

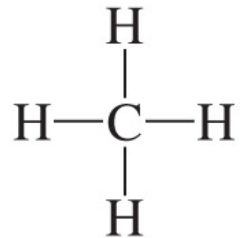
Corso: Chimica delle Trasformazioni Alimentari

Docente: Prof. Marcello Mascini
mmascini@unite.it

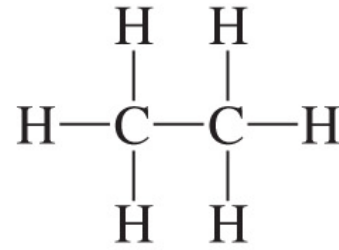
3 Unità didattica (3CFU = 24 ore)

Le principali classi di composti organici e le loro proprietà nelle trasformazioni alimentari. Chimica delle proteine, carboidrati, acidi grassi, trigliceridi e composti bioattivi nelle trasformazioni alimentari.

Il carbonio forma 4 legami

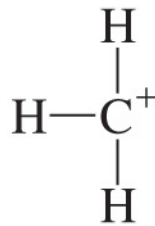


methane

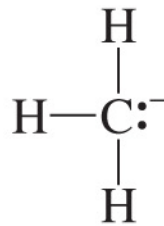


ethane

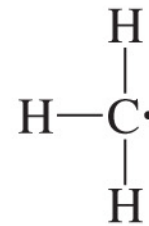
Se il Carbonio non ha 4 legami, ha una carica è un radicale



methyl cation
a carbocation

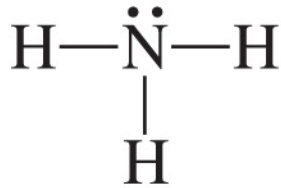


methyl anion
a carbanion

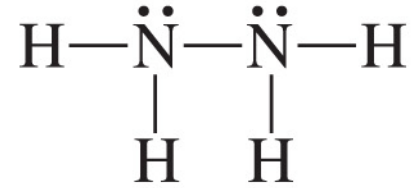


methyl radical

L'azoto forma 3 legami



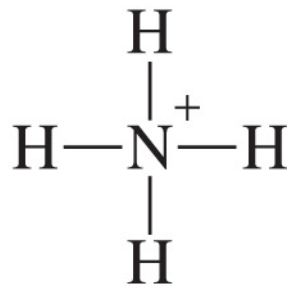
ammonia



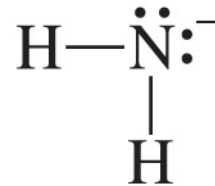
hydrazine

L'azoto ha una coppia elettronica

Se l'azoto non ha 3 legami, e' carico

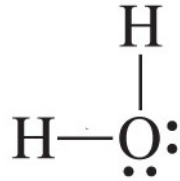


ammonium ion

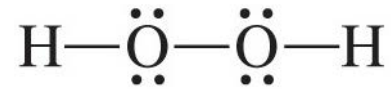


amide anion

L'ossigeno forma 2 legami



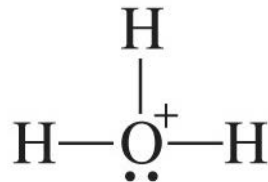
water



hydrogen peroxide

L'ossigeno ha due doppietti elettronici

Se l'ossigeno non forma 2 legami, e' carico



hydronium ion



hydroxide ion

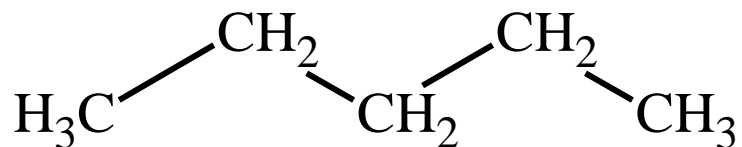
La Chimica Organica

- **La chimica organica** studia i composti contenenti il carbonio
- La chimica organica è importante in molti campi.
 - È noto un grandissimo numero di composti organici.
 - La maggior parte del progresso nello sviluppo dei farmaci è basato sulla chimica organica.
 - La vita, così come la conosciamo, è fondata sulla chimica organica.

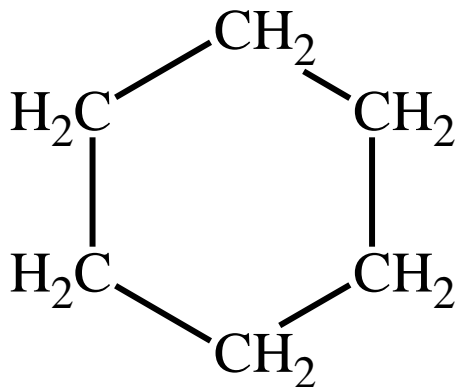
- I composti organici vengono classificati e chiamati in base al tipo di gruppo funzionale che contengono.
 - Il gruppo funzionale che può essere un atomo o gruppo di atomi influenzano il comportamento chimico e fisico di un composto organico
 - Il centro reattivo di una molecola organica è il gruppo funzionale.

Idrocarburi

Alcani: legami singoli, carboni sp^3

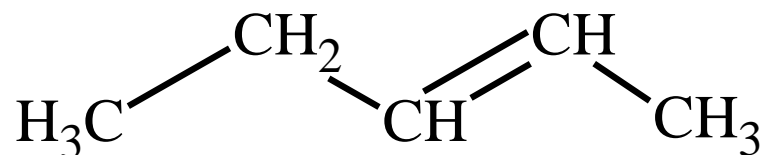


Cicloalcani: i carboni formano un anello

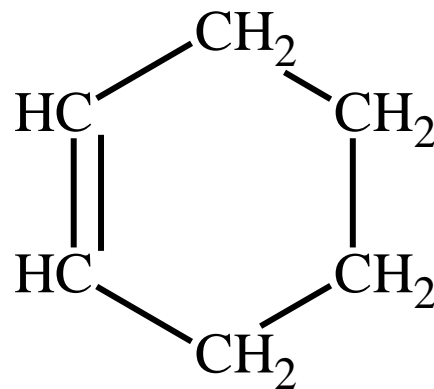


Idrocarburi

- Alcheni: doppio legame, carboni sp^2



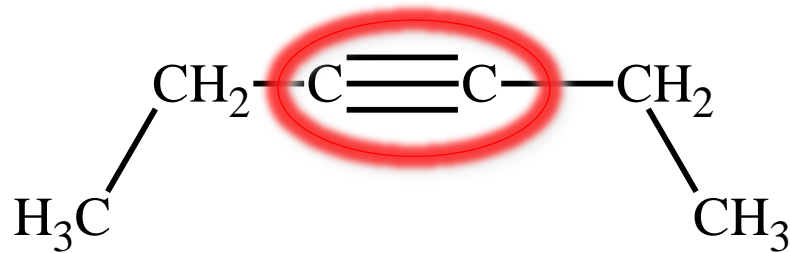
- Cicloalcheni: doppio legame in anello



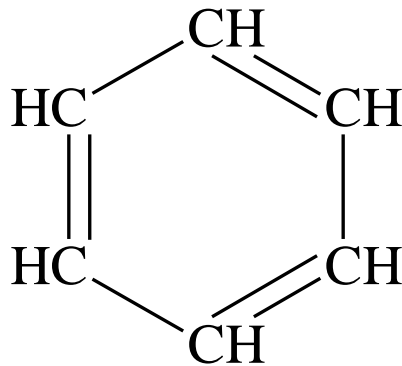
Idrocarburi

- Alchini: triplo legame, carboni *sp*

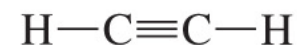
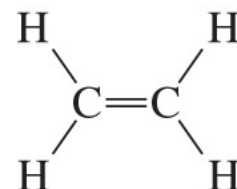
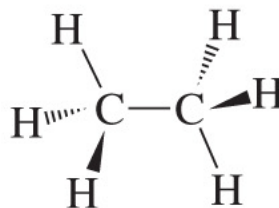
- (C_nH_{2n-2})



- Aromatici: contengono un anello benzenico



IBRIDAZIONE



number of atoms C is bonded to:
hybridization of C:
bond angles:
molecular geometry of C:

4
 sp^3
 109.5°
tetrahedral

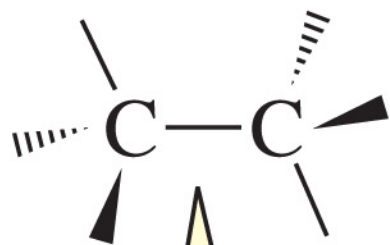
3
 sp^2
 120°
trigonal planar

2
 sp
 180°
linear

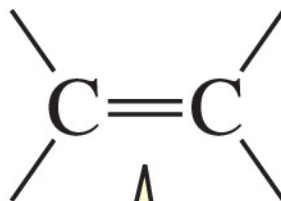
gli orbitali utilizzati nella formazione del legame
determinano l'angolo di legame

Legame singolo: 1σ Doppio: $1 \sigma + 1 \pi$

Triplo: $1 \sigma + 2 \pi$



one σ bond

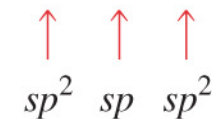
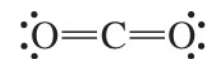
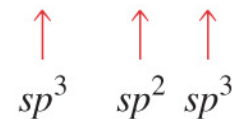
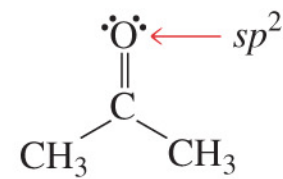
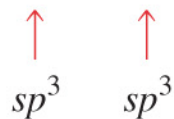
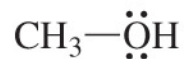
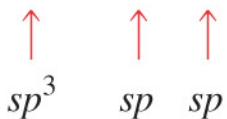
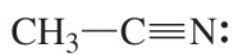
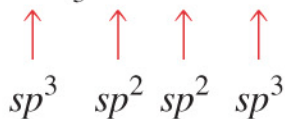
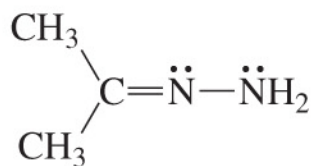
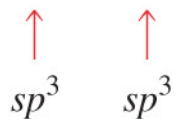
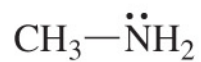


one σ bond
one π bond



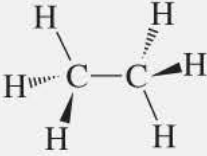
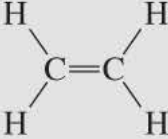
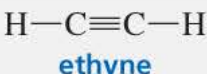
one σ bond
two π bonds

IBRIDAZIONE del C, N, e O



Ibridazione: angoli, lunghezze e forza del legame

Table 1.7 Comparison of the Bond Angles and the Lengths and Strengths of the Carbon–Carbon and Carbon–Hydrogen Bonds in Ethane, Ethene, and Ethyne

Molecule	Hybridization of carbon	Bond angles	Length of C—C bond (Å)	Strength of C—C bond (kcal/mol) (kJ/mol)		Length of C—H bond (Å)	Strength of C—H bond (kcal/mol) (kJ/mol)	
 <p>ethane</p>	sp^3	109.5°	1.54	90.2	377	1.10	101.1	423
 <p>ethene</p>	sp^2	120°	1.33	174.5	730	1.08	110.7	463
 <p>ethyne</p>	sp	180°	1.20	230.4	964	1.06	133.3	558

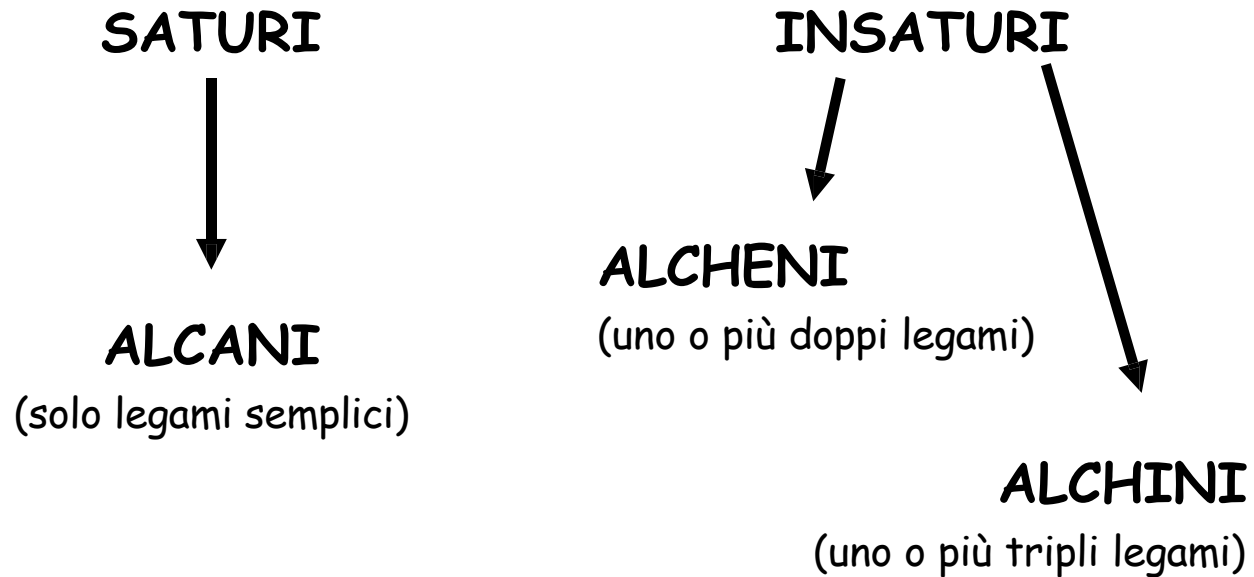
GLI IDROCARBURI

Sono i composti del carbonio con l'idrogeno.

Si suddividono in tre serie principali:

- **alifatici** (a catena aperta)
- **ciclici** (a catena chiusa)
- **aromatici**


GLI IDROCARBURI ALIFATICI



LA NOMENCLATURA

LA NOMENCLATURA IUPAC

(Union Of Pure And Applied Chemistry)

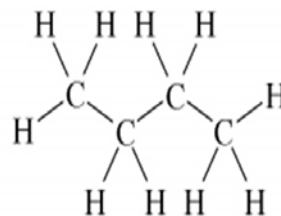
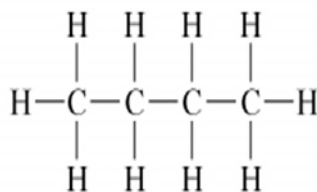
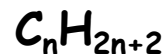


Questo sistema fu elaborato per ricavare la struttura del composto dal nome sistematico e viceversa.

In precedenza il nome di ogni composto nuovo faceva riferimento all'origine o all'uso del composto stesso.

GLI ALCANI

La formula generale di un alcano è:



La nomenclatura secondo il sistema IUPAC è:

metano, etano, propano, butano, pentano, esano...

negli alcani, i quattro legami dell'atomo di carbonio formano angoli fra loro di circa 109,5°.

GLI ALCANI

LE CARATTERISTICHE FISICHE

Sono composti apolari, quindi insolubili in acqua,

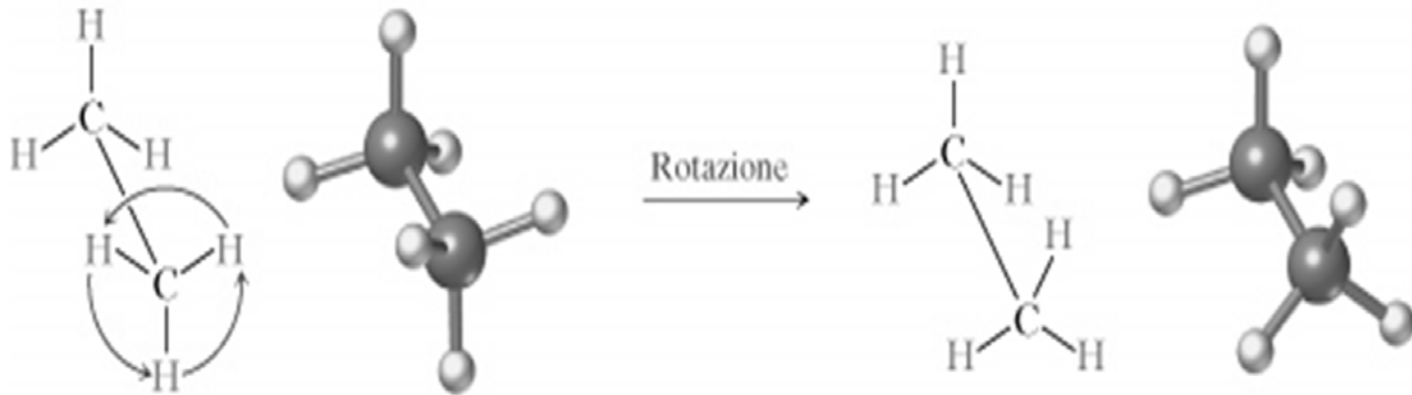
a temperatura ambiente, i primi quattro alcani sono gassosi, mentre i successivi (fino al 18°) sono liquidi,

hanno punti di ebollizione estremamente bassi,

essendo composti altamente stabili non danno reazioni di addizione;

é consentito un numero infinito di strutture, in conseguenza della rotazione tra i legami singoli dei C e degli H ad essi legati.

