

Associazione Studenti e Prof di Medicina Uniti Per

11 Ottobre 2025

Giornate Tematiche

PER MEDICINA E PROFESSIONI SANITARIE



Studenti e Prof Uniti Per



@studentieprofunitiper



info@studentieprofunitiper.it

In collaborazione con Servizio Tutor della Scuola di Medicina

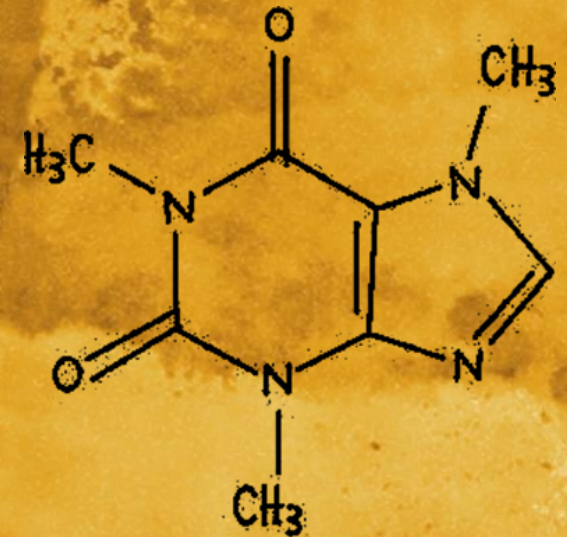
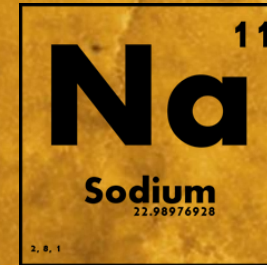


Associazione Studenti e Professori di Medicina Uniti Per

CHIMICA

GIORNATE TEMATICHE PER MEDICINA E PROFESSIONI
SANITARIE

In collaborazione con Servizio Tutor della Scuola di Medicina



PROPRIETÀ DEL CARBONIO E REATTIVITÀ DEI COMPOSTI ORGANICI, IDROCARBURI, ALOGENURI ALCHILICI, IDROCARBURI AROMATICI E DERIVATI



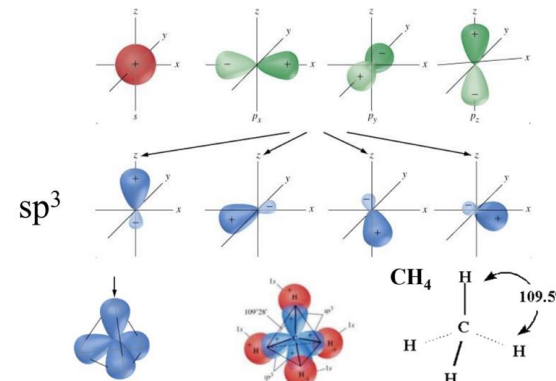
Proprietà e ibridazione del carbonio

Il carbonio è un elemento **tetravalente**, cioè forma **quattro legami covalenti**, che gli permettono di creare strutture molto stabili e varie (catene, anelli, ramificazioni).

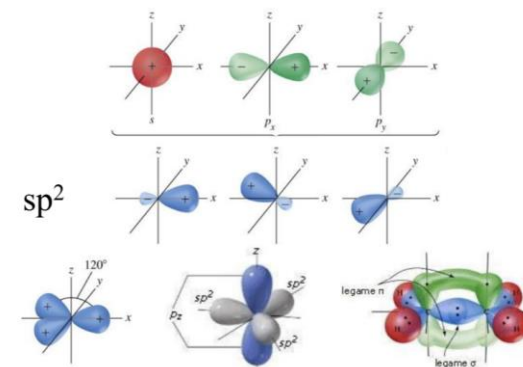
A seconda dei legami che forma, può essere ibridato sp^3 , sp^2 o sp :

- $sp^3 \rightarrow$ 4 legami semplici (tetraedrico, $109,5^\circ$)
- $sp^2 \rightarrow$ 1 doppio legame (planare, 120°)
- $sp \rightarrow$ 1 triplo legame (lineare, 180°)

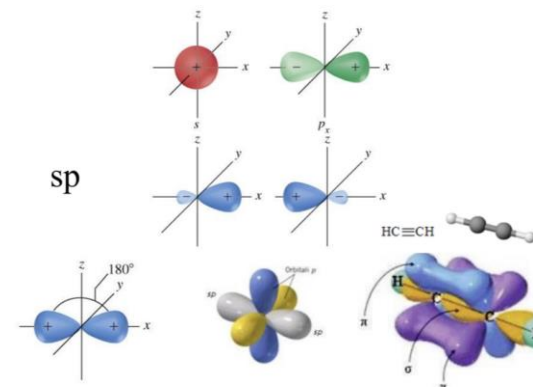
NB: L'ibridazione influenza direttamente la **forma e la reattività** della molecola



Quando il carbonio è tetraedrico è ibridato sp^3



Quando il carbonio è impegnato in un doppio legame è ibridato sp^2



Quando il carbonio è impegnato in un triplo legame è ibridato sp



Gruppi funzionali

I gruppi funzionali sono **insiemi specifici di atomi** che determinano **le proprietà chimiche e fisiche** delle molecole organiche.

Sono ciò che “caratterizza” un composto e ne definisce la **reattività**.

Esempi:

- OH → alcoli
- COOH → acidi carbossilici
- NH₂ → ammine
- CHO → aldeidi
- C=O → chetoni

NB: composti con lo stesso gruppo funzionale hanno comportamenti simili, anche se cambiano le catene carboniose.



Rappresentazione dei composti carboniosi

Le molecole organiche possono essere rappresentate in vari modi, a seconda del livello di dettaglio:

Formula molecolare: indica solo il numero di atomi (es. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)

Formula di struttura: mostra come gli atomi sono legati

Formula di Lewis: evidenzia anche gli elettroni di legame

Formula condensata o a bastoncini: più rapida, usata spesso in chimica organica



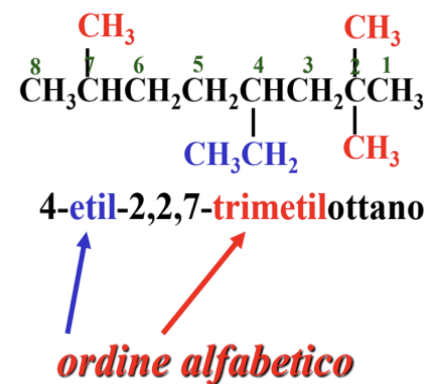
La nomenclatura IUPAC

La nomenclatura IUPAC serve per dare **nomi sistematici e univoci** ai composti organici.

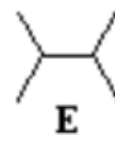
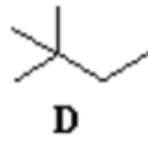
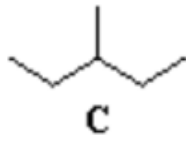
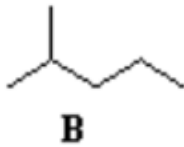
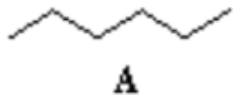
Passaggi fondamentali:

1. Identificare la **catena più lunga** e darle un nome
2. Denominare tutti i **gruppi** legati alla catena più lunga come sostituenti alchilici
3. Si **numerano i carboni** incominciando dall'estremità più vicina ad un sostituito
4. Scrivere il nome dell'alcano preceduto da quello dei sostituenti con **priorità alfabetica** (ciascuno preceduto dal numero del C a cui è legato)

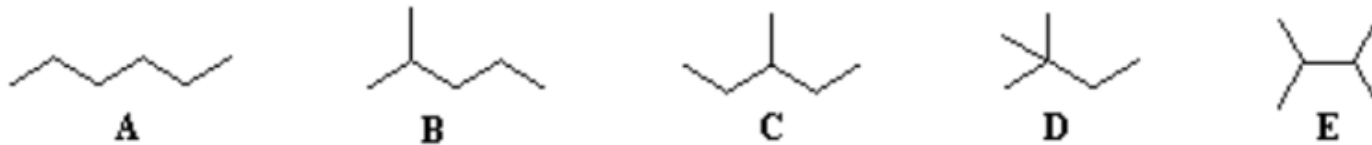
Esempio: 4-etil-2,2,7-trimetilottano



Mettiti alla prova:



Soluzioni:



A esano

B 2-metilpentano **C** 3-metilpentano

D 2,2-dimetilbutano **E** 2,3-dimetilbutano



Ossidazioni e riduzioni

In chimica organica, l'**ossidazione** non significa sempre aggiungere ossigeno, ma **aumentare il numero di legami con atomi più elettronegativi (come O) o perdere idrogeni.**

La **riduzione**, invece, comporta **l'acquisto di idrogeni o la perdita di ossigeni.**

Esempio classico:
alcol $\rightarrow$ aldeide $\rightarrow$ acido carbossilico (ossidazione progressiva).

NB: i reagenti ossidanti e riducenti (es. KMnO_4 , NaBH_4) sono fondamentali per trasformare i gruppi funzionali.



Tipi di reazioni organiche

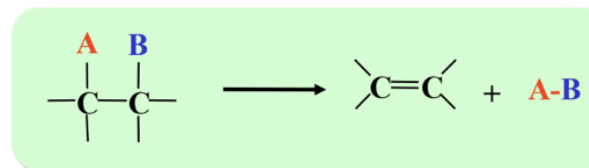
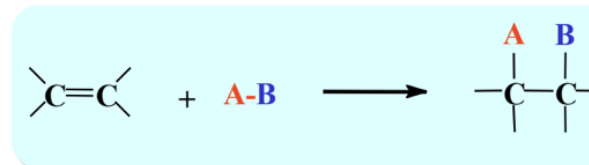
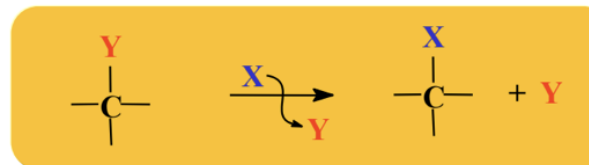
Le principali categorie sono:

Sostituzione: un atomo o gruppo è rimpiazzato da un altro (tipica degli alchilalogenuri).

Addizione: atomi si aggiungono a doppi/tripli legami (tipica degli alcheni).

Eliminazione: si eliminano atomi o gruppi, formando un doppio legame.

Trasposizione: riarrangiamento degli atomi nella molecola.



In particolare...

- Gli **alcani** subiscono sostituzione radicalica con alogeni in presenza di luce o calore, formando radicali.
- Il **benzene** reagisce invece tramite sostituzione elettrofila: l'elettrofilo attacca l'anello aromatico e poi si rigenera l'aromaticità grazie al catalizzatore acido.
- Gli **alogenuro alchilici** possono subire sostituzione nucleofila: SN1 se il substrato forma carbocatione stabile, SN2 se l'attacco è diretto.
- Gli **acidi carbossilici e i loro derivati** reagiscono con nucleofili per formare esteri, ammidi o anidridi, oppure possono idrolizzarsi.
- Gli **alcheni e gli alchini** subiscono addizione elettrofila, spesso seguendo la regola di Markovnikov, mentre **aldeidi e chetoni** possono subire addizione nucleofila, dando alcoli o cianidrine.
- Gli alogenuro alchilici possono anche subire eliminazione, formando alcheni secondo la regola di Zaitsev.
- Infine, gli **alcoli** si ottengono per idratazione di alcheni o riduzione di carbonili e reagiscono facilmente con ossidanti, basi forti o alogeni.



Effetto induttivo

È lo **spostamento della densità elettronica** lungo la catena carboniosa, dovuto alla diversa **elettronegatività** degli atomi.

Gruppi **+I (donatori)**: spingono elettroni verso la catena (es. $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$)

Gruppi **-I (attrattori)**: attirano elettroni (es. $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$)

NB: l'effetto induttivo influenza acidità, basicità e stabilità dei carbocationi.



Effetto di delocalizzazione o mesomero

Si verifica quando gli **elettroni π o i doppietti liberi** possono distribuirsi su più atomi, creando **strutture di risonanza**.

Questo fenomeno **stabilizza** la molecola e spiega la particolare **reattività e stabilità** di sistemi aromatici come il **benzene**.

Quindi la vera struttura è una “media” tra le forme di risonanza, non una sola.



Cosa succede dopo la rottura di un legame?

La rottura di un legame può essere omolitica o elettrolitica:

- **Omolitica:** ciascun atomo trattiene un elettrone → si formano **radicali liberi**.
- **Eterolitica:** un atomo trattiene entrambi gli elettroni → si formano **ioni** (carbocatione e carboanione).

Il tipo di rottura dipende dall'**energia del legame** e dalle **condizioni di reazione** (es. luce, solvente, temperatura).



Carbocationi e carbanioni

Durante molte reazioni organiche, soprattutto di **sostituzione** e **addizione**, si formano intermedi reattivi chiamati **carbocationi** e **carboanioni**.

Carbocatione: ione positivo con carenza di elettroni (il carbonio ha solo 6 elettroni di valenza).

Carboanione: ione negativo con eccesso di elettroni (il carbonio ha 8 elettroni ma una carica negativa).

Questi intermedi si formano a seguito di **rotture eterolitiche** dei legami e sono spesso **instabili**, ma fondamentali per capire i **meccanismi di reazione**.

La loro **stabilità** e la loro **distribuzione della carica** determinano la velocità e la direzione di molte reazioni organiche.



Stabilità dei carbocationi

La stabilità dei carbocationi è cruciale perché influenza **quali prodotti si formano** e **quanto velocemente**.

L'ordine generale è: **terziario** > **secondario** > **primario** > **metilico**,

Poiché i gruppi alchilici esercitano un **effetto induttivo positivo (+I)** che "spinge" elettroni verso il carbonio carente, stabilizzandolo.

Inoltre, la **risonanza** può ulteriormente stabilizzare la carica (es. carbocatione benzilico o allilico).

NB: un carbocatione più stabile si forma più facilmente → la reazione è più favorita.



Nucleofili ed elettrofili

Molte reazioni organiche si spiegano come **attacchi nucleofilo-elettrofilo**, cioè interazioni tra specie che si scambiano elettroni.

Nucleofili: ricchi di elettroni, “amano i nuclei” → donano elettroni.
Esempi: OH^- , NH_3 , Cl^- .

Elettrofili: poveri di elettroni, “amano gli elettroni” → li accettano.
Esempi: H^+ , NO_2^+ , carbocationi.

NB: capire chi è nucleofilo o elettrofilo è **fondamentale per prevedere il meccanismo** e l'esito di una reazione organica.



Acidità e Basicità dei composti organici

Un composto è **acido** se dona un protone (H^+), **basico** se lo accetta.

L'acidità dipende dalla **stabilità della base coniugata**: più è stabile, più l'acido è forte.

Esempio: gli acidi carbossilici sono più acidi degli alcoli, perché la carica negativa dell'anione carbossilato è **delocalizzata per risonanza**.

NB: anche l'effetto induttivo influisce sull'acidità: gruppi -I aumentano la forza acida.

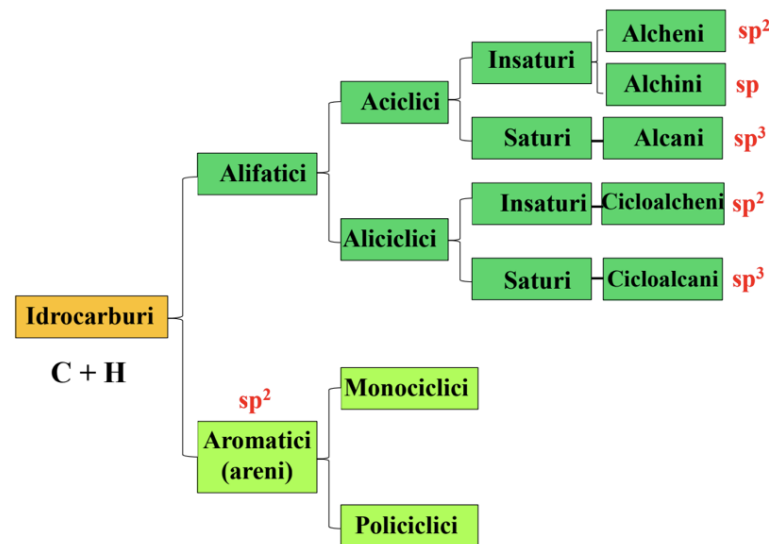


Idrocarburi saturi e insaturi

Gli **idrocarburi** sono i composti organici più semplici, formati solo da **carbonio e idrogeno**.

Rappresentano la **base della chimica organica**, poiché da essi derivano moltissimi altri composti funzionalizzati

Si distinguono in:



- **Saturi (alcani):** contengono solo legami semplici C–C → sono chimicamente **stabili e poco reattivi**, reagiscono soprattutto per **sostituzione**.
- **Insaturi (alcheni e alchini):** presentano doppi o tripli legami → sono **più reattivi** perché i legami π sono più deboli e facilmente attaccabili → reagiscono per **addizione**.

NB: i legami multipli conferiscono **reattività e versatilità**, rendendo gli insaturi molto importanti nella sintesi organica e nei processi industriali (es. polimerizzazione dell'etene).



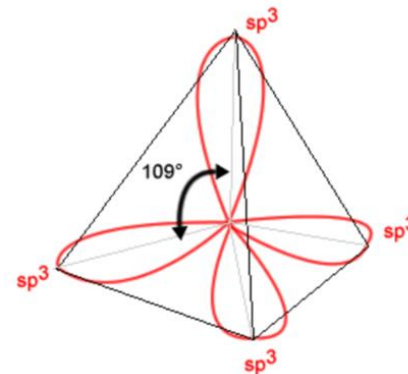
ALCANI: definizione e struttura

Gli alcani sono idrocarburi saturi, cioè composti da atomi di carbonio uniti da legami singoli (C-C) e da idrogeno (C-H).

Formula generale: **C_nH_{2n+2}** dove n rappresenta il numero di atomi di carbonio presenti nella molecola (ad esempio, metano CH₄, etano C₂H₆).

Sono molecole apolari, con interazioni intermolecolari deboli (forze di dispersione di London).

I carboni sono ibridati **sp³**, con geometria tetraedrica (angoli di legame di circa 109,5°), conferendo loro una struttura tridimensionale rigida e stabile.



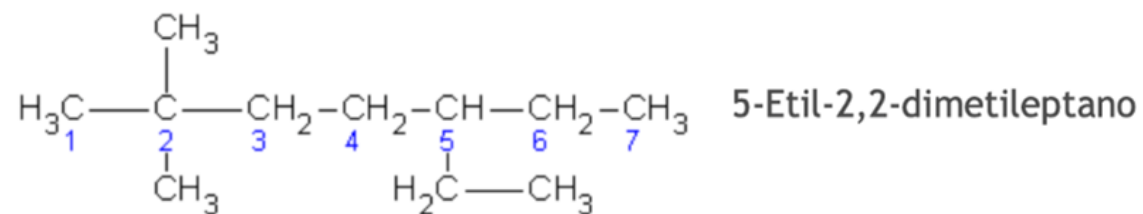
Nomenclatura IUPAC degli alcani

Si sceglie la *catena carboniosa più lunga* come catena principale, si numerano i carboni dalla parte più vicina a un sostituito.

I sostituenti alchilici sono indicati con prefissi come **metil-**, **etil-**, **propil-**, etc.

Esempio: 2-metilbutano (catena principale 4C, metile al secondo carbonio).

In caso di più sostituenti, si elencano in ordine alfabetico e si usa la numerazione più bassa possibile.



Per i cicloalcani si aggiunge il prefisso **ciclo-** (es. cicloesano).



Proprietà chimico-fisiche degli alcani

Stato fisico: i primi 4 alcani (fino al butano) sono gas, da pentano a circa 17 atomi sono liquidi, oltre sono solidi.

Punti di ebollizione/fusione aumentano con la massa molecolare e la superficie di contatto.

