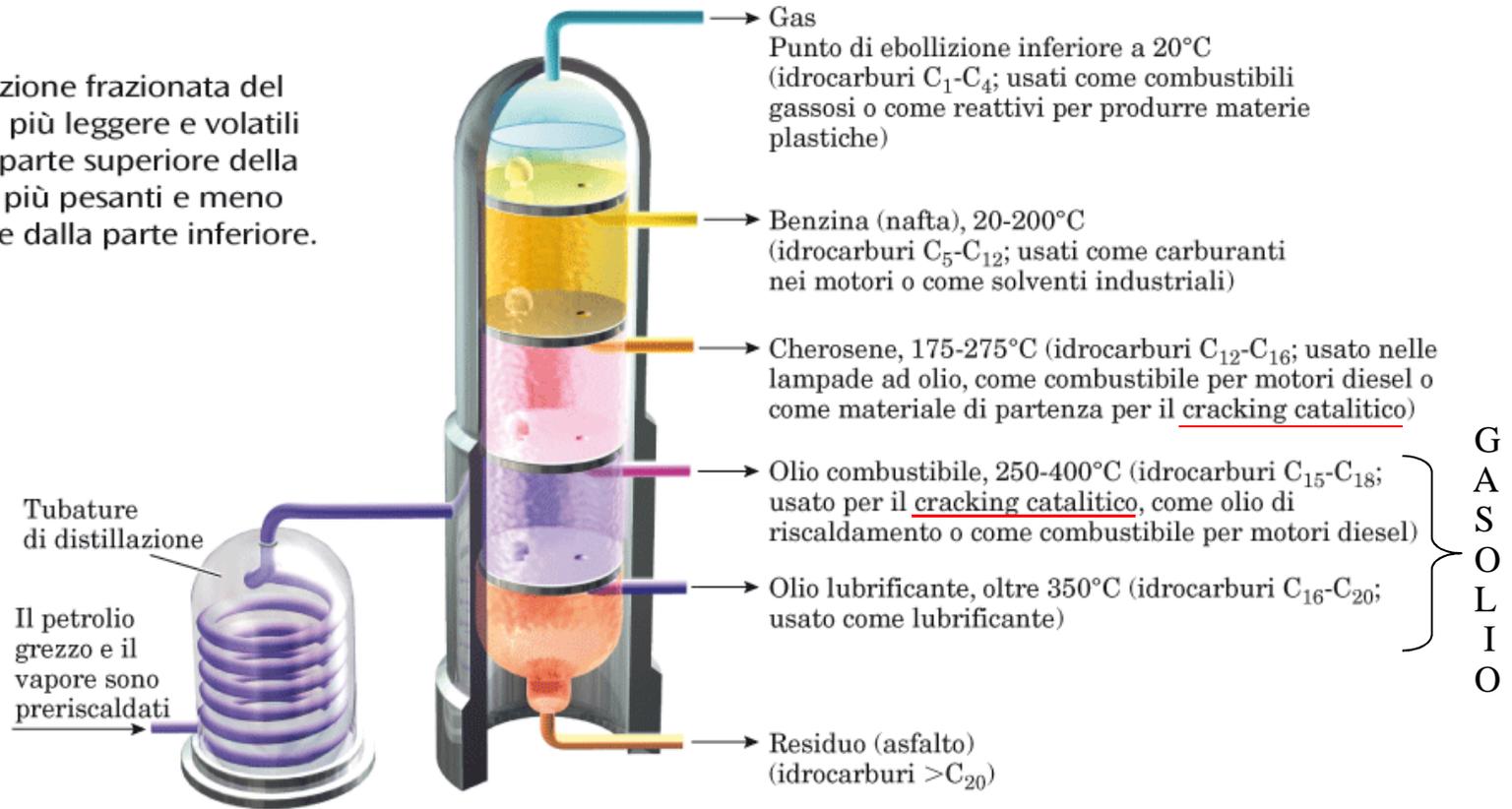


TABELLA 12.4 Proprietà fisiche di alcuni alcani a catena non ramificata

Nome	Formula di struttura condensata	Peso molecolare (uma)	Punto di fusione (°C)	Punto di ebollizione (°C)	Densità del liquido (g/mL a 0°C)*
<u>Metano</u>	CH ₄	16.0	-182	-164	(un gas)
Etano	CH ₃ CH ₃	30.1	-183	-88	(un gas)
Propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44.1	-190	-42	(un gas)
Butano	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	58.1	-138	0	(un gas)
Pentano	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	72.2	-130	36	0.626
Esano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	86.2	-95	69	0.659
Eptano	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	100.2	-90	98	0.684
Ottano	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	114.2	-57	126	0.703
Nonano	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	128.3	-51	151	0.718
Decano	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	142.3	-30	174	0.730

*Come confronto, la densità dell'acqua è 1.000 g/mL a 4°C.

FIGURA 12.3 Distillazione frazionata del petrolio. Le frazioni più leggere e volatili sono rimosse dalla parte superiore della colonna, mentre le più pesanti e meno volatili sono rimosse dalla parte inferiore.



NUMERO DI OTTANO (di un carburante): misura delle sue proprietà antibattito

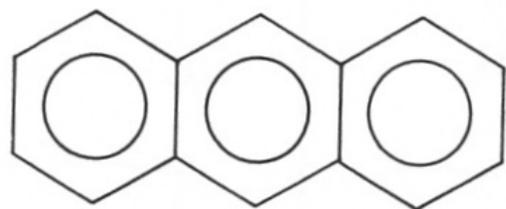
Alcani con catena in sequenza continua battono in testa nel motore molto + degli alcani

ramificati Eptano $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ n=0

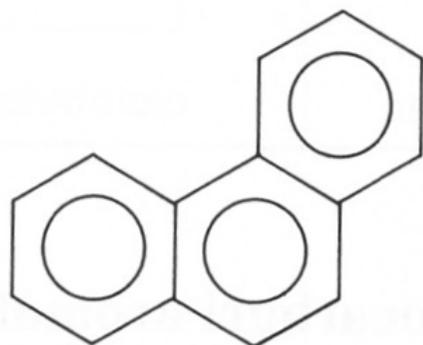
Isoottano (2,2,4-Trimetilpentano) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ n=100

*Aromatici, benzene, toluene
hanno
n. + alti degli alcani*

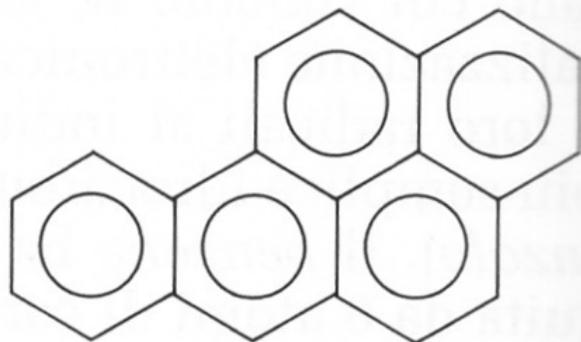
REFORMING



antracene



fenantrene



benzopirene

Il fenolo si chiama anche acido fenico perché è debolmente acido.

**ALTRI
COMPOSTI
AROMATICI**

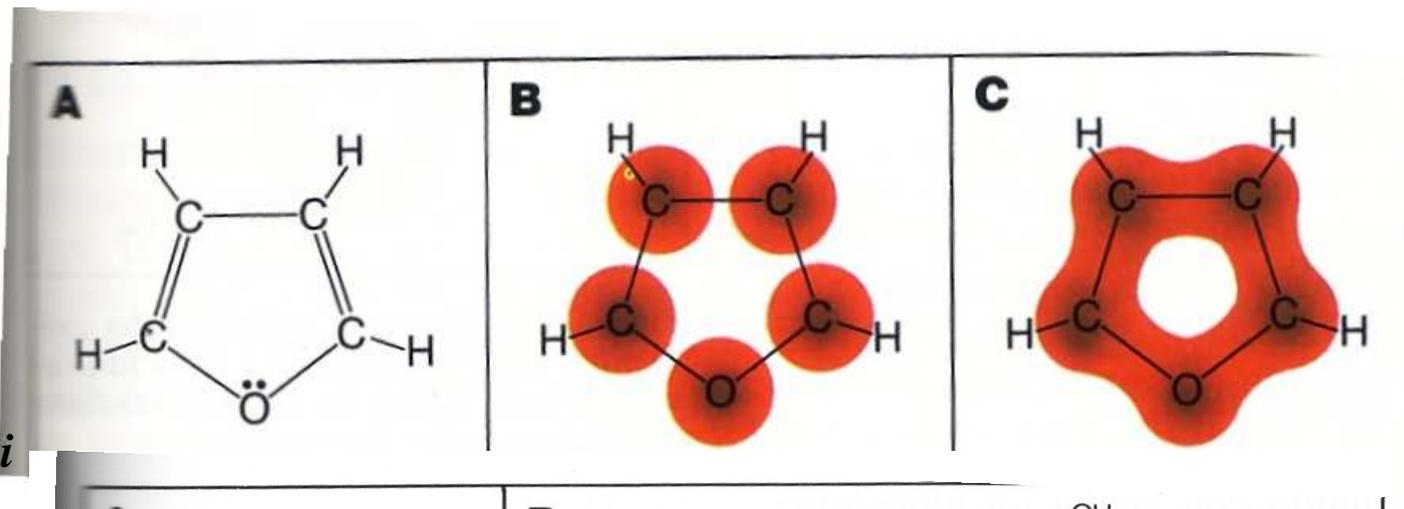
**o = orto
m = meta
p = para**

<p>metilbenzene toluene</p>	<p>ossibenzene fenolo</p>	
<p>acido benzoico</p>	<p>acido salicilico</p>	
<p>primo sostituente</p>	<p>primo sostituente</p>	
<p>o-xilene</p>	<p>m-xilene</p>	<p>p-xilene</p>

Figura 3. Formule di alcuni derivati del benzene e sistemi per la loro nomenclatura.

Altri **composti** insaturi con delocalizzazione elettronica sono gli anelli **eterociclici**
 In cui l'eteroatomo può essere O, N, S. Nell'anello possono anche esserci 2 eteroatomi.

Furano

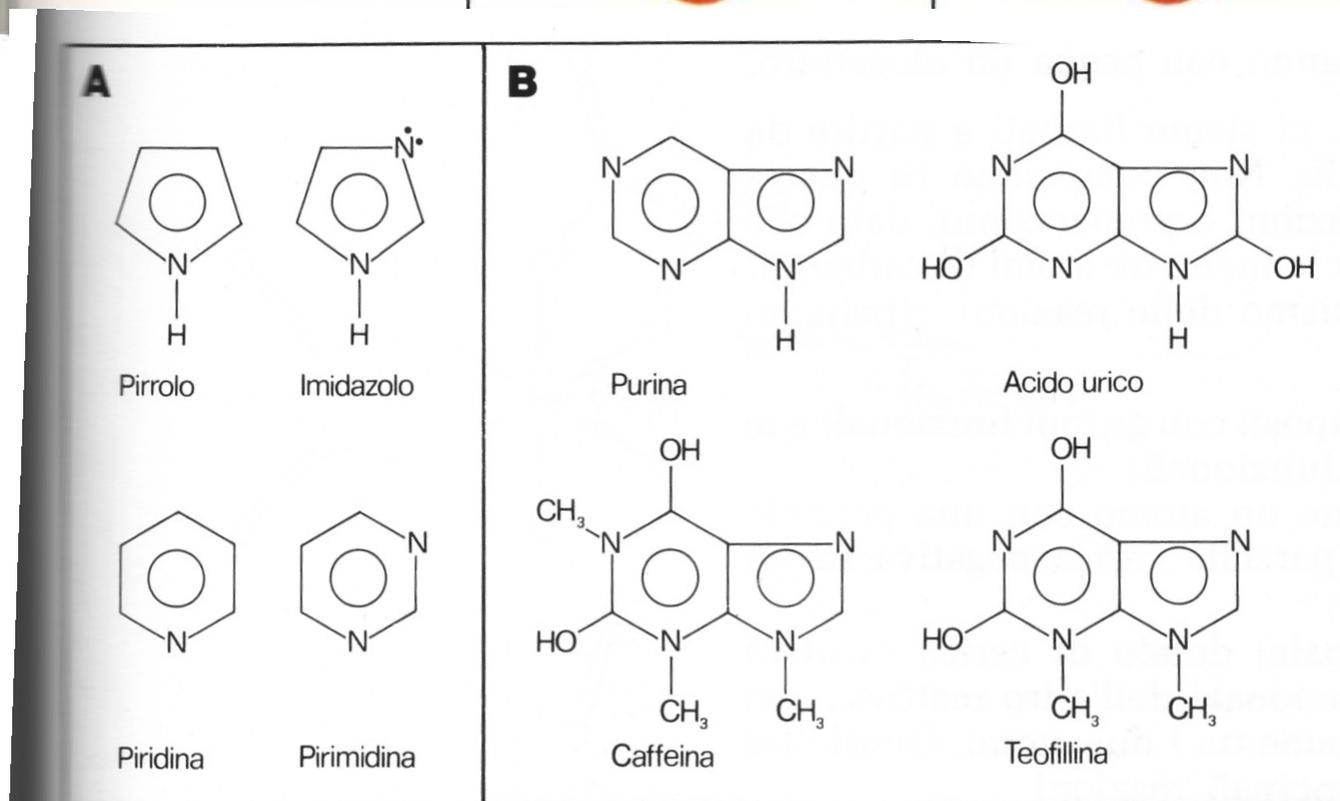


Sono composti aromatici

infatti ricordiamo la

Regola di Huckel:

Un composto è aromatico quando ha sopra e sotto il piano dell'anello 2 nuvole cicliche di e delocalizzati con $4n+2$ e



alogenuri alchilici e arilici:

CH_3Cl cloruro di metile (alchilico)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ clorobenzene (arilico)

Il gruppo funzionale di questi composti è l'atomo di alogeno. Poiché tra questo e quello di carbonio vi è una notevole differenza di elettronegatività, il legame C—X è molto polarizzato e, quindi, molto reattivo. Gli alogenuri alchilici e arilici reagiscono, quindi, molto facilmente dando reazioni di doppio scambio. Per esempio:



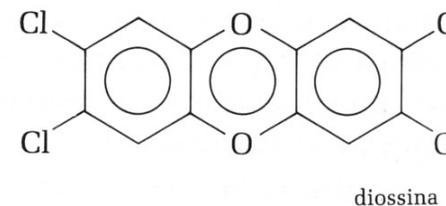
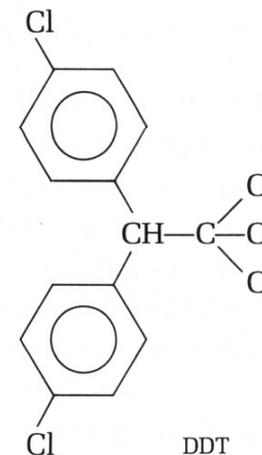
Importanti alogenuri alchilici sono il cloroformio (CHCl_3 , usato come solvente e, una volta, come narcotizzante), il tetracloruro di carbonio (CCl_4 , usato come solvente, tossico) e il freon (CF_2Cl_2). Quest'ultimo composto, un gas, è usato come refrigerante negli impianti frigoriferi, e come propellente nelle bombolette spray. Abbiamo già accennato (9.21.) ai danni causati dal freon.

