

Corso di Laurea

**TECNICHE DELLA PREVENZIONE
NELL'AMBIENTE E NEI LUOGHI DI LAVORO**

Corso Integrato di Chimica e Biochimica

Modulo di CHIMICA ORGANICA

Prof. Giuseppe Faita

a.a. 2013/14

Introduzione

La Chimica Organica è la chimica dei *composti del carbonio*; oltre a questo elemento, tali composti sono costituiti da pochi altri elementi, soprattutto idrogeno, ossigeno e azoto, talvolta zolfo e fosforo. Ad oggi sono stati sintetizzati, isolati e caratterizzati oltre 10 milioni di composti contenenti C, H, N, O. Tali composti hanno utilizzi molteplici e sono frequentissimi anche nella vita comune di ogni giorno: cibi, odori, fragranze, farmaci, prodotti cosmetici, plastiche, pellicole, resine, coloranti, zuccheri, grassi, proteine, ecc.

Obiettivo principale di questo corso è quello di fornire nozioni di base per il riconoscimento della struttura delle molecole organiche, per assegnare la corretta nomenclatura dei composti organici e per razionalizzare le principali proprietà chimico-fisiche dei principali gruppi funzionali.

Dopo un'iniziale cenno al concetto di legame covalente e alla forma delle molecole, verranno presentati i vari gruppi funzionali, la relativa nomenclatura (sia per composti mono- che per quelli polifunzionali), le principali interazioni intermolecolari e le conseguenti proprietà chimico-fisiche.

Sarà quindi introdotto il concetto di stereoisomeria che verrà esemplificato al fine riconoscere la presenza di stereocentri e di prevedere il numero e la tipologia dei vari stereoisomeri.

Saranno in ultimo effettuati alcuni approfondimenti sulla struttura delle cosiddette biomolecole (zuccheri, grassi e proteine) e su alcuni aspetti specifici legati alla loro reattività.

1. Legame covalente e forma delle molecole

Gli atomi sono composti da un nucleo (costituito da protoni e da neutroni) e da elettroni. Questi ultimi occupano uno spazio ben definito *orbitale* e caratterizzato da una certa energia, da una sua forma e da una determinata distanza dal nucleo. Gli orbitali sono caratterizzati da livelli energetici principali e secondari e quelli ad uguale energia sono detti *degeneri*.

I livelli principali (*gusci*) sono caratterizzati da un numero quantico principale (1, 2, 3, ...) e corrispondono ai diversi periodi della tabella periodica. Ogni livello principale da uno o più livelli secondari (*orbitali*) chiamati *s*, *p*, *d*, *f*. Limitandosi ai primi due orbitali (quelli che più frequentemente si incontrano in Chimica Organica) è importante tener presente che:

- l'orbitale "s" è singolo ed è a simmetria sferica (Figura 1.1 – a);
- l'orbitale "p" è triplamente degenero essendo costituito da tre orbitali a forma "lobata", ognuno dei quali è orientato lungo ciascuno dei tre assi cartesiani x,y,z (orbitali p_x , p_y e p_z , Figura 1.1 – b).

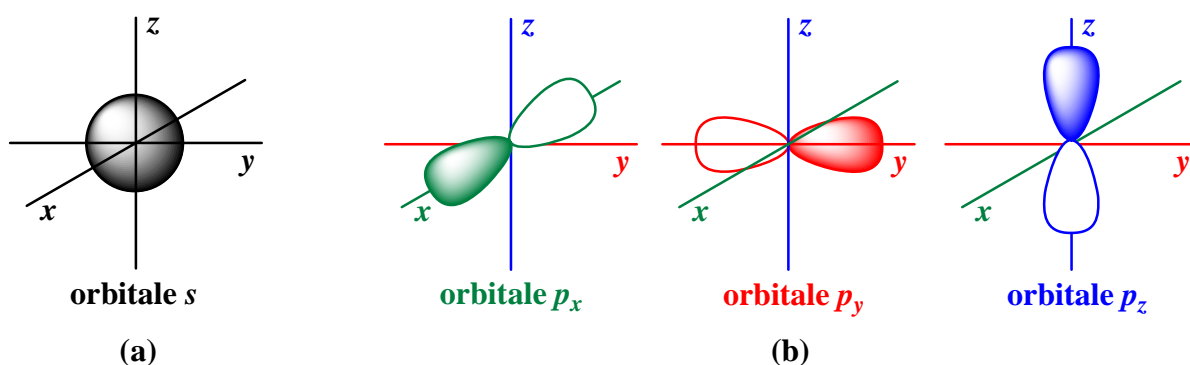


Figura 1.1

La *configurazione elettronica* di un atomo descrive la distribuzione degli elettroni nei diversi orbitali. Delle innumerevoli possibilità concentriamo l'attenzione su quella a più bassa energia (*configurazione elettronica dello stato fondamentale*), cioè quella in cui gli elettroni riempiono gli orbitali a minore energia. Le regole per definire la configurazione elettronica dello stato fondamentale dei vari atomi sono le seguenti:

- gli elettroni occupano gli orbitali riempiendoli in ordine di energia crescente:
 $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \dots$;
- ciascun orbitale può contenere solo due elettroni (con spin antiparallelo);
- nel caso di orbitali degeneri, prima di accoppiare un secondo elettrone in un orbitale parzialmente occupato, si occupano parzialmente (con un solo elettrone) i rimanenti orbitali degeneri vuoti.

Limitandoci agli atomi del secondo periodo (quelli più frequenti in Chimica Organica) e quindi agli orbitali con numero quantico principale 1 e 2, la Figura 1.2 illustra a scopo esemplificativo la configurazione elettronica dello stato fondamentale di alcuni atomi.

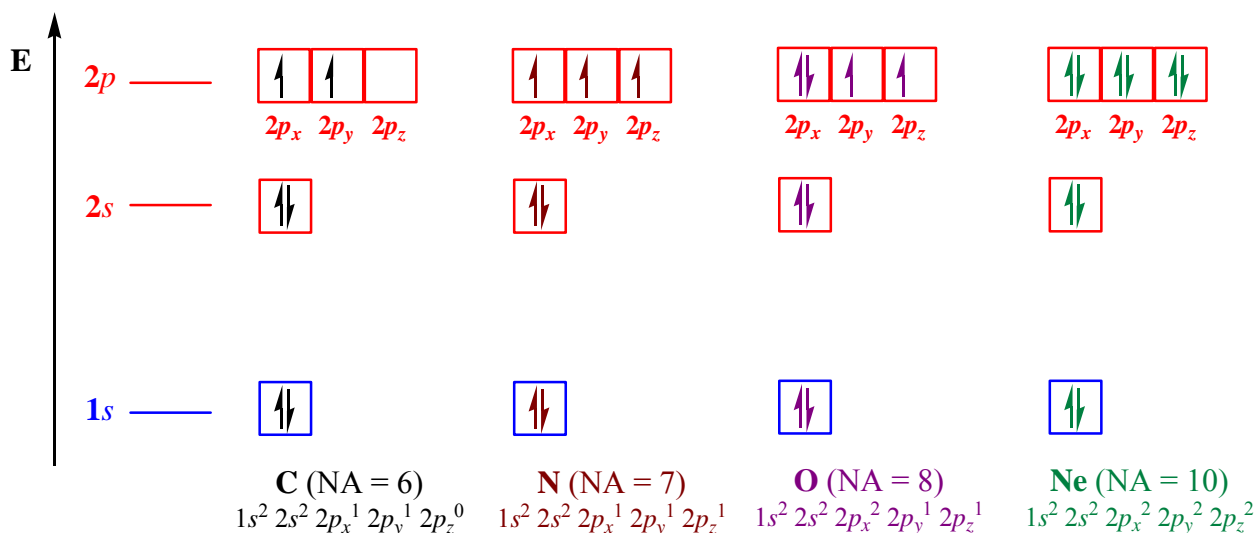


Figura 1.2

La reattività chimica rappresenta la tendenza di ciascun atomo a formare legami. Da questo punto di vista un ruolo fondamentale è rappresentato dall'ultimo livello energetico, se parzialmente occupato. Tal livello è detto *guscio (o strato) di valenza* e gli elettroni in esso contenuti sono detti *elettroni di valenza* e tale numero corrisponde al numero del gruppo della tavola periodica.

Negli esempi illustrati in Figura 1.1 il C possiede 4 e^- di valenza nel guscio di valenza 2 (e pertanto appartiene al IV gruppo), l'N ha 5 e^- di valenza (V gruppo) e l'O 6 e^- (VI gruppo). In tutti questi casi la *non* completezza del guscio di valenza determinerà la tendenza di questi atomi a formare legami (quindi a “reagire”) al fine di completare lo strato di valenza che, per gli elementi del 2° periodo, significa raggiungere il numero di otto e^- (*regola dell'ottetto*). Nel caso invece del Ne, la completezza dello strato di valenza determinerà l'inerzia di tale elemento a reagire con altri elementi a dare composti pluriatomici (gas nobili o “inerti”).

La tendenza a completare lo strato di valenza viene soddisfatta, come detto, attraverso la formazione del legame chimico che può avvenire attraverso:

- *cessione / acquisto di un elettrone*; un atomo può o acquistare un e^- per formare un anione oppure cedere un e^- per formare un catione. Il legame tra anione e catione è di natura prettamente coulombiana ed è detto *legame ionico*.
- *condivisione di elettroni*; due atomi possono condividere una coppia di e^- (in genere un e^- per atomo) a dare il cosiddetto *legame covalente*.

La tipologia di legame tra due atomi (legame ionico vs legame covalente) è funzione della *differenza di elettronegatività* (EIN) tra gli atomi coinvolti nella formazione del legame. L'elettronegatività è una misura della tendenza di un certo atomo ad acquistare e^- ed è generalmente quantificata dalla cosiddetta scala di Pauling.

- L'elettronegatività aumenta lungo un periodo da dx. verso sin. in quanto aumenta la carica nucleare.
- L'EIN tende a diminuire in un gruppo (dall'alto verso il basso) perché aumenta la distanza tra e^- di valenza e nucleo dell'atomo.

Se la differenza di EIN (ΔEIN) è ≥ 1.9 D, il legame è solitamente considerato di tipo ionico, se invece ΔEIN è ≤ 1.9 , allora il legame è generalmente considerato di tipo covalente (Figura 1.3).

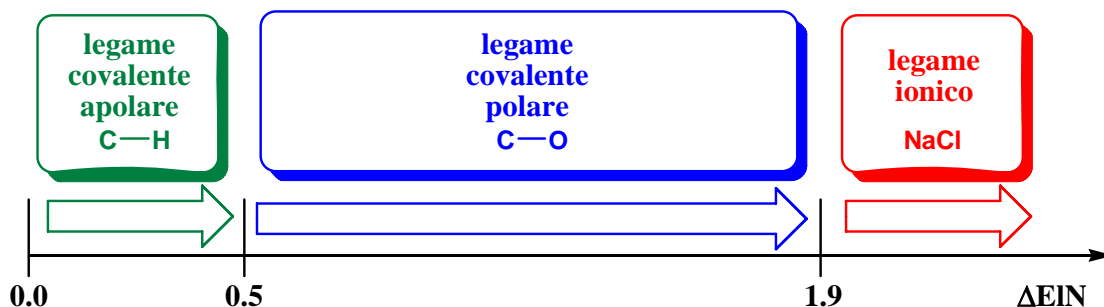


Figura 1.3

Il caso più semplice di legame covalente è quello della molecola di idrogeno (H_2) in cui ognuno dei due atomi partecipa alla formazione del legame condividendo l'elettrone di valenza dell'orbitale $1s$. La sovrapposizione degli orbitali avviene lungo l'asse internucleare e porta alla formazione di un legame semplice (legame σ). Nel caso di H_2 (o di altre molecole binucleari come N_2 e O_2), essendo ovviamente nulla la differenza di EIN tra i due atomi coinvolti, il legame covalente è detto omopolare, Figura 1.4 (A).

Il legame covalente si caratterizza per la lunghezza e per l'energia di legame. Inoltre, nel caso in cui gli atomi coinvolti siano tra loro diversi, la distribuzione della coppia di e^- tra i due nuclei non sarà omogenea, ma spostata verso l'atomo maggiormente EIN generando una parziale separazione di carica δ^- sull'atomo più EIN e δ^+ su quello meno EIN, Figura 1.4 (B).

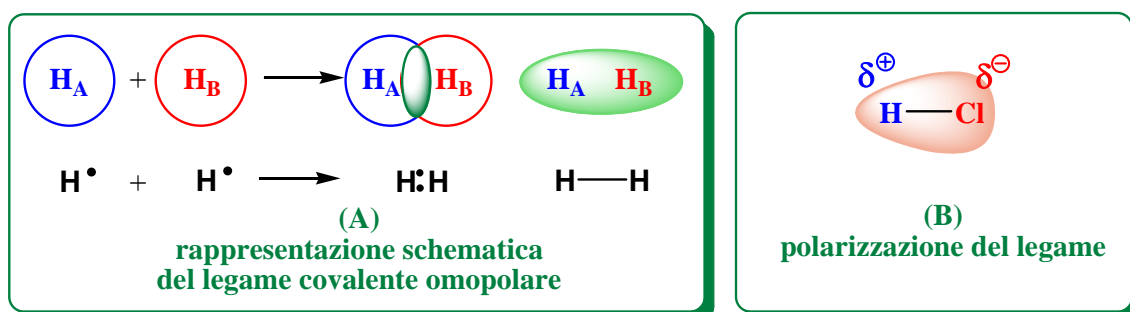


Figura 1.4

La rappresentazione di molecole o ioni attraverso le cosiddette strutture di Lewis può essere facilmente ottenuta attraverso il seguente percorso.

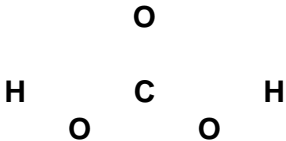
1. Determinare il numero di e^- di valenza del composto (nel caso di ioni sommare 1 e^- per ogni carica negativa e sottrarre 1 e^- per ogni carica positiva) e quindi calcolare il numero di coppie di e^- da sistemare nel composto.
2. Determinare la sistemazione di ciascun atomo nel composto.
3. Unire gli atomi con legami semplici utilizzando una coppia di e^- per ciascun legame.
4. Completare la struttura ottezziale di ciascun elemento sistemando le coppie elettroniche residuali come *coppie solitarie (o non condivise)* e/o formando legami doppi (condivisione di due coppie di e^-) e tripli (condivisione di due coppie di e^-).

In Figura 1.5 si illustra schematicamente il percorso per rappresentare la struttura di Lewis dell'acido carbonico (H_2CO_3).

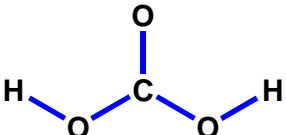
H_2CO_3 - acido carbonico

- 1** **Calcolo delle coppie di valenza**

Ciascun Ossigeno partecipa con $6 e^-$, ciascun Idrogeno con $1 e^-$ e il Carbonio con $4 e^-$. Il numero totale di elettroni di valenza è pertanto: $3 * 6 e^- + 2 * 1 e^- + 1 * 4 e^- = 24 e^-$ che corrisponde a $24/2 = 12$ coppie di e^- di valenza.
- 2** **Disporre gli atomi**


- 3** **Unire gli atomi con legami semplici**

Si formano 5 legami utilizzando 5 coppie di e^- . Restano da sistemare 7 coppie elettroniche.


- 4** **Completare l'ottetto di ciascun atomo**

1 coppia di e^- forma un **legame doppio** tra C e O; 6 coppie di e^- completano l'ottetto dell'ossigeno formando ognuna una **coppia solitaria**.

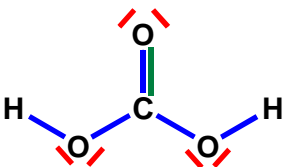
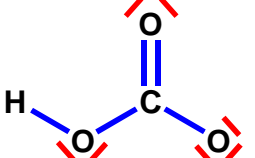


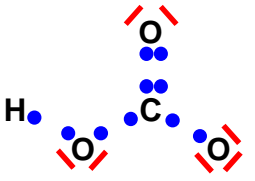
Figura 1.5

Nel caso di molecole poliatomiche cariche (anioni e cationi) è importante saper determinare su quale atomo è posizionata la carica positiva o negativa. La carica di un atomo in uno ione poliatomico o in una molecola è detta *carica formale*. In Figura 1.6 si descrive la procedura per determinare la carica formale utilizzando come esempio lo ione bicarbonato HCO_3^- .

Calcolo della carica formale per lo ione bicarbonato, HCO_3^-

- 1** Scrivere la struttura di Lewis corretta


- 2** Assegnare a ciascun atomo la metà degli elettroni di legame e entrambi gli elettroni di non legame


- 3** Confrontare il numero di elettroni assegnati a ciascun atomo con il corrispondente numero degli elettroni di valenza: se la **differenza** è diversa da 0 (+ o -) essa costituisce la carica formale di quel determinato atomo.

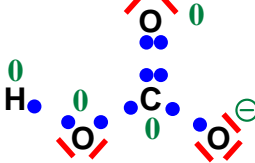


Figura 1.6

Una volta determinata la struttura di Lewis di un determinato composto, è possibile prevedere la geometria di una molecola (con particolare riguardo agli angoli di legame) utilizzando il modello *VSEPR* (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*). Gli e^- di valenza sono coinvolti in legami semplici, doppi e tripli, oppure possono essere non condivisi (coppie solitarie). Le varie regioni di densità elettronica attorno ad un atomo si dispongono in modo da minimizzare le interazioni repulsive, cioè il più possibile distante l'una dall'altra.

n.ro regioni densità elettronica	geometria prevista	angolo di legame
4	tetraedrica	109.4°
3	trigonale planare	120.0°
2	lineare	180.0°

Consideriamo alcuni esempi di composti in cui il n.ro di regioni di densità elettronica è pari a 4: CH₄, NH₃ e H₂O. Nel caso del metano, le quattro regioni elettroniche sono esattamente equivalenti, essendo rappresentate dai quattro legami C–H. La geometria risultante è esattamente quella del tetraedro ed ognuno degli angoli H–C–H corrisponde esattamente al valore atteso (109.4°), Figura 1.7a. Nel caso dell'ammoniaca, le quattro regioni elettroniche sono rappresentate dai tre legami N–H e dalla coppia solitaria sull'atomo di azoto. Le coppie solitarie sono meno localizzate rispetto alle coppie di elettroni di un legame singolo e determinano conseguentemente una maggiore repulsione che si traduce in una riduzione degli angoli di legame H–N–H. Ne deriva una geometria tetraedrica leggermente distorta con una riduzione dell'angolo di legame H–N–H dal valore atteso di 109.4° al valore osservato di 107.3°, Figura 1.7b. Tale distorsione risulterà ulteriormente accentuata nel caso dell'acqua in quanto le regioni elettroniche con maggiore interazione repulsiva (le coppie solitarie sull'atomo di ossigeno) sono due; ne consegue che l'angolo di legame H–O–H sarà ancora leggermente ridotto risultando pari a 104.5°, Figura 1.7c.

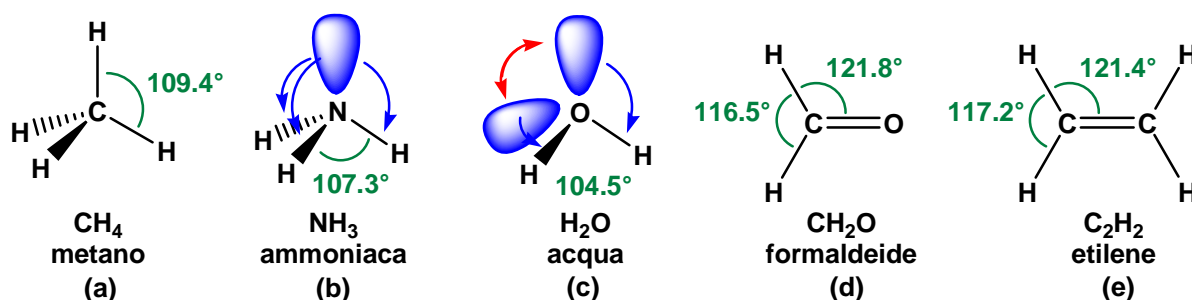


Figura 1.7

Considerando elementi con tre regioni di densità elettronica (formaldeide e etilene), la prevista geometria trigonale planare con angoli di 120° risulterà leggermente distorta in quanto la regione elettronica del doppio legame, contenente 4 e^- , agisce in modo analogo a quello visto per la coppia solitaria, determinando una maggiore repulsione verso le regioni elettroniche corrispondenti ai legami semplici (Figura 1.7, d,e).

Il modello VSEPR, per quanto utile, lascia alcune questioni senza risposta; in particolare non risulta spiegata la relazione tra struttura molecolare e reattività chimica: ad esempio, quale sia la ragione per la maggior reattività osservata per i doppi legami C=C rispetto alla sostanziale inerzia chimica caratteristica dei legami semplici C–C.

Un modello più adeguato è quello che descrive la formazione del legame covalente come sovrapposizione di orbitali atomici. Considerando il caso della molecola di H₂, la sovrapposizione degli orbitali 1s di ciascun atomo porta alla formazione del legame semplice (legame σ) in cui la sovrapposizione degli orbitali atomici avviene lungo l'asse internucleare (Figura 1.4-A). Passando agli elementi del 2° periodo (in particolare C, N e O) risulta tuttavia necessario introdurre il concetto di *ibridazione* al fine di prevedere correttamente l'effettiva geometria molecolare nonché il numero di legami (e la loro tipologia) formati dai vari atomi nei diversi composti.

L'ibridazione prevede che gli orbitali atomici si combinino a formare i nuovi orbitali ibridi. Gli elementi del 2° periodo, mescolando gli orbitali 2s e 2p, formeranno tre tipi distinti di orbitali ibridi a seconda che l'orbitale 2s si mescoli con uno, due o tre orbitali 2p. Ovviamente le tre tipologie di orbitali ibridi saranno caratterizzate da un diverso contributo relativo dell'orbitale 2s e degli orbitali 2p. E' importante tener presente la regola fondamentale secondo cui **la combinazione di n orbitali atomici porta alla formazione di n orbitali ibridi**.

a. Orbitali ibridi sp^3 .

La combinazione dell'orbitale 2s con tutti e tre gli orbitali 2p porta alla formazione dei 4 orbitali ibridi sp^3 . I quattro orbitali ibridi sono degeneri (hanno cioè la stessa energia) e sono disposti nello spazio in modo da minimizzare le interazioni repulsive. Analogamente a quanto visto con il modello VSEPR, la migliore disposizione è quella corrispondente ad una geometria tetraedrica (Figura 1.8).

