

## LE FONTI DEGLI ALCANI

Il metano è presente in natura ogni volta che esiste decomposizione di materiale organico, in condizioni anaerobiche, ad opera di particolari batteri. Di preferenza ciò avviene nelle paludi ed in maniera analoga si forma, ad opera dei batteri presenti nell'apparato digerente dei ruminanti e si trova anche nelle miniere etc. E' uno dei combustibili maggiormente usati.

Il petrolio è attualmente il più importante dei combustibili fossili, è una miscela complessa di idrocarburi che si formano per graduale decomposizione di organismi animali e vegetali in tempi lunghi e lontanissimi. Si raccoglie sottoterra nelle rocce sedimentarie (il nome petrolio significa "olio di roccia"). Deve essere portato in superficie per trivellazione e pompaggio per essere utilizzato. Il petrolio grezzo viene raffinato previa una distillazione a 400°C e dalla quale si ottengono numerosi prodotti.

La frazione delle benzine assomma solo al 25% circa del petrolio; è la più pregiata poiché è usata sia come combustibile sia come prodotto primario della petrolchimica; da questa si ottengono le fibre sintetiche, le materie plastiche (tale processo viene chiamato cracking e trasforma gli alcani a catena lunga in una miscela di alcani, alcheni con catena più corta ed aumenta la resa in benzina da petrolio.

Intervallo di ebollizione °C	Nome	Atomi di carbonio	Uso
Inferiore a 20°C	Gas	Da C <sub>1</sub> a C <sub>4</sub>	Riscaldamento Prodotti di partenza per la petrolchimica
20°C-200°C	Etere di petrolio, benzina	Da C <sub>5</sub> a C <sub>12</sub>	Carburante Solventi
200°C-300°C	Cherosene	Da C <sub>12</sub> a C <sub>15</sub>	Carburanti
300°C-400°C	Olio combustibile, gasolio	Da C <sub>15</sub> a C <sub>18</sub>	Riscaldamento Gasolio
>400°C		>C <sub>18</sub>	Oli lubrificanti Cere alla paraffina Asfalto (catrame)

Nome alcano	Numero atomi di carbonio e formula	Numero di isomeri di struttura
Metano	CH <sub>4</sub>	1
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	3
Esano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	5
Eptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	9
Ottano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	18
Novano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	35
Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	75

---

## CHIMICA ORGANICA

La chimica organica si occupa dello studio dei composti che contengono come elemento fondamentale il carbonio, ad eccezione dell'ossido di carbonio, della CO<sub>2</sub>, dei carburi e carbonati.

Orbitale atomico: è la regione dello spazio intorno al nucleo in cui è probabile che si trovi l'elettrone. Ciascun orbitale può comprendere al massimo due elettroni, i quali devono avere senso di rotazione (spin) opposto. Gli orbitali sono individuati dai tre numeri quantici n, l m. n va da 1 a

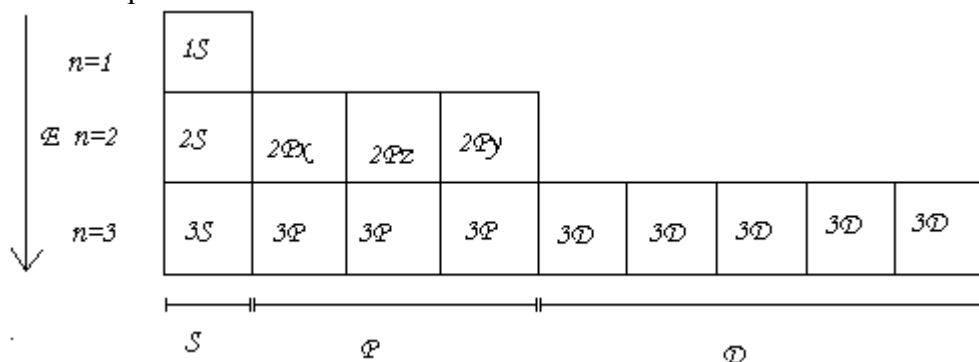
$\infty$ , da la misura dell'energia potenziale dell'elettrone in un dato orbitale (energia dell'orbitale). Ad ogni valore di  $n$  corrisponde un numero di orbitali pari ad  $n^2$ .

$l$  definisce la forma dell'orbitale. In base a questo si distinguono gli orbitali  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $g$ ...

Gli orbitali di tipo  $s$  hanno simmetria sferica. Gli orbitali di tipo  $p$  possono essere rappresentati da due sfere tangenti con il nucleo dell'atomo nel punto tangente.

Il numero quantico  $m$  definisce l'orientamento dell'orbitale nello spazio. Tale numero quantico ci permette di distinguere tre orbitali di tipo  $p$  che hanno la stessa forma, ma differiscono per l'orientamento in quanto l'asse di ogni orbitale è perpendicolare all'asse degli altri due.

Da quanto detto è possibile rappresentare in modo schematico gli orbitali in ordine di energia crescente procedendo dall'alto verso il basso.



E' possibile rappresentare la distribuzione degli elettroni di ciascun atomo nei vari orbitali. Definiamo allo scopo alcune regole.

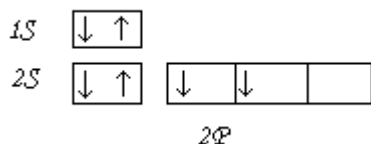
\* Principio di esclusione di Pauli

“Stabilisce che ogni orbitale atomico può contenere al massimo due elettroni a patto che abbiano spin elettronici opposti, in quanto elettroni di spin uguali tendono ad allontanarsi il più possibile l'uno dall'altro”

\* “Gli elettroni entrano in un orbitale solo quando gli orbitali a livello inferiore sono completi.”

\* Regola di Hund

“Nessun orbitale può venire completato con due elettroni fintantoché gli altri orbitali di uguale energia non contengano un elettrone ciascuno.”



Carbonio

## LEGAME

Affinché si formi un legame è necessario che due atomi abbiano ognuno un orbitale contenente un solo elettrone e che si avvicinino in modo tale che l'orbitale dell'uno si sovrapponga all'orbitale dell'altro. A sovrapposizione avvenuta, i due orbitali atomici si fondono assieme formando un unico orbitale detto orbitale molecolare. Questi si formano per sovrapposizione di due orbitali atomici, che normalmente tendono a sovrapporsi il più possibile, perché questa condizione corrisponde a un minor contenuto energetico del legame formatosi e quindi a una maggiore stabilità della molecola (principio di massima sovrapposizione).

Quando due orbitali sferici  $s$  si legano insieme (fusione) si ottiene una forma sferica allungata con l'asse più lungo giacente sulla linea che unisce i due nuclei.

Gli orbitali di tale tipo sono chiamati orbitali  $\delta$  (SIGMA) e i legami, legami  $\delta$ . In questo legame gli elettroni risultano fortemente attratti da essi e il legame sarà molto stabile.

I legami SIGMA non sono però solo quelli formati dall'unione di due orbitali atomici  $s$ , ma sono anche legami  $\delta$  quelli formati dall'unione di due orbitali  $p$ , che normalmente si uniscono in modo tale che gli assi dei due orbitali giacciono sulla stessa retta. Tale tipo di legame, per il principio di massima sovrapposizione, tende a formarsi in una direzione obbligata, pertanto è un legame

direzionato, a differenza di quello che si forma da due orbitali atomici di tipo s che invece non è direzionato.

Legami  $\delta$  sono anche quelli formati dall'unione di un orbitale di tipo s e uno di tipo p. Anche in questo caso il legame è direzionato.

### IBRIDIZZAZIONE

Per poter avere quattro orbitali completamente equivalenti essi devono avere la stessa frazione di carattere s, cioè  $\frac{1}{4}$ , e la stessa frazione di carattere p, cioè  $\frac{3}{4}$ . Ciò avviene per promozione degli elettroni da orbitali saturi ad orbitali liberi, quindi per promozione di un elettrone 2s nell'orbitale libero p (caso del carbonio).

Questa serie di quattro orbitali equivalentemente diretti è un esempio di una serie di orbitali ibridi. Per il carbonio del metano sono comunemente chiamati orbitali ibridi  $sp^3$  per indicare la loro composizione in termini di orbitali idrogenoidi. Se sovrapponiamo a questi orbitali  $sp^3$  quattro orbitali s di altrettanti atomi di idrogeno, questi, per il principio di massima sovrapposizione, si dispongono ai vertici del tetraedro formando la molecola di metano.

I legami formati sono direzionati e sono legami  $\delta$ . L'angolo calcolato tra i quattro orbitali ibridi a disposizione tetraedrica risulta di  $109,5^\circ$ .

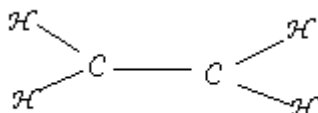
---

### DOPPI E TRIPLI LEGAMI

Due altri tipi di ibridazione degli orbitali del carbonio ricorrono in chimica organica: l'ibridazione  $sp^2$  e sp.

L'ibridazione  $sp^2$  si riscontra nei composti in cui due atomi di carbonio sono uniti da un doppio legame, come nel caso dell'etilene; in questo caso dalla combinazione di due orbitali p e uno s del carbonio si ottengono tre orbitali equivalenti  $sp^2$  che hanno assi di simmetria giacenti su un unico piano e che sono diretti verso i vertici di un triangolo equilatero, ossia a  $120^\circ$  l'uno dall'altro (con il carbonio al centro del triangolo).

Nell'etilene uno di questi orbitali  $sp^2$  del primo atomo di carbonio si combina con un altro orbitale  $sp^2$  dell'altro atomo di carbonio. I restanti orbitali  $sp^2$ , due per ciascun atomo di carbonio, si combinano con gli orbitali s degli atomi di idrogeno.



Tutti e tre questi legami sono legami  $\delta$ . L'asse del terzo orbitale p, che non è usato nell'ibridazione è, in ciascun atomo di carbonio, perpendicolare al piano dei tre orbitali ibridi. Questi orbitali p si uniscono, non però secondo l'asse di maggior densità elettronica (come dice la massima sovrapposizione), ma lateralmente; si avrà la formazione di un legame formato da due nuvole elettroniche giacenti una sopra e l'altra sotto il piano della molecola. Tale tipo di legame è chiamato legame  $\pi$  e, a causa della minor sovrapposizione degli orbitali, risulta più debole dei legami di tipo  $\delta$ .

Nell'etilene quindi i due atomi di carbonio sono uniti più saldamente che nell'atomo e quindi risulta giustificata la minor lunghezza del doppio legame C=C ( $1,34 \text{ \AA}$ ) rispetto a quella del legame semplice C-C ( $1,54 \text{ \AA}$ ).

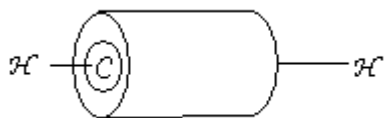
Ciò non toglie che il doppio legame rappresenti un punto debole di ogni molecola perché, data la maggior distanza degli elettroni  $\pi$ , sono meno saldamente legati ai nuclei degli atomi di carbonio e possono quindi essere facilmente aggrediti da altri composti.

L'ibridazione sp si riscontra nei composti in cui due atomi di carbonio sono uniti da un triplo legame. È il caso dell'acetilene  $\text{-C}\equiv\text{C-}$

In questo caso dalla combinazione di un orbitale s ed uno p del carbonio si formano due orbitali ibridi, detti sp. Uno di tali orbitali sp del primo atomo di carbonio si combina con un orbitale sp dell'altro atomo di carbonio. I restanti orbitali sp si combinano con gli orbitali s degli atomi di idrogeno.

H – C – C – H questi sono legami  $\delta$ .

I restanti orbitali p, due per ciascun carbonato, sono tra loro perpendicolari. Essi per sovrapposizione laterale danno luogo alla formazione di due legami  $\pi$ . Complessivamente la nuvola elettronica assume un aspetto cilindrico intorno all'asse che unisce i due nuclei di carbonio.



Il triplo legame C≡C risulta formato da un legame  $\delta$  e due  $\pi$ , è più forte e più corto (1,20Å) del legame doppio semplice; nonostante ciò si rompe facilmente.

## ALCANI

Sono idrocarburi a catena aperta saturi, caratterizzati dalla formula bruta  $C_nH_{2n+2}$ . I primi quattro termini hanno nomi propri, gli altri hanno nomi sistematici che sono composti da un prefisso numerico per indicare il numero di atomi di carbonio e un suffisso –ano per classificare il composto. Gli alcani presentano configurazione tetraedrica. Il radicale che si ottiene togliendo un idrogeno agli alcani prende il nome dell'alcano togliendo il suffisso –ano aggiungendo quello –ile.

CH<sub>4</sub> metano CH<sub>3</sub> metile

CH<sub>3</sub> – CH<sub>3</sub> etano CH<sub>3</sub> – CH<sub>2</sub> etile

CH<sub>3</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub> propano CH<sub>3</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> propile

A partire dal butano la catena può essere lineare o ramificata. Ci troviamo di fronte agli isomeri: “stessa formula bruta, ma diversa formula di costituzione”. Tale isomeria si chiama di posizione.

### Proprietà fisiche e chimiche

I primi quattro termini sono gassosi, i successivi dodici sono liquidi e i restanti solidi. Sono solubili in solventi apolari. Vengono chiamati “paraffine” per la loro scarsa reattività.

Due sono le reazioni importanti, che avvengono in condizioni drastiche:

- combustione
- alogenazione

CH<sub>4</sub> + 2O<sub>2</sub> ⇌ CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + calore (213 kcal/mole)

sono combustibili per eccellenza.

### Preparazione degli alcani (solo interesse teorico)

- 1) Idrogenazione alcheni  
CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ⇌ CH<sub>3</sub> – CH<sub>3</sub>
- 2) Idrolisi dei reattivi di Grignard  
R-Cl + Mg ⇌ RMgCl ⇌ (+H<sub>2</sub>O) ⇌ RH + Mg(OH)Cl
- 3) Sintesi di Wix  
2RI + 2Na ⇌ 2NaI + R-R
- 4) Degradazione dei Sali di acidi carbonilici  
RCOONa + NaOH ⇌ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + RH

### Reazioni

La più importante è la clorurazione.

Se sottoponiamo una miscela di gas metano e cloro all'azione della luce ultravioletta e temperatura superiore a 250°C si ha una violenta reazione che porta alla formazione di cloruro di metile e HCl. Affinché tale reazione avvenga si deve avere la rottura di due legami e la formazione di altri due. La rottura del legame porta alla formazione di radicali liberi.

Iniziazione Cl-Cl ⇌ 2Cl· (questo è estremamente reattivo)

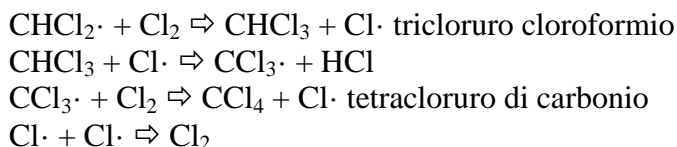
CH<sub>4</sub> + Cl· ⇌ HCl + CH<sub>3</sub>· (questo tenderà a reagire)

CH<sub>3</sub> + Cl<sub>2</sub> ⇌ CH<sub>3</sub>Cl + Cl·

CH<sub>3</sub>Cl + Cl· ⇌ CH<sub>2</sub>Cl· + HCl

CH<sub>2</sub>Cl· + Cl<sub>2</sub> ⇌ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Cl· cloruro di metilene

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Cl· ⇌ CHCl<sub>2</sub>· + HCl



### CICLOALCANI

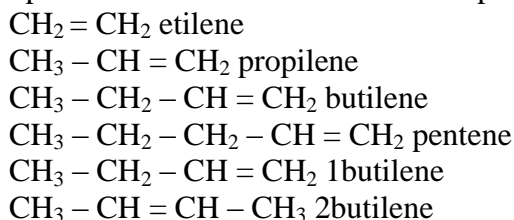
Sono alcani a catena chiusa. La loro formula è  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Il nome dei cicloalcani si forma aggiungendo il prefisso ciclo- al nome del corrispondente alcano avente lo stesso numero di atomi di carbonio.

Le proprietà fisiche e chimiche di questi composti sono essenzialmente le stesse degli alcani corrispondenti. Per idrogenazione, specie i composti a minor contenuto molecolare, aprono l'anello formando i rispettivi alcani.

Il ciclopentano e cicloesano sono invece stabili all'idrogenazione. queste osservazioni indussero "Baeyer" ad elaborare una teoria: "Quando un atomo di carbonio è legato ad altri quattro atomi, l'angolo fra ogni coppia di legami è quello tetraedrico di  $109,5^\circ$ ." Ora gli angoli di legame dei quattro cicloalcani in considerazione (ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, cicloesano) sono di  $60^\circ - 90^\circ - 108^\circ - 120^\circ$ . Vista la deviazione degli angoli di legame nel ciclopropano ( $109,6 - 60 = 49,5$ ), essa è maggiore che nel ciclobutano ( $109,5 - 90 = 19,5$ ); il ciclopropano ha una tensione maggiore e quindi è più instabile e più incline a dare reazioni di apertura dell'anello di quanto sia il ciclobutano. Gli angoli di un pentagono regolare ( $108^\circ$ ) hanno un valore molto vicino a quello degli angoli tetraedrici e quindi il ciclopentano nn avrà praticamente tensione di legame. Gli angoli dell'esagono regolare sono di  $120^\circ$  e quindi Baeyer dedusse che il cicloesano doveva avere una certa tensione di legame. Ma per il cicloesano la teoria di Baeyer è errata, perché il cicloesano è il più stabile, infatti la molecola non è planare, ma esistono due strutture in cui sono presenti gli angoli di  $109,5^\circ$ . Forme a TINO e SEDIA, entrambe coesistono, quella a sedia è la più stabile.