Tra gli importanti alogenuri ricordiamo il DDT (dicloro, difenil, tricloroetano), un insetticida molto usato dopo la seconda guerra mondiale, ma ora non più perché provoca inquinamento ambientale e alimentare; un altro alogenuro arilico è la diossina che ha provocato nel 1976 il disastro di Seveso. Composti analoghi alla diossina sono stati adoperati dall'esercito statunitense in Vietnam per distruggere le foreste. Il cloruro di vinile ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) viene usato per la preparazione del PVC (polivinilcloruro), una materia plastica molto versatile.

Alcuni gas lacrimogeni sono a base di alogenuri alchilici; reagiscono col liquido che bagna i nostri occhi e producono acido cloridrico: l'organismo, per evitare un pericoloso abbassamento del pH di quel liquido, produce lacrime che diluiscono l'acido (8.21.).

meglio chiamate REAZIONI DI SOSTITUZIONE NUCLEOFILA

Un alogenuro alchilico o arilico nelle sue reazioni produce sempre un acido cloridrico.



C'E' UN GRUPPO USCENTE E UNO ENTRANTE



● Il buono, il cattivo e il forte

La forza dei legami C—F e C—Cl rende utili e al tempo stesso dannosi i CFC, come il freon-12 qui rappresentato. LCFC, chimicamente e termicamente stabili, atossici e ininfiammabili, sono eccellenti detergenti per componenti elettronici, fluidi refrigeranti nei frigoriferi e nei condizionatori d'aria, e propellenti nelle bombole aerosol. Però, la forza dei loro legami significa anche che i CFC si decompongono molto lentamente vicino alla superficie terrestre. Nella bassa atmosfera contribuiscono al riscaldamento del clima, assorbendo le radiazioni infrarosse con un'efficienza pari a 16 000 volte quella del CO₂. Però, quando raggiungono la stratosfera, sono bombardati dalle radiazioni ultraviolette (UV) che rompono i legami C—Cl altrimenti stabili, rilasciando atomi Cl liberi che iniziano reazioni di distruzione dell'ozono (Capitolo 16). La produzione legale di CFC è terminata negli Stati Uniti, ma la produzione e il contrabbando internazionali proseguono.

Gli alometani o alogenuri del C sono molto stabili, tanto + quanto + è piccolo l'alogeno.

Freon 11 = CFC₁₁ è stato il principale refrigerante su scala mondiale per lungo tempo

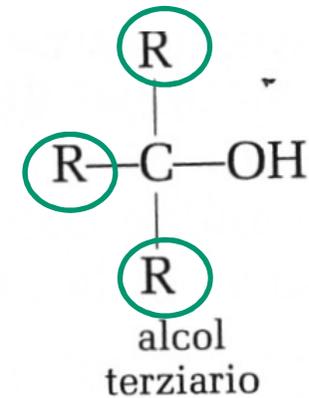
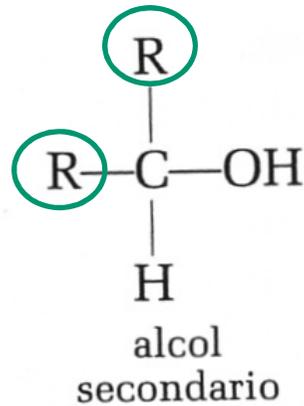
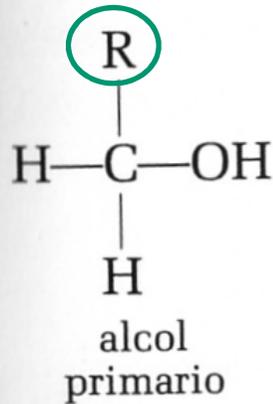
I primi composti usati x sostituire i CFC sono stati gli HCFC=idrofluorocarburi che hanno una vita + breve dei CFC, poi sostituiti dagli HFC x es. nei condizionatori d'aria degli autoveicoli, perché il F è un cattivo catalizzatore della dissociazione dell'ozono.

Il Br invece lo fa meglio del Cl, ma fortunatamente ne usiamo -, è presente negli HALON, idrocarburi alogenati negli estintori e negli insetticidi usati in agricoltura.

Si è ora raggiunto un accordo per non usare più neanche gli HFC, che cooperano all'effetto serra.

Alcoli

desinenza -olo al nome dell'idrocarburo d'origine



Riportiamo, qui di seguito, le formule, il nome scientifico e il nome d'uso di alcuni importanti alcoli primari:



metanolo

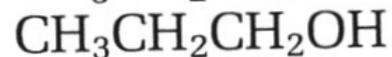
(alcol metilico)



etanolo

(alcol etilico)

← Antisettico



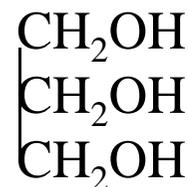
n-propanolo

(alcol propilico)

quando
usato al 70%

Il legame C-O è notevolmente polarizzato e l'O agisce da nucleofilo che reagisce con gruppi elettrofili. Permette quindi molte reazioni biologiche ed è presente in molte macromolecole e molecole biologiche.

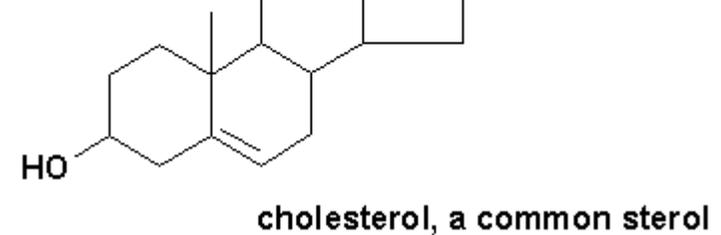
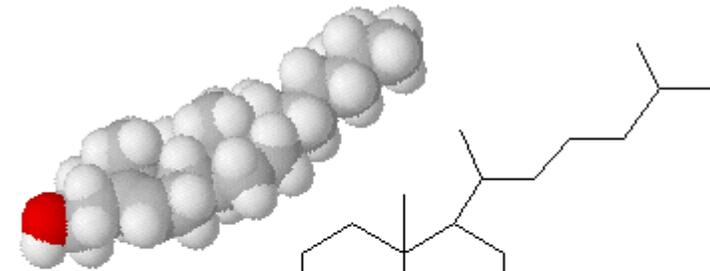
GLICEROLO, è un polialcol come gli zuccheri .



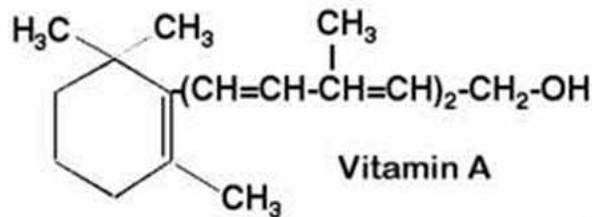
← Presente
nei lipidi

Il gruppo OH lo troviamo nel lipide colesterolo
e nelle vitamine liposolubili A ed D

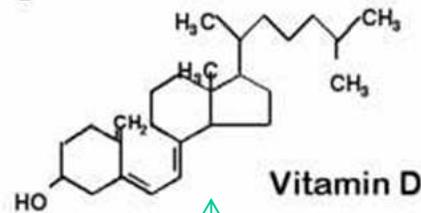
Structure of a Sterol



Lipid-soluble vitamins



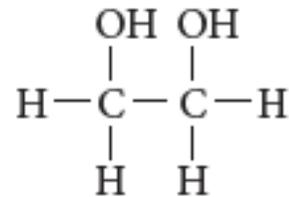
Retinolo, una
delle forme
della Vitamina A



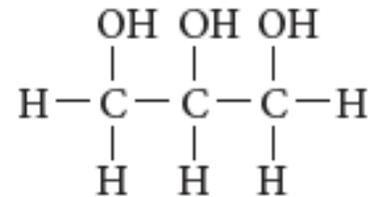
*Importante per la crescita e
l'ossificazione, sintetizzata a partire dal
colesterolo*

Le vitamine sono molecole organiche fisiologicamente importanti che dobbiamo assumere con la dieta poiché non siamo in grado di sintetizzarle. Ci sono le idrosolubili e le liposolubili

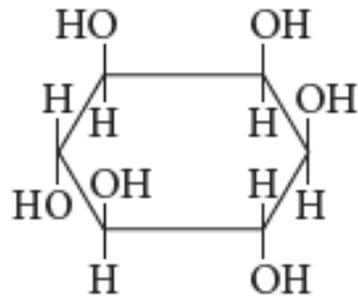
Composti con più gruppi alcolici sono i **polioli**



(IUPAC: 1,2-etandiolo) glicole etilenico



glicerolo (1,2,3-propantriolo)

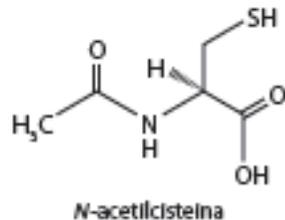


I composti R-SH sono i tiolcoli o tioli (hanno un cattivo odore).

• CH_3SH (metilmercaptano)

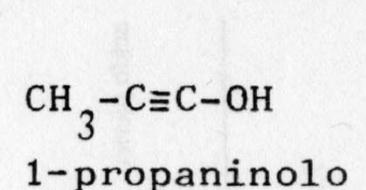
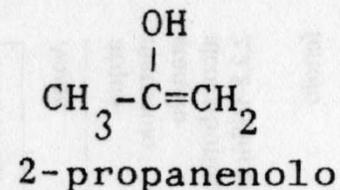
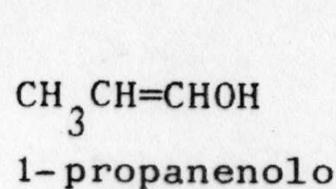
si forma nella decomposizione dell'albumina delle uova

• *Il gruppo -SH è contenuto nella catena laterale dell'aminoacido cisteina*



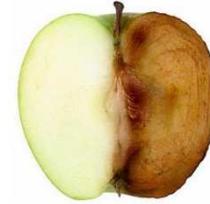
farmaco mucolitico

Enoli e Inoli



Fenoli sono composti aromatici con gruppi idrossile

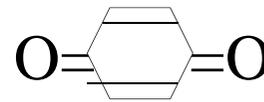
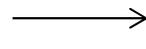
I fenoli si ossidano con facilità, per cui vengono aggiunti a sostanze deteriorabili all'aria, come additivi (conservanti)



Ossidazione di composti fenolici

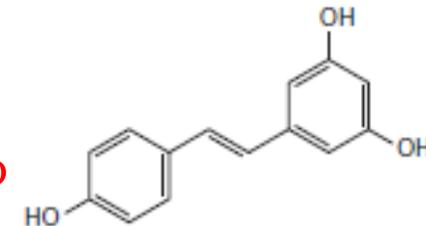


idrochinone



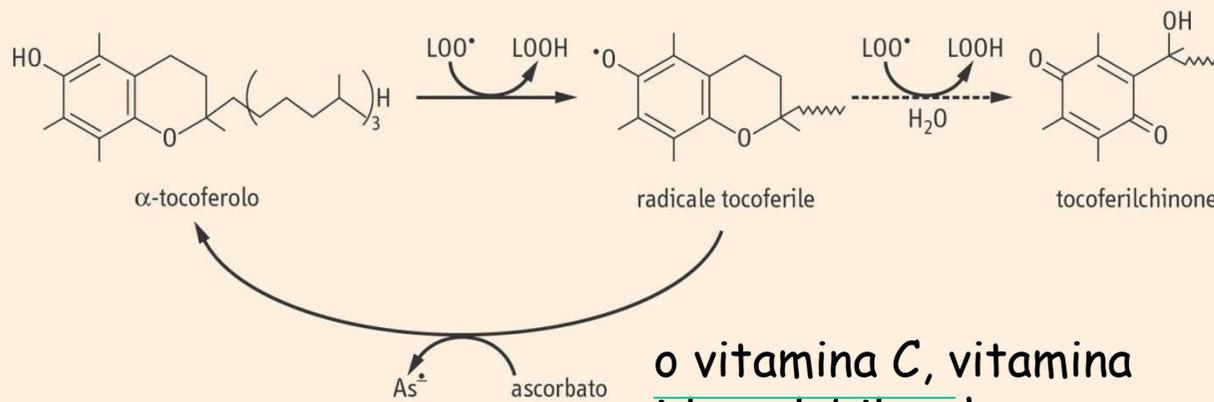
chinone

Antiossidanti presenti in frutta e verdura, e soprattutto te e vino rosso sono i polifenoli come il resveratrolo



La vitamina E è un antiossidante liposolubile

Infatti riduce i radicali ossidandosi essa stessa, la Vit C (ascorbato) ne coadiuva l'azione

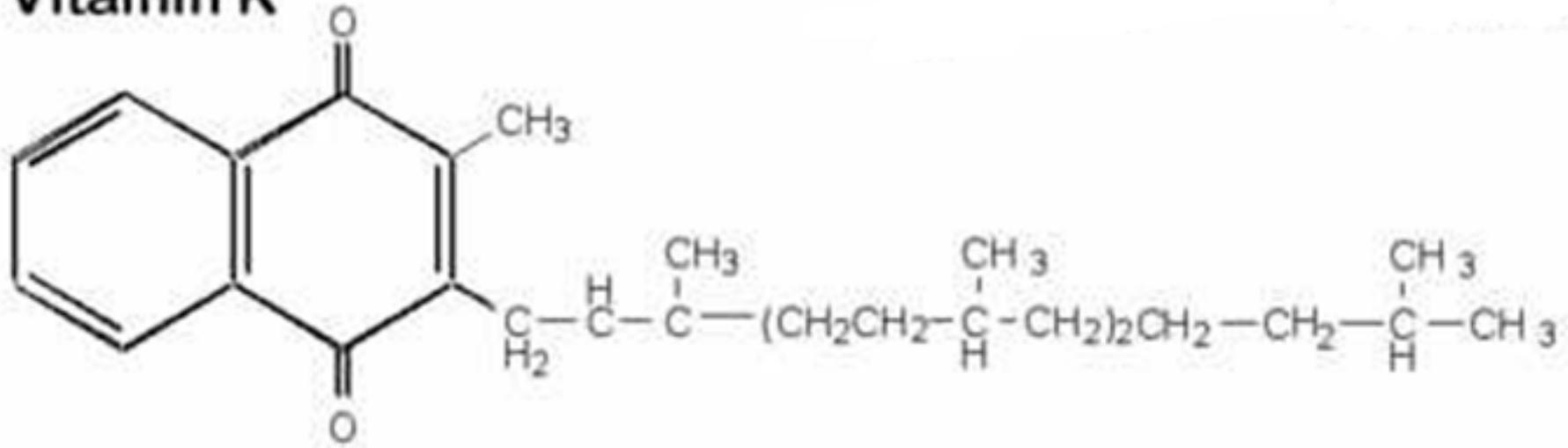


o vitamina C, vitamina idrosolubile, che riduce la forma parzialmente ossidata della vit F