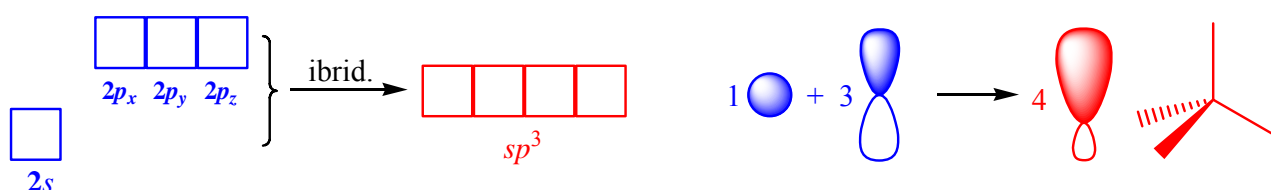


Figura 1.8

L'orbitale sp^3 è costituito dal 75% di orbitali p e dal 25% dall'orbitale s: la sua forma perderà quindi la simmetria caratteristica degli orbitali p, ma manterrà la forma *lobata*.

Consideriamo ora le configurazioni elettroniche di valenza del C, N e O utilizzando gli orbitali ibridi sp^3 (Figura 1.9).

Il C potrà formare 4 legami σ con i 4 orbitali 1s di 4 atomi di H; non risulta alcuna coppia solitaria e CH₄ presenterà una geometria tetraedrica con angoli di legame di 109.4°.

L'atomo di N formerà 3 legami σ con i 3 orbitali 1s di 3 atomi di H e sull'atomo di N rimarrà una coppia solitaria ospitata in un orbitale sp^3 . La geometria dell'ammoniaca sarà pertanto ancora tetraedrica, seppur leggermente distorta (angoli di legame di 107.3°).

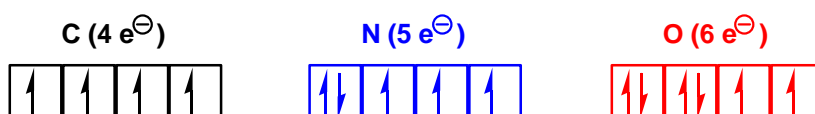


Figura 1.9

L'atomo di O formerà 2 legami σ con i 2 orbitali $1s$ di 2 atomi di H e sull'atomo di O rimarranno due coppie solitarie ospitate in due orbitali sp^3 . La geometria dell'acqua sarà ancora tetraedrica, seppur distorta (angoli di legame di 104.5°).

b. Orbitali ibridi sp^2 .

La combinazione dell'orbitale $2s$ con due soli orbitali $2p$ porta alla formazione di 3 orbitali degeneri denominati sp^2 ; l'orbitale $2p_z$ non è coinvolto nell'ibridazione e pertanto rimane inalterato. I tre orbitali sp^2 sono disposti in modo tale da minimizzare le interazioni repulsive (geometria trigonale planare), mentre l'orbitale $2p_z$ non ibridato è disposto perpendicolarmente al piano contenente i tre orbitali ibridi sp^2 (Figura 1.10). L'orbitale sp^2 presenta il 33% di carattere s e il 67% di carattere p ; rispetto all'orbitale sp^3 ricorderà maggiormente l'orbitale s (i due lobi dell'orbitale sono meno differenziati).

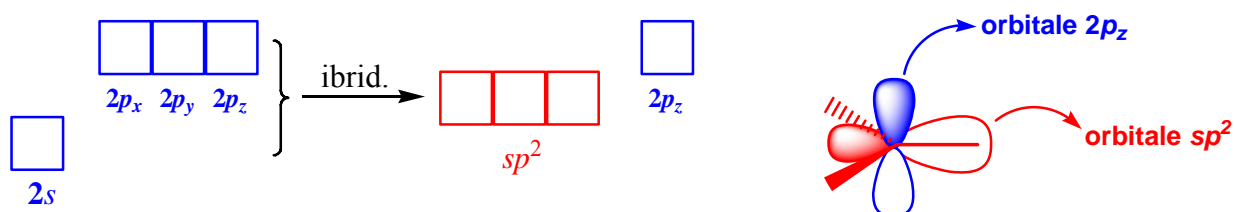


Figura 1.10

I tre orbitali sp^2 porteranno alla formazione di tre legami covalenti σ ; l'orbitale $2p_z$ non ibridato porterà alla formazione di un nuovo legame covalente interagendo con un analogo orbitale di un secondo atomo, attraverso una sovrapposizione di orbitali che avviene fuori dall'asse internucleare. Il legame così ottenuto è detto *legame π* in cui la sovrapposizione di orbitali è minore rispetto a quella di un legame σ ; da ciò consegue che i legami π sono più deboli dei legami σ e pertanto la loro scissione richiederà minore energia.

Consideriamo l'esempio dell'etilene ($H_2C=CH_2$) in cui entrambi gli atomi ibridati sp^2 sono rappresentati da atomi di C. Ognuno dei due C formerà due legami σ con due H a dare il frammento CH_2 . Si formerà quindi il legame σ tra i due atomi di C per sovrapposizione dei due orbitali sp^2 non ancora utilizzati. I due orbitali non ibridati $2p_z$ tra loro paralleli, uno per ciascun carbonio, si sovrapporranno a formare il legame π (Figura 1.11).

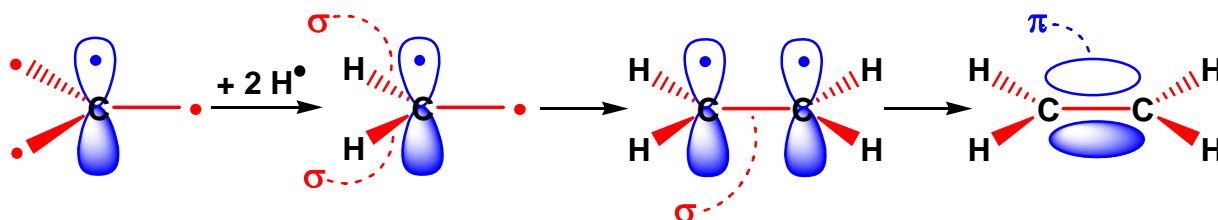


Figura 1.11

In modo analogo possiamo descrivere la struttura della formaldeide (CH_2O). Sia l'O che il C sono ibridati sp^2 . Si formano tre legami σ : due tra 2 orbitali sp^2 del C e gli orbitali $1s$ di 2 idrogeni, uno tra il restante orbitale sp^2 del carbonio ed un orbitale sp^2 dell'ossigeno (i due restanti orbitali sp^2 dell'ossigeno contengono le due coppie solitarie). Sull'O e sul C restano i due orbitali non ibridati $2p_z$ (contenti ciascuno 1 e^-) che portano alla formazione del legame π (Figura 1.12).

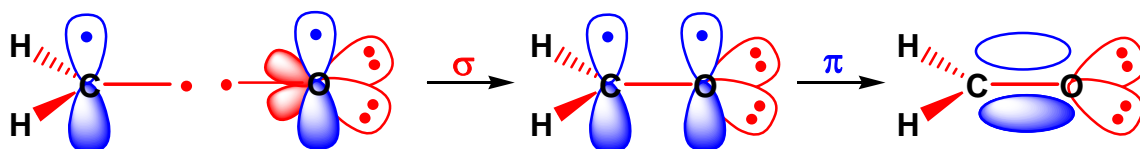


Figura 1.12

Sia l'etilene che la formaldeide sono molecole planari in quanto tutti gli atomi (e nel caso della formaldeide anche le due coppie solitarie) sono contenuti in unico piano.

c. Orbitali ibridi sp .

Gli orbitali ibridi sp si ottengono mescolando l'orbitale s e uno solo dei tre orbitali p . I due orbitali ibridi si dispongono secondo una geometria lineare (angolo di 180°) ed hanno il 50% di carattere s e il 50% di carattere p (Figura 1.13).

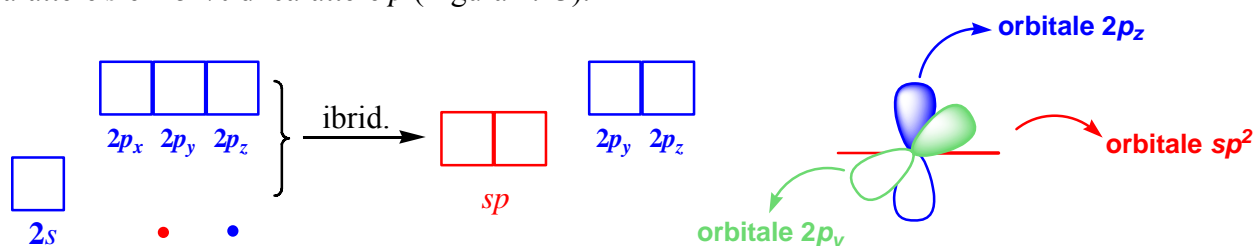


Figura 1.13

I due orbitali ibridi sp saranno utilizzati per formare due legami σ , mentre i restanti orbitali $2p_y$ e $2p_z$ (tra loro perpendicolari e perpendicolari anche agli orbitali sp) saranno impegnati nella formazione di due legami π o con un solo atomo (acetilene, C_2H_2) oppure con altri due atomi (anidride carbonica, CO_2), Figura 1.14.

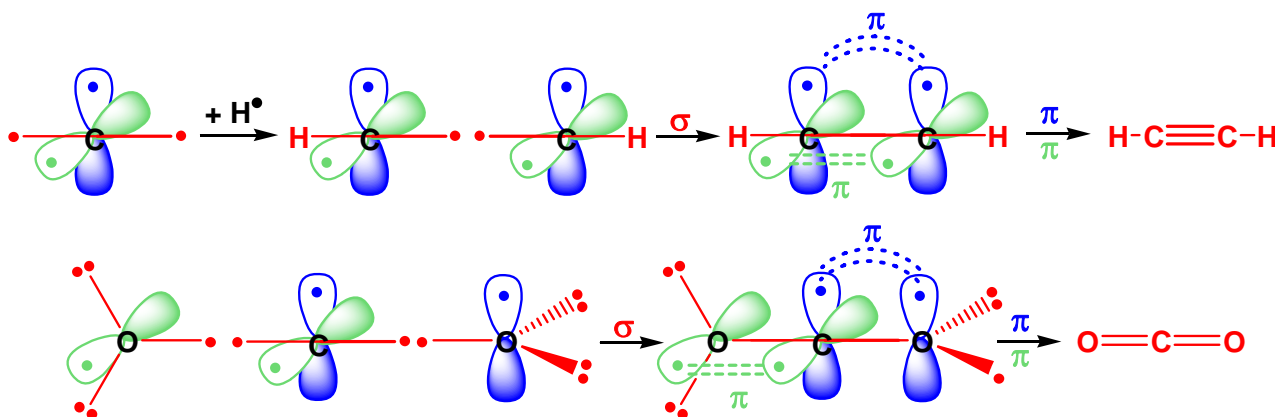


Figura 1.14

Le varie possibilità adottabili dall'atomo di C nei diversi composti organici possono essere così riassunte.

N.ro gruppi legati al C	Ibridazione	Angoli legame	Legami	Esempio
4	sp^3	109.4°	4 σ	CH_4 - metano
3	sp^2	120°	3 σ + 1 π	C_2H_4 - etilene
2	sp	180°	2 σ + 1 π	C_2H_2 - acetilene

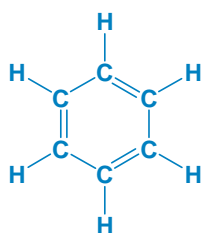
Le lunghezze di un legame CC semplice, doppio e triplo saranno diverse. Se il legame semplice C–C (σ) ha una lunghezza pari a 1.54 Å, un legame doppio C=C risulta sensibilmente più corto (1.34 Å) e un legame triplo C≡C ancora più corto (1.20 Å).

Il diverso contributo % degli orbitali s e p nei vari orbitali ibridi sp^3 , sp^2 e sp ha delle importanti ricadute su importanti proprietà molecolari quali, ad esempio la maggiore o minore acidità o basicità o la lunghezza di legame. In questo ultimo caso è lecito attendersi che all'aumentare del carattere p dell'orbitale ibrido aumenti la lunghezza del legame σ e quindi un legame semplice tra atomi di C ibridati sp^3 sia più lungo di quello tra C di tipo sp^2 che, a sua volta, sarà più lungo del legame σ tra C ibridati sp . Ciò è quanto in effetti si verifica come dimostrato dalle lunghezze dei legami σ tra C variamente ibridati riassunti nella Tabella che segue.

d C–C	sp^3	sp^2	sp
sp^3	1.54 Å	1.50 Å	1.46 Å
sp^2		1.48 Å	1.43 Å
sp			1.38 Å

Per esercitarsi:

- Descrivere i legami covalenti nell'acido acetico ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) in termini di orbitali coinvolti; assegnare a ciascun atomo \neq dall'H l'ibridazione corretta e predire i vari angoli di legame.
- Consideriamo la formula di struttura del benzene (C_6H_6):



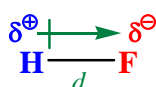
- Stabilire l'ibridazione di ciascun atomo di C.
 - Predire ciascun angolo di legame C-C-H e C-C-C.
 - Ipotizzare la forma del benzene
-

2. Molecole polari e non polari

Come già detto in precedenza, la polarità di un legame chimico è funzione della differenza di elettronegatività (ΔE_{IN}) dei due atomi coinvolti nel legame: quanto più un atomo è EIN, tanto maggiore sarà la tendenza ad attrarre gli elettroni del legame che risulterà pertanto più polare. La polarità di un legame chimico è misurata tramite il *momento dipolare*, μ :

$$\mu \text{ (Debye, D)} = \delta * d$$

dove δ rappresenta la carica e d la distanza. Nel caso di una molecola biatomica eteronucleare (ad esempio l'acido fluoridrico H-F) la polarizzazione del legame determinerà la separazione di cariche parziali $\delta+$ e $\delta-$ i cui baricentri saranno separati da una distanza d che può essere assunta pari alla lunghezza del legame H-F. Il momento dipolare è rappresentato da un vettore orientato dalla carica $\delta+$ a quella $\delta-$:



Associando la conoscenza della polarità dei singoli legami alla geometria prevedibile per un dato composto, sarà facile prevedere la polarità delle molecole poliatomiche. Una molecola risulta polare (cioè dotata di un momento dipolare permanente) se:

1. possiede legami polari;
2. il baricentro delle cariche positive $\delta+$ non coincide con quello delle cariche negative $\delta-$.

In una molecola con due o più legami, il momento dipolare molecolare può essere considerato come il risultato della somma vettoriale dei momenti dipolari di ciascun legame (in tale approssimazione si trascura il contributo derivante dalla eventuale presenza di coppie solitarie).

Consideriamo alcuni esempi. Nell'acqua sono presenti due legami polari caratterizzati ognuno da un momento dipolare. La somma vettoriale dei due momenti vettoriali determina una risultante non nulla corrispondente al momento dipolare molecolare. L'anidride carbonica, nonostante la presenza di due legami polari (C=O), risulterà non polare in quanto la somma vettoriale dei due singoli momenti dipolari (che risultano uguali e opposti a causa della linearità del composto) risulta nulla. In altri termini, la simmetria molecolare fa sì che il baricentro delle cariche positive $\delta+$ coincida con quello delle cariche negative $\delta-$ ($d = 0$). Nel caso dell'ammoniaca, essendo l'azoto ibridato sp^3 e la conseguente geometria di tipo tetraedrico, la somma vettoriale dei tre singoli momenti dipolari dei legami N-H risulterà $\neq 0$ e pertanto la molecola sarà polare (Figura 2.1). Si sottolinea che se l'N fosse stato ibridato sp^2 e quindi l' NH_3 avesse presentato una geometria trigonale planare, il momento dipolare molecolare sarebbe risultato nullo.

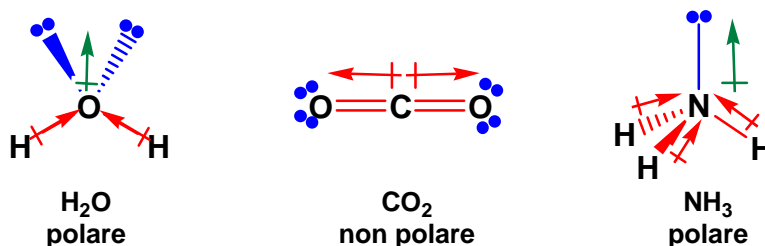


Figura 2.1

3. Risonanza

Consideriamo lo ione carbonato CO_3^{2-} e scriviamone la formula di struttura in cui allocare secondo le regole già descritte 12 coppie di e^- di valenza e 2 cariche formali negative (Figura 3.1 – A). Tale struttura prevede tra il C e l'O due legami singoli e un legame doppio con quest'ultimo più corto dei due legami singoli. In realtà i tre legami presentano esattamente la stessa lunghezza che risulta intermedia tra quella del più lungo legame singolo e del più corto legame doppio. Per razionalizzare tale evidenza è stata introdotta la *teoria della risonanza* e il concetto di *delocalizzazione* degli elettroni.

La struttura dello ione carbonato (come quella di molte altre molecole o ioni) viene meglio descritta se considerata come un *ibrido di risonanza* delle diverse *strutture limite di risonanza*. Le strutture di risonanza devono contenere lo stesso numero di elettroni di valenza e differiscono per la posizione dei cosiddetti elettroni “delocalizzabili” e cioè quelli di tipo π e di tipo n (le coppie di non legame). La posizione dei nuclei non possono variare, il che significa che gli e^- di tipo σ non sono coinvolti nella risonanza. La Figura 3.1 mostra le tre strutture limite di risonanza dello ione carbonato. Il movimento degli elettroni mobili da una forma limitata all'altra sono indicati dalle frecce curve: ad esempio, la coppia di e^- di tipo n su uno degli atomi di ossigeno carichi negativamente si sposta a formare un legame π con l'atomo di carbonio adiacente che, simultaneamente, sposta la coppia di e^- del legame π sull'atomo di ossigeno che assume conseguentemente una carica negativa.

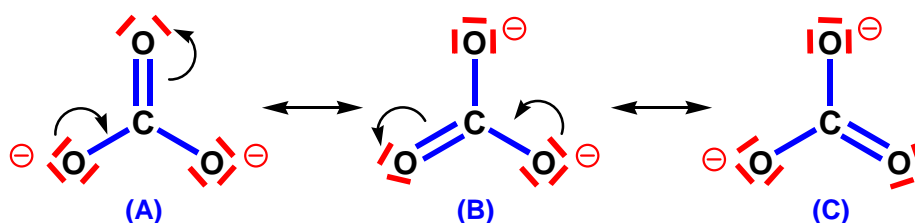


Figura 3.1

Le formule limite di risonanza A-B sono esattamente equivalenti e pertanto hanno la stessa energia (sono degeneri) e cioè conferisce particolare stabilità al composto. In Figura 3.2 sono mostrati alcuni altri esempi di composti stabilizzati per risonanza.

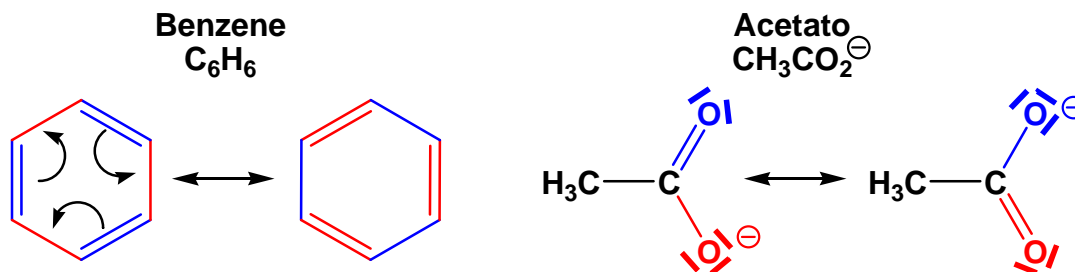


Figura 3.2

4. Acidi e basi

Secondo la teoria di Brønsted un acido è una sostanza in grado di donare protoni (H^+), mentre una base è una sostanza che accetta protoni. Un acido quando cede un H^+ si trasforma nella sua base coniugata, mentre una base acquistando un H^+ si trasforma nel suo acido coniugato (Figura 4.1)

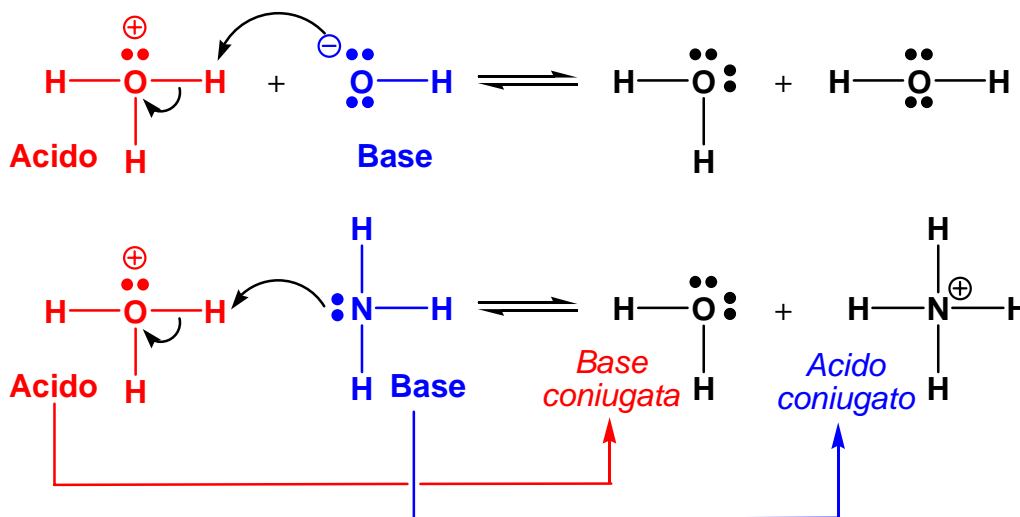


Figura 4.1

Un *acido forte* o una *base forte* sono composti completamente ionizzati (o dissociati) in H₂O. In tali casi la concentrazione di H^+ ($[H^+]$) è pari alla concentrazione dell'acido HA ($[HA]$) e pertanto il pH è uguale a $-\text{Log}[HA]$ (si ricordi che nel caso di soluzioni diluite – $[HA] < 10^{-5} \text{ M}$ – non si può più trascurare il contributo derivante dall'equilibrio di autodissociazione dell'acqua).

Un *acido debole* o una *base debole* sono composti parzialmente ionizzati (o dissociati) in H₂O, e pertanto all'equilibrio coesisteranno l'acido indissociato (HA) e la sua base coniugata (A^-); l'entità dello spostamento dell'equilibrio verso la dissociazione è quantificato dalla *costante di acidità* K_a (o dal suo cologaritmo pK_a), Figura 4.2.