### ALCHENI $\text{C}_n\text{H}_{2n}$

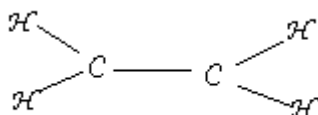
Sono idrocarburi a catena aperta. Hanno due atomi di idrogeno in meno dei corrispondenti alcani a causa del fatto che due atomi di C adiacenti formano un doppio legame. La nomenclatura è la stessa degli alcani con la differenza che i vari termini cambiano il suffisso terminale da -ano in -ilene per i primi tre termini e da -ano in -ene per i successivi.



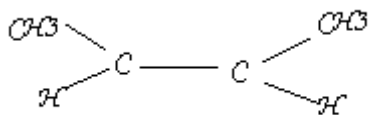
Le proprietà fisiche sono simili a quelle degli alcani.

### Isomeria cis – trans

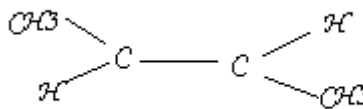
Consideriamo la molecola dell'etilene e immaginiamo di sostituire due idrogeni, uno per ciascun atomo di carbonio con due gruppi  $\text{CH}_3$ .



Possiamo avere le seguenti strutture:



CIS

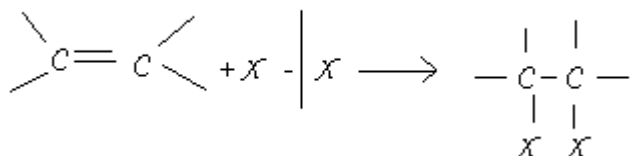


TRANS

Cioè due composti isomeri. Tale tipo di isomeria è detta cis – trans o stereoisomeria etilenica. Questi sono separabili in quanto hanno proprietà fisiche diverse e proprietà chimiche simili, ma non identiche.

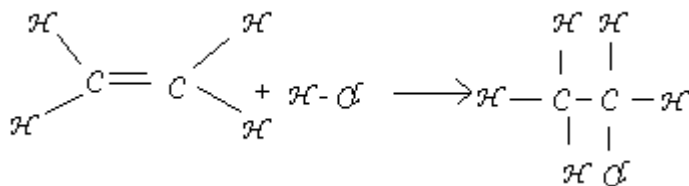
### Proprietà chimiche

Le reazioni caratteristiche degli alcheni sono le reazioni di ADDIZIONE, nelle quali uno dei legami del doppio legame si rompe e due nuovi gruppi vengono introdotti nella molecola per dare un composto saturo.

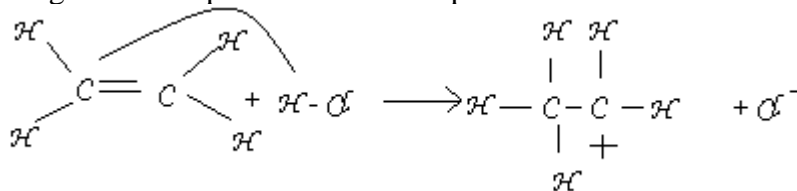


Il meccanismo prevede la rottura del legame del composto reagente (X – X) con meccanismo eterolitico per cui si ha la formazione di due tronconi, uno positivo X<sup>+</sup> e uno negativo X<sup>-</sup>. L'attacco alla molecola potrà essere effettuato o dal troncone + o -, dipende dalle caratteristiche delle molecole. Il troncone + viene detto anche elettrofilo (perché attacca le posizioni negative), il troncone - viene detto nucleofilo (attratto dalle posizioni +). Se l'attacco alla molecola avviene da parte del troncone + si parlerà di attacco elettrofilo; se da parte del troncone -, di attacco nucleofilo.

### Addizione di acidi alogenidrici. Regola di Markovnikov.



Meccanismo: l'alchene, a causa della mobilità del legame π dovuta alla maggior distanza degli elettroni dai due nuclei rispetto al legame σ, può mettere in compartecipazione il doppietto elettronico e fungere quindi da base; come tale è capace di strappare il protone dall'acido cloridrico dando luogo a un composto col carbonio positivo detto carbocatione (trattasi di reazione acido –



base).

Il carbocatione è una molecola estremamente reattiva che tenderà a reagire immediatamente con un composto che abbia un doppietto elettronico da condividere, in questo caso il Cl<sup>-</sup> formando il cloro – etano.

Da notare che l'attacco al doppio legame è avvenuto ad opera del protone, che è la parte elettrofila del reagente HCl. Questa reazione prenderà il nome di REAZIONE DI ADDIZIONE ELETTROFILA.

Se prendiamo ad esempio il propilene, l'addizione di HCl può teoricamente portare a due composti:



cloruro di propile

cloruro di isopropile

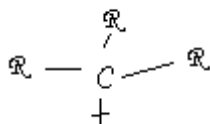
In pratica si ottiene solo il cloruro di isopropile; ciò è spiegato dalla regola di Markovnikov.

“Nell'addizione di un acido a un doppio legame carbonio – carbonio di un alchene, l'idrogeno dell'acido si lega all'atomo di carbonio che è legato al maggior numero di idrogeni.”

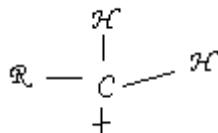
Nell'esempio del propilene, l'idrogeno va a legarsi al carbonio che ha già due idrogeni piuttosto che a quello che ne contiene uno solo. Questo perché il carbocatione secondario è più stabile di quello primario.

Ordine di stabilità carbocationica:

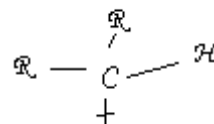
Terziario



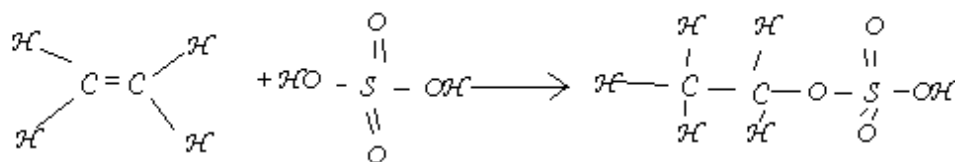
Secondario



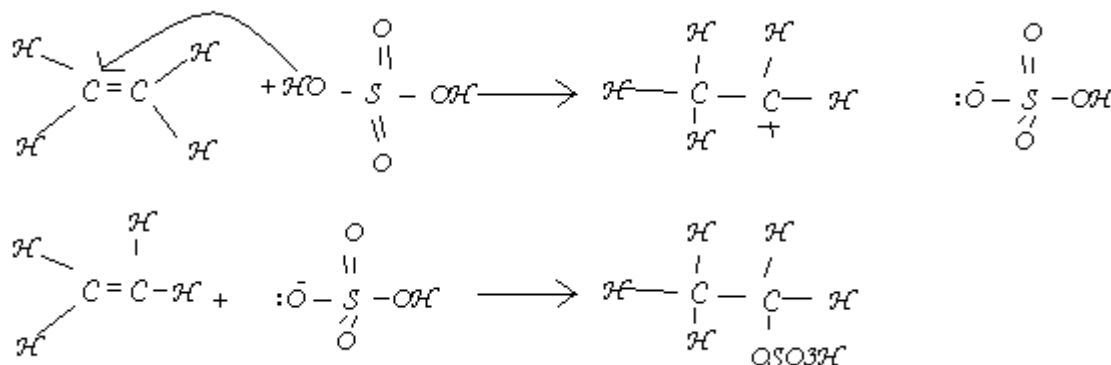
Primario



### Addizione di acido solforico



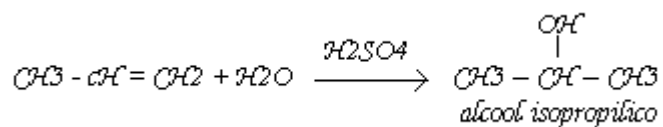
### Meccanismo



Anche in questo caso l'addizione segue la regola di Markovnikov.

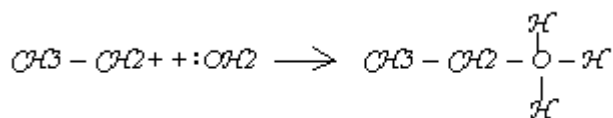
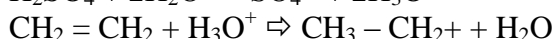
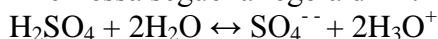
### Addizione di acqua

Se si fa gorgogliare un alchene in una soluzione acquosa diluita di acido solforico, si ha l'addizione dell'acqua con formazione dell'alcool corrispondente:

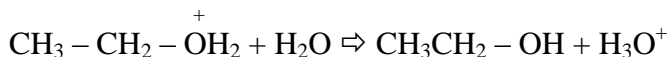


E' una reazione importante perché consente di preparare alcoli.....

Anch'essa segue la regola di M.



L'acqua funge da base

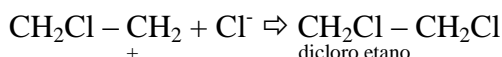
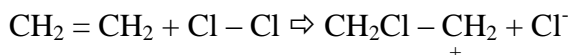


L'etilene funge da base e strappa un protone dallo ione idronio dando luogo al carbocatione e ad una molecola di acqua. Il carbocatione reagisce con l'acqua che funge da base, dando l'alcool protonato che successivamente perde il protone per opera di un'altra molecola di acqua, la quale, trasformandosi in ione idronio, ripristina il catalizzatore.

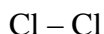
### Addizione degli alogeni

Gli alcheni reagiscono a bassa temperatura con cloro e bromo, formando i rispettivi di alogeno derivati ....

◀-----



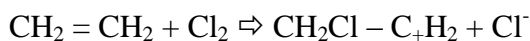
Meccanismo: è simile a quelli già visti, anche se il legame covalente tra Cl - Cl non è polarizzato ma lo diventa in presenza della nuvola elettronica del legame  $\pi$  dell'alchene. Questa infatti polarizza il legame



Si ha una polarizzazione indotta.

### Formazione di aloidrine

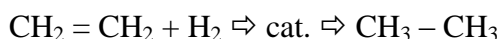
Facendo reagire cloro o bromo con un alchene in presenza di acqua, il carbocatione che si forma come intermedio può stabilizzarsi assumendo, anziché un anione alogenidrico, un anione  $\text{OH}^-$  proveniente dall'acqua, dando luogo alle aloidrine:



cloroidrina etilenica

### Idrogenazione

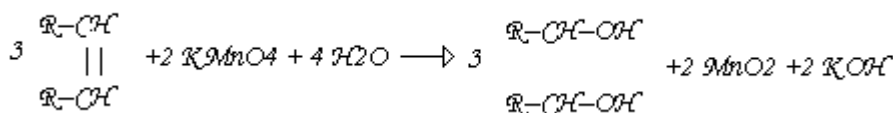
Gli alcheni sottoposti all'azione dell'idrogeno in presenza di catalizzatori (Pt - Na - Pd - etc.) sommano  $\text{H}_2$  trasformano in alcani:



Il catalizzatore scinde la molecola di  $\text{H}_2$

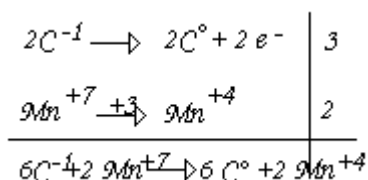
### Ossidazione

Gli alcheni possono trasformarsi in sostanza contenenti due gruppi funzionali OH (glicali) per azione del  $\text{KMnO}_4$



A caldo tale reazione continua fino alla formazione di acidi.

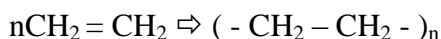




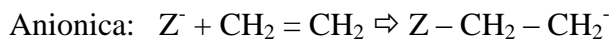
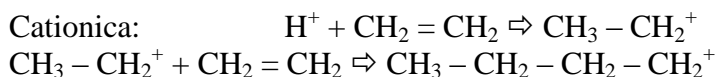
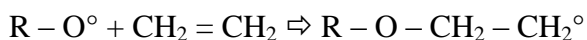
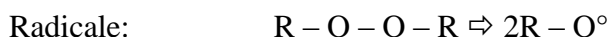
## Polimerizzazione

E' una reazione importante nell'industria. Una serie di molecole semplici si combinano per formare molecole più complesse (POLIMERI) che contengono unità strutturali ripetute delle molecole originarie.

es. del politene

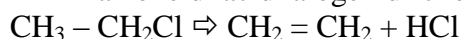


La polimerizzazione di un alchene può avvenire per via radicalica, cationica e anionica.

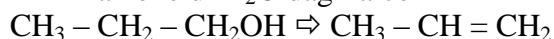




Metodi di preparazione degli alcheni:

- 1) Eliminazione di acidi alogenidrici dai monoalogeni derivati degli alcheni.



- 2) Eliminazione di H<sub>2</sub>O dagli alcoli



Monomero	Polimero	Usi
$CH_2 = CH_2$	polietilene	Fogli, contenitori, giocattoli e altri oggetti in plastica stampata.
$CH_2 = CHCH_3$	polipropilene	Rivestimenti interni ed esterni e pellicole
$CH_2 = C - CH_3$   CH <sub>3</sub>	poliisobutene	Adesivi
$CH_2 = CHCl$	polivinilcloruro(PVC) Vinile rad. etene $CH_2 = CH$	Conduttore in plastica, tegole per tetti, dischi e borse per signora
$CH_2 = CHCN$	poliacrilonitrile (Orlon. Acrilan)	Filati per abbigliamento
$CH_2 = CH - $ 	politirene polistirolo	Oggetti in plastica stampata e polistirene espanso
$CH_2 = CH - $ 	polivinilacetato	Adesivi e vernici

$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_2 = \text{COOCCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	polimetilmetacrilato (Plexiglas, Lucite)	Oggetti che devono essere trasparenti e resistenti
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	polivinilidencloruro (Saran)	Involucri per alimenti
$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	politetrafluoroetilene (Teflon)	Rivestimenti per pentole e isolatori elettrici

### ALCADIENI

Sono composti con due doppi legami. Questi possono essere isolati, cumulati o coniugati. La nomenclatura è la stessa degli alcheni salvo per il suffisso -diene che sostituisce il suffisso -ene.

$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$  2,5 eptadiene (doppi legami isolati)

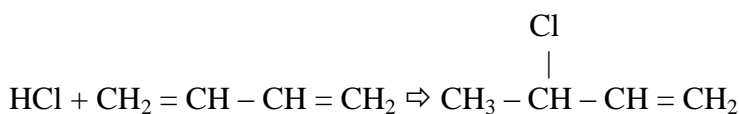
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$  2,3 pentadiene (doppi legami cumulati)

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$  1,3 butadiene (doppi legami coniugati)

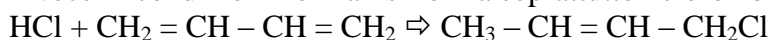
Le proprietà di questi composti sono simili a quelle degli alcheni. Alcuni di essi però, come i dieni coniugati, presentano delle proprietà particolari. es. olio di oliva

#### Addizione di acidi alogenidrici ai dieni coniugati

Se consideriamo la reazione di addizione di una molecola di HCl al butadiene dovremmo aspettarci la formazione del 3cloro - 1butilene

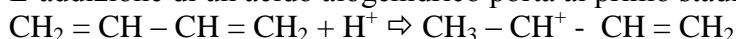


Invece in condizioni normali si forma soprattutto 1cloro 2butilene (ma non solo).

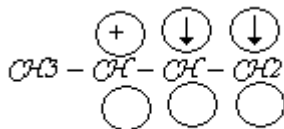


Vediamo perché:

L'addizione di un acido alogenidrico porta al primo stadio alla formazione di un carbocatione.

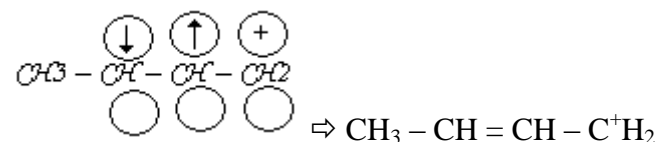


A questo punto ci dovremmo aspettare la susseguente unione del carbocatione con l'anione  $\text{Cl}^-$  con formazione dell'3cloro 1 butilene. Se consideriamo però la distribuzione degli elettroni e la posizione degli orbitali p ci accorgiamo che il carbocatione considerato possiede tre orbitali p in tre atomi di carbonio adiacenti.