Insolubili in acqua ma solubili in solventi apolari (benzene, etere).

Reattività bassa: gli alcani sono relativamente inerti a causa della stabilità dei legami C-C e C-H, ma possono subire reazioni di combustione e sostituzione radicalica.

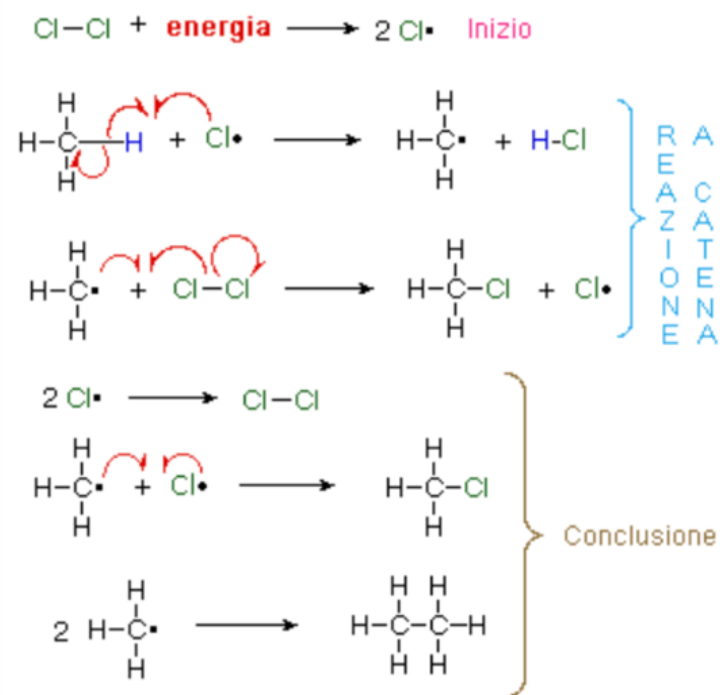


Reazioni caratteristiche degli alcani

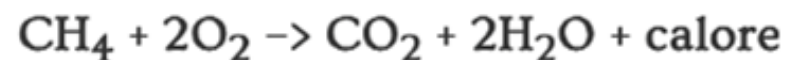
Sostituzione radicalica: tipica reazione è l'alogenazione (ad esempio, clorurazione), che avviene tramite radicali liberi.

Meccanismo:

1. Iniziazione: formazione di radicali liberi con energia (luce UV o calore)
2. Propagazione: il radicale attacca un alcano, formando un nuovo radicale e un prodotto sostituito
3. Terminazione: due radicali si combinano formando un prodotto stabile



Combustione: Anche la combustione richiede l'innesco con calore, affinché gli alcani reagiscono con l'ossigeno, ossidandosi ad anidride carbonica ed acqua. La reazione, tipica di questi idrocarburi, produce una elevata quantità di energia termica:



Cicloalcani: struttura e nomenclatura

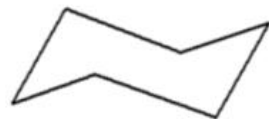
I cicloalcani sono idrocarburi saturi con atomi di carbonio uniti in anelli.

Formula: C_nH_{2n} (per $n \geq 3$).

Esempi: ciclopropano (3 atomi), cicloesano (6 atomi).

Nomenclatura: si usa il prefisso ciclo- seguito dal nome dell'alcano con lo stesso numero di atomi. Possono avere sostituenti numerati per indicare posizione (es. 1,2-dimetilcicloesano).

Conformazioni: il cicloesano è la molecola che possiede la maggiore libertà conformazionale. Tra gli isomeri conformazionali: i più importanti sono la conformazione “a sedia” e la conformazione “a barca”, fra i quali il primo ha una minor energia, e di conseguenza risulta più stabile



Conformazione
"a sedia"



Conformazione
"a barca"



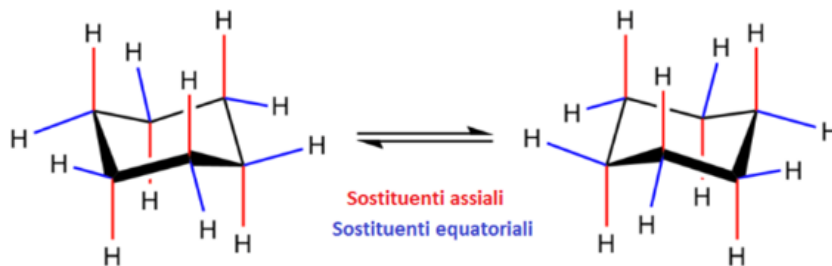
Tensione di legame nei cicloalcani

Tensione angolare: deriva dall'angolo di legame differente da 109.5° (angolo ideale sp^3).

Nei cicli piccoli (3, 4 atomi) gli angoli sono forzati (60° , 90°), generando tensione angolare elevata, che aumenta la reattività.

Tensione torsionale: dovuta all'interazione tra legami C-H in conformazioni sfalsate o eclissate.

La **forma a sedia** del cicloesano minimizza queste tensioni rendendolo più stabile.



Alcheni: definizione e struttura

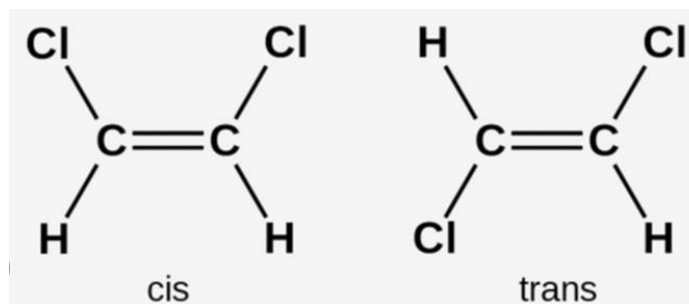
Gli alcheni sono idrocarburi insaturi con almeno un doppio legame carbonio-carbonio (C=C).

Formula generale: **C_nH_{2n}** .

Il doppio legame è formato da un legame sigma e un legame pi greco, che limita la rotazione attorno al doppio legame.

Ibridazione sp^2 : ogni carbonio coinvolto è trigonal-planare con angoli di 120° .

Presenza di isomeria geometrica **cis-trans** a causa della rigidità del doppio legame.



Nomenclatura IUPAC degli alcheni

Si individua la catena principale che contiene il doppio legame.

Si numerano i carboni in modo che il doppio legame abbia il numero più basso possibile.



Suffisso **-ene** per indicare la presenza del doppio legame.

Si indicano posizione e tipo di sostituenti come negli alcani.



Proprietà chimico-fisiche degli alcheni

Punti di ebollizione e fusione simili o leggermente inferiori agli alcani corrispondenti.

Maggiore reattività dovuta al doppio legame: è il sito preferenziale per reazioni chimiche.

Sono *apolari* e poco solubili in acqua.

Importanti intermedi in sintesi organica e processi industriali (polimerizzazione).



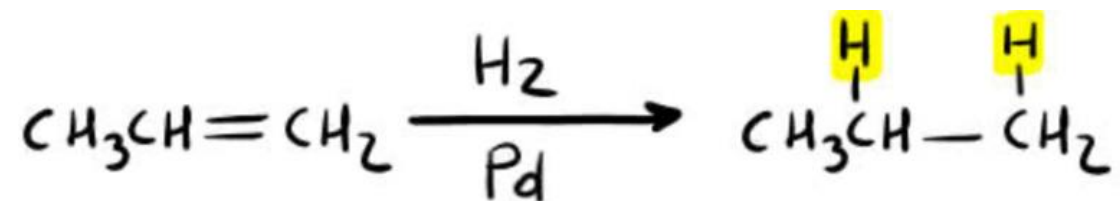
Reazioni principali degli alcheni

Addizione elettrofila: tipica dei doppi legami.

Il doppio legame attrae elettrofili, formando un carbocatione intermedio.

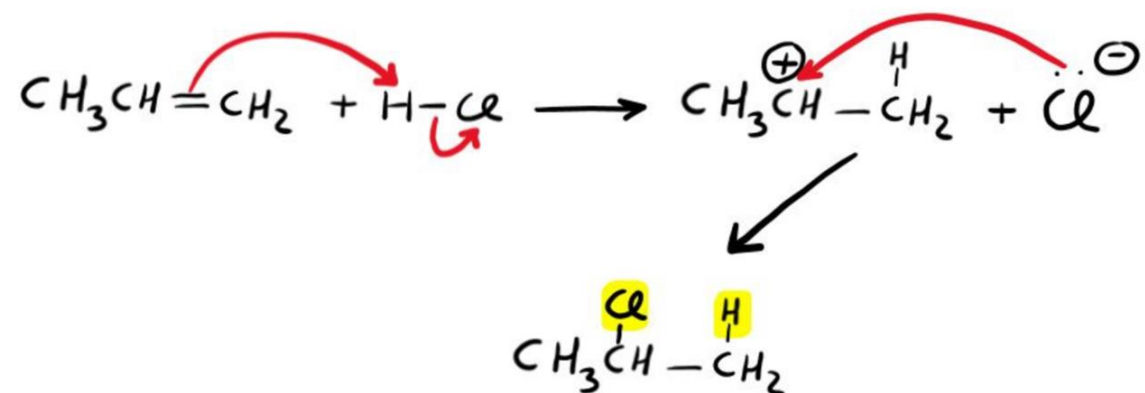
Reazioni tipiche:

- **Idrogenazione:** aggiunta di H₂ (con catalizzatore)

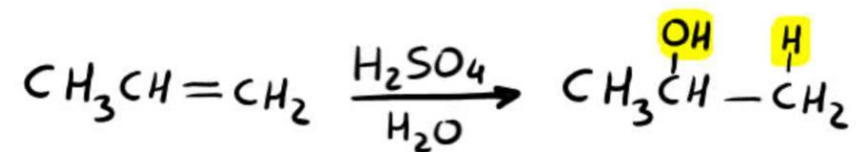


- **Alogenazione:** aggiunta di X_2 (Br_2 , Cl_2).

Si tratta di un'addizione elettrofila che segue la regola di Markovnikov, infatti: l'idrogeno (elettrofilo) si lega al carbonio meno sostituito (con più idrogeni); l'alogeno (nucleofilo) si lega al C del doppio legame più sostituito.



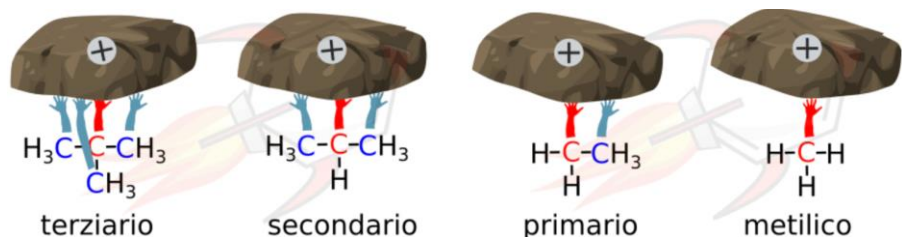
- **Idratazione:** aggiunta di H_2O in presenza di acido. Si tratta di un'addizione elettrofila, segue la regola di Markovnikov (OH sul carbonio più sostituito e H sul meno sostituito).



Stabilità dei carbocationi

Carbocationi sono intermedi positivi con un carbonio carente di elettroni.

Per capire qual è il Carbocatione più stabile, è importante fare un esempio. Si può immaginare la carica positiva come se fosse un masso enorme. Il Carbocatione metilico ha un solo carbonio che “regge il peso” della carica positiva. Nel primario c'è un altro carbonio che lo aiuta, nel secondario altri 2 e nel terziario altri 3.



Dunque, qual è il carbocatione più stabile? Tra i carbocationi alchilici, è sicuramente il terziario.

La stabilità influenza la velocità e il percorso delle reazioni di addizione e sostituzione.

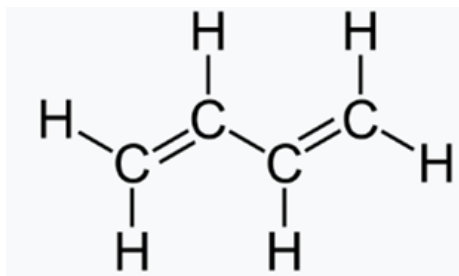
Delocalizzazione elettronica e dieni coniugati

Delocalizzazione: in una molecola, quando gli elettroni π non sono confinati tra due atomi ma si muovono su un sistema esteso di atomi, si parla di delocalizzazione. Ciò riduce la densità elettronica locale e rende la molecola più stabile.

Elettroni π : Questi sono elettroni che si trovano nei legami π , che si formano dalla sovrapposizione laterale di orbitali p.

I **dieni coniugati**: Sono composti che contengono due doppi legami separati da un singolo legame. Ad esempio, l'1,3-butadiene ha la struttura $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

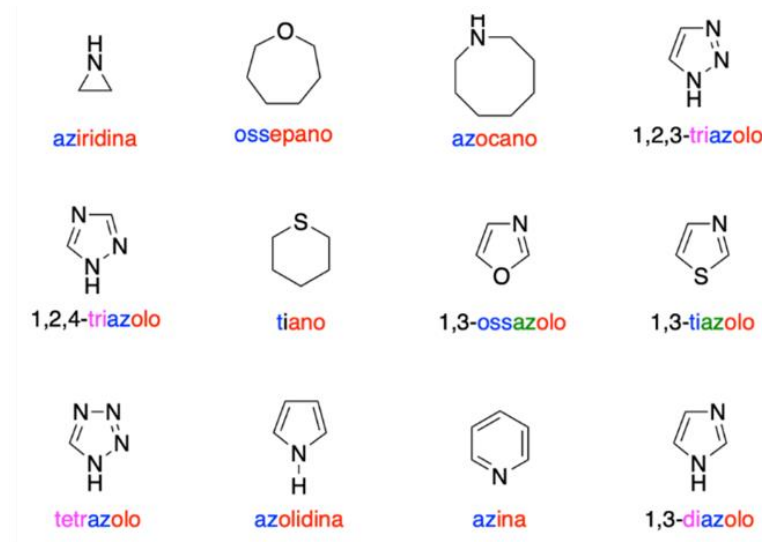
Stabilità: La presenza di questa disposizione (doppi legami alternati a singoli) permette agli elettroni π di delocalizzarsi su tutti e quattro gli atomi di carbonio del sistema coniugato.



Idrocarburi ciclici ed eterociclici

Idrocarburi ciclici: gli idrocarburi ciclici sono composti organici con atomi di carbonio che formano una o più strutture ad anello chiuse..

Eterociclici: gli idrocarburi eterociclici sono un sottoinsieme degli idrocarburi ciclici, che differiscono per contenere, oltre al carbonio, almeno un eteroatomo (come azoto, ossigeno, o zolfo) nell'anello.



Idrocarburi alogenati: definizione e classificazione

Gli **alogeno-derivati** sono composti in cui uno o più atomi di idrogeno degli idrocarburi sono sostituiti da atomi di alogeni (F, Cl, Br, I).

Si dividono in **alogenuri alchilici** (legame C-X con alogeno) e alogenuri arilici (legame C-X in un anello aromatico).

Formula generale alogenuri alchilici: **R-X**.

Proprietà: maggiore polarità rispetto agli idrocarburi, solubili in solventi apolari e moderatamente reattivi.



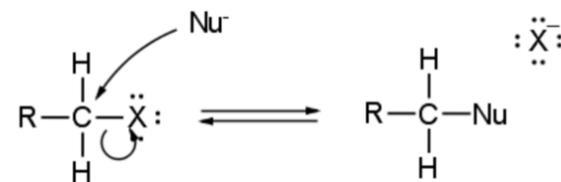
Reazioni degli alogenuri alchilici: sostituzione nucleofila

Due meccanismi principali:

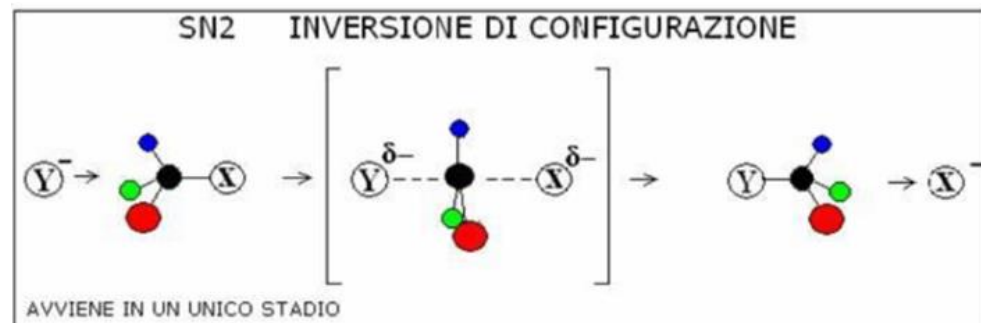
SN2 (sostituzione nucleofila bimolecolare)

Meccanismo concertato, con attacco nucleofilo e uscita del gruppo uscente nello stesso passaggio.

Caratteristico di alogenuri primari o metilici.



Inversione di configurazione (inversione di Walden).

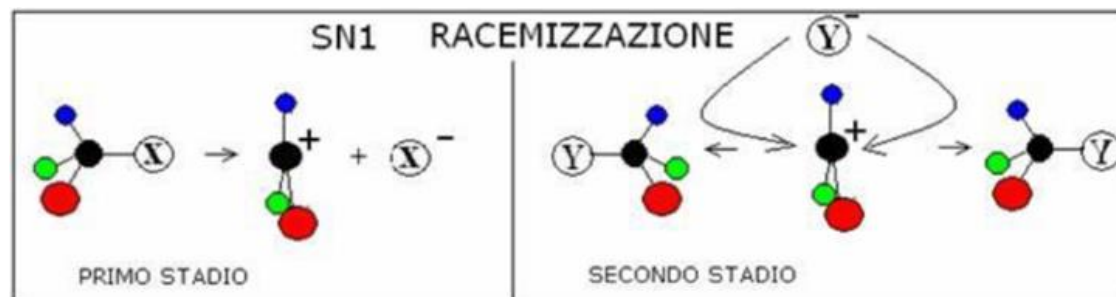


SN1 (sostituzione nucleofila unimolecolare)

Meccanismo a due stadi: formazione di carbocatione intermedio e poi attacco nucleofilo.

Tipico di alogenuri terziari per stabilità carbocationica.

Racemizzazione del prodotto.



Reazioni degli alogenuri alchilici: eliminazione

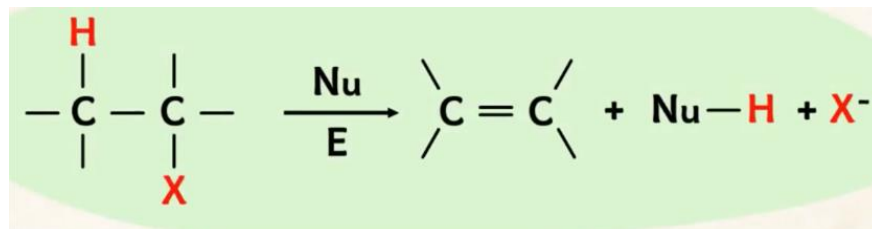
Meccanismi di eliminazione:

E2 (eliminazione bimolecolare)

Meccanismo concertato, il nucleofilo/base rimuove un protone beta mentre il gruppo uscente lascia.

Avviene in una sola fase.

Dipende dalla forza della base e dalla struttura del substrato.



E1 (eliminazione unimolecolare)

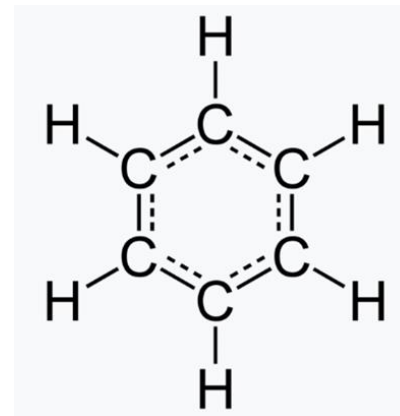
Simile a SN1, con formazione del carbocatione intermedio.