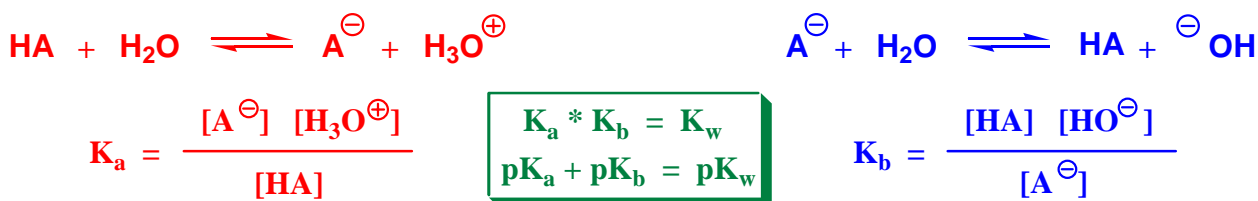


Figura 4.2

Quanto più forte è l'acido debole HA, tanto minore è la sua pK_a e tanto più debole è la sua base coniugata A^- . Analogamente, quanto più forte è la base debole A^- , tanto minore è la sua pK_b e tanto più debole è il suo acido coniugato HA. Ad esempio, se HA ha una pK_a di 5, la sua base coniugata A^- avrà una pK_b di 9 (si ricordi che $pK_a + pK_b = pK_w = 14$).

Nella Tabella che segue sono ordinati alcuni acidi in ordine di acidità crescente; le corrispondenti basi coniugate risulteranno pertanto ordinate secondo basicità decrescente. L'equilibrio acido-base sarà spostato verso la coppia acido/base più debole.

	acido		pK _a	base coniugata	pK _b	
+ debole	etanolo	CH ₃ CH ₂ OH	15.9	CH ₃ CH ₂ O ⁻	-1.9	+ forte
↓	ione ammonio	NH ₄ ⁺	9.2	NH ₃	4.8	↑
	bicarbonato	HCO ₃ ⁻	10.3	CO ₃ ²⁻	3.7	
	fenolo	C ₆ H ₅ OH	9.9	C ₆ H ₅ O ⁻	4.1	
	ac. carbonico	H ₂ CO ₃	6.4	HCO ₃ ⁻	7.6	
+ forte	acido acetico	CH ₃ CO ₂ H	4.8	CH ₃ CO ₂ ⁻	9.2	+ debole

Consideriamo l'equilibrio acido/base tra acido acetico e ammoniaca: confrontando la pK_a dell'acido acetico con quella dello ione ammonio (4.8 vs 9.2), si vede come l'acido più forte è dal lato dei "reagenti", mentre quello più debole è dal lato "prodotti". Situazione analoga qualora si confronti la pK_b dell'ammoniaca e dello ione acetato. Pertanto l'equilibrio sarà spostato verso il lato dei prodotti in quanto questi rappresentano la coppia acido/base più debole.



Considerando ora l'equilibrio acido/base tra fenolo e bicarbonato si rileva una situazione esattamente opposta in quanto il lato "reagenti" contiene la coppia acido/base più debole, mentre il lato dei "prodotti" contiene la coppia acido/base più forte. Pertanto l'equilibrio sarà spostato verso sinistra.



Per quanto riguarda la relazione tra struttura molecolare e acidità (o basicità), questa è troppo complicata per essere affrontata in modo esaustivo. In generale si può affermare che un acido HA è tanto più acido quanto più il legame A-H è polarizzato e quando più stabile è la base coniugata A⁻. In particolare il secondo aspetto è utile per razionalizzare l'acidità nettamente superiore dell'acido acetico rispetto a quella dell'etanolo nonostante che in entrambi i composti il legame da dissociare è un legame O-H. Infatti, mentre l'anione acetato presenta una forma limite di risonanza degenera conferendo così una certa stabilità all'ibrido di risonanza, l'anione etossido non presenta analoga possibilità e pertanto non sarà stabilizzato per risonanza (Figura 4.3).

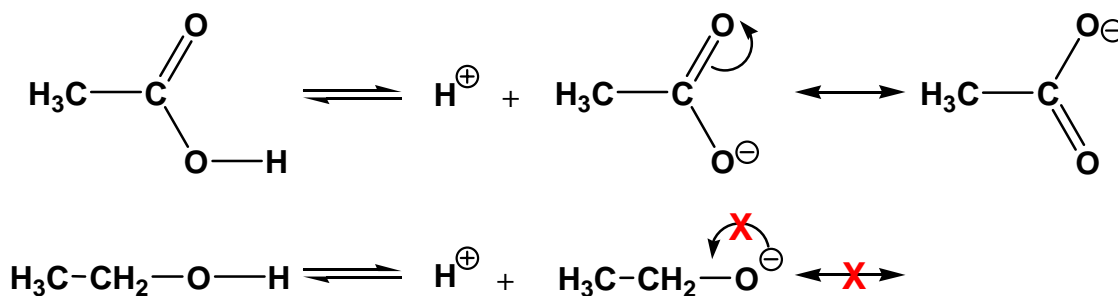


Figura 4.3

5. Alcani, alcheni e alchini

I composti che contengono solamente atomi di C e di H sono detti *idrocarburi*.

Se l'idrocarburo contiene solo legami σ (tutti gli atomi di C sono ibridati sp^3) il composto è un *idrocarburo saturo*. Se l'idrocarburo saturo è un composto a catena aperta viene definito *alcano* (idrocarburo alifatico) ed è caratterizzato da una formula generale C_nH_{2n+2} . Se l'idrocarburo saturo contiene almeno un ciclo di atomi di C, il composto è definito *cicloalcano*. La formula generale di un ciclo alcano contenente un solo ciclo è C_nH_{2n} (Figura 5.1).

Se l'idrocarburo contiene almeno un legame π , questo viene definito *idrocarburo insaturo*.

Se nel composto è presente un doppio legame C=C si parlerà di *alcheni*, composti di formula generale C_nH_{2n} nel caso sia presente un solo doppio legame e caratterizzati dalla presenza di almeno due C ibridati sp^2 (Figura 5.1).

Se nel composto è presente un triplo legame CC si parlerà di *alchini*, composti di formula generale C_nH_{2n-2} nel caso sia presente un solo triplo legame e caratterizzati dalla presenza di almeno due C ibridati sp (Figura 5.1).

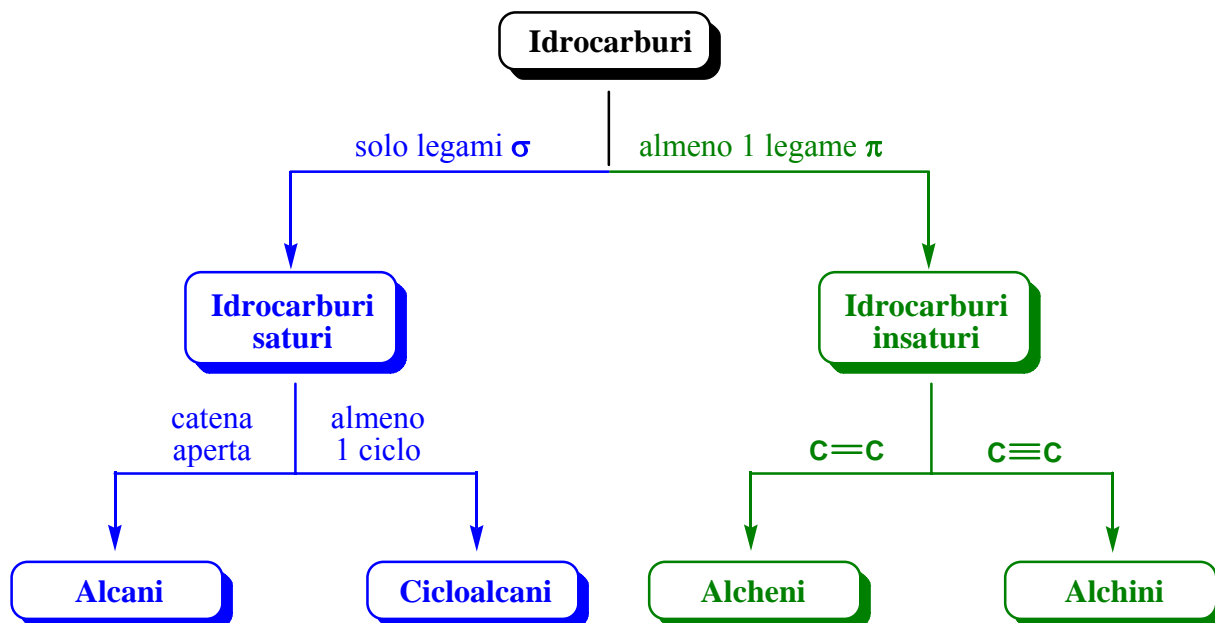
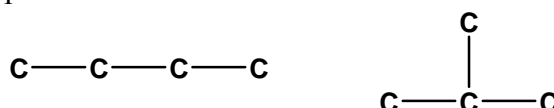


Figura 5.1

Gli *isomeri strutturali* (o costituzionali) sono composti che presentano uguale formula molecolare (stesso peso molecolare), ma che presentano una diversa sequenza di atomi e sono pertanto diversi. Ad esempio, la formula C_4H_{10} corrisponde a due diversi alcani in cui la sequenza dei 4 atomi di C è lineare oppure ramificata.



I due composti sono diversi e presenteranno quindi proprietà chimico-fisiche diverse. Ovviamente i due composti dovranno essere descritti in modo univoco da due diverse nomenclature che, negli esempi proposti sono butano e 2-metil-propano (o isobutano). La necessità di un sistema univoco di nomenclatura risulta tanto più pressante se si considera il rapido aumento di isomeri strutturali corrispondenti ad una determinata formula molecolare.

N.ro atomi C	Formula molecolare	N.ro isomeri strutturali
1	CH ₄	1
5	C ₅ H ₁₂	3
10	C ₁₀ H ₂₂	75
15	C ₁₅ H ₃₂	4.347
25	C ₂₅ H ₅₂	36.797.588

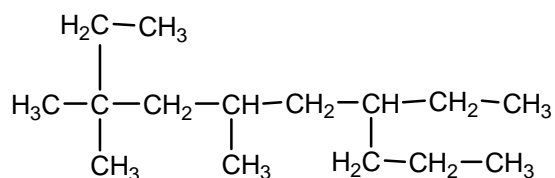
La nomenclatura degli alcani lineari è funzione del n.ro di atomi di C del composto. Da 1 a 4 atomi di carbonio i nomi da usare sono metano, etano, propano e butano, mentre a partire da 5 atomi di carbonio la nomenclatura diviene sistematica: pentano, esano, eptano, ecc.. Quando i precitati composti rappresentano un sostituente, il nome si ottiene sostituendo al suffisso ano il suffisso ile.

N.ro C	Formula	Nome	Formula sostituente	Nome sostituente
1	CH ₄	metano	CH ₃ -	metile
2	CH ₃ -CH ₃	etano	CH ₃ -CH ₂ -	etile
3	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	propano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	propile
4	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	butano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	butile
5	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	pentano	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ -	pentile
6	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	esano	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₂ -	esile
7	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₃	eptano	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₂ -	eptile
10	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₃	decano	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₂ -	decile

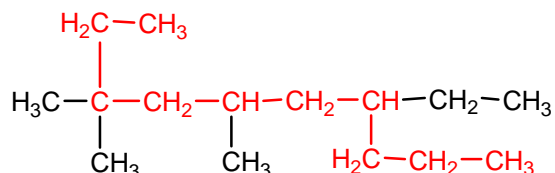
Per assegnare il nome corretto ad un alcano non lineare si procede nel modo che segue:

1. Si identifica la catena lineare più lunga presente assegnandole il nome del corrispondente alcano sulla base del n.ro di atomi di C.
2. Si numera la catena principale a partire da una estremità in modo tale da assegnare ai sostituenti la numerazione più bassa possibile dei sostituenti presenti.
3. I sostituenti sono elencati prima del nome dell'alcano lineare in ordine alfabetico precisandone la posizione (n.ro del C della catena principale cui sono legati).
4. Qualora siano presenti più sostituenti uguali si antepone il prefisso "di", "tri", "tetra", ecc. prima del sostituente precisando la posizione di ognuno dei sostituenti uguali.

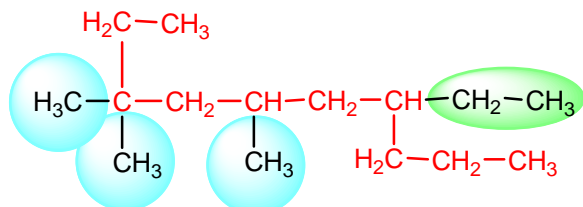
Consideriamo il seguente esempio.



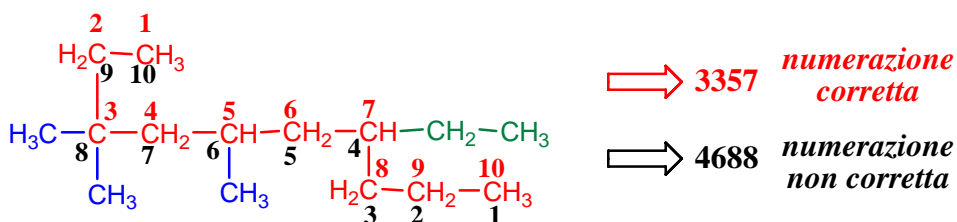
Si possono identificare numerose catene contenenti un diverso numero di atomi di C (una catena inizia da un CH₃ e termina con un altro CH₃), ma la catena più lunga è a 10 atomi di C (evidenziata in color rosso) e pertanto il composto sarà un derivato del decano.



La catena principale porta 4 sostituenti: 1 gruppo -CH₂CH₃ (etile) e 3 gruppi -CH₃ (metile) e pertanto il composto si chiamerà etil-trimetil-decano.

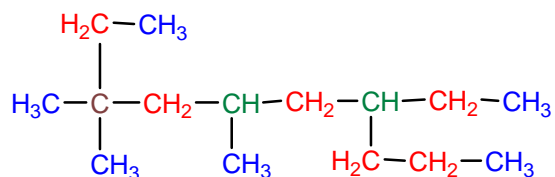


Per completare il nome in modo corretto bisogna precisare la posizione di ciascun sostituito ed è pertanto necessario numerare la catena principale. Abbiamo due possibilità, quella segnata in rosso e quella segnata in nero. La prima numerazione assegna ai sostituenti le posizioni 3 3 5 7, mentre la seconda assegna le posizioni 4 6 8 8. La numerazione corretta è quella che assegna ai sostituenti la minor numerazione possibile ed essendo 3357 < 4688, la numerazione da adottare è quella scritta in rosso.

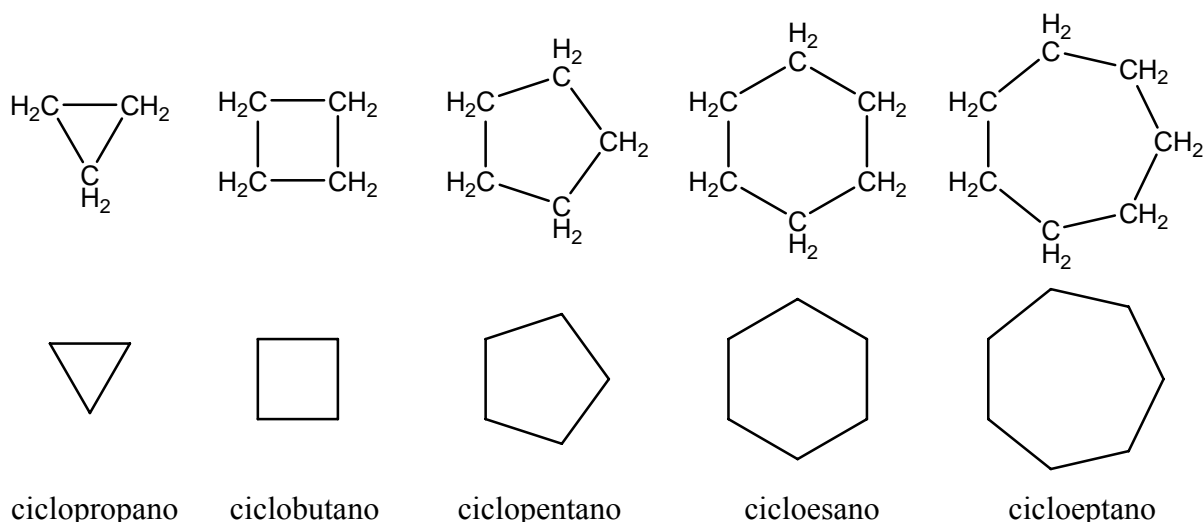


Il nome corretto del composto sarà pertanto 7-etil-3,3,5-trimetil-decano.

L'esempio appena proposto ci consente di classificare i diversi atomi di C dell'alcano in funzione del loro grado di sostituzione. Un *carbonio primario* è un atomo di C legato ad un solo atomo di C. Un *carbonio secondario* è legato a 2 atomi di C, un *carbonio terziario* è legato a 3 atomi di C e un *carbonio quaternario* è legato a 4 atomi di C.



Nel caso siano presenti anelli (o cicli) di soli atomi di C si parlerà di *cicloalcani*. Il nome si ottiene il prefisso *ciclo* al nome dell'alcano corrispondente al numero di atomi di C costituenti l'anello: il composto ciclico a 4 atomi si chiamerà ciclobutano, quello a 5 atomi ciclo pentano, ecc.



In Figura 5.2 si illustra un esempio che riassume quanto appena illustrato. Il composto di formula $C_{13}H_{26}$ contiene un ciclo a 6 atomi di C e pertanto sarà un derivato del cicloesano. Il cicloesano porta alcuni sostituenti: a) due gruppi metile legati allo stesso atomo di C (dimetil, la “d” di dimetil non conta nel determinare l’ordine alfabetico); b) un gruppo etile (etil); c) un gruppo 2-propile (2-propil oppure iso.propil: la scelta di una delle due opzioni determina l’ordinamento alfabetico in quanto la “i” di iso viene considerata nell’ordine alfabetico). Pertanto il nostro composto potrà chiamarsi etil-dimetil-(2-propil)-cicloesano oppure etil-iso.propil-dimetil-cicloesano (la lettera sottolineata è quella che da utilizzare per l’elencazione dei sostituenti in ordine alfabetico).

Per completare l’esatta nomenclatura del composto risulta necessario numerare il cicloesano in modo da assegnare la numerazione complessiva dei sostituenti inferiore. Quella illustrata in Figura 5.2 è quella corretta in quanto assegna ai sostituenti la numerazione 1134. Le possibili numerazioni alternative risultano tutte superiori a quella indicata (ad esempio 1244, 1255, ecc.). Risulta quindi completamente definito il nome del composto rappresentato in Figura 5.2.

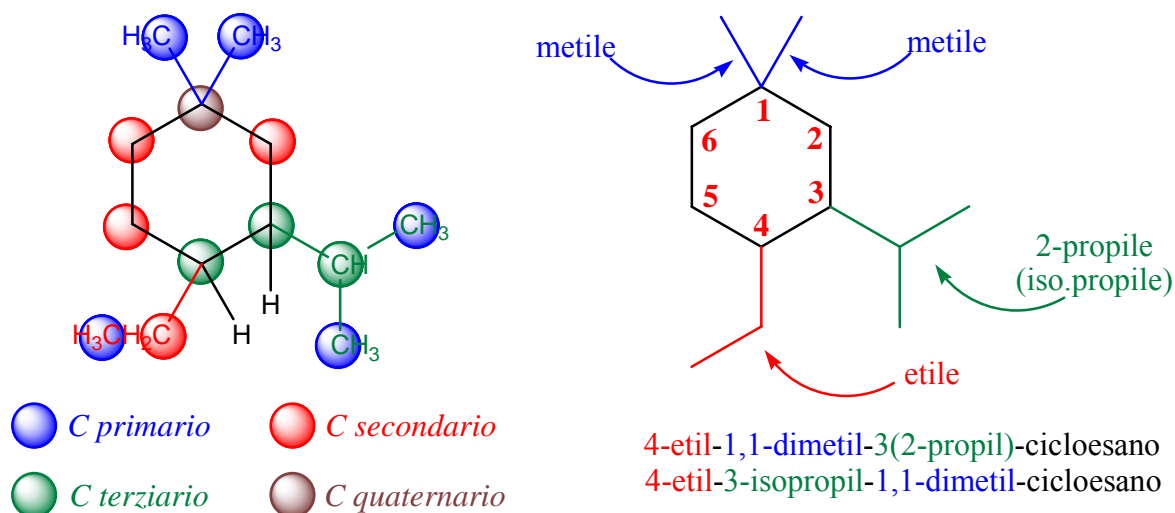


Figura 5.2

I cicloalcani più frequenti sono i derivati del ciclo pentano e del cicloesano. Considerando quest’ultimo, il cicloesano non può essere planare a causa soprattutto della cosiddetta *tensione angolare* (l’angolo di legame C-C-C in un ciclo planare a sei atomi sarebbe di 120° , mentre l’angolo di legame atteso tra atomi di C ibridati sp^3 è di 109.4°). Il cicloesano presenta due diverse

conformazioni, quella “a sedia” e “quella a barca”: la prima è nettamente più stabile della seconda e in essa si distinguono due diverse tipologie di posizioni: quelle cosiddette assiali (evidenziate in azzurro) e quelle cosiddette equatoriali (evidenziate in rosso). In generale, sostituenti ingombranti (o con elevata richiesta sterica) minimizzano le sfavorevoli interazioni di non legame se posti nelle posizioni equatoriali (Figura 5.3).

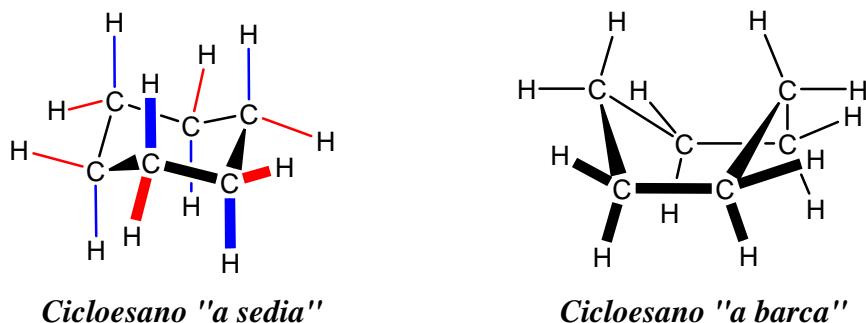


Figura 5.3

Gli idrocarburi contenenti un doppio legame C=C sono detti **alcheni** e qualora sia contenuto un solo doppio legame la formula generale è C_nH_{2n} . La nomenclatura degli alcheni lineari è funzione del n.ro di atomi di C del composto. Da 2 a 4 atomi di carbonio i nomi da usare sono etene (o etilene), propene (o propilene) e butene (1-butene o 2-butene), mentre a partire da 5 atomi di carbonio la nomenclatura diviene sistematica e si utilizza il nome dell’alcano sostituendo il suffisso *ano* con il suffisso *ene*. Quando i precitati composti rappresentano un sostituente, il nome si ottiene sostituendo all’ultima lettera (la “e”) il suffisso *ile*.