Il **coenzima Q** o **ubichinone** è un trasportatore di e- nella catena respiratoria

Altra vitamina liposolubile

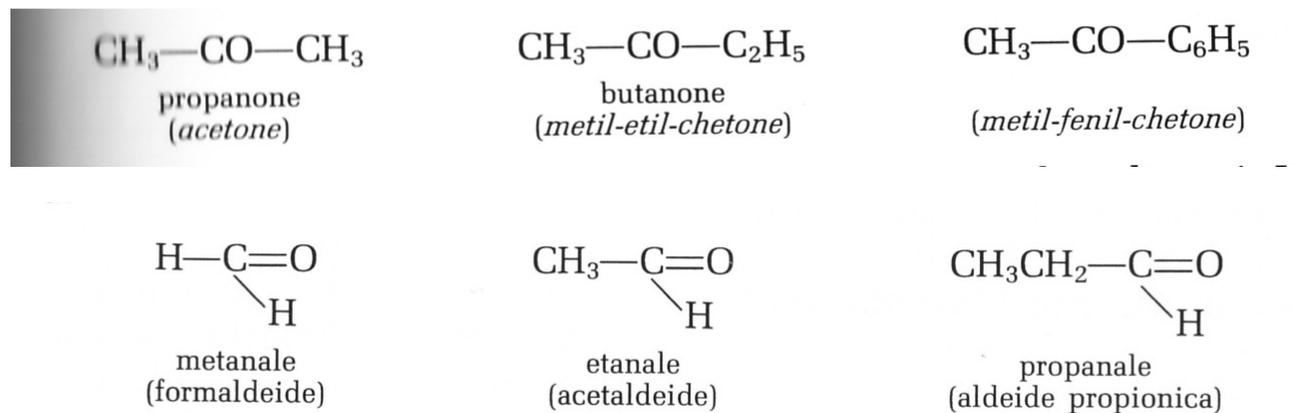
Vitamin K



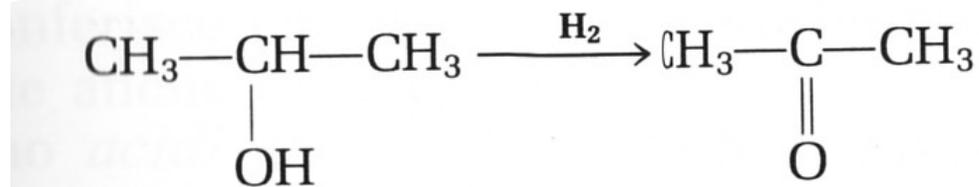
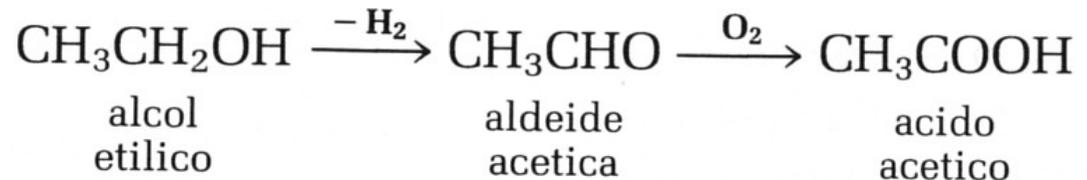
Importante per la coagulazione

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$ chetoni e aldeidi $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ hanno entrambi il **gruppo**

carbonilico, polarizzato e quindi reattivo, quindi presente nei composti biologici



Le aldeidi possono essere prodotte per deidrogenazione di un alcol primario, i chetoni di un alcol secondario, solo le aldeidi possono essere ulteriormente ossidate ad acidi



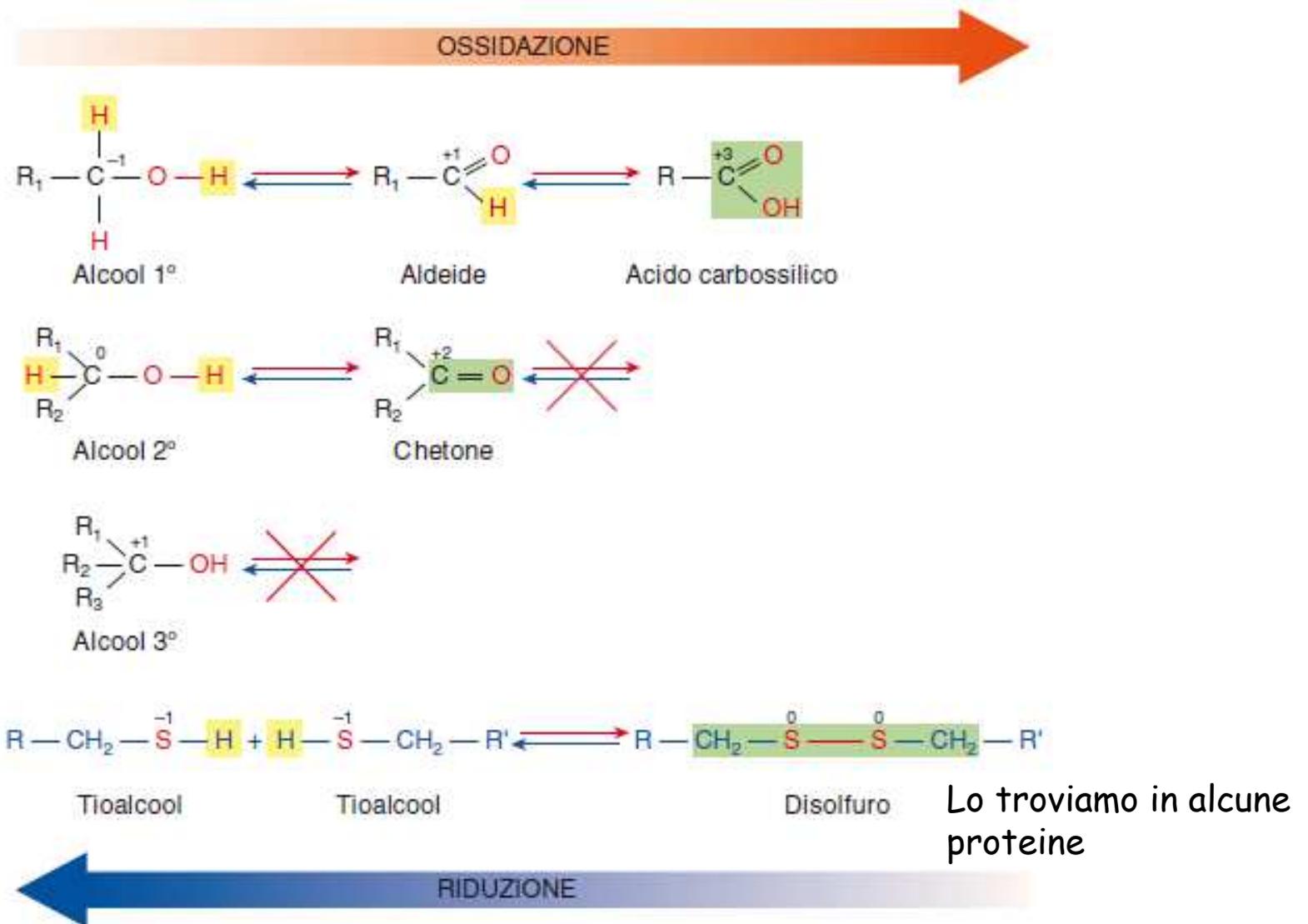


Figura 30. Reazioni di ossidazione (rimozione di 2 H o inserimento di O) e riduzione (inserimento di 2 H o rimozione di O) di alcoli e tioalcoli. Gli *alcoli 1°* possono subire, in una prima fase, un deidrogenazione, dando luogo ad *aldeidi*. Successivamente, con l'intervento di un O, le aldeidi si ossidano ad *acidi carbossilici*. Gli *alcoli 2°* danno luogo per deidrogenazione a *chetoni* che poi non si possono ossidare ulteriormente. Gli *alcoli 3°* non possono subire ossidazione perché manca l'H sul C adiacente al gruppo -OH e la prima fase di deidrogenazione non può avvenire. Il riquadro giallo evidenzia gli H che vengono persi o acquistati durante le reazioni redox. Si noti che mentre negli acidi carbossilici le reazioni redox avvengono a carico dell'atomo di C, nei tioalcoli esse avvengono a carico dell'atomo di S. I numeri di ossidazione sono stati calcolati considerando che il C in esame è legato ad un altro C del gruppo R (uguale elettronegatività).

Il gruppo SH ha una grande tendenza a reagire coi metalli pesanti e con l'arsenico. L'avvelenamento è dovuto anche alla reazione di enzimi contenenti cisteine, con As o Hg, o Pb o Cr, i metalli possono anche ossidare gli SH.

Si usano allora composti contenenti altri gruppi SH come antidoti e come antiossidanti.

Per es. il 2-mercaptoetanololo $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

Tabella 9.1 Alcuni tipi di composti carbonilici

Nome	Formula generale	Desinenza	Nome	Formula generale	Desinenza
Aldeide		-ale	Estere		-oato
Chetone		-one	Lattone (estere ciclico)		Nessuna
Acido carbossilico		acido -oico	Ammide		-ammidi
Alogenuro acilico		alogenuro di -ile o -oile	Lattame (ammide ciclica)		Nessuna
Anidride		anidride -oica o -ica			

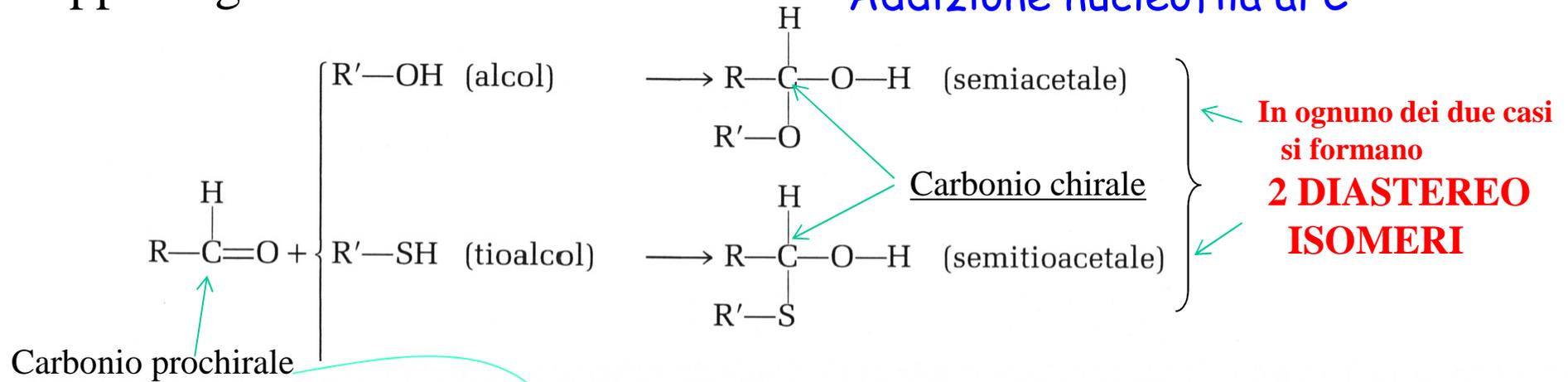
GRUPPO ACILE

Il gruppo $R-C(=O)$ col C legato anche a un altro gruppo, che può anche essere lo S

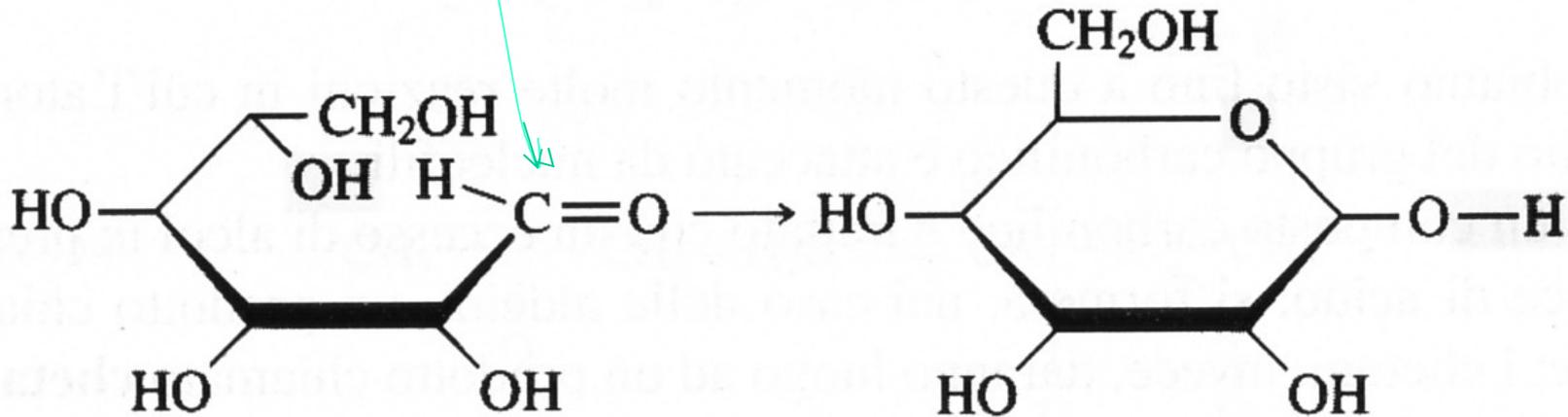
$CH_3C(=O)$ è il gruppo acetile, è il gruppo benzoile

Sia le aldeidi che i chetoni subiscono reazioni di addizione, tipiche del doppio legame:

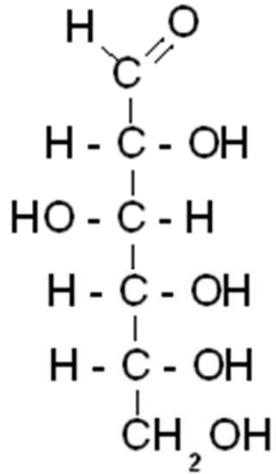
Addizione nucleofila al C



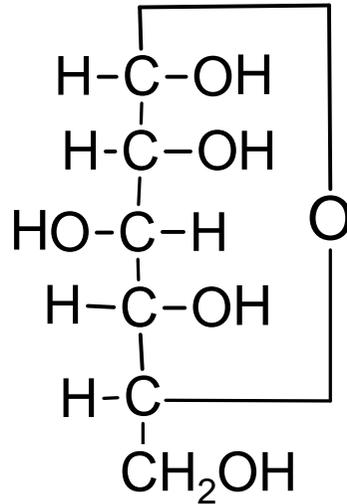
I carboidrati usano un alcol interno per formare semiacetali ciclici:



GLUCOSIO = zucchero a 6 atomi di C



D - Glucosio



α - D - Glucopiranosio

Proiezione di Tollens

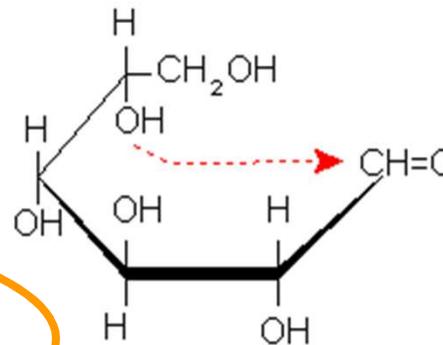
**Chiamato anche
DESTROSI
xchè (+) destrogiro**

Addizione nucleofila
al C carbonilico

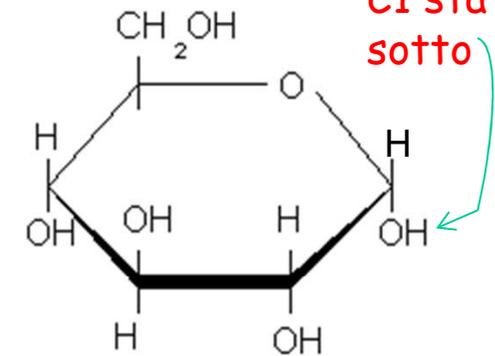
**→ emiacetale (2 emiacetali
xchè il C1 diventa anomero)**

α E β

*Anomeria= isomeria configurazionale
peculiare degli zuccheri*



D - Glucosio
aldeide

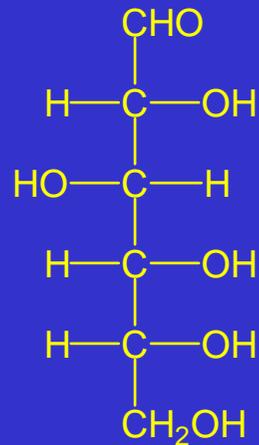


α - D - Glucopiranosio
emiacetale

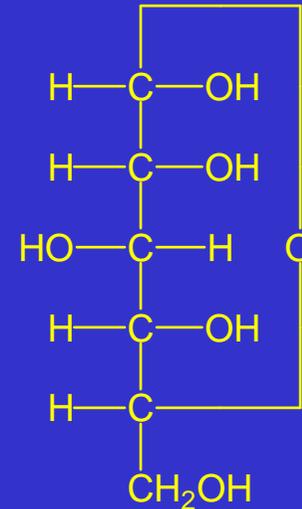
Proiezione di Haworth

Riepilogando

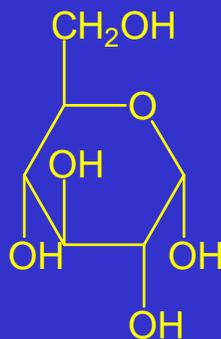
ci sono diversi modi per rappresentare il glucosio (e gli altri zuccheri)



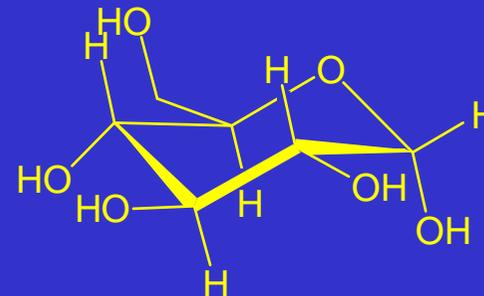
forma aperta
rappresentazione
convenzionale di
Fisher



forma semiacetalica
rappresentazione
convenzionale
(di Tollens, poco
usata)



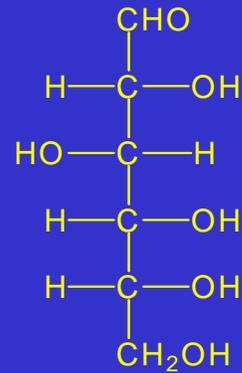
forma semiacetalica
rappresentazione
convenzionale di
Haworth



forma semiacetalica
Rappresentazione
quasi reale

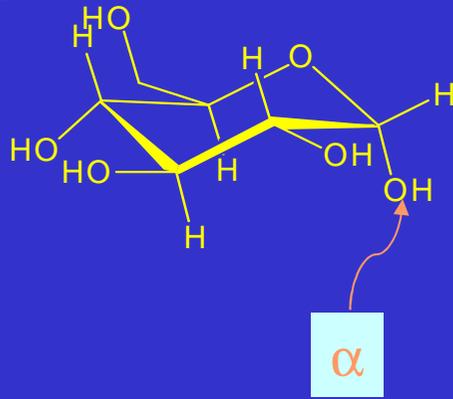
Mutarotazione degli anomeri del glucosio in soluzione

- dell'1%

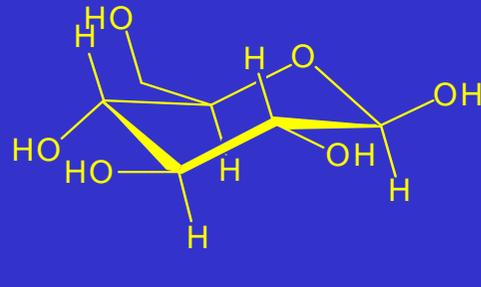


D-glucosio

36%



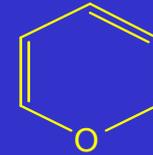
β



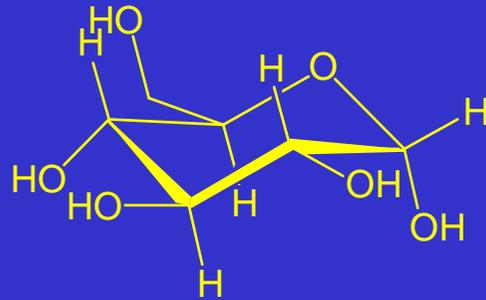
L'OH del C anomero sta sopra

Si possono formare due tipi di semiacetale

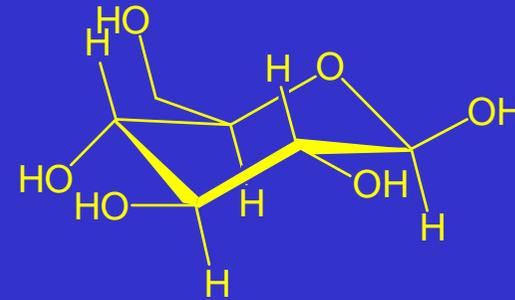
Con sei atomi nell'anello, detta forma **piranosica** dal nome del pirano



più comune

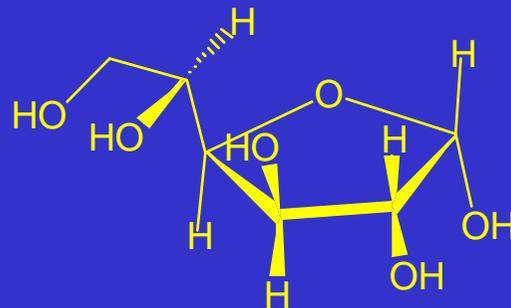
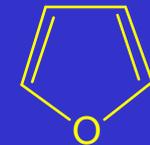


α D glucopiranosio

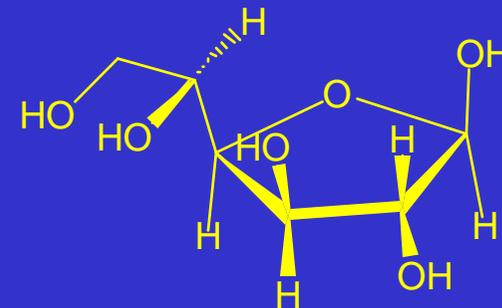


β D glucopiranosio

Con cinque atomi nell'anello, detta forma **furanosica** dal nome del furano

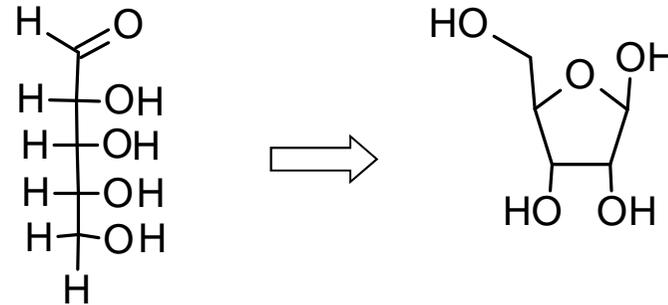


α D glucofuranosio



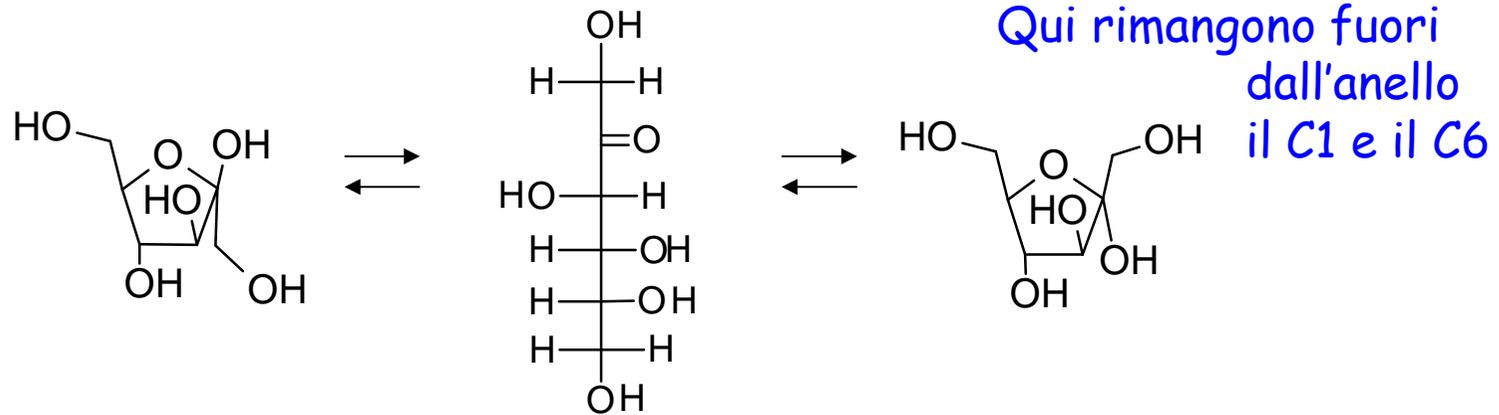
β D glucofuranosio

Solo FURANOSI



Nota che nelle forme cicliche degli aldosi l'ultimo C rimane fuori dall'anello

D-Ribosio (zucchero aldoso a 5 atomi di C)



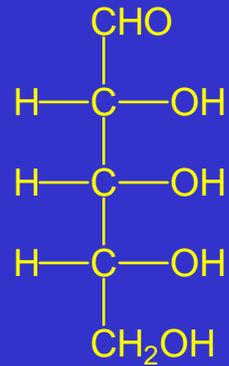
Qui rimangono fuori dall'anello il C1 e il C6

β -D-Fruuttosio
(zucchero chetoso a 6 atomi di C)

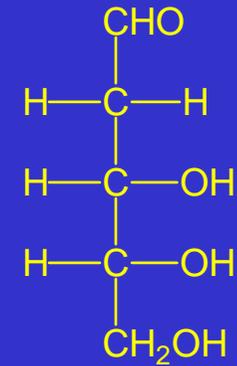
Chiamato anche LEVULOSIO xchè (-) levogiro α -D-Fruuttosio

Principali zuccheri

Pentosi (5 atomi di C)



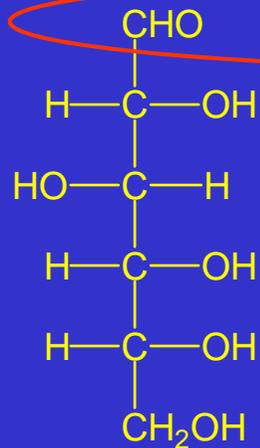
D-ribosio



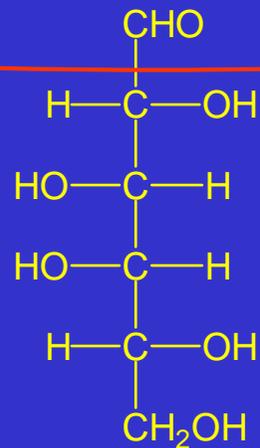
2-desossi D-ribosio

Esosi (6 atomi di C)

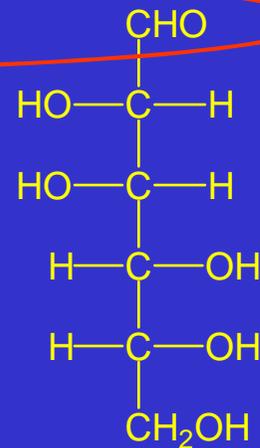
aldosi



D-glucoso

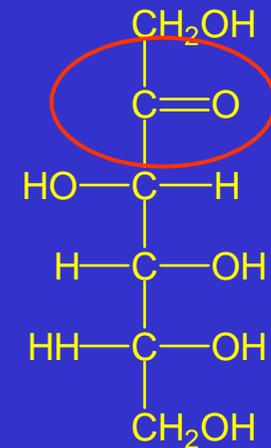


D-galattoso



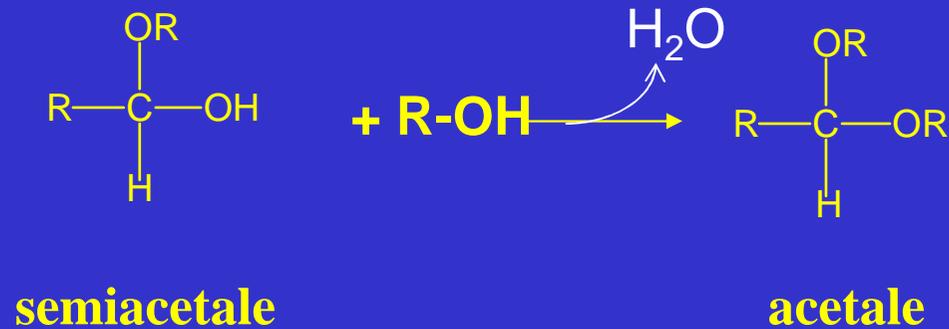
D-mannoso

chetosi



D-fruttosio

I semiacetali tendono a reagire con altro alcol con una reazione di sostituzione nucleofila di un OH con un OR



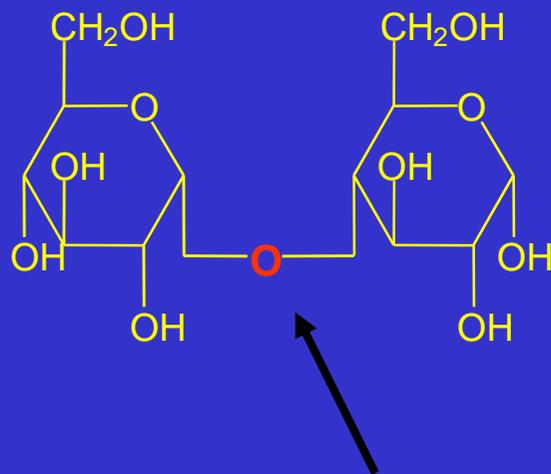
Gli zuccheri, in quanto semiacetali, possono formare degli acetali
Il legame che si forma si chiama **legame glicosidico**

