

CORSO DI CHIMICA E BIOCHIMICA I Chimica Organica

Orbitali e legame sigma e pi greco:

Gli orbitali atomici hanno forme ben definite. Gli orbitali S sono sferici con gli e⁻ confinati in una regione sferica dello spazio attorno al nucleo. Gli orbitali P sono bilobati e disposti secondo le 3 direzioni dello spazio.

Dal punto di vista degli orbitali, il legame è dato dalla loro sovrapposizione. L'orbitale molecolare, analogamente a quello atomico, non può contenere più di 2 e⁻.

Nel caso dell'H₂, l'orbitale è cilindrico. Orbitali di questo genere sono detti s ed i legami che si formano per sovrapposizione di orbitali s e p: s-p, s-s o p-p in senso longitudinale sono detti sigma (σ).

Nel carbonio, gli e⁻ sono disposti: con i 4 elettroni di valenza disposti negli orbitali 2s e 2p.



Dal punto di vista energetico, l'energia aumenta con la distanza dal nucleo.

Da questo schema si potrebbe pensare che il C fa solo due legami con gli orbitali 2p, al massimo 3 se qualche atomo cedesse e⁻ all'orbitale vuoto.

Gli e⁻ ad energia più elevata si trovano negli orbitali p, ciascuno su un orbitale, in quanto in questo modo sono più distanti tra loro e di conseguenza la forza di repulsione tra particelle dotate di carica uguale è inferiore. L'ultimo orbitale p è vuoto.

In effetti C fa 4 legami e per fare questo la disposizione degli elettroni negli orbitali deve essere diversa. La forma degli orbitali è infatti diversa e si ha una redistribuzione degli e⁻.

In effetti la situazione è la seguente:



e⁻ di valenza in C non ibridato

e⁻ di valenza in ibrido sp³

Gli orbitali di valenza vengono rimescolati o combinati a formare orbitali ibridi tutti tra loro equivalenti.

Si formano, cioè, 4 orbitali ibridi in quanto gli e⁻ vengono miscelati tra s e p. Il nome sp³ deriva dal fatto che ciascun orbitale ha una parte di carattere s e 3 di carattere p.

Questi ibridi hanno una energia più bassa degli orbitali p, la loro forma è a clava con i due lobi differenti disposti a tetraedro ed angolo tra i legami di 109.5°. I legami σ avvengono esattamente come negli orbitali non ibridizzati.

La forma tetraedrica è una forma geometrica ricorrente in chimica organica e la sua caratteristica di maggiore interesse è la possibilità di individuare un piano di simmetria dato dal centro e due vertici.

Le classi molecolari che andremo ad incontrare sono essenzialmente 3:

I composti aciclici (composti a catena aperta più o meno lunga ed eventualmente ramificata); i composti ciclici o carbociclici (a catena chiusa); i composti eterociclici (contenenti lungo la catena carboniosa, anche atomi diversi quali N, S, O).

All'interno di questa classificazione vi è un'ulteriore classificazione effettuata sulla base del gruppo funzionale presente sulla molecola.

ALCANI

Nomenclatura IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry):

L'alcano più semplice è il metano CH₄. Gli alcani successivi si ricavano allungando la catena carboniosa ed aggiungendo H a completare le valenze del C.

Gli alcani non ramificati vengono detti *normali*

La serie di composti che differiscono tra loro per l'aggiunta progressiva di un gruppo metilenico (—CH₂—) viene detta *serie omologa*. Le proprietà di una serie omologa sono simili e differiscono gradualmente con l'aumentare del numero di C.

Desinenze:

<u>Alcani</u> -	-ano		<u>formula</u> C _n H _{2n+2}
<u>Alcheni</u>	-ene	(2 doppi legami –diene; 3 doppi legami –triene ecc.)	<u>formula</u> C _n H _{2n}
<u>Alchini</u>	-ino	(due tripli legami –diino; 3 tripli legami triino ecc.)	<u>formula</u> C _n H _{2n-2}
	-enino	Composti insaturi con doppi e tripli legami	

Sostituenti saturi:

Gruppi alchilici	-ile		<u>formula</u> C _n H _{2n+1} —
Es.: metile:	CH ₃ —	; etile	CH ₃ —CH ₂ — ; propile
Isopropile	CH ₃ —CH—CH ₃	; sec-butile	CH ₃ —CH—CH ₂ —CH ₃
		(se si toglie un H al C centrale)	
isobutile:	(CH ₃) ₂ CH—CH ₂ —	terz-butile	(CH ₃) ₃ C—

Il simbolo R viene usato per indicare un gruppo alchilico generico (R-H), così R-Cl è un generico cloruro alchilico.