Nel caso degli alcheni lineari con un numero di atomi di carbonio ≥ 4 è necessario precisare la posizione del doppio legame. Per fare ciò è necessario numerare la catena lineare contenente il doppio legame C=C assegnando ai carboni del doppio legame (o olefinici) la minor numerazione possibile (Figura 5.4).

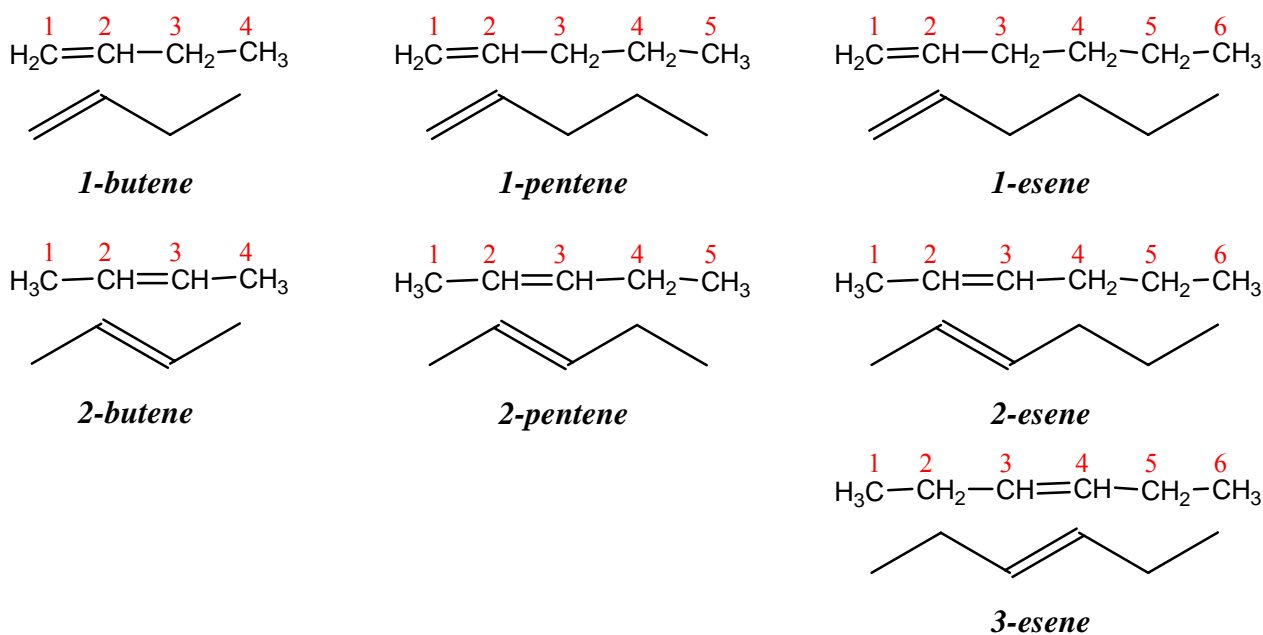
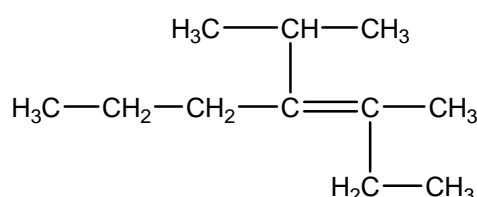


Figura 5.4

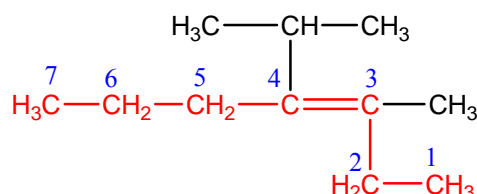
Per assegnare il nome corretto ad un alchene non lineare si procede in modo sostanzialmente analogo a quanto visto per gli alcani:

1. Si identifica la catena lineare più lunga che contiene il doppio legame C=C assegnandole il nome del corrispondente alchene sulla base del n.ro di atomi di C.
2. Si numera la catena principale a partire da una estremità in modo tale da assegnare al doppio legame C=C la numerazione più bassa possibile.
3. I sostituenti sono elencati prima del nome dell'alcano lineare in ordine alfabetico precisandone la posizione (n.ro del C della catena principale cui sono legati).
4. Qualora siano presenti più sostituenti uguali si antepone il prefisso "di", "tri", "tetra", ecc. prima del sostituito precisando la posizione di ognuno dei sostituenti uguali.

Consideriamo il seguente esempio.

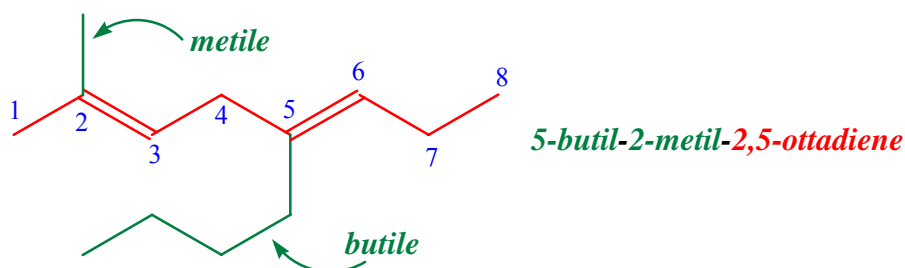


Si possono identificare numerose catene contenenti il doppio legame C=C e con un diverso numero di atomi di C: la catena più lunga è a 7 atomi di C (evidenziata in color rosso) e pertanto il composto sarà un derivato dell'eptene. La numerazione corretta della catena principale è quella che assegna la numerazione più bassa al doppio legame C=C. Quella mostrata in blu è quella corretta assegnando al C=C la numerazione 3 e 4 (quella alternativa sarebbe stata 4 e 5). Pertanto il composto è un derivato del 3-eptene.

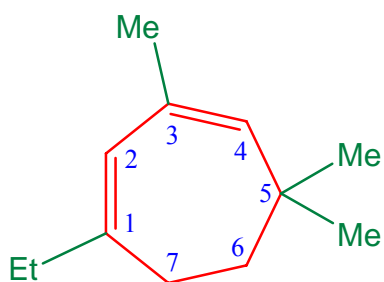


La catena principale porta 2 sostituenti: il -CH₃ (metile in posizione 3) e il gruppo iso.propile (in posizione 4). Il nome corretto del composto sarà pertanto 4-iso.propil-3-metil-3-eptene.

Se l'idrocarburo contiene due doppi legami C=C si parlerà di *diene*, se contiene tre doppi legami C=C avremo un *triene*, con quattro doppi legami avremo un *tetraene*, ecc. ecc.. In questi casi il nome del composto si otterrà sostituendo al suffisso *ene* il suffisso *diene* o *triene* o *tetraene* a seconda del n.ro di doppi legami presenti. Ovviamente si dovranno precisare le posizioni dei diversi doppi legami.



Qualora l'alchene sia ciclico, si parlerà di *cicloalcheni* e se il ciclo contiene due doppi legami C=C si parlerà di *ciclodieni*. Le restanti regole rimangono inalterate.



1-etil-3,5,5-trimetil-cicloepeta-1,3-diene

Gli idrocarburi contenenti un triplo legame CC sono detti **alchini** e qualora sia contenuto un solo triplo legame la formula generale è C_nH_{2n-2} . La nomenclatura degli alchini lineari è funzione del n.ro di atomi di C del composto. Da 2 a 4 atomi di carbonio i nomi da usare sono etino (o acetilene), propino e butino (1-butino o 2-butino), mentre a partire da 5 atomi di carbonio la nomenclatura diviene sistematica e si utilizza il nome dell'alcano sostituendo il suffisso *ano* con il suffisso *ino*. Quando i precitati composti rappresentano un sostituente, il nome si ottiene sostituendo all'ultima lettera (la "o") il suffisso *ile*.

Nel caso degli alchini lineari con un numero di atomi di carbonio ≥ 4 è necessario precisare la posizione del triplo legame. Per fare ciò è necessario numerare la catena lineare contenente il triplo legame CC assegnando ai carboni del triplo legame la minor numerazione possibile (Figura 5.5).

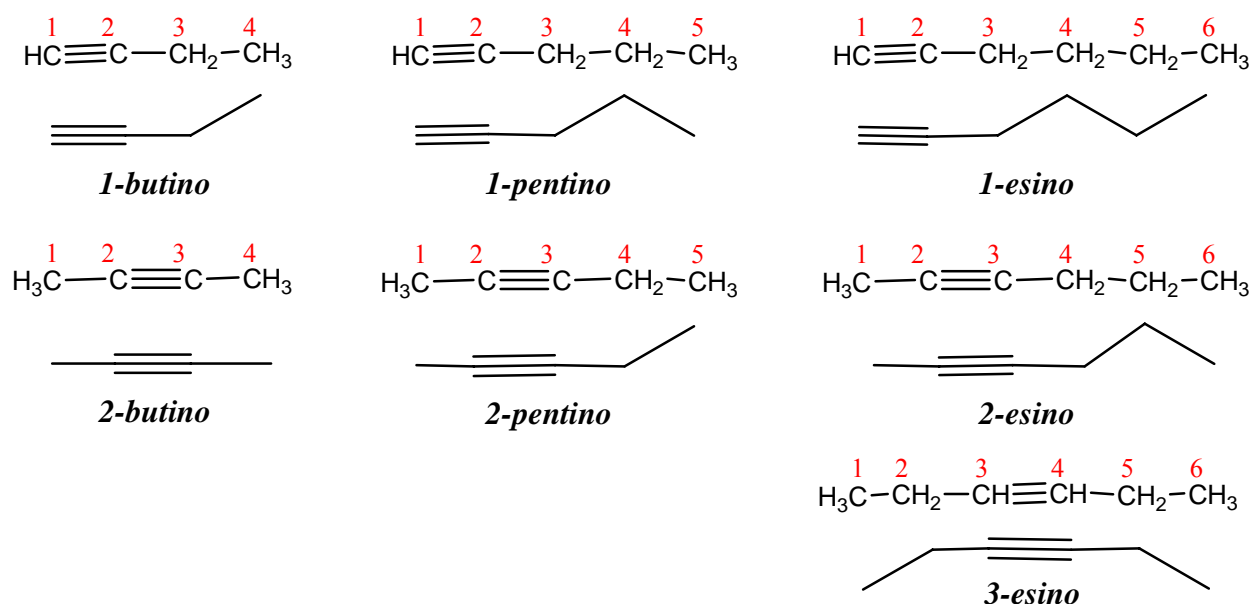
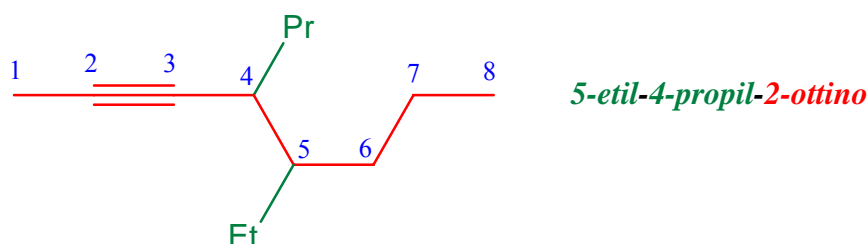


Figura 5.5

Per assegnare il nome corretto ad un alchimo non lineare si procede in modo analogo a quanto visto per gli alcheni, come esemplificato dall'esempio seguente:



La presenza di più tripli legami o di un ciclo sarà trattata in modo esattamente analogo a quanto visto per gli alcheni.

5.1 Idrocarburi aromatici

Composti monociclici planari contenenti $4n + 2$ elettroni coniugati sono detti aromatici in quanto caratterizzati da una stabilità aggiuntiva detta *energia di risonanza*. Il capostipite di questa importante famiglia di composti è il benzene e i suoi derivati sostituiti sono detti areni. Importanti derivati monociclici aromatici sono caratterizzati dalla presenza di almeno un atomo diverso dal C (in genere N), Figura 5.6.

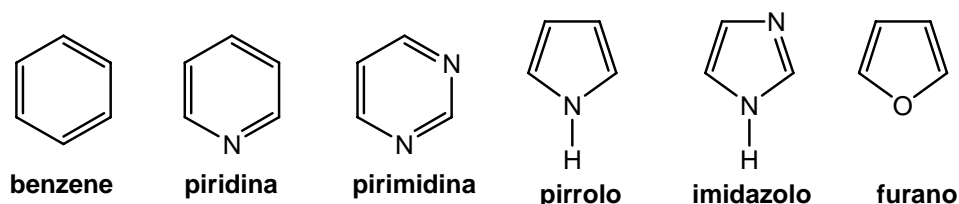


Figura 5.6

In natura sono presenti numerosi composti di natura aromatica contenenti più cicli anche di tipo eterociclico. Sono importanti anche i cosiddetti *idrocarburi policiclici aromatici (IPA)* in quanto alcuni di questi derivati sono noti cancerogeni (Figura 5.7).

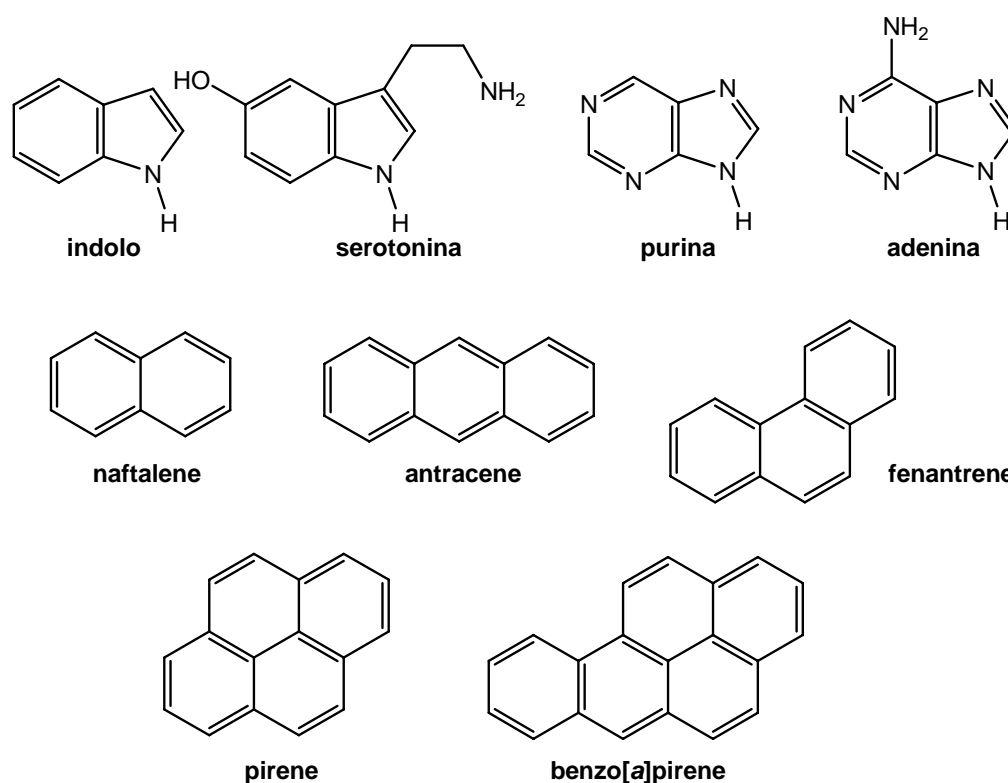


Figura 5.7

Gli IPA con cancerogeni sono in genere caratterizzati da almeno 4 anelli condensati. Tra questi, uno dei derivati più pericolosi è il benzo[*a*]pirene, prodotto che si forma nel corso della combustione incompleta di prodotti organici, e si trova nel fumo di sigarette, negli scarichi delle automobili e nei cibi arrostiti sul carbone. Quando assorbito o ingerito nel corpo umano, il benzo[*a*]pirene viene metabolizzato e trasformato in un composto a struttura epossidiolica che è in grado di legarsi alle funzioni amminiche del DNA producendo una mutazione che è la causa dell'insorgere del cancro.

6. Principali gruppi funzionali

I gruppi funzionali possono essere considerati come delle particolari “unità strutturali” cui è possibile associare un determinato comportamento o proprietà. Inoltre, l’identificazione di tali unità strutturali consente di classificare e catalogare i numerosissimi composti organici in un limitato numero di categorie facilmente identificabili tramite l’adozione delle regole di nomenclatura.

6.1 Alcoli (toli ed eteri)

Gli **alcoli (R-OH)** sono composti caratterizzati dalla presenza di un gruppo ossidrilico (-OH) legato ad un atomo di C tetraedrico (sia il C che l’O sono ibridati sp^3). A seconda che l’atomo di C recante la funzione ossidrilica sia di tipo primario, secondario o terziario, si parlerà di alcoli primari, secondari, terziari.

Per assegnare la corretta nomenclatura IUPAC ad un alcol lineare si identifica la catena più lunga contenente il gruppo ossidrilico e si sostituisce alla “o” dell’alcano corrispondente il suffisso *olo*. A partire dagli alcoli con un numero di atomi di C ≥ 3 , risultando possibili più isomeri strutturali, sarà necessario precisare la posizione della funzione -OH sulla catena principale numerando la catena in modo da assegnare al C legato all’ossidrilico il numero più basso possibile

n.ro C	Formula	Struttura	Nomenclatura	
			IUPAC	radico-funzionale
1	CH ₃ OH	CH ₃ -OH	metan olo	alcol metilico
2	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ -CH ₂ -OH	etan olo	alcol etilico
3	C ₃ H ₇ OH	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	propan olo	alcol propilico
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	iso.propan olo 2-propan olo	alcol isopropilico
4	C ₄ H ₉ OH	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	butan olo	alcol butilico
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	sec.butan olo 2-but olo	alcol sec.butilico
5	C ₅ H ₁₁ OH	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	pentan olo	alcol pentilico
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-pentan olo	
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	3-pentan olo	

Nel caso di alcoli a catena ramificata si procede in modo analogo a quanto già visto in precedenza per gli alcani, alcheni e alchini. Qualora la funzione ossidrilica sia presente su un anello di atomi di C si parlerà di *cicloalcanoli*, mentre la presenza di più gruppi ossidrilici verrà evidenziata dall'uso dei termini diolo, triolo, ecc. a seconda che siano presenti due, tre, ecc. gruppi -OH (ovviamente si dovranno precisare le posizioni dei gruppi -OH presenti). In Figura 6.1 si riportano alcuni esempi.

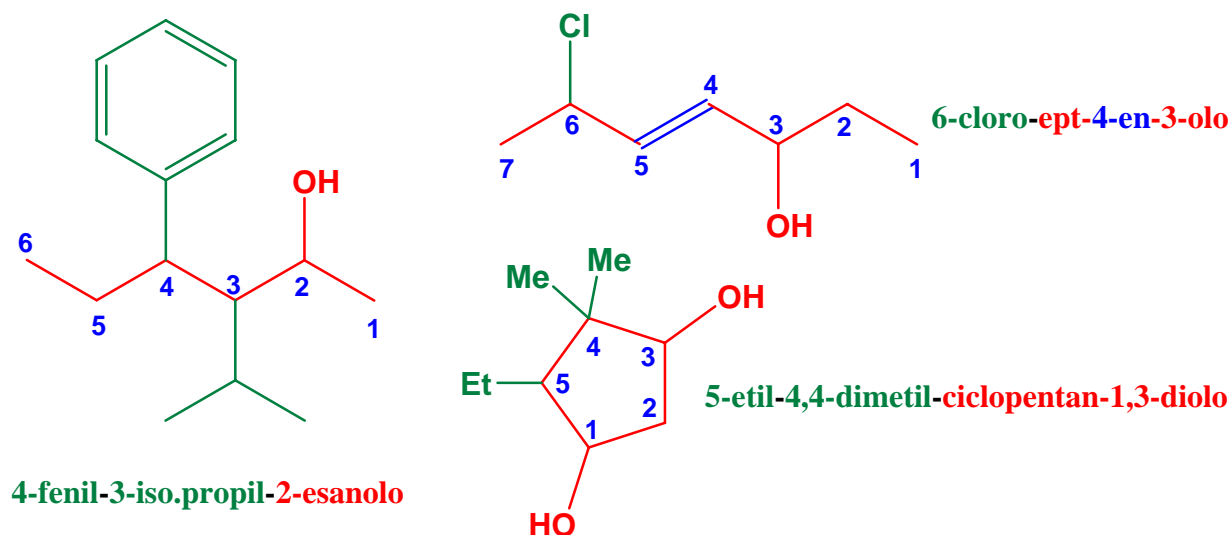


Figura 6.1

La principale caratteristica della funzione ossidrilica è data dalla sua possibilità di formare legami idrogeno intermolecolari. La presenza di un atomo di O che presenta una parziale carica negativa (δ^-) e dell'atomo di H ad esso legato con una parziale carica positiva (δ^+) consente l'instaurarsi del legame idrogeno intermolecolare la cui forza varia tra 2 e 5 Kcal/mol (la Figura 6.2 schematizza il caso dell'alcol metilico).

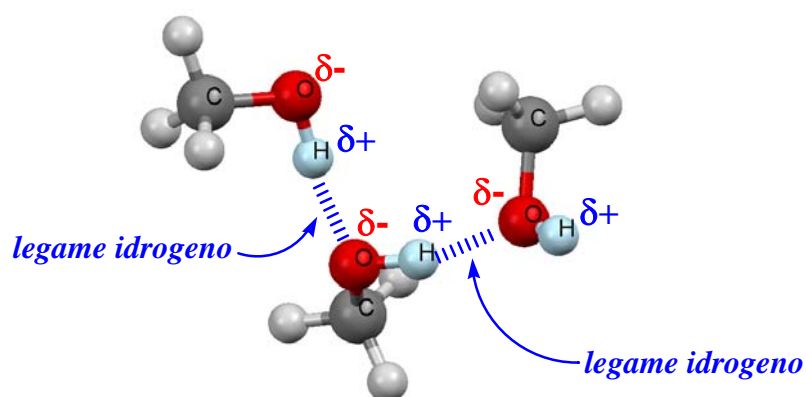
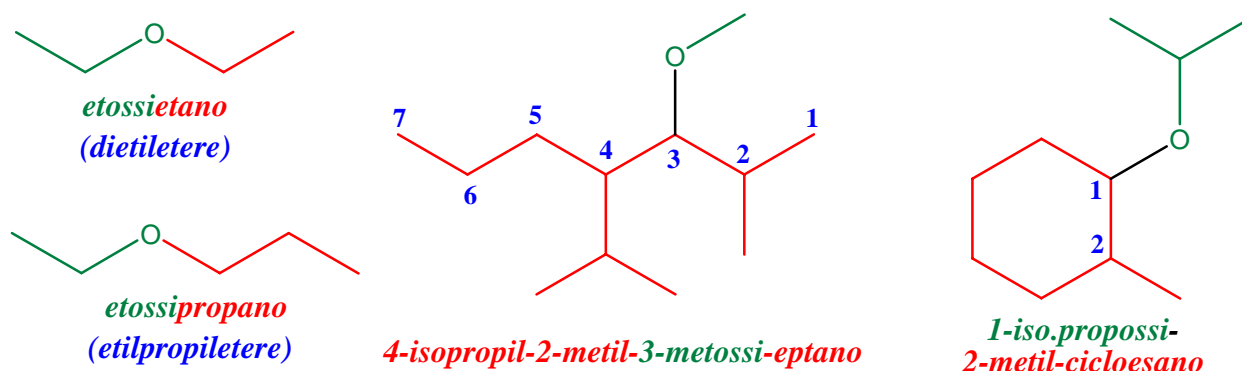


Figura 6.2

Il fatto che la funzione -OH sia un gruppo donor-acceptor di legame idrogeno razionalizza le proprietà chimico-fisiche degli alcoli. I punti di ebollizione degli alcoli sono decisamente superiori a quelli degli alcani con analogo peso molecolare. La solubilità in acqua degli alcoli è decisamente più elevata di quella (molto bassa) osservata per gli idrocarburi di analogo peso molecolare. L'aumentata solubilità in H_2O è infatti il risultato della formazione di legami idrogeno tra le molecole di alcol (R-OH) e quelle di H_2O . Gli alcoli a basso peso molecolare (metanolo, etanolo e

propanolo) sono pertanto miscibili in acqua in tutte le proporzioni, mentre all'aumentare del numero di atomi di C della parte alifatica R dell'alcol la solubilità si riduce notevolmente a causa del peso crescente della parte lipofila alifatica.