GLI ALCANI



Due conformazioni dell'etano;
la rotazione intorno al **legame semplice carbonio-carbonio**
interconverte le diverse conformazioni.

Proprietà Fisiche

Table 3.1 Nomenclature and Physical Properties of Straight-Chain Alkanes

Number of carbons	Molecular formula	Name	Condensed structure	Boiling point (°C)	Melting point (°C)	Density ^a (g/mL)
1	CH ₄	methane	CH ₄	-167.7	-182.5	
2	C ₂ H ₆	ethane	CH ₃ CH ₃	-88.6	-183.3	
3	C ₃ H ₈	propane	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-42.1	-187.7	
4	C ₄ H ₁₀	butane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-0.5	-138.3	
5	C ₅ H ₁₂	pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	36.1	-129.8	0.5572
6	C ₆ H ₁₄	hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	68.7	-95.3	0.6603
7	C ₇ H ₁₆	heptane	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	98.4	-90.6	0.6837
8	C ₈ H ₁₈	octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	125.7	-56.8	0.7026
9	C ₉ H ₂₀	nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	150.8	-53.5	0.7177
10	C ₁₀ H ₂₂	decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	174.0	-29.7	0.7299
11	C ₁₁ H ₂₄	undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	195.8	-25.6	0.7402
12	C ₁₂ H ₂₆	dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	216.3	-9.6	0.7487
13	C ₁₃ H ₂₈	tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	235.4	-5.5	0.7546
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
20	C ₂₀ H ₄₂	eicosane	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	343.0	36.8	0.7886
21	C ₂₁ H ₄₄	heneicosane	CH ₃ (CH ₂) ₁₉ CH ₃	356.5	40.5	0.7917
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
30	C ₃₀ H ₆₂	triacontane	CH ₃ (CH ₂) ₂₈ CH ₃	449.7	65.8	0.8097

^aDensity is temperature dependent. The densities given are those determined at 20 °C (d^{20}).

GLI ALCANI

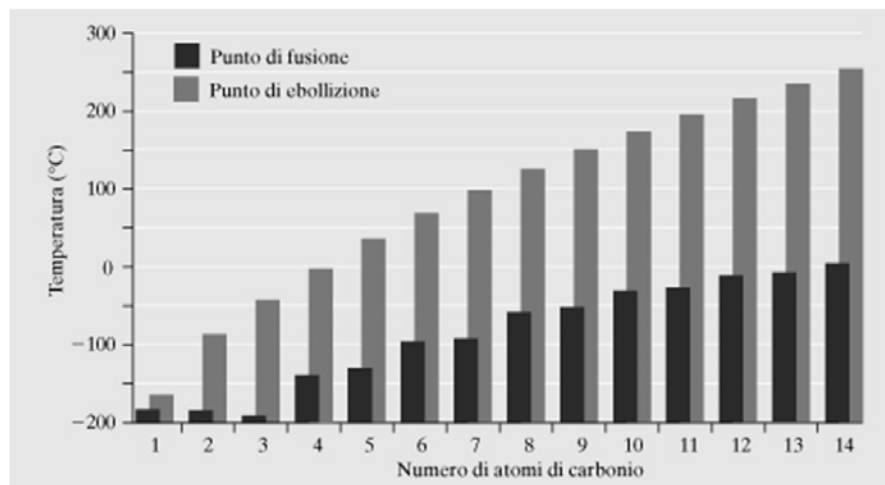
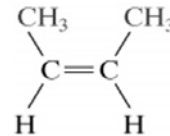


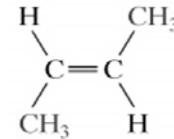
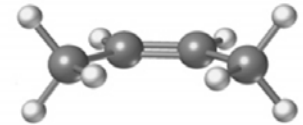
Grafico dei punti di fusione ed ebollizione degli alcani (da C1 a C14) in funzione del numero di atomi di carbonio. È evidente un aumento regolare all'aumentare delle dimensioni della molecola.

GLI ALCENI

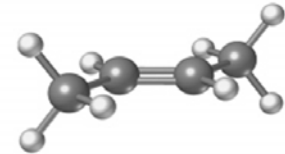
La formula generale di un alchene è:



cis-2-Butene



trans-2-Butene

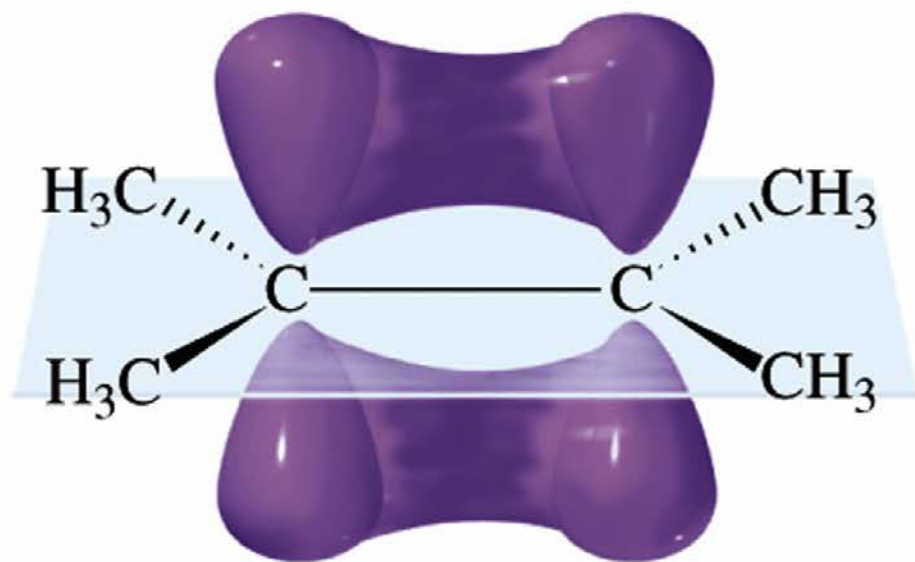


Nel sistema IUPAC, il nome degli alcheni deriva dall'alcano corrispondente, dove il suffisso **-ano** è sostituito con **-ene**,

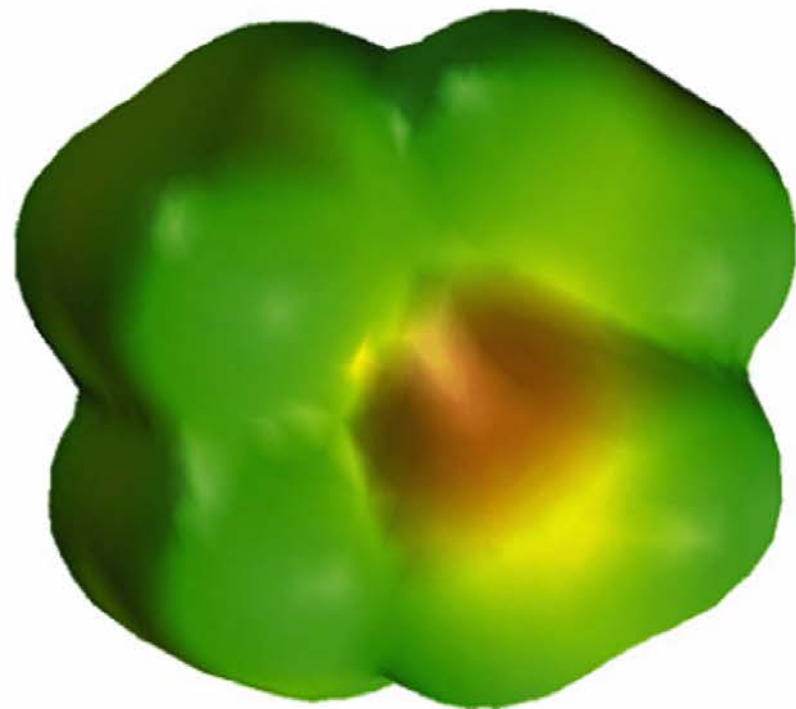
La nomenclatura é: **etilene ecc;**

la geometria del gruppo funzionale è planare, gli angoli di legame sono di 120°,

é impedita la rotazione attorno ai doppi legami.



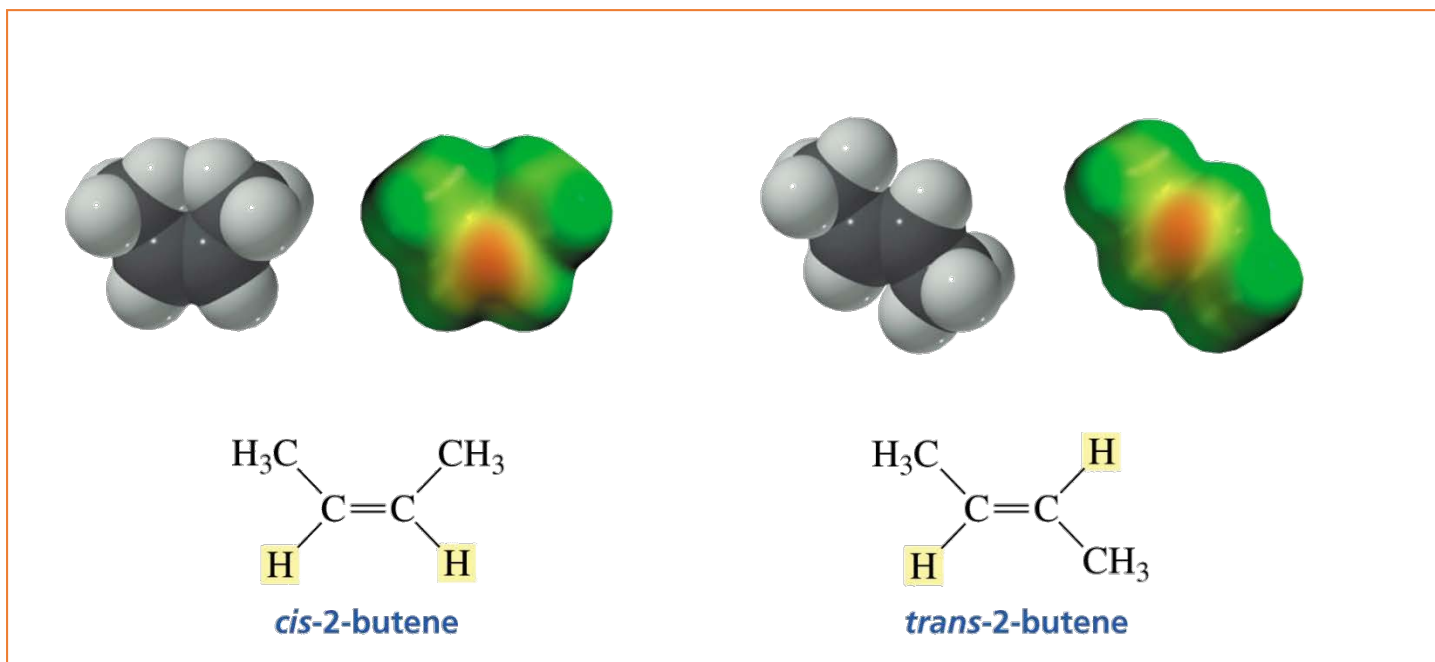
**Sovrapposizione degli orbitali p
per formare un orbitale π**



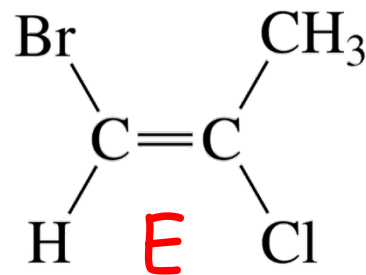
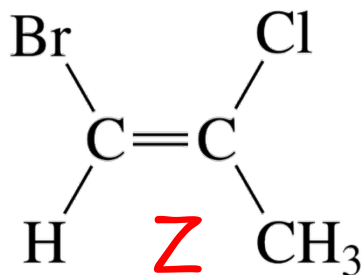
**Mappa del potenziale elettrostatico
per il 2,3-dimetil-2-butene**

Isomeria *cis-trans*

- Gruppi simili dalla stessa parte del doppio legame \Rightarrow alchene *cis*.
- Gruppi simili dal parti opposte del doppio legame \Rightarrow alchene *trans*.



Nomenclatura *E-Z*



- Assegnare la priorità ai gruppi legati agli atomi di C impegnati nel doppio legame.
- Se i gruppi a priorità più alta sono dalla stessa parte, l'isomero è *Z*.
- Se i gruppi a priorità più alta sono da parti opposte, l'isomero è *E*.

GLI ALCHENI

LE PROPRIETÀ CHIMICHE

Reagiscono facilmente dando reazioni di addizione per formare composti saturi,

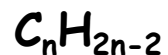
le proprietà fisiche degli alcheni sono molto simili a quelle degli alcani,

possono contenere uno o più doppi legami;

in presenza di più doppi legami si parla di **dieni**, **trieni**, **ecc.**

GLI ALCHINI

La formula generale degli alchini è:



Per la nomenclatura, si sostituisce il suffisso **-ano** con **-ino**.

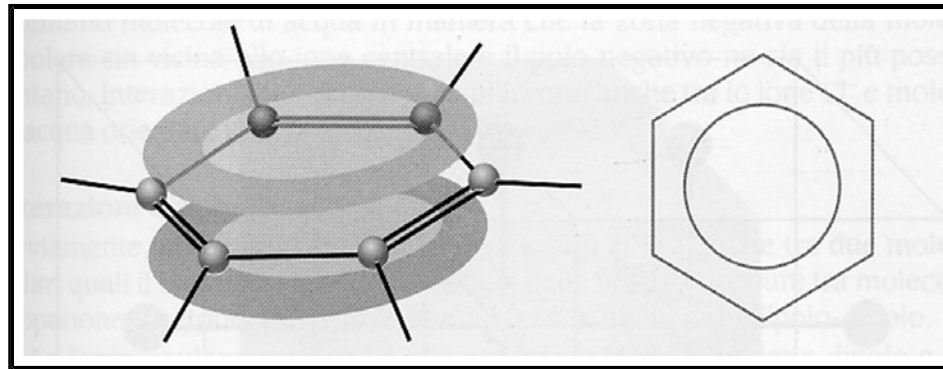
Danno facilmente luogo a reazioni di addizione.

Etino (o **acetilene**) è il primo termine della serie.

GLI IDROCARBURI AROMATICI

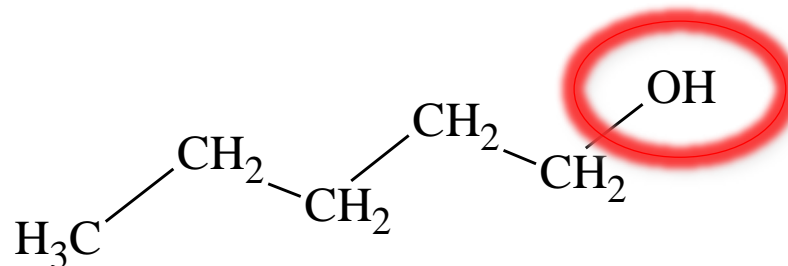
Sono composti con strutture chiuse ad anello.

Presentano doppi legami che, per la loro disposizione nella molecola, sono responsabili delle caratteristiche chimiche particolari di questi composti (**es. il benzene**).