Numerazione:

- Per i composti non ramificati il nome è dato dal numero di atomi di C
- Nei composti ramificati il nome è dato della catena più lunga di atomi di C
- La numerazione è progressiva a partire dal C più vicino al primo sostituito
- A parità di atomi di C si sceglie la catena con più ramificazioni
- Se due ramificazioni sono equidistanti dalle estremità il C1 è il più vicino alla terza ramificazione
- Se manca una terza ramificazione, il numero più basso va alla ramificazione che viene prima alfabeticamente
- Ogni sostituito deve avere un nome ed un numero anche se si trovano sullo stesso Carbonio.
- I sostituiti vengono indicati in ordine alfabetico, indipendentemente dalla numerazione

CICLOALCANI

Cicloalcani:

- Si mette il prefisso *ciclo* al nome dell'alcano corrispondente per numero di C
- Se il composto ha un solo sostituito, questo sta sempre sul C in posizione 1 e nel nome non viene indicata la numerazione.
- Se si hanno più sostituiti la numerazione parte dal C con il sostituito che viene prima alfabeticamente e va in direzione del sostituito più vicino.
- Se i sostituiti sono degli alogeni, questi vanno indicati in ordine alfabetico

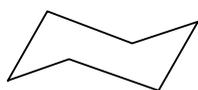
Cicloalcani:

Ciclopropano: Molecola piana. Forte tensione angolare degli atomi ibridati sp^3 (60°).

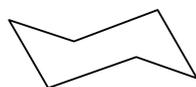
Ciclobutano: Molecola non piana. Forte tensione angolare, angolo di legame 88° .

Ciclopentano: Molecola non piana. Angolo di legame 105° . Più stabile perché l'angolo di legame si avvicina a quella dell'ibrido sp^3 . Presenti stereoisomeri configurazionali (*cis-trans*) se vi sono sostituenti alchilici.

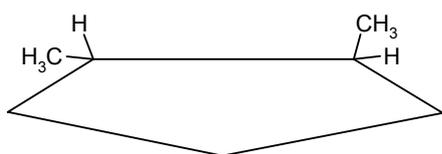
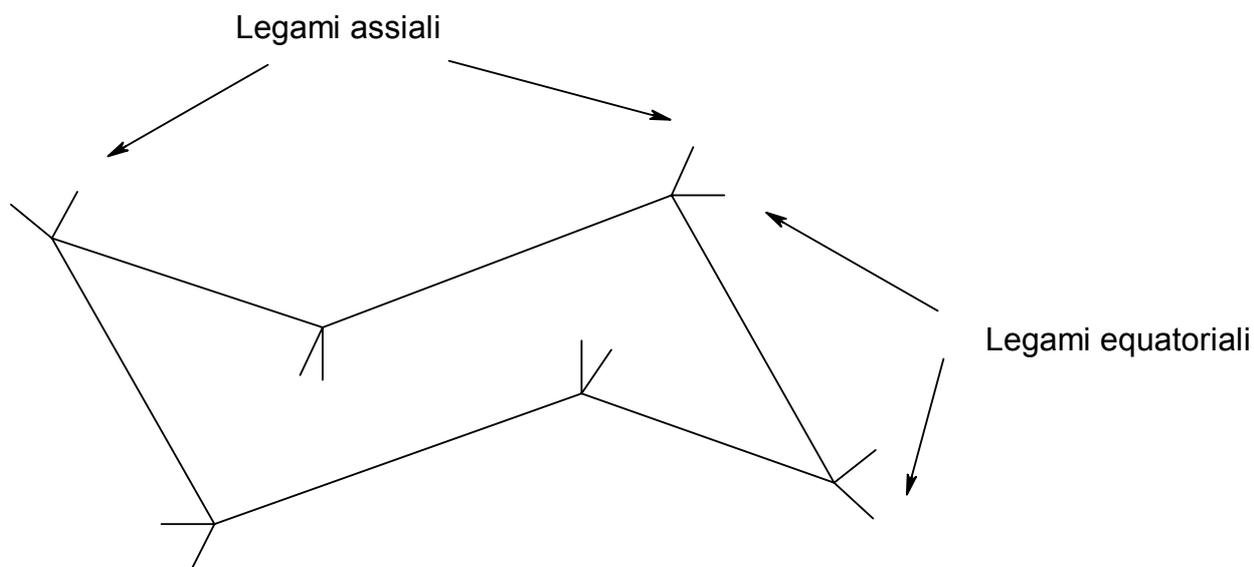
Cicloesano: Molecola non piana. Gli H sono legati ai C mediante legami equatoriali (sul piano dei C) o assiali (sopra o sotto il piano dei C). Gli isomeri assumono 2 conformazioni "a sedia" per rotazione degli H che da assiali diventano equatoriali e vice versa. I sostituenti voluminosi vengono legati preferenzialmente in posizione equatoriale a causa della repulsione sterica con gli altri H assiali. Conformazione meno stabile è "a barca", sempre a causa dell'ingombro sterico degli H.