Gli **eteri (R-O-R')** sono composti caratterizzati dalla presenza di un O ibridato sp^3 legato a due atomi di C. La nomenclatura IUPAC assegna il nome al composto considerando il gruppo OR' come sostituente "alcossi" (alchil + ossigeno = *alcossi*) sull'alcane R. Una nomenclatura alternativa è quella *radico-funzionale*, in cui si elencano i due gruppi alchilici legati all'O prima della funzione (etere).



Gli eteri sono composti dotati di un momento di dipolo permanente e l'atomo di ossigeno, sito basico, può accettare legami idrogeno da parte di opportuni donatori (ad esempio, H_2O e alcoli). I punti di ebollizione sono inferiori a quelli degli alcoli con analogo peso molecolare e la solubilità in H_2O è decisamente più limitata. Gli eteri ciclici sono detti *eossidi* (Figura 6.3).

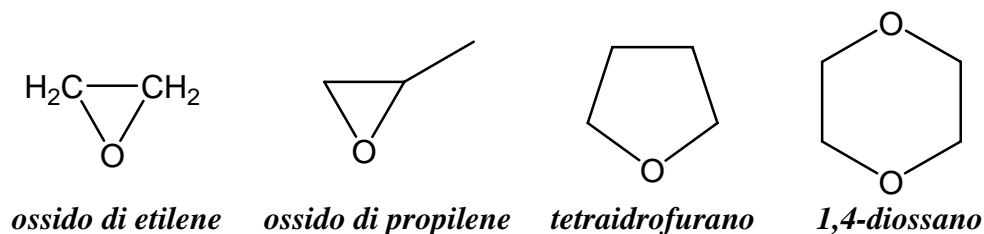
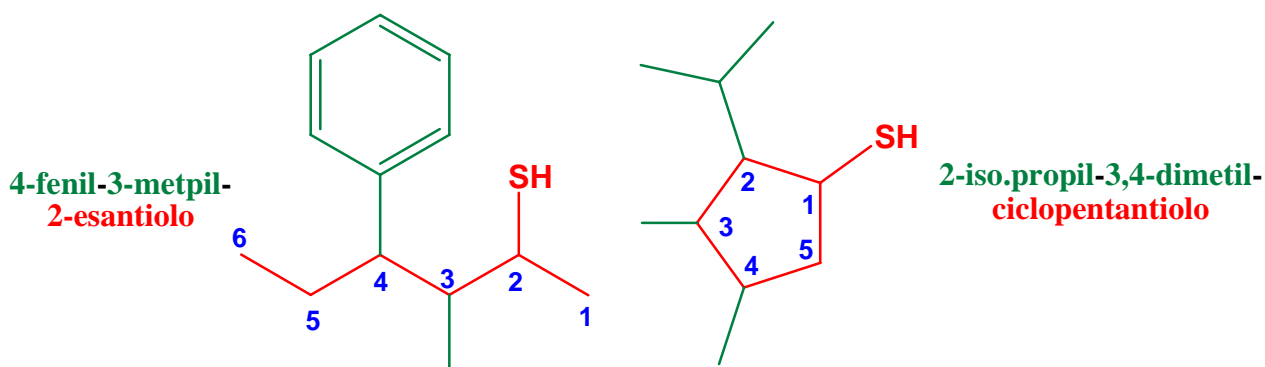


Figura 6.3

I **tioli (R-SH)** sono composti caratterizzati dalla presenza del gruppo solfidrilico SH ed i derivati a basso peso molecolare sono caratterizzati da una notevole volatilità e da un odore particolarmente sgradevole (odore di uova marce o di acque putride). La nomenclatura IUPAC assegna il nome al composto in modo analogo a quanto visto per gli alcoli, utilizzando il suffisso *tiolo* al posto del suffisso *olo*.



La polarità del legame S–H è decisamente inferiore a quella del legame O–H e la propensione a formare legami idrogeno è decisamente limitata. Ciò si tradurrà in punti di ebollizione decisamente inferiori rispetto a quelli dei corrispondenti alcoli e in una sostanziale riduzione della solubilità in H₂O.

6.2 Derivati carbonilici (aldeidi e chetoni)

Aldeidi e chetoni sono composti caratterizzati dalla presenza della funzione carbonilica che è un gruppo caratterizzato dalla presenza di un doppio legame (legame σ e legame π) tra un atomo di C ed un atomo di O ibridati sp^2 . Il C della funzione carbonilica ha pertanto una geometria trigonale planare e può essere legato a due gruppi alchilici R (chetoni) oppure ad almeno un atomo di H (aldeidi), Figura 6.4. La formula generale dei composti carbonilici è C_nH_{2n}O.

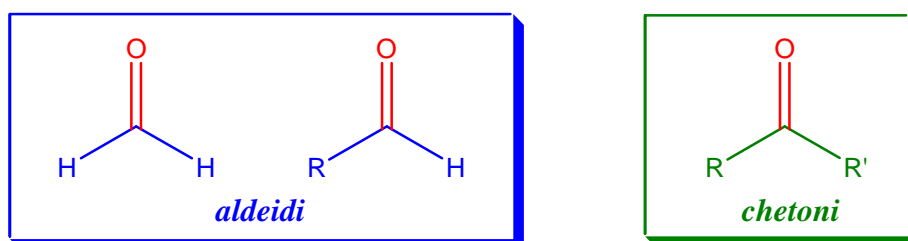


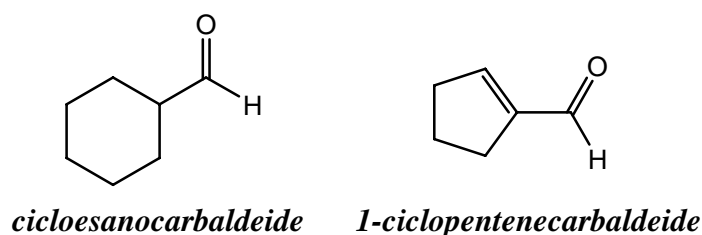
Figura 6.4

Per assegnare la corretta nomenclatura IUPAC ad un composto carbonilico lineare si identifica la catena più lunga contenente la funzione carbonilica e si sostituisce alla “o” dell’alcano corrispondente il suffisso *ale* per le aldeidi e il suffisso *one* per i chetoni. Se per le aldeidi la posizione 1 della catena è sempre quella del carbonio aldeidico, per i chetoni con un numero di atomi di C ≥ 5 , risultando possibili più isomeri strutturali, sarà necessario precisare la posizione della funzione carbonilica sulla catena principale numerando la catena in modo da assegnare all’atomo di C di tale funzione il numero più basso possibile. Per i composti più semplici è possibile (e meglio) utilizzare i nomi d’uso.

Qualora la catena principale contenga doppi legami C=C, il nome deriverà da quello del corrispondente alchene sostituendo la “e” finale con i suffissi *ale* o *one* a seconda che il derivato carbonilico sia un’aldeide o un chetone.

Qualora la catena principale contenga tripli legami CC, il nome deriverà da quello del corrispondente alchino sostituendo la “o” finale con i suffissi *ale* o *one* a seconda che il derivato carbonilico sia un’aldeide o un chetone.

Nel caso il composto aldeidico sia derivato di un derivato ciclico si aggiungerà il suffisso *carbaldeide* al nome del corrispondente cicloalcano (o cicloalchene).



n.ro C	Formula	Struttura	Nomenclatura	
			IUPAC	Nome d'uso
1	CH ₂ O		metan ale	formaldeide
2	C ₂ H ₄ O		etan ale	acetaldeide
3	C ₃ H ₆ O		propan ale	acetone
			propan one	
4	C ₄ H ₈ O		butan ale	butan one
			butan one	
5	C ₅ H ₁₀ O		pentan ale	2-pentan one 3-pentan one
			2-pentan one	
			3-pentan one	

Nel caso di derivati carbonilici a catena ramificata si procede in modo analogo a quanto già visto in precedenza. Qualora la funzione chetonica sia presente su un anello di atomi di C si parlerà di *cicloalcanoni*. Nel caso dei chetoni più semplici è talvolta utile ricorrere alla nomenclatura radico-funzionale (alchil-alchil-chetone). In Figura 6.5 si riportano alcuni esempi.

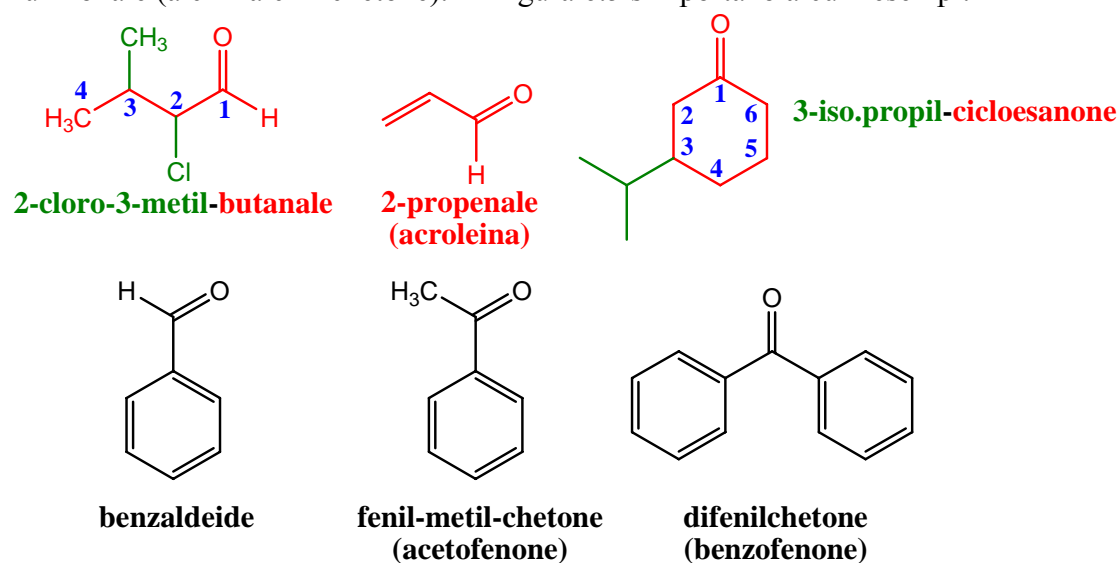


Figura 6.5

La funzione carbonilica è caratterizzata da un'elevata polarità; le interazioni intermolecolari dominanti saranno pertanto di tipo dipolo-dipolo e ciò si tradurrà in punti di ebollizione elevati, anche se inferiori a quelli degli alcoli (o degli acidi carbossilici) di analogo peso molecolare.

Composto	Formula	P.M.	p.e. (°C)	Interazioni intermolecolari
Etere dietilico	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	74	34	Dipolo-dipolo (debole)
Pentano	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	72	36	Forze di dispersione
Butanale	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	72	76	Dipolo-dipolo (forte)
2-Butanone	CH ₃ CH ₂ COCH ₃	72	80	Dipolo-dipolo (forte)
1-Butanolo	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	74	117	Legame idrogeno
Acido propanoico	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	72	141	Legame idrogeno

La funzione carbonilica è un ottimo accettore di legame idrogeno e pertanto la solubilità in acqua sarà relativamente elevata, soprattutto per la formaldeide, l'acetaldeide e l'acetone che presentano una solubilità completa. All'aumentare del numero di atomi di C del derivato carbonilico la solubilità in acqua decresce abbastanza rapidamente.

La classica reazione dei derivati carbonilici è la cosiddetta addizione nucleofila. L'argomento è molto importante ed estremamente vasto. Ci limitiamo unicamente ad illustrare due tipologie di reazioni che presentano una certa importanza nella chimica dei carboidrati (zuccheri).

Le aldeidi possono essere ossidate ad acidi carbossilici oppure possono essere ridotte ad alcoli primari. I chetoni sono riducibili ad alcoli secondari (o gli alcoli secondari sono ossidabili ai corrispondenti chetoni); gli alcoli terziari sono invece stabili in condizioni ossidative (Figura 6.6).

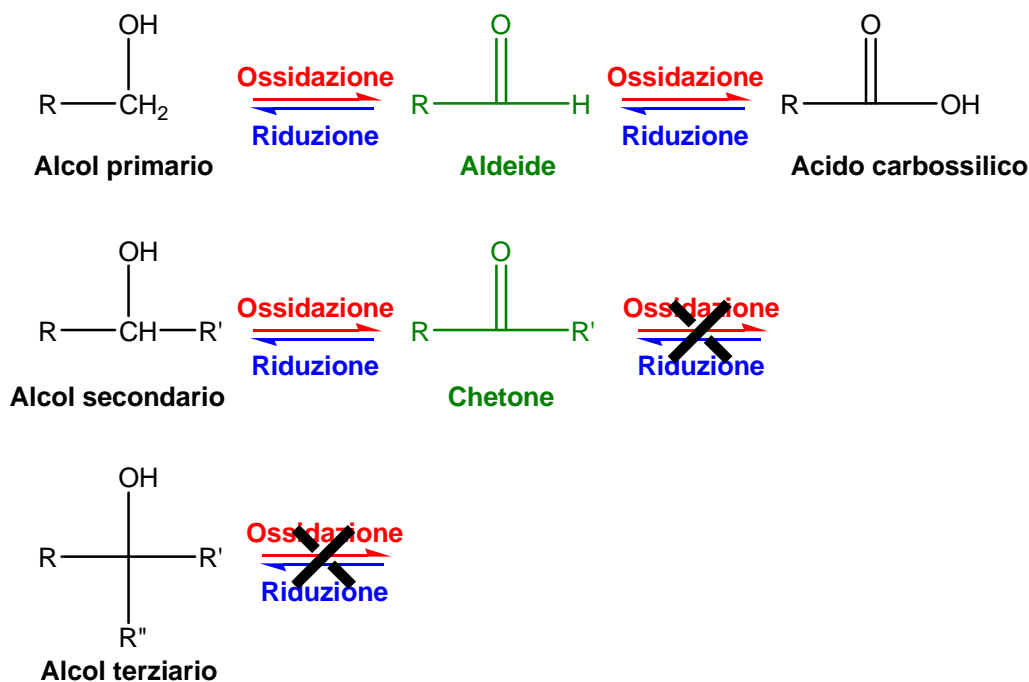


Figura 6.6

I composti carbonilici reagiscono con alcoli (2 equiv) in presenza di catalisi acida a dare inizialmente una specie intermedia, generalmente instabile, detta *emiacetale* in cui un primo equiv di alcol si è legato all'atomo di C del doppio legame C=O. Questa specie può evolvere sommando

un secondo equiv di alcol e liberando un equiv di H₂O a dare la specie stabile in cui lo stesso atomo di C è legato a 2 frammenti alcossilici derivanti dai 2 equiv di alcol utilizzati (*acetale*), Figura 6.7).

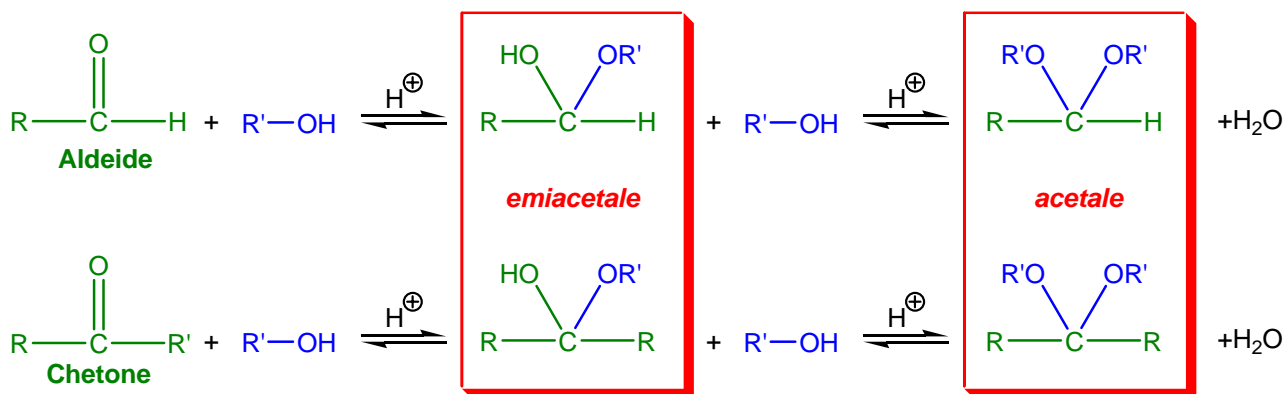


Figura 6.7

6.3 Acidi carbossilici e derivati (*esteri e ammidi*)

Gli *acidi carbossilici* sono composti caratterizzati dalla contestuale presenza sullo stesso atomo di carbonio del *carbonile* e dell'*ossidrile* (*carbossile*), Figura 6.8. La formula generale degli acidi carbossilici è C_nH_{2n}O₂. Due importanti derivati funzionali degli acidi carbossilici sono i composti in cui il gruppo ossidrile è sostituito da un gruppo alcossilico (*esteri*) o da un gruppo amminico (*ammidi*).

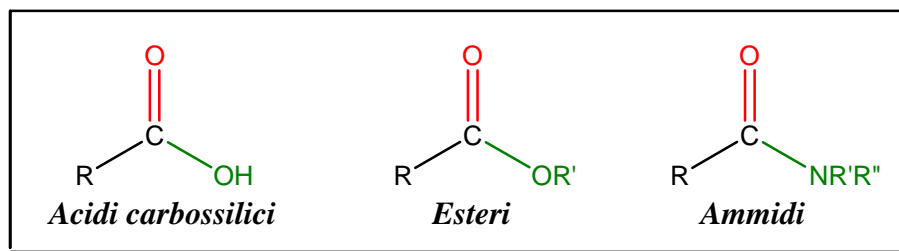


Figura 6.8

Per assegnare la corretta nomenclatura IUPAC ad un acido carbossilico lineare si identifica la catena più lunga contenente la funzione acida e si sostituisce alla “o” dell’alcano corrispondente il suffisso *oico* e si utilizza il prefisso *acido* (*acido* alcanoico). Per gli acidi carbossilici più semplici è possibile (e meglio) utilizzare i nomi d’uso (acido formico e acido acetico).

Nel caso di composti con due funzioni carbossiliche (acidi bicarbossilici) il nome IUPAC prevede l’utilizzo del suffisso *dioico*, anche se per i derivati da due a sei atomi di carbonio si utilizzano frequentemente i nomi d’uso (Figura 6.9).

Qualora la catena principale contenga un doppio o un triplo legame CC, il nome deriverà da quello del corrispondente alchene o alchino in modo analogo a quanto già visto in precedenza: *acido* alchenoico/alchinoico. In questi casi si dovrà ovviamente precisare la posizione del doppio (o del triplo) legame sulla catena (Figura 6.9).

Nel caso di acidi carbossilici a catena ramificata si procede in modo analogo a quanto già visto in precedenza (Figura 6.9).

n.ro C	Formula	Struttura	Nomenclatura	
			IUPAC	Nome d'uso
1	CH ₂ O ₂		acido metanoico	acido formico
2	C ₂ H ₄ O ₂		acido etanoico	acido acetico
3	C ₃ H ₆ O ₂		acido propanoico	acido propionico
4	C ₄ H ₈ O ₂		acido butanoico	acido butirrico
5	C ₅ H ₁₀ O ₂		acido pentanoico	acido valerianico
16	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		acido esadecanoico	acido palmitico
18	C ₁₈ H ₃₆ O ₂		acido ottadecanoico	acido stearico
20	C ₂₀ H ₄₀ O ₂		acido eicosanoico	acido arachidico

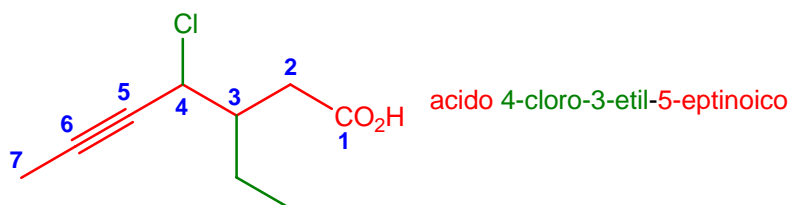
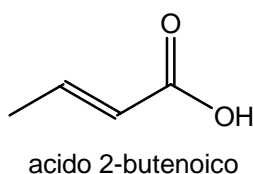
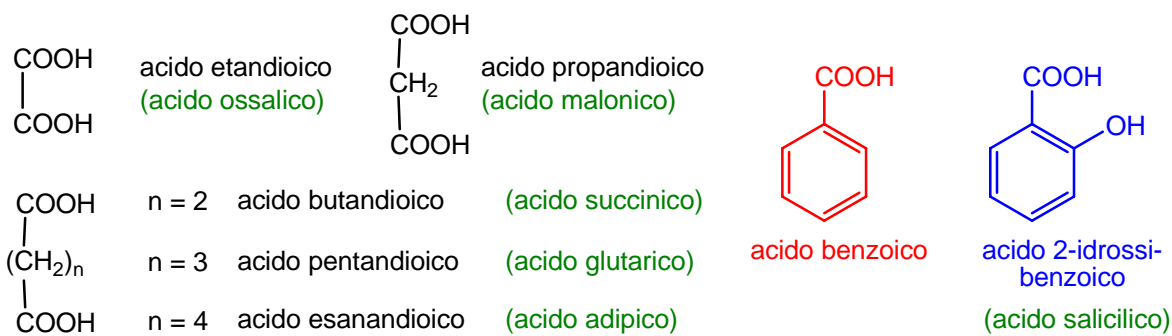


Figura 6.9

La funzione carbossilica è un gruppo fortemente polare e in grado di formare legami idrogeno. In particolare, tale possibilità porta alla formazione di strutture dimeriche e ciò determina il fatto che i punti di ebollizione degli acidi carbossilici sono particolarmente più elevati degli alcoli di analogo peso molecolare (Figura 6.10).