La perdita del protone avviene dopo la formazione del carbocatione.

Entrambi portano alla formazione di alcheni.



Il benzene: struttura e proprietà



Il benzene è un idrocarburo aromatico ciclico con formula C_6H_6 . Struttura planare a forma esagonale con legami equivalenti grazie alla **delocalizzazione elettronica**.

I sei elettroni π sono condivisi su tutto l'anello, conferendo stabilità particolare chiamata **aromaticità**.

Caratteristiche:

Maggiore stabilità rispetto ai cicloesani o cicloesadieni.

Reagisce principalmente con reazioni di sostituzione elettrofila aromatica (non addizione).

Regola di Huckel per aromaticità

Un composto è aromatico se:

È ciclico e planare

Ha un sistema con **$(4n + 2)$** elettroni n , dove n è un numero intero (0,1,2...)

Il benzene ha 6 elettroni π ($n=1$), soddisfacendo la regola.

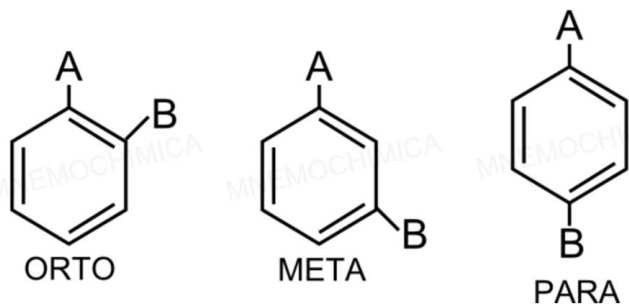
Composti che non rispettano questa regola sono *antiaromatici* o non aromatici.



Nomenclatura degli idrocarburi aromatici

Il benzene è il composto base, i sostituenti prendono nomi come fenile ($\text{-C}_6\text{H}_5$) o si indicano come sostituenti sul benzene (es. toluene = metilbenzene).

Per più sostituenti si usa la numerazione 1,2 (orto), 1,3 (meta), 1,4 (para).



Composti più complessi seguono regole simili a quelle degli alcani, ma tenendo conto dell'anello aromatico.



Derivati del benzene

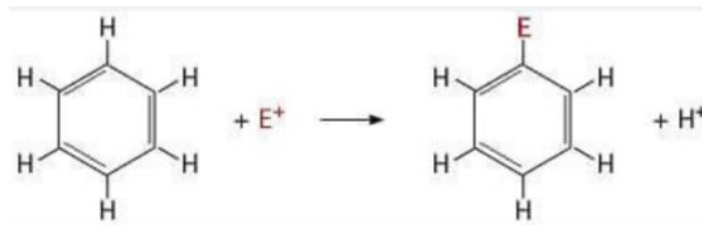
Composti derivati dal benzene con sostituenti diversi:

- *Clorobenzene*: è un alogenoderivato del benzene, ottenuto sostituendo un atomo di idrogeno del benzene con un atomo di cloro.
- *Nitrobenzene*: la sua struttura è quella di un benzene, in cui un atomo di idrogeno è stato sostituito da un gruppo nitro $-\text{NO}_2$.
- *Toluene*: il toluene, chiamato anche metilbenzene, è il più semplice tra gli alchilbenzeni, una classe di composti organici in cui un gruppo alchilico sostituisce un atomo di idrogeno nell'anello benzenico
- *Fenoli* (gruppo $-\text{OH}$): sono composti organici caratterizzati dal gruppo idrossile ($-\text{OH}$) legato a un anello aromatico.
- *Aniline* (gruppo $-\text{NH}_2$): sono composti organici in cui un gruppo amminico ($-\text{NH}_2$) è legato a un anello aromatico.

Ogni sostituyente influenza le proprietà e la reattività dell'anello aromatico.



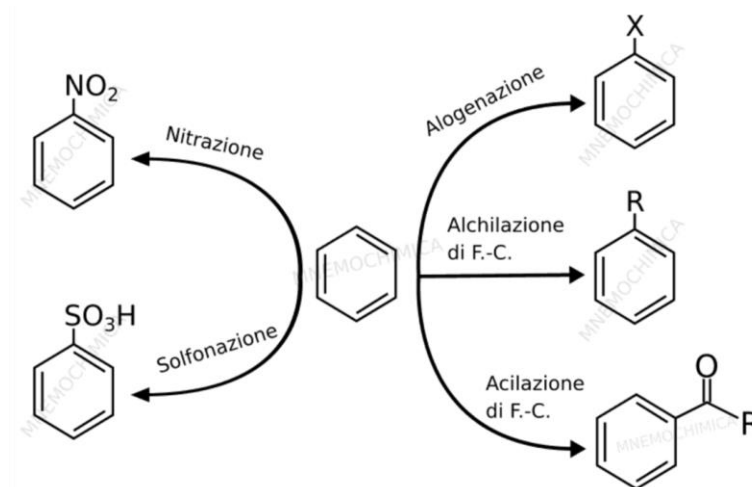
Reazioni del benzene: sostituzione elettrofila aromatica



Meccanismo:

1. Attacco dell'elettrofilo sull'anello aromatico
2. Perdita di un protone per ristabilire aromaticità.

Reazioni tipiche: nitratura, alogenazione, solfonazione, alchilazione e acilazione di Friedel-Crafts.



Effetto attivante e disattivante dei sostituenti

I sostituenti possono influenzare la reattività del benzene verso la sostituzione elettrofila aromatica:

- **Effetto attivante:** aumentano la reattività, donando elettroni (es. -OH, -NH₂, -OCH₃).
- **Effetto disattivante:** riducono la reattività, sottraendo elettroni (es. -NO₂, -CF₃, -COOH).

Possono anche dirigere la sostituzione verso posizioni orto/para (attivanti) o meta (disattivanti).



I GRUPPI FUNZIONALI E ISOMERIE

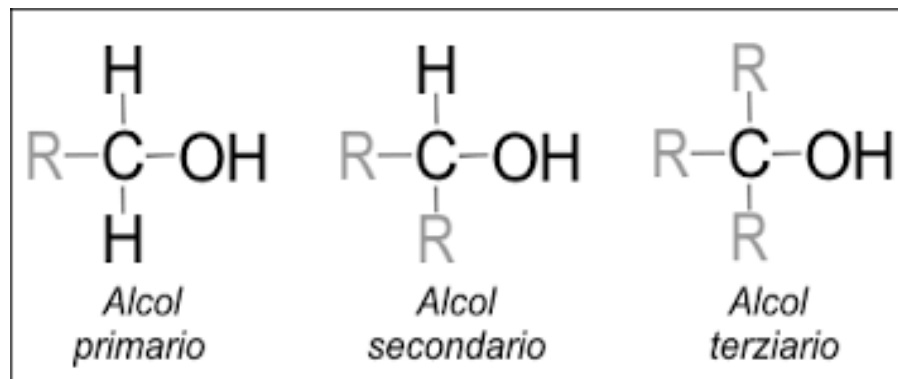


Alcoli

Gli alcoli sono una categoria di composti organici che contengono almeno un gruppo funzionali idrossile(-OH) legato a un atomo di carbonio saturo

Si possono classificare in base

- al numero di gruppi ossidrilici presenti in:
 - mono idrossilici
 - poliidrossilici
- a seconda del numero di atomi di carbonio legati al carbonio che porta il gruppo ossidrilico
 - primari
 - secondari
 - terziari



Nomenclatura

- Per gli alcoli valgono le regole IUPAC classiche e si utilizza la desinenza -olo. La prima parte della parola deriva dall'alcano corrispondente (come metanolo, etanolo, propanolo etc.).
- Quando ci sono almeno tre carboni, la posizione del gruppo funzionale dovrà essere specificata. Per la presenza del gruppo funzionale -OH, si dovrà definire la numerazione dando la priorità al gruppo funzionale, quindi la catena verrà numerata in modo che il numero più basso possibile sia attribuito al C legato all'-OH.



Proprietà fisico-chimiche

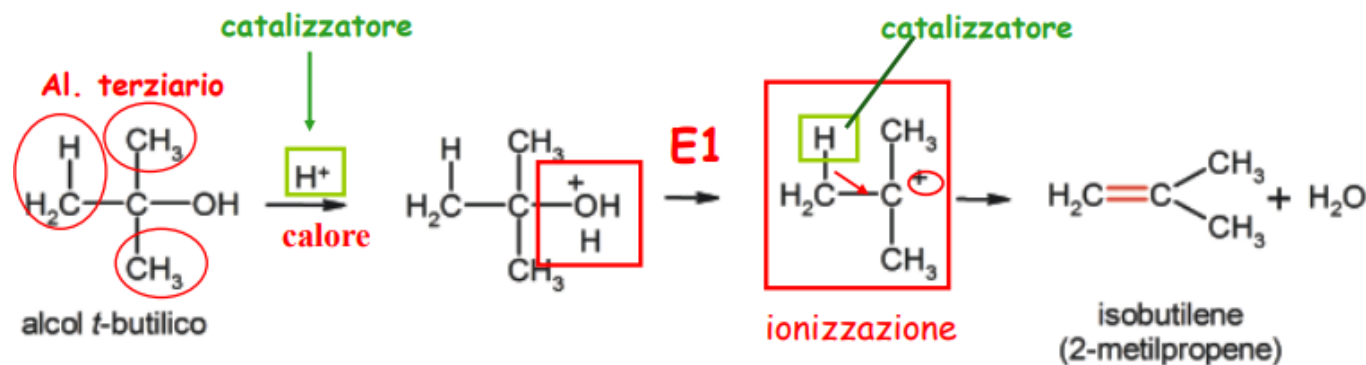
- La presenza del gruppo OH rende crea una regione fortemente polare poiché l'ossigeno è molto elettronegativo. La polarità influisce sulla solubilità e sulla possibilità di formare dei legami, questa rende possibile infatti la formazione di legami a idrogeno.
- Si crea la possibilità di molecole anfipatiche con una regione idrofila polare e una regione idrofobica apolare. La solubilità in acqua è possibile in tutte le percentuali negli alcoli più piccoli, ma diminuisce al crescere della catena.
- Per quanto riguarda i punti di ebollizione, anch'essi sono condizionati dalla possibilità degli alcoli di formare legami, in particolare sono più alti all'aumentare della catena poiché aumenta il numero delle forze intermolecolari.



Reazioni degli alcoli

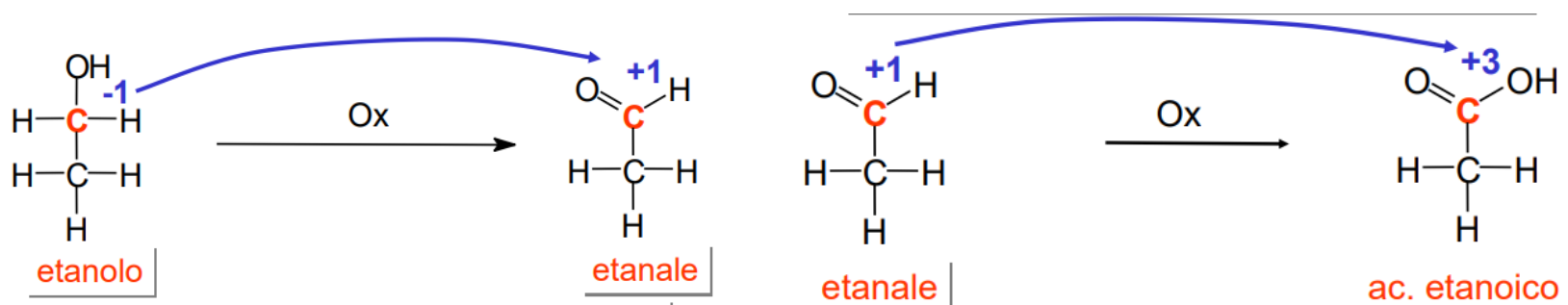
Gli alcoli partecipano a diverse reazioni fondamentali.

La **disidratazione** degli alcoli è un'eliminazione di acqua, che avviene in presenza dello ione **H⁺** con funzione di **catalizzatore**. L'H⁺, con opportuna energia fornita al sistema, si lega all'OH dell'alcol, viene perso quindi un protone, acqua e gli elettroni del legame con l'idrogeno si ribaltano sul legame carbonio-carbonio dando origine a un doppio legame. Il prodotto ottenuto, però, non è più un sostituto, ma un **alchene**.



- L'ossidazione la quale è una reazione chiave, riguarda l'aggiunta di ossigeno o la perdita di idrogeno alla molecola di alcolo.

Gli alcoli primari vengono ossidati prima ad aldeidi e poi ad acidi carbossilici, mentre gli alcoli secondari danno origine ai chetoni. Gli alcoli terziari non si ossidano facilmente.

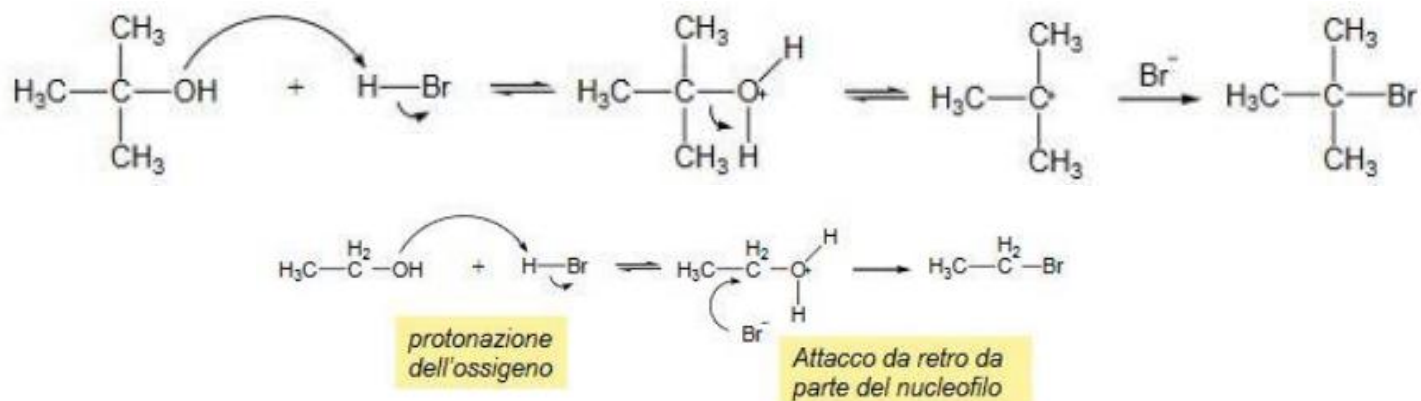


L'ultima reazione principale è la sostituzione nucleofila che produce alogenuri alchilici, importanti intermedi nelle sintesi organiche.

- L'ossidrile è legato a un carbonio che è δ^+ e quindi può subire l'attacco di un nucleofilo, il gruppo OH, però, deve essere trasformato nel gruppo uscente migliore e quindi viene **protonato**.

Nel caso di sostituzione con HCl, il primo evento è l'addizione dell' H^+ , rilasciato dall'HCl stesso, e poi del Cl^- . Il meccanismo di eliminazione ed entrata del nucleofilo dipende se l'alcol è primario secondario o terziario.

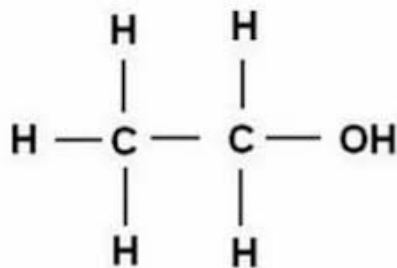
- I **secondari e terziari faranno una $SN1$** con formazione del carbocatione: il protone si lega all'OH, l' H_2O viene eliminata, si forma il carbocatione, entra il Cl^- . Ciò porta alla formazione di una **miscela racemica**.
- Gli alcoli **primari** subiscono una reazione **$SN2$** . In questo caso il cloro non riesce a entrare dove c'è l' H_2O , tenta dalla parte opposta creando **stereoinversione**



Etanolo

L'etanolo è un alcol primario largamente diffuso, sia per uso industriale che biologico. Nell'organismo umano, l'etanolo viene assorbito rapidamente e metabolizzato nel fegato attraverso l'enzima alcol deidrogenasi, che lo converte in acetaldeide, poi ulteriormente ossidata ad acido acetico. L'eccessivo consumo provoca accumulo di acetaldeide, sostanza tossica per le cellule epatiche, e può condurre a epatopatie e danni neurologici. In piccole dosi, l'etanolo agisce come depressore del sistema nervoso centrale, alterando i riflessi e la coordinazione motoria.

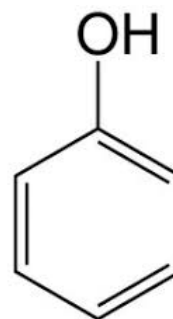
L'ossidazione dell'etanolo è un tipo di reazione usata per determinare il grado alcolico nel sangue. Per farlo, viene utilizzata la prova del palloncino, che cerca etanolo nell'alito, facendo reagire l'etanolo stesso in una reazione colorimetrica.



Fenoli e derivati

- I fenoli sono composti in cui il gruppo -OH è direttamente legato a un anello aromatico. Questa particolare struttura conferisce al fenolo una maggiore acidità rispetto agli alcoli alifatici, in quanto l'anione fenossido risultante è stabilizzato per risonanza.
- I fenoli sono acidi deboli a causa della stabilizzazione per risonanza della loro base coniugata, lo ione fenossido, che delocalizza la carica negativa sull'anello aromatico, a differenza degli alcoli i cui alcossidi non sono stabilizzati. Questa maggiore stabilità rende i fenoli significativamente più acidi degli alcoli.

I fenoli trovano applicazione in campo medico e biologico: molti derivati fenolici possiedono proprietà antisettiche e antiossidanti. Un esempio importante è la tiroxina, ormone tiroideo che contiene anelli fenolici. La presenza di questi gruppi funzionali influenza profondamente la reattività biologica delle molecole.

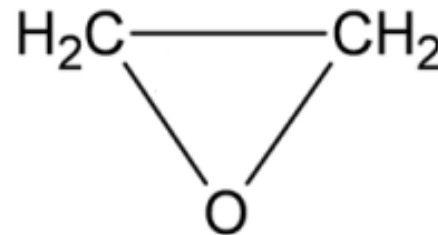
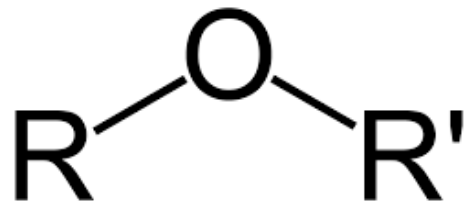


Eteri

- Gli eteri sono composti organici costituiti da un ossigeno che fa da ponte tra due gruppi alchilici, quindi la formula generica è R-O-R. Tutti gli atomi di carbonio hanno ibridazione sp³ e anche l'ossigeno, con i suoi due doppietti non condivisi, ha configurazione sp³ con angoli di circa 111°. Un etere si ottiene attraverso la reazione tra due alcoli. Non possono formare legami idrogeno ciò fa sì che il punto di ebollizione rispetto agli alcoli sia molto più basso

Epossidi

- Gli epossidi, invece, sono eteri ciclici a tre atomi con elevata tensione d'anello, che li rende estremamente reattivi. In biologia, intermedi epossidici compaiono in reazioni di sintesi lipidica e nella detossificazione epatica.