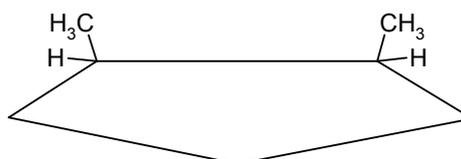
Conformazione "a sedia"



Conformazione "a barca"



Trans



Cis

CARATTERISTICHE E PROPRIETA'

Principali fonti naturali sono petrolio e gas naturale. Non sono composti polari, quindi non sono solubili in acqua. Sono tra i componenti che formano la pellicola protettiva cerosa all'esterno di frutti quali le mele ($C_{27}H_{56}$ e $C_{29}H_{60}$)

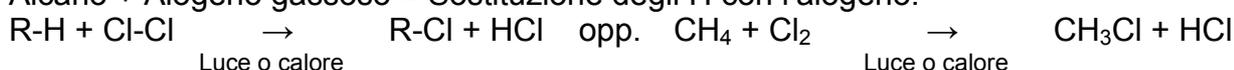
I composti con non più di 4 atomi di C sono gassosi. A parità di PM con la maggior parte degli altri composti organici, gli alcani hanno i punti di ebollizione più bassi a causa delle deboli forze attrattive tra molecole non polari. Con il crescere della catena carboniosa, crescono le forze attrattive e crescono, di conseguenza i punti di ebollizione.

Gli alcani non sono molecole solubili perché, a differenza dell' H_2O che è una molecola polare, tutti i legami C-C e C-H degli alcani sono covalenti puri e per scioglierli in acqua occorre una energia sufficiente a vincere le forze attrattive tra le molecole di H_2O .

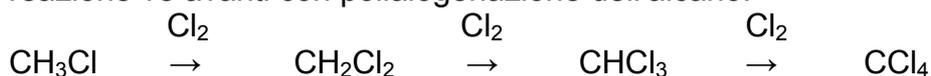
Reazioni di sostituzione: sono le più frequenti degli alcani a parte la combustione.

Alogenazione degli alcani: avviene in presenza di energia (luce o calore).

Alcano + Alogeno gassoso = Sostituzione degli H con l'alogeno.



La reazione è di sostituzione in quanto l'alogeno sostituisce l'H. In eccesso di alogeno la reazione va avanti con polialogenazione dell'alcano.



Nel caso di alcani a catena più lunga, si ottengono miscele di prodotti già al primo passaggio.

ALCHENI

Nomenclatura:

- La catena deve contenere entrambi i C del legame insaturo
- Si sceglie sempre la catena più lunga contenente entrambi i C del legame insaturo
- La numerazione parte dal C più vicino al legame insaturo
- Se un doppio ed un triplo legame sono equidistanti dai C terminali, il numero più basso va al C più vicino al doppio legame
- Per i sostituenti, la nomenclatura segue le regole degli alcani
- Legami in successione: *cumulati*; alternati ad 1 legame singolo: *coniugati*; più di un legame singolo tra quelli insaturi: *isolati*.

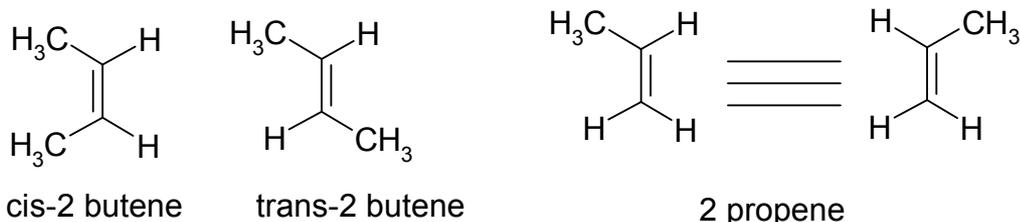
Ogni atomo di C che forma un doppio legame è detto trigonale, in quanto legato a 3 atomi e non a 4.

La rotazione attorno al doppio legame è impedita. Gli atomi di C del doppio legame e gli H ad essi legati si trovano sullo stesso piano. L'angolo di legame del C trigonale è di 120° . Il legame è più corto ($1,34 \text{ \AA}$ vs $1,54 \text{ \AA}$).

Solo 3 dei 4 orbitali del C vengono ibridati a formare ibridi sp^2 che giacciono su un piano a formare un triangolo equilatero. Il quarto elettrone si trova su un orbitale non ibridato (sp^2 perché è 1 orbitale s e 2 orbitali p) perpendicolare al piano dei tre orbitali ibridi.

Il doppio legame è dato dal legame σ tra due orbitali ibridati ed un legame π dell'orbitale non ibridato. Questo spiega perché il doppio legame non può ruotare. Negli alcheni è possibile una isomeria cis-trans solo quando i C del doppio legame hanno sostituenti diversi.

Nei cicloalcheni la numerazione va nella direzione dei C del doppio legame in senso orario, ma se vi sono due legami insaturi, la direzione è quella del secondo legame più vicino.



CARATTERISTICHE E PROPRIETA'

Proprietà simili a quelle degli alcani. Densità inferiore a quella dell'acqua. I composti con non più di 4 atomi di C sono, analogamente agli alcani, incolori e gassosi, mentre gli omologhi superiori sono liquidi volatili.

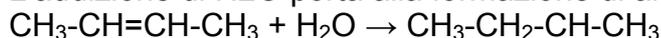
REAZIONI

Le reazioni più frequenti negli alcheni sono quelle di **addizione**, mediante la quale un gruppo del reagente A-B si va a legare ad un C del doppio legame e l'altro gruppo all'altro C del doppio legame.