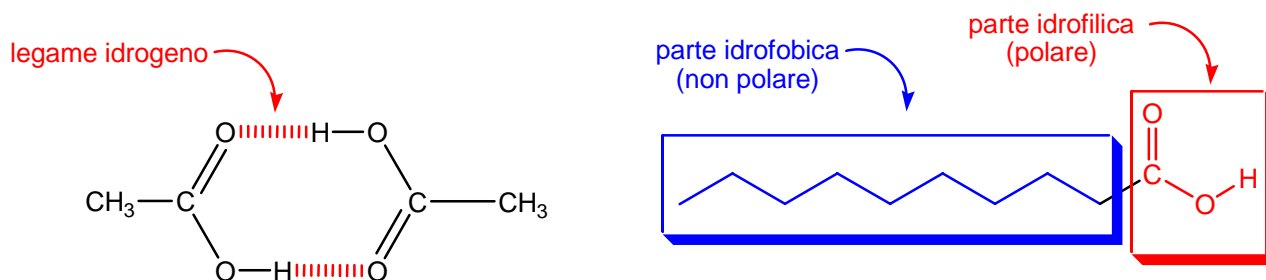


Figura 6.10

La possibilità di essere una funzione donor-acceptor di legame idrogeno razionalizza la solubilità in acqua che risulta totale per gli acidi carbossilici fino a quattro atomi di carbonio e comunque decisamente superiore della solubilità riscontrata per gli alcoli di analogo peso molecolare. La solubilità di un acido carbossilico diminuisce all'aumentare del peso molecolare dell'acido. Ciò perché la solubilità dipende unicamente dalla parte idrofilica dell'acido (la sua funzione carbossilica), mentre la parte alifatica (la catena di atomi di carbonio) a carattere idrofobo e quindi risulta scarsamente solubile in H₂O (Figura 6.10). All'aumentare del peso molecolare aumenta il numero di atomi di carbonio della parte non polare e quindi aumenta il peso del carattere idrofobo dell'acido carbossilico con conseguente riduzione della solubilità in acqua.

Gli acidi carbossilici reagiscono con gli alcoli, in presenza di un catalizzatore acido, a dare gli **esteri** (liberando contestualmente una molecola d'acqua). La reazione è un equilibrio reversibile e pertanto in opportune condizioni gli esteri sono idrolizzabili a dare i corrispondenti acidi e alcoli (Figura 6.11).

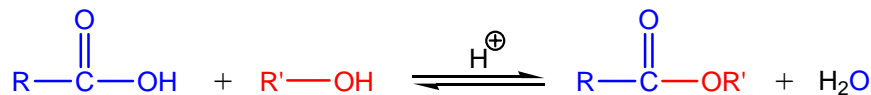


Figura 6.11

La nomenclatura di un estere si rifà a quella dei sali degli acidi carbossilici; l'estere ottenuto da un generico acido alcanoico con un certo alcol R'OH si chiamerà *alcanoato di alchile*, dove l'alchile identifica il residuo R' dell'alcol utilizzato. Ad esempio, l'estere dell'acido acetico con etanolo si chiamerà acetato d'etile (Figura 6.12).

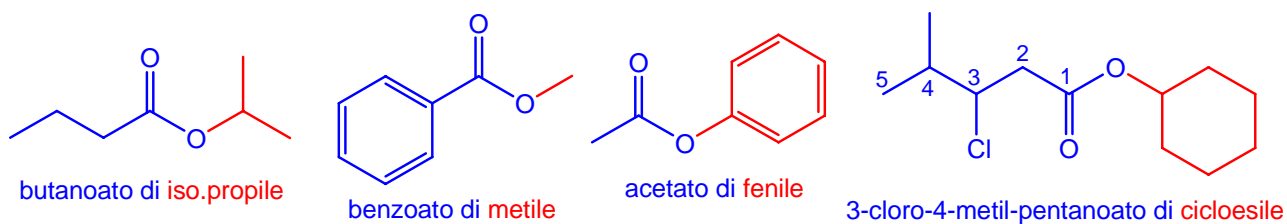
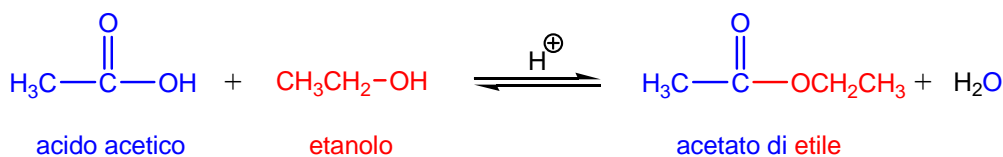


Figura 6.12

Se l'acido carbossilico e la funzione ossidrilica appartengono alla stessa molecola avremo la formazione di un estere ciclico attraverso una reazione di esterificazione intramolecolare. Questi

composti sono comunemente noti come **lattoni** e quelli più frequenti sono caratterizzati da anelli a 5 o 6 atomi. I lattoni a 5 atomi derivati dall'esterificazione intramolecolare di γ -idrossi acidi sono detti **γ -lattoni**, mentre quelli a sei atomi derivanti dalla ciclizzazione di δ -idrossi acidi e sono detti **δ -lattoni** (Figura 6.13).

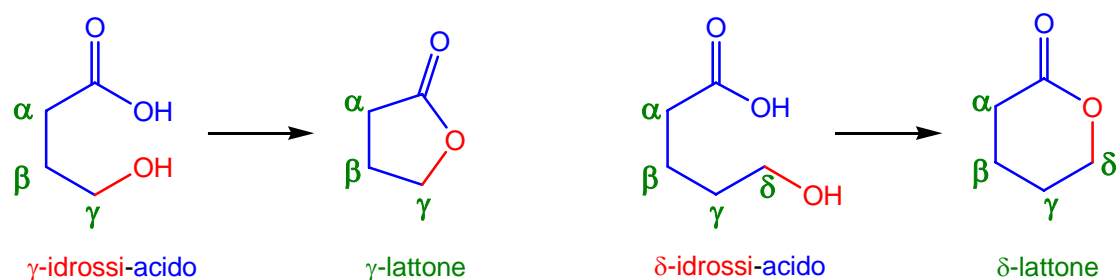


Figura 6.13

Se la funzione ossidrilica di un acido carbossilico è sostituita con una funzione di tipo amminico otteniamo un'altra importante famiglia di composti, le cosiddette **ammidi**. A seconda del grado di sostituzione dell'atomo di azoto si distinguono ammidi primarie, secondarie e terziarie, come schematizzato in Figura 6.14. I legami ammidici sono particolarmente stabili e sono importanti in quanto rappresentano l'unità strutturale base del legame peptidico tra due diversi amminoacidi (polipeptidi e proteine).

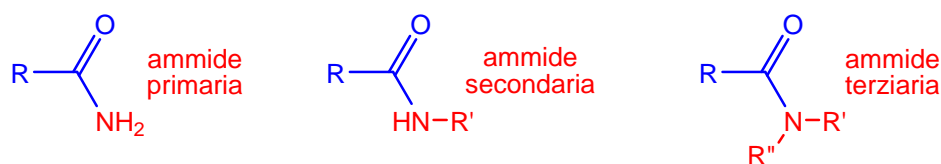


Figura 6.14

La nomenclatura di questi composti si ottiene facilmente considerando il nome dell'acido alcanoico corrispondente, eliminando il prefisso *acido* e il suffisso *oico* ed aggiungendo il suffisso *ammide*. L'ammide derivata dall'acido acetico si chiamerà acetammide, mentre quella derivata dall'acido butanoico si chiamerà butanammide. I sostituenti presenti sulla catena dell'acido carbossilico saranno trattati usualmente assegnando la posizione 1 all'atomo di C della funzione carbossilica, mentre quelli eventualmente legati all'atomo di azoto dell'ammide saranno indicizzati con *N*-. Se i sostituenti sono due si userà la notazione *N,N*-alchile nel caso di due sostituenti uguali, oppure la notazione *N*-alchile-*N*-alchile nel caso di sostituenti diversi (Figura 6.15).

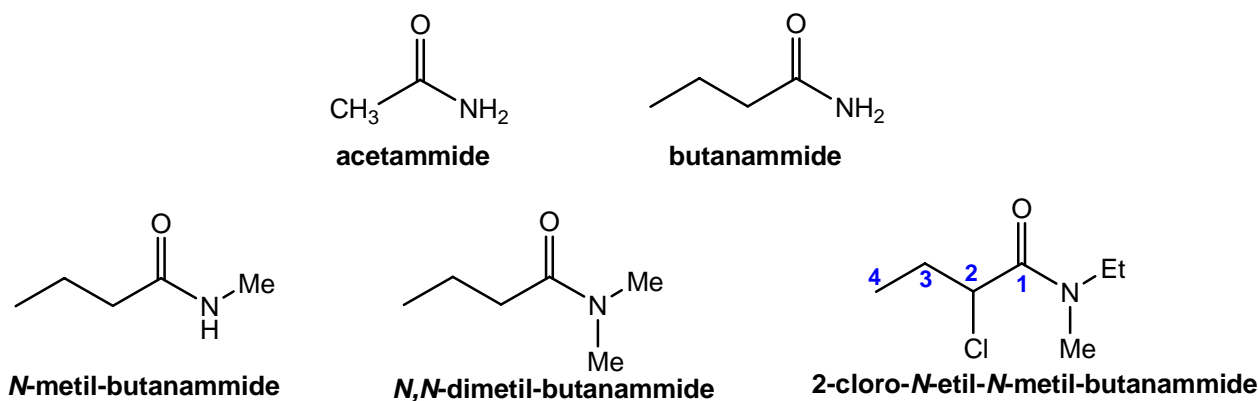


Figura 6.15

Come visto per gli esteri ciclici, anche le ammidi cicliche hanno un nome speciale: *lattami*. Avremo pertanto γ -lattami (ciclo a 5 termini), δ -lattami (ciclo a 6 atomi), ϵ -lattami (ciclo a 7 termini), ecc. Particolarmente importanti sono i derivati a 4 termini, i cosiddetti β -lattami, in quanto essi rappresentano l'unità strutturale base caratterizzante le penicilline e le cefalosporine (Figura 6.16).

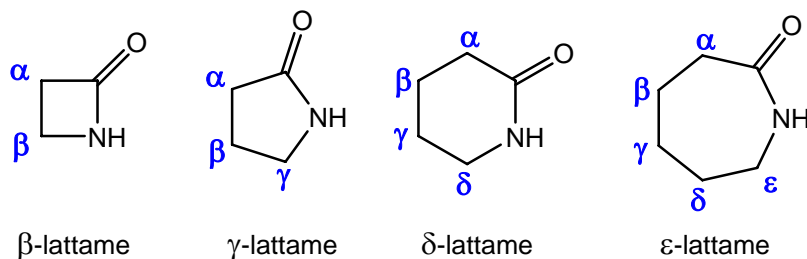


Figura 6.16

6.4 Ammine

Le ammine sono composti derivati dall'ammoniaca in cui uno o più idrogeni sono sostituiti da gruppi alchilici (R) o gruppi aromatici (Ar). A seconda del numero di idrogeni sostituiti si distinguono ammine primarie, secondarie e terziarie (Figura 6.17).

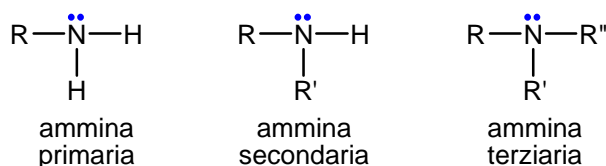


Figura 6.17

Se almeno uno dei sostituenti direttamente legati all'azoto è un gruppo aromatico si parla di ammina aromatica, in caso contrario (sostituenti di tipo alifatico) si parla di ammina alifatica. La nomenclatura si ottiene sostituendo alla "o" dell'alcano corrispondente il suffisso ammina. Per le ammine più semplici, soprattutto quando sostituite con più gruppi uguali, è utile la nomenclatura radico-funzionale (nomi dei sostituenti in ordine alfabetico seguite dal nome della funzione, ammina), Figura 6.18.

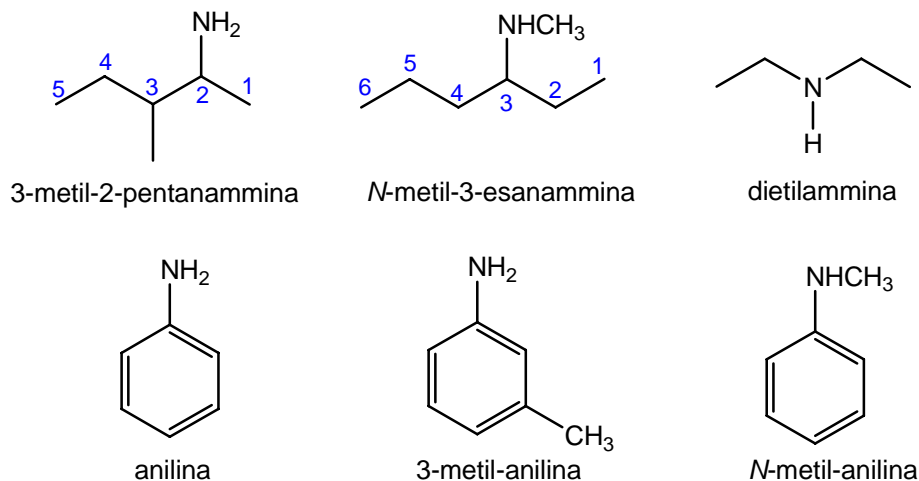


Figura 6.18

Se l'azoto dell'ammina è parte di un anello si parla di ammine eterocicliche che, a seconda della loro struttura si distinguono in ammine eterocicliche **alifatiche** o **aromatiche** (Figura 6.19).

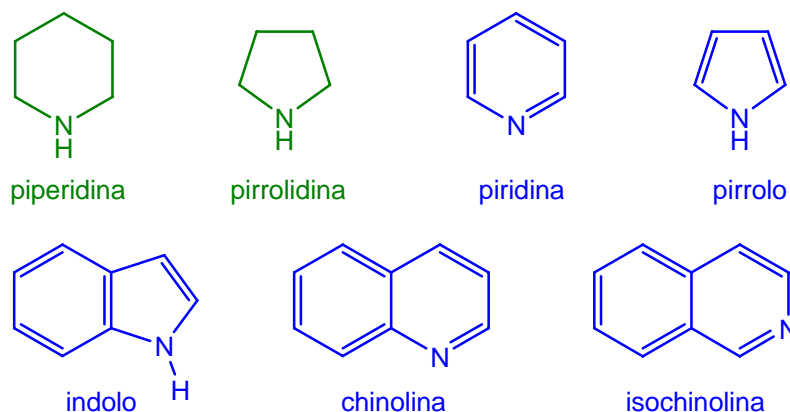


Figura 6.19

Le ammine sono composti polari e, qualora sia presente almeno un atomo di H legato all'azoto (ammine primarie e secondarie), possono formare legami a idrogeno intermolecolari. Questi legami, a causa della minor elettronegatività dell'azoto rispetto all'ossigeno che rende il legame N-H meno polare di un legame O-H, sono più deboli di quanto visto nel caso degli alcoli, razionalizzando il minor p.e. delle ammine rispetto agli alcoli di analogo peso molecolare.

Le ammine a basso peso molecolare sono in genere molto solubili in H₂O, solubilità che diminuisce all'aumentare del numero di atomi di carbonio dei residui alchilici e quindi del conseguente carattere idrofobico.

Le ammine sono basi deboli a causa della disponibilità di una coppia di elettroni sull'atomo di azoto. La forza basica relativa dei vari derivati è funzione dei sostituenti legati all'azoto nonché dell'ibridazione dell'atomo di azoto: ammine con azoto ibridato sp^3 (ammine alifatiche) sono più basiche dei derivati con l'atomo di N ibridato sp^2 (piridina).

6.5 Nomenclatura di composti polifunzionali

Fino ad ora sono stati esaminati composti che contenevano un solo gruppo funzionale. Nella realtà è invece molto frequente incontrare composti contenenti più gruppi funzionali. In questi casi è necessario definire in modo univoco delle regole di priorità che consentano di stabilire quale è il gruppo funzionale dominante (che determinerà il nome del composto) e quali sono i gruppi funzionali che dovranno essere considerati come sostituenti nel composto base. La tabella che segue elenca i principali sostituenti in ordine di priorità decrescente: il gruppo più in alto avrà pertanto priorità maggiore e determinerà il nome del composto ("suffisso"), mentre i gruppi a priorità inferiore saranno considerati come dei sostituenti da elencare prima del nome base e saranno identificati dal "prefisso" e dal numero della posizione della catena principale recante la sostituzione.

Ad esempio, se in un composto è presente una funzione acida, una funzione chetonica ed una funzione ossidrilica, il nome del composto sarà determinato dalla funzionalità con priorità maggiore (acido carbossilico), mentre il chetone (osso) e l'ossidrile (idrossi) saranno considerati come sostituenti.

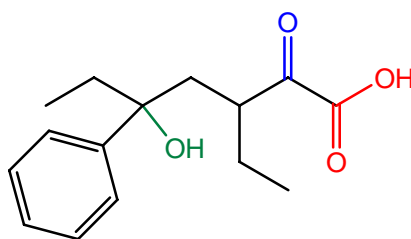
			Suffisso (priorità maggiore)	Prefisso (priorità minore)
1	-COOH	acido	Acido -oico	---
2	-CHO	aldeide	-ale	osso-
3	-COR	chetone	-one	osso-
4	-OH	alcol	-olo	idrossi-
5	-NH ₂	ammina	-ammina	ammino-
6	-SH	tiolo	-tiolo	mercapto

↑
priorità
crescente

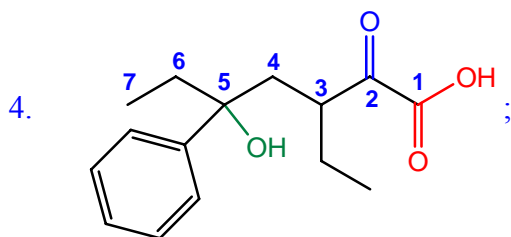
Dato un certo composto contenente più gruppi funzionali si procederà nel modo seguente:

1. identificare i gruppi funzionali presenti;
2. identificare quindi il gruppo a priorità maggiore che determinerà il nome del composto (gli altri gruppi funzionali presenti saranno considerati come sostituenti attraverso l'uso dell'appropriato prefisso);
3. identificare la catena più lunga contenente la funzionalità con priorità maggiore e assegnare il nome corrispondente;
4. numerare la catena assegnando alla funzionalità con priorità maggiore la numerazione più bassa possibile;
5. elencare quindi i sostituenti in ordine alfabetico precisandone la posizione sulla catena principale così come definita al punto precedente.

Consideriamo il seguente esempio:

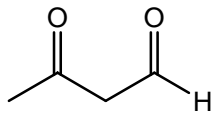


1. il composto contiene tre diversi gruppi funzionali: una funzione ossidrilica (-OH), una funzione chetonica (C=O) e una funzione carbossilica (-COOH);
2. il gruppo con priorità maggiore è la funzione acida. Il composto sarà pertanto un *acido alcanoico* sostituito con una funzione ossidrilica (idrossi) e una chetonica (osso);
3. la catena più lunga contenente la funzionalità con priorità maggiore è a sette atomi di carbonio: *acido eptanoico*;

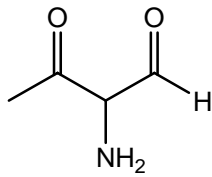


5. Acido 3-etil-5-fenil-5-idrossi-2-osso-eptanoico.

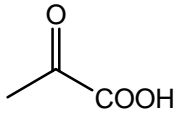
Nella Figura 6.20 sono illustrati alcuni altri esempi.



3-osso-butanale

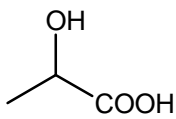


2-ammino-3-osso-butanale



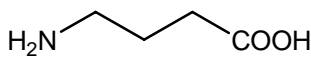
acido 2-osso-propanoico

acido piruvico
(prodotto della glicolisi anaerobica)



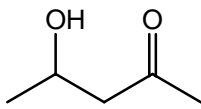
acido 2-idrossi-propanoico

acido lattico



acido 4-ammino-butanoico

GABA (neurotrasmettitore)



5-idrossi-esan-2-one

Figura 6.20

7. Stereoisomeria (cenni).

Gli isomeri sono composti che, pur avendo la stessa formula molecolare, sono differenti. Abbiamo già incontrato gli isomeri costituzionali (o strutturali) in cui i diversi atomi sono legati in modo differente. Ad esempio, il 2-butanol (alcol secondario) e l'1-butanol (alcol primario) sono due alcoli che, pur presentando la stessa formula molecolare (C_4H_8O), sono composti differenti.

Un'altra categoria di isomeri è quella in cui due composti, pur avendo atomi legati nello stesso ordine, presentano una diversa disposizione nello spazio degli stessi. In questo caso si parla di *stereoisomeri* e tale tipologia distingue due ulteriori categorie: gli stereoisomeri che sono immagini speculari (*enantiomeri*) oppure che non sono immagini speculari (*diastereoisomeri*), Figura 7.1.

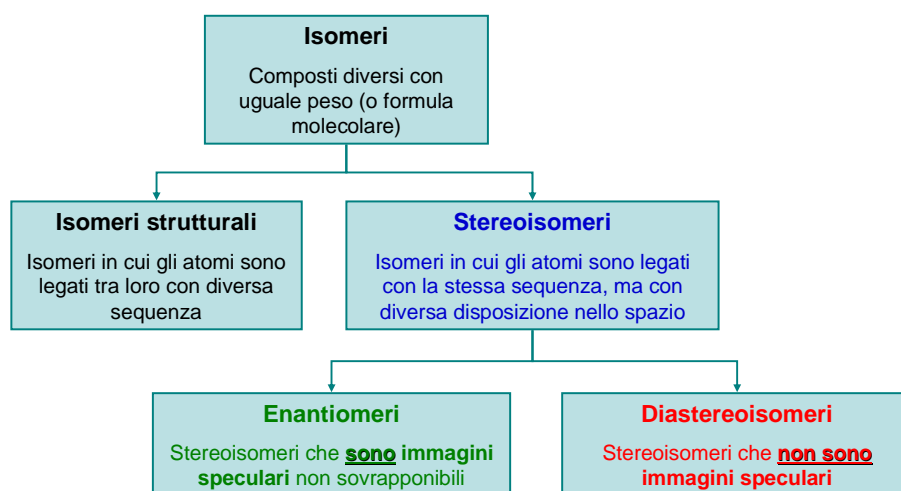


Figura 7.1

Consideriamo i possibili isomeri strutturali dei metilcicloesanol di formula $C_7H_{14}O$, Figura 7.2. Sono possibili 4 diversi composti: l'1-metil-cicloesanol, il 2-metil-cicloesanol, il 3-metil-cicloesanol e il 4-metil-cicloesanol.