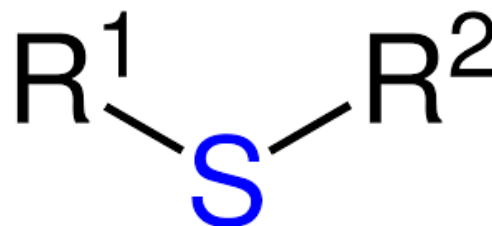
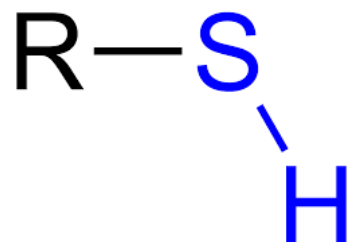


Tioli

Il gruppo funzionale dei tioli è il gruppo SH sulfidrilico, chiamato anche ione mercapto. I tioli sono molto più acidi degli alcoli in quanto hanno delle pKa molto più basse rispetto a quelle degli alcoli da cui differiscono di un fattore di 10^5 . La loro acidità è dovuta alle loro proprietà fisiche, l'ossigeno è molto più elettronegativo dello zolfo ed è anche più piccolo, di conseguenza lo zolfo non forma ponti a idrogeno, ciò significa che i tioli, sono meno solubili in acqua perché tendono a non formare ponti a idrogeno con l'acqua e sono meno polari..

Tioeteri

I tioeteri sono una classe di sostanze organiche di formula generale R-S-R', con R che sia un alchile o un arile. Si chiamano così perché sono gli analoghi degli eteri con lo zolfo al posto dell'ossigeno



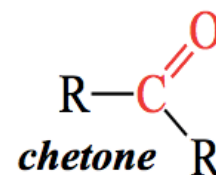
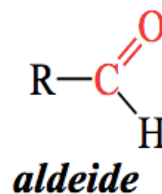
Aldeidi e Chetoni

Le aldeidi e i chetoni sono composti organici caratterizzati dalla presenza di un gruppo carbonilico. Questo gruppo presenta un atomo di ossigeno e uno di carbonio tenuti assieme da un doppio legame. Al carbonio carbonilico si possono legare un idrogeno e un carbonio o due carboni: se troviamo almeno un idrogeno parliamo di aldeidi, mentre se entrambi sono carboni parliamo di chetoni.

Proprietà chimico-fisiche

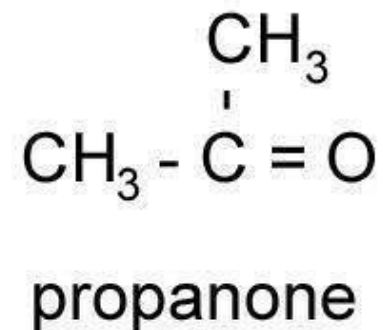
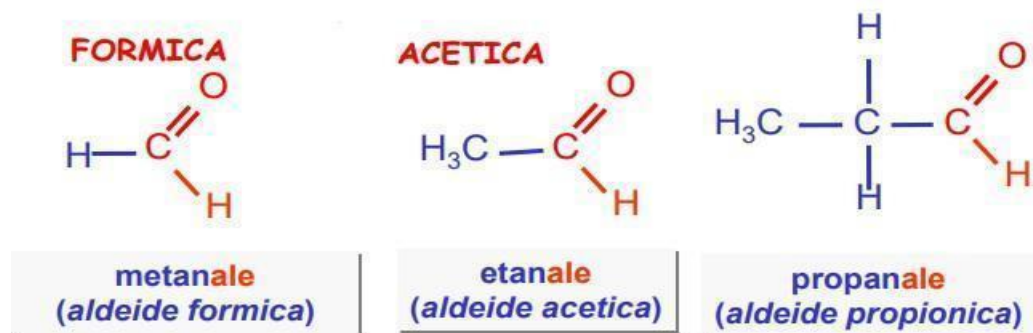
Il carbonio del carbonile è ibridato sp^2 perché abbiamo tre direzioni di legame e per allontanarle al massimo serve un angolo di 120° . Anche l'ossigeno è ibridato sp^2 perché ha una direzione di legame più due doppietti non condivisi.

Il punto di ebollizione è più alto rispetto agli idrocarburi perché possono formarsi legami tra dipoli, simili a quello degli alogenuri alchilici. Possono, come gli eteri, ricevere legami idrogeno: quindi si formano legami con le molecole d'acqua e per questo sono solubili in acqua. Tra natura aldeidica e chetonica le differenze sono trascurabili



Nomenclatura

L'aldeide più semplice sarà costituita da un solo atomo di carbonio e due atomi di idrogeno, mentre il chetone più semplice avrà tre atomi di carbonio. La desinenza delle aldeidi sarà -ale, mentre quella dei chetoni -one: quindi il chetone più semplice si chiamerà propanone (o acetone); mentre l'aldeide più semplice metanale (o aldeide formica). Per le aldeidi non dovrò mai specificare la posizione del gruppo carbonilico perché dovrà essere per forza terminale. Quando cominciamo ad avere più di quattro atomi di carbonio per i chetoni bisogna iniziare a specificare la posizione del gruppo carbonilico.



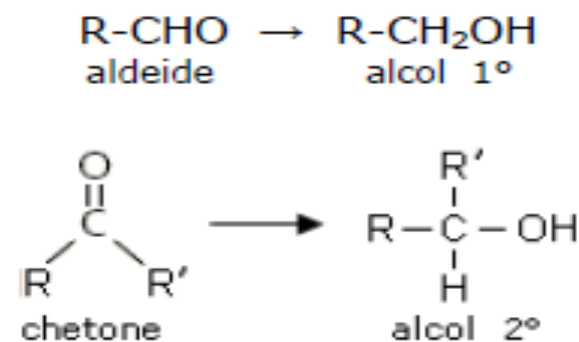
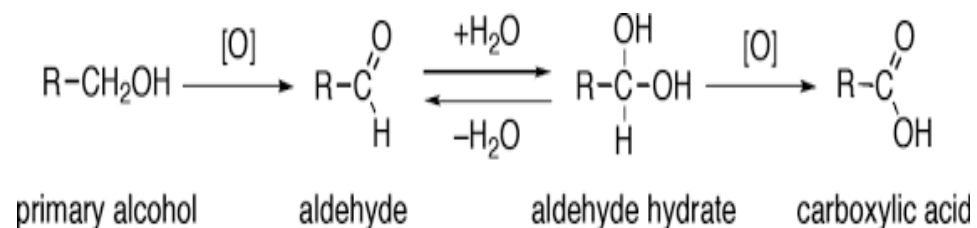
Reazioni

Ossidazione e Riduzione

Aldeidi e chetoni rappresentano lo stato di ossidazione intermedio tra alcoli e acidi carbossilici. Le aldeidi possono ossidarsi formando acidi carbossilici e possono ridursi formando alcoli primari, mentre i chetoni non vanno incontro a reazioni di ossidazione, bensì possono solo ridursi a alcoli secondari.

Il trasferimento dello ione idruro (agente riducente) al carbonio carbonilico fa sì che una coppia di elettroni del doppio legame con l'ossigeno vengano ribaltati su quest'ultimo per fare spazio all' H^- . In tal modo, l'ossigeno assume carica negativa e può legarsi con un idrogeno H^+ . Il carbonio passa, quindi, da ibridazione sp^2 a ibridazione sp^3 e il suo numero di ossidazione si riduce.

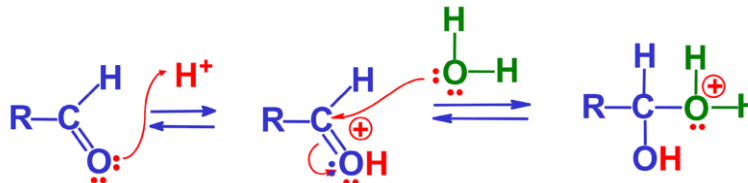
In presenza di forti agenti ossidanti, l'aldeide si ossida facilmente ad acido carbossilico, forma più ossidata testimoniata dall'aumento di legami con l'ossigeno e la perdita di idrogeno



Addizione nucleofila

Il carbonio aldeidico può, avendo una carica positiva, subire l'attacco di un qualcosa che cerca cariche positive (nucleofilo). D'altra parte l'ossigeno ha una densità elettronica e può subire l'attacco di un qualcosa che cerca elettroni.

si formerà un nuovo legame con l'aggiunta di un nucleofilo che può essere forte o debole: il nucleofilo forte è un qualcosa di carico negativamente che quindi può attaccare direttamente il δ^+ del carbonio carbonilico (carbocatione); molto spesso però avviene l'addizione di un nucleofilo debole, senza carica, che quindi ha bisogno che il carbonio carbonilico sia reso ancora più reattivo attraverso l'attacco di un elettrofilo (H^+ per esempio) al centro dell'ossigeno che dà vita ad una struttura intermedia che sarà in risonanza con il carbocatione la reazione può avvenire con un alcol, l'acqua o un'ammina: il carbonio carbonilico verrà attaccato da un nucleofilo che sarà nei tre casi l'ossigeno dell'acqua, l'ossigeno dell'alcol oppure l'azoto di un'ammina, con la successiva formazione di un prodotto finale che presenterà un carbonio a cui è stato addizionato un qualcosa ed avrà quattro legami, passando in tutti i casi da sp^2 a sp^3 .



Addizione nucleofila di alcoli

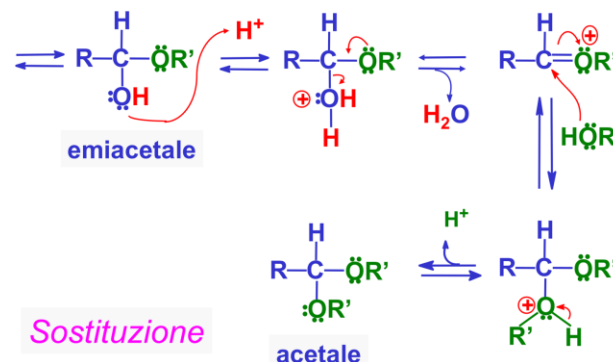
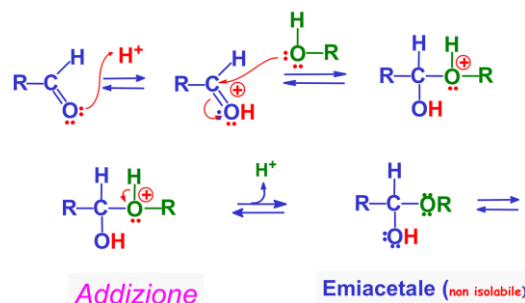
Ci possono essere due tipi di reazioni: la prima può essere catalizzata sia da un acido che da una base mentre la seconda solo da un acido.

Si tratta di un'addizione: infatti il carbonio passa da sp^2 a sp^3 . L' H^+ aggiunto amplifica il carattere acido della molecola con formazione conseguente di un carbocatione che viene attaccato dall'alcol. Si forma struttura instabile che si stabilizza con eliminazione di H^+ : la nuova molecola è un **emiacetale**.

In seguito alla formazione dell'emiacetale avviene una reazione di sostituzione nucleofila dell'alcol (entra un nuovo alcol). L' OH viene protonato ed in seguito ad eliminazione di H_2O si forma nuovamente una struttura di risonanza che viene attaccata dalla seconda molecola di alcol.

La nuova struttura si stabilizza con eliminazione di H^+ e si forma un **acetale**.

Per i chetoni vale lo stesso ragionamento e le strutture che si formano prendono i nomi di **emichetale** e **chetale**.



Addizione nucleofila di ammine

Le **ammine** sono il corrispondente organico dell'ammoniaca, in quelle primarie un solo idrogeno è sostituito.

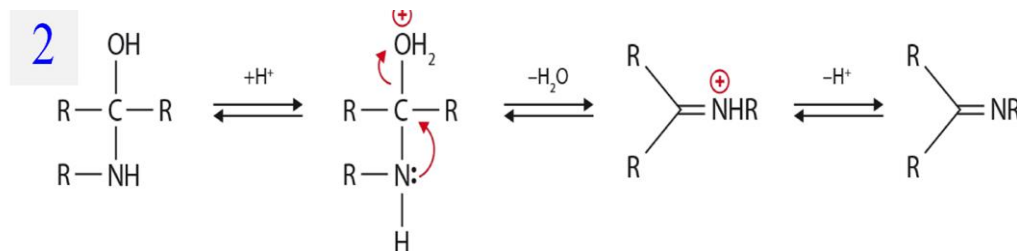
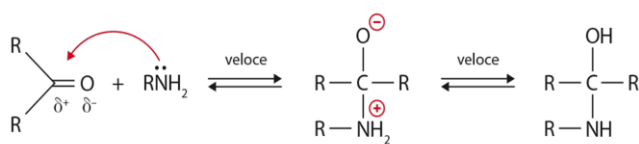
Nella reazione il doppio legame con l'ossigeno viene sostituito da un doppio legame con l'azoto, che ha agito quindi da nucleofilo.

Nel prodotto di addizione l'ossigeno ribalta un doppietto assume carica negativa mentre l'azoto, avendo utilizzato il proprio doppietto, si è caricato positivamente. La struttura si stabilizza quando l'ossigeno perde un H^+ mentre l'azoto lo elimina

Il nuovo composto si chiama **immina** o base di Schiff.

Quando l'ammina reagisce nello specifico con un'aldeide si parla di **aldimmina**, mentre quando la reazione coinvolge un chetone si forma una **chetimmina**.

L'ammina conduce un **attacco nucleofilo** sul carbonio carbonilico

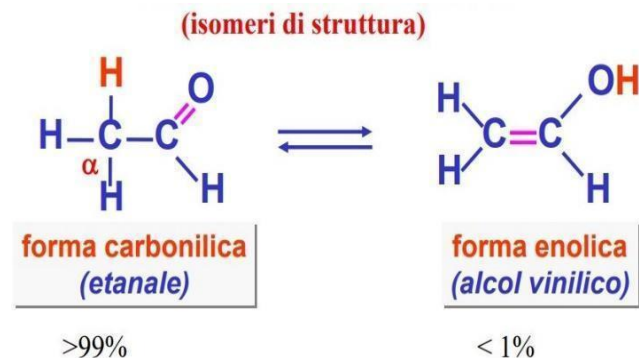


Tautomeria cheto-enolica

Gli atomi di idrogeno presenti sul carbonio in posizione alfa rispetto al gruppo carbonilico sono relativamente acidi, poiché la base coniugata, detta anione enolato, è stabilizzata per risonanza. Questo fenomeno spiega l'esistenza della tautomeria cheto-enolica, un equilibrio dinamico tra la forma chetonica (C=O) e quella enolica (C=C-OH).

In genere quest'ultima forma è più ad alta energia e più instabile e per questo l'equilibrio è spostato verso la forma carbonilica, anche se questo non è sempre vero (come per l'enolo aromatico).

La tautomeria riveste grande importanza biologica, influenzando la struttura e la reattività delle basi azotate del DNA e di molti intermedi metabolici.



Ene + olo = alcol insaturo



La condensazione aldolica

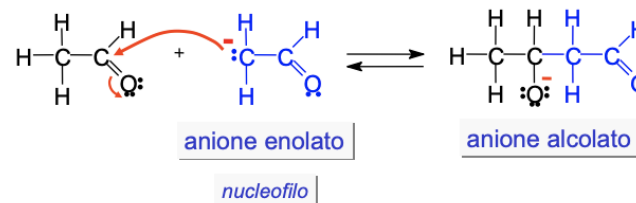
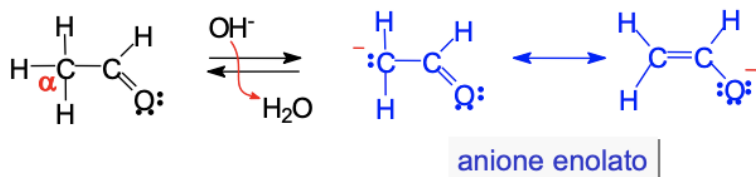
La condensazione aldolica è una reazione possibile per alcuni tipi di aldeidi e chetoni, che avviene grazie a un attacco nucleofilo tra due molecole con gruppo carbonilico.

Il requisito per dare condensazione aldolica è che ci sia un gruppo carbonilico e un idrogeno legato al carbonio alfa per poter formare un carbanione che compia l'attacco nucleofilo.

Il carbonio alfa infatti si distingue per il suo comportamento più acido, dettato da una maggiore predisposizione a perdere l'idrogeno H^+ in determinate condizioni.

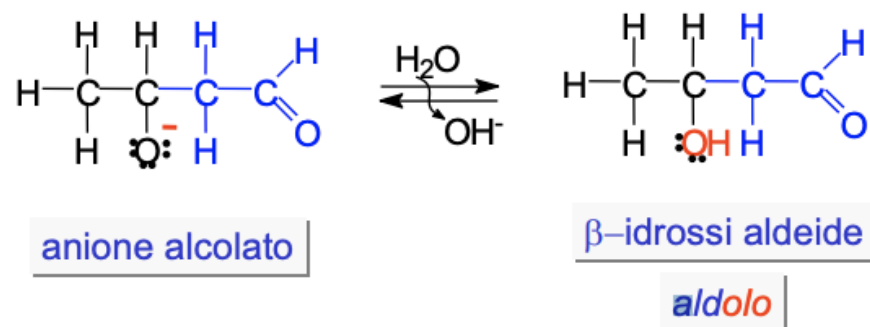
Tale condizione è un ambiente basico, viene liberato un protone H^+ e si origina così un **carbanione** stabilizzato dalla risonanza con l'**anione enolato**.

L'anione enolato è il vero nucleofilo e attacca il carbonio carbonilico di un'altra molecola aldeidica. A questo punto si forma l'**anione alcolato** che presenta la carica negativa sull'ossigeno legato al carbonio β .



L'anione alcolato è instabile, quindi strappa un H^+ da una molecola d'acqua riacquisendo il protone perso inizialmente. Il composto finale è la **β -idrossialdeide**, con il gruppo ossidrilico legato al carbonio β (C_3). Questa molecola prende anche il nome di **aldolo**. La **β -idrossialdeide** tende a riarrangiarsi, si libera di una molecola di acqua ottenendo **aldeidi alfa, β -insature**, solitamente trans perché più stabile.

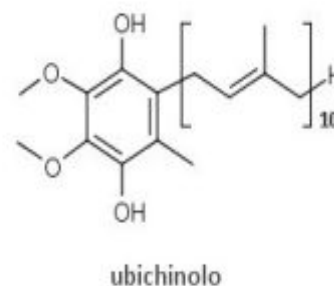
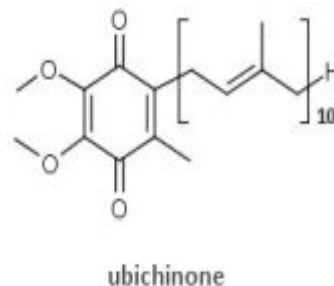
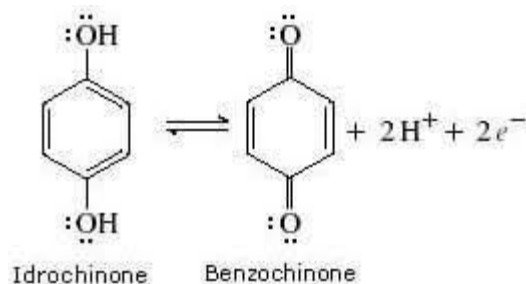
Nel caso la reazione di condensazione aldolica interessi un chetone si ottiene **chetolo** invece che aldolo.