Si spezza il legame π del C=C e si formano 2 legami σ . Questa reazione è favorita in quanto il legame σ è più forte del legame π .



L'addizione di H₂O porta alla formazione di alcol:



oppure



Addizione di reagenti asimmetrici ad alcheni asimmetrici: Regola di Markovnikov

Reagenti ed alcheni possono essere simmetrici o asimmetrici rispetto al doppio legame (CH₃-CH=CH-CH₃; CH₃-CH=CH₂; Br-Br; H-OH)

Simmetrico Asimmetrico Simmetrico Asimmetrico

Se reagente e/o alchene sono simmetrici è possibile un solo prodotto di reazione, altrimenti più prodotti.

La regola di Markovnikov dice che nel caso di addizione tra due elementi asimmetrici, la parte elettropositiva del reagente si addiziona al C del doppio legame legato al maggior numero di H.

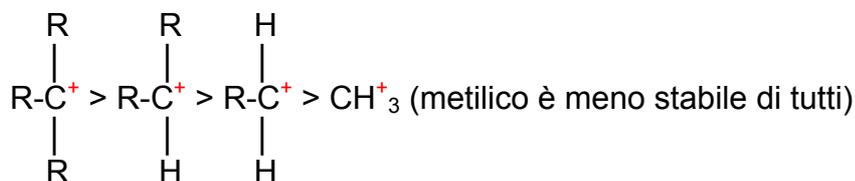


Spiegazione:

La prima fase avviene per addizione al doppio legame di un protone CH₃-CH=CH₂ che va necessariamente sul C centrale, in quanto il carbocatione è tanto più stabile, quanto più la carica positiva può essere delocalizzata su altri atomi della molecola e tanto meno stabile quanto più rimane concentrata su un unico atomo di C.

Nei carbocationi alchili, la delocalizzazione o dispersione, avviene con spostamento della densità elettronica dagli altri atomi verso il C positivo. Più sono i legami, più la carica viene

dispersa e se il C⁺ è circondato da altri C piuttosto che da H, vi sono più elettroni di legame che contribuiscono a delocalizzare la carica ed a stabilizzare il carbocatione. Per questo i carbocationi terziari sono più stabili dei secondari e così via



Addizione elettrofila agli alcheni:

Gli elettroni del legame p greco, che è più debole, sono più esposti all'attacco dei reagenti rispetto a quelli del legame sigma, che è più forte. I reagenti polari possono essere elettrofili o nucleofili. Negli alcheni il doppio legame si comporta da nucleofilo a causa degli elettroni del legame p greco ed in una reazione tra un alchene ed un acido, il protone dell'acido si comporta da elettrofilo con formazione di un carbocatione. I carbocationi sono estremamente reattivi e si combinano molto velocemente con i nucleofili, che sono in grado di fornirgli gli elettroni mancanti.



ALCHINI

Il C è un ibrido sp che forma un legame σ e 2 legami π con gli orbitali non ibridati.

Differenze tra legame saturo ed insaturo:

	Saturo (C—C)	Insaturo (C=C)
N. atomi legati al C	4 (C tetraedrico)	3 (C trigonale)
Rotazione attorno al legame CC	Libera	Impedita
Geometria	Diverse (pref. sfalsata)	Piana
Angolo di legame	109.5°	120°
Lunghezza del legame	1.54 Å	1.34 Å

Orbitali del carbonio:



ISOMERIA negli alcani e cicloalcani

Isomeri di struttura o di posizione:

Hanno stessa formula bruta, ma i C sono legati tra loro in diversa successione:

Etanolo $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ e metossimetano $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$

Butano $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ e metilpropano $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_3$

Nell'isomeria, la prima cosa da prendere in considerazione è la sequenza dei legami. Se gli atomi sono legati in successione differente, i due composti sono isomeri di struttura, se sono legati reciprocamente allo stesso modo, sono stereoisomeri.

Stereoisomeri:

Stessa formula bruta. Legami nella stessa sequenza, ma diversa disposizione spaziale.

Stereoisomeri conformazionali: interconvertibili per rotazione attorno al legame C—C
Sono anche detti *conformeri* o *rotameri*.

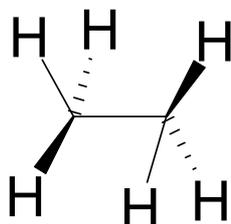
Es.: conformazione alternata o eclissata dell'etano.

La conformazione più stabile è l'alternata o stellata.

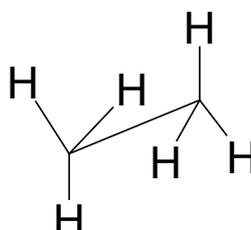
Stereoisomeri configurazionali: non interconvertibili. Esistono separatamente; per passare da una forma all'altra si deve rompere il legame C—C
es: Isomeri *cis-trans* nei cicloalcani come il *cis-* ed il

trans-1,2-dimetilciclopentano e negli alcheni come il *cis*-2-pentene ed il *trans*-2-pentene, *cis*-2-butene ed il *trans*-2-butene oppure il *cis-* ed il *trans*-3-metil-2-pentene.