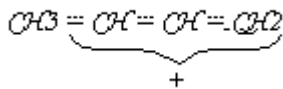


Di questi tre orbitali p, uno è vuoto mentre gli altri due hanno un elettrone ciascuno e formano un legame  $\pi$ .

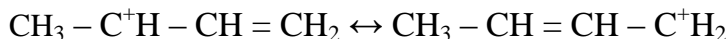
Tuttavia questa distribuzione non è la sola possibile in quanto i tre orbitali hanno lo stesso contenuto di energia potenziale e i due elettroni possono liberamente spostarsi entro di essi e assumere anche quest'altra distribuzione.



In generale a parità di energia potenziale, più ampio è il volume dello spazio in cui l'elettrone è confinato più bassa è la sua energia; poiché ogni sistema tende a stabilizzarsi nella condizione di minor contenuto energetico, che corrisponde a una maggior stabilità della molecola, i due elettroni non saranno localizzati tra due atomi di carbonio, ma tenderanno a muoversi liberamente entro un orbitale molecolare comune ai tre atomi di carbonio. Si dice che gli elettroni sono delocalizzati e si può indicare nel modo seguente:

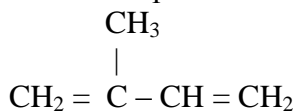


Per praticità si dice che la struttura del composto considerato è un ibrido di risonanza fra le due formule:



La freccia a due punte sta ad indicare che il composto in questione non ha nessuna delle due strutture riportate, ma una struttura intermedia a cui le due strutture limiti partecipano ognuna con un certo peso. E' per tale ragione che in dipendenza di queste condizioni si potrà avere la formazione preponderante dell'uno o dell'altro.

Una reazione importante è la POLIMERIZZAZIONE con meccanismo identico a quello degli alcheni. Importante è quella dell'isoprene (2metile - 1,3butadiene)



Da cui si ottiene un polimero (gomma sintetica).

## ALCHINI

Sono idrocarburi a catena aperta di formula generale  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . Sono composti che contengono un triplo legame. La nomenclatura si ottiene sostituendo il suffisso -ano degli alcani corrispondenti con il suffisso -ino.

$\text{CH} \equiv \text{CH}$  etino o acetilene

$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$  propino

$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  1butino

$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$  2butino

Le proprietà fisiche sono simili a quelle degli alcani ed alcheni. Bollono a temperature di 10-20 gradi superiori a quelli dei corrispondenti alcheni.

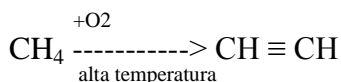
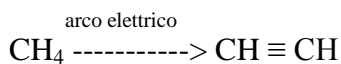
### Metodi di preparazione

Acetilene: gas incolore, insolubile in acqua ma solubile in acetone.

Si prepara trattando il carburo di calcio con acqua

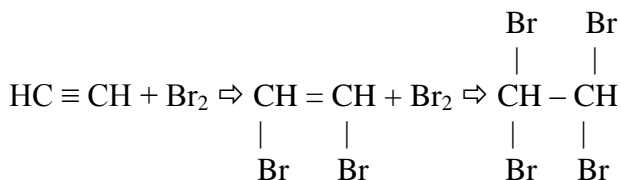


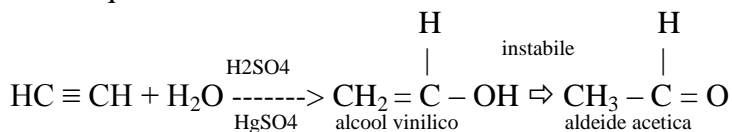
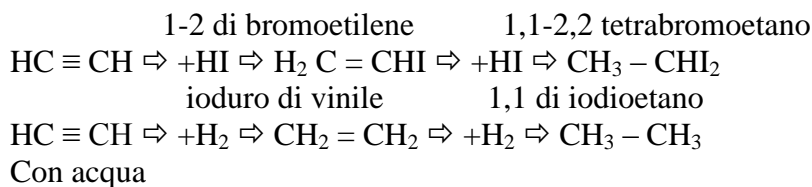
Da metano per deidrogenazione o parziale combustione.



### Reazioni:

Danno facilmente reazioni di addizione elettrofila come gli alcheni.





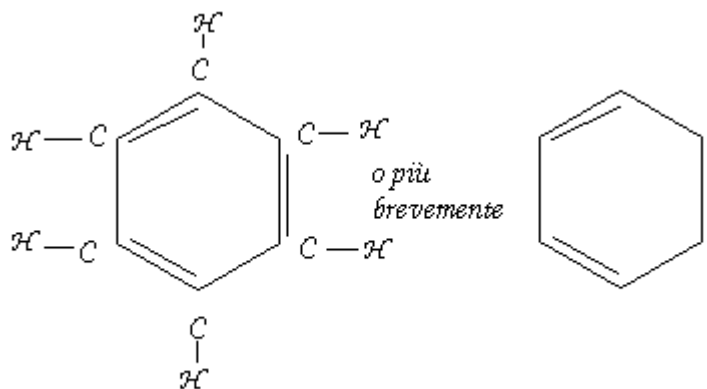
Regola di Markovnikov

### Composti aromatici

Il capostipite è il benzene, di formula bruta  $\text{C}_6\text{H}_6$ , sono caratterizzati dalla tendenza a dare reazioni di sostituzione ionica.

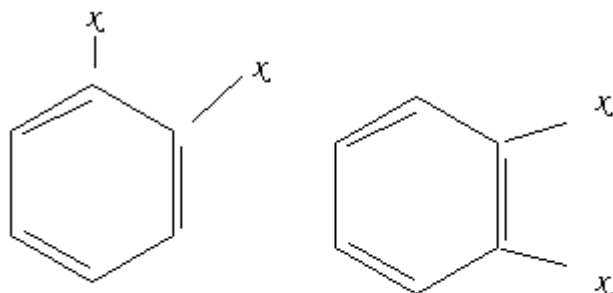
#### Struttura del benzene:

Ha una struttura piana esagonale a cui potrebbe essere attribuita la formula seguente:



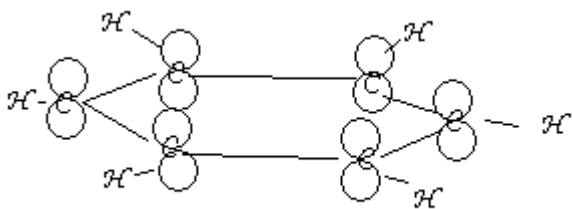
Tale formula detta di Kekulé non corrisponde però alle reali proprietà del benzene. Infatti:

- I composti ottenuti per sostituzione di due atomi di idrogeno legati a due atomi di carbonio vicini dovrebbero essere due, a seconda cioè che i due atomi di carbonio siano legati da un legame semplice o doppio. L'esperienza ha sempre dimostrato che esiste invece un solo prodotto bisostituito.

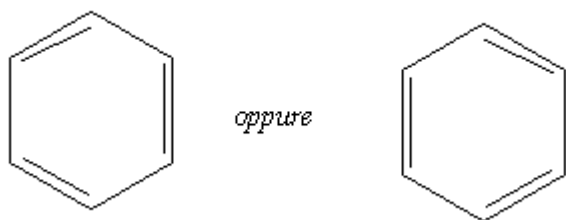


- Se il benzene contenesse tre doppi legami dovrebbe dare facilmente le reazioni di addizione caratteristiche degli alcheni. Ciò non si verifica.
- Il benzene dà soprattutto reazioni di sostituzione.
- Se possiede tre legami semplici e tre doppi legami si dovrebbero trovare tre legami di  $1,54\text{Å}$  e tre di  $1,34\text{Å}$ . Invece si riscontrano sei legami uguali, di lunghezza intermedia ai due e cioè  $1,39\text{Å}$ . Vediamo perché:

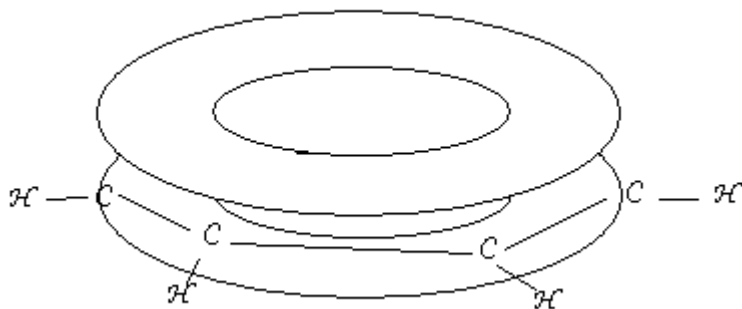
Ciascun atomo di carbonio dell'anello benzenico può essere considerato come avente tre orbitali ibridi  $sp^2$ , che formano altrettanti legami complanari  $\sigma$  con angoli di legame di  $120^\circ$ . Di questi tre legami di ciascun atomo di carbonio due servono a legare carbonio e carbonio e uno è utilizzato per il legame con l'idrogeno.



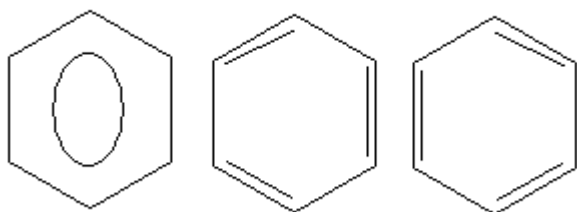
I sei elettroni, uno per ciascun atomo di carbonio che rimangono in totale, saranno su orbitali p perpendicolari al piano dell'anello. Per sovrapposizione di orbitali p adiacenti, potranno formarsi tre legami  $\pi$ . Schematicamente:



Come già detto a proposito dei dieni coniugati, dall'equazione di Schrödinger si ricava che, in generale, "a parità di energia potenziale, più ampio è il volume dello spazio in cui l'elettrone è confinato, più bassa è la sua energia. E poiché ogni sistema tende a stabilizzarsi nella condizione di minor contenuto energetico che corrisponde ad una maggior stabilità della molecola, gli elettroni non saranno localizzati a due a due tra due atomi di carbonio, ma tenderanno a muoversi liberamente nei sei orbitali p formando un unico orbitale di legame disposto sopra e sotto il piano della molecola".



Questa situazione si esprime dicendo che gli elettroni sono delocalizzati e si rappresenta il benzene così:



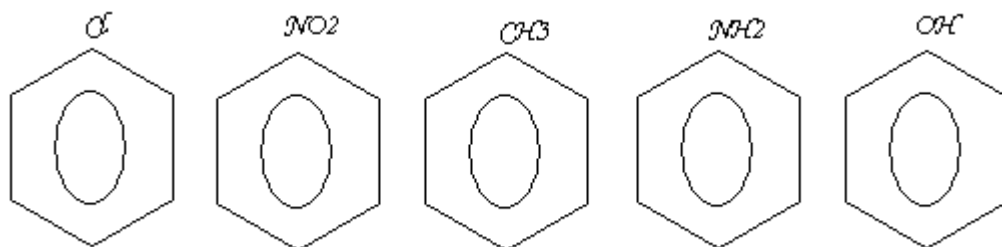
Presenta una energia di risonanza di 36 kcal/mole

### Concetto di risonanza:

Ibrido di risonanza è una molecola singola con elettroni delocalizzati e non una molecola interconvertibile di strutture separate. Inoltre, essa serve a mettere in evidenza un importante fatto: che i lobi degli orbitali sono posti sopra e sotto il piano della molecola e questo è di estrema importanza per la reattività del benzene.

### Nomenclatura dei derivati del benzene

Nel caso che il benzene abbia un solo idrogeno sostituito, la denominazione chimica del composto si ottiene aggiungendo alla parola benzene un prefisso col nome del sostituto.



clorobenzene

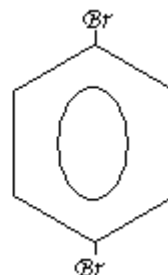
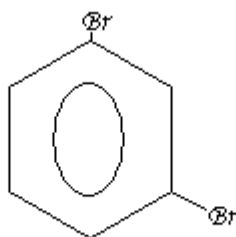
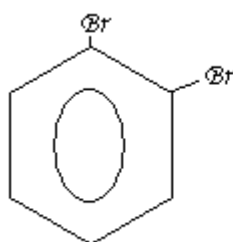
nitrobenzene

talnene

anilina

fenolo

Se nell'anello del benzene sono legati più gruppi, diventa necessario non solo indicare il nome, ma anche le posizioni. Se i gruppi sono in 1,2 si dice che sono in posizione ORTO, se in 1,3 in posizione META, se in 1,4 in posizione PARA.

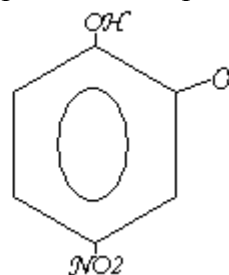
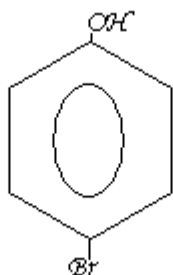
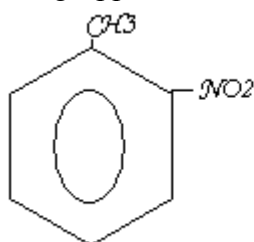


O- di bromobenzene

M- di bromobenzene

P- di bromobenzene

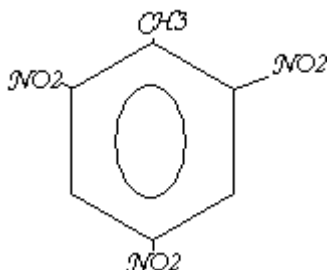
Se i due gruppi sono diversi si premettono i due nomi uno dopo l'altro alla parola benzene.



O- nitrotalnene

p- bromofenolo

2cloro, 4nitrofenolo



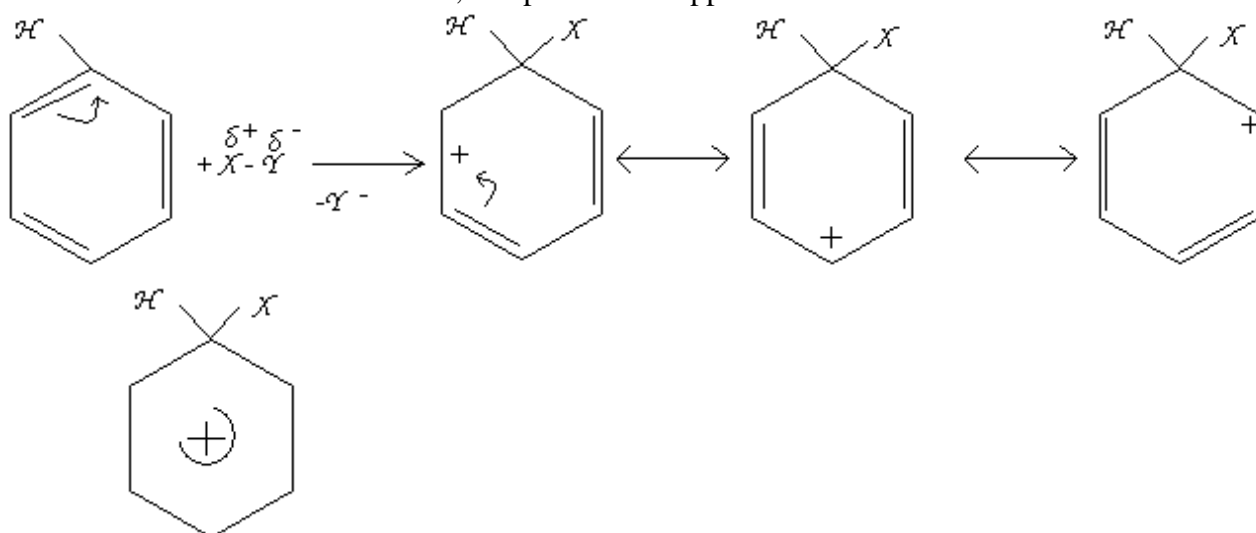
2,4,6 trinitrotalnene

Il radicale del benzene si chiama fenile C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>, quello del talnene benzile C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – CH<sub>2</sub>

## Reattività del benzene

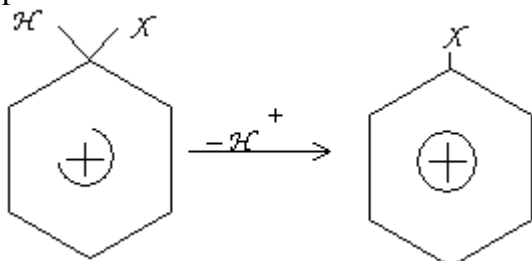
I reattivi possono essere nucleofili, elettrofili e radicali liberi. Importanti sono le reazioni di SOSTITUZIONE ELETTROFILA. Il benzene, come visto, presenta una nuvola elettronica posta sopra e sotto il piano della molecola. Gli elettroni a causa della delocalizzazione sono maggiormente impegnati nel tener legati i nuclei di carbonio di quanto lo siano gli elettroni di un legame  $\pi$  del doppio legame. Tuttavia sono più liberi degli elettroni dei legami  $\delta$  e sono quindi disponibili per subire l'attacco elettrofilo.