Questa reazione ha notevole rilevanza biologica: molte sintesi enzimatiche di lipidi e carboidrati seguono meccanismi analoghi come nella gluconeogenesi

Chinoni

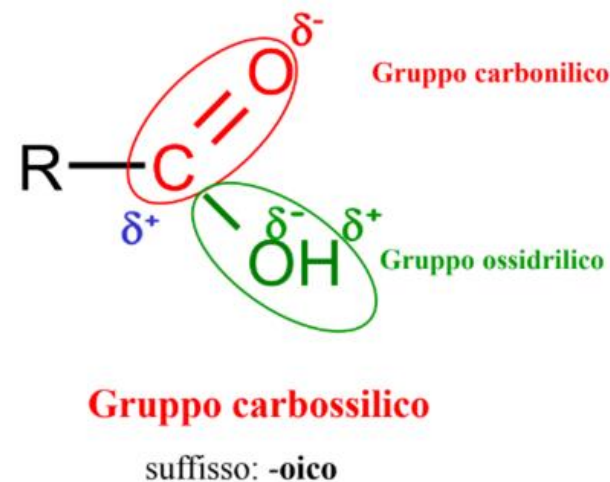
- I chinoni sono composti organici caratterizzati da un nucleo dichetone ciclico coniugato, derivato da idrocarburi aromatici tramite sostituzione di gruppi $-\text{CH}=\text{}$ con gruppi $-\text{C}(=\text{O})-$. Gli idrochinoni, sono invece derivati fenolici costituiti da due gruppi ossidrilici ($-\text{OH}$) legati a un anello aromatico. La relazione chiave è che i chinoni si formano per blanda ossidazione degli idrochinoni o di altri fenoli, e viceversa, un chinone può essere ridotto a un idrochinone.
- In ambito biologico, questi composti agiscono come trasportatori di elettroni nelle catene respiratorie. Un esempio fondamentale è l'ubichinone (coenzima Q), localizzato nella membrana mitocondriale interna. La sua forma ossidata (ubichinone) e ridotta (ubichinolo) partecipano al trasferimento di elettroni durante la fosforilazione ossidativa, contribuendo alla produzione di ATP.



Gli Acidi Carbossilici

Un composto organico è definito **acido carbossilico** quando presenta un gruppo carbonile a cui è legato un gruppo - OH. Gli acidi che presentano questo gruppo funzionale (**-COOH**) hanno come suffisso **-oico**.

Formula	Common Name	Source	IUPAC Name
HCO ₂ H	formic acid	ants (L. formica)	methanoic acid
CH ₃ CO ₂ H	acetic acid	vinegar (L. acetum)	ethanoic acid
CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	propionic acid	milk (Gk. protus prion)	propanoic acid
CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	butyric acid	butter (L. butyrum)	butanoic acid
CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	valeric acid	valerian root	pentanoic acid
CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ H	caproic acid	goats (L. caper)	hexanoic acid
CH ₃ (CH ₂) ₅ CO ₂ H	enanthic acid	vines (Gk. oenanthe)	heptanoic acid
CH ₃ (CH ₂) ₆ CO ₂ H	caprylic acid	goats (L. caper)	octanoic acid
CH ₃ (CH ₂) ₇ CO ₂ H	pelargonic acid	pelargonium (an herb)	nonanoic acid
CH ₃ (CH ₂) ₈ CO ₂ H	capric acid	goats (L. caper)	decanoic acid



Proprietà fisiche:

1. Stato fisico:

- I primi acidi carbossilici con catena corta (1-4 atomi di carbonio) sono liquidi **incolori** e **miscibili** con acqua (es. acido formico, acido acetico).
- Acidi con catena più lunga sono **solidi cerosi** (es. acido stearico).

2. Punti di fusione e di ebollizione:

- Generalmente più **alti** rispetto ad altri composti organici di peso molecolare simile (ad esempio alcoli).
- Questo è dovuto alla formazione di legami a idrogeno tra le molecole (dimeri in fase liquida e solida).

3. Solubilità:

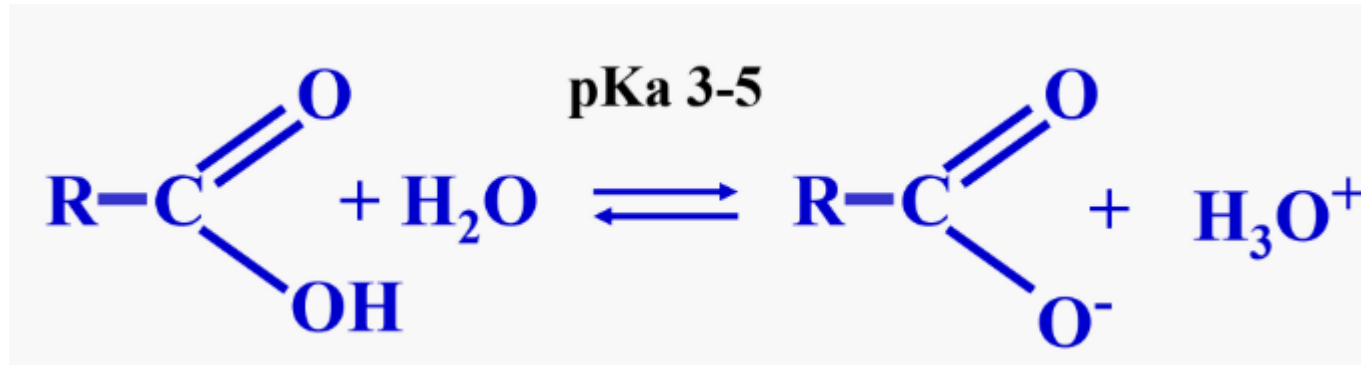
- Acidi con catene corte sono **molto solubili** in acqua grazie ai legami a idrogeno.
- La solubilità diminuisce con l'aumentare della lunghezza della catena alchilica, perché la parte apolare aumenta.



Proprietà chimiche:

Acidità:

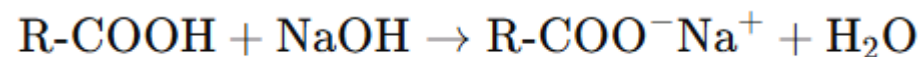
- Gli acidi carbossilici sono **acidi deboli** (pKa tipicamente tra 3 e 5).
- Sono acidi più forti degli alcoli corrispondenti
- Possono cedere un protone (H^+) dal gruppo $-\text{COOH}$ formando lo ione carbossilato (R-COO^-).



Reazioni di salificazione:

- Reagiscono con basi forti (come un idrossido di metallo alcalino o alcalino-terroso, ad esempio NaOH) per formare un **sale** e **acqua**.

Acido carbossilico + Base $\rightarrow$ Sale + Acqua



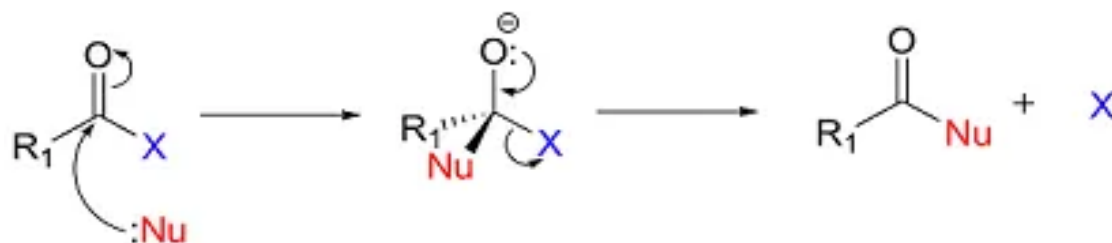
1. L'acido carbossilico ha un gruppo -COOH , che può donare un protone (H^{+}) perché è un acido debole.
2. La base (come NaOH) accetta il protone e si forma **acqua**.
3. Il gruppo carbossilico si trasforma in un ione carbossilato (R-COO^{-}).
4. Il catione metallico (Na^{+}) si associa allo ione carbossilato formando il **sale**.



Sostituzione nucleofila acilica:

(reazione di trasferimento di un gruppo acile)

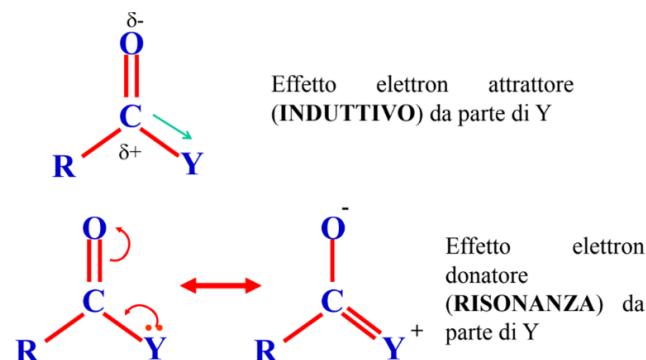
Reazione tipica degli acidi carbossilici e dei loro derivati (come alogenuri acilici, anidridi, esteri, ammidi), in cui il **gruppo nucleofilo sostituisce il gruppo uscente legato al carbonio carbonilico**.



L'elemento chiave è il carbonio carbonilico (C=O) che è elettrofilo grazie alla polarizzazione del doppio legame C=O. Un nucleofilo attacca questo carbonio (1), formando un **intermedio tetraedrico**, che poi rilascia (2) il gruppo uscente, ristabilendo il doppio legame.

Reattività del gruppo carbossilico: 2 fasi

1. **Addizione:** Attacco nucleofilo sul carbonio carbonilico ($C=O$) → formazione dell'intermedio tetraedrico.



2. **Eliminazione:** Espulsione del gruppo uscente → ritorno al carbonile e formazione del nuovo composto. La Basicità/acidità del sostituito legato al gruppo acilico influenza la sua attitudine a fungere da gruppo uscente.

➤ ESCE IL GRUPPO MENO BASICO (o PIU' ACIDO)

Derivati degli acidi carbossilici:

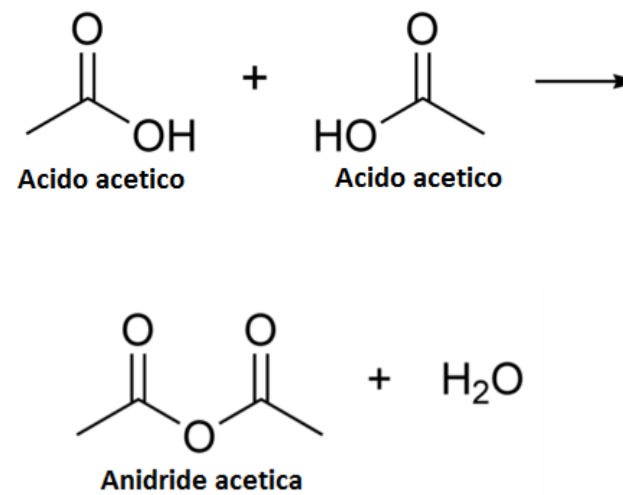
1. Alogenuri acilici ($R-CO-X$)

- Struttura: Acido carbossilico dove il gruppo $-OH$ è sostituito da un alogeno (Cl, Br, I).
- Proprietà: Molto reattivi, ottimi elettrofili.
- Preparazione: Acido carbossilico + reagente alogeno (es. $PCl_3, PCl_5, SOCl_2$).
- Usi: Sintesi di esteri, ammidi, anidridi.



2. Anidridi ($R-CO-O-CO-R'$)

- Struttura: due gruppi acilici uniti da un ponte ossigeno.
- Proprietà: reagiscono facilmente con nucleofili.
- Preparazione: da acidi carbossilici mediante disidratazione o da alogenuri acilici.
- Usi: sintesi di esteri e ammidi.



3. Esteri (R-CO-OR')

- Struttura: Derivati in cui il gruppo -OH dell'acido è sostituito da un gruppo alchilico o arilico.
- Proprietà: Meno reattivi degli alogenuri acilici, più stabili.
- Preparazione: Esterificazione (acido + alcol, catalisi acida) o da alogenuri acilici.
- Usi: Aromi, solventi, intermedi di sintesi.
- con lo zolfo al posto dell'ossigeno nel legame alchilico (R-CO-S-R') si ha la formazione dei **tioesteri**



Questa reazione si chiama **esterificazione di Fisher** e non è altro che la reazione inversa dell'idrolisi acida degli esteri in cui dall'estere si ritorna all'acido carbossilico corrispondente. Tutti gli step di questa reazione sono **reversibili**.

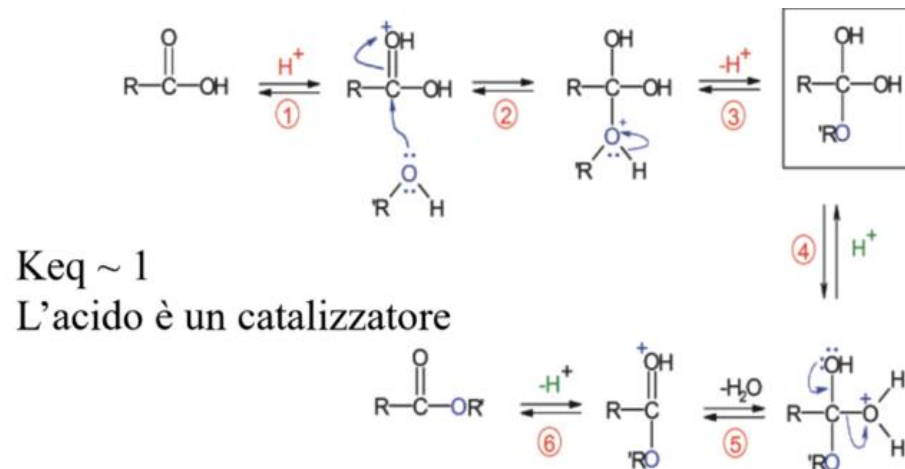
La **costante di equilibrio** del processo di esterificazione è circa **1**. Questo significa che in condizioni normali mi trovo di fronte ad entrambe e, a seconda delle condizioni in cui decido di pormi (in base a eccesso di acqua o alcol), posso favorire l'equilibrio da una parte o dall'altra della reazione.



Esterificazione di Fisher

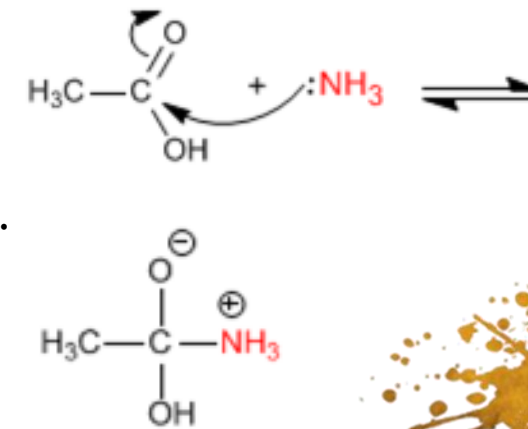
L'esterificazione di Fischer avviene secondo il seguente meccanismo:

1. In presenza di un catalizzatore acido, l' H^+ si va a legare sull'O carbonilico del doppio legame
2. Aumenta così l'elettrofilicità al carbonio carbonilico e di conseguenza l'alcol che è un nucleofilo debole può attaccare più facilmente il carbonio carbonilico.
3. Avviene l'attacco dei due con fuoriuscita del protone e si genera così un diolo geminale che non si presenta particolarmente stabile.
4. Per questo motivo il diolo geminale si riprotona.
5. A questo punto avviene l'eliminazione di una molecola d'acqua
6. Attraverso un'ulteriore deprotonazione si ottiene l'estere



4. Ammidi (R-CO-NR₂)

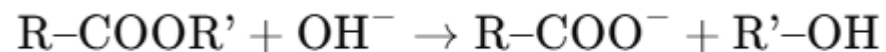
- Struttura: Derivati in cui il gruppo -OH è sostituito da un gruppo amminico (-NH₂, -NHR, -NR₂).
- Proprietà: Molto stabili, meno reattivi.
- Preparazione: Da alogenuri acilici o esteri con ammine.
- Usi: Proteine, polimeri (es. nylon).



5. Acilfosfati (R-CO-O-PO₃²⁻)

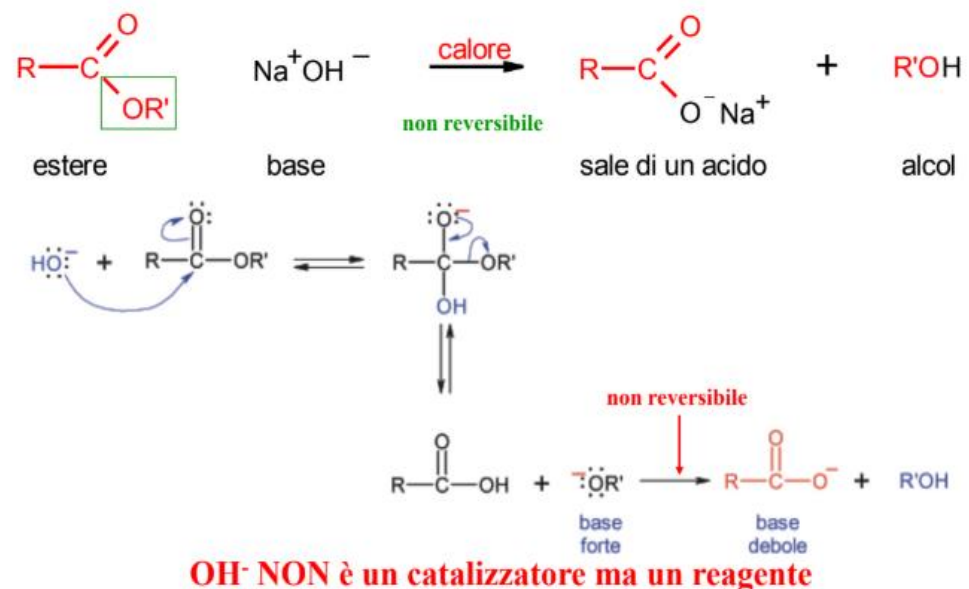
- Struttura: Composti in cui un gruppo acilico è legato a un gruppo fosfato tramite un legame estere fosfato.
- Importanza: Intermedi chiave nel metabolismo energetico (es. acetilfosfato).
- Proprietà: Composti ad alta energia usati in processi biochimici.

Idrolisi basica degli esteri



- Si svolge in **ambiente basico** (solitamente HCl diluito).
- Irreversibile
- Richiede **riscaldamento**.
- Produce un **sale dell'acido carbossilico** e un **alcol**.

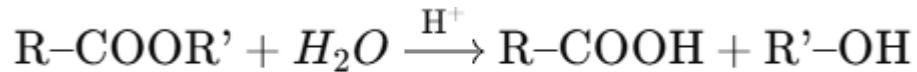
1. Lo ione **OH⁻** **attacca** il carbonio carbonilico → intermedio tetraedrico.
2. **Uscita del gruppo alcolico** (R'OH).
3. Formazione del **ione carbossilato** (R-COO⁻).
4. **L'acido non si riforma**, a meno che non si acidifichi la soluzione successivamente.



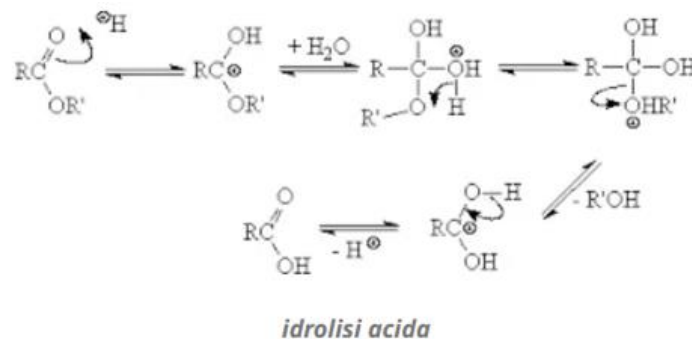
Il carbonio al carbonile è disattivato!! (quando deprotonato diminuisce fortemente il suo carattere elettrofilo)



Idrolisi acida degli esteri



- Si svolge in **ambiente acido** (solitamente HCl diluito).
- Richiede **riscaldamento**.
- Produce un **acido carbossilico** e un **alcol**



1. **Protonazione** del gruppo carbonilico dell'estere → attiva il carbonio al nucleofilo.
2. L'acqua **attacca** il carbonio carbonilico → si forma un intermedio tetraedrico.
3. Si riorganizza l'intermedio → **fuoriesce l'alcol** (R'OH).
4. Si **deprotona** l'acido formato → **acido carbossilico**.



Condensazione di Claisen

(estere+estere)

È una **reazione di condensazione** tra due molecole di estere, catalizzata da una **base forte (come etossido di sodio, NaOEt)**, in cui si forma un nuovo **legame carbonio-carbonio** tra i carboni alfa e carbonilici.