IL LEGAME GLICOSIDICO

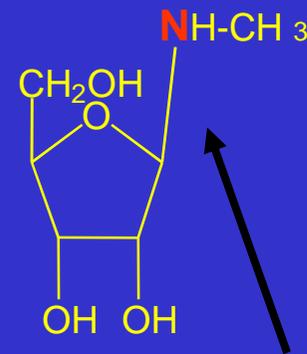
Il legame glicosidico si ha per sostituzione dell'OH anomero con un altro gruppo:

Se al C anomero si lega un ossigeno diremo che è un legame **O-glicosidico**

Se al C anomero si lega un azoto diremo che è un legame **N-glicosidico**



(legame O glicosidico)

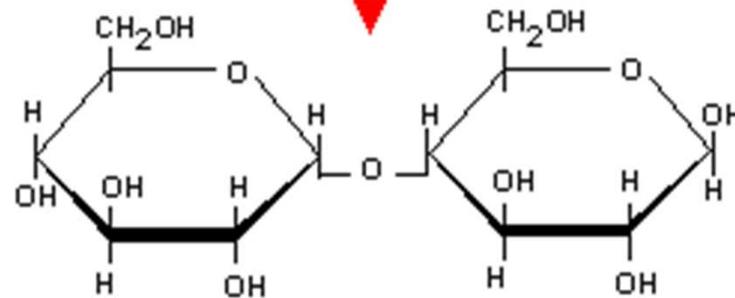
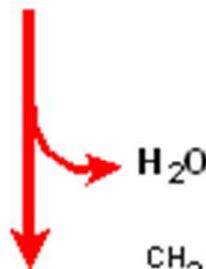
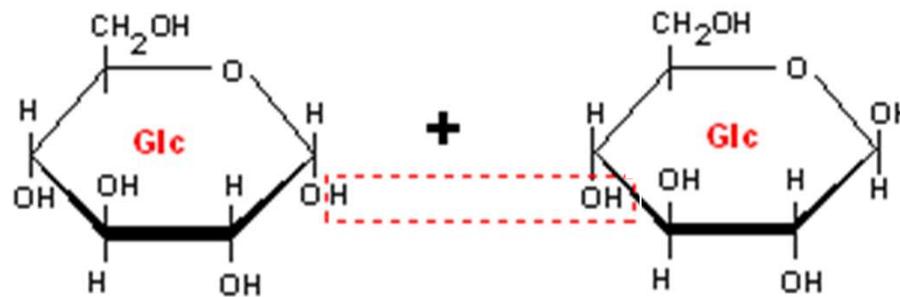


(legame N glicosidico)

Queste molecole si chiamano **GLICOSIDI** e sono stabili

*Legami **O-glicosidici** anche con gli aminoacidi serina o treonina che hanno un OH nella catena laterale, nelle glicoproteine*

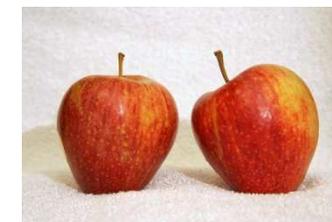
Formazione dell'acetale : reazione di sostituzione nucleofila

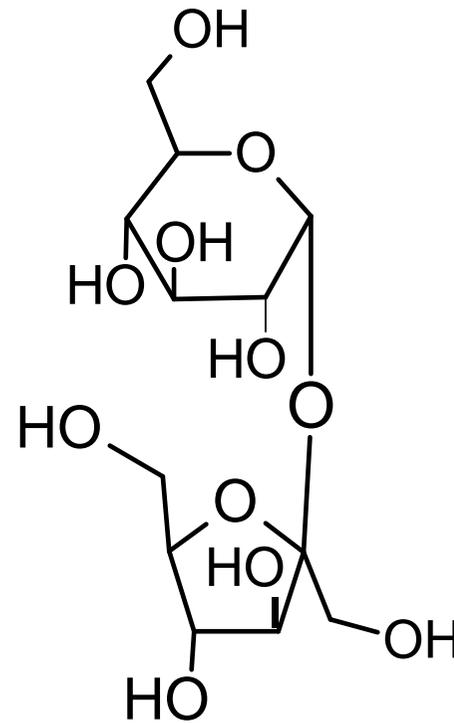


Estremità riducente

Maltose [α -D-Glc (1,4) β -D-Glc]

Legame α 1-4 glicosidico





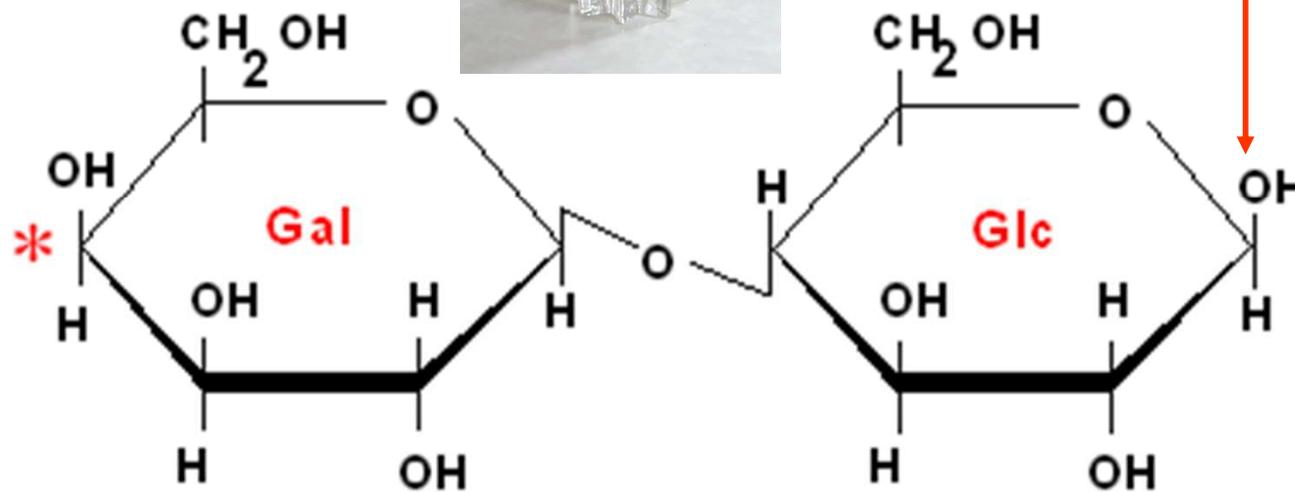
Legame α 1-2 glicosidico

Sucrose [α -D-Glc (1,2) β -D-Fru]

Non ci sono gruppi riducenti nel saccarosio



Estremità riducente

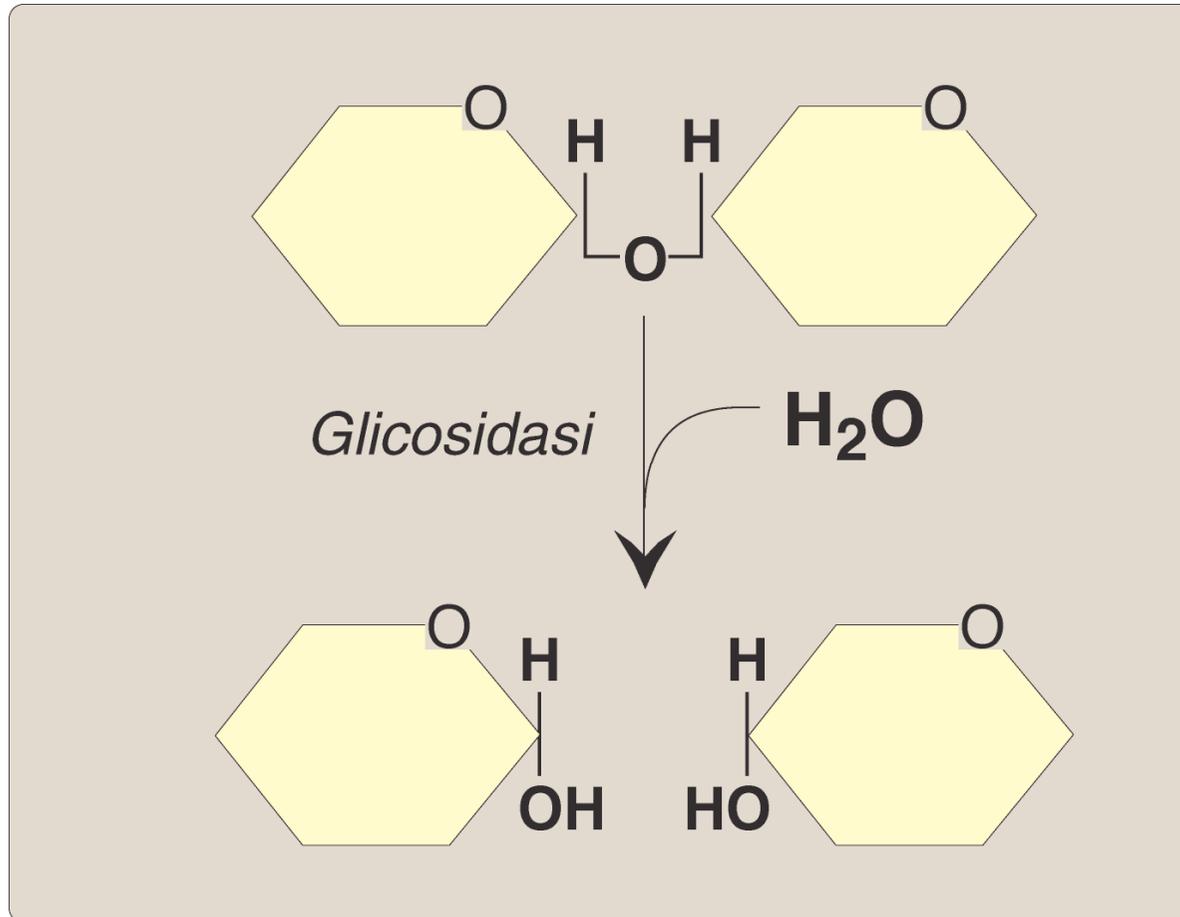


Lactose [β -D-Gal (1,4) β -D-Glc]

Legame β 1-4 glicosidico

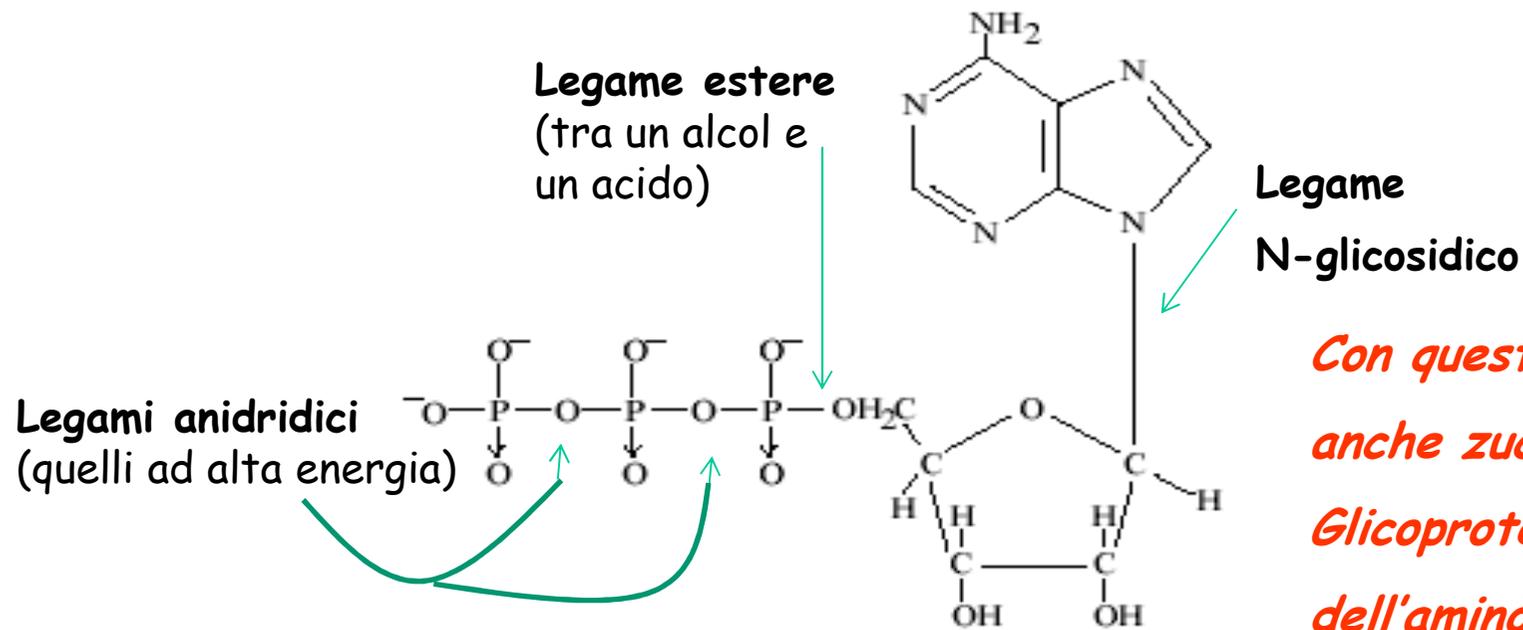
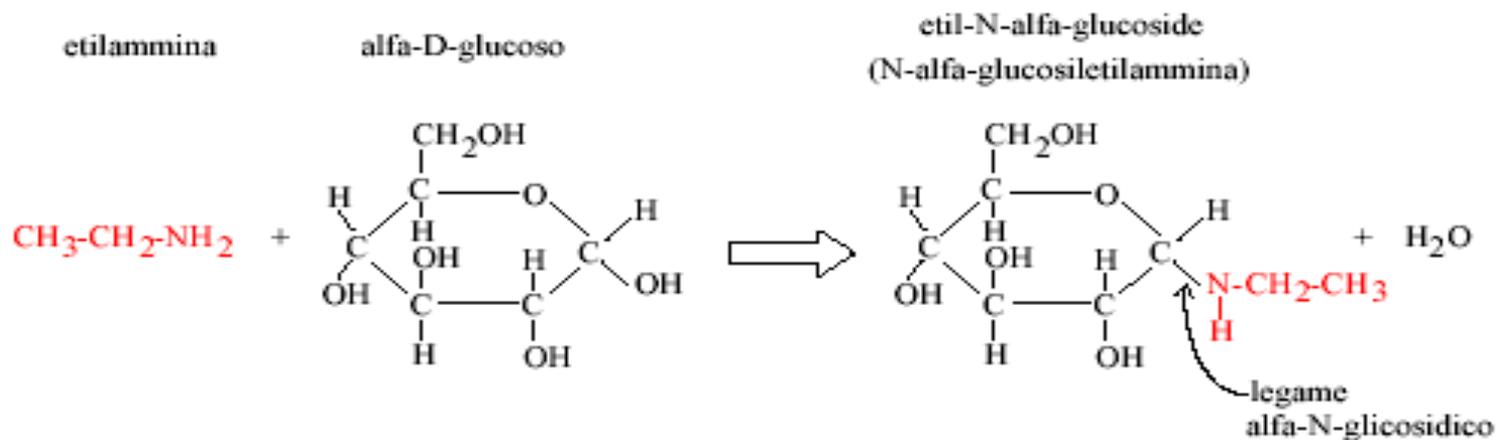
Legami **O-glicosidici** *anche con gli aminoacidi serina o treonina che hanno un OH nella catena laterale, nelle glicoproteine*