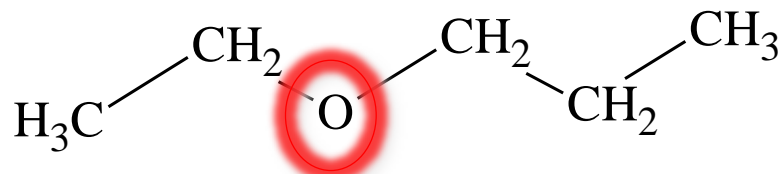


Composti Contendenti Ossigeno

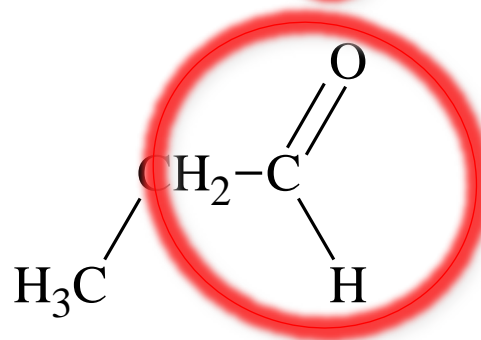
Alcoli: R-OH



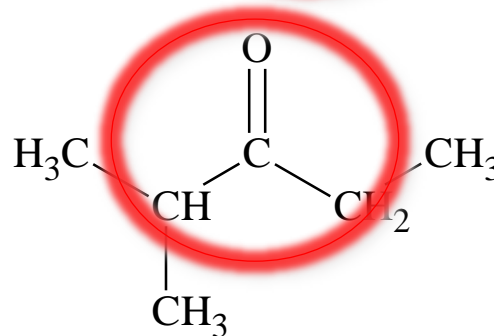
Eteri: R-O-R'



Aldeidi: RCHO

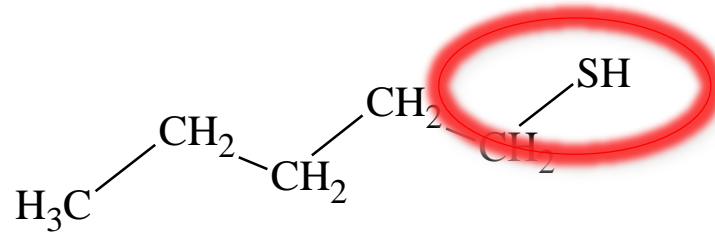


Chetoni: RCOR'

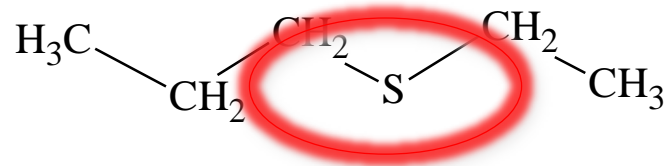


Composti Contendenti zolfo

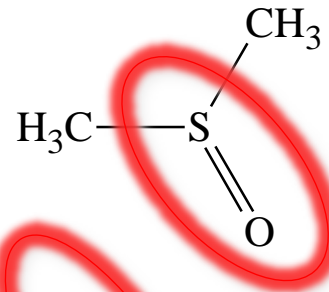
- Tioalcoli: R-SH



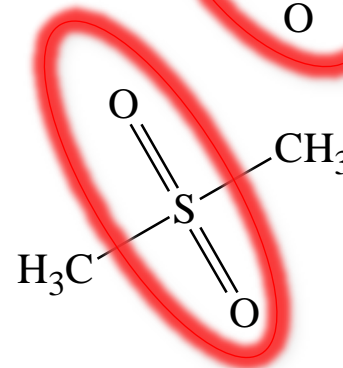
- Tioeteri: R-S-R'



- Solfossidi: $\text{RR}'\text{SO}$

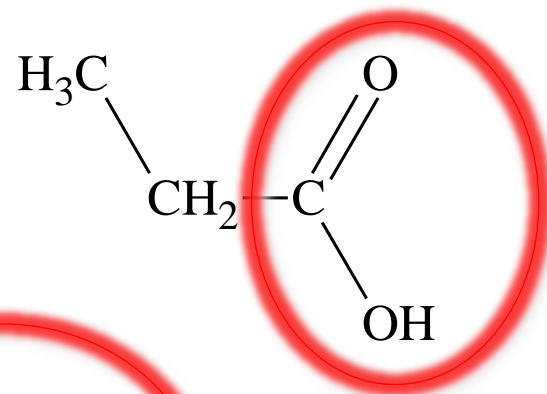


- Solfoi: $\text{RR}'\text{SO}_2$

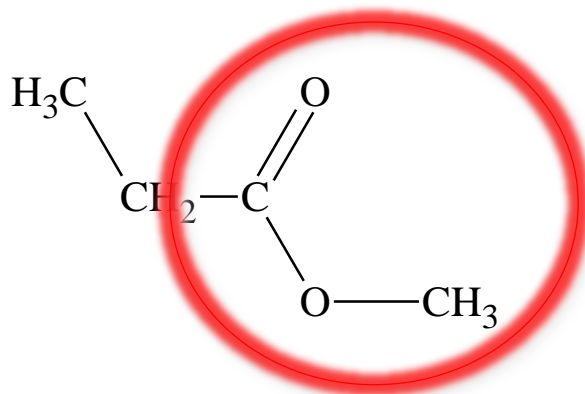


Acidi Carbossilici e Derivati

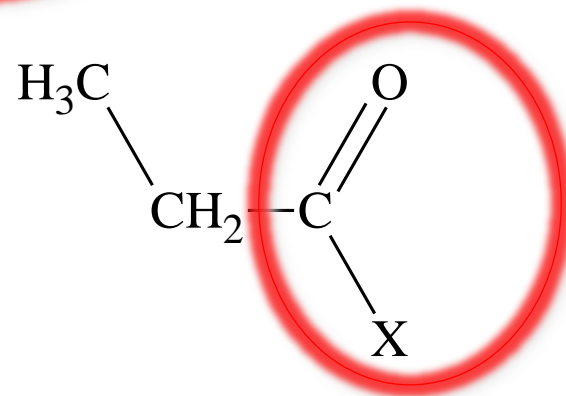
Acidi Carbossilici : RCOOH



Esteri: RCOOR'

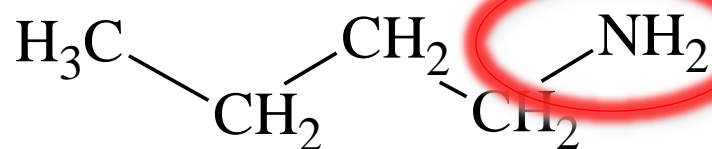


Alogenuri acilici: RCOX

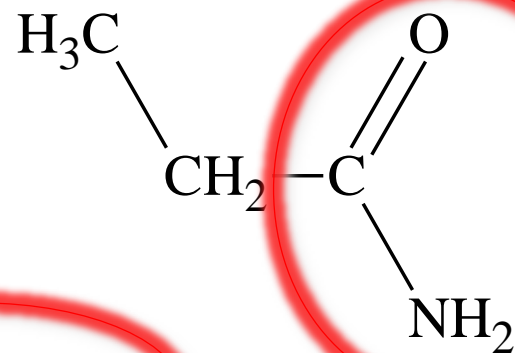


Composti Contendenti Azoto

1^a 2^a 3^a
Ammine: RNH_2 , RNHR' , o R_3N



1^a 2^a 3^a
Ammidi: RCONH_2 , RCONHR , RCONR_2



Nitrili: RCN



GLI ALCOLI

Il gruppo funzionale degli alcoli é -OH .

Possono essere indicati sostituendo la "o" terminale dell'alcano con il suffisso "olo" nel sistema IUPAC,

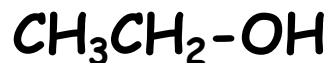
gli alcoli più semplici sono solubili in acqua, poiché formano **legami a ponte di H** con le molecole d'acqua,

hanno un punto di **ebollizione più alto** rispetto agli idrocarburi corrispondenti;

a seconda della **posizione del gruppo -OH** , si parla di alcol primario, secondario o terziario.

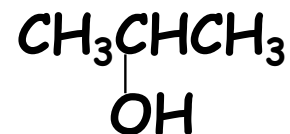
ALCOL PRIMARIO

Il gruppo -OH è sull'atomo di carbonio primario,
al carbonio con l'ossidrile è legato un gruppo organico
(es. etanolo).



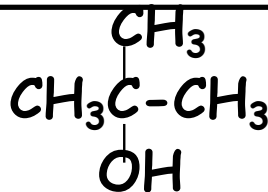
ALCOL SECONDARIO

Il gruppo -OH è sull'atomo di carbonio secondario,
al carbonio con l'ossidrile sono legati due gruppi organici
(es. isopropanolo).



ALCOL TERZIARIO

Il gruppo -OH è sull'atomo di carbonio terziario,
al carbonio con l'ossidrile sono legati tre gruppi organici
(es. 2-metil-2-propanolo).



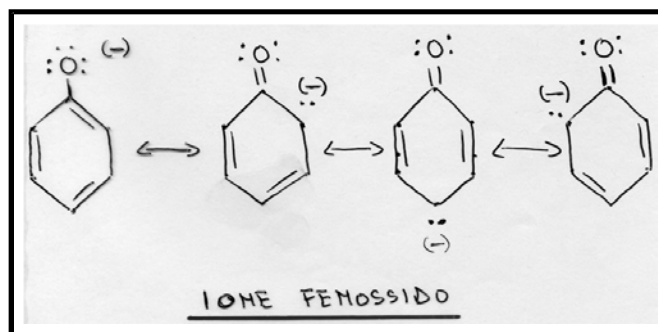
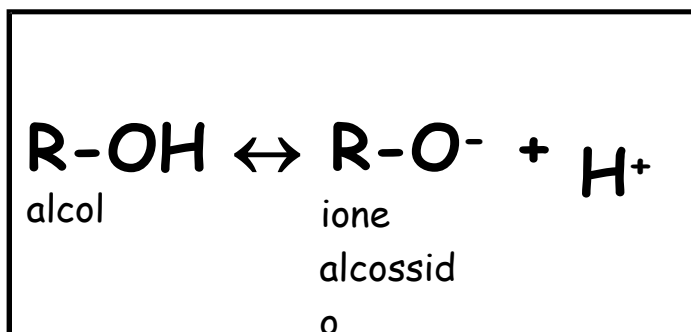
GLI ALCOLI

Metanolo	CH_3OH	È velenoso.
Etanolo	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	È presente nelle bevande alcoliche.
Glicerolo	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Costituisce molti lipidi.
Fenolo	La funzione $-\text{OH}$ sostituisce un atomo di H in un anello benzenico.	È molto velenoso. È relativamente solubile in acqua.

L'ACIDITÁ DEGLI ALCOLI E DEI FENOLI

Gli alcol ed i fenoli sono acidi deboli.

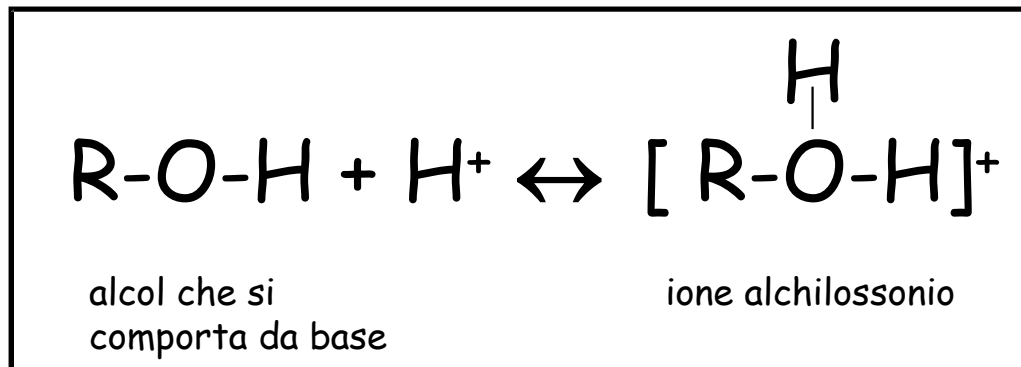
I fenoli sono più acidi degli alcol, perché gli ioni fenossido sono stabilizzati dalla risonanza, mentre, negli alcol, la carica negativa dello ione alcossido è localizzata solo sull'atomo di ossigeno.



LA BASICITÁ DEGLI ALCOLI E DEI FENOLI

Gli alcoli ed i fenoli sono basi deboli.

Avendo dei doppietti elettronici non condivisi sull'ossigeno, vengono protonati dagli acidi forti.

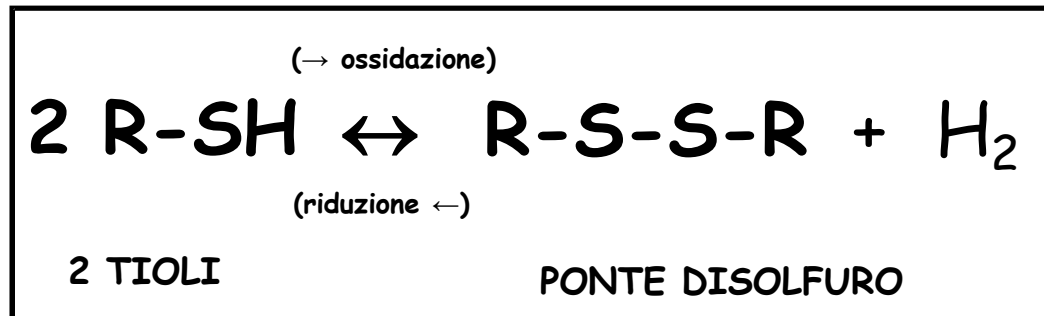


I TIOLI

Il gruppo funzionale dei tioli è **-SH** (sulfidrile).

Hanno il gruppo funzionale che contiene lo **zolfo**.

I tioli vengono ossidati facilmente a **disolfuri** da agenti ossidanti blandi come l'acqua ossigenata o lo iodio.



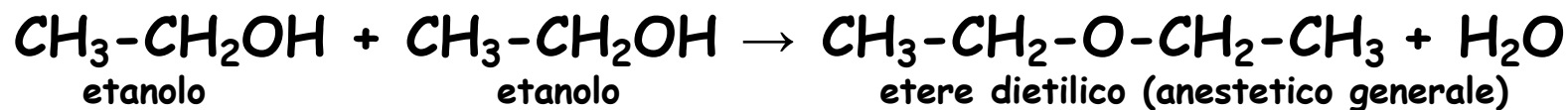
GLI ETERI

La formula generale degli eteri è:



dove **R e R'** possono essere gruppi identici o diversi,
sono ottimi solventi,

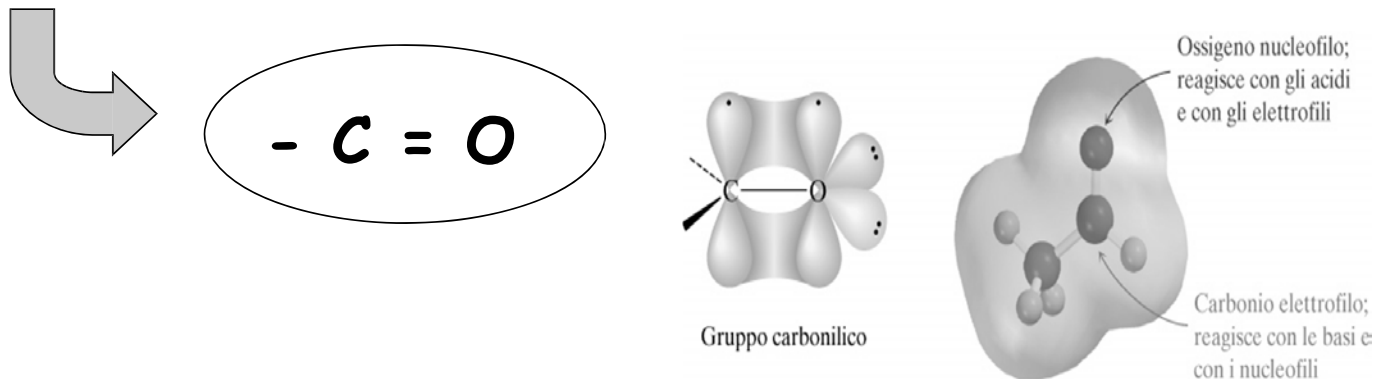
sono derivati dagli alcoli. Si ottengono dalla **condensazione di due molecole di alcol** per eliminazione di una molecola d'acqua,



sono **composti incolori**, dotati di odori abbastanza gradevoli;

hanno punti di **ebollizione più bassi di quelli degli alcoli** con ugual numero di atomi di C.

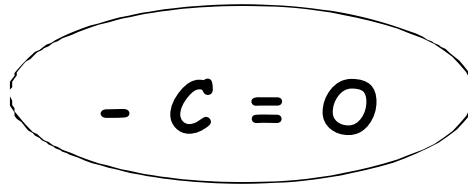
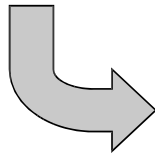
IL GRUPPO CARBONILICO



Le aldeidi sono composti con almeno un atomo **H** legato al carbonio carbonilico,

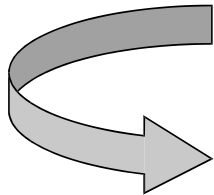
i chetoni sono composti in cui il carbonio carbonilico è legato ad altri due atomi di **C**.

IL GRUPPO CARBONILICO



I tre atomi legati al carbonio carbonilico si trovano sullo stesso piano, con angoli di legame di 120° .

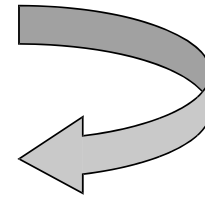
LA NOMENCLATURA



LE ALDEIDI

nel sistema IUPAC la
desinenza caratteristica è
-ALE,

es. metanale, etanale...