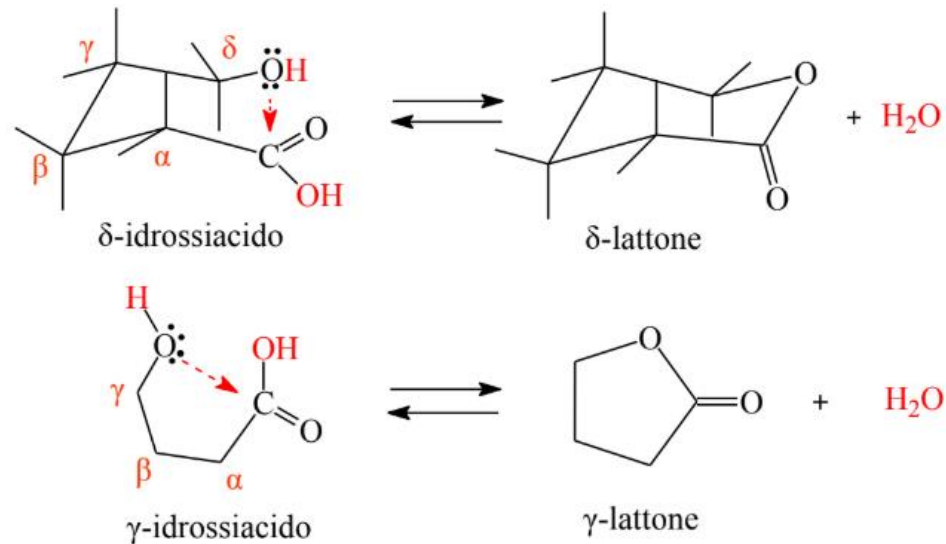


- Si ottiene un **β-chetoestere**
- Si rilascia un **alcol** (ROH)



I Lattoni

I composti ciclici che si formano per esterificazione interna dei **γ -** e dei **δ -ossiacidi** si chiamano **lattoni**. Le forme più comuni sono quelle ad anello a 5 (γ) o 6 (δ) carboni.

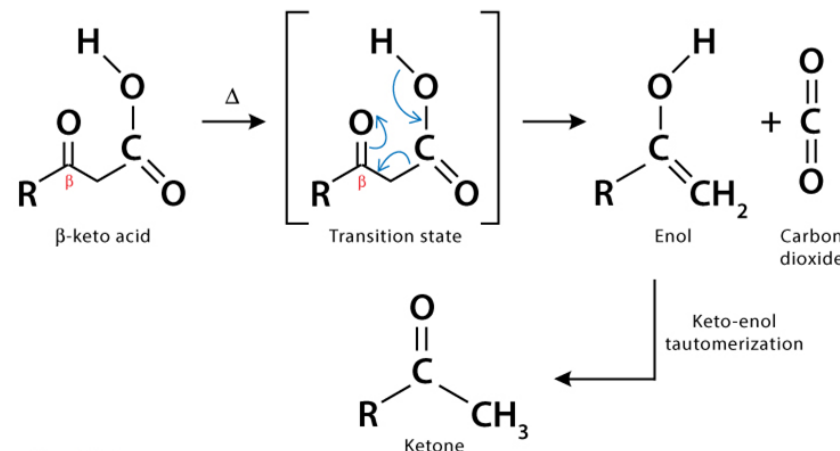
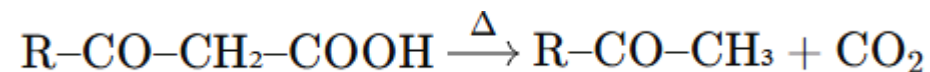


Decarbossilazione dei chetoacidi

La **decarbossilazione dei chetoacidi** (in particolare dei β -chetoacidi) è una reazione in cui un gruppo carbossilico ($-\text{COOH}$) viene rimosso come CO_2 , producendo un **chetone**.

Normalmente, gli acidi carbossilici semplici non decarbossilano facilmente con il solo riscaldamento.

Tuttavia, i **β -chetoacidi** possono decarbossilarsi più facilmente, poiché il gruppo chetonico stabilizza la transizione tramite **delocalizzazione elettronica**.



Derivati organici dell'acido fosforico:

Classe / Nome	Struttura generale / caratteristica	Esempi biologici o applicazioni
Fosfo-esteri (organici)	$R-O-PO(OH)_2$ oppure $R-O-PO(OR')(OH)$ ecc.	Nucleotidi, DNA/RNA , fosfoserina, fosfocholina.
Fosfo-dieteri / tri-esteri	Sostituzione di 2 o 3 $-OH$ con gruppi alchilici ($R-O-PO(OR')(O-)$ / $R-O-PO(OR')_2$)	Estere di fosfato come il fosfato di metile o trietil-fosfato; reagenti organici / solventi.
Fosfo-anidridi	Legame $P-O-P$, come in ATP, ADP, pirofosfato	Molecole "alta energia" che trasferiscono gruppi fosfato e immagazzinano energia nel metabolismo.
Derivati ciclici / esteri ciclici e anelli fosfato	Ad esempio fosfodiesteri— due legami esterici verso ossigeni diversi del fosfato	DNA, RNA, cAMP, cGMP, secondi messaggeri.



Ulteriori derivati dell'acido fosforico: gli Acilfosfati

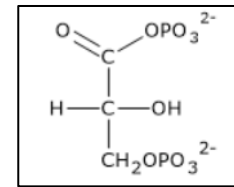
Gli acilfosfati sono intermedi metabolici ad alta energia, coinvolti nella fosforilazione e nelle reazioni di trasferimento di gruppi acilici.

- Sono **intermedi chiave** in vie metaboliche come la **glicolisi**, **fermentazione** e **biosintesi**.
- La loro **alta energia di idrolisi** li rende molto utili come “**valuta energetica**” assieme ad altri composti come l'ATP.

Ad esempio:

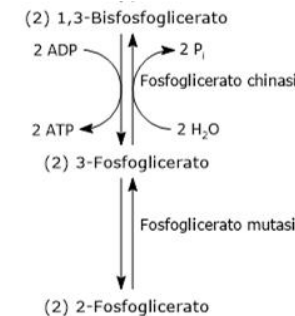
1. Acetilfosfato

- Deriva dalla fermentazione del glucosio.
- Usato da alcuni batteri per generare ATP.



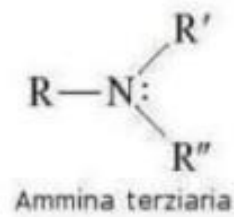
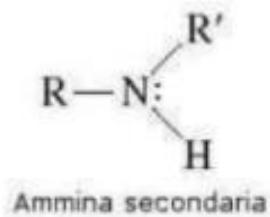
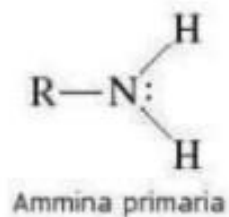
2. 1,3-bisfosfoglicerato (1,3-BPG)

- Intermedio nella glicolisi.
- Trasferisce un gruppo fosfato all'ADP → **forma ATP**.
- Ha **energia libera di idrolisi** simile o superiore all'ATP

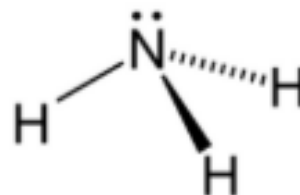


Le ammine

Le **ammine** sono composti organici derivati dall'ammoniaca (NH_3), in cui uno o più atomi di idrogeno sono sostituiti da **gruppi alchilici (R)** o **arilici (Ar)**.



Gli orbitali di valenza dell'azoto delle ammine sono ibridati **sp^3** .
Tre degli orbitali ibridati sono impegnati in legami mentre il quarto è un orbitale atomico con un doppietto elettronico libero.



Nomenclatura

1. Si **identifica la catena più lunga** contenente il gruppo amminico (-NH_2).
2. Si **numera** la catena in modo che il gruppo amminico abbia il **numero più basso possibile**.
3. Si usa il suffisso “**-ammina**”.
4. I **sostituenti** sono indicati come in qualunque idrocarburo.

Nome IUPAC	Struttura
Propan-1-ammina	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
Butan-2-ammina	$\text{CH}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$
2-metilpropan-1-ammina	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-NH}_2$

Per ammine **secondarie e terziarie**, i gruppi alchilici attaccati all'azoto si indicano come **sostituenti N-**.

Nome	Formula	Spiegazione
N-metiletanammina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NH-CH}_3$	Un metile legato all'azoto.
N,N-dimetilpropanammina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N(CH}_3)_2$	Due gruppi metilici sull'azoto.
N-etil-N-metilpropanammina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)(CH}_2\text{CH}_3)$	Etile e metile sull'N.

Per le **ammine semplici**, si usa il nome dei gruppi alchilici in ordine alfabetico + "ammina".

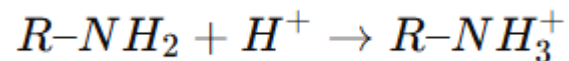
Nome comune	Formula	Nome IUPAC
Metilammina	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	Metan-1-ammina
Dimetilammina	$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$	N-metilmetanammina
Etilmetilammina	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NH-CH}_3$	N-metiletanammina



Proprietà chimico-fisiche

- Sono solubili, basiche.
- Le ammine **primarie e secondarie** formano **legami a idrogeno** tra le molecole → **punti di ebollizione alti** (ma meno degli alcoli).
- Le **terziarie** non hanno H legati all'azoto, quindi **non fanno legami a idrogeno** → punto di ebollizione più basso.

Le ammine sono **basi deboli**, perché l'**azoto ha una coppia di elettroni non condivisi** che può accettare un protone (H^+).



L'azoto può agire da **nucleofilo**, attaccando centri elettrofili (come carbonili, alogenuri alchilici, ecc.).

Le ammine possono:

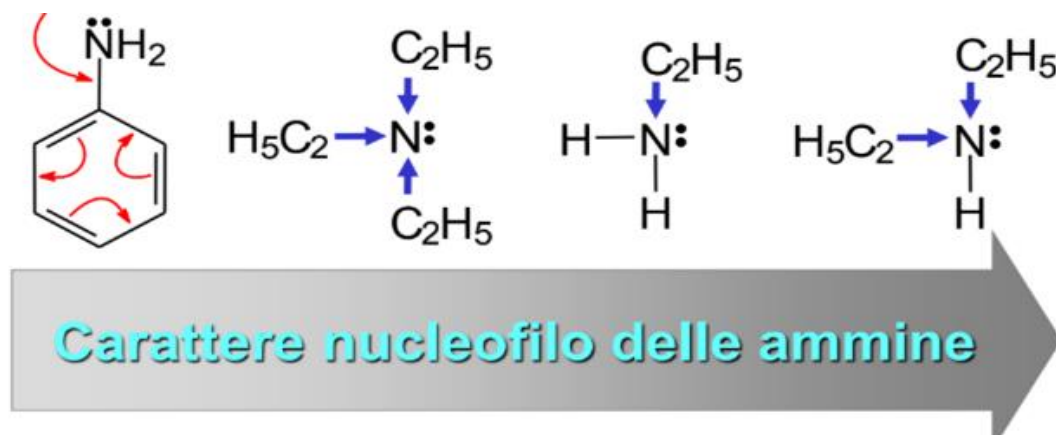
- Subire **alchilazione** → ammine secondarie o terziarie.
- Formare **ammidi** con acidi carbossilici o derivati.
- Reagire con aldeidi/chetoni → **immine** o **base di Shiff**.



Nucleofilicità delle ammine

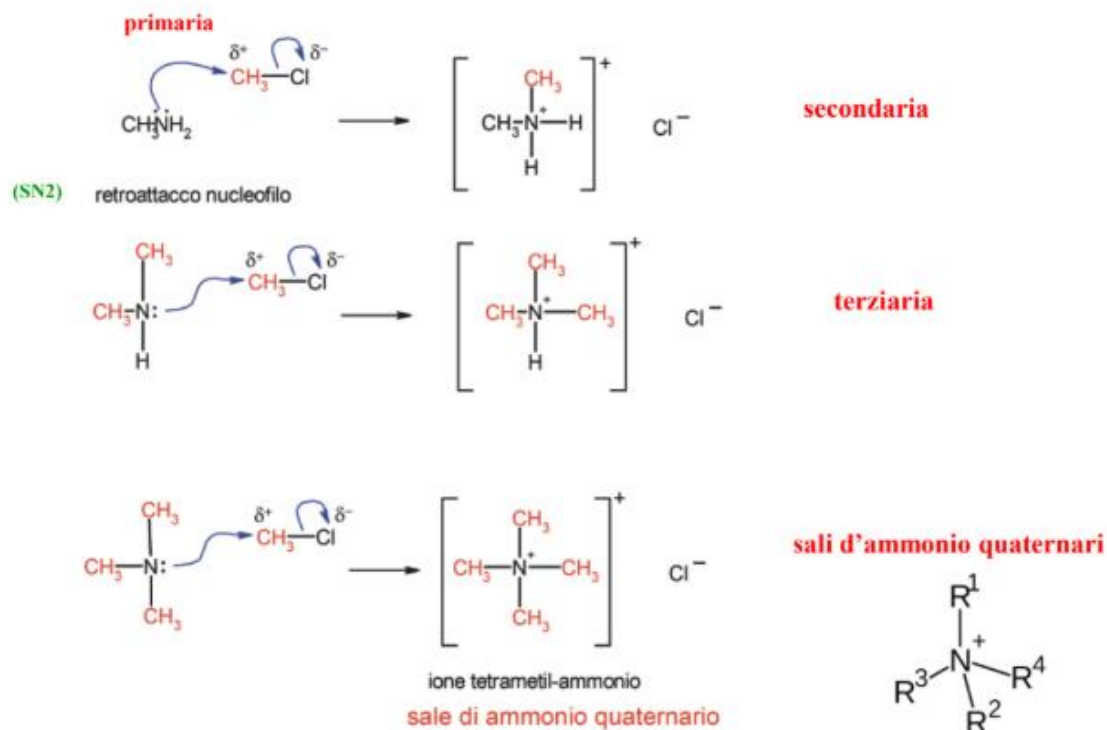
Le **ammine** sono **ottimi nucleofili** perché:

- L'atomo di **azoto** ha una **coppia elettronica libera**.
- L'azoto è **meno elettronegativo dell'ossigeno**, quindi più disposto a **donare** elettroni.
- Il gruppo **-NH₂** (nelle ammine primarie) o l'**N** con legami alchilici (nelle secondarie/terziarie) ha **una coppia solitaria di elettroni su N**.
- Questa coppia può attaccare un carbonio **elettrofilo**



Alchilazione

È una **reazione tra un'ammina** ($R-NH_2$, R_2NH o R_3N) e un **alogenuro alchilico** ($R'-X$), in cui l'**azoto nucleofilo attacca** il carbonio elettrofilo legato all'alogeno (X), formando una nuova ammina con un gruppo alchilico in più.

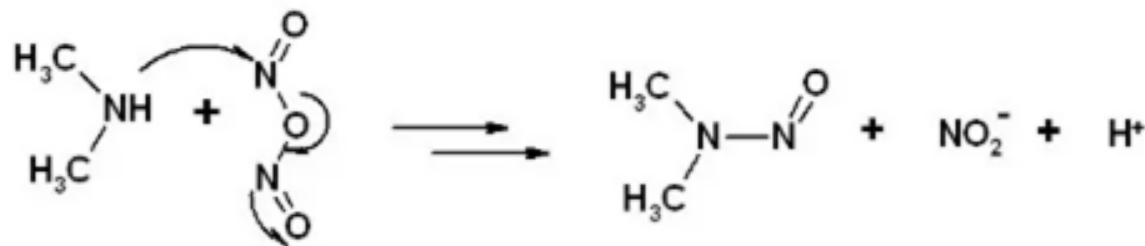
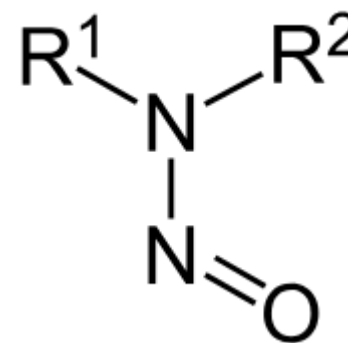


Nitrosammine

Le **nitrosammine** (o **N-nitrosammine**) sono composti organici con la funzione $-N(=O)-R$.

La via più comune è la **nitrosazione di ammine secondarie** da parte di agenti nitrosanti (es. nitriti) in ambiente acido.

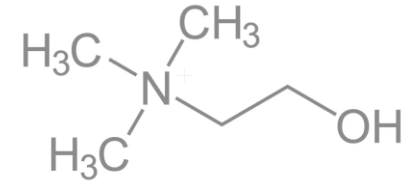
Condizioni tipiche dove avviene: **stomaco umano** (pH acido) in presenza di nitriti (da alimenti conservati), durante il processo di combustione (es. nel fumo di tabacco)



Ammonio quaternario: la colina

- Si tratta di un sale di ammonio quaternario (azoto legato a 4 gruppi alchilici → 3 metili e 1 etilico che porta un gruppo -OH).
- composto organico **essenziale** (vitamina del gruppo B, talvolta indicata come **vitamina B4**).

Funzionalità:



- **Precursore dell'acetilcolina** (neurotrasmettitore fondamentale nel sistema nervoso parasimpatico)
- **Costituente delle membrane cellulari** (Fosfatidilcolina, Sfingomieline)
- **Fonte di gruppi metilici**
- Parte della **via del metabolismo dell'omocisteina**
- **Essenziale nel metabolismo epatico** e nella **metilazione del DNA**.
- Carenza di colina → **steatosi epatica**, perché serve per esportare i lipidi dal fegato.



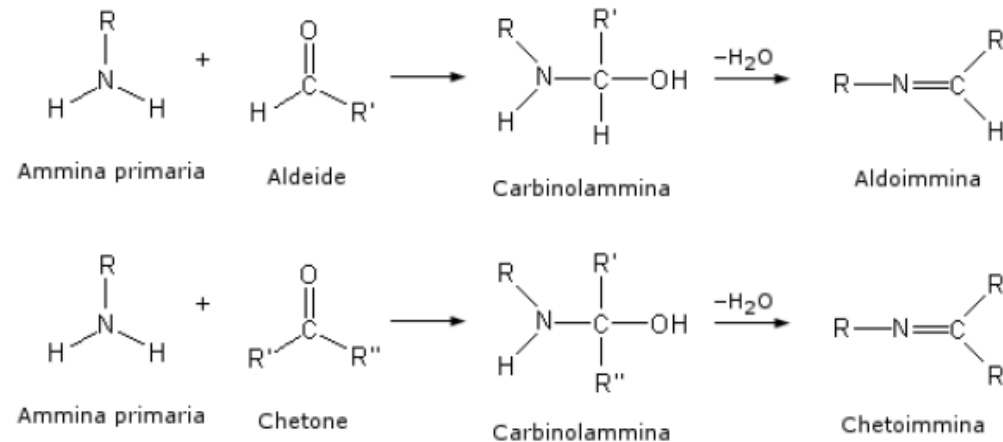
Immine o basi di Schiff

Una **base di Schiff** è un tipo specifico di immine in cui il **gruppo -N=** è legato a un **gruppo alchilico o arilico**.

Come si ottengono?

A partire dalla **condensazione tra una ammina primaria e un'aldeide o un chetone**.

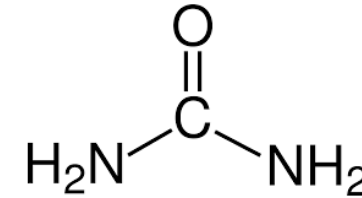
- Fondamentale nel **metabolismo degli aminoacidi** (transaminazione, decarbossilazione, ecc.).
- Alcune basi di Schiff sono **intermediarie** in reazioni con proteine, aldeidi e zuccheri



Esempi di importanza biomedica: l'urea

Anche se non è un'ammina vera e propria, l'urea è un **derivato azotato** molto importante dal punto di vista **dell'eliminazione dell'azoto** e ha **funzioni legate alle ammine** nel corpo umano.