Il benzene si comporta quindi da base. Il primo passaggio è l'attacco elettrofilo al carbonio per formare un carbocatione intermedio, che può essere rappresentato da tre strutture di risonanza.



o meglio

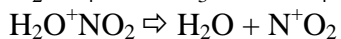
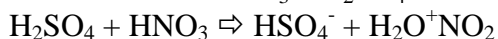
L'intermedio formatosi non ha più struttura aromatica, ma è un catione instabile con quattro elettroni  $\pi$  delocalizzati su cinque atomi di carbonio. Si tratta quindi di un composto a maggior contenuto energetico e quindi meno stabile. La struttura aromatica tende a ripristinarsi cedendo un protone.



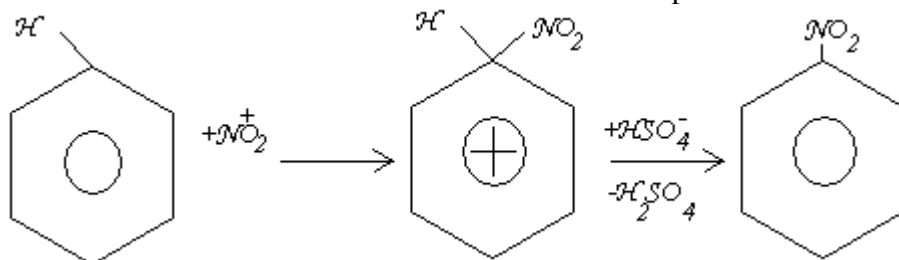
## PRINCIPALI REAZIONI

### Nitrazione

Per azione dell' $HNO_3$  e  $H_2SO_4$  il benzene dà luogo a nitrobenzene.

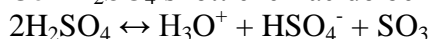


Lo ione nitronio attacca l'anello aromatico secondo quanto visto:

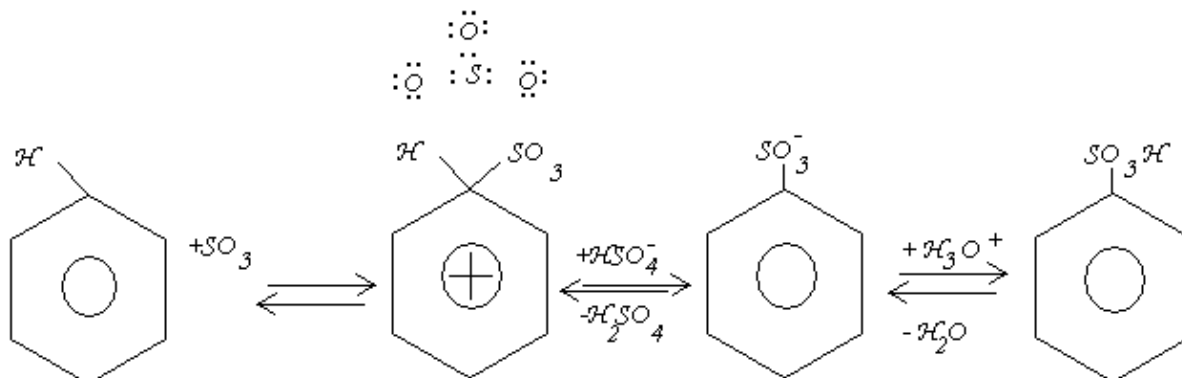


### Solfonazione

Con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  si ottiene l'acido benzenosolfonico.

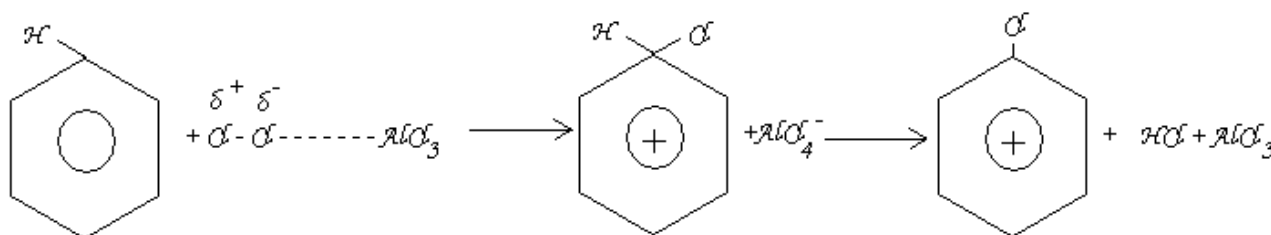


L'anidride solforica è un reattivo elettrofilo, perché pur non avendo carica positiva, ha un'insufficienza di elettroni e si comporta quindi da acido di Lewis.



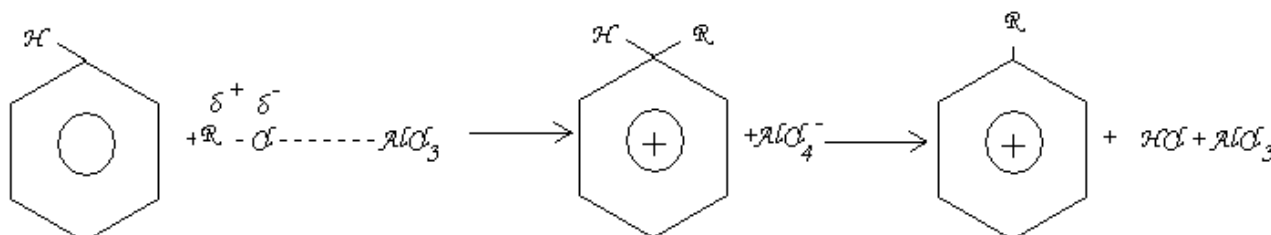
### Alogenazione

Il benzene può essere alogenato per azione diretta, è però necessario un catalizzatore, esattamente un acido di Lewis.



### Alchilazione di Friedel – Crafts

E' un importante metodo di sintesi degli areni, ovvero quegli idrocarburi che contengono una parte alifatica e una aromatica.

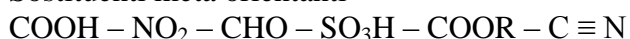


### Sostituzione elettrofila nel benzene sostituito

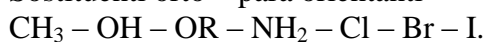
Nel benzene la sostituzione elettrofila avviene indifferentemente in qualsiasi posizione, data la perfetta equivalenza degli atomi di carbonio dell'anello benzenico. Le cose cambiano quando il benzene contiene già un sostituente.

Ad es. in nitrobenzene orienta in posizione meta. Il clorobenzene orienta in orto – para.

Sostituenti meta orientanti



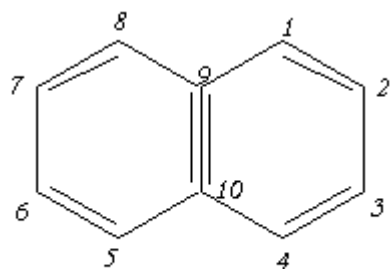
Sostituenti orto – para orientanti



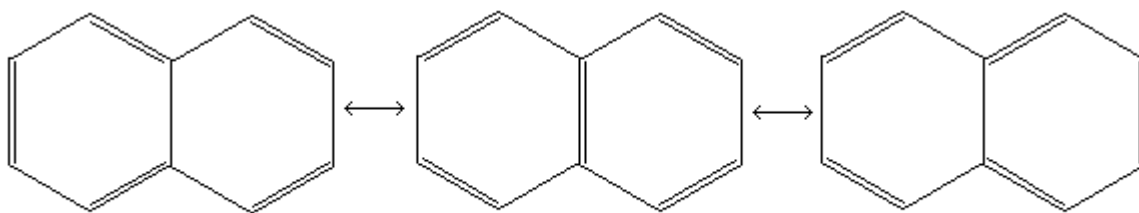


## IDROCARBURI AROMATICI POLINUCLEARI

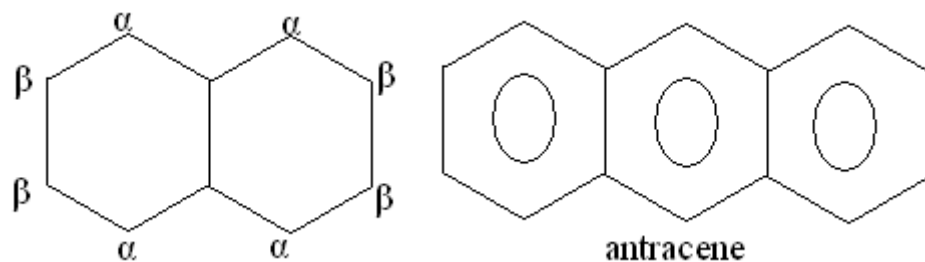
Per distillazione del catrame si ottengono numerosi derivati aromatici, i principali dei quali sono benzene, naftalina, antracene, fenantrene. Eccetto il benzene sono composti aromatico condensati, cioè aventi una o più coppie di atomi di carbonio in comune.



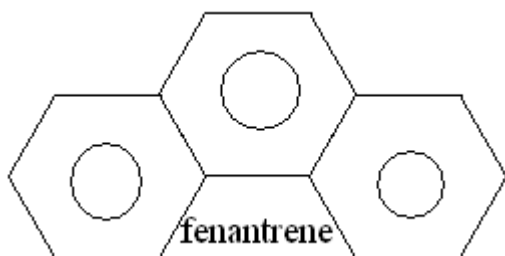
naftalina



ibridi di risonanza



antracene



fenantrene

---

## ALOGENO DERIVATI

Alogenuri alchilici o mono alogeno derivati degli alcani, derivano da questi per sostituzione di un atomo di idrogeno con uno di alogeno. Si dividono in 1<sup>a</sup> – 2<sup>a</sup> terziario a seconda che l'alogeno sia unito a un carbonio primario, secondario o terziario. Due sono i sistemi di nomenclatura:

- o si considerano dei sali dei radicali alchilici (cloruri, bromuri, ecc. di metile, etile ecc.)
- o si denominano facendo precedere il nome dell'alcano da cui derivano dal nome dell'alogeno, preceduto da un numero che ne indica la posizione.

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$  cloruro di propile

1cloro – propano

Le proprietà fisiche degli alogenuro alchilici sono simili a quelle degli alcani.

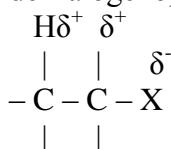
Metodi di preparazione:

- 1) dagli alcani per reazione con gli alogeni
- 2) dagli alcheni per reazione con acidi alogenidrici
- 3) dagli alcoli per reazione con acidi alogenidrici

Si ottengono solo i derivati di cloro e bromo.

## Reazioni

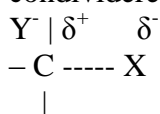
La reattività degli A.A. è determinata dalla presenza del legame carbonio – alogeno fortemente polarizzato verso l'alogeno. Tale polarizzazione non è però limitata al solo legame C – X, ma interessa anche gli atomi adiacenti, ai quali viene trasmessa una deficienza elettronica (effetto –I dell'alogeno), ossia una frazione di carica positiva.



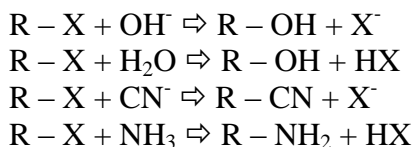
L'azione degli agenti nucleofili (ossia quelli capaci di donare un doppietto elettronico) sugli A.A. può provocare due tipi di reazione: sostituzione ed eliminazione.

### Sostituzione nucleofila (tipo SN)

Consiste nel rimpiazzare un gruppo funzionale X con uno Y. Si ha un attacco di un reagente nucleofilo al carbonio legato all'alogeno. Uno ione negativo che ha un doppietto elettronico da condividere, si avvicina al legame C – X dalla parte positiva.

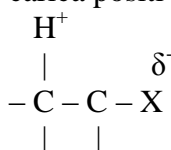


Il gruppo negativo che si avvicina esalta la polarizzazione del legame C – X, aumentando la carica positiva del carbonio e quella negativa dell'alogeno, fino al punto che l'alogeno si stacca portando via il doppietto elettronico di legame, mentre il carbonio forma un nuovo legame utilizzando il doppietto elettronico portato dal reagente nucleofilo. Alcuni esempi;

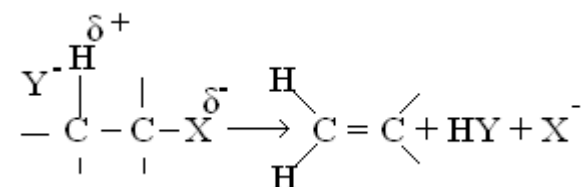


### Eliminazione

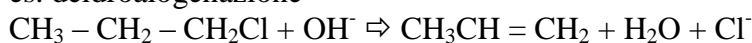
L'attacco del reagente nucleofilo può avvenire, anziché sul carbonio, sull'atomo di idrogeno del carbonio in posizione  $\alpha$  al carbonio legato all'alogeno, che per effetto induttivo ha una frazione di carica positiva.



L'agente nucleofilo riesce a strappare il protone, mentre il doppietto elettronico tende a formare il doppio legame con l'altro atomo di carbonio. Di conseguenza l'alogeno si stacca dalla molecola come ione negativo. Si forma un alchene.



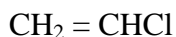
es. deidroalogenazione



Le reazioni di sostituzione ed eliminazione sono tra loro competitive.

### Alogenuri alchenilici

Due sono particolarmente importanti:



-cloruro di vinile

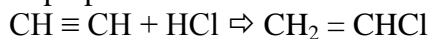
-cloruro di etilene



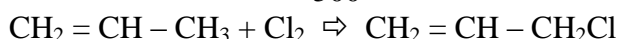
-cloruro di allile

-3cloro 1propilene

Si preparano:

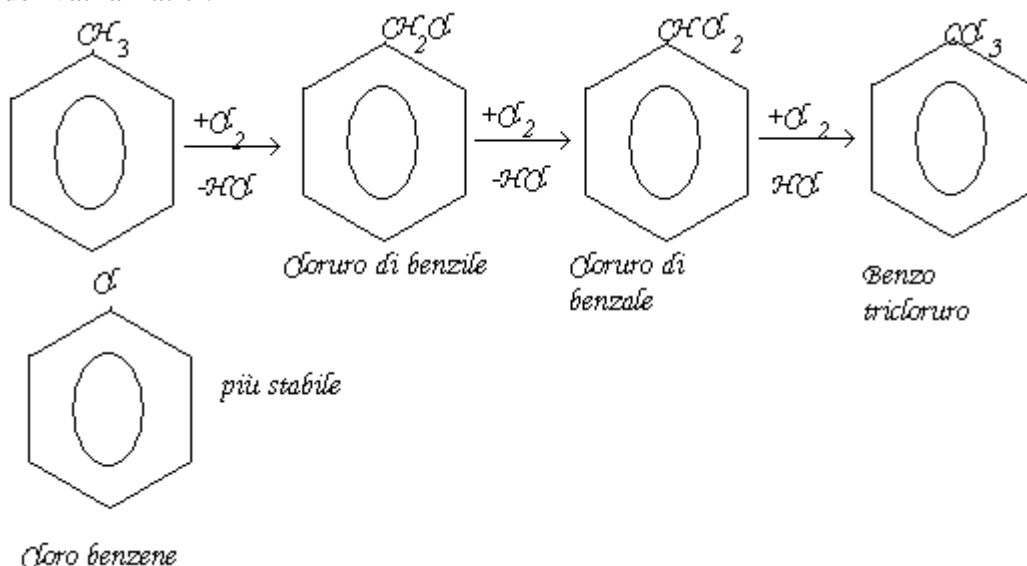


500°



### Alogenuri arilici

Sono quelli della serie aromatica, possono avere l'alogeno sulla catena laterale o sul nucleo. I metodi di preparazione e le proprietà dei due gruppi di composti sono notevolmente diverse. Quelli con l'alogeno sulla catena laterale si possono preparare con gli stessi metodi visti per gli alogeno derivati alifatici.



---

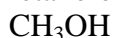
### ALCOOLI

Sono composti organici che possono essere considerati come derivati degli idrocarburi per sostituzione di un atomo di idrogeno con un ossidrilico -OH. La loro formula generale è R - OH dove R è un qualsiasi radicale alchilico anche sostituito, a catena aperta o ciclico, saturo o insaturo, contenente anche anelli aromatici. Non sono alcoli ma fenoli i composti nei quali il gruppo ossidrilico è legato direttamente all'anello aromatico. Gli alcoli si dividono in 1<sup>a</sup> - 2<sup>a</sup> - 3<sup>a</sup> a seconda che il gruppo OH sia unito ad un atomo di carbonio 1° - 2° - 3°. La nomenclatura ufficiale forma il nome degli alcoli sostituendo al nome dell'idrocarburo corrispondente la vocale finale -o con la desinenza -olo. La posizione dell'ossidrilico si indica con un numero che si mette prima o dopo il nome oppure si inserisce fra radice e desinenza. La nomenclatura comune fa seguire la parola alcool dal nome del radicale dell'idrocarburo con la desinenza -ilico.