I CHETONI

nel sistema IUPAC la
desinenza caratteristica è
-ONE,

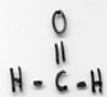
es. propanone, butanone...

NOMENCLATURA

10

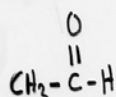
NEL SISTEMA IUPAC LA DESINENZA CARATTERISTICA

PER LE ALDEIDI È -ALE



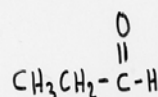
METANALE

(FORMALDEIDE)



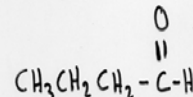
ETANALE

(ACETALDEIDE)



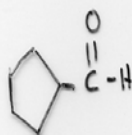
PROPANALE

(PROPIONAL-
DEIDE)



BUTANALE

(n-BUTIRALDEIDE)



CICLOPENTAN CARBALDEIDE

(FORMILCICLOPENTANO)



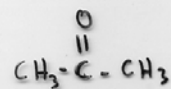
BENZALDEIDE

(BENZENCARBALDEIDE)

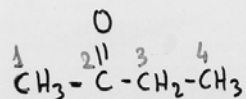
(ALDEIDE BENZOICA)

NEL SISTEMA IUPAC LA DESINENZA DEI CHETONI

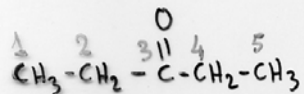
E' - ONE



PROPANONE
(ACETONE)



2-BUTANONE
(ETIL METIL CHETONE)



3-PENTANONE
(DIETIL CHETONE)



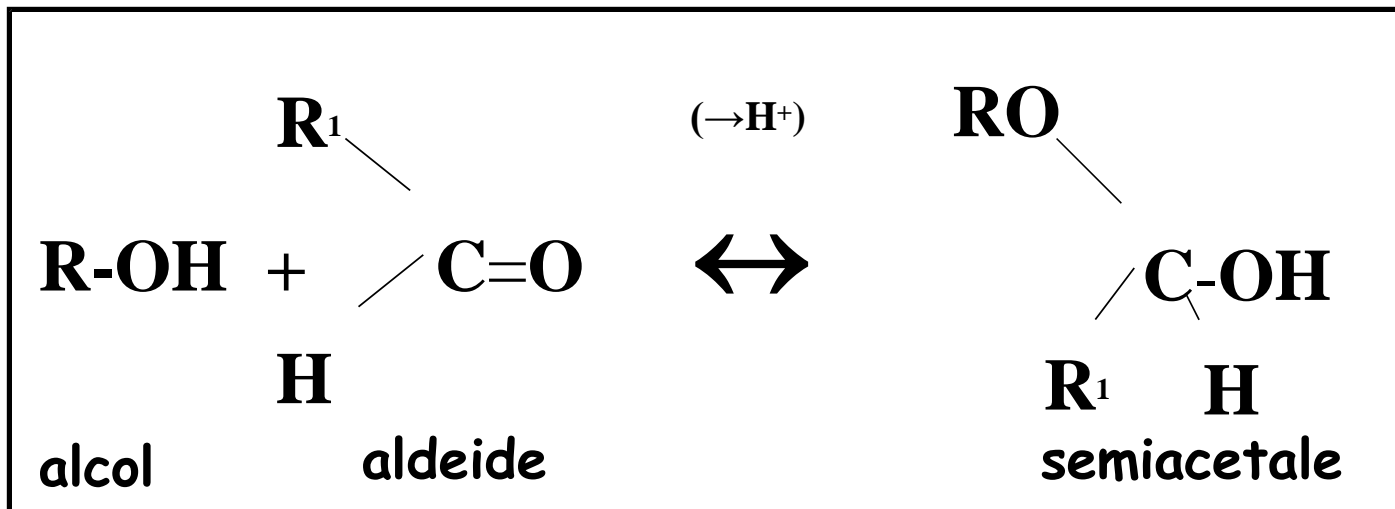
CICLOESANONE

L'ADDIZIONE DI ALCOLI

L'addizione di alcoli ad aldeidi determina la formazione di **semiacetali** e poi di **acetali**.

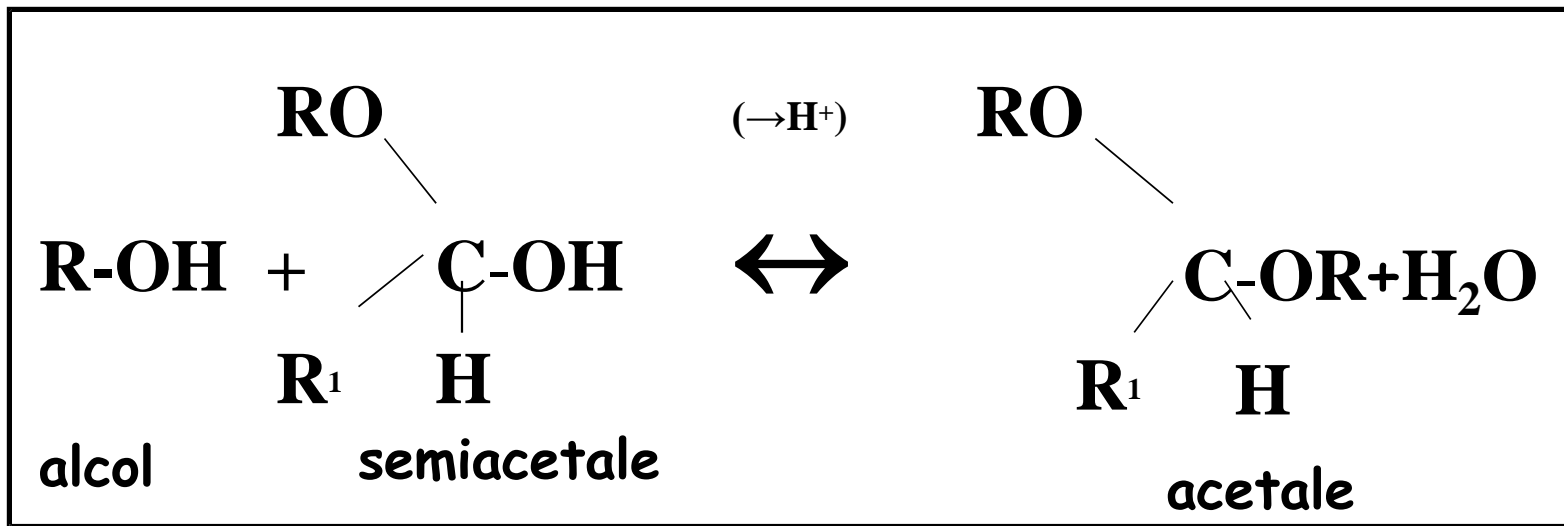
L'addizione di alcoli a chetoni determina la formazione di **semichetali** e poi di **chetali**.

L'ADDIZIONE DI ALCOLI AD ALDEIDI E CHETONI CON FORMAZIONE DI SEMIACETALI E SEMICHETALI



I chetoni reagiscono con gli alcoli in maniera analoga formando i **semichetali**.

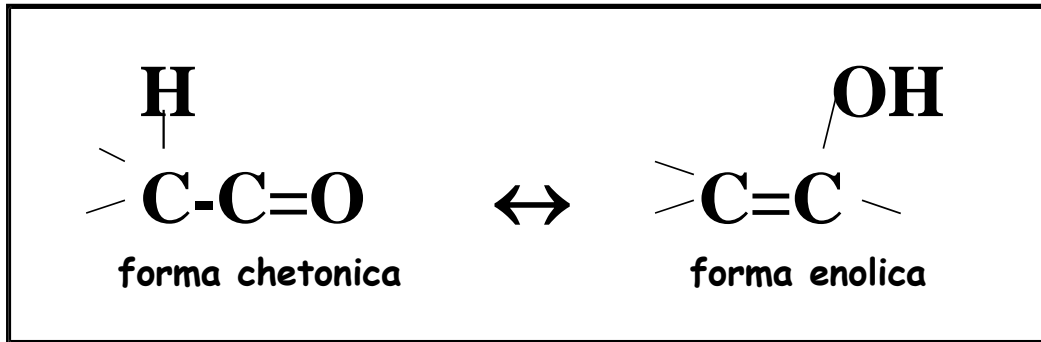
L'ADDIZIONE DI ALCOLI A SEMIACETALI E SEMICHETALI CON FORMAZIONE DI ACETALI E CHETALI



I semichetali reagiscono con gli alcoli in maniera analoga formando i chetali.

LA TAUTOMERIA CHETO-ENOLICA

Molte aldeidi e chetoni esistono come miscela in equilibrio tra due forme, dette forma **chetonica** e forma **enolica**.



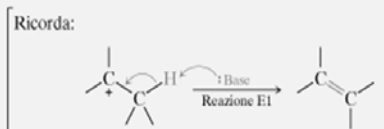
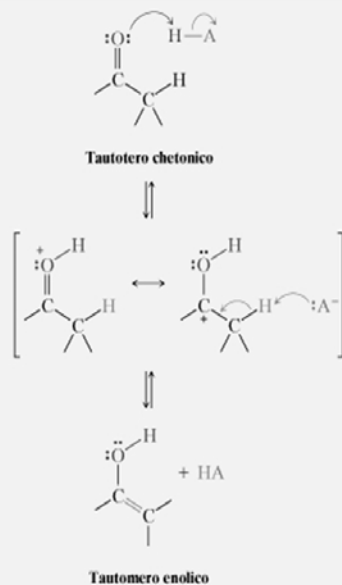
Le due forme differiscono per la posizione di un protone e di un doppio legame.

Le due forme (dell'aldeide e del chetone) sono dette **tautomeri**.

LA TAUTOMERIA CHETO-ENOLICA

La protonazione dell'ossigeno carbonilico da parte del catalizzatore acido HA genera un catione che è rappresentato da due strutture di risonanza.

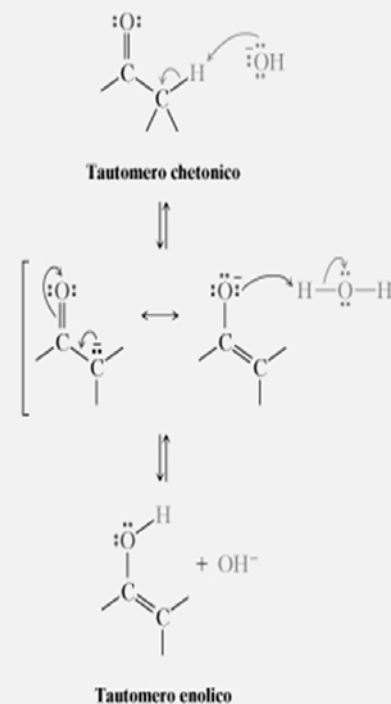
La perdita di H^+ dalla posizione α per reazione con la base A^- fornisce il tautomero enolico e rigenera il catalizzatore HA.



© 1999 JOHN MCMURRY

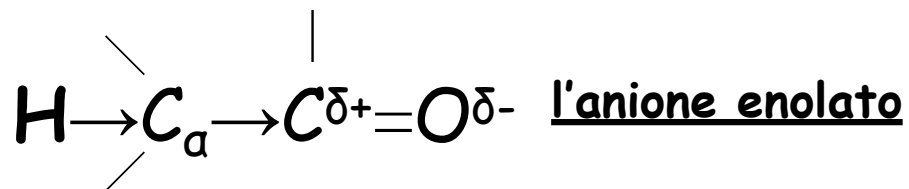
La base rimuove un idrogeno acido dalla posizione α del composto carbonilico formando un anione enolato che ha due strutture di risonanza.

La protonazione dell'anione enolato sull'atomo di ossigeno porta alla formazione dell'enolo e rigenera il catalizzatore basico.



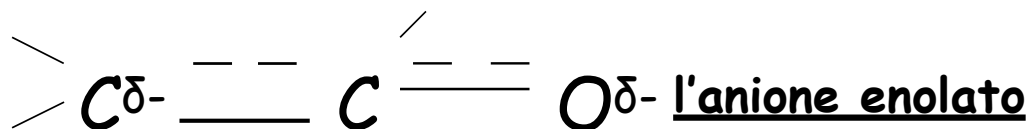
© 1999 JOHN MCMURRY

L'ACIDITÁ DEGLI IDROGENI IN α



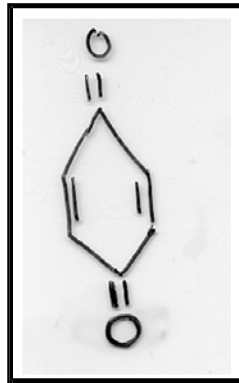
Un idrogeno che si trova su un carbonio adiacente (**in alfa**) ad un carbonio carbonilico è piú acido dei comuni idrogeni C-H.

Infatti, la carica negativa **dell'anione enolato** è distribuita tra l'atomo di carbonio in alfa e l'atomo di ossigeno carbonilico.



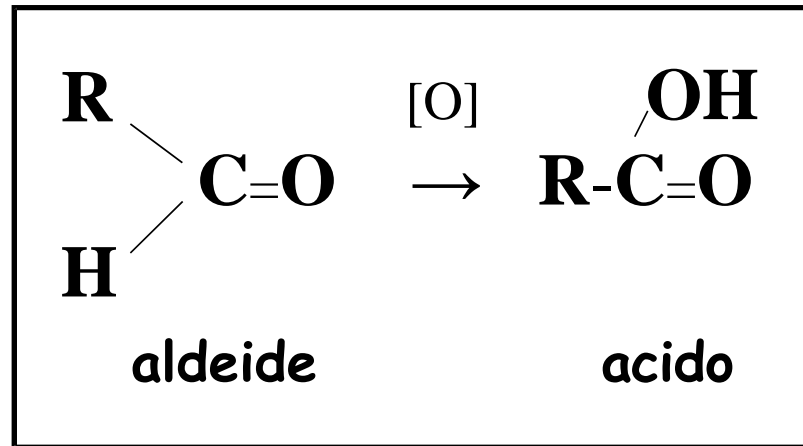
I CHINONI

I chinoni sono dicitoni ciclici:
es. **1,4 benzochinone**.



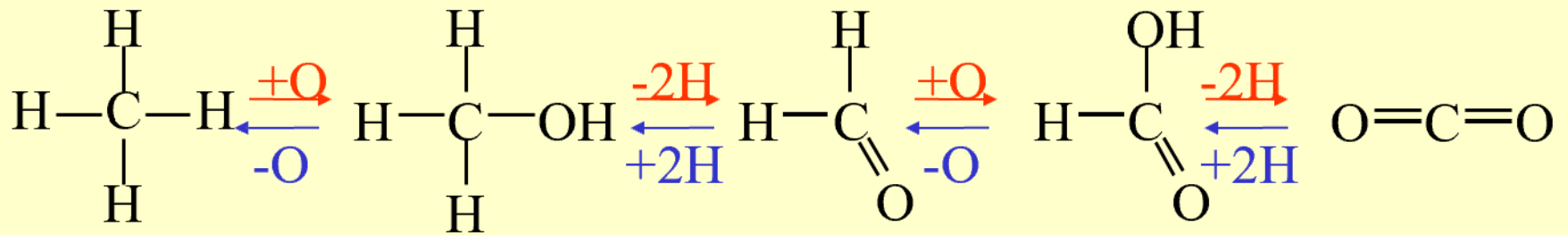
Tra i chinoni vi è un gruppo di coenzimi detti **coenzimi Q**.

L'OSSIDAZIONE DEI COMPOSTI CARBONILI



Per ossidazione di un'aldeide si ottiene un acido con lo stesso numero di atomi di carbonio.

ossidazione

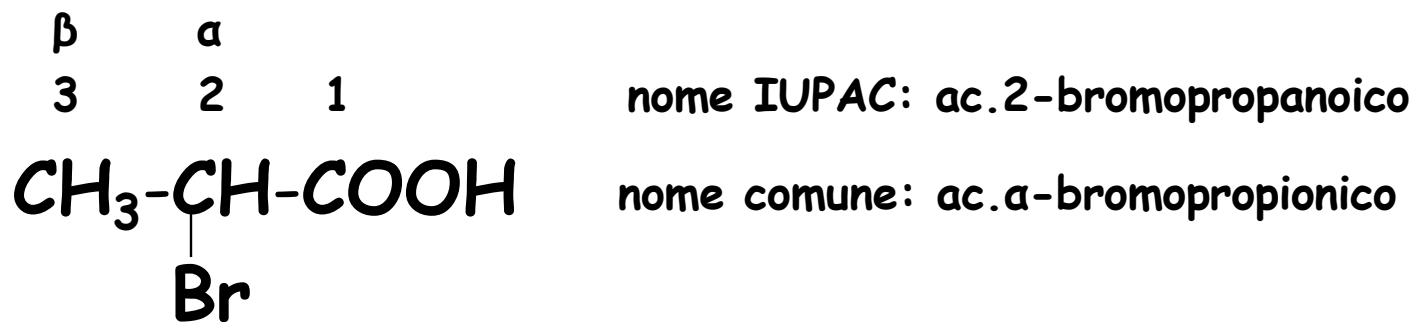


riduzione

GLI ACIDI CARBOSSILICI



Nella nomenclatura IUPAC, al posto della lettera finale -O del nome dell'alcano corrispondente, si mette il suffisso -OICO e si premette la parola **acido**.