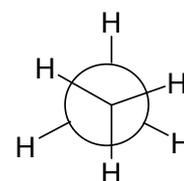
Gli isomeri *cis-* e *trans-* sono molecole diverse ed hanno caratteristiche fisiche e chimiche diverse.



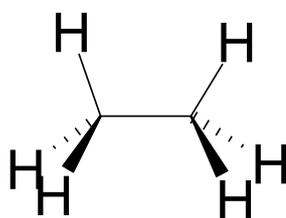
Conformazione sfalsata: Tridimensionale



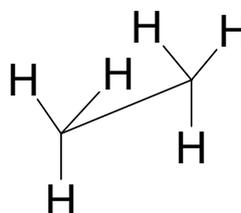
A cavalletto



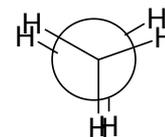
Proiezione di Newton



Conformazione eclissata Tridimensionale



A cavalletto



Proiezione di Newton

COMPOSTI AROMATICI: BENZENE

Il rapporto tra C e H del C_6H_6 fa pensare ad una struttura altamente insatura. Se confrontata all'esano (C_6H_{14}) ed al cicloesano (C_6H_{12}). Il benzene, però, non si comporta come un composto insaturo (non decolora le soluzioni di bromo come gli alcheni e gli alchini e non viene facilmente ossidato dal permanganato di potassio, né subisce le reazioni di addizione degli alcheni ed alchini. Al contrario dà soprattutto reazioni di sostituzione analogamente agli alcani.

A differenza del cicloesano la struttura del benzene è piana e gli atomi di C sono ibridati sp^2 , quindi due di questi orbitali sono impegnati a fare un legame σ con i C adiacenti ed il terzo a fare un legame σ con H. L'orbitale p non ibridato di ciascun C è perpendicolare al piano dei carboni; gli orbitali p si sovrappongono lateralmente a formare orbitali π che danno origine ad una nuvola elettronica al di sopra ed al di sotto del piano dell'anello benzenico.

Kekulé propose una struttura classica con i C ai vertici di un esagono regolare e doppi legami alternati (coniugati), ma per spiegare il fatto che il benzene non dà le stesse reazioni degli alcheni, Kekulé propose che vi era uno scambio così rapido tra legami semplici e doppi che le normali reazioni non potevano avvenire. Oggi sappiamo che le due forme proposte da Kekulé sono due forme limite equivalenti e che gli atomi occupano sempre le stesse posizioni, ma differiscono solo per la disposizione degli elettroni, requisito fondamentale per la risonanza. Di fatto la struttura ibrida è una sola. Non esistono né legami semplici né doppi, ma un tipo intermedio tra i due.

Nomenclatura:

Se è legato un solo gruppo alchilico:

- Nome del gruppo alchilico seguito dalla desinenza "benzene"

Se sono legati più gruppi alchilici o alchenilici:

- Nome del sostituito con posizione relativa
- Come nei cicloalcani, il primo sostituito si trova sul C1
- Quando i sostituiti sono 2 sono possibili 3 isomeri: *orto* (C2), *meta* (C3), *para* (C4)
- Quando i sostituiti sono più di 3 la posizione è data numerando i C dell'anello.

Delocalizzazione degli elettroni nel benzene:

I sostituiti alchilici perturbano la delocalizzazione degli elettroni π dell'anello benzenico.

Nel toluene (metilbenzene) vi è piccola differenza di elettronegatività tra H e C del gruppo metilico (elettron-repulsore), quindi il gruppo metilico ha un effetto induttivo positivo sul benzene con delocalizzazione della carica elettrica sull'anello. La carica delocalizzata sarà, quindi leggermente maggiore della somma delle 6 cariche elettriche unitarie. La maggiore disponibilità di elettroni è maggiormente evidente nelle posizioni *orto* e *para*. Anche altri gruppi influenzano la distribuzione di carica dell'anello aromatico (es.: NH_2- e $-OH$), rendendo più elevata la densità di carica sempre nelle posizioni *orto* e *para*.

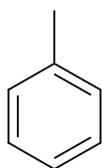
Un ibrido di risonanza è sempre più stabile di ciascuna delle strutture che lo compongono. Infatti, se per idrogenare un doppio legame del cicloesano occorrono 28.6 Kcal/mole, per il cicloesadiene ne occorrono il doppio (57,2 Kcal/mole) per portarlo a cicloesano.

Per fare la stessa cosa con un cicloesatriene corrispondente alla ipotetica struttura di Kekulé, ne occorrerebbero tre volte tanto, ovvero tra 84 e 86 Kcal/mole.

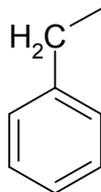
A parte, però, la difficoltà di idrogenare il benzene rispetto ad un alchene, per portarlo a cicloesano occorrono 49.8 Kcal/mole, molte di meno di quelle teoriche. Il benzene è quindi molto più stabile delle strutture limite di risonanza (di circa 36 Kcal/mole).