Ad eccezione del primo derivato, per gli altri tre è possibile avere diversi stereoisomeri. Ad esempio, il 2-metil-cicloesanol può essere presente come coppia di diastereoisomeri cis e trans, in cui i due sostituenti sono disposti dalla stessa parte (cis-2-metilcicloesanol) o in direzioni opposte (un gruppo si avvicina all'osservatore, mentre l'altro si allontana, trans-2-metilcicloesanol). In modo analogo, anche per il 3-metil-cicloesanol e il 4-metil-cicloesanol è possibile avere una coppia di diastereoisomeri cis-trans.

Ognuno degli isomeri cis-trans può essere presente come coppia di enantiomeri (in Figura 7.2 si illustrano per brevità solo gli esempi relativi al cis- e al trans-2-metil-cicloesanol). Per distinguere un enantiometro dall'altro si deve definire la configurazione del carbonio chirale (tale concetto sarà definito a breve), configurazione che può essere *R* oppure *S* (la brevità del corso non consente di definire la metodologia da seguire per tale definizione). Pertanto i due enantiomeri del cis-2-metil-cicloesanol saranno: (*1R,2S*)-2-metil-cicloesanol e (*1S,2R*)-2-metil-cicloesanol. Per l'isomero trans i due enantiomeri saranno: (*1R,2R*)-2-metil-cicloesanol e (*1S,2S*)-2-metil-cicloesanol.

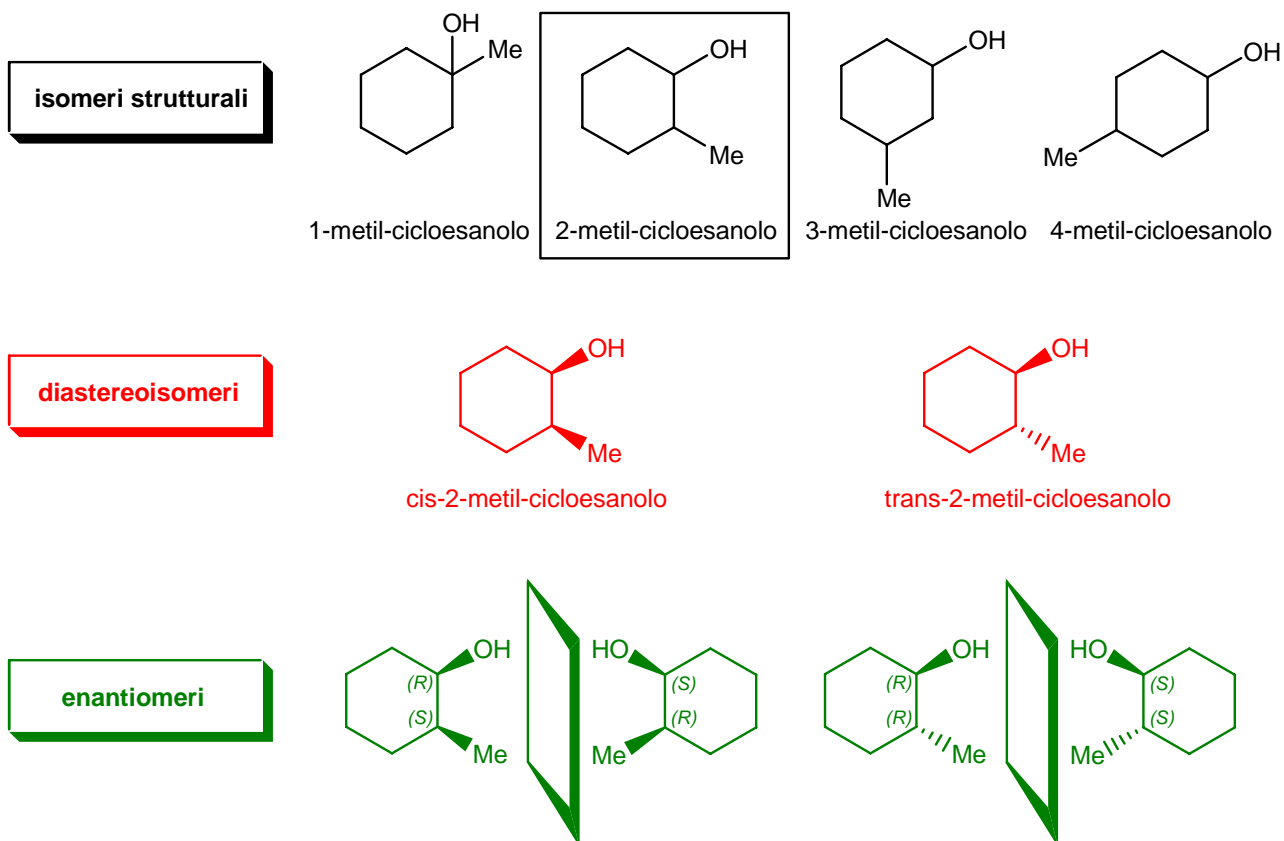


Figura 7.2

La causa più frequente di stereoisomeria è la presenza di un carbonio chirale (o carbonio asimmetrico o stereocentro), cioè un atomo di carbonio tetraedrico legato a quattro sostituenti diversi. Il numero massimo di stereoisomeri possibili è pari a 2^n dove n è il numero di stereocentri presenti nel composto. Pertanto un composto contenente due carboni chirali potrà avere 4 diversi stereoisomeri, con tre stereocentri gli stereoisomeri potranno essere 8, con 4 stereocentri 16 stereoisomeri, ecc. ecc..

Due enantiomeri presentano le stesse proprietà chimico fisiche: stesso punto di fusione, stesso punto di ebollizione, stessa solubilità, ecc. ecc.. L'unica proprietà che li differenzia è il loro potere rotazione (deviazione del piano della luce polarizzata) che risulta uguale in valore assoluto, ma con segno opposto (da cui si parla di composti *levogiri* o *destrogiri* a seconda che il potere rotatorio sia negativo o positivo). Due diastereoisomeri, al contrario, hanno tutte le proprietà chimico-fisiche diverse e sono composti diversi.

8. Cenni sui Carboidrati

I carboidrati sono composti estremamente importanti che assolvono a diverse funzioni. Ad esempio immagazzinano l'energia chimica (glucosio e amido), sono componenti delle strutture di sostegno delle piante (cellulosa), sono componenti essenziali degli acidi nucleici (D-ribosio e 2-deossi-D-ribosio).

Dal punto di vista chimico, i carboidrati possono essere considerati come delle poli-idrossialdeidi o dei poli-idrossi-chetoni; il loro chimismo si rifa a quello caratteristico della funzione carbonilica (C=O) e di quella ossidrilica (OH). Particolare rilievo assume inoltre il chimismo della funzione acetalica (vedi Figura 6.7).

I monosaccaridi sono composti con formula $C_nH_{2n}O_n$ e se presentano la funzione aldeica sono genericamente definiti come *aldosi*, se invece presentano la funzione chetonica sono detti *chetosi*. Un monosaccaride a tre atomi di carbonio è detto trioso, se è a quattro atomi di carbonio sarà detto tetrosio, a cinque atomi di carbonio pentosio, ecc. ecc. Pertanto un monosaccaride a cinque atomi di carbonio e con funzione chetonica sarà genericamente definito come un *chetopentosio*, mentre un monosaccaride con la funzione aldeidica e sei atomi di carbonio sarà un *aldoesosio*.

I monosaccaridi più piccoli sono due triosi: un chetotrioso (diidrossiacetone) e un aldotrioso (gliceraldeide), Figura 8.1. La gliceraldeide presenta un carbonio chirale e pertanto presenta due enantiomeri. In generale è utile e comodo l'utilizzo della proiezione di Fischer che, convenzionalmente, rappresenta l'aldoso con la funzione aldeidica verso l'alto, l'alcol primario (CH_2OH) verso il basso e i gruppi OH e H dei restanti carboni sui bracci orizzontali. Nel caso della gliceraldeide avremo ovviamente un unico braccio orizzontale che corrisponde al penultimo carbonio della catena. Se la funzione ossidrilica (OH) legata al penultimo atomo di carbonio è posta sulla destra l'aldoso appartiene alla serie D e deriva dalla D-gliceraldeide, se invece l'ossidrilico è posto sulla sinistra, il carboidrato appartiene alla serie L e deriva dalla L-gliceraldeide.

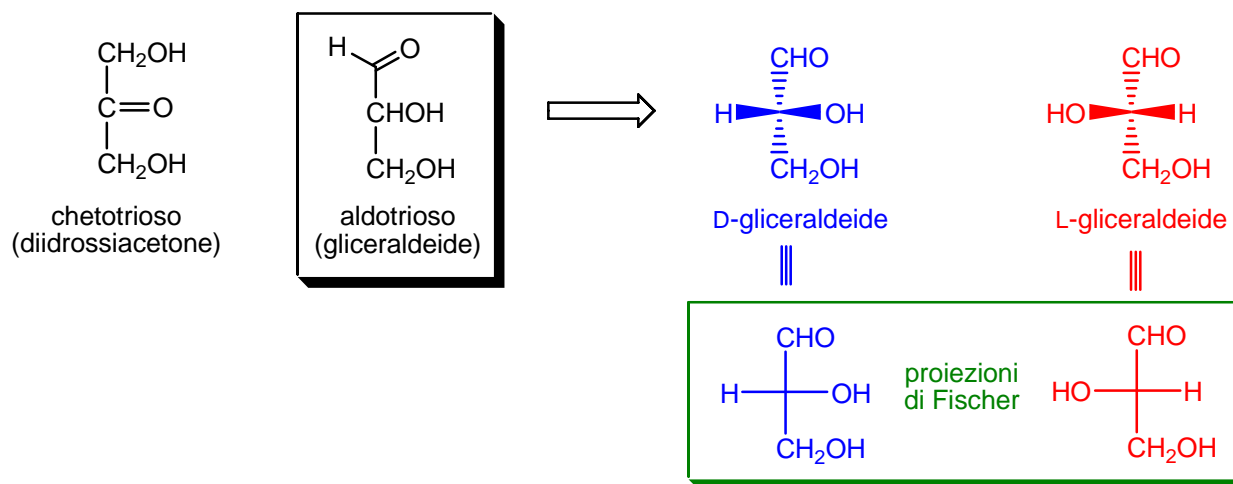


Figura 8.1

In Figura 8.2 si illustrano i vari aldosi derivati dalla D-gliceraldeide: tutti gli aldotetrosi, aldopentosi e aldosesi così ottenuti hanno come caratteristica strutturale comune il fatto che l'OH sul penultimo atomo di carbonio della catena verticale è posto a destra e quindi tutti gli aldosi appartengono alla serie D.

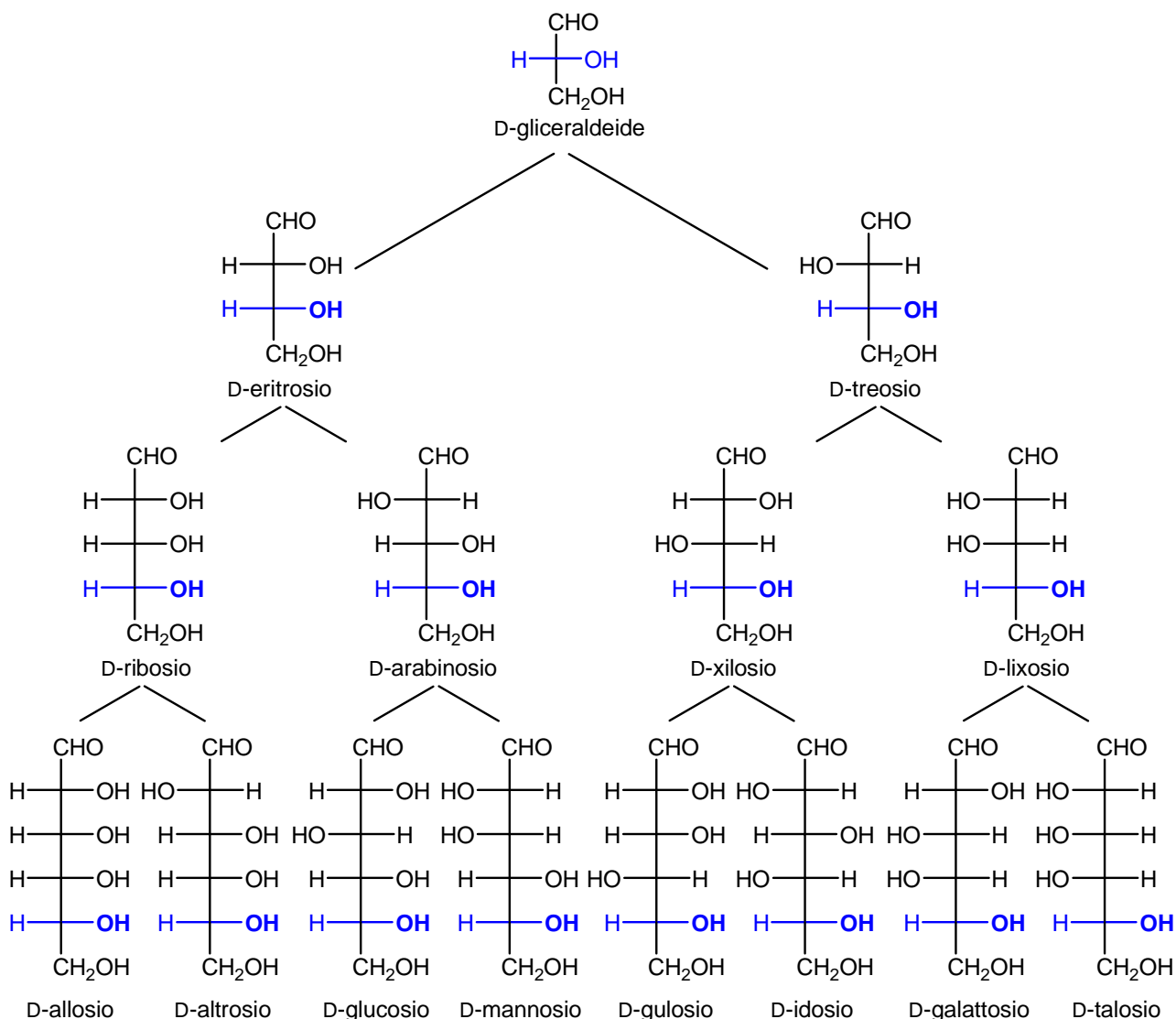


Figura 8.2

I tre esosi più abbondanti in natura sono il D-glucosio, il D-galattosio (due aldesosi) e il D-fruttosio (un chetoesoso). Se un gruppo $-\text{OH}$ è sostituito con un gruppo amminico ($-\text{NH}_2$) si ottengono gli amminozuccheri, importanti componenti di antibiotici naturali. Gli amminozuccheri più frequenti in natura sono: D-glucosammina, D-galattosammina, D-mannosammina, Figura 8.3.

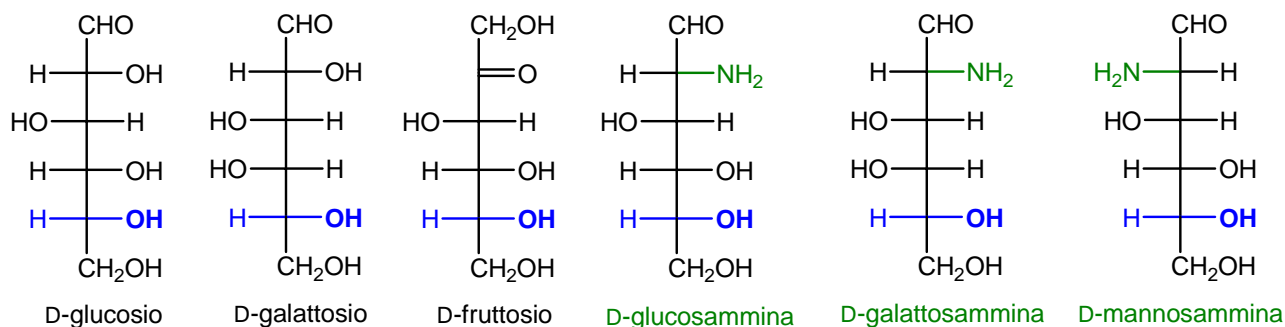


Figura 8.3

L'aggiunta di un alcol ad una funzione carbonilica porta alla formazione di un emiacetale, intermedio generalmente instabile. Se il gruppo OH e il $\text{C}=\text{O}$ appartengono allo stesso composto si

otterrà un emiacetale a struttura ciclica. In generale, gli emiacetali ciclici a 5 o 6 termini sono composti stabili e in Figura 8.4 si mostrano gli esempi di formazione di emiacetali ciclici a 5 (struttura furanosidica) e a 6 termini (struttura piranosidica), ottenuti rispettivamente dal 4-idrossipentanal e dal 5-idrossipentanal.

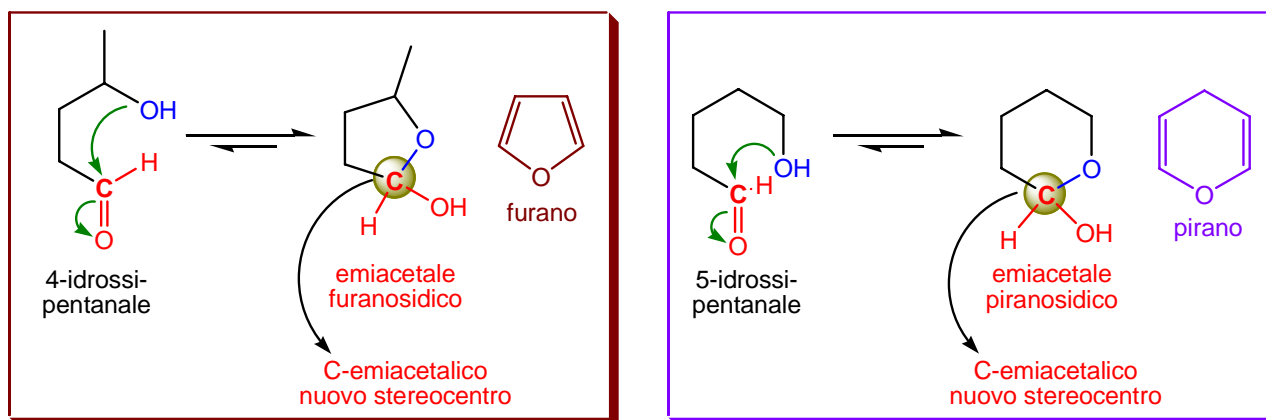


Figura 8.4

Essendo i carboidrati poliidrossialdeidi (o poliidrossichetoni), se la distanza tra una delle funzioni ossidriliche presenti e la funzione carbonilica consente la formazione di emiacetali ciclici a struttura furanosidica o piranosidica, non sorprende il fatto che ognuno dei pentosi e degli esosi illustrati in Figura 8.2 possano essere presenti in forma di emiacetali ciclici. Oltretutto, la formazione dell'emiacetale ciclico genera un nuovo stereocentro (il C emiacetalico) e pertanto ognuno dei derivati scritti in modo lineare potrà portare alla formazione di due diastereoisomeri. Ciò è quanto si verifica in molti casi e in Figura 8.5 si illustra il caso più importante, quello relativo al D-glucosio.

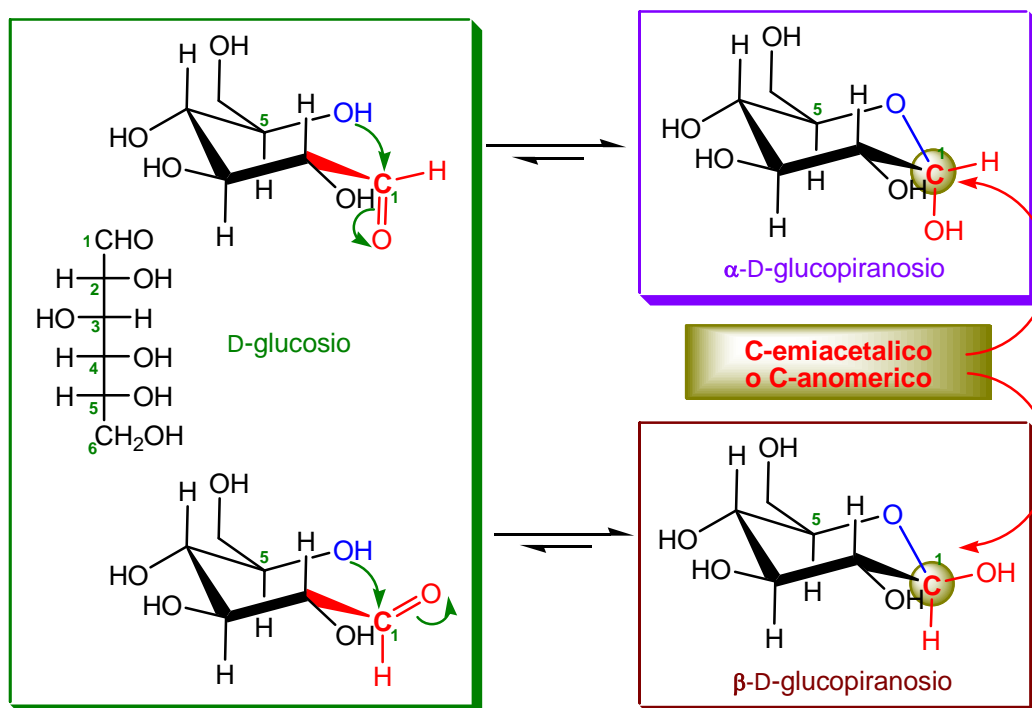


Figura 8.5

Il D-glucosio ciclizza a dare l'emiacetale ciclico a struttura piranosidica utilizzando il gruppo OH del C-5. Il C-emiacetalico è detto carbonio anomero ed essendo uno stereocentro potrà avere due diverse configurazioni: quello in cui l'OH è in posizione assiale (α) e quello in cui è in posizione equatoriale (β). Si ottengono pertanto due stereoisomeri che differiscono unicamente per la configurazione del centro anomero (le configurazioni di tutti i rimanenti carboni chirali sono le stesse); tale tipologia di stereoisomeri sono detti anomeri. Di fatto il glucosio può essere presente in entrambe le forme anomeriche: l' α -D-glucopiranosio e il β -D-glucopiranosio.