LE PROPRIETÀ FISICHE

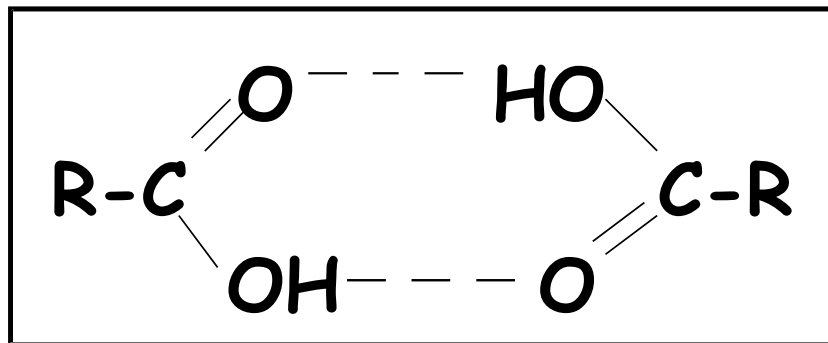
I primi termini della serie sono **liquidi ed incolori**,

gli acidi carbossilici sono composti **polari**,

hanno punti di ebollizione piuttosto elevati per il loro peso molecolare,

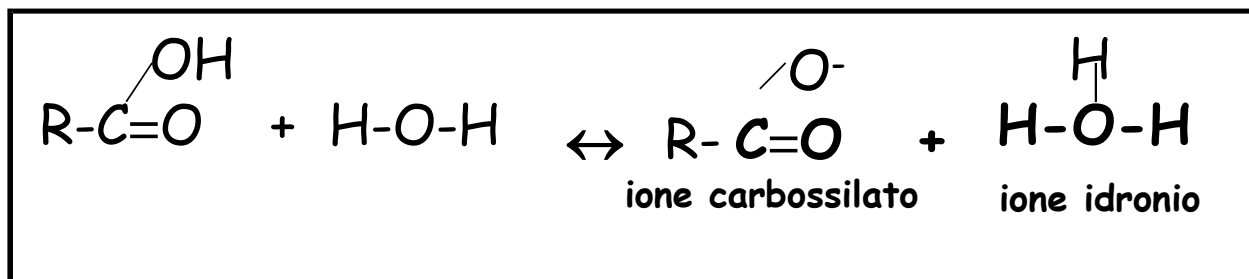
hanno proprietà di formare **legami idrogeno** con se stessi e con altre molecole;

questo spiega la loro **elevata solubilità** in acqua.



L'ACIDITÀ

Gli acidi carbossilici si dissociano per formare un anione carbossilato ed uno ione idronio.



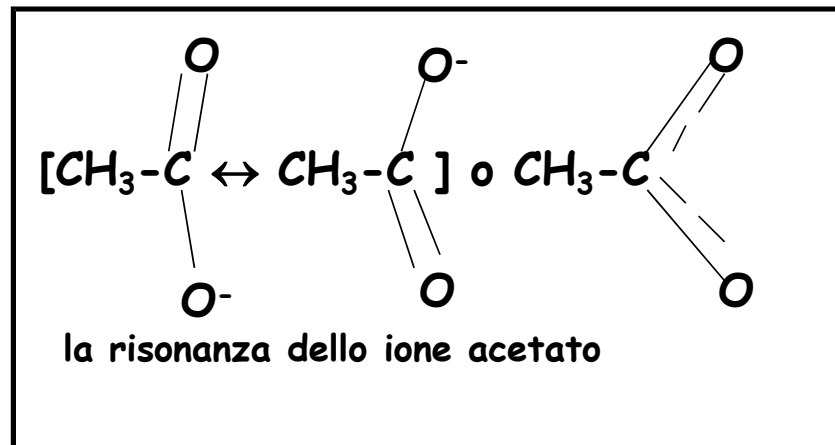
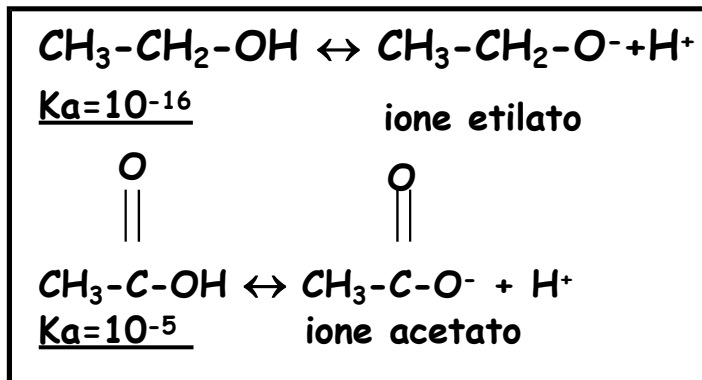
L'acidità viene espressa quantitativamente dalla costante di acidità o di ionizzazione (K_a). $\text{p}K_a = -\log K_a$.

$$K_a = \frac{[\text{RCO}_2^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCO}_2\text{H}]} \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$

LA RISONANZA DELLO IONE CARBOSSILATO

Nello **ione etilato**, la carica negativa è localizzata su un solo atomo di ossigeno, mentre nello **ione carbossilato (es. acetato)** può essere delocalizzata per risonanza.

La carica negativa è infatti dispersa su 2 atomi di ossigeno, per cui ogni atomo di ossigeno ne porta la metà, così lo **ione acetato viene stabilizzato per risonanza ed aumenta l'acidità**.

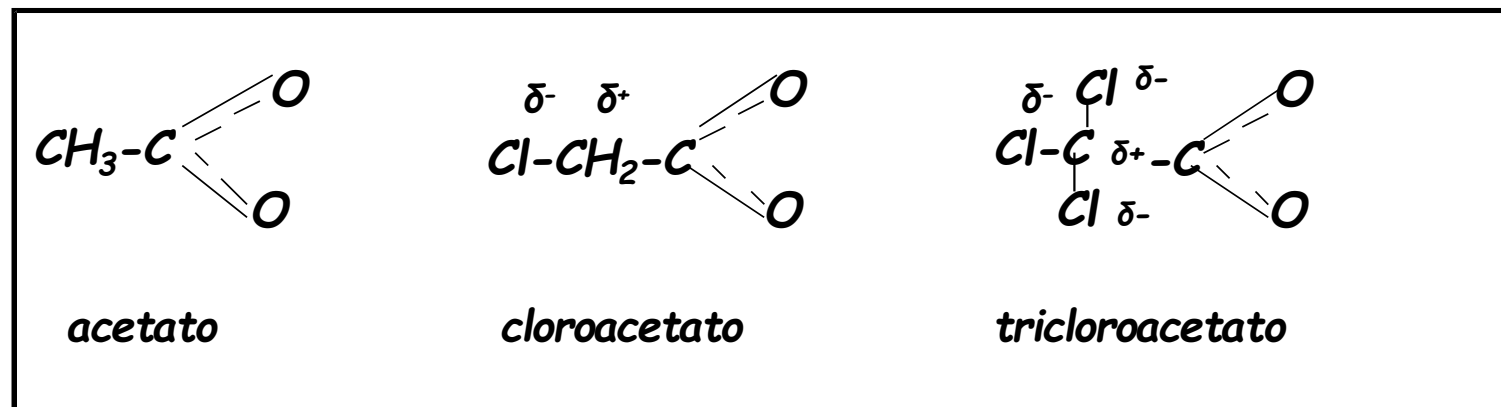


L'EFFETTO DELLA STRUTTURA SULL'ACIDITÀ

L'effetto induttivo dei gruppi legati al carbossile:

i gruppi elettron-attrattori (es. il cloro) fanno crescere l'acidità.

Gli elettroni sono infatti attratti in direzione dell'atomo di **Cl** e la carica tende a disperdersi su un maggior numero di atomi; quindi quanto più numerosi sono gli atomi di **Cl**, tanto maggiore è l'effetto e **maggiore è la forza dell'acido.**

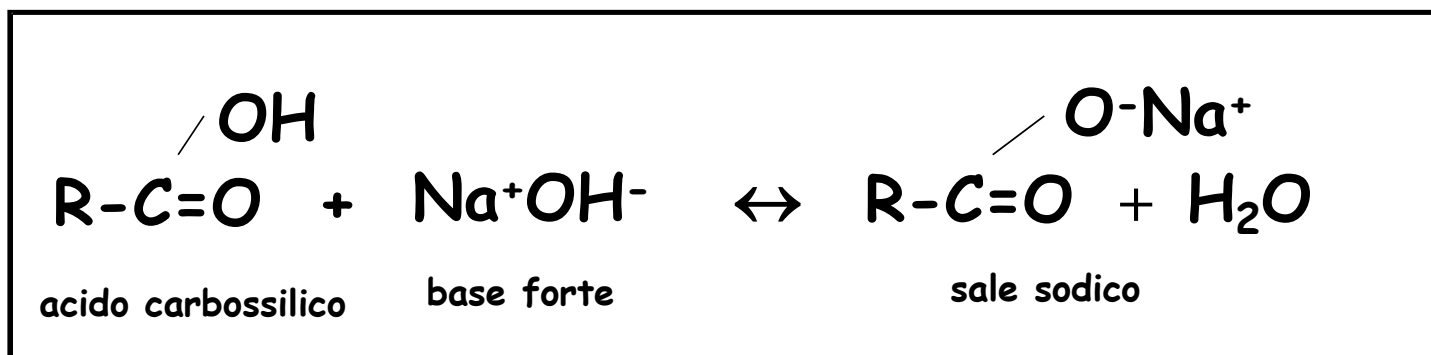


I gruppi elettron-repulsori fanno diminuire l'acidità.

	Forza	Gruppo	Orientazione
Attivanti Elettron-donatori (EDG)	Forti	-O ⁻ -OH -NH ₂ -NHR -NR ₂	orto-para
	Medi	-OCH ₃ -OR -NHCOCH ₃ -NHCOR	orto-para
	Deboli	-CH ₃ -C ₂ H ₅ -R -C ₆ H ₅ -CH=CR ₂	orto-para
Riferimento	Neutro	-H	
Disattivanti Elettron-attrattori (EWG)	deboli	-F -Cl -Br -I	orto-para
	Medi	-COH, -COR -COOH, COOR -COX, -CONH ₂ -SO ₃ H -CN	meta
	Forti	-CF ₃ , CCl ₃ ,.. -NH ₃ ⁺ -NR ₃ ⁺ -NO ₂	meta

LA SALIFICAZIONE DEGLI ACIDI

Gli acidi carbossilici reagiscono con le basi per formare dei sali.



I CHETOACIDI

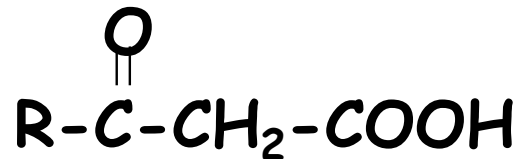
Gli acidi organici, che contengono anche un gruppo carbonilico, sono spesso chiamati con il termine generico di chetoacidi.



α

2 1

Alfa-chetoacido



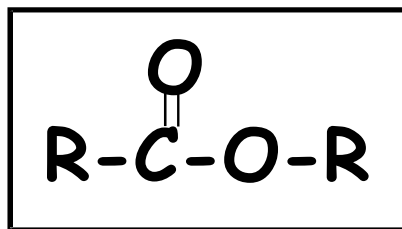
β

3 2 1

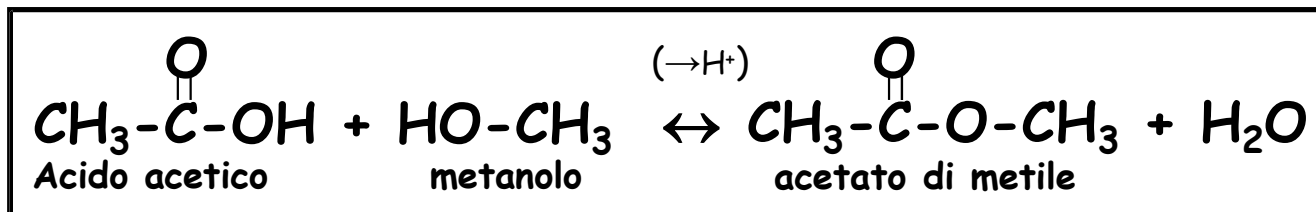
Beta-chetoacido

GLI ESTERI

Gli esteri derivano dagli acidi per sostituzione del gruppo **-OH** con un gruppo **-OR**.



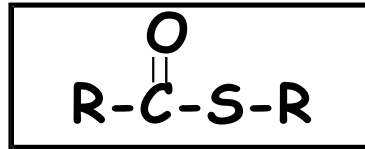
Gli esteri vengono sintetizzati facendo reagire un alcol con un acido, con l'eliminazione di una molecola d'acqua.



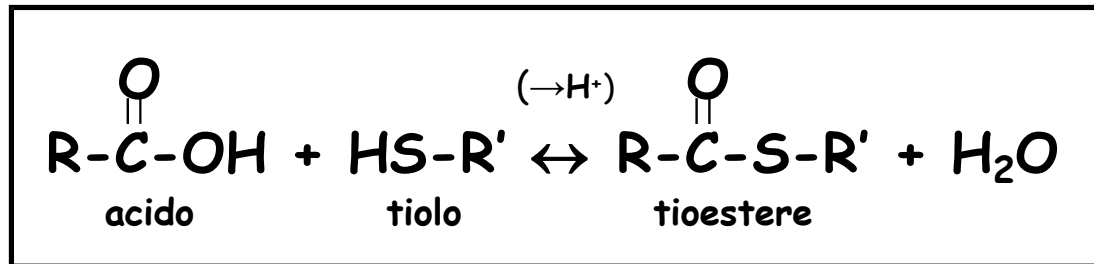
La nomenclatura degli esteri è analoga a quella dei sali.

I TIOESTERI

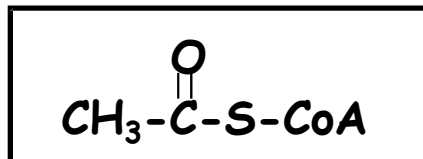
Hanno la stessa struttura generale degli esteri, in cui un atomo di zolfo sostituisce un atomo di ossigeno.



Quando un *acido organico* reagisce con un *tiolo* si forma un **tioestere**.

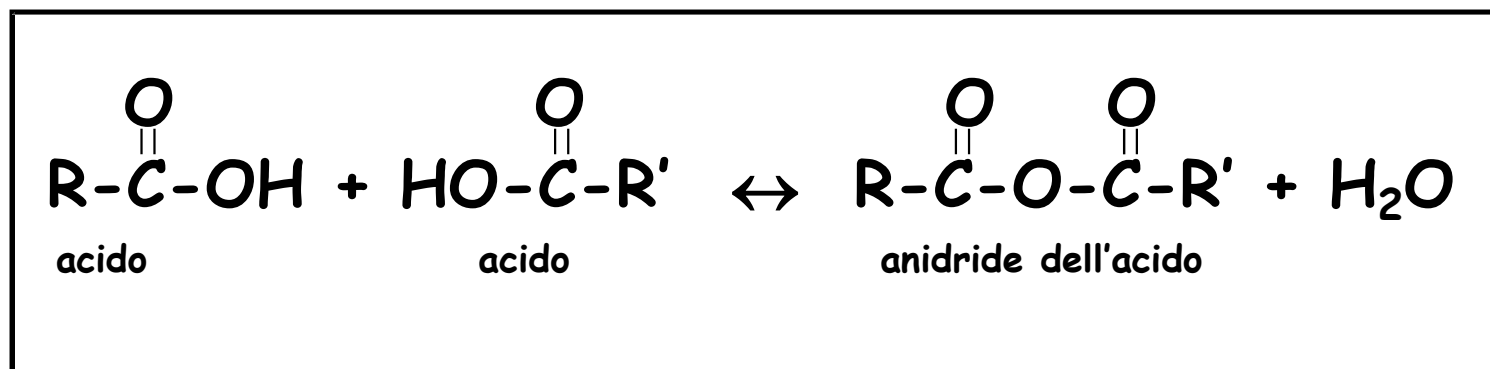


Un importante tioestere è l'**acetil-coenzima A**.