Come classe, gli idrocarburi aromatici prendono il nome di areni. Un generico gruppo aromatico (gruppo arilico) si indica con Ar.

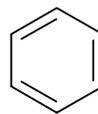
I gruppi più ricorrenti sono il gruppo fenile ed il gruppo benzile.



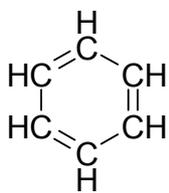
Gruppo fenile



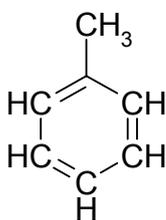
Gruppo benzile



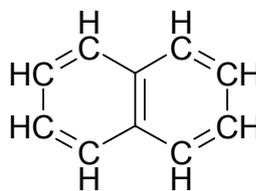
Benzene



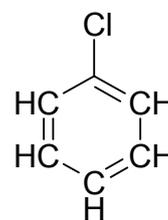
Benzene



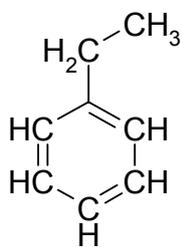
Toluene



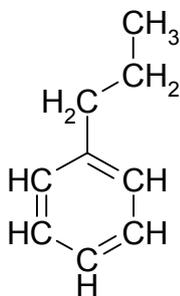
Naftalene



Clorobenzene



Etilbenzene



Propilbenzene

ALCOLI, FENOLI, TIOLI

Sono presenti in natura e sono strutturalmente simili all'acqua dalla quale differiscono per la sostituzione di un H con un gruppo alchilico o arilico.

Alcoli:

Formula generale: R—OH

Gruppo funzionale: Ossidrilico (—OH)

Fenoli:

Formula generale: Ar—OH

Il gruppo funzionale è legato direttamente all'anello benzenico

Tioli:

Formula generale: R—SH

Gruppo funzionale: tiolico (—SH)

Tiofenoli:

Formula generale: Ar—SH

Il gruppo funzionale è legato direttamente all'anello benzenico

Nomenclatura (IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry):

- Nome del gruppo alchilico legato all'ossidrilico con desinenza *-olo*
- Il C1 è quello che porta l'ossidrilico
- Negli alcoli insaturi si hanno 2 desinenze: quella del legame insaturo e quella dell'ossidrilico che viene comunque messa per seconda. In questi composti il suffisso *olo*, che nella numerazione ha la precedenza, viene messo per secondo.
- Negli aromatici si fa risalire la nomenclatura al capostipite *fenolo*

Es.:

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ = Cloroetanolo; $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ = 3-pentin-1-olo

$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ = 2,2,4,4-tetrametil-3-pentanololo

A seconda del numero di H legati al C che porta l'ossidrilico gli alcoli possono essere

Alcoli primari: $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$; secondari: $\text{R}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{OH}$; terziari: $\text{R}-\underset{\text{R}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{OH}$

Il metanolo, a rigore, non rientra in nessuna classificazione, ma per convenzione viene considerato un alcol primario.

Tra gli alcoli di importanza biologica troviamo il colesterolo che è un alcol steroideo a 27 atomi di C.

La chimica di un alcol dipende spesso dalla sua classe di appartenenza. Come per gli alcheni, per addizione di H_2O al doppio legame, si otteneva un alcol, così negli alcoli, per disidratazione (perdita di una molecola di H_2O) si ottiene un alchene:



Legame idrogeno negli alcoli e nei fenoli:

Alcoli e fenoli possono formare legami idrogeno tra loro e con l'acqua in quanto il legame O—H è polarizzato con parziale carica + sull'H e parziale carica – sull'O:



Per questo motivo i punti di ebollizione degli alcoli sono molto più elevati di quelli dei corrispondenti idrocarburi con simile peso molecolare. All'aumentare della catena carboniosa, diminuisce la miscibilità in acqua e l'alcol diventa sempre più simile ad un idrocarburo.

CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ O CH ₃	CH ₃ CH ₂ CH ₃
Etanolo	dimetil etere	Propano
PM 46	PM 46	PM 44
Pe 78.5°C	Pe -24°C	Pe -42°C

Nei fenoli la nomenclatura viene fatta derivare dal capostipite: il fenolo (p-clorofenolo; 2,4,6-tribromofenolo ecc.), ma l'ossidrile viene considerato un sostituito ogni volta che è presente un gruppo funzionale che ha priorità ai fini della nomenclatura, come COOH, CHO, CO, quindi abbiamo, ad esempio, la p-idrossibenzaldeide e l'acido m-idrossibenzoico, ma non il p-idrossinitrobenzene, bensì il p-nitrofenolo, in quanto il gruppo ossidrilico ha priorità nei confronti del nitrogruppo.

Acidità e basicità:

Definizione di Brønsted-Lowry:

Un acido è una sostanza in grado di cedere protoni. Una base è una sostanza in grado di accettare protoni.