- Si tratta di un'amide (derivato dall'**acido carbammico**)
- Contiene due gruppi amminici legati a un carbonile



Funzioni nell'organismo:

1. Prodotto finale del metabolismo dell'azoto

- Gli organismi **ureotelici** (come l'uomo) convertono l'**ammoniaca tossica (NH₃)** in **urea**, una molecola **non tossica**, solubile in acqua.
- Avviene nel **fegato**, tramite il **ciclo dell'urea**
- L'urea viene poi eliminata dai **reni** → **urina**

2. Marker di funzionalità renale ed epatica

- ↑ **Urea (iperazotemia)** → insufficienza renale, disidratazione, dieta iperproteica
- ↓ **Urea** → danno epatico grave (il fegato non riesce a produrla), malnutrizione

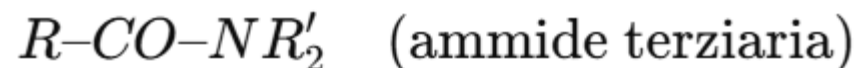
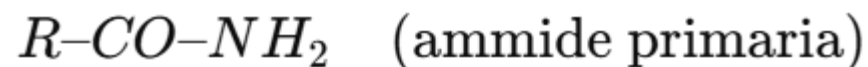
3. Test dell'urea, utilizzato per la diagnosi di Helicobacter Pylori



Idrolisi delle ammidi

Le **ammidi** sono derivati degli acidi carbossilici in cui il gruppo $-OH$ dell'acido è stato sostituito da un gruppo $-NH_2$, $-NHR$ o $-NR_2$.

La loro formula generale è:



Il legame **C-N** nelle ammidi è **molto stabile** per questo motivo, le ammidi **non idrolizzano facilmente** in condizioni normali ma sono necessari alcuni accorgimenti come il fornire una fonte di **calore** e un **catalizzatore acido o basico**.

Una volta inseriti quest'ultimi si potrà procedere con la reazione che porta alla scissione del legame ammidico, trasformandolo in un **acido carbossilico** e una **ammina** (o ammoniaca).

A seconda del tipo di catalizzatore utilizzato, il meccanismo segue due vie diverse, l'idrolisi **acida** e l'idrolisi **basica**.



Idrolisi acida delle ammidi :

Protonazione del gruppo carbonilico

L'ossigeno del gruppo $\text{C}=\text{O}$ si lega a un protone (H^+), rendendo il carbonio più elettrofilo.

Attacco nucleofilo dell'acqua

Una molecola d'acqua attacca il carbonio carbonilico, formando un intermedio tetraedrico.

De-protonazioni e protonazioni successive

Avvengono trasferimenti di protoni interni che facilitano la rottura del legame $\text{C}-\text{N}$.



Rottura del legame C-N

L'azoto si stacca sotto forma di **NH₃** (che, in ambiente acido, si protona formando NH₄⁺).

Rigenerazione del gruppo carbonilico

L'intermedio rilascia un protone, riformando il gruppo C=O e dando **l'acido carbossilico**.

I prodotti finali saranno: **Acido carbossilico (R-COOH) e Sale di ammonio (NH₄⁺)**.



Idrolisi basica delle ammidi:

Attacco nucleofilo dello ione OH^-

Lo ione idrossido attacca il carbonio del gruppo C=O , formando un intermedio tetraedrico.

Rottura del legame C-N

L'intermedio collassa: l'azoto si stacca sotto forma di NH_2^- , che poi reagisce con acqua formando NH_3 .

Formazione dell'anione carbossilato

Il gruppo C=O si rigenera, e poiché l'ambiente è basico, l'acido carbossilico rimane sotto forma di **ione carbossilato** (R-COO^-).

I prodotti finali saranno: **Sale di acido carbossilico** (R-COONa) e **ammoniaca** (NH_3).



Quindi riassumendo, l'idrolisi delle ammidi è una reazione in cui l'acqua, assistita da acidi o basi, rompe il legame C–N del gruppo ammidico. Il risultato è la formazione di un acido carbossilico (o del suo sale) e di ammoniaca o un'ammina.

È una reazione lenta ma di grande importanza teorica, industriale e biologica.



Chiralità

Chiralità è un termine che deriva dalla parola greca khèir che significa mano. Per comprendere intuitivamente questo concetto basta osservare le proprie mani: l'immagine della mano sinistra riflessa nello specchio ci restituisce una mano destra, mentre la destra fornisce l'immagine di una mano sinistra.

Le mani sono, quindi, l'una l'immagine speculare dell'altra, ma non sono sovrapponibili tra loro: sono diverse e ben identificabili.

Se, come nel caso delle mani, l'oggetto e la propria immagine speculare non sono sovrapponibili, esso si definisce **chirale**; se, invece, l'oggetto e la propria immagine speculare sono sovrapponibili, l'oggetto in esame si definisce **achirale**.



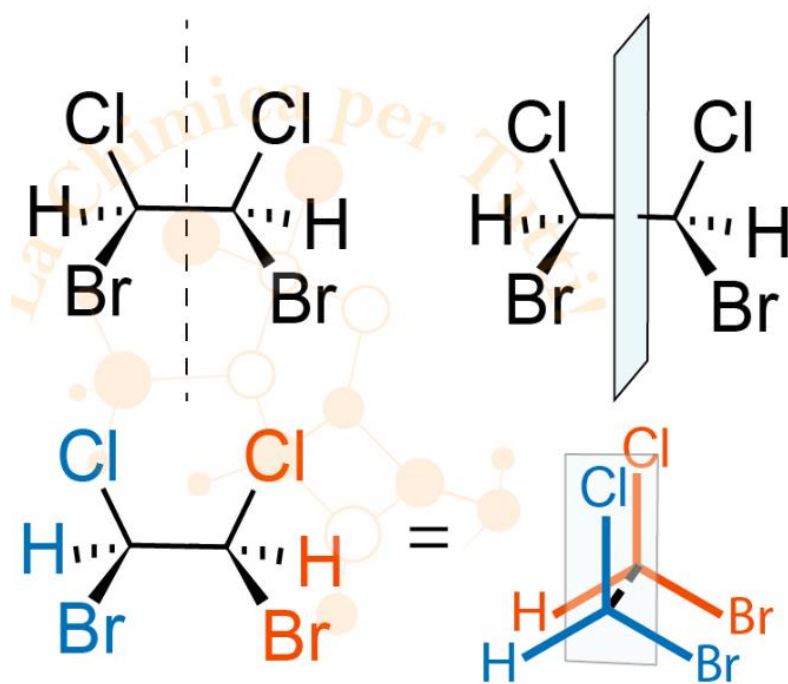
Forme meso o meso-composti

Un caso particolare tra le molecole chirali è rappresentato dalle **forme meso**. Una molecola **meso** contiene **più centri chirali**, ma risulta **globalmente achirale** poiché possiede un **piano di simmetria interna** che annulla l'effetto ottico dei singoli centri chirali. Ciò significa che, pur avendo centri asimmetrici, la molecola non ruota il piano della luce polarizzata e si comporta come se fosse achirale. Un esempio classico è l'**acido tartarico**, che presenta due centri chirali.

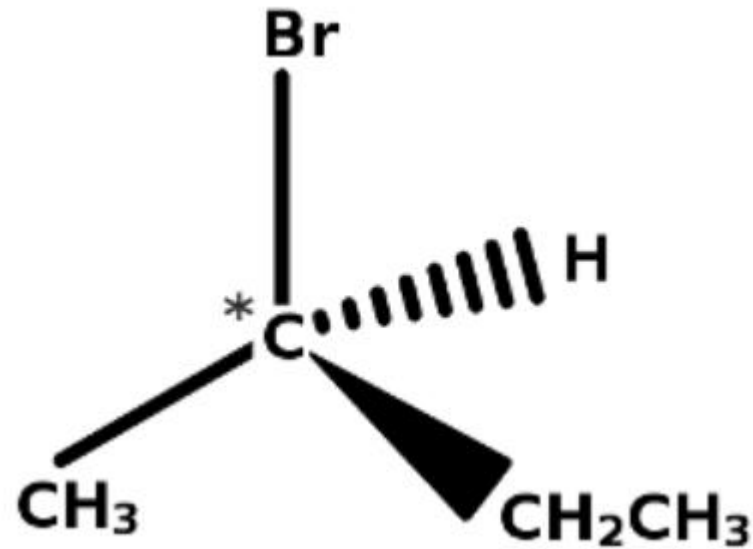
Nell'ambito biomedico, le forme **meso** sono rilevanti perché, pur essendo chimicamente simili ai loro enantiomeri, **non interagiscono nello stesso modo con i recettori biologici chirali**, risultando spesso **inattive** o con attività differente.



La parte “sinistra” e “destra” della molecola sono infatti speculari tra di loro, ed esiste quindi un piano di simmetria che taglia la molecola in due passando per il legame carbonio-carbonio. Esistendo un piano di simmetria, la molecola non può essere chirale, ed è quindi un composto meso.



Un centro chirale quindi non è altro che un atomo di carbonio, legato a 4 gruppi/atomi diversi



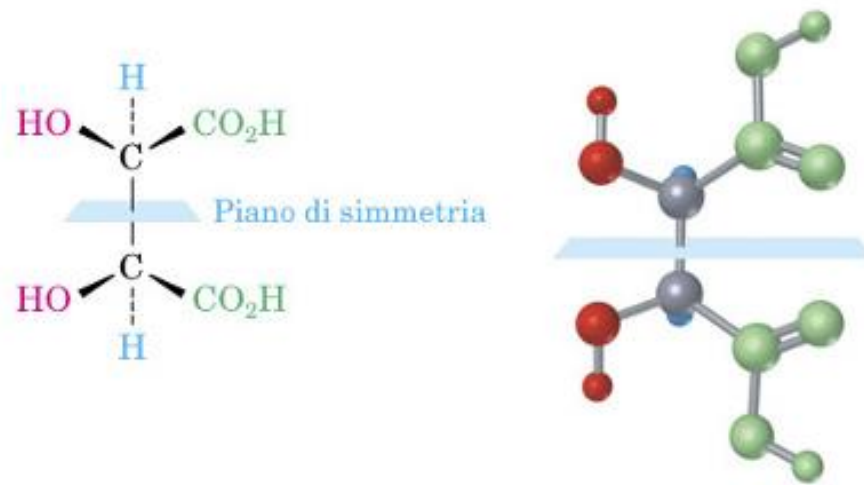
Quanto è stato detto finora può essere applicato anche a livello molecolare. È possibile, infatti, pensare alle molecole come a "piccolissimi oggetti" che, in funzione della loro composizione e struttura, assumono proprie dimensioni e forme tridimensionali.

Così, la sovrapposibilità o meno con la propria immagine speculare è un criterio di discriminazione tra oggetti chirali e achirali che può essere usato anche a livello molecolare.



Esistono anche altri criteri che risultano altrettanto validi: uno di questi è la presenza, o meno di un piano di simmetria. Il piano di simmetria è il piano ideale che divide la molecola in due parti specularmente identiche.

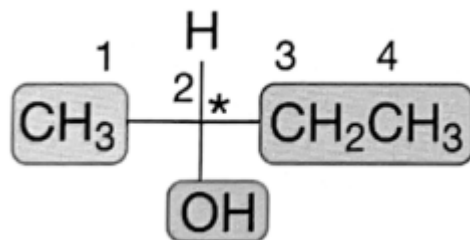
Nel caso in cui la molecola in esame sia presente almeno un piano di simmetria, l'oggetto è **achirale**.



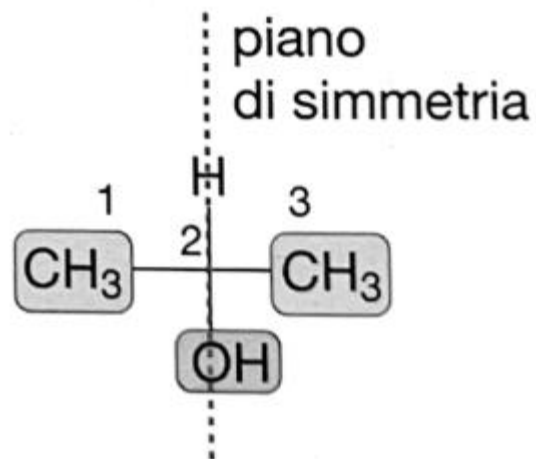
Un altro criterio è quello di stabilire la presenza o meno di un atomo di carbonio con quattro sostituenti diversi. Se nella molecola in esame è presente un solo atomo di carbonio con quattro sostituenti diversi la molecola è **chirale**.

Ad esempio, la molecola del 2-butanolo è chirale, mentre quella del 2-propanolo non lo è.

Nel 2-butanolo, infatti, è presente un unico atomo di carbonio con quattro sostituenti diversi (H, OH, CH e CH₃, CH₂CH₃).



Nel 2-propanolo, invece, ogni atomo di carbonio lega almeno due sostituenti uguali: in particolare, al C2 sono legati due gruppi CH₃. E da notare che in questo composto è presente un piano di simmetria, rappresentato dal piano su cui giacciono l'atomo di idrogeno, il C2 e il gruppo ossidrilico.



Definizione e tipi di isomeria.

Si definiscono **isomeri** i composti che hanno la stessa formula molecolare, ma che differiscono in termini di struttura. La prima semplice classificazione suddivide gli isomeri in **isomeri costituzionali** (denominati anche isomeri strutturali) e **stereoisomeri** (denominati anche isomeri configurazionali).



Gli **isomeri costituzionali** si differenziano tra loro per il modo in cui gli atomi sono legati all'interno della molecola: le differenze possono interessare lo scheletro degli atomi di carbonio, la posizione dei gruppi funzionali e gli stessi gruppi funzionali.



Negli **isomeri configurazionali** (stereoisomeri) gli atomi sono legati tra loro nello stesso ordine e con lo stesso tipo di legame, in sostanza presentano la stessa connettività. Essi si differenziano tra loro per il modo in cui i legami tra gli atomi sono orientati nello spazio. Per passare da uno stereoisomero all'altro è infatti necessaria la rottura di legami.

Gli stereoisomeri comprendono due categorie generali: gli **enantiomeri** e **diastereo-isomeri**.

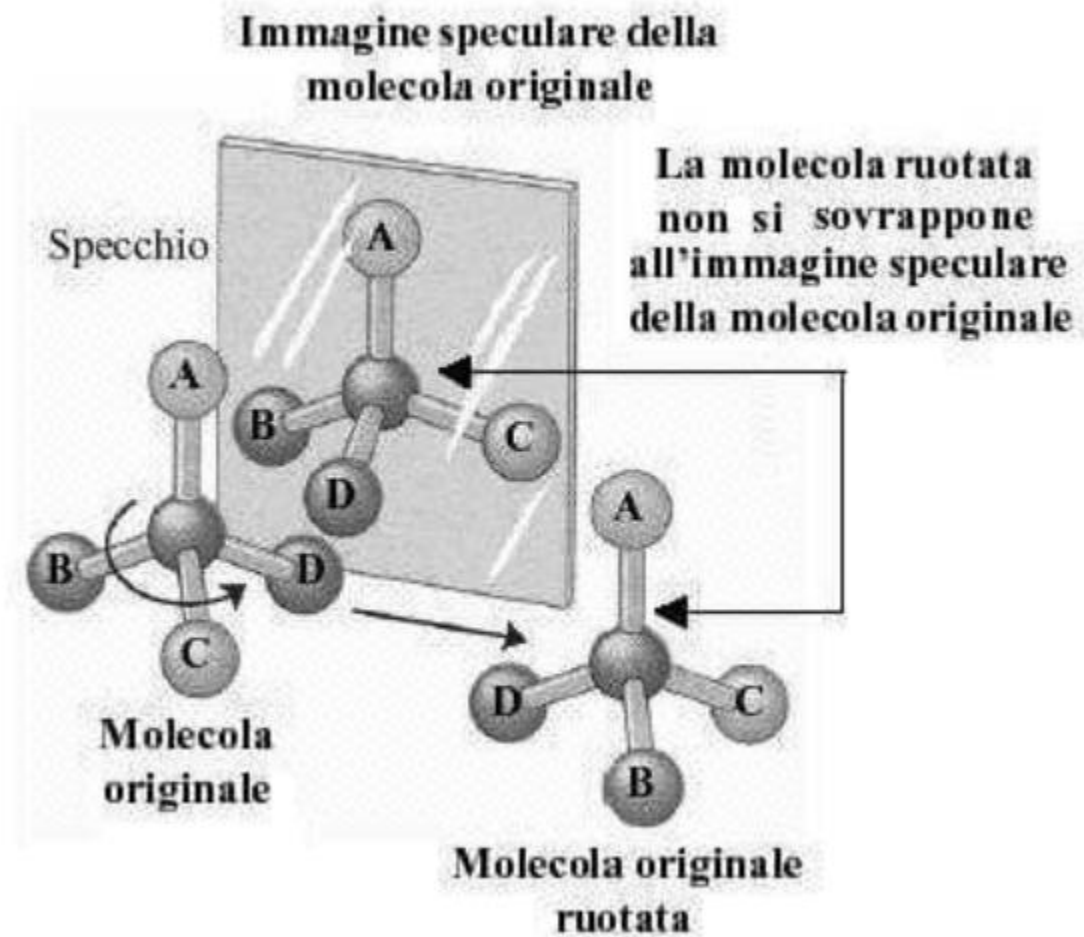
- **Enantiomeri:** stereoisomeri l'uno l'immagine speculare dell'altro, non sovrapponibili.
- **Diastereoisomeri:** stereoisomeri non caratterizzati da una relazione di enantiomeria, ossia stereoisomeri che non sono l'uno l'immagine speculare dell'altro.



Enantiomeri

Gli **enantiomeri** sono due molecole che si presentano come **immagini speculari non sovrapponibili** l'una dell'altra, analogamente a come le mani destra e sinistra si riflettono ma non coincidono. Ogni enantiomero possiede uno o più **centri chirali**, cioè atomi di carbonio legati a quattro sostituenti diversi, e differisce dal suo gemello esclusivamente per la disposizione spaziale di questi sostituenti. Gli enantiomeri hanno **identiche proprietà fisiche e chimiche** ma si distinguono per il loro **potere ottico**, uno ruota il piano della luce polarizzata verso destra (destrogiro), l'altro verso sinistra (levogiro) e, soprattutto, per il **comportamento biologico**.





Questo perché le **molecole biologiche** sono anch'esse chirali e interagiscono selettivamente con una determinata configurazione spaziale. Di conseguenza, un enantiomero può avere un effetto terapeutico benefico, mentre l'altro può risultare inattivo o persino tossico.

Un caso emblematico è quello della **talidomide**: uno dei suoi enantiomeri esercitava un'azione sedativa e antinausea, mentre l'altro era **teratogeno**, cioè responsabile di gravi malformazioni fetali.

Anche l'**adrenalina** esiste in due forme enantiomeriche, ma solo quella **L-adrenalina** è biologicamente attiva, mentre la **D-adrenalina** mostra un'attività minima.



Diastereoisomeri

Diversi dagli enantiomeri sono i **diastereoisomeri**, che rappresentano un'altra categoria di **stereoisomeri**. Essi possiedono la stessa formula molecolare e la stessa connettività tra gli atomi, ma differiscono nella disposizione spaziale di uno o più centri chirali **senza essere immagini speculari**.

In altre parole, i diastereoisomeri non sono l'uno il riflesso dell'altro. A differenza degli enantiomeri, i diastereoisomeri hanno **proprietà fisiche e chimiche diverse**: possono presentare differenze nei punti di fusione, nella solubilità, nella reattività chimica e persino nell'attività biologica.