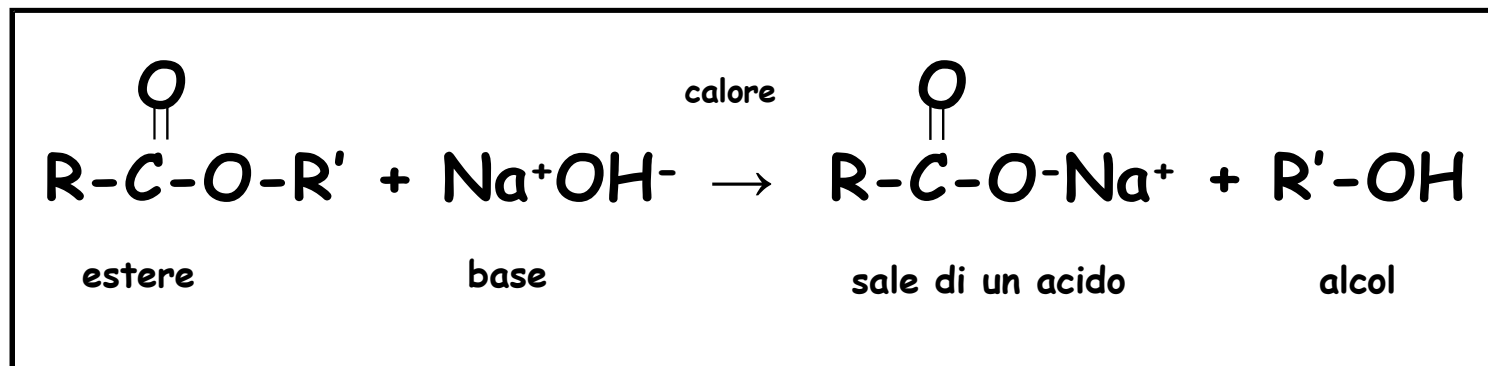
LE ANIDRIDI

Le anidridi derivano dagli acidi per eliminazione di una molecola d'acqua da due gruppi carbossilici.

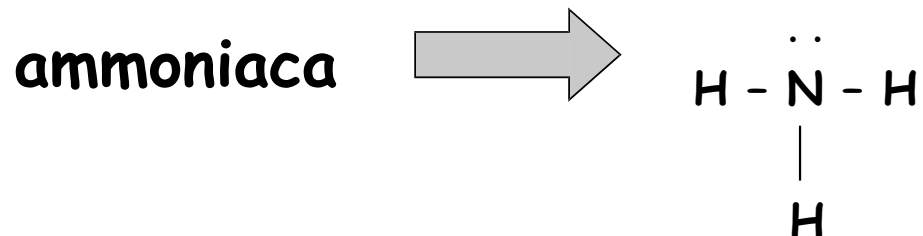


LA SAPONIFICAZIONE DEGLI ESTERI

Si definisce **saponificazione**
l'idrolisi alcalina degli esteri.



LE AMMINE

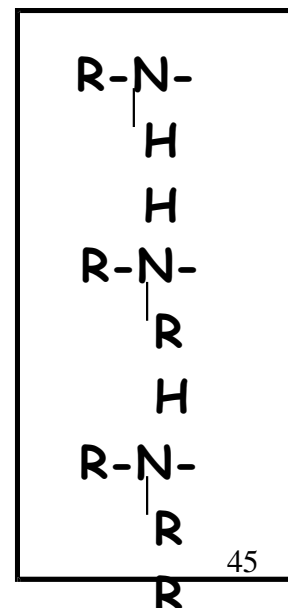


Le ammine derivano dall'ammoniacca e si distinguono in

ammine primarie: un H è sostituito da un gruppo R,

ammine secondarie: due H sono sostituiti da gruppi R,

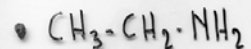
ammine terziarie: tre H sono sostituiti da gruppi R.



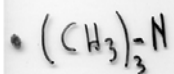
LA NOMENCLATURA

NELLE AMMINE ALIFATICHE

SI PREMETTONO I NOMI DEI GRUPPI ALCHILICI
LEGATI ALL'AZOTO AL SUFFISSO -AMMINA



ETILAMMINA
(PRIMARIA)



TRIMETILAMMINA
(TERZIARIA)

I COMPOSTI CHE HANNO UN GRUPPO AMMINICO LEGATO
AD UN ANELLO AROMATICO VENGONO CONSIDERATI
DERIVATI DELL'ANILINA



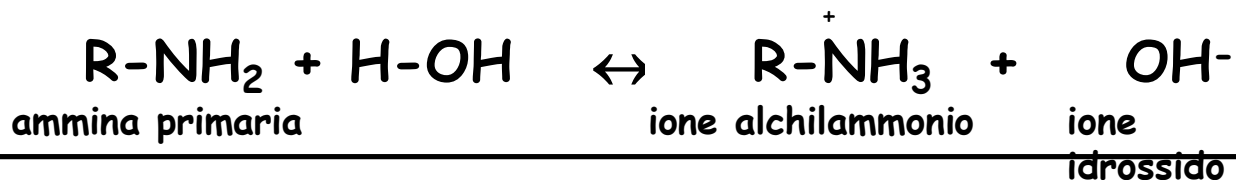
ANILINA



p-BROMO ANILINA

LA BASICITÀ DELLE AMMINE

Le ammine, come l'ammoniacca, danno soluzioni acquose basiche:



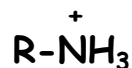
La costante d'equilibrio di questa reazione prende il nome di costante di basicità K_b

$$K_b = \frac{[\text{R-NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{R-NH}_2]} \quad \text{p}K_b = -\log K_b$$

IL PRINCIPIO GENERALE

I GRUPPI ELETTRON-REPULSORI PROVOCANO UN AUMENTO DELLA BASICITÀ DELLE AMMINE, MENTRE I GRUPPI ELETTRON-ATTRATTORI PROVOCANO UNA DIMINUIZIONE DELLA BASICITÀ DELLE AMMINE.

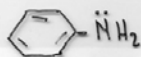
I GRUPPI ELETTRON-ATTRATTORI AUMENTANO L'ACIDITÀ DEGLI ACIDI CONIUGATI:



LE AMMINE AROMATICHE SONO BASI MOLTO PIU' DEBOLI DELLE AMMINE ALIFATICHE 38

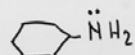
Es.

ANILINA



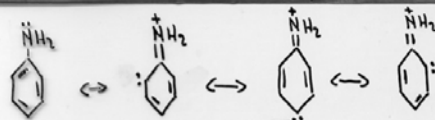
$K_b = 4,2 \cdot 10^{-10}$

CICLOESILAMMINA



$K_b = 5,5 \cdot 10^{-4}$

QUESTO E' DOVUTO ALLA DELocalIZZAZIONE PER RISONANZA DEL DOPPIETTO ELETTRONICO NON CONDIVISO, POSSIBILE NELL'ANILINA, MA NON NELLA CICLOESILAMMINA



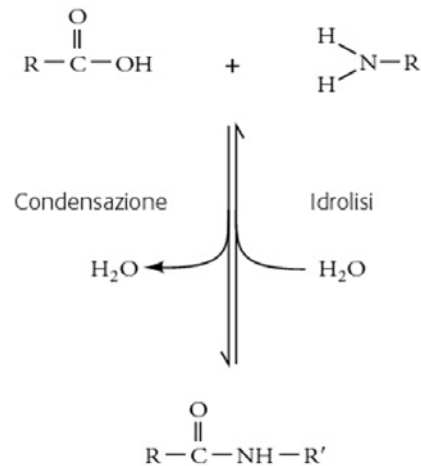
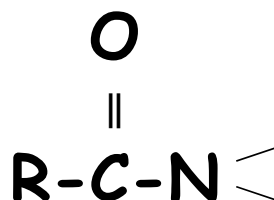
STRUTTURE DI RISONANZA DELL'ANILINA

LA RISONANZA STABILIZZA LA FORMA NON PROTONATA DELL'ANILINA

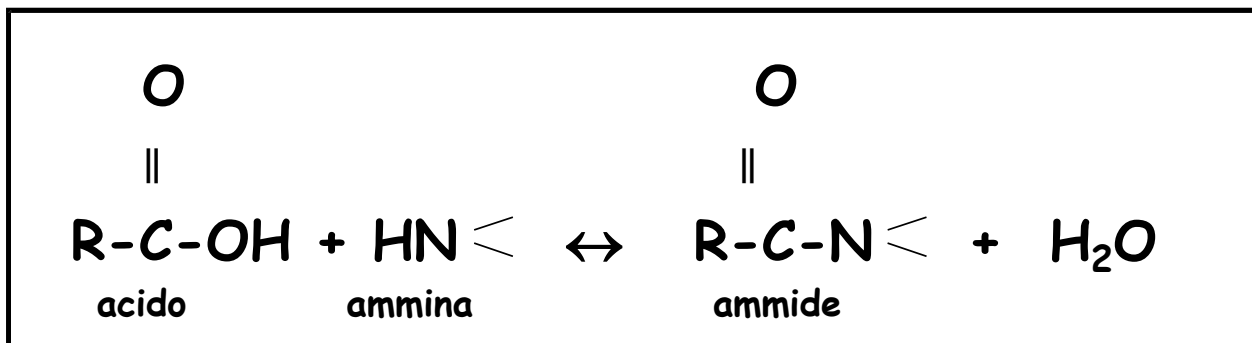
IL DOPPIETTO ELETTRONICO NON CONDIVISO E' DELOCALIZZATO E QUINDI E' MENO DISPONIBILE AD ESSERE CEDUTO AD UN PROTONE.

LE AMMIDI

Un'ammide è un composto contenente azoto.



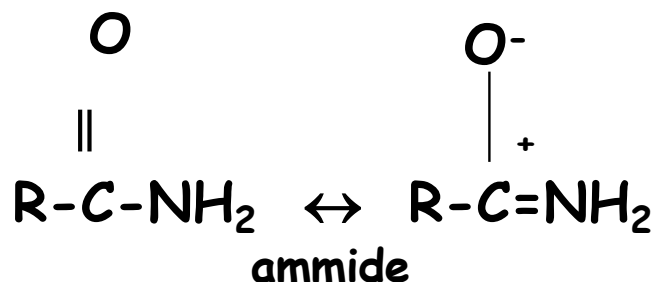
Le ammidi derivano dalla reazione tra un **acido** ed una **ammina**.



LA BASICITÀ DELLE AMMINE E DELLE AMMIDI

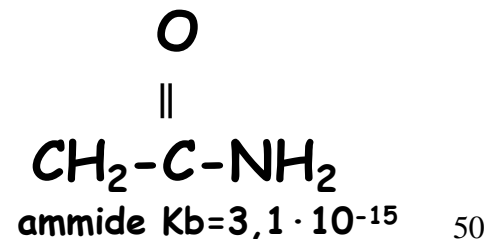
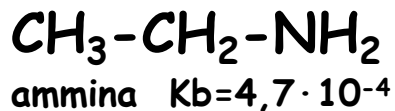


DOPPIETTO SULL'AZOTO LOCALIZZATO, DISPONIBILE PER LA PROTONAZIONE

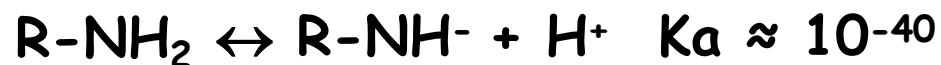


DOPPIETTO SULL'AZOTO DELOCALIZZATO, MENO DISPONIBILE PER LA PROTONAZIONE

L'effetto della delocalizzazione si evidenzia dai più bassi valori di K_b delle ammidi rispetto a quelli delle ammine



LE AMMINE PRIMARIE SONO ACIDI MOLTO PIÙ DEBOLI DEGLI ALCOLI

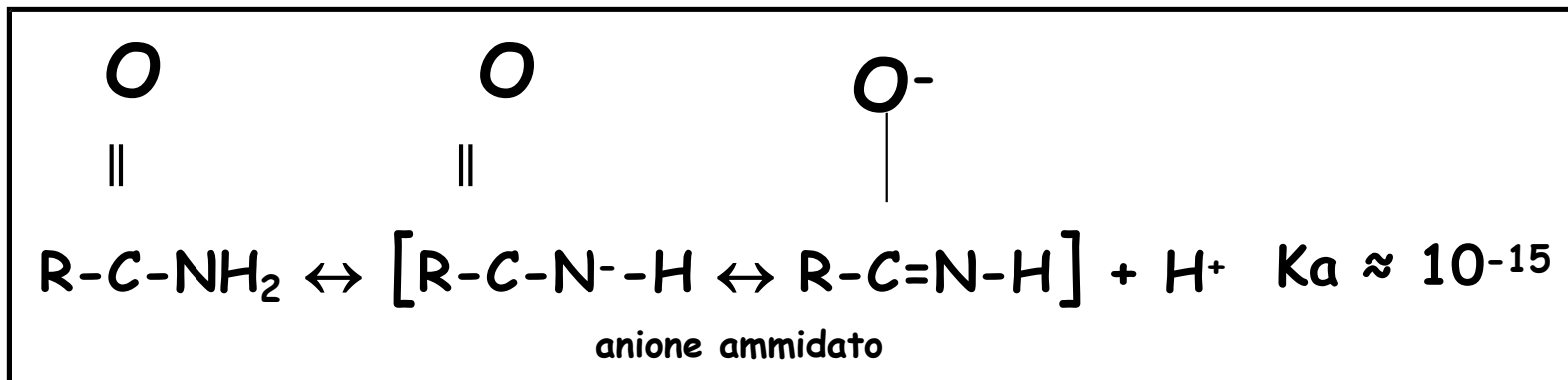


Il pKa delle ammine primarie é ≈ 40

Il pKa degli alcoli é ≈ 16

Il motivo é che l'azoto é molto meno elettronegativo dell'ossigeno, e quindi stabilizza la carica negativa meno efficacemente.

LE AMMIDI SONO ACIDI MOLTO PIU' FORTI DELLE AMMINE

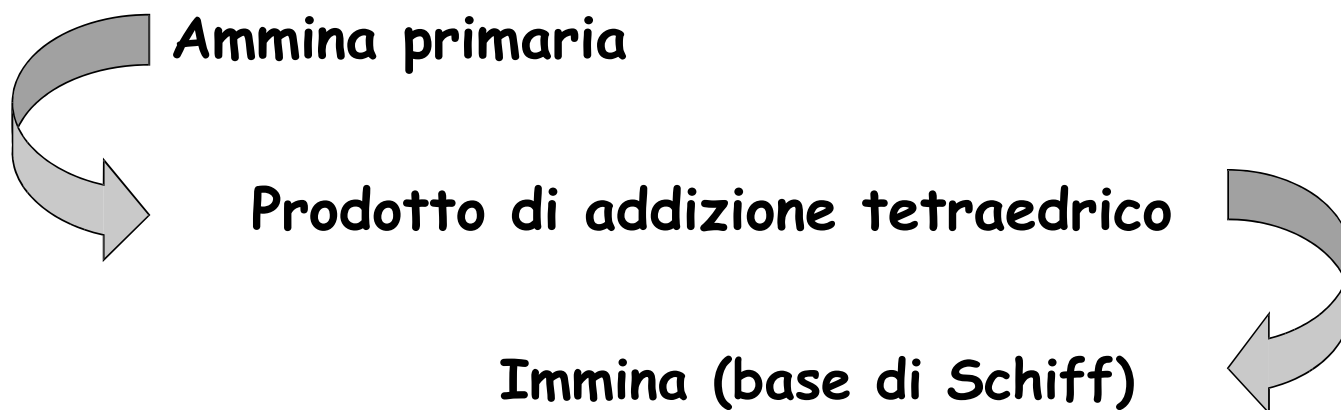


I loro valori di pKa sono vicini a quelli degli alcoli.

La carica negativa dello ione amidato può essere delocalizzata per risonanza.

L'azoto dell'ammide porta una parziale carica positiva, é quindi piú facile per l'ammide perdere un protone, anch'esso carico positivamente.