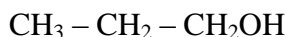


-alcool etilico

-etanolo

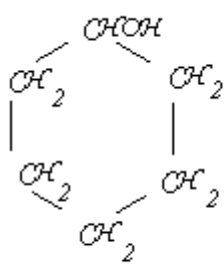


metilico

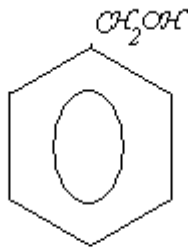


-alcool propilico

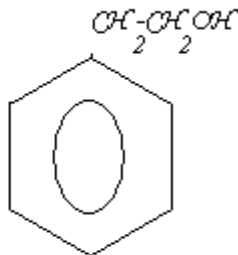
-propanolo



cicloesanol



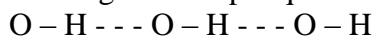
alcol benzilico



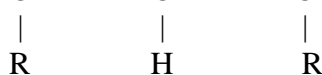
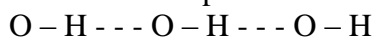
alcol 2feniletilico

### Proprietà fisiche

Sono meno volatili e hanno punti di fusione notevolmente più alti degli idrocarburi corrispondenti; inoltre gli alcoli, almeno per i termini inferiori, presentano una elevata solubilità in acqua, che diminuisce progressivamente con l'aumentare del PM. Tutte queste differenze dipendono dall'ossidrilico, che è polare e conferisce alle molecole una certa polarità. Si formeranno dei legami ad idrogeno ed è per questo che bollono a temperature più alte.



La solubilità dipende dal fatto che molecole di H, O si infiltrano in mezzo a molecole di alcool.



Metodi di preparazione degli alcoli

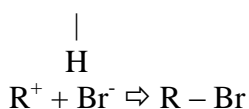
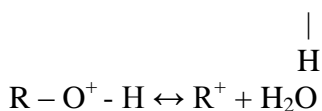
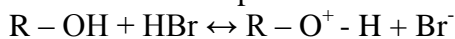
- 1) idratazione degli alcheni  
 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$
- 2) dagli alogenuri alchilici ed arilici  
 $\text{R} - \text{Cl} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{R} - \text{OH} + \text{Cl}^-$
- 3) riduzione degli aldeidi e dei chetoni
- 4) Riduzione degli acidi carbonilici
- 5) dai reattivi di Grignard
- 6) idrolisi del cloruro di benzile

### Reazioni degli alcoli

Gli alcoli sono condizionati dalla presenza del gruppo funzionale OH. Le reazioni degli alcoli avvengono o per rottura del legame C - OH, con distacco del gruppo funzionale, o per rottura del legame O - H, con distacco dell'idrogeno.

#### Reazione con gli acidi alogenidrici

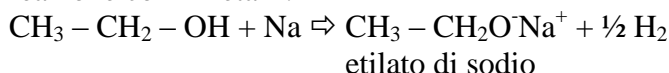
Gli alcoli si comportano da basi. Si formano alogenuri alchilici e acqua.



L'alcol avendo sull'ossigeno un doppietto elettronico da condividere è una base di Lewis e come tale si combina con un protone formando l'alcol protonato, che dissocia in una molecola di acqua ed un carbocatione che a sua volta si combina con l'alogeno per formare un alogeno alchilico.

### Reazione con metalli attivi

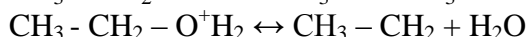
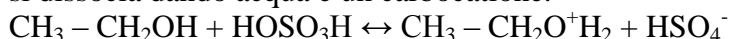
Gli alcoli si comportano come acidi in quanto essi contengono un idrogeno legato ad un elemento molto elettronegativo: l'ossigeno. La polarità di questo legame dovrebbe favorire la separazione dell'idrogeno, parzialmente positivo come catione. La loro acidità è messa in evidenza dalla loro reazione con i metalli.



### Reazione di disidratazione

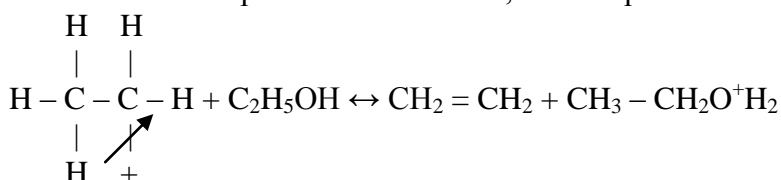
Un alcool si può trasformare in un alchene per eliminazione di acqua, tale reazione richiede calore e presenza di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Meccanismo: l'alcool funge da base e strappa un protone all'acido, formando alcool protonato che si dissocia dando acqua e un carbocatione.



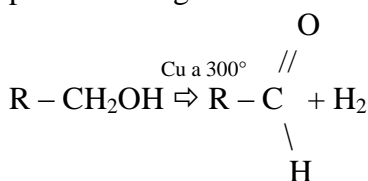
+

Il carbocatione in presenza di una base, ad esempio un alcool, perde un protone e dà l'alchene.

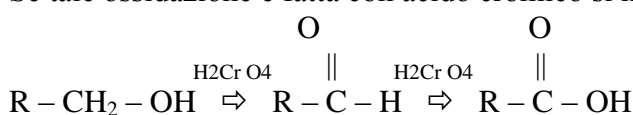


### Ossidazione degli alcoli

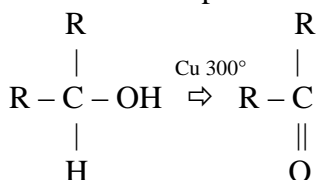
Gli alcoli si comportano in modo diverso all'ossidazione. I primari se fatti passare su Cu a  $300^\circ$  perdono idrogeno trasformandosi in aldeidi.



Se tale ossidazione è fatta con acido cromico si ha l'ossidazione successiva ad acido.



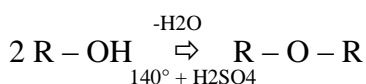
I secondari sia per deidrogenazione con Cu a  $300^\circ$  sia che con acido cromico danno i chetoni.



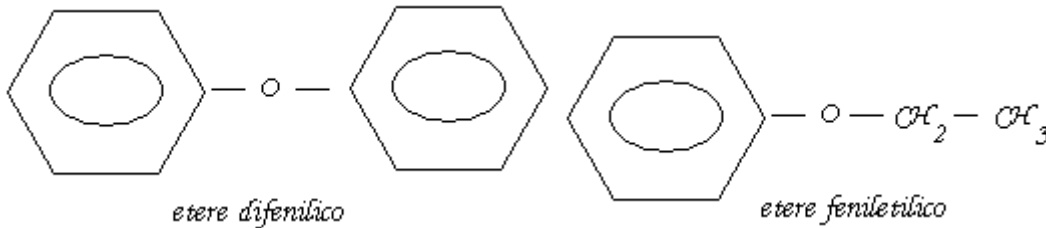
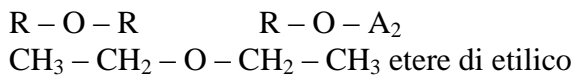
I terziari non si ossidano.

### Reazione di ETERIFICAZIONE    ETERI

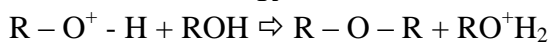
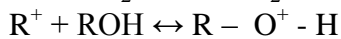
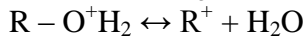
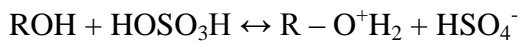
Se trattiamo un alcool con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e riscaldiamo a temperatura inferiore a quella occorrente per la disidratazione si ha, in eccesso di alcool, l'eliminazione di una molecola di acqua per ogni due molecole di alcool, si formano gli eteri.



L'angolo di legame C - O - C è di  $110^\circ$  ed è simile a quello dell'acqua, della quale gli eteri si possono considerare derivati per sostituzione degli idrogeni con radicali alchilici o arilici.

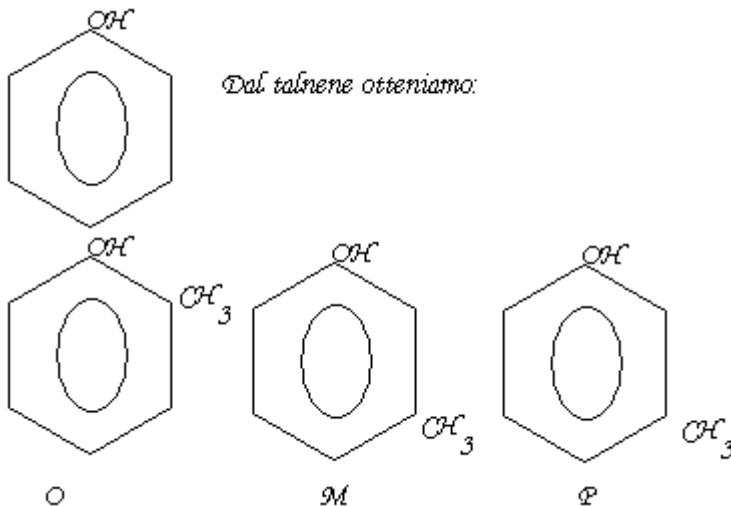


Meccanismo:

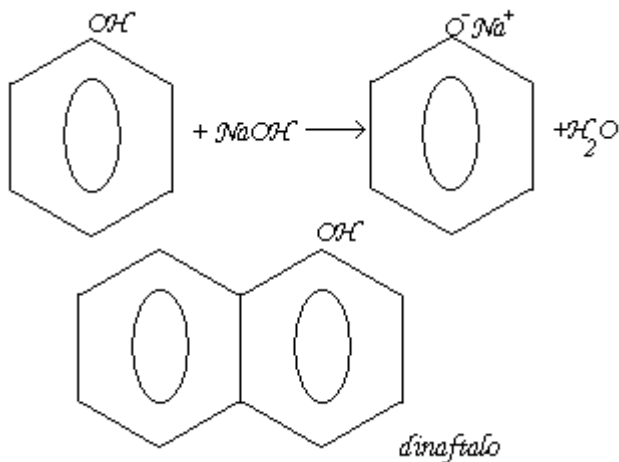


## FENOLI

Possono considerarsi derivati dalla sostituzione di un atomo di idrogeno del nucleo benzenico con un ossidrilico OH.



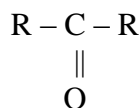
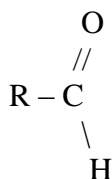
Se si ha sostituzione di più atomi di idrogeno del nucleo - benzene con altrettanti ossidrili - OH si hanno i polifenoli. I fenoli sono solidi cristallini. Sono più acidi degli alcoli; reagiscono con NaOH dando i fenati.



## ALDEIDI e CHETONI

Le aldeidi e i chetoni sono composti organici che contengono il gruppo caratteristico “carbonile”  $C = O$ .

Le aldeidi differiscono dai chetoni perché posseggono un atomo di idrogeno legato al carbonio carbonilico, nei chetoni invece il  $C = O$  è legato ad altri due atomi di carbonio.

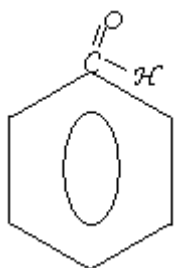
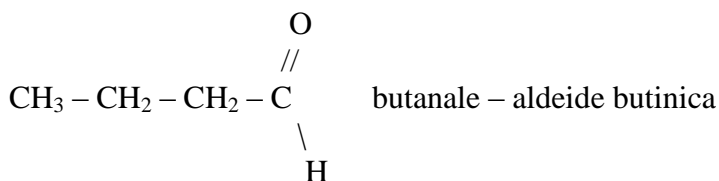
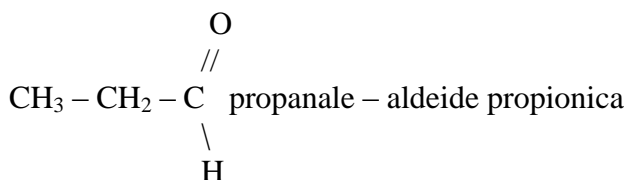
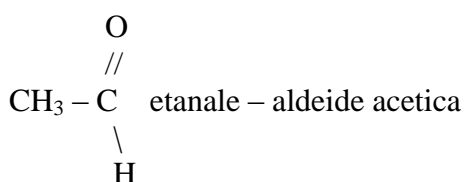
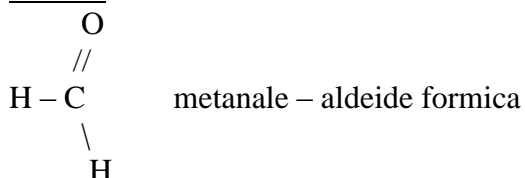


### Nomenclatura:

Il nome delle aldeidi alifatiche deriva da quello dell'idrocarburo corrispondente per sostituzione della vocale terminale con il suffisso -ale. Però si usa di più la nomenclatura secondo cui le aldeidi si denominano con nomi di uso preceduti dalla parola aldeide.

Per i chetoni la nomenclatura ufficiale di quelli alifatici prevede la sostituzione della vocale terminale -o del nome dell'idrocarburo corrispondente con il suffisso -one eventualmente preceduto da un numero che indica la posizione del carbonile. Spesso però si fa precedere alla parola chetone il nome dei radicali attaccati al carbonile. Altre volte si usano nomi d'uso, es. acetone.

### Aldeidi



aldeide benzoica

### Chetoni

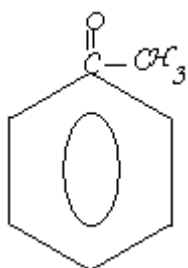
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3$  propanone – di metil chetone – acetone



$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  butanone 2 – metil – etil chetone



$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$  3 pentanone – di etil chetone



fenil metil chetone – acetofenone

### Proprietà fisiche

Il gruppo carbonilico, che è polare, rende le aldeidi e i chetoni polari. Ecco perché bollono a temperatura più alta rispetto agli idrocarburi corrispondenti, ma più bassa dei corrispondenti alcoli, in quanto non formano ponti ad idrogeno.

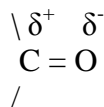
### Metodi di preparazione

- 1) ossidazione degli alcoli
- 2) **atonizzazione degli alcheni**
- 3) idratazione degli alchini (trasf. da aldeide)

### Reazioni

La reattività delle A. e C. è legata alla presenza del gruppo carbonilico. Il gruppo  $>\text{C} = \text{O}$  ha un doppio legame  $\text{C} = \text{O}$ . Trattasi di un legame  $\delta$  e uno  $\pi$  che si stabiliscono fra un atomo di carbonio con orbitali ibridi  $\text{sp}^2$  e un atomo di ossigeno. Dal punto di vista spaziale il gruppo carbonilico presenta una struttura piana con angoli di legame di  $120^\circ$ . Il doppio legame presenta la particolarità di avere un elemento elettronegativo per cui l'orbitale di legame sarà spostato verso l'ossigeno che assumerà parziale carica negativa.

R

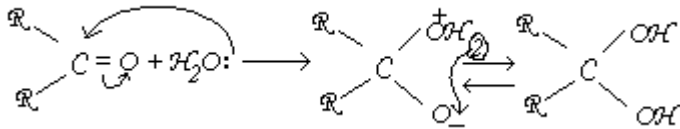


R

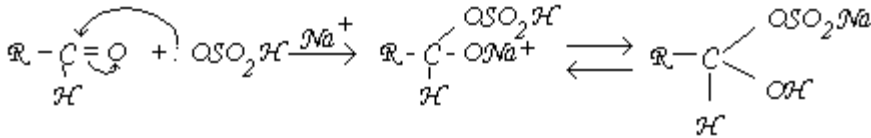
E' per tale motivo che in seguito all'attacco di reagenti nucleofili A. e C. danno reazioni di addizione. es. acqua (addizione)

Il reagente nucleofilo si avvicina al carbonio carbonilico carico positivamente e con il proprio doppietto elettronico non condiviso tende a formare un legame con il carbonio. Man mano che si forma tale legame, si rompe uno dei due legami che legano il carbonio all'ossigeno dando luogo alla formazione di un composto intermedio con un ossigeno carico negativamente che per riassetto della molecola dà luogo al composto di addizione, aldeide o chetone in forma idrata.



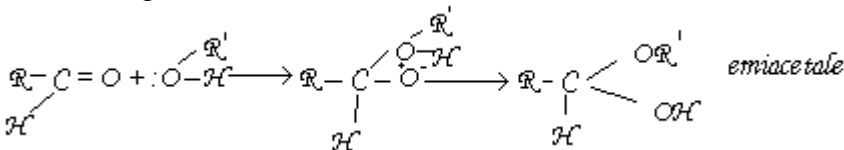


Possono reagire con bisolfito di sodio  $\text{SO}_3\text{H}^-\text{Na}^+$  (reazione di Bertaguini)



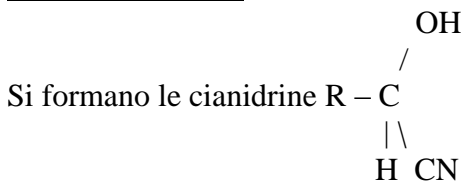
### Addizione di alcoli

Si formano gli EMIACETALI

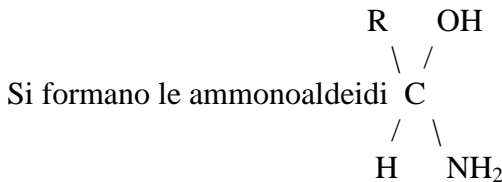


Se la reazione avviene in presenza di acidi minerali si ottengono gli acetali.