Scissione di un legame glicosidico



Legami O-glicosidici anche nei polisaccaridi

Esempi di N-glicosidi (N-glicosilammine)



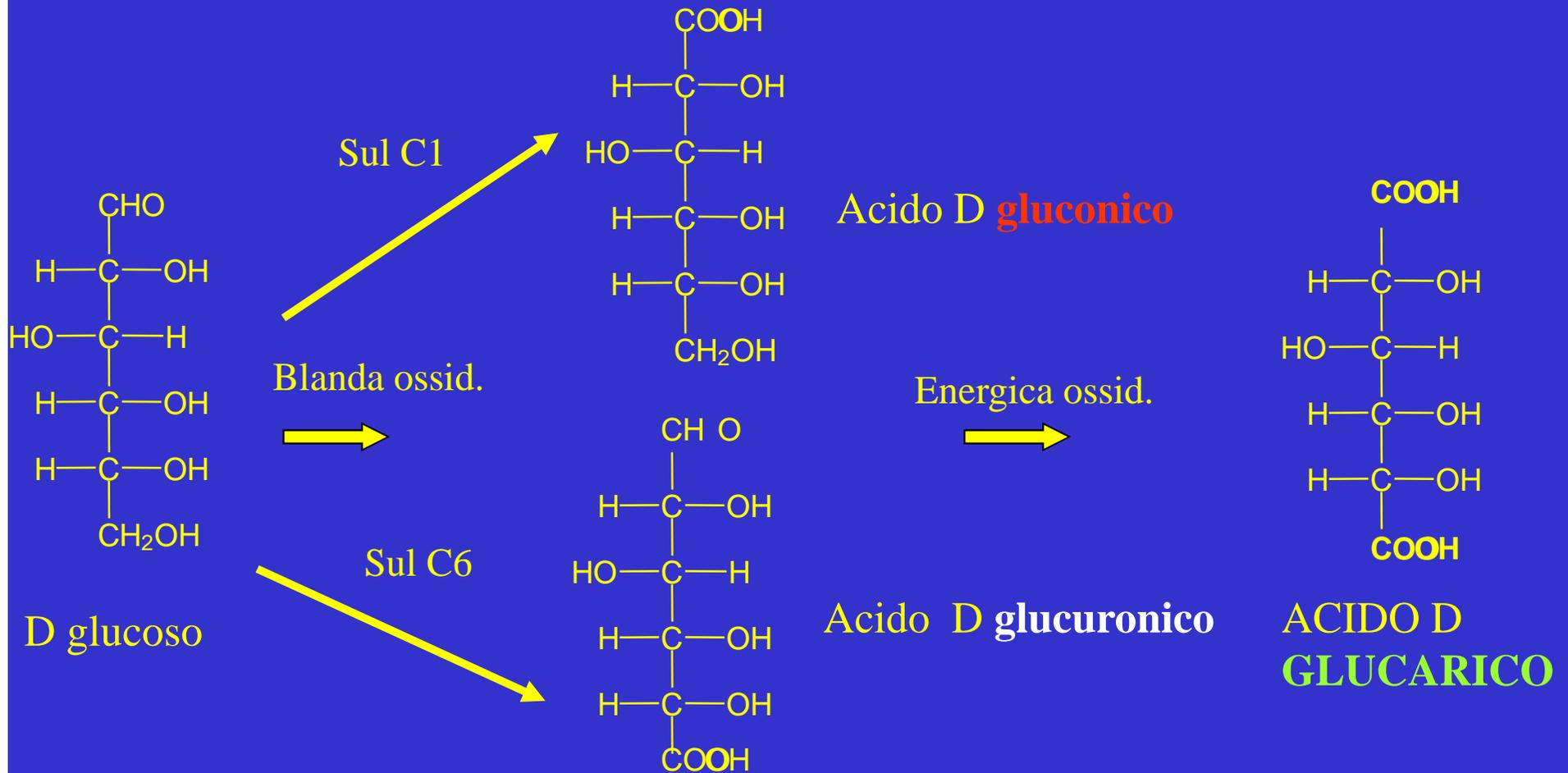
Nei nucleosidi come l'adenosintrifosfato (ATP)

Con questo legame anche zuccheri nelle Glicoproteine legati all'N dell'aminoacido asparagina

Derivati ACIDI degli ZUCCHERI

OSSIDAZIONE:

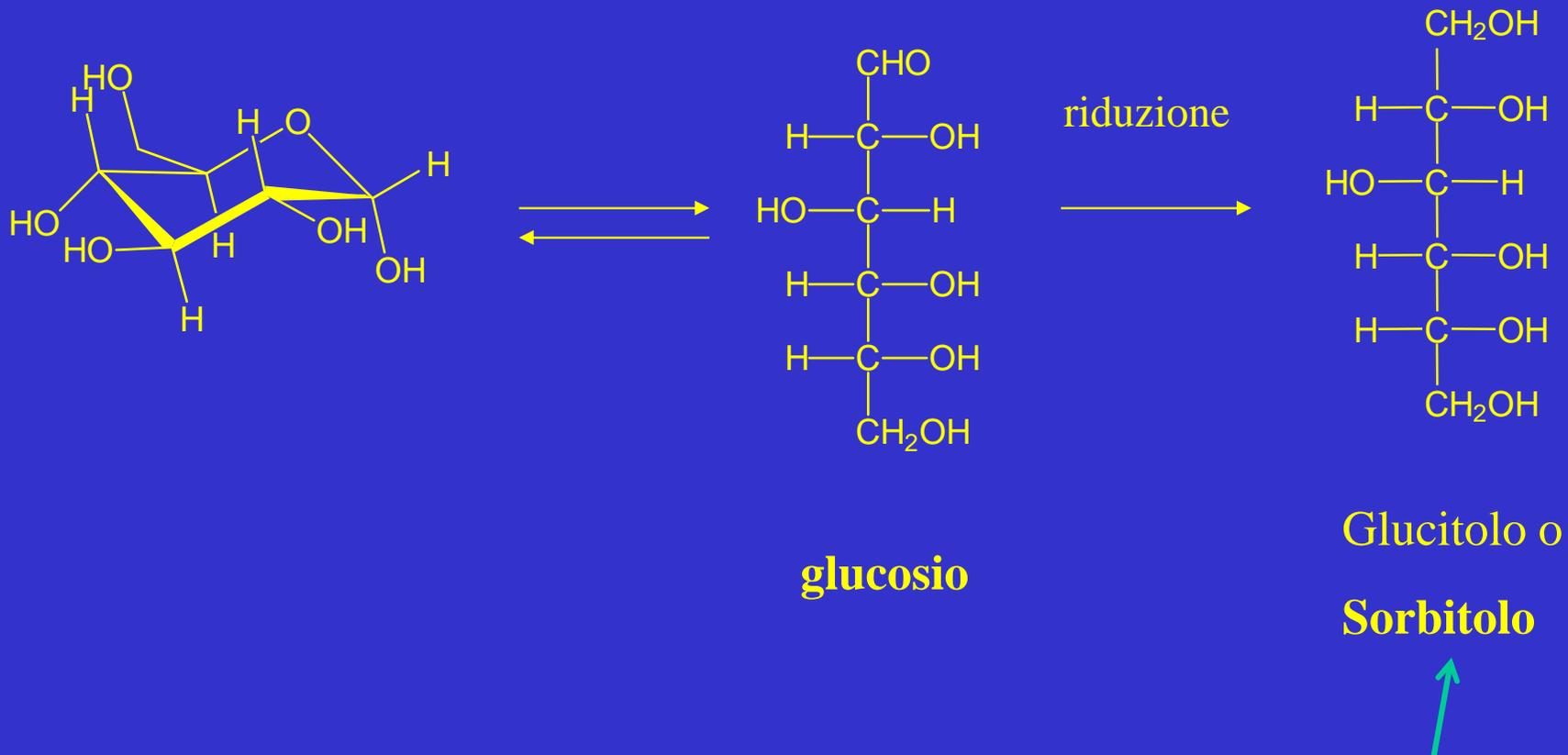
Monosaccaridi \longrightarrow acidi **aldonici**, uronici, **aldarici** (zuccheri acidi)



ALDITOLI

Riduzione :

Monosaccaridi \longrightarrow Alditoli o Polioli



Cataratta diabetica è causata da accumulo nel cristallino di

Monocarbossilici
Bicarbossilici
Tricarbossilici

ACIDI GRASSI sono acidi
carbossilici alifatici a lunga catena,
Saturi o insaturi se vi è almeno un
doppio legame. Quasi
tutti gli acidi
grassi
naturali
contengono
un numero
pari
di atomi di C.

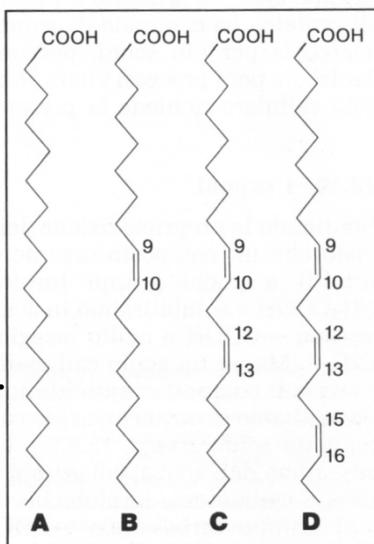
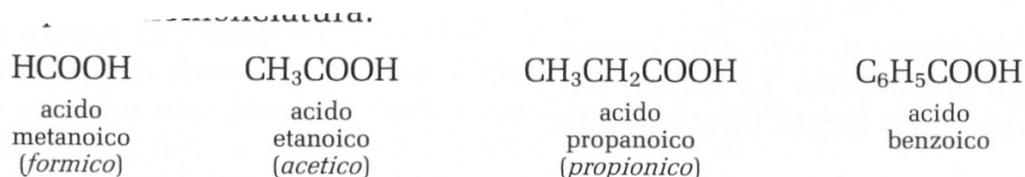
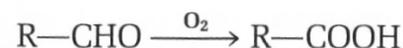


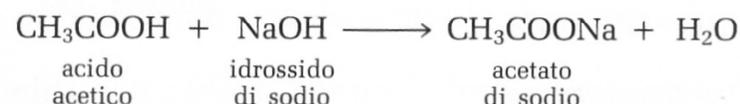
Figura 6. *Rappresentazione schematica della struttura di alcuni acidi grassi a 18 atomi di carbonio.* Alla estremità inferiore vi è un gruppo CH₃, a ogni vertice di angolo vi è un gruppo CH₂, all'estremità superiore un gruppo carbossilico —COOH. Due trattini affiancati indicano un doppio legame tra i due gruppi CH. A, acido stearico; B, acido oleico; C, acido linoleico; D, acido linolenico.



Gli acidi carbossilici possono esser preparati per ossidazione delle aldeidi:



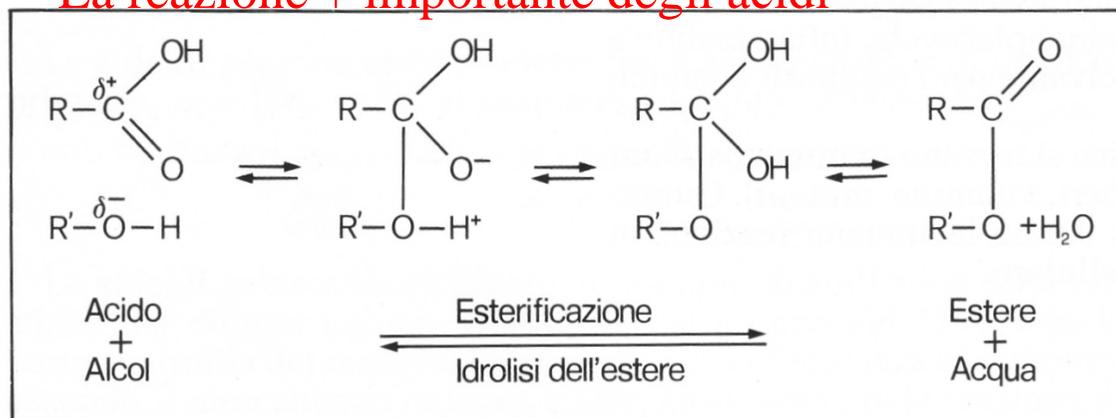
o per idrolisi degli esteri (12.9.3.). Sono acidi, e quindi possono dare dei sali, per esempio:



Gli acidi carbossilici sono acidi deboli. Se legato al gruppo —COOH vi è un anello benzenico (che è un elettron-attrattore e un delocalizzatore di elettroni) l'acidità aumenta (11.15.). Quindi l'acido benzoico è più acido dell'acido acetico. Gli acidi carbossilici sono i composti organici più acidi.

Il carbonio del gruppo carbonilico, dotato di una parziale carica elettrica positiva (e quindi elettrofilo), può subire l'attacco nucleofilo dell'ossigeno di un alcol, per dare un estere (vedi figura 5).