L'ADDIZIONE di NUCLEOFILI ALL'AZOTO



RIASSUNTO

Acile	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$	Carbossilico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Ossidrilico	$-\text{OH}$
Amidico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	Pirofosforico (difosforico)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Imminico	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{NH} \\ \diagdown \end{array}$
Amminico	$-\text{NH}_2$	Etere	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	Fosforico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Carbonilico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$	Etere	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	Sulfidrilico	$-\text{SH}$

Some examples involving carbon:

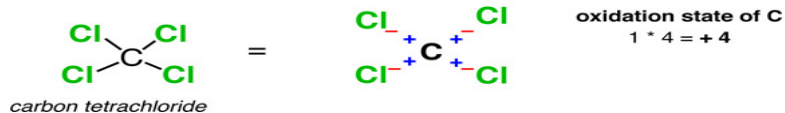
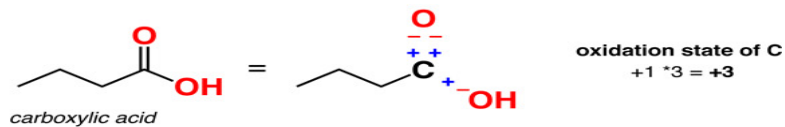
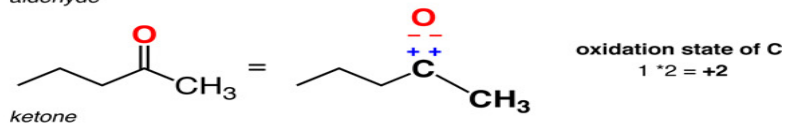
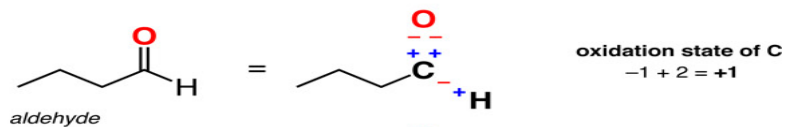
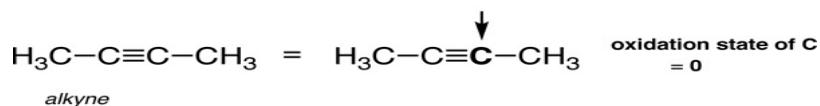
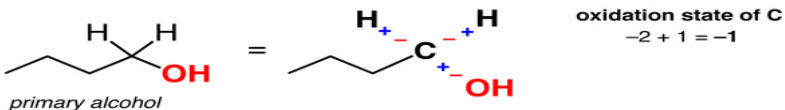
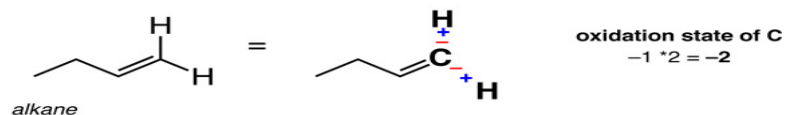
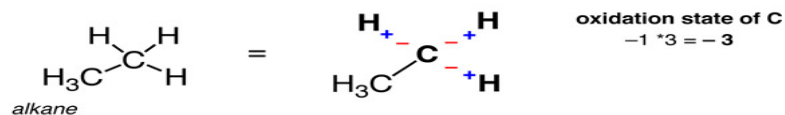
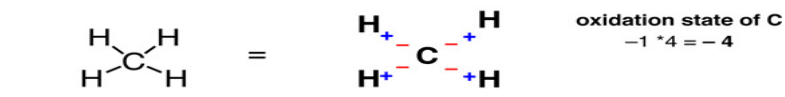
Notes

- Every bond between C and another C does not alter the oxidation state.
- Every bond between C and H will **decrease the oxidation state by 1**
- Every bond from C to a more electronegative element (such as O, N, Cl, etc.) will **increase its oxidation state by 1**

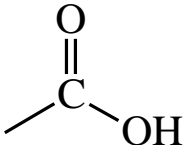
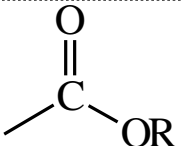
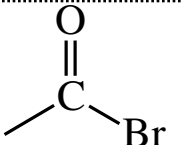
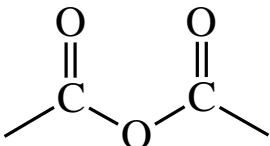
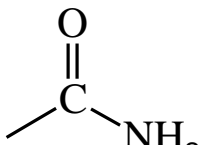
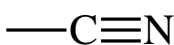
recall that electronegativity: $F > O > N, Cl > Br > C > H$

RIASSUNTO

Stati di ossidazione del Carbonio



Il nome viene costituito aggiungendo la desinenza specifica del gruppo funzionale al nome dell'idrocarburo corrispondente.

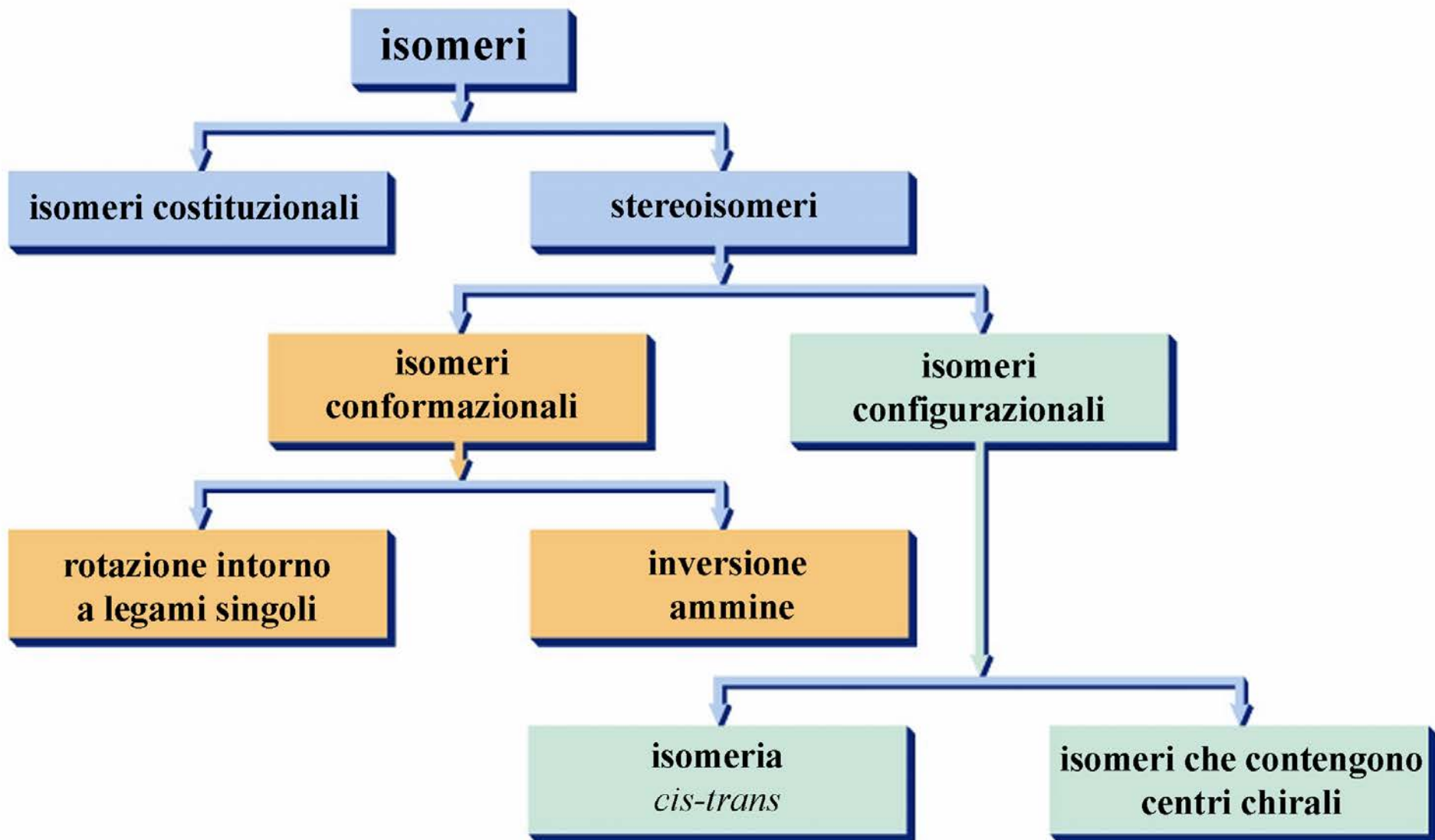
CLASSE	GRUPPO FUNZIONALE	DESINENZA	PREFISSO
Acido carbossilico		Acido -oico	carbossi-
Estere		-oato di alchile	alcossicarbonil-
Alogenuro acilico		Alogenuro di -oile	alogenoformil-
Anidride		Anidride -oica	
Ammide		-ammide	carbammoil-
Nitrile		-nitrile	ciano-

Nome	Struttura*	Desinenza	Esempio	Nome	Struttura*	Desinenza	Esempio
Alchene (doppio legame)		-ene	$H_2C=CH_2$ Eteno	Tiolo		-tiolo	CH_3SH Metantiolo
Alchino (triplo legame)		-ino	$HC\equiv CH$ Etilino	Solfuro		solfuro	CH_3SCH_3 Dimetilsolfuro
Arene (anello aromatico)		Nessuna	 Benzene	Disolfuro		disolfuro	CH_3SSCH_3 Dimetil disolfuro
Alogenuro		Nessuna	CH_3Cl Clorometano	Carbonile			
Alcol		-olo	CH_3OH Metanolo	Aldeide		-ale	CH_3CHO Etanale
Etere		etere	CH_3OCH_3 Dimetil etere	Chetone		-one	CH_3COCH_3 Propanone
Monofosfato		fosfato	$CH_3OPO_3^{2-}$ Metil fosfato	Acido carbossilico		acido -oico	CH_3COOH Acido etanoico
Ammina		-ammina	CH_3NH_2 Metilammina	Etere		-oato	CH_3COOCH_3 Etanoato di metile
Immina (base di Schiff)		Nessuna	$CH_3C(=NH)CH_3$ Immina dell'acetone	Ammide		-ammide	CH_3CONH_2 Etanammide
Nitrile		-nitrile	$CH_3C\equiv N$ Etanonitrile	Anidride dell'acido carbossilico		anidride -oica	$CH_3COOCC(=O)CH_3$ Anidride etanoica
Nitro		Nessuna	CH_3NO_2 Nitrometano	Cloruro dell'acido carbossilico		Cloruro di -oile	CH_3COCl Cloruro di etanoile

*I legami di cui non sono specificate le connessioni si considerano attaccati agli atomi di carbonio o di idrogeno nella restante parte della molecola.

Le formule di struttura

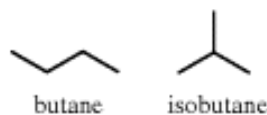
- La chimica è innanzitutto una scienza della molecola!
- Di fronte ad un problema un chimico si chiede subito: **Qual'è la struttura del composto?**
- Le strutture molecolari forniscono un numero notevole di informazioni se le si sa interpretare. Esse forniscono ad esempio una base per capire le proprietà osservate, per prevederne delle nuove.
- L'importanza della struttura è facilmente intuibile dall'enorme tempo speso dai chimici e biochimici per determinarla e per sviluppare sempre nuove metodiche volte a migliorare questa tecnica.



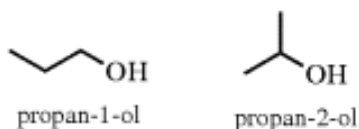
Isomers

Constitutional (structural) isomers different bonding patterns

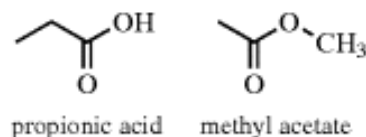
Chain isomers



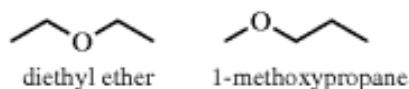
Position isomers



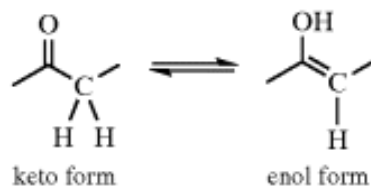
Functional group isomers



Metamers

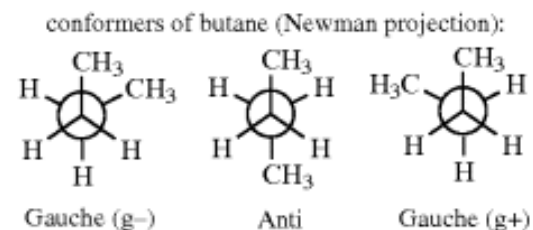


Tautomers

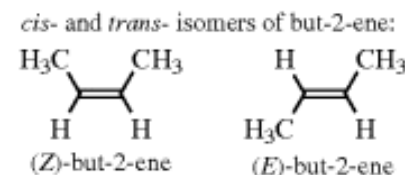


Stereoisomers (spatial isomers) different orientations of atoms in space

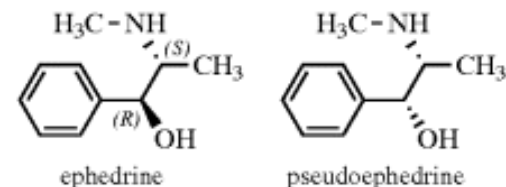
Conformational isomers differ by rotation about single bonds



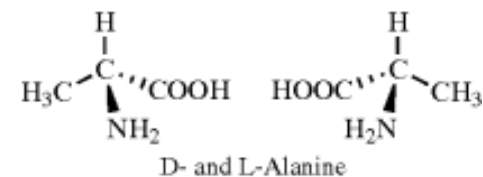
Configurational isomers stereoisomers that are not conformers



Diastereomers stereoisomers that are not enantiomers



Enantiomers optical isomers: non-identical mirror-image structures



(D-L system labels the whole molecule, while R/S system labels the absolute configuration of each chirality center)

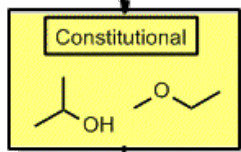
Do the compounds have the same molecular formulae?

NO
Not isomers

YES
Isomers

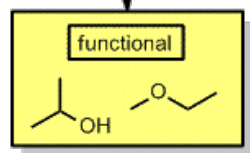
Do the compounds have the atoms connected in the same order?

NO

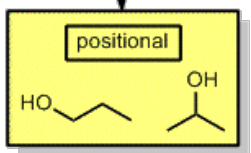


Do the compounds have different...

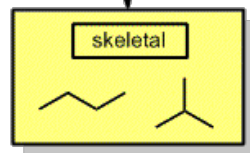
functional groups



locations for functional groups or substituents



backbone



YES

Stereoisomers

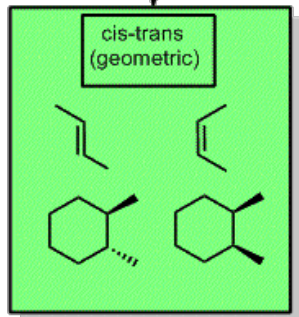
Can the compounds be interconverted by rotation about single bonds?

NO

Configurational

Is the isomerism due to restricted rotation?

YES

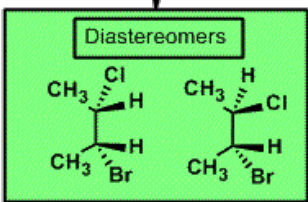


NO

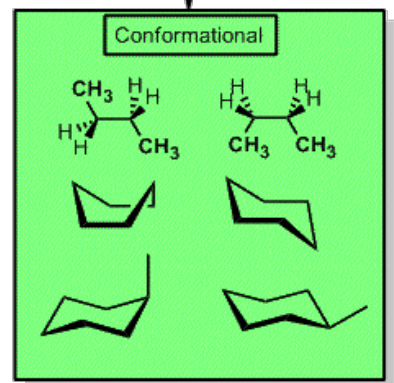
Optical

Are the compounds non-superimposable mirror images?