### Addizioni di HCN

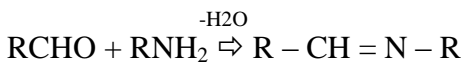


### Addizione di ammoniacca

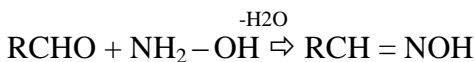


### Reazioni con i composti del tipo R - NH<sub>2</sub>

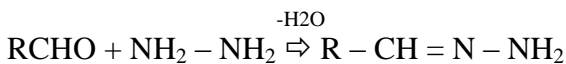
Si ottengono composti con  $-\text{C} = \text{N}-$



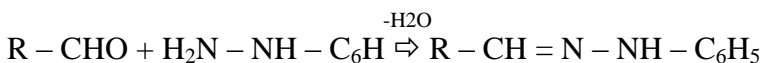
Tali reazioni richiedono la presenza di acidi come catalizzatori che facilitano l'addizione nucleofila. Se R è un alchile il composto ottenuto prende il nome di BASE DI SCHIFF. Con l'idronilammina si ottengono le OSSIME.



Con l'idrasina si ottengono gli idrasoni.

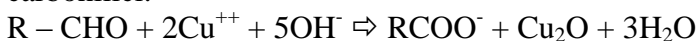


Con la fenilidrasina, i fenilidrasoni



### Reazioni di OSSIDAZIONE

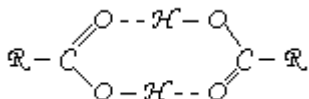
Le aldeidi sono i composti più facilmente ossidabili fra tutti gli organici. Si trasformano in acidi carbonilici.





### Proprietà fisiche:

Sono condizionate dalla polarità del carbonile e dalla possibilità che hanno gli acidi carbossilici di formare ponti ad idrogeno, sia tra loro che con altre molecole diverse. Le temperature di ebollizione più elevate degli acidi rispetto agli alcoli con stesso numero di atomi di carbonio sono da attribuire al fatto che le molecole di acido carbonico sono unite due a due da due legami a idrogeno.



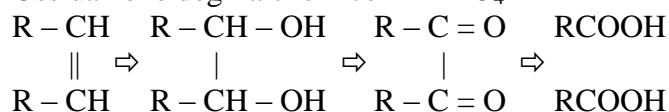
$$T > 100^\circ$$

La solubilità in acqua dei primi termini della serie (5) è dovuta al formarsi dei legami ad idrogeno.

### Metodi di preparazione degli acidi carbonilici

1) Ossidazione degli alcoli primari e delle aldeidi

2) Ossidazione degli alcheni con  $\text{KMnO}_4$

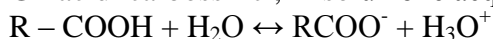


3) Per reazione di Camizzaro delle aldeidi

### Reazioni degli acidi carbossilici

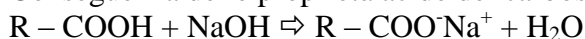
#### Salificazione

Gli acidi carbossilici, in soluzione acquosa, sono dissociati secondo l'equazione



La loro costante di dissociazione è piccola, se confrontata con quella degli acidi minerali. Essi sono quindi acidi deboli. La loro acidità è però superiore agli alcoli, ciò deriva dal fatto che il carbonio dello ione carbossilato utilizza tre orbitali ibridi  $\text{sp}^2$  per legarsi ad altrettanti atomi. Questi che si formano sono tre legami  $\delta$  che formano tra di loro angoli di  $120^\circ$ . Il restante orbitale p dell'atomo di carbonio si sovrappone in modo uguale agli orbitali p di tutti e due gli ossigeni. In questo modo il doppietto elettronico risulta delocalizzato su tre atomi. Ecco perché sono più acidi degli alcoli.

Conseguenza delle proprietà acide del carbossile è la possibilità di formazione di sali



che in soluzione acquosa, data la debole costante di dissociazione degli acidi carbossilici, soggiacciono all'idrolisi conferendo alla soluzione una netta reazione basica.

#### Reazione di decarbossilazione

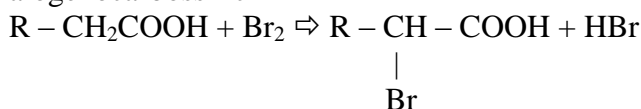
Per fusione dei sali sodici degli acidi carbossilici in presenza di idrossido di sodio si ottengono gli alcani con un atomo di carbonio in meno rispetto all'acido di partenza.



Per distillazione secca, invece, dei Sali di calcio degli acidi carbossilici ad alta temperatura si ottengono i chetoni.

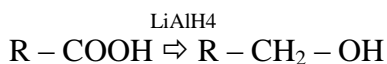
#### Reazioni di alogenazione al carbonio in $\alpha$ al carbonile di acidi alifatici

Bromo e cloro reagiscono facilmente, in presenza di fosforo; si ottengono gli acidi  $\alpha$ -alogenocarbossilici



#### Riduzione

Gli acidi per riduzione danno luogo alla formazione di alcoli. Il riducente più usato è l'idruro di litio ed alluminio.

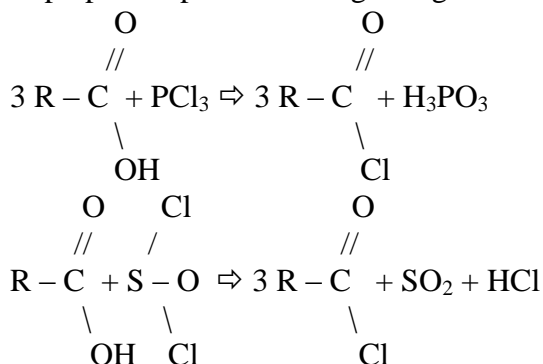


Da ricordare è l'acido salicilico, che per le sue proprietà antisettiche trova applicazione come antifermentativo nella conservazione di alimenti e bevande. In medicina viene impiegato come antisettico e disinfettante. Larghissima applicazione trova il suo acetil - derivato "ASPIRINA" dotato di proprietà antipiretiche, antinevralgiche ed analgesiche.

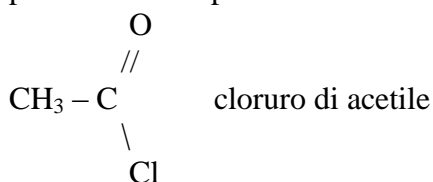
## DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

### Alogenuri di ACILE

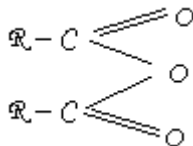
Si preparano per azione degli alogenuri di Fosforo o del cloruro di tionile sugli acidi carbossilici.



Il loro nome si ottiene sostituendo il suffisso -ico dell'acido corrispondente con -ile e facendolo precedere dalla parola cloruro

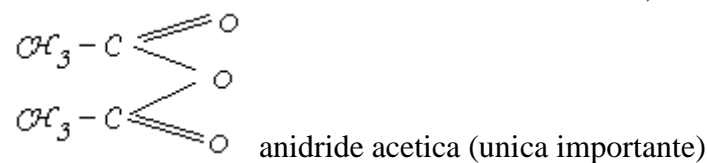


## ANIDRIDI



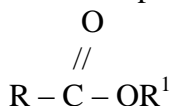
Sono composti di formula generale

Si preparano per disidratazione degli acidi ad alta temperatura in presenza di  $\text{P}_2\text{O}_5$  come disidratante. Il nome delle anidridi si forma semplicemente facendo precedere il nome dell'acido, la cui vocale terminale -o è stata sostituita con la -a, dalla parola anidride.

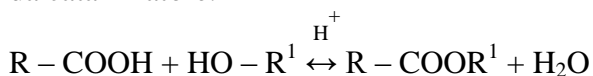


## ESTERI

Sono composti di formula generale

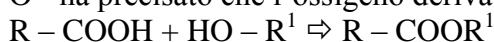


Si possono preparare per reazione degli alogenuri acilici con alcoli, generalmente però si preparano direttamente, riscaldando un acido e un alcool in presenza di un acido minerale che funge da catalizzatore.

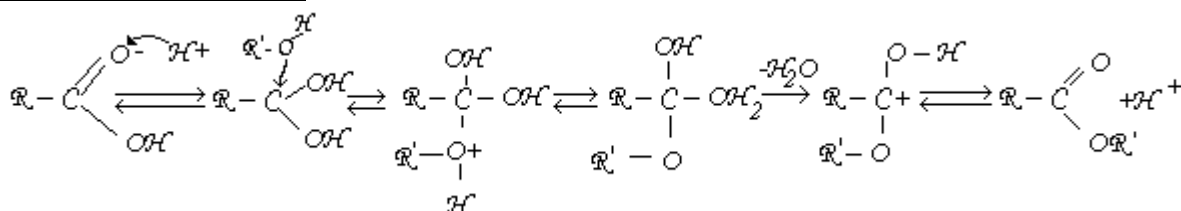


E' una reazione di equilibrio. Gli acidi più semplici sono quelli che si esterificano più velocemente. Il primo problema che si presenta nello studio della esterificazione è quello di stabilire se il legame dell'acido che si scinde sia quello tra ossigeno ed idrogeno o quello tra carbonio e ossigeno. Si tratta

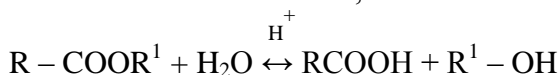
di stabilire se l'ossigeno dell'acqua deriva dall'acido o dall'alcool. Lo studio con isotopi radioattivi  $O^{18}$  ha precisato che l'ossigeno deriva dall'acido.



Meccanismo di reazione



Se trattiamo un estere con acqua in presenza di poco acido minerale provochiamo la reazione inversa dell'esterificazione, ossia la idrolisi ad acido ed alcool.

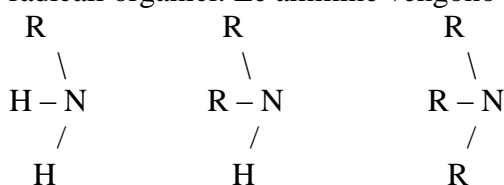


Anch'essa è una reazione di equilibrio, meccanismo opposto alla esterificazione.

## AMMINE, AMMIDI E NITRILI

Ammine:

Possono considerarsi derivate dall'ammoniaca per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con radicali organici. Le ammine vengono classificate in  $1^a - 2^a - 3^a$ .

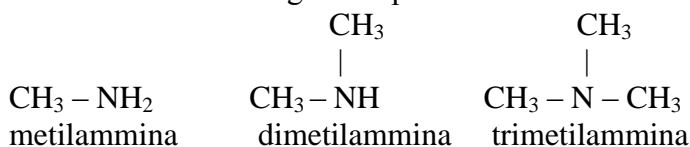


primaria      secondaria      terziaria

R può essere un gruppo alchilico o arilico.

Nomenclatura:

Il nome delle ammine si forma indicando il nome del gruppo o dei gruppi alchilici o arilici legati all'azoto e facendo seguire la parola ammina.



Proprietà fisiche:

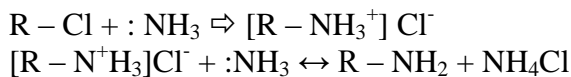
Le ammine come l'ammoniaca sono composti polari, e ad eccezione della ammine terziarie, possono formare legami ad idrogeno tra le varie molecole. Per questo motivo bollono a temperature più alte dei corrispondenti idrocarburi nei quali il carbonio è al posto dell'azoto. Bollono però a temperatura più bassa degli alcoli corrispondenti perché i legami ad idrogeno sono più deboli in quanto l'azoto è meno elettronegativo dell'ossigeno. Fino a sei atomi di carbonio sono solubili in acqua (perché formano legami H), le aromatiche sono insolubili. Le ammine, come l'ammoniaca, hanno una struttura piramidale con angoli di legame di  $108^\circ$ , dovuto al fatto che l'azoto dispone di quattro orbitali  $sp^3$  diretti ai vertici del tetraedro: tre di questi orbitali si sovrappongono ad altrettanti orbitali atomici per formare legami covalenti mentre il quarto contiene un doppietto libero di elettroni.

Proprietà chimiche:

Le ammine sono le tipiche basi organiche; la loro basicità è dovuta al doppietto elettronico dell'azoto amminico. Le ammine aromatiche sono più basiche di quelle alifatiche. Le ammine sono reagenti NUCLEOFILI e come tali possono sostituire l'alogeno degli alogenuri alchilici.

Metodi di preparazione:

Si preparano per sostituzione nucleofila dell'alogeno negli alogenuri alchilici con ammoniaca.



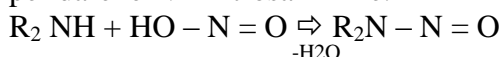
Questa reazione non si ferma a questo stadio, ma forma miscele di ammine primarie, secondarie, terziarie e Sali di ammonio quaternari.

### Reazioni:

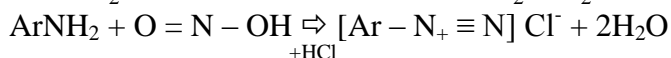
Le ammine primarie reagiscono con aldeidi e chetoni per dare le basi di Schiff.



Reagiscono con acido nitroso e a seconda se sono primarie, secondarie o terziarie si comportano in maniera diversa. Le terziarie non reagiscono. Le secondarie sia alifatiche che aromatiche reagiscono per dare le N - nitrosammine.

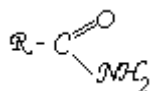


Le ammine primarie danno gli alcoli se sono alifatiche, mentre se aromatiche i sali di diazonio.



## AMMIDI

Sono composti che possono considerarsi derivati dalla sostituzione di uno o più idrogeni dell'ammoniaca con radicali acilici. Si distinguono in primarie, secondarie e terziarie. Ci limiteremo alle primarie.



### Nomenclatura:

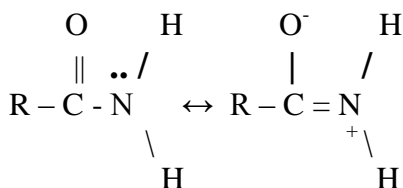
Il loro nome si ottiene sostituendo la desinenza -ico, -oico dell'acido corrispondente con -ammide.

### Proprietà fisiche:

Hanno elevati punti di ebollizione perché possono formare ponti ad idrogeno intermolecolari molto forti. I primi 5-6 termini sono solubili in acqua.

### Proprietà chimiche:

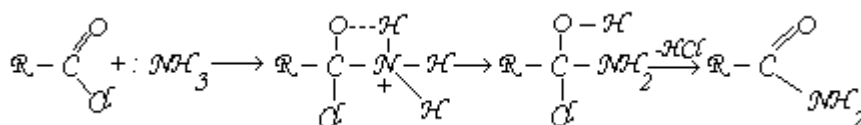
Il carattere basico di  $NH_2$  viene neutralizzato dalla presenza dell'acile. Infatti può essere considerato un ibrido di risonanza tra due forme limiti.



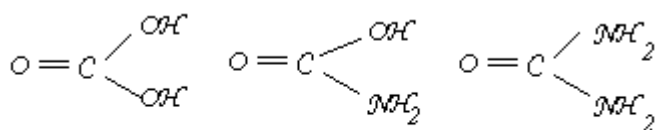
Ecco perché il doppietto non viene ceduto.

### Metodi di preparazione:

Si possono preparare dagli alogenuri di acile con  $NH_3$ .



Importantissime sono le ammidi dell'acido carbonico; possono essere considerate quali derivati dell' $H_2CO_3$  per sostituzione di uno o di tutti e due gli ossidrili con gruppi  $NH_2$ .

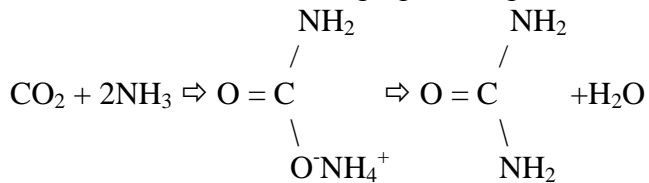


acido carbonico

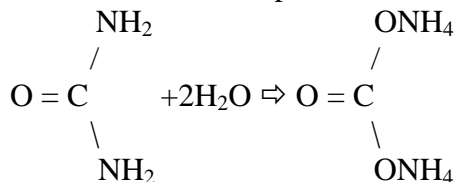
acido carbonamico

UREA

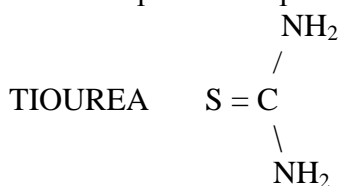
L'urea nell'industria viene preparata a partire da:



Si forma prima il carbammolo d'ammonio, dal quale per eliminazione di una molecola di acqua si ottiene UREA. Essa può essere idralizzata, si trasforma in carbonato ammonico.