L' α - e il β -D-glucopiranosio posti in soluzione acquosa danno luogo all'equilibrio di apertura dell'emiacetale con formazione di una piccola quantità di forma aperta; questa potrà richiudere a dare entrambi gli anomeri in funzione della stabilità termodinamica degli stessi. Pertanto, partendo da uno degli anomeri puri (100% di anomero a o b) si ottiene una miscela dei due anomeri costituita dal 36% di α -D-glucopiranosio e dal 64% di β -D-glucopiranosio (Figura 8.6). Questo fenomeno viene seguito tramite la variazione del potere rotatorio specifico della miscela ed è noto come mutarazione.

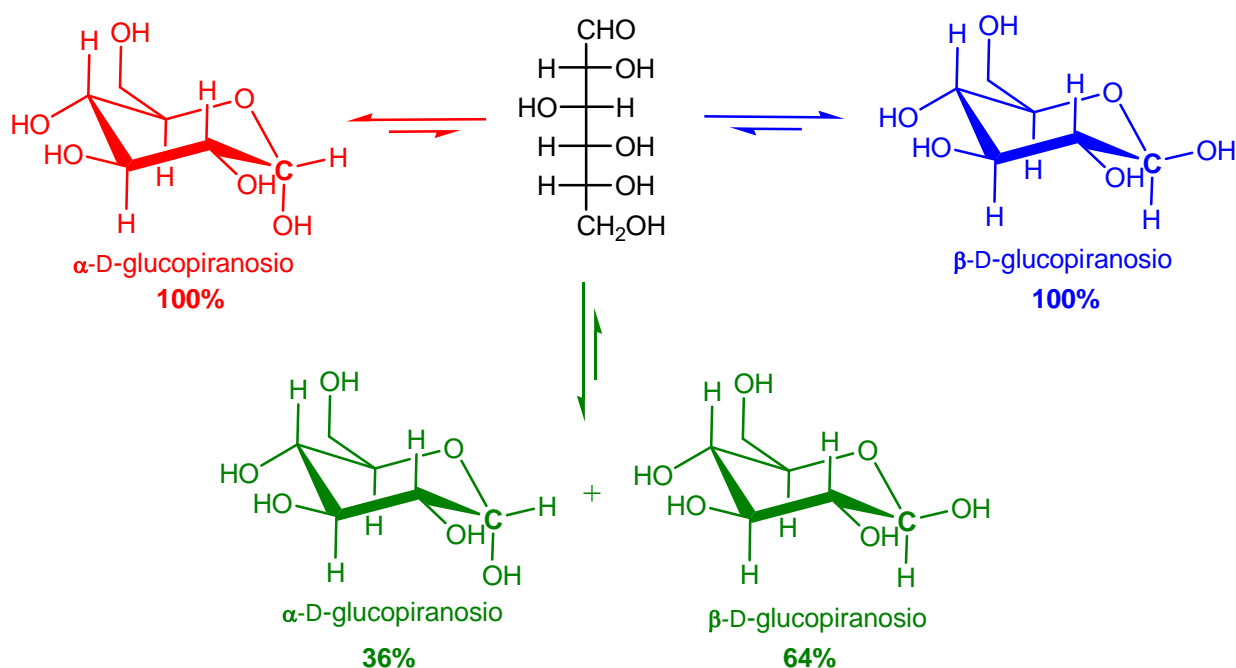


Figura 8.6

L'esistenza dell'equilibrio tra emiacetale piranosidico e la forma aperta caratterizzata dalla presenza della funzione aldeidica è causa anche del carattere riducente di uno zucchero. Il glucopiranosio reagisce infatti con il reattivo di Tollens o con quello di Fehling ossidando la funzione aldeidica nel corrispondente acido carbossilico. Pertanto il carattere emiacetalico del carbonio anomero è alla base sia della muta rotazione che del carattere riducente di uno zucchero.

La conversione del glucosio nel corrispondente glucoside trasforma il carbonio anomero da funzione emiacetalica a funzione acetale. L'acetale è totalmente stabile in soluzione acquosa e pertanto sarà inibito l'equilibrio tra struttura piranosidica e struttura lineare aperta. L'impossibilità di esistenza di tale equilibrio determina il fatto che il glucoside (composto caratterizzato dal carbonio anomero di tipo acetale) non è più in grado di dare la mutarotazione né di reagire con ossidanti quali i reattivi di Fehling e Tollens (Figura 8.7). Tale caratteristica potrà differenziare le proprietà dei disaccaridi.

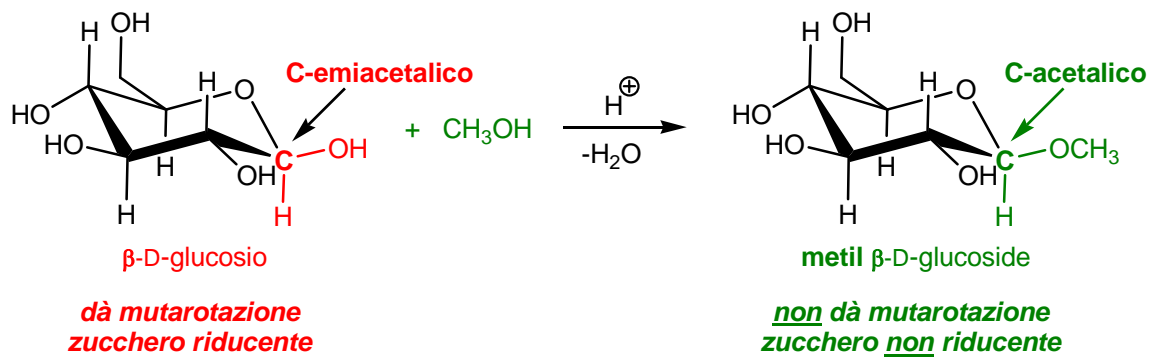


Figura 8.7

I *disaccaridi* sono carboidrati costituiti da due monosaccaridi (i tre principali disaccaridi sono illustrati in Figura 8.8). I *trisaccaridi* sono costituiti da tre monosaccaridi, gli *oligosaccaridi* da 4-10 monosaccaridi, mentre i *polisaccaridi* sono costituiti da più di 10 unità monosaccaridiche.

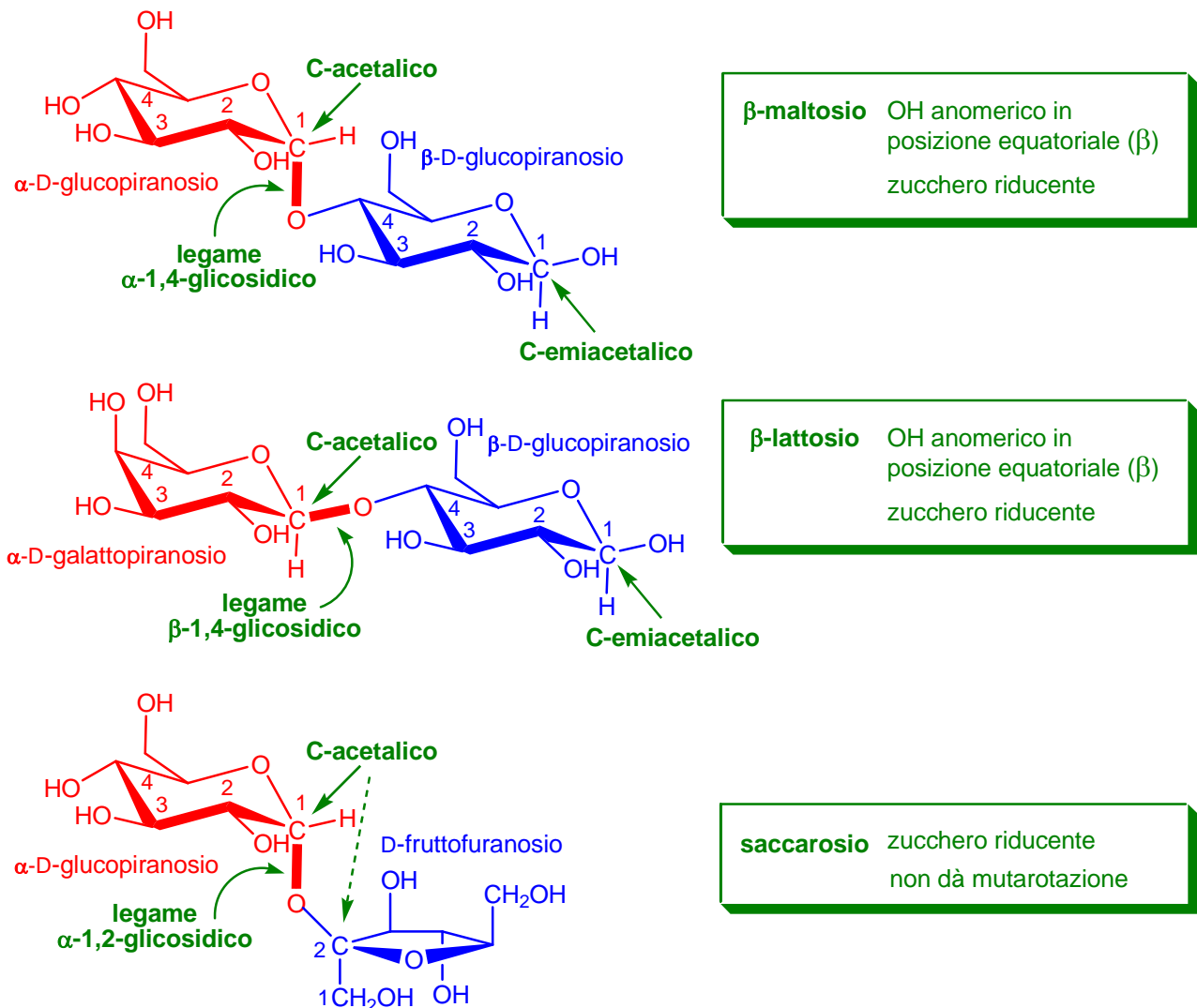


Figura 8.8

Il *maltosio* è costituito da due unità di glucosio legate da un legame α -1,4-glicosidico. Essendo presente un carbonio emiacetalico, il maltosio è uno zucchero riducente.

Il lattosio è costituito da un'unità di glucosio e da una di galattosio legate da un legame β -1,4-glicosidico. Essendo presente un carbonio emiacetalico, il lattosio è uno zucchero riducente.

Il fruttosio è costituito da un'unità di glucosio e da una di fruttosio legate da un legame α -1,2-glicosidico. Non essendo presente alcun carbonio emiacetalico, il fruttosio non è uno zucchero riducente.

9. Cenni sui *Lipidi*

I lipidi sono una classe eterogenea di composti organici caratterizzati dall'insolubilità in acqua e dalla solubilità in solventi aprotici e apolari. Si distinguono due principali tipologie di lipidi.

Un gruppo è costituito da composti caratterizzati da una porzione idrofobica non polare e da una porzione idrofilica polare. A tale categoria appartengono gli acidi grassi, i trigliceridi, i fosfolipidi e le vitamine liposolubili.

Il secondo gruppo è costituito da composti caratterizzati da un sistema tetraciclico, il cosiddetto *nucleo steroideo*, struttura comune al colesterolo, agli ormoni steroidei e agli acidi biliari (Figura 9.1).

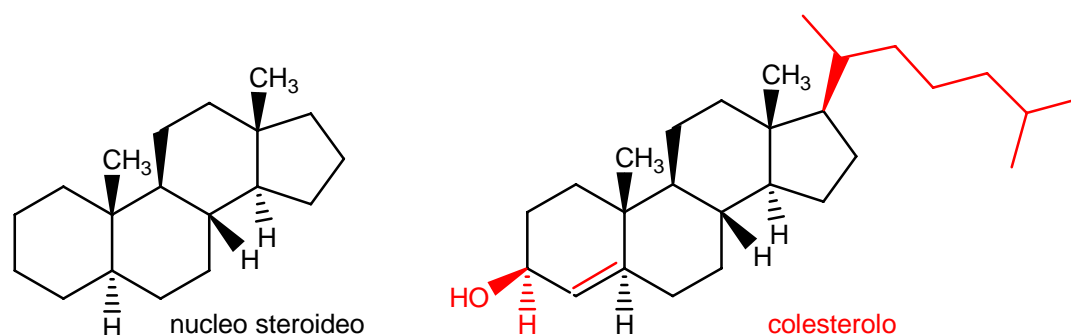


Figura 9.1

I trigliceridi sono i triesteri del glicerolo (1,2,3-propantriolo) con i cosiddetti acidi grassi. Un acido grasso è un acido carbossilico a catena lineare e caratterizzato da un numero pari di atomi di carbonio compreso tra 12 e 20 (Figura 9.2). La catena alifatica può contenere un doppio legame C=C generalmente con configurazione *cis*. I tre acidi grassi più abbondanti sono l'acido palmitico (16 atomi di C, 0 doppi legami C=C), l'acido stearico (18 atomi di C, 0 doppi legami C=C) e l'acido oleico (18 atomi di C, 1 doppio legame C=C). Un acido insaturo ha un punto di fusione più basso del corrispondente derivato saturo: ad esempio, l'idrogenazione dell'olio vegetale porta alla formazione dei grassi vegetali (margarine).

L'idrolisi basica dei trigliceridi (reazione di saponificazione) porta alla formazione dei Sali sodici degli acidi grassi, comunemente noti come saponi sodici (Figura 9.2).

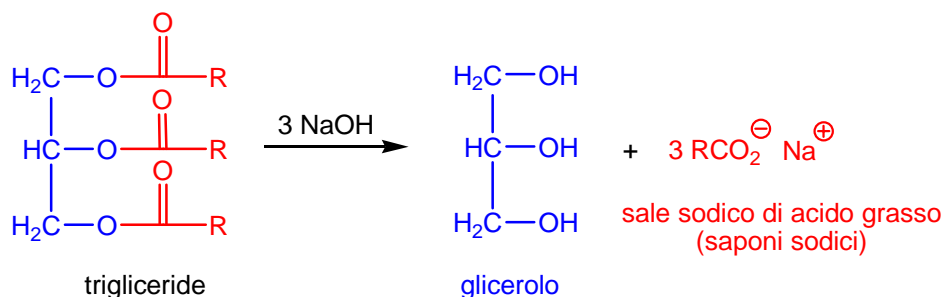


Figura 9.2

10. Cenni su *Amminoacidi e Proteine*

Gli amminoacidi sono composti contenenti sia un gruppo amminico (avente natura basica), sia un gruppo carbossilico acido (avente natura acida). I derivati con maggior importanza biologica sono gli α -ammino-acidi che, con l'eccezione della glicina in cui $R = H$, presentano un centro stereogenico. Tutte le proteine sono costituite dalla combinazione di "soli" 20 amminoacidi naturali. Questi amminoacidi appartengono tutti alla serie L, Figura 10.1.

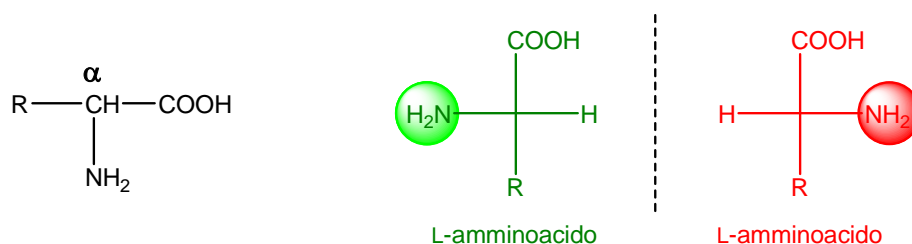


Figura 10.1

Le funzioni acida ($COOH$) e basica (NH_2) degli amminoacidi sono in realtà salificate in seguito ad una reazione acido-base intramolecolare (Figura 10.2). Si forma pertanto un sale "interno" detto *zwitterione*. Gli amminoacidi hanno infatti proprietà molto simili a quelle dei sali: sono solidi cristallini con elevati punti di fusione, sono solubili in H_2O , ma insolubili in solventi apolari.

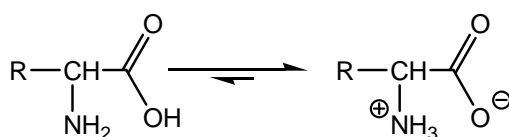


Figura 10.2

La struttura zwitterionica è elettricamente neutra. L'effettiva struttura di un amminoacido è funzione del pH: a pH acido tenderà a protonarsi il gruppo carbossilato a dare un amminoacido protonato e quindi carico positivamente, mentre a pH basico tenderà a deprotonarsi il gruppo ammonio a dare un amminoacido carico negativamente, Figura 10.3.

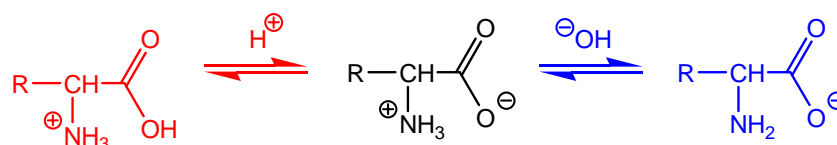


Figura 10.3

Il valore di pH a cui corrisponde la maggior concentrazione della struttura zwitterionica elettricamente neutra è detto *punto isoelettrico*. Tale valore dipende dallo specifico amminoacido e in particolare dalle caratteristiche della catena R che può essere non polare, polare, con gruppi acidi o basici. L'elettroforesi è il procedimento analitico che consente la separazione dei diversi amminoacidi sulla base della loro carica elettrica al variare del pH.

Due amminoacidi possono formare un *legame peptidico* attraverso la reazione tra la funzione amminica di un amminoacido con la funzione carbossilica del secondo amminoacido con eliminazione di una molecola di H_2O . Il dipeptide così ottenuto potrà reagire con un terzo amminoacido a dare un tripeptide che a sua volta potrà essere trasformato in un tetrapeptide per

reazione con un quarto amminoacido. L'amminoacido terminale di peptide contenente la funzione amminica è detto amminoacido *N*-terminale, mentre quello contenente la funzione carbossilica è detto amminoacido *C*-terminale (Figura 10.4).

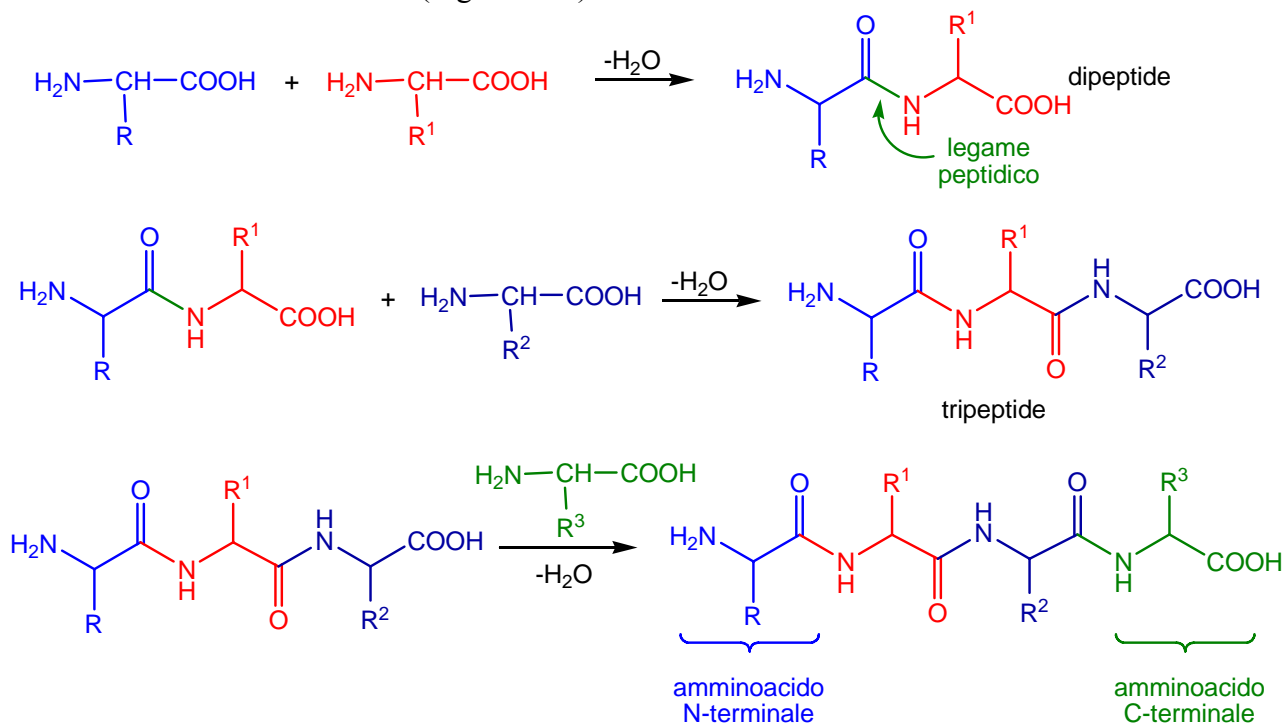


Figura 10.4

Le proteine sono macromolecole formate da una o più catene polipeptidiche con peso molecolare ≥ 5.000 . I polipeptidi vengono convenzionalmente scritti partendo da sinistra con l'amminoacido *N*-terminale e con l'amminoacido *C*-terminale a destra.

La struttura primaria delle proteine è la sequenza degli amminoacidi lungo la catena polipeptidica. La sua determinazione avviene tramite idrolisi completa del polipeptide e attraverso il cosiddetto "sequenziamento", processo attraverso il quale si rompono specifici legami peptidici a dare peptidi più piccoli. La degradazione di Edman è il processo attraverso cui si rimuove selettivamente l'amminoacido *N*-terminale.

La struttura secondaria di una proteina descrive la sistemazione ordinata di una sequenza di amminoacidi in una determinata regione di una sequenza polipeptidica. Si distinguono due principali tipologie di struttura secondaria: la conformazione *α-elica* e quella *β-pieggettata*. La conformazione ad elica prevede che una parte della catena peptidica sia avvolta a spirale (in genere destrorsa), mentre la conformazione pieggettata è una conformazione in cui due frammenti del polipeptide sono allineate in modo parallelo o antiparallelo l'uno rispetto all'altro.

La struttura terziaria di una proteina rappresenta l'avvolgimento complessivo e la disposizione spaziale di tutti gli atomi di una catena polipeptidica. Ad esempio un polipeptide potrà presentare una o più parti caratterizzate da conformazioni ad *α-elica* e una o più sequenze di amminoacidi con conformazioni *β-pieggettate*. Particolare importanza nel mantenimento della struttura terziaria è rappresentata dalla formazione di ponti disolfuro tra due unità di cisteina.

La struttura quaternaria si incontra in proteine con peso molecolare molto elevato (superiore a 50.000) in cui due o più catene polipeptidiche sono assemblate in una struttura specifica da legami non covalenti (classico esempio è quello dell'emoglobina).