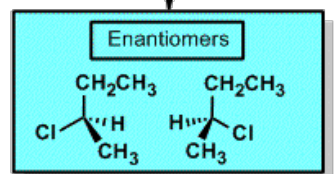
NO



YES



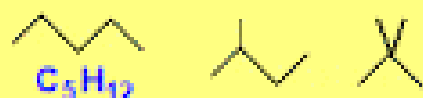
YES



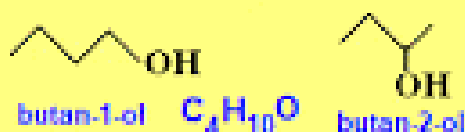
ISOMERISM

Structural Isomerism

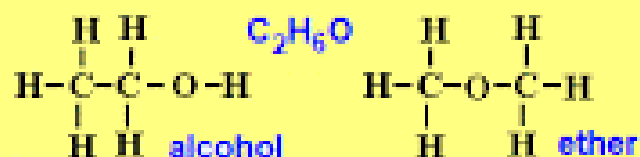
Carbon chain isomerism



Positional isomerism



Functional group isomerism

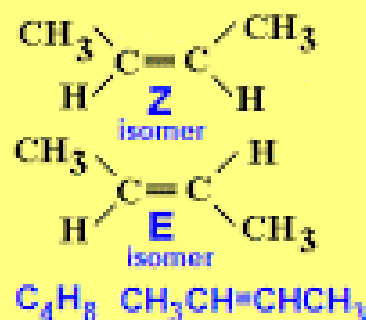


Tautomerism - an isomerisation reaction

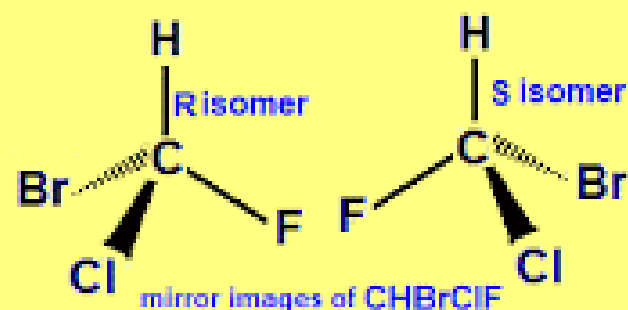


Stereoisomerism

E/Z isomerism



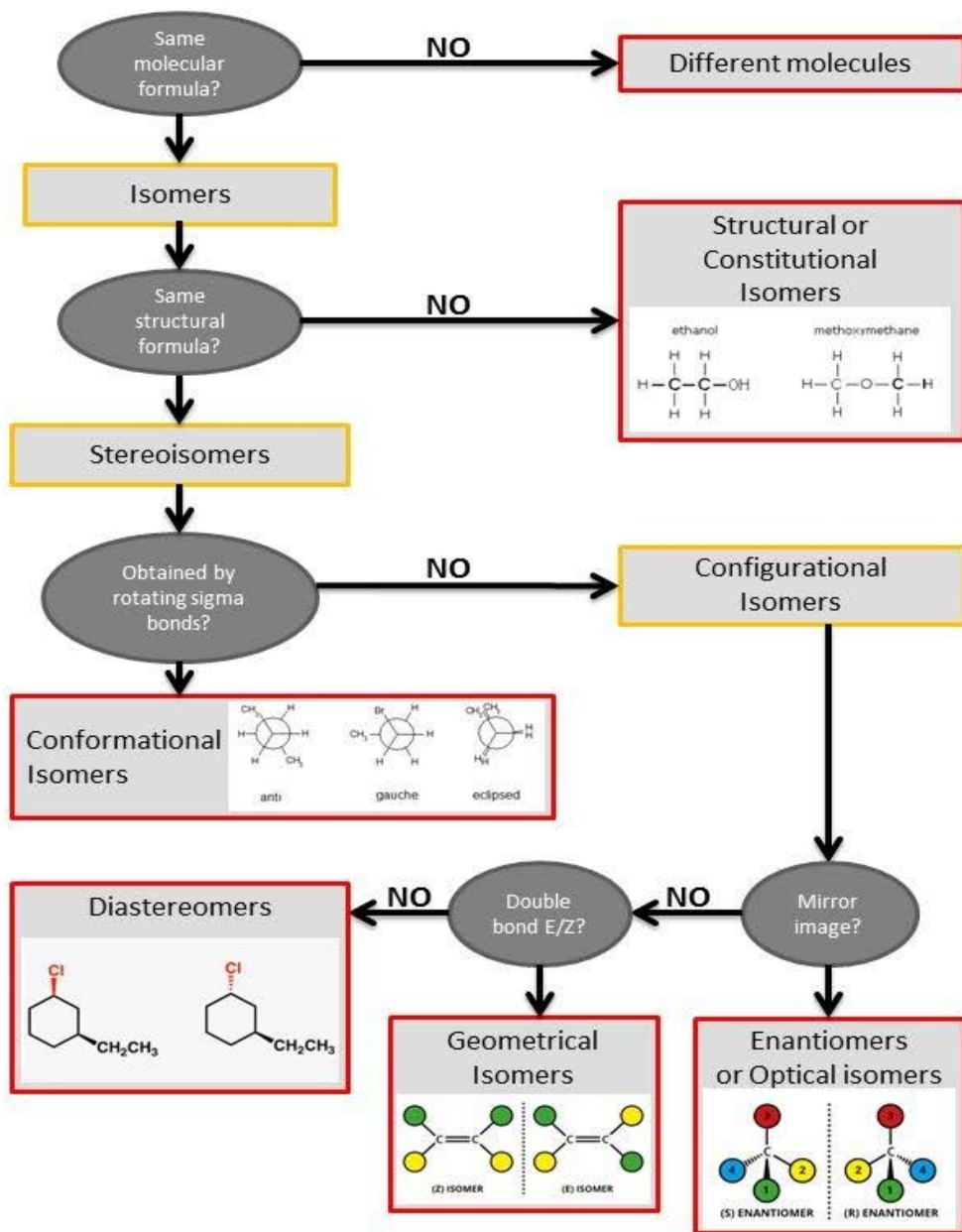
R/S isomerism

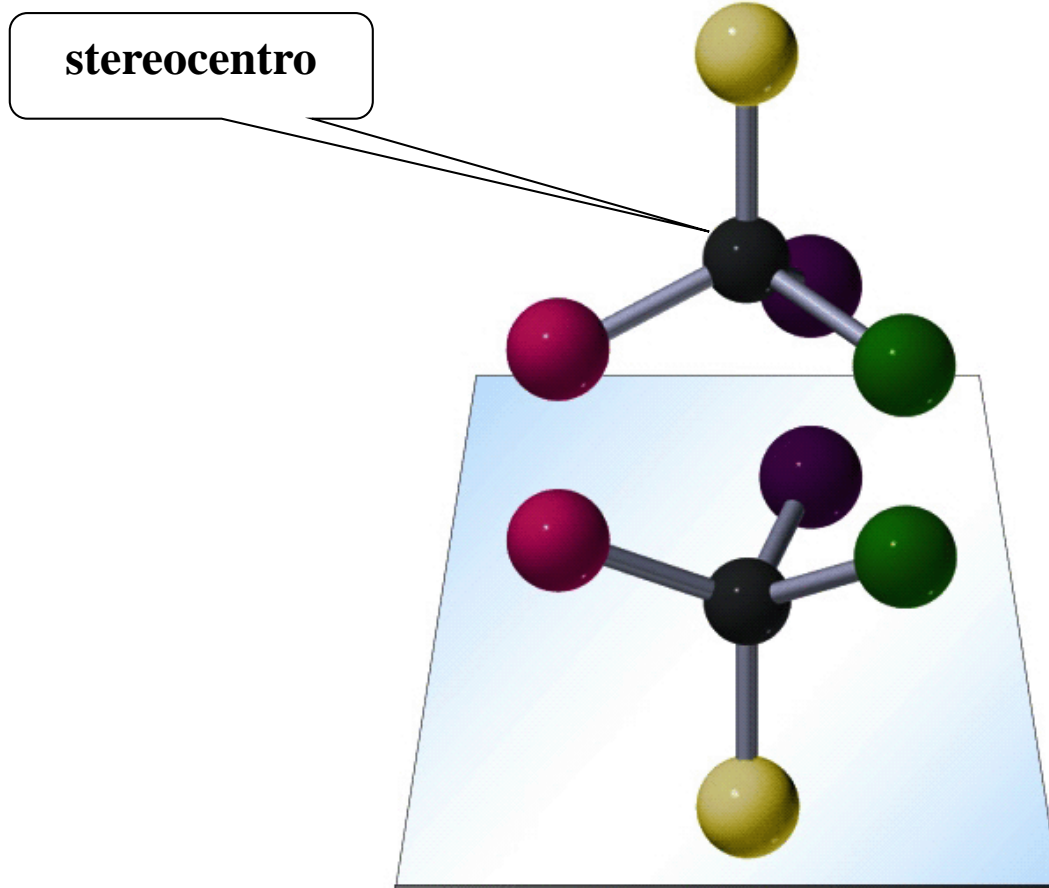


STRUCTURAL ISOMERS have the same molecular formula, but different arrangements of the atoms in the molecule - the compounds differ in the order the atoms are connected.

STEREISOMERS have both the same molecular formula and structural formula (connected in the same way), but differ in the spatial arrangement of the atoms in the molecule.

Isomers



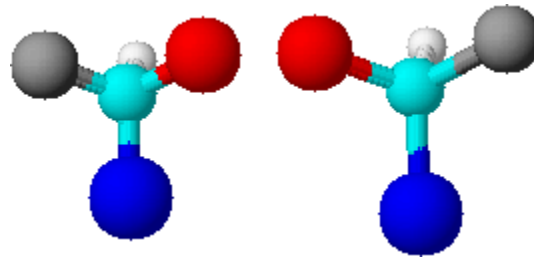


Immagini speculari non sovrapponibili

Il caso più comune di chiralità nelle molecole organiche è un atomo di carbonio legato a quattro atomi o gruppi di atomi differenti.

GLI ENANTIOMERI

- Sistema di nomenclatura R S

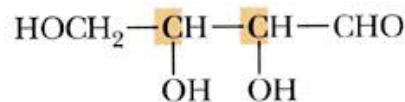
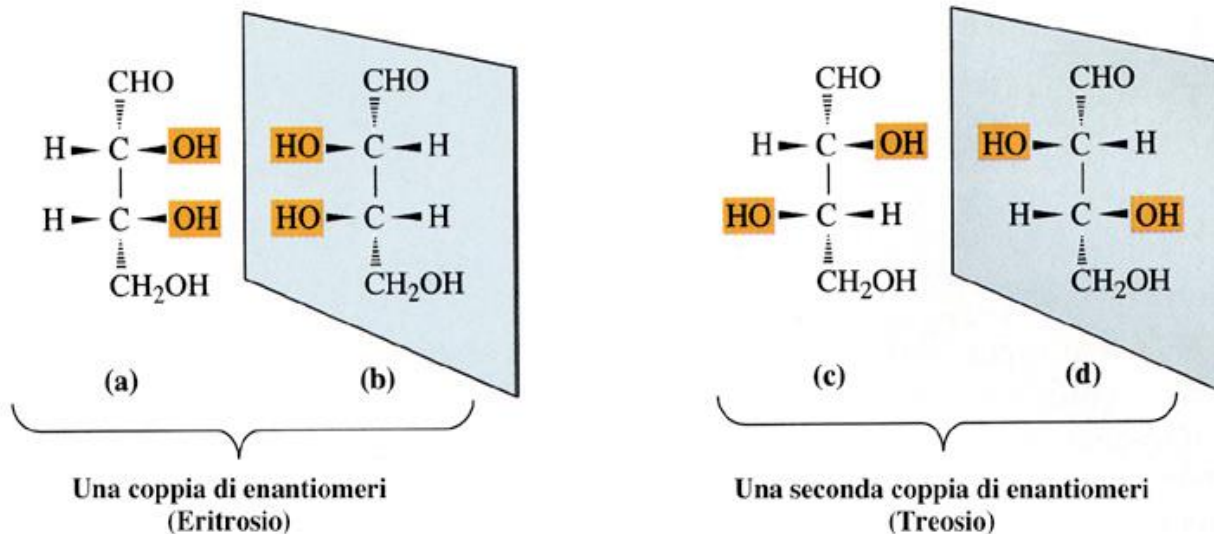


- Proiezione di Fischer e nomenclatura D, L

COMPOSTI CON PIÙ CENTRI CHIRALI

FIGURA 4.4

I quattro stereoisomeri del 2,3,4-triidrossibutanale, un composto con due stereocentri.



2,3,4-Triidrossibutanale

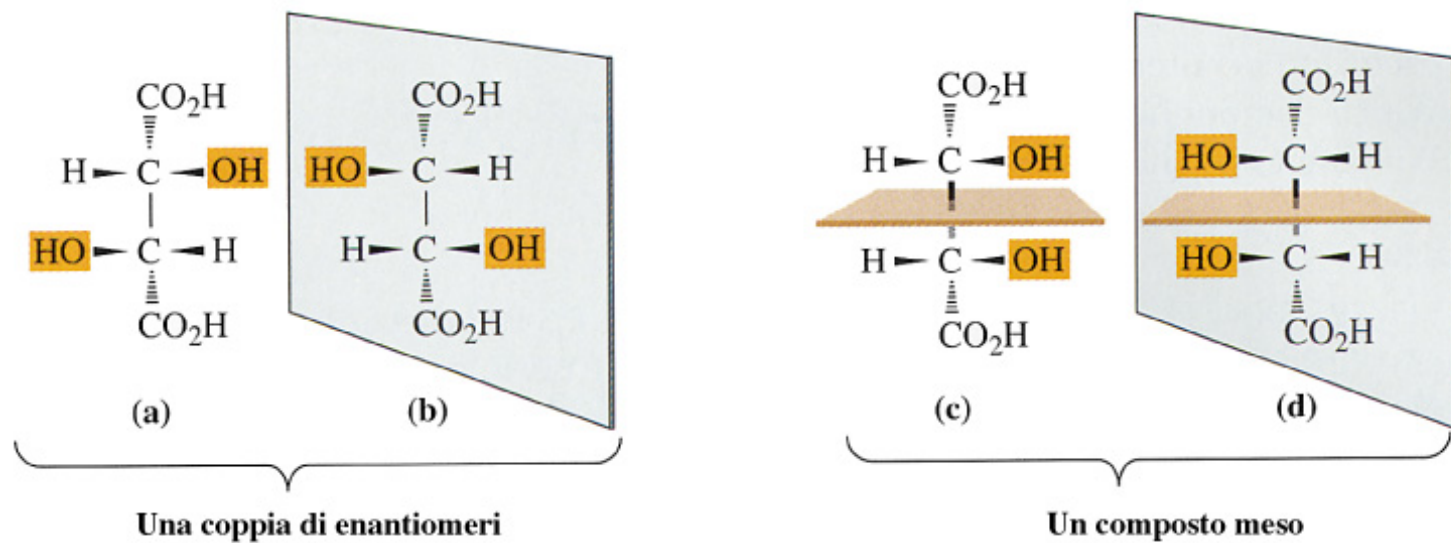


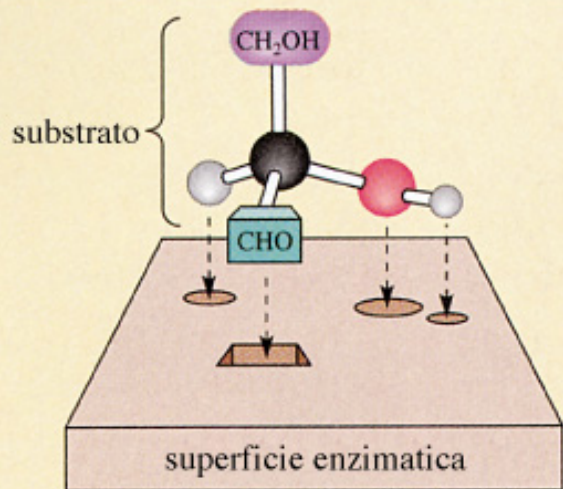
FIGURA 4.5

Stereoisomeri dell'acido tartarico. Una coppia di enantiomeri ed un composto meso.

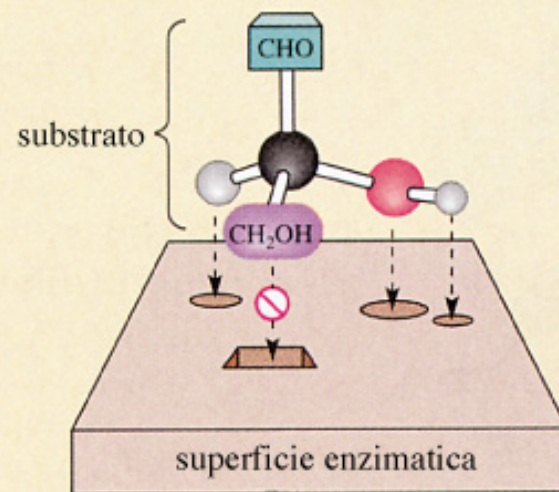
Conseguenze della chiralità molecolare

La più importante conseguenza della chiralità di una molecola è l'esistenza di tale molecola in due forme enantiomorfe. Un'altra conseguenza notevole è la possibilità che una molecola chirale mostri "attività ottica", cioè la capacità di ruotare un piano di luce circolarmente polarizzata. La chiralità è condizione necessaria perché una molecola possa avere attività ottica, ma non è sufficiente. Va anche ricordato che solo enantiomeri puri o miscele non equimolecolari di enantiomeri possono manifestare attività ottica.

Un breve esame della natura fisica della luce piano polarizzata e della natura stereochimica dell'interazione tra il raggio e la molecola spiega perché.



Questo enantiomero della gliceraldeide interagisce con i tre siti specifici di legame sulla superficie dell'enzima



Questo enantiomero della gliceraldeide non riesce ad interagire con tutti e tre i siti di legame

FIGURA 4.10

Diagramma schematico della superficie di un enzima che è in grado di interagire con la (*R*)-(+)-gliceraldeide in tre siti di legame, ma solo in due di questi siti con la (*S*)-(-)-gliceraldeide.