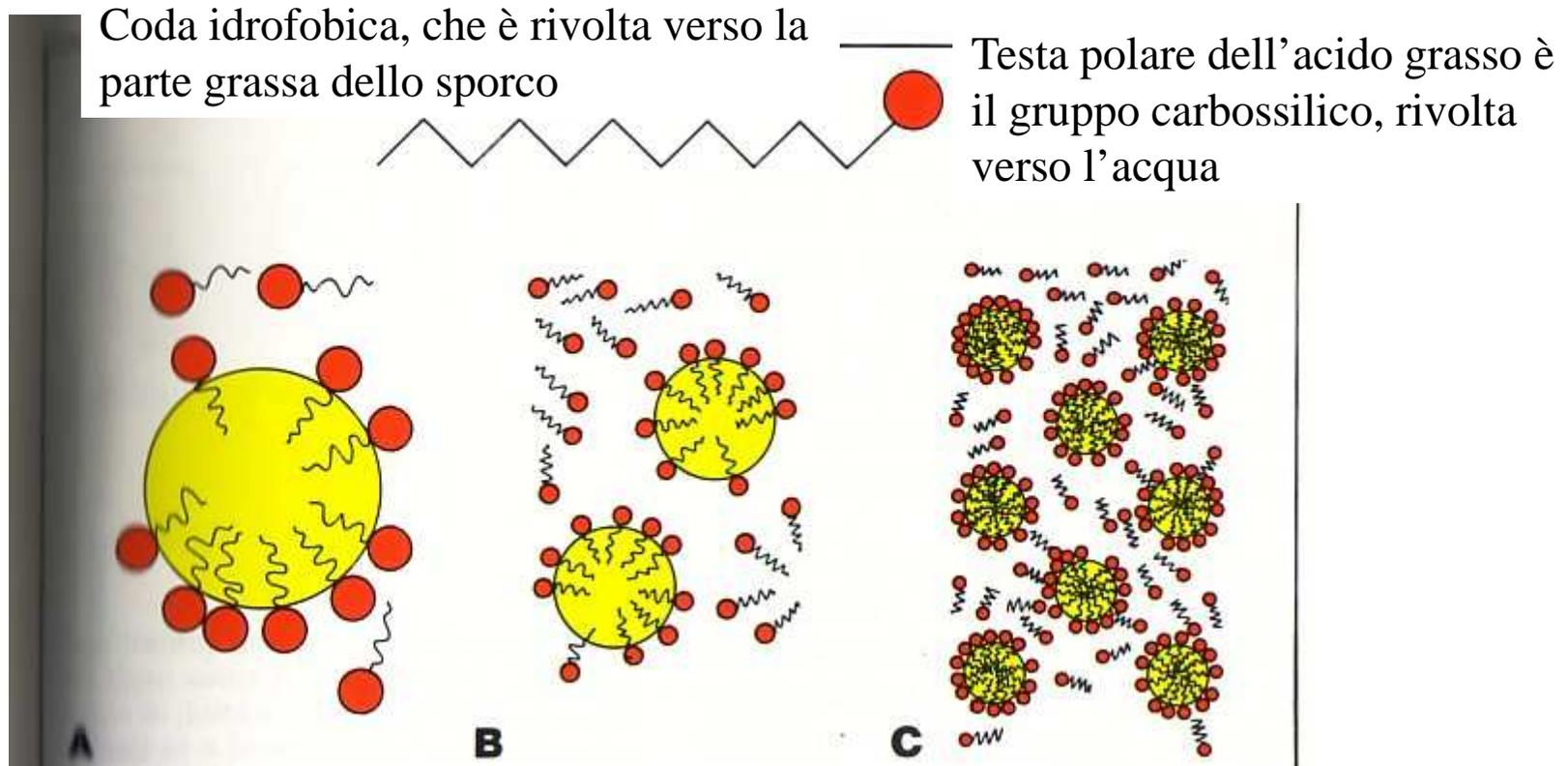
La reazione + importante degli acidi



che avviene però solo se CATALIZZATA, x es. da ACIDI

Saponi : sali di sodio e potassio degli acidi grassi

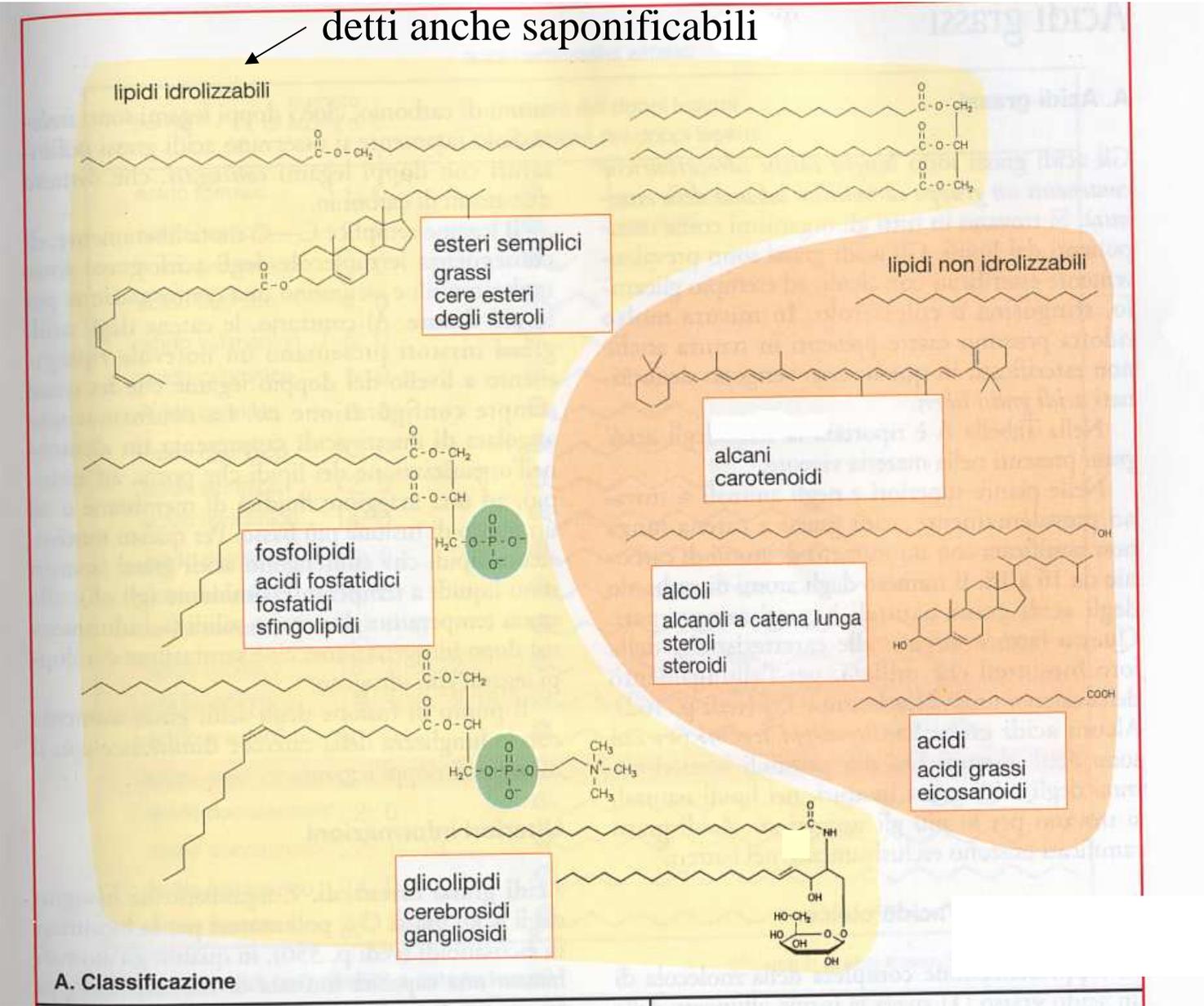
Saponificazione : **IDROLISI DEGLI ESTERI DEGLI ACIDI GRASSI** (cioè I GRASSI o LIPIDI) **IN AMBIENTE BASICO** (reazione non reversibile)



LIPIDI

in natura sono presenti in gran numero

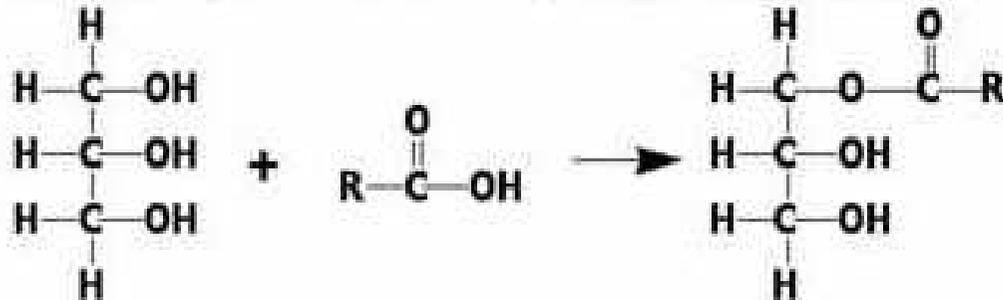
detti anche saponificabili



Neutral acylglycerols

Ester of glycerol and a fatty acid.

Principal function is energy storage - fat.



May have 1-3 fatty acids which can each be different.

1 - monoacylglycerol

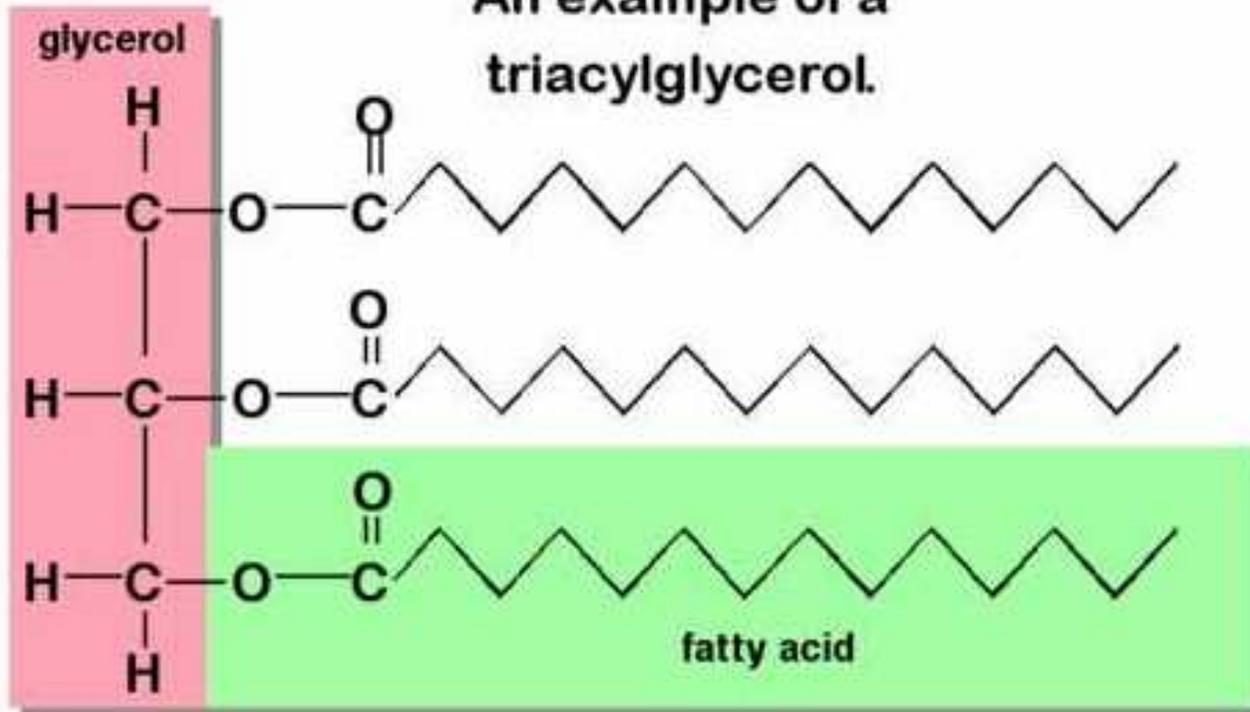
2 - diacylglycerol

3 - triacylglycerol

TRIGLICERIDI o GRASSI

Neutral acylglycerols

An example of a triacylglycerol.



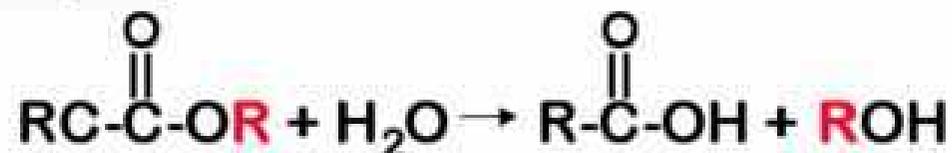
Reactions of fatty acids

React like any other carboxylic acid.

Esterification



Hydrolysis



Acid-base



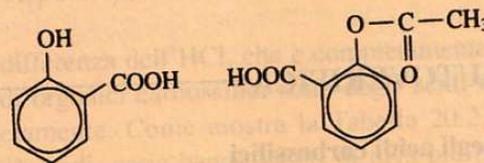
L'aspirina (acido acetilsalicilico) è un estere dell'acido acetico, fa parte dei FANS (= farmaci antiinfiammatori non steroidei)

L'aspirina

Da almeno due secoli è nota l'azione antidolorifica e antipiretica di alcune sostanze contenute nel salice. Verso la fine dell'800 si è iniziato ad usare come medicamento il sale sodico dell'acido salicilico, che dimostrò però una notevole azione irritante sulla mucosa dello stomaco. Questa sostanza è stata quindi sostituita da un estere fenilico dell'acido salicilico, il *Salol*, un preparato più blando del medesimo farmaco; tuttavia un prodotto secondario della sua idrolisi nell'intestino è il fenolo, un composto estremamente tossico.

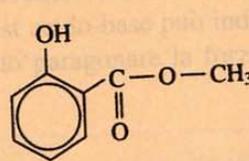
La ditta Bayer nel 1899 ha introdotto in Germania l'*aspirina*, o *acido acetilsalicilico*, presente ancora oggi sul mercato con la medesima composizione.

Da allora, in molti paesi il marchio Bayer è sinonimo di aspirina, mentre negli Stati Uniti la Bayer non detiene più diritti su tale termine, che è quindi diventato oggi un nome generico utilizzato da più aziende.



Acido salicilico

Aspirina



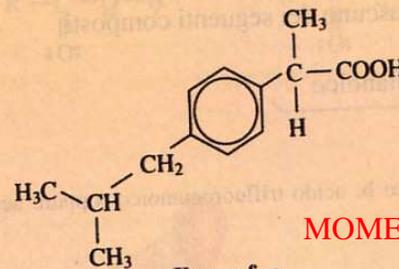
Olio di gaultheria



TACHIPIRINA

Acetaminofen

o PARACETAMOLO



MOMENT

Ibuprofen

Un notevole incremento nelle vendite di aspirina è avvenuto nel 1987, quando si è scoperto che una compressa di aspirina al giorno può ridurre il rischio di infarto di quasi il 50% per gli uomini di mezza età. Questa importante azione è dovuta alla capacità dell'aspirina di inibire la coagulazione del sangue; d'altra parte tale capacità può produrre effetti negativi, in quanto per alcune persone risulta più elevato il rischio di ictus. Si tratta di dati non ancora pienamente compresi e sui quali la ricerca deve proseguire. La ricerca di composti con analoga efficacia clinica comporta un notevole giro di affari; numerose ditte farmaceutiche sono alla ricerca di nuovi composti che abbiano la proprietà di ridurre gli stati infiammatori e la febbre, senza irritare la mucosa intestinale. Due sostanze che rispondono a questi requisiti sono l'Acetaminofen e l'Ibuprofen, a tutt'oggi molto comuni nei preparati medicinali. Cercate nella composizione dei più comuni farmaci utilizzati contro il raffreddore o analgesici quali tra queste sostanze sono presenti.

Numerose pomate utilizzate per alleviare i dolori muscolari hanno un forte odore di gaultheria, dovuto ad un derivato dell'acido salicilico. La struttura di questi importanti composti è riportata qui sotto.