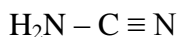


L'idrolisi può essere provocata anche da attività enzimatica (ureasi)



### Cianammide e calciocianammide

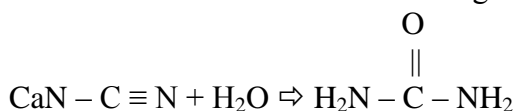
La cianammide si può considerare l'ammide dell'acido cianico.



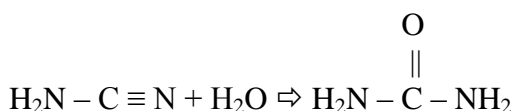
Importante è la calciocianammide, la  $\text{N} - \text{C} \equiv \text{N}$  che si prepara da:



Nel terreno la calciocianammide reagisce con l'acqua.



Poi a urea



l'urea poi a carbonato.

Si possono considerare derivati dall'acido cianidrico  $\text{H} - \text{C} = \text{N}$  per sostituzione dell'acido con radicali alchilici o arilici. Il loro nome si ottiene sostituendo la desinenza -ico o -oico del nome dell'acido corrispondente con la vocale -o ed aggiungendo il suffisso nitrile.

### ISOMERIA OTTICA

Abbiamo già visto l'isomeria di struttura e l'isomeria geometrica. La prima riguarda sostanze di forma molecolare diversa che differiscono notevolmente per quanto riguarda le proprietà chimiche. L'isomeria geometrica comporta differenze minime tra i vari isomeri, differenze che riguardano le proprietà fisiche. Esiste oltre queste anche l'isomeria ottica, che si riferisce a coppie di composti detti antipodi ottici o enantiomeri che differiscono fra loro per il solo fatto che uno ruota in senso orario e l'altro in senso antiorario, dello stesso numero di gradi, il piano della luce polarizzata.

#### Luce polarizzata

La luce può essere considerata come costituita da cariche elettriche che si rinnovano nello spazio

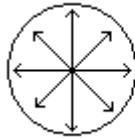


con movimento ondulatorio.

Tale moto è caratterizzato da due grandezze:

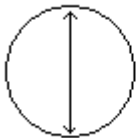
- la lunghezza d'onda  $\lambda$ , che è la distanza fra due punti corrispondenti della stessa onda.

- la frequenza, che è il numero di volte che una lunghezza d'onda è percorsa al secondo. Le onde luminose non vibrano in un solo piano, ma su piani che hanno tutte le orientazioni

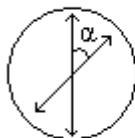


possibili. (viste di fronte)

Se un raggio luminoso viene fatto passare attraverso un prisma di Nicol (formato da un cristallo di calcite tagliato lungo uno dei suoi assi naturali e le cui due metà sono saldate con Balsamo del Canada) si ottiene un raggio luminoso che vibra in una sola direzione. Una luce di tale tipo si chiama “luce polarizzata”



Per rivelare il piano della luce polarizzata si usa un apparecchio detto POLARIMETRO che schematicamente è così costituito: una sorgente luminosa, un Nicol polarizzatore, un Nicol analizzatore e un oculare. Quando il raggio di luce, polarizzata dal prisma di Nicol (polarizzatore), attraversa il secondo Nicol (analizzatore) orientato in modo opportuno, il raggio passa e giunge in modo indisturbato all'oculare. Se inseriamo tra i Nicol certe particolari sostanze, notiamo che all'oculare non arriva luce. Per farla apparire dobbiamo ruotare il Nicol analizzatore di un certo numero di gradi in senso orario od antiorario. Ciò significa che certe sostanze hanno la proprietà di far ruotare di un certo angolo  $\alpha$  il piano della luce polarizzata; queste vengono dette “otticamente attive”. Se la rotazione avviene in senso orario la sostanza è detta destrorigira e l'angolo di rotazione



è preso come positivo.

Se la rotazione avviene in senso antiorario la sostanza è detta levogira e l'angolo  $\alpha$  è preso come negativo. Si conoscono due gruppi di composti capaci di deviare il piano della luce polarizzata. In un gruppo abbiamo il quarzo ecc., la sua attività ottica è dovuta allo stato cristallino (in soluzione non si riscontra). L'altro gruppo che interessa il nostro caso è molto numeroso, e comprende i composti organici ed inorganici otticamente attivi anche quando sono in soluzione. La capacità di far ruotare il piano della luce polarizzata in questo caso dipende dalla loro struttura molecolare. Per tali composti l'angolo di rotazione del piano della luce polarizzata dipende da numerosi fattori, quali:

- natura del solvente
- concentrazione della soluzione
- lunghezza del percorso effettuato nella soluzione dal raggio di luce polarizzata
- temperatura alla quale si opera
- lunghezza d'onda della luce impiegata.

Da quanto detto è necessario stabilire certe condizioni standard alle quali misurare il potere rotatorio al fine di poter confrontare l'attività ottica delle diverse sostanze. Si definisce potere rotatorio specifico  $[\alpha]$  di una sostanza in soluzione nel seguente modo:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \alpha / (l \times c)$$

$\alpha$  = angolo di rotazione misurato, in gradi

$t^{\circ}$  = temperatura in  $^{\circ}\text{C}$

$\lambda$  = lunghezza d'onda della luce polarizzata impiegata (in genere si usa la lampada al sodio)

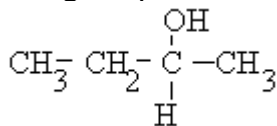
$l$  = lunghezza in dm del cammino della luce attraversata dalla soluzione

$c$  = concentrazione della soluzione in g/ml.

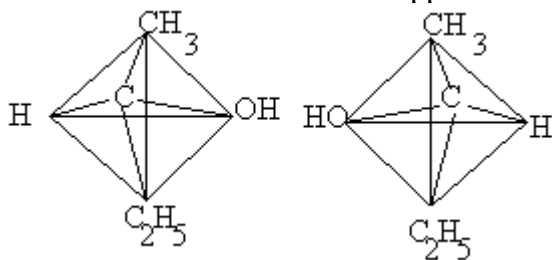


### Struttura e attività ottica

I composti per essere otticamente attivi debbono presentare la caratteristica comune di non essere sovrapponibili, né direttamente, né per rotazione della molecola, alla loro immagine speculare. Nel nostro caso l'elemento più comune è costituito da un atomo di carbonio unito a quattro atomi o aggruppamenti atomici diversi che si definisce come "atomo di carbonio asimmetrico". Una molecola contenente un tale atomo di carbonio che ha struttura tetraedrica, non è identica alla sua immagine speculare e sarà quindi otticamente attiva. Ad esempio l'alcool butilico secondario.



La sua rappresentazione tetraedrica è la seguente:



che se la passiamo davanti a uno specchio ne otteniamo

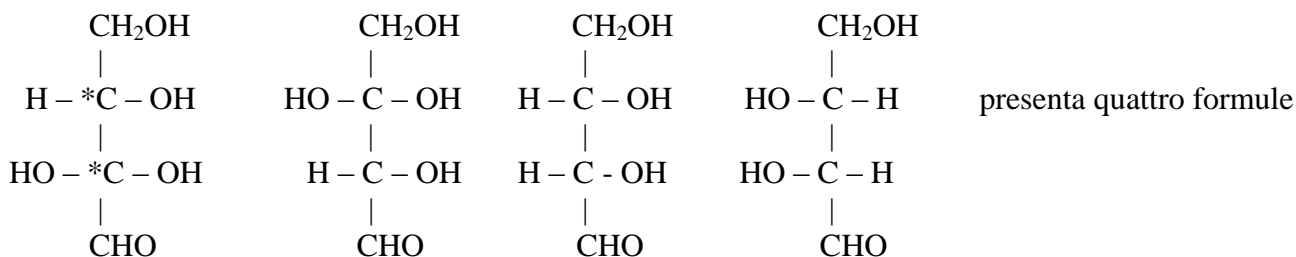
l'immagine speculare, e ci accorgiamo che le due strutture non sono sovrapponibili né direttamente né per rotazione intorno a uno dei legami. Quindi l'alcool butilico secondario è un composto otticamente attivo. "Qualsiasi sostanza organica che presenta un atomo di carbonio asimmetrico, queste sono sostanze otticamente attive"

### Isomeri attivi

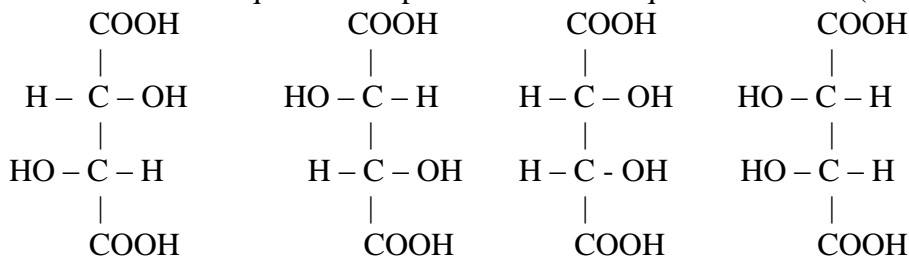
Si può affermare che se esiste un composto otticamente attivo con una propria immagine speculare, esisterà anche un altro composto uguale all'immagine speculare del primo che ha il primo composto come immagine speculare. Ogni volta che abbiamo a che fare con un composto otticamente attivo possiamo presupporre sempre la presenza di un secondo composto, anch'esso otticamente attivo, che è l'immagine speculare del primo. Quindi l'asimmetria di una molecola, mentre da origine all'attività ottica, comporta anche, come conseguenza, una isomeria ottica. Le due forme isomere differiscono tra loro, infatti, perché una ruota il piano della luce polarizzata in senso orario e l'altra in senso antiorario. Si chiamano enantiomeri o antipodi ottici.

### Composti con più di un atomo di carbonio asimmetrico

Consideriamo il caso di composti con due atomi di carbonio asimmetrici; ad esempio l'aldeide eritrica.



Si accertano quattro isomeri ottici. Consideriamo il caso di un composto avente due atomi di carbonio asimmetrici tra di loro equivalenti, ovvero legati agli stessi quattro atomi o aggruppamenti atomici. Anche in questo caso possiamo scrivere quattro formule. (a b c d)



Osservando le forme c e d ci si accorge che sono identiche. Quindi un composto con due atomi di carbonio asimmetrici ha tre isomeri. Vediamo ora se queste tre formule sono otticamente attive.

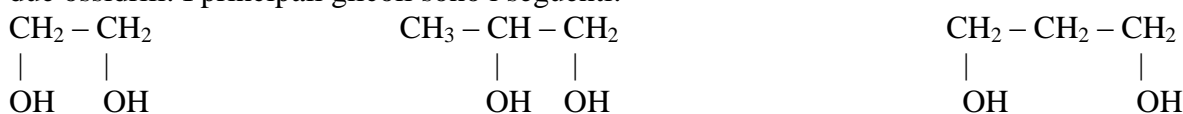
Mesoisomeri, cioè pur avendo atomi di carbonio asimmetrici sono inattive per compensazione interna. La miscelazione in parti uguali di due isomeri otticamente attivi si chiama RACEMO o composto racemico, è possibile la separazione delle due forme attive.

## POLIALCOOLI

Sono caratterizzati dall'aver due o più gruppi funzionali alcolici. Si distinguono in dioli o glicoli, trioli, tetrol, pentoli ed esitoli a seconda che contengano rispettivamente due, tre, quattro, cinque, sei funzioni OH.

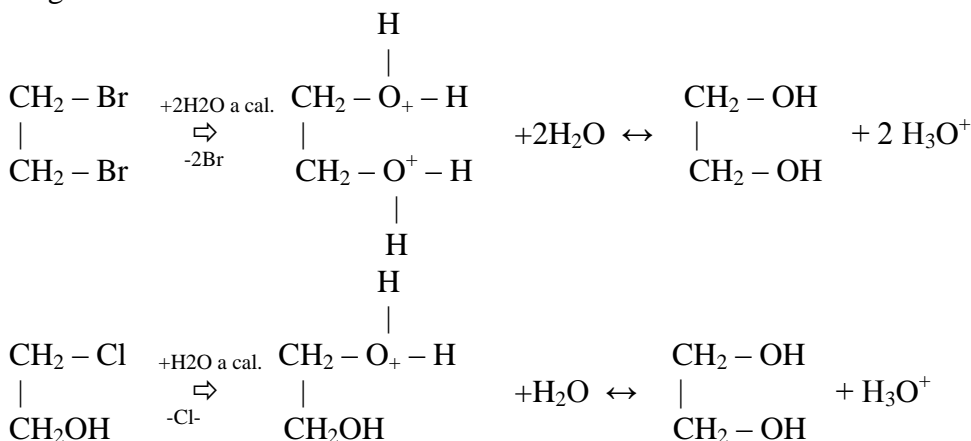
### Glicoli o dioli

La nomenclatura prevede che il nome derivi dall'idrocarburo corrispondente, la cui volale terminale è sostituita dal suffisso -diolo, eventualmente preceduta da numeri che indicano la posizione dei due ossidrili. I principali glicoli sono i seguenti:



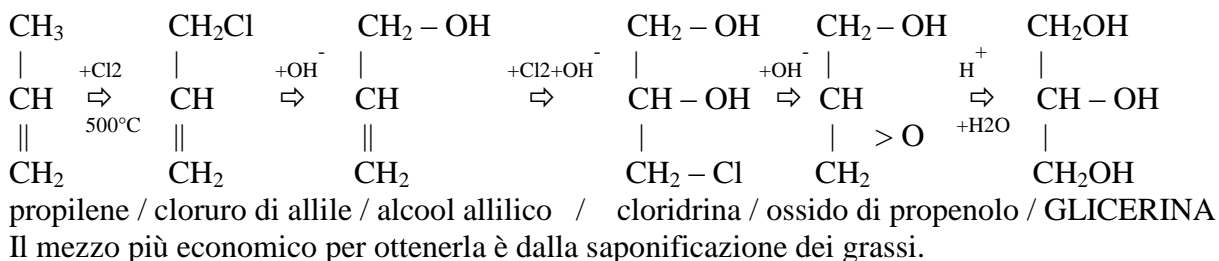
1-2 etanolo glicole etilenico    1-2 propandiolo glicolepropilenico    1-3 propandiolo trimetilenglicole

Il glicole etilenico è usato come antigelo (al 50% gela a -34°C). Si prepara per sostituzione degli alogenoderivati come ad es. 1-2 dibromoetano e l'alcool monocloroetilico.



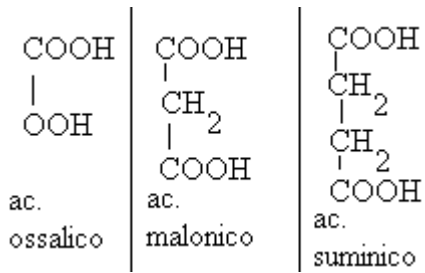
### Trioli

Sono alcoli contenenti tre gruppi ossidrilici. Il più importante è l'1-2-3 propantriolo, meglio conosciuto come glicerina che è il costituente fondamentale dei grani e degli oli. Si trova in piccola quantità nel vino quale prodotto secondario della fermentazione alcolica. Industrialmente si prepara dal propilene.



## ACIDI BICARBOSSILICI

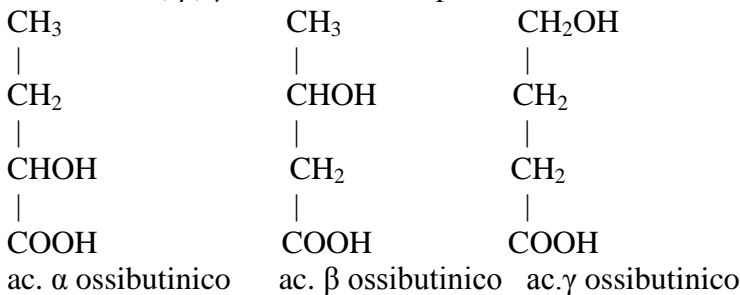
Sono composti che contengono due funzioni carbossiliche. I più importanti sono:



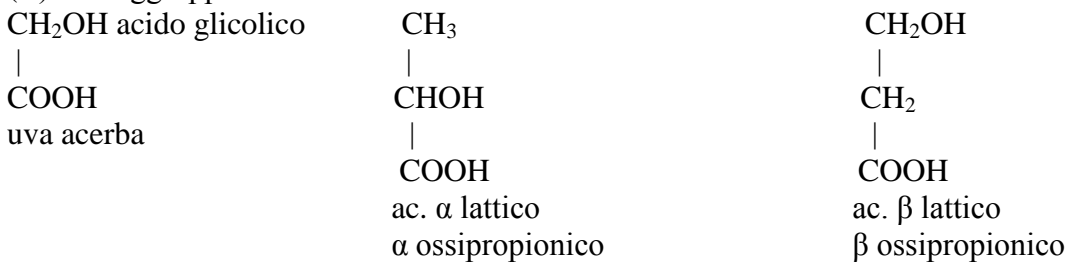
Gli acidi bicarbossilici sono tutti composti solidi.