L'HCl cede un protone all'acqua (base) con formazione di uno ione idronio



La forza di un acido si esprime mediante la costante di acidità K_a o costante di ionizzazione. Tanto più forte è l'acido, tanto più la reazione sarà spostata verso destra, tanto più la concentrazione di H_3O^+ sarà alta e sarà alto anche il K_a .

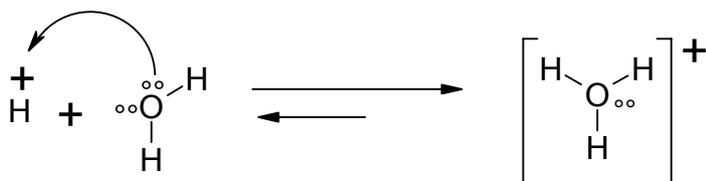
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Per evitare numeri negativi, viene utilizzato il pK_a , ovvero il logaritmo del K_a . $pK_a = -\log K_a$ Più piccolo è il pK_a , più grande è K_a , di conseguenza, maggiore è l'acidità

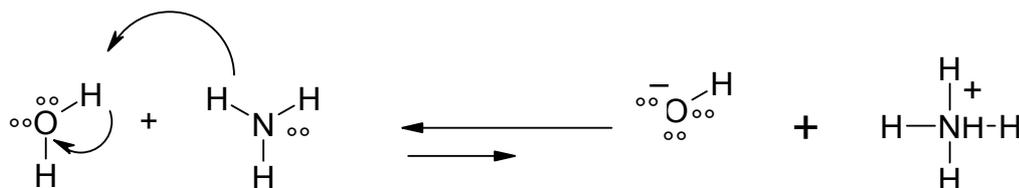
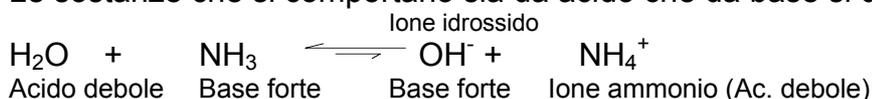
Definizione di Lewis:

Un acido è una sostanza in grado di accettare una coppia di elettroni. Una base è una sostanza in grado di cedere una coppia di elettroni.





Le sostanze che si comportano sia da acido che da base si dicono anfotere (acqua)



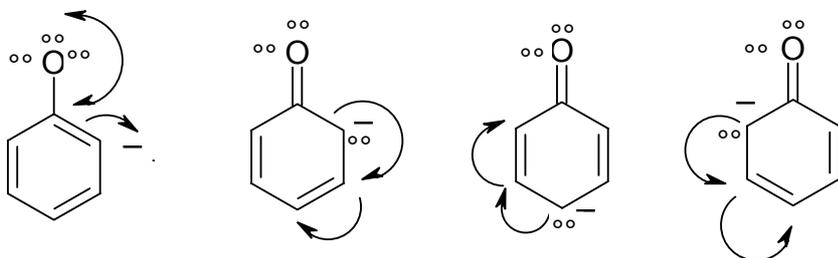
L'acqua è una sostanza anfotera e si comporta da base nei confronti degli acidi più forti di lei e da acido con le basi più forti di lei.

Acidità negli alcoli e nei fenoli:

Alcoli e fenoli sono acidi deboli in quanto l'ossidrile è in grado di cedere il protone dando luogo ad uno ione alcossido ($\text{R}-\text{OH} \rightleftharpoons \text{R}-\text{O}^- + \text{H}^+$) (Analogamente all'acqua)
lone alcossido

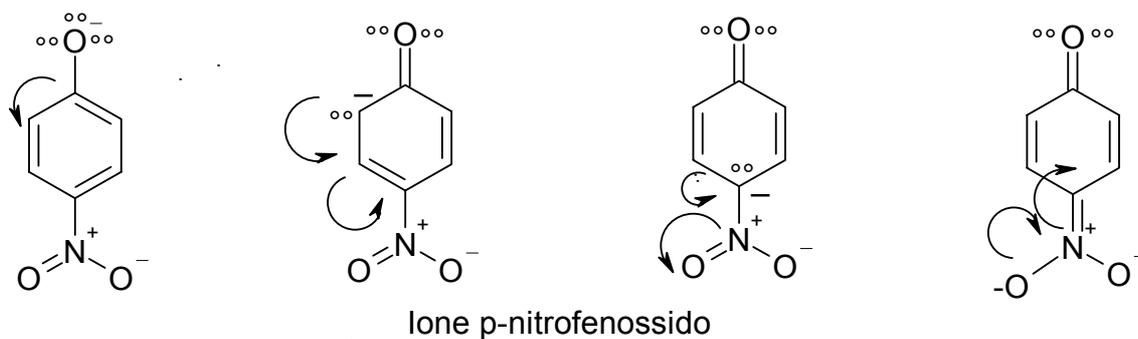
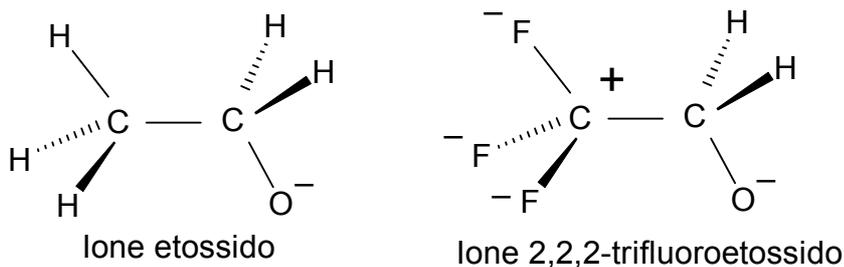
Quando si allunga la catena di atomi di C e negli alcoli soggetti a ingombro sterico come l'alcol t-butilico, diminuisce l'acidità a causa appunto dell'ingombro sterico che rende difficile la solvatazione dei corrispondenti ioni alcossido.