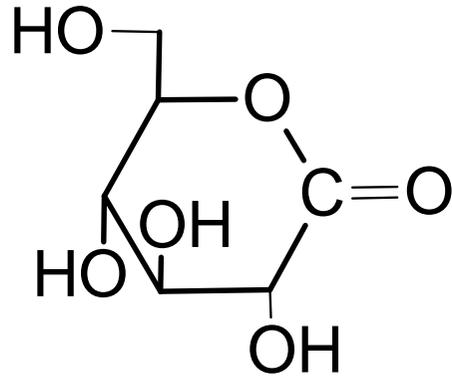


FIGURA 20.A

Comuni farmaci contenenti aspirina o suoi derivati.

FIGURA 20.B

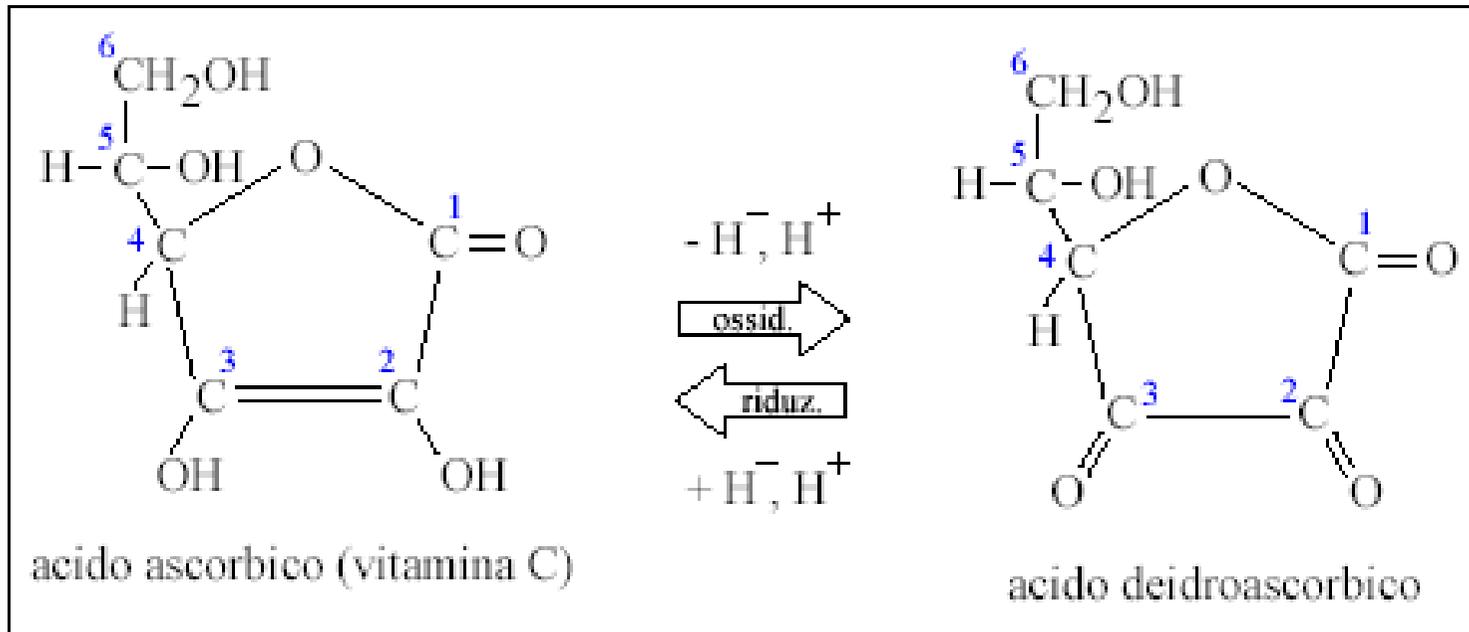
Struttura dell'anilina carbonilata



D-Glucono- δ -lattone

*Legami estere dei derivati
acidi degli zuccheri*

**IL LATTONE E' UN ESTERE
CICLICO**



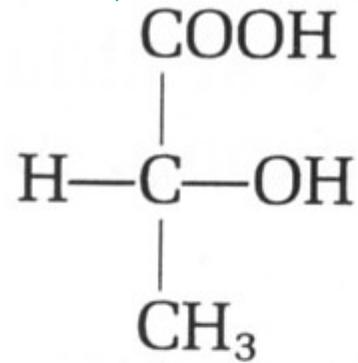
*La Vitamina C e
le Vitamine del
Complesso B
(comprendenti i
folati e molti
altri precursori
di coenzimi)
sono*

IDROSOLUBILI

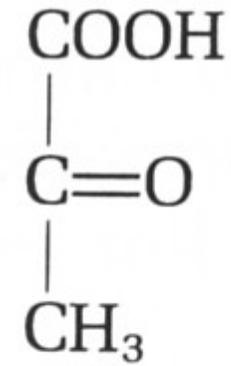
Anche la Vitamina C è un lattone dell'acido gluconico

Nelle cellule molti
composti polifunzionali

IDROSSIACIDI e CHETOACIDI

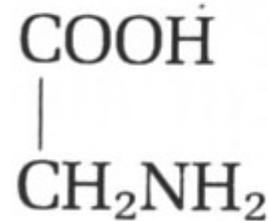


acido lattico

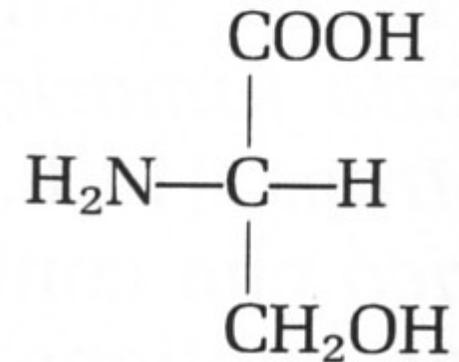


acido piruvico

AMINOACIDI



glicina



serina

12.11. Il gruppo amminico.

Le *ammine* sono derivati organici dell'ammoniaca NH_3 . Se sostituiamo uno, due o tre atomi di idrogeno dell'ammoniaca, con uno, due o tre radicali R, abbiamo rispettivamente le *ammine primarie*, *secondarie* e *terziarie*:



metilammina
primaria



metil-etilammina
secondaria



trimetilammina
terziaria

Leggermente + basiche di NH_3 le amine alifatiche poiché i metili sono elettronepulsori, quindi

Le ammine sono basiche e l'N delle amine è un nucleofilo

l'N è ancor più nucleofilo

la terziaria però è - basica della primaria per ingombro sterico dei 3 metili molto - basiche le aromatiche xché il doppietto di e è delocalizzato



Furano



Pirrolo

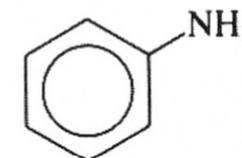


Tiofene

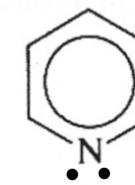
Nome

Struttura

Anilina



Piridina



(eterociclo contenente ossigeno) (eterociclo contenente azoto) (eterociclo contenente zolfo)

È da notare che la struttura presentata al centro (pirrolo) è un eterociclo che contiene azoto. Molti eterocicli contenenti azoto hanno caratteristiche comuni, come quelli riportati in Tabella 21.2.

Molte ammine possiedono un caratteristico odore di pesce

SOLO LA PIRIDINA è BASICA perché HA UN DOPPIETTO ELETTRONICO NON DELOCALIZZATO

Nei sali d'ammonio quaternari tutti e 4 gli H dello ione ammonio sono sostituiti da gruppi organici

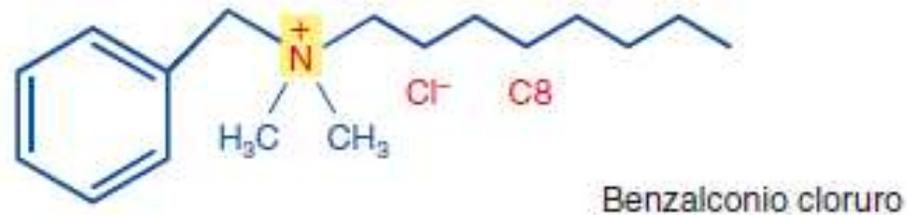
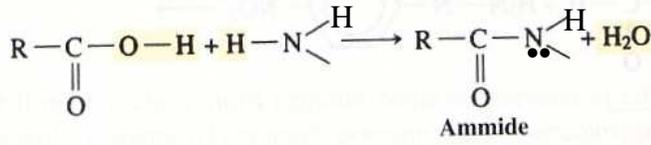
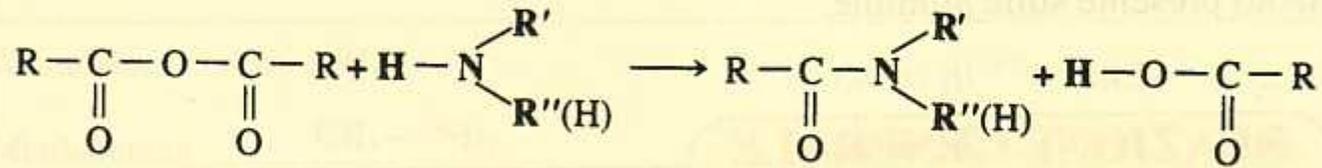


Figura 36. Strutture della colina, della acetilcolina e del benzalconio cloruro, principale componente di numerosi preparati ad attività antisettica. Più esattamente questo antisettico è una miscela di cloruri di alchil-benzil-dimetilammonio, in cui il gruppo alchile varia da una lunghezza di 8 a 18 atomi di C.

Reazione di un'ammina con una anidride



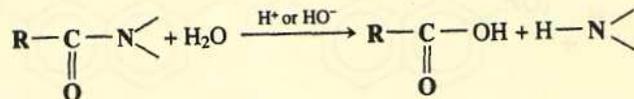
L'atomo di azoto delle ammidi, dato che possiede una ibridazione di tipo sp^2 , possiede **una struttura planare**. Questo comporta che, nella struttura di risonanza dell'ammide, il doppietto elettronico non condiviso dell'azoto sia delocalizzato sull'atomo di carbonio (vedi Figura 21.4). Questa è anche la ragione per cui le ammidi non sono molto basiche. Inoltre, l'ibridazione sp^2 dell'azoto rende planare la struttura del gruppo funzionale ammidico. La planarità del legame ammidico gioca un ruolo molto importante nella determinazione della conformazione delle proteine. Dato che una delle strutture di risonanza dell'ammide prevede una carica positiva sull'atomo di azoto, si può concludere che il legame N-H di un'ammide è più acido del legame N-H di un'ammina.

Reazioni

Un'ammide può essere idrolizzata con reazioni simili a quelle già viste nel caso degli esteri; le ammidi, tuttavia, sono generalmente più resistenti all'idrolisi. La stabilità del legame ammidico ha importanti conseguenze dal punto di vista biologico, infatti ad esso è dovuta la stabilità delle proteine.

REAZIONE GENERALE

Idrolisi di un'ammide

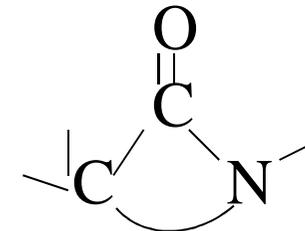


Ammina + Acido (attivato)

Le anidridi e gli esteri sono derivati più reattivi degli acidi in questa reazione

Le PROTEINE sono polimeri di aminoacidi. Il legame ammidico è quello che lega gli aminoacidi tra loro ed è anche chiamato legame peptidico.

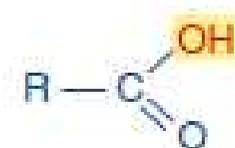
Ammide ciclica
= LATTAME



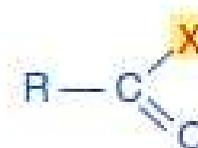
Alcuni antibiotici sono dei lattami

Tabella 1. Formazione dei derivati degli acidi carbossilici

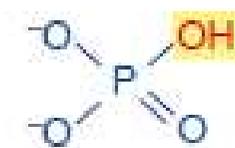
Sostituente (X)	Derivato
Alogeni (Cl, Br, F)	Alogenuri degli acidi
Acidi (R-COOH, H ₃ PO ₄)	Anidridi, anidridi miste
Alcoli (R-OH)	Esteri
Tioalcoli (R-SH)	Tioesteri
Ammine (-NH ₂ , -NHR, -NR)	Ammidi



Acidi carbossilici



Derivati degli acidi carbossilici



Acido fosforico



Derivati dell'acido fosforico

Figura 37. Struttura generale dei derivati degli acidi carbossilici e fosforici ottenuti per sostituzione del gruppo -OH del carbossile o dell'acido fosforico con un gruppo diverso (sostituente). Il residuo che si ottiene per perdita di un gruppo -OH dal gruppo carbossilico si chiama acile.

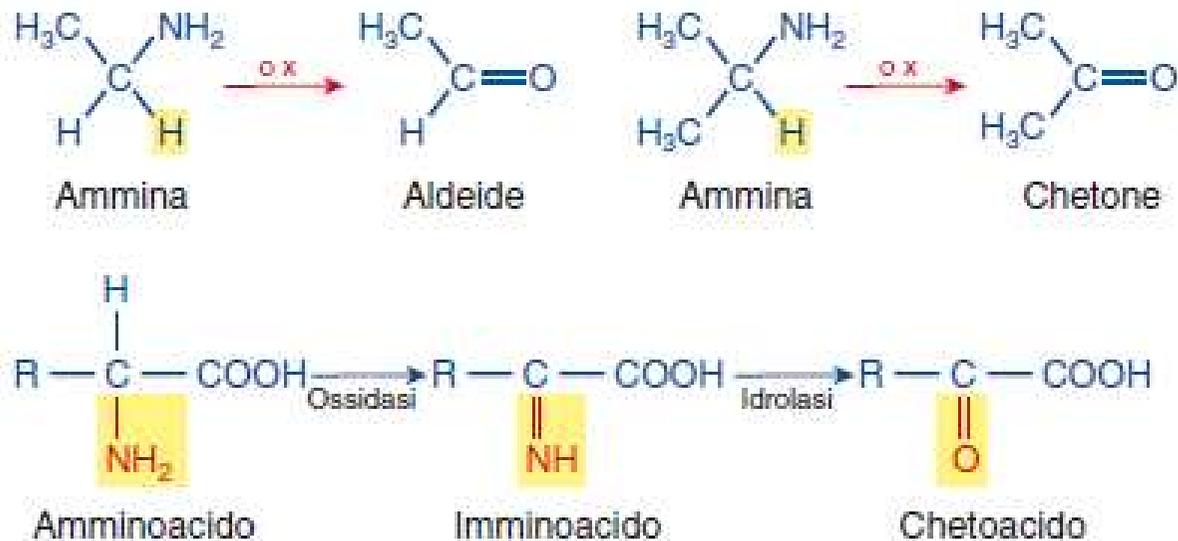


Figura 35. Prodotti dell'ossidazione delle ammine. Nella cellula avviene grazie alla azione dell'enzima amminoacido ossidasi attraverso la formazione di un intermedio: l'imminoacido. La successiva idrolisi porta alla formazione di un chetoacido e di ammoniaca.

E' UN'OSSIDAZIONE MA ANCHE UNA DEAMINAZIONE