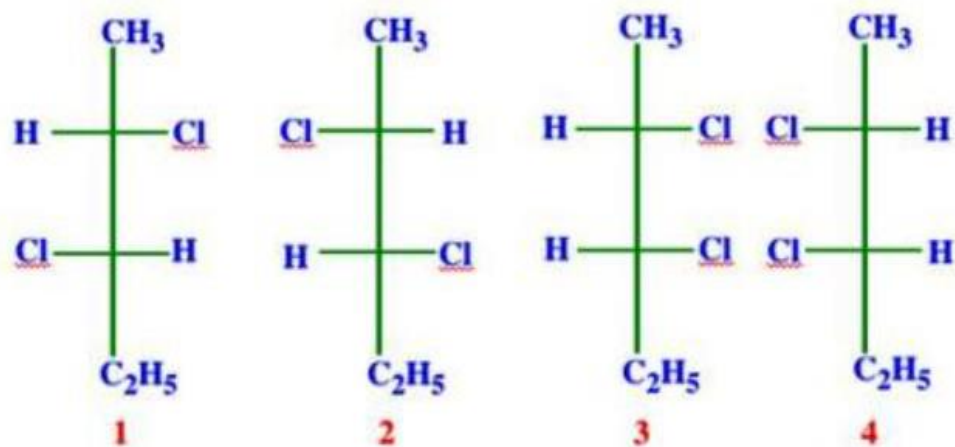
In un composto contenente n atomi di carbonio asimmetrici, il numero massimo di stereoisomeri possibili è pari a 2^n .

Per esempio, il 2,3 dicloropentano, molecola avente due carboni asimmetrici, è possibile distinguere quattro possibili stereoisomeri.

Osservando attentamente i quattro isomeri è possibile osservare che ci sono due coppie di enantiomeri: in tutti e due i casi si tratta di immagini speculari non sovrapponibili (coppia 1-2 e coppia 3-4).

Le altre coppie (1-3, 1-4, 2-3, 2-4) non sono immagini speculari.

Sono sicuramente stereoisomeri, ma non sono enantiomeri. Le coppie di stereoisomeri di questo tipo prendono il nome di diastereoisomeri.



Tra i **diastereoisomeri** si riconoscono anche quelli che vengono definiti come **epimeri** ossia un tipo particolare di **diastereoisomero** che **differisce da un altro composto chirale solo per la configurazione di un singolo centro chirale**, mentre tutti gli altri centri chirali sono uguali.

Più semplicemente, si tratta di due molecole identiche in tutto, **tranne che per uno solo** dei loro carboni asimmetrici.

Tra gli epimeri poi si riconoscono anche gli **anomeri** che invece è un tipo particolare di **epimero** che **differisce solo nella configurazione del carbonio anomerico**, cioè **il carbonio derivato dal gruppo carbonilico (C=O)** quando uno zucchero lineare si **ciclicizza**.



Queste differenze sono di grande interesse biomedico, perché due diastereoisomeri possono comportarsi in modo distinto nell'organismo.

Uno può essere farmacologicamente attivo, mentre l'altro meno efficace o addirittura indesiderato. Un esempio si trova nella **tetraciclina** e nella **epitetraciclina**, che differiscono solo per la configurazione di un singolo centro chirale ma mostrano diversa efficacia antibatterica



Potere ottico rotatorio specifico

Dopo aver definito il fenomeno della chiralità molecolare, è necessario comprendere il comportamento chimico-fisico di queste molecole.

Due **enantiomeri**, pur essendo molecole diverse, condividono, infatti, gran parte delle proprietà chimico-fisiche.

Due enantiomeri hanno gli stessi punti di ebollizione e di fusione, il medesimo indice di rifrazione e la stessa solubilità in tutti i solventi non chirali. Si differenziano dal punto di vista chimico-fisico solo per la diversa interazione con altre molecole chirali o con fenomeni fisici di natura chirale.

Un'importante proprietà fisica per la quale due enantiomeri differiscono tra loro è **l'attività ottica**, definita come la capacità di far ruotare il piano di polarizzazione di un fascio di luce linearmente polarizzata; è per questo fenomeno che gli enantiomeri vengono anche definiti composti otticamente attivi.



È possibile misurare in laboratorio l'attività ottica di una sostanza mediante un'apparecchiatura che prende il nome di **polarimetro**. Questo serve a misurare come una sostanza modifica la direzione della luce polarizzata.

La luce è formata da onde che oscillano in tutte le direzioni. Quando passa attraverso il polarimetro, le onde vengono "selezionate" in modo che oscillino **solo su un piano**: questa si chiama **luce polarizzata**.



Se nel tubo del polarimetro c'è solo acqua o una sostanza **achirale** (cioè, simmetrica), la luce passa **senza cambiare direzione**: il piano di polarizzazione resta fermo.

Se nel tubo mettiamo una **sostanza chirale** (cioè, con molecole che non sono sovrapponibili alla loro immagine speculare, come le nostre mani), succede qualcosa di particolare: le molecole **interagiscono con la luce** e **fanno ruotare** il piano in cui la luce oscilla.

- Se la rotazione avviene **verso destra** (senso orario), la sostanza è detta **destrogira** e l'angolo di rotazione si indica con il segno **+**
- Se la rotazione avviene **verso sinistra** (senso antiorario), la sostanza è **levogira** e l'angolo si indica con il segno **-**



Miscela racemica

Una miscela che contiene uguali quantità di entrambi gli enantiomeri di un composto chirale è chiamata miscela racemica; essa, pur contenendo composti chirali, è priva di attività ottica in quanto l'effetto di rotazione sul piano della luce polarizzata provocato da un enantiomero è perfettamente controbilanciato dall'effetto rotatorio, uguale e contrario, provocato dall'altro enantiomero presente nella stessa concentrazione. Il risultato finale è quindi l'assenza di potere rotatorio misurabile.

Una miscela che contiene quantità diseguali dei due enantiomeri ruoterà, invece, il piano della luce polarizzata e il senso e l'intensità della rotazione saranno determinati dall'enantiomero presente in eccesso.



Nomenclatura dei composti che contengono centri di chiralità

I chimici Robert S. Cahn, Christopher Ingold e Vladimir Prelog, rispondendo alla necessità di disporre di un sistema di nomenclatura che indicasse la configurazione (cioè l'orientamento spaziale) degli atomi nei composti che contengono centri di chiralità, hanno sviluppato alcune regole che, accoppiate al sistema di nomenclatura IUPAC, consentono di indicare univocamente, nel nome, la stereochimica di tali composti.

Queste regole sono note come convenzione di Cahn-Ingold-Prelog e costituiscono un sistema di notazioni, spesso indicato anche con il termine di sistema R/S che, in maniera rapida e univoca, identifica la configurazione di un centro di chiralità con le lettere **R** (iniziale della parola latina rectus = destro) e **S** (iniziale della parola latina sinister = sinistro).



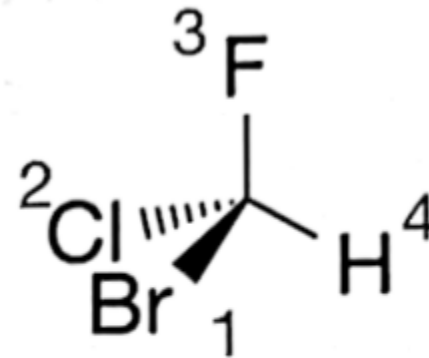
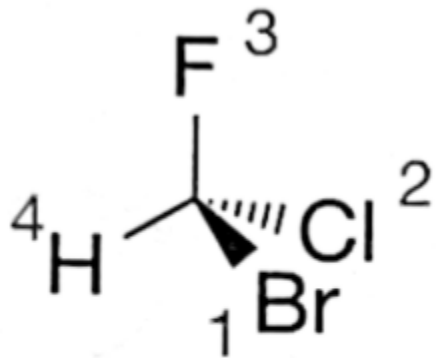
La procedura da seguire per attribuire la configurazione R o S ad un centro di chiralità è riportata di seguito:

A ciascuno dei quattro atomi legati direttamente al centro di chiralità viene assegnata una priorità indicata con i numeri 1, 2, 3 e 4 che è funzione del numero atomico.

All'atomo che ha il **numero atomico più basso** si assegna la **priorità più bassa** (4) Si prosegue poi, nell'ordine, per gli altri atomi, con priorità che crescono al crescere del numero atomico, fino ad assegnare la **priorità più alta** (1) **all'atomo con il numero atomico più alto**. In caso di isotopi, la regola è la medesima e la priorità più elevata sarà assegnata all'isotopo con il numero di massa più elevato.



Si prendano, come esempio, i due enantiomeri del bromoclorofluorometano e si stabilisca la priorità dei vari atomi.



bromoclorofluorometano

Una volta stabilite le priorità, la molecola è orientata in modo che l'atomo con priorità inferiore (4), l'idrogeno nel caso del bromoclorofluorometano, sia disposto lontano all'osservatore.

Considerando la molecola lungo il legame che unisce il centro di chiralità all'atomo con la priorità più bassa (4), si congiungono idealmente con un arco di circonferenza i tre atomi con priorità (1), (2) e (3) seguendo l'ordine decrescente di priorità da (1) a (3).

Se, in tale operazione, si traccia un arco in senso orario, la configurazione del centro di chiralità viene indicata con il descrittore **R**; se, viceversa, l'arco viene tracciato in senso antiorario, la configurazione è indicata con il descrittore **S**.



Quando non è possibile attribuire una priorità sulla base del numero atomico degli atomi legati direttamente al centro di chiralità, perché questi sono uguali, si passa a esaminare il numero atomico degli atomi legati di seguito, finché non si riesce a stabilire una priorità. Ciò, di fatto, avviene al primo punto di differenza.

Gli atomi legati con doppi o tripli legami si considerano, rispettivamente, duplicati o triplicati e legati solo con legami semplici. Ogni **legame multiplo** (doppio o triplo) viene sostituito da un numero equivalente di **legami singoli** verso **atomi immaginari** uguali a quello con cui il legame era formato.

- Un **doppio legame** = due legami singoli verso lo stesso tipo di atomo.
- Un **triplo legame** = tre legami singoli verso lo stesso tipo di atomo.



Esempio 1: gruppo $\text{CH}=\text{O}$ (formile)

Il carbonio è legato:

- un ossigeno con doppio legame ($\text{C}=\text{O}$)
- un idrogeno ($\text{C}-\text{H}$)

Consideriamo quindi il doppio legame $\text{C}=\text{O}$ come **due legami singoli** con **due ossigeni immaginari**. Quindi il carbonio del gruppo formile risulta legato a O, O e H.



Esempio 2: gruppo $\text{C}\equiv\text{N}$ (nitrile)

In questo caso consideriamo il triplo legame come un carbonio che esegue **tre legami singoli** con **tre atomi di azoto immaginari**.

Quindi quel carbonio si considera legato a N, N, N.



Convenzione E/Z

La **convenzione E/Z** è un'altra **regola di nomenclatura stereochimica** che serve a descrivere **la disposizione spaziale dei sostituenti intorno a un doppio legame** (di solito **C=C**). È il metodo **moderno e preciso** per indicare l'isomeria **geometrica** (che un tempo si chiamava **cis/trans**). Questa tecnica di nomenclatura non ha nulla a che vedere con il metodo R/S.

La convenzione E/Z viene impiegata indipendentemente dalla chiralità di una molecola e le due tecniche **non si influenzano direttamente tra loro**.



Quando si usa la convenzione E/Z

Si applica quando abbiamo **un doppio legame C=C** in cui **ogni carbonio** del doppio legame è legato a **due gruppi diversi**.

Poiché il doppio legame **non può ruotare liberamente**, i sostituenti possono trovarsi **dallo stesso lato** o **da lati opposti** → due isomeri **geometrici**.

Per stabilire se la molecola è **E** o **Z**, si assegnano **priorità** ai sostituenti su ciascun carbonio del doppio legame:

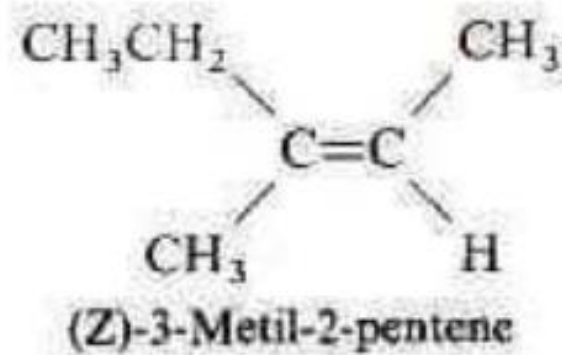
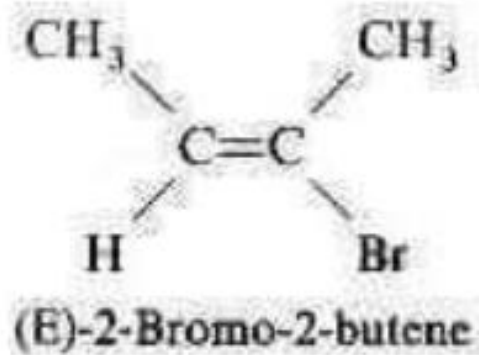
- Si guarda **ogni carbonio del doppio legame** separatamente.
- Si confrontano i **due atomi direttamente legati**: quello con **numero atomico più alto** ha **priorità maggiore**.



- Se sono uguali, si prosegue lungo la catena fino a trovare una differenza.
- Dopo aver assegnato le due priorità più alte (una per ciascun C del doppio legame), si osserva la loro **posizione relativa**:
 - **Z (zusammen)** → “insieme”: i due gruppi a **priorità maggiore** sono **dallo stesso lato** del doppio legame.
 - **E (entgegen)** → “opposti”: i due gruppi a **priorità maggiore** sono **su lati opposti**.



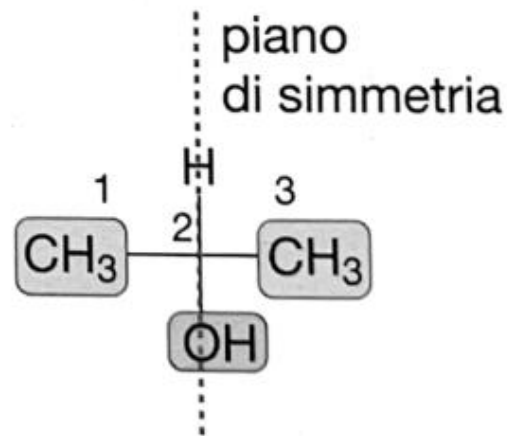
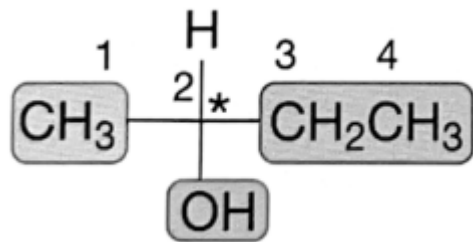
Esempio di molecola con nomenclatura E/Z :



Proiezioni di Fisher

La **proiezione di Fischer** è un **modo convenzionale di rappresentare molecole tridimensionali** (con centri chirali) su **un piano bidimensionale** (sul foglio).

Si ottiene proiettando su un piano i legami che si dipartono dal carbonio sp. Questa proiezione si presenta, pertanto, come una croce avente al centro l'atomo di carbonio sp, che costituisce il centro di chiralità, e i quattro legami orientati in senso verticale e orizzontale. Un esempio di questa rappresentazione è stata precedentemente usata per descrivere il 2-butanolo e il 2-propanolo

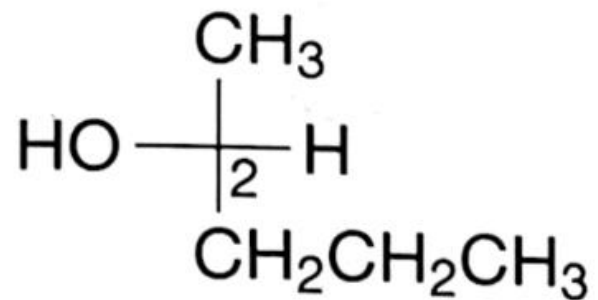


Solitamente, la catena carboniosa viene disposta in senso verticale in modo da avere il carbonio più ossidato o il C1 in alto, il centro di chiralità giace nel piano, le linee orizzontali rappresentano i legami che si sollevano dal piano e si dirigono verso l'osservatore e le linee verticali rappresentano i legami che si proiettano al di là del piano, allontanandosi dall'osservatore.

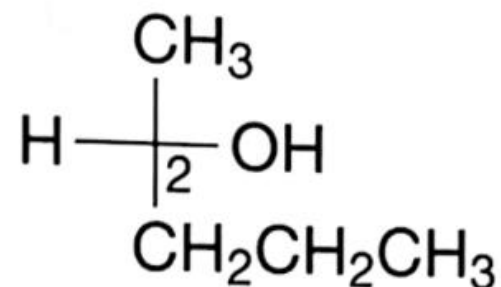
Una volta disegnata la proiezione di Fischer di un enantiomero, quella dell'altro può essere ottenuta, molto semplicemente, tracciando sul piano l'immagine speculare della prima proiezione.



Per esempio, una volta disegnata la proiezione di Fischer dell'enantiomero R del 2-pentanol, è sufficiente disegnare la sua immagine speculare per ottenere la proiezione dell'enantiomero S.



(R)-2-pentanol



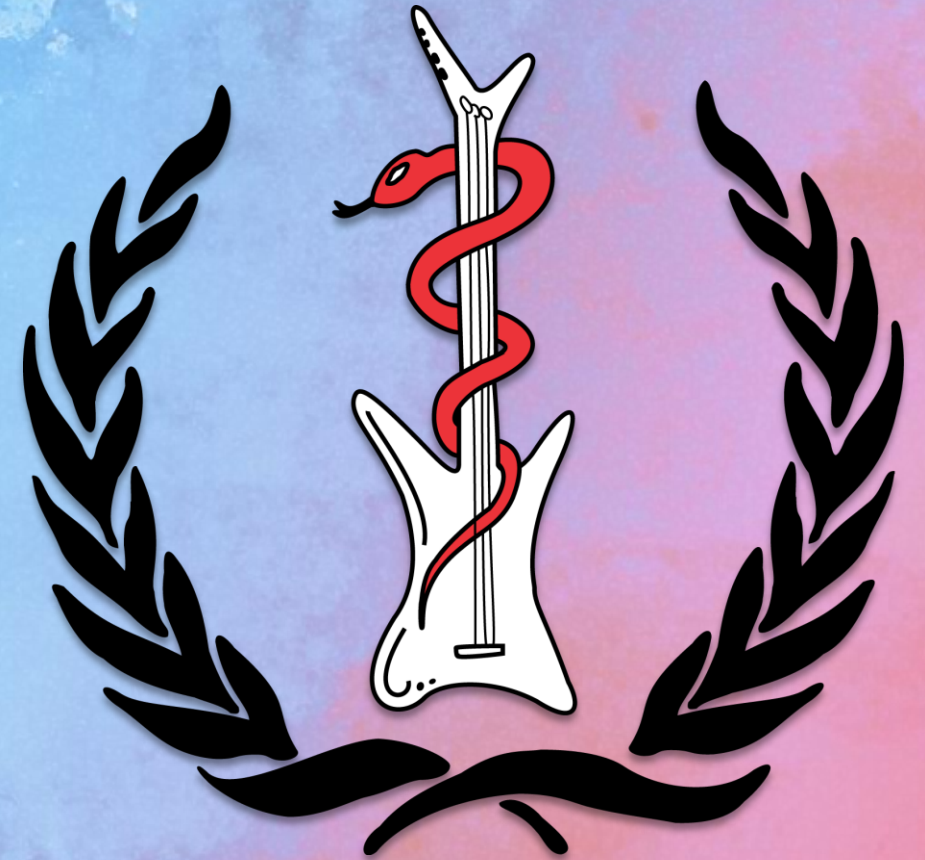
(S)-2-pentanol



Associazione Studenti e Prof di Medicina Uniti Per

**Grazie per
l'attenzione!**

Alla prossima!



Studenti e Prof Uniti Per



@studentieprofunitiper



info@studentieprofunitiper.it