### OSSIACIDI

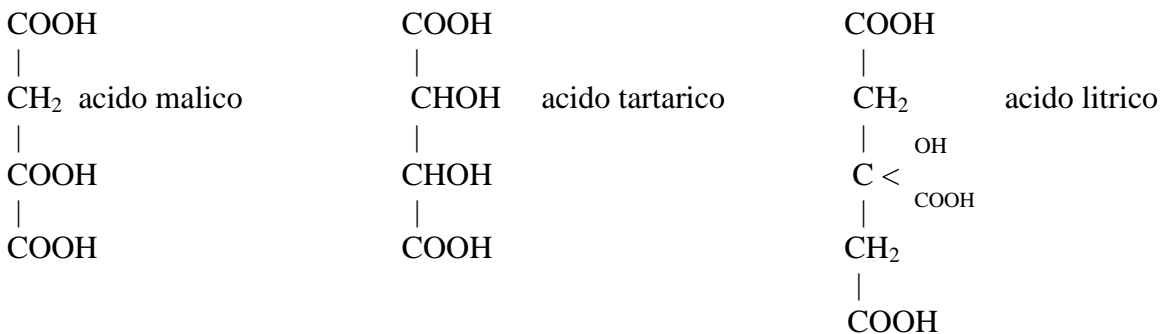
Sono caratterizzati dalla presenza contemporanea nella loro molecola di uno o più gruppi a funzione alcoolica (OH) ed uno o più funzioni acide (COOH). Praticamente sono acidi – alcoli. Sono prodotti secondari della fermentazione alcoolica e dell'ossidazione dei grani. Vengono classificati in derivati  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  a seconda della posizione della funzione alcoolica rispetto a quella carbossilica.



Come proprietà chimiche sono più forti degli acidi carbossilici corrispondenti per l'effetto induttivo (-I) dell'aggruppamento OH.

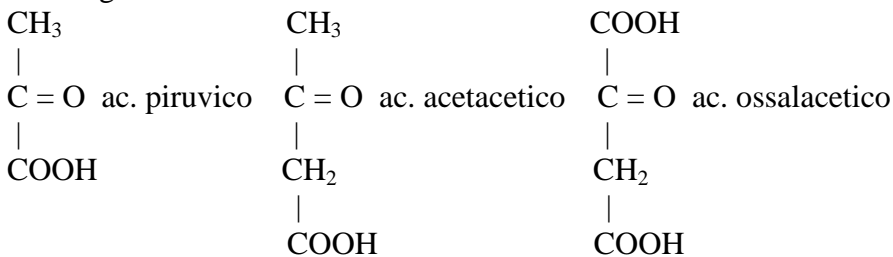


In natura si ritrova solo l' $\alpha$  lattico.



### CHETOACIDI

Contengono nella loro molecola funzioni chetoniche e carbossiliche.



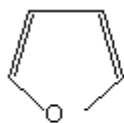
Si comportano tanto da chetoni quanto da acidi. In soluzione esistono due forme diverse in equilibrio tra di loro:



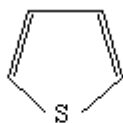
## COMPOSTI ETEROCICLICI

Sono composti nel cui nucleo, oltre al carbonio, entrano uno o più atomi di altri elementi quali: azoto, ossigeno e zolfo.

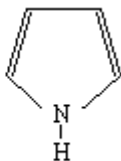
### Pentatomici



FURANO

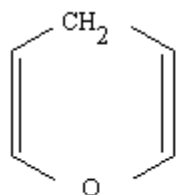


TIOFENE

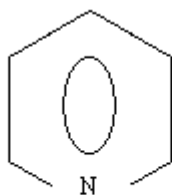


PIRROLO

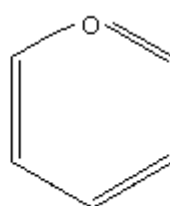
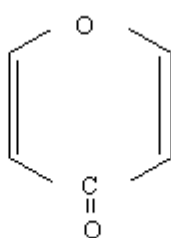
### Esatomici



PIRANO



PIRIDINA



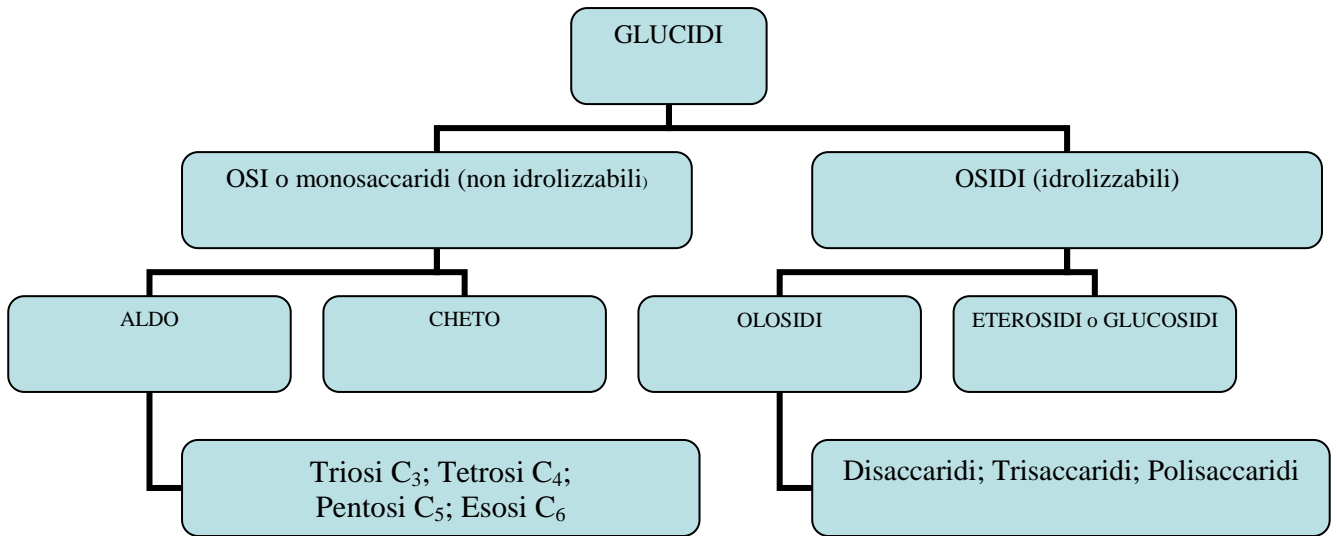
## DA INTEGRARE CON LE SOSTANZE FLAVONOIDI PRESENTI IN VINO E FRUTTA

---

### GLUCIDI

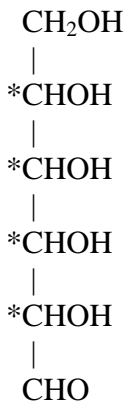
I glucidi vengono distinti in idrolizzabili (termini complessi) e non idrolizzabili (termini semplici). I glucidi non idrolizzabili vengono chiamati osi o monosaccaridi e si definiscono: alcoli – aldeidi o alcoli – chetoni corrispondenti ad alcoli polivalenti ( il glucosio è, ad es., aldeide pentaossi – caprossica). I monosaccaridi sono i termini a complesso molecolare più semplice del gruppo dei glucidi. Si designano con il suffisso –oso aggiunto ad un prefisso indicante il numero degli atomi di carbonio contenuti nella molecola: ad es. PENTOSI a cinque atomi di carbonio, ESOSI sono gli osi a sei atomi di carbonio. Per distinguere i derivati aldeidici e chetonici si fa precedere il loro nome dal prefisso ALDO per gli aldeidici e CHETO per i chetonici. es. aldopentoso, aldoesoso, chetopentoso.

I glucidi idrolizzabili hanno ricevuto il nome di OSIDI. Se sono costituiti solo da OSI si dicono OLOSIDI; se costituiti da OSI ed altri composti, si dicono GLUCOSIDI o ETEROSIDI. Gli olosidi vengono suddivisi, in base al numero delle molecole di OSI che entrano a far parte della loro molecola, in diolosidi (due molecole di oso), triolosidi, tetraolosidi; la convenzione più vecchia ancora oggi è la più usata; si indicano con i nomi di disaccaridi, trisaccaridi, tetrasaccaridi ecc. con il nome di Poliosidi o polisaccaridi si indicano i composti formati da molte molecole di osi.

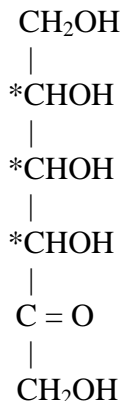


Stereoisomeria degli esosi

Dall'esame della formula di un aldoseso e di un chetoesoso



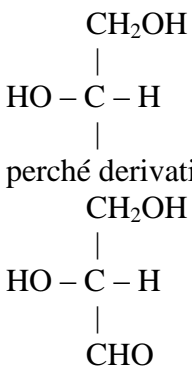
Aldoesoso



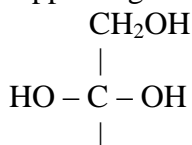
Chetoesoso

Si può prevedere l'esistenza di isomeri stereochimici. Nel caso dell'aldoesoso infatti vi sono quattro atomi di carbonio asimmetrici. Nel caso dei chetoesosi vi sono tre atomi di carbonio asimmetrici. Da quanto detto nel caso degli aldosesosi si calcola la possibilità di esistenza di 16 stereoisomeri,  $2^4$ ; per i chetoesosi 8 stereoisomeri,  $2^3$ .

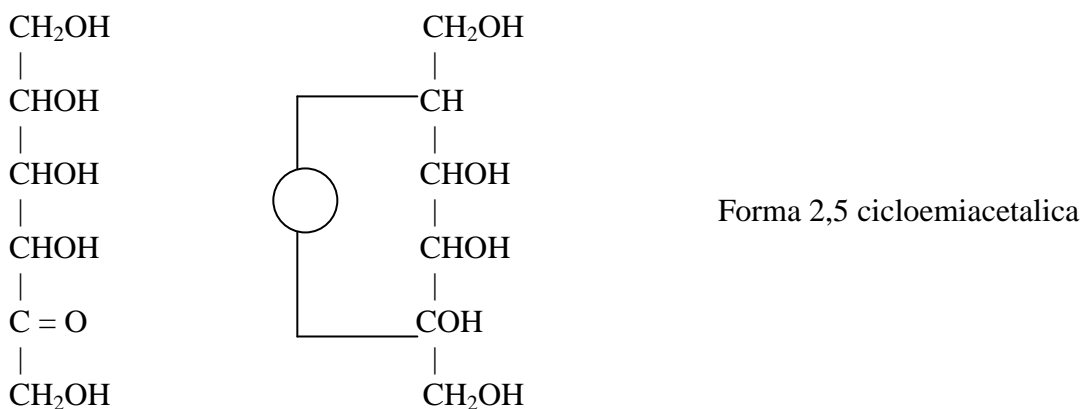
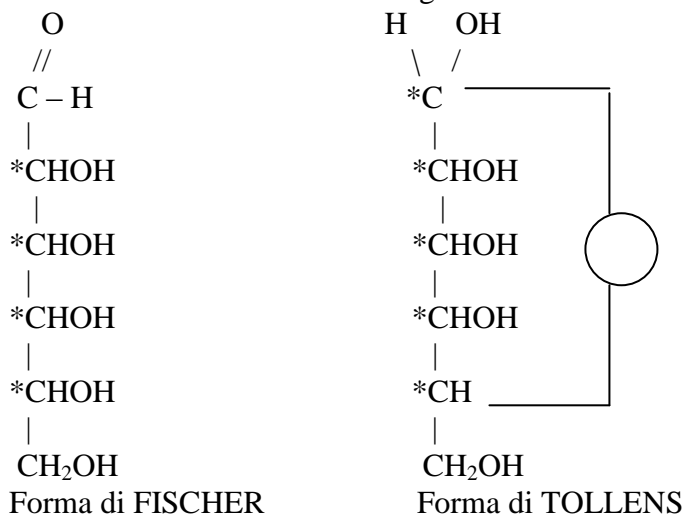
ROSANOFF (1906) : appartengono alla serie D tutti gli OSI che contengono l'aggruppamento terminale



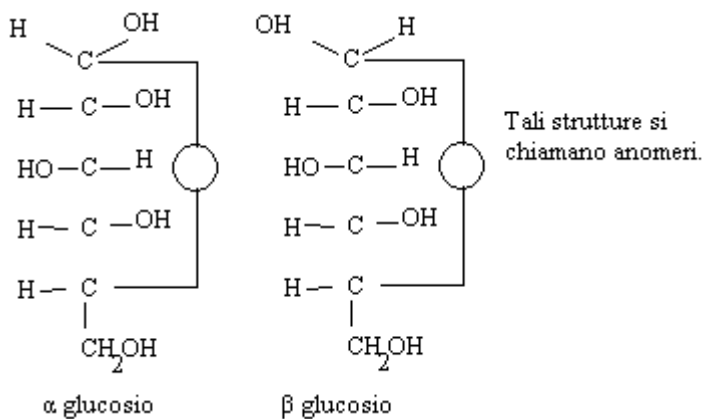
Appartengono alla serie L tutti gli osi che contengono l'aggruppamento terminale



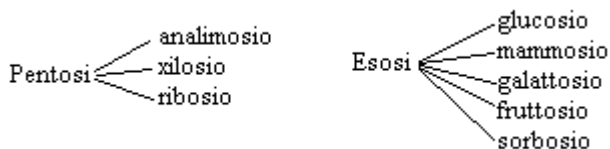
Non sempre i monosi si comportano le formule aldeidiche o chetoniche; infatti ad es. il glucosio non presenta tutte le reazioni delle aldeidi. Tale comportamento fu spiegato da Tollens, il quale ammise per queste sostanze la possibilità che nella loro molecola il gruppo aldeidico o chetonico fosse esterificato da una funzione alcoolica della stessa molecola (es. amiacetali), formando un anello emiacetalico nel modo seguente:



Nella forma 2,5 si rileva un anello pentatonico caratteristico del composto eterociclico fusano, mentre nella forma 1,5 un anello esatomico caratteristico del Pisano. Prove sperimentali hanno accertato che gli aldosesi sono generalmente in forma pironica ed i chetoni in forma fusanica, Le forme di Tollens possiedono un atomo di carbonio asimmetrico in più rispetto a quelle aldeidiche o chetoniche; cosicché sono possibili per queste forme altri due stereoisomeri, differenti per la disposizione sterica del primo atomo di carbonio. Nel caso del glucosio queste due forme sono distinte con i nomi  $\alpha$  glucosio e  $\beta$  glucosio, che corrispondono.

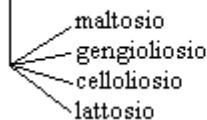


### Principali monosaccaridi

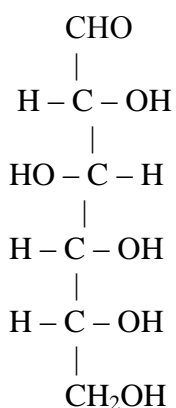
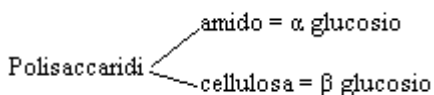


### Disaccaridi

eliminazione di una molecola d'acqua tra due molecole di OSi che si legano a mezzo di un atomo di ossigeno (-C-O-C-). Tale legame è detto GLUCOSIDICO. Importante è il SACCAROSIO, che è formato da una molecola di glucosio e di fruttosio.



### SACCAROSIO

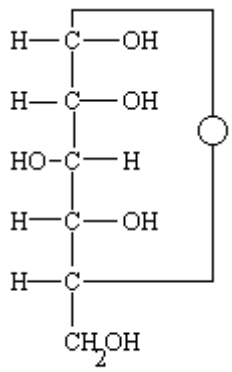


Tra i fatti che dovevano ancora trovare una spiegazione c'erano i seguenti:

- 1) il D(+) glucosio non dà alcune reazioni tipiche delle aldeidi
- 2) il D(+) glucosio esiste in due forme isomere che danno mutarotazione, cioè si evidenzia misurando il potere rotatorio specifico di una soluzione di glucosio nel tempo. Infatti inizialmente da un valore di  $+112^\circ$  scende a  $+52,7^\circ$ ; se prendiamo cristalli di D+ glucosio ottenuti per diversa cristallizzazione e sciolti in acqua, il potere rotatorio aumenta gradualmente da un valore iniziale di  $+19^\circ$  a  $+52,7^\circ$ . La forma con il potere rotatorio più alto si chiama  $\alpha$  D + glucosio, mentre quella con il valore più basso si chiama  $\beta$  D + glucosio. La variazione del potere rotatorio specifico di ciascuna di queste forme fino al valore di equilibrio si chiama MUTAROTAZIONE.

Per interpretare questi fatti si dovette modificare la struttura tradizionale del D+ glucosio; infatti TOLLENS assegnò al D+ glucosio una struttura CICLICA. D+ glucosio ha una struttura ciclica, è cioè il SEMIACETALE formatosi per reazione tra il gruppo aldeidico e il gruppo ossidrilico in posizione C<sub>5</sub> della struttura aperta; esso ha una struttura ciclica perché l'aldeide e l'alcool fanno parte della stessa molecola.





$\alpha$  D+ glucosio