I fenoli sono molto più acidi degli alcoli in quanto lo ione fenossido viene stabilizzato dalla risonanza con delocalizzazione della carica negativa nelle posizioni *orto* e *para* dell'anello. Questa delocalizzazione e maggiore stabilità fa sì che la reazione sia spostata verso destra ovvero verso la formazione degli ioni fenossido con conseguente maggiore acidità dei fenoli rispetto agli alcoli. Se, poi, l'anello del fenolo è sostituito con alogeni, ancora più elettronegativi dell'O, la acidità aumenta ulteriormente per la presenza di una parziale carica negativa sull'alogeno e parziale carica positiva del carbonio.



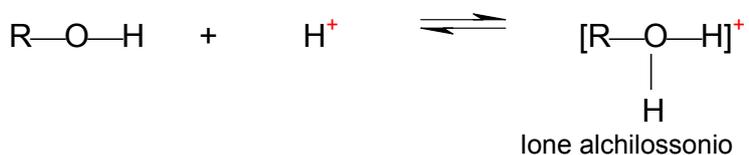
Negli alcoli fluoroderivati, quindi, la polarizzazione della molecola, dovuta alla forte elettronegatività del fluoro, porta ad una delocalizzazione della carica negativa (δ^-) sul fluoro con parziale carica positiva (δ^+) sul C, quindi ad una polarizzazione del legame C—F. il 2,2,2-trifluoroetano è circa 3000 volte più acido dell'etano.

In questo modo la carica δ^- dell'O viene parzialmente neutralizzata dalla carica δ^+ del C stabilizzando così l'anione. Questo fenomeno prende il nome di **"Effetto Induttivo"**.



L'effetto visto con il fluoro è estendibile a tutti i gruppi elettron-attrattori che, stabilizzando la base coniugata di un acido, spostano la reazione verso destra provocando un aumento della acidità.

Gli alcoli possono comportarsi anche come basi deboli, in quanto possiedono dei doppietti elettronici non condivisi sull'ossigeno e sono quindi *Basi di Lewis*. Vengono protonati dagli acidi forti secondo la reazione:



Questa rappresenta la reazione di primo passaggio di 2 importanti reazioni: disidratazione ad alcheni e trasformazione in alogenuri alchilici.

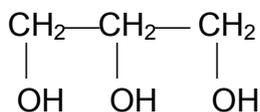
Alcoli con più di un ossidrile:

Vengono detti glicoli. Il più importante è il glicole etilenico:

$$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ OH \quad OH \end{array}$$

che viene utilizzato come anticongelante nei radiatori delle auto o come liquido di montaggio per i vetri coprioggetto in istochimica ed in particolare in fluorescenza.

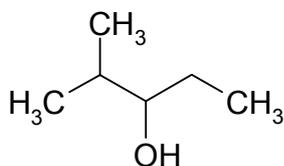
Il glicerolo ha tre ossidrili



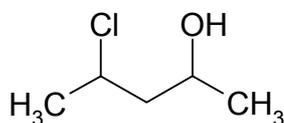
Per nitratura dal glicerolo si forma il trinitrato di gliceride

$$\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ NO_2 \quad NO_2 \quad NO_2 \end{array}$$

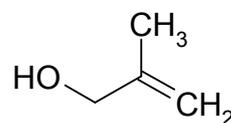
Comunemente detta Nitroglicerina (**BOOOOOM**)



2-metil-3-pentanololo



4-cloro-2-pentanololo



2-metil-2-propen-1-olo

ETERI

Formati da due gruppi organici legati allo stesso atomo di Ossigeno.

Formula generale: R—O—R', con R ed R' che possono essere uguali o diversi

Eteri simmetrici: R=R'

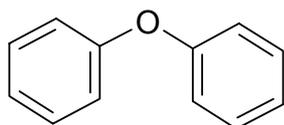
Eteri asimmetrici: R≠R'

Nomenclatura:

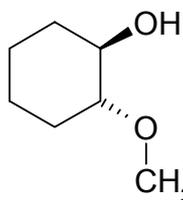
- Si assegnano prima i nomi dei gruppi alchilici o acrilici messi in ordine alfabetico e si fa seguire la parola "etere"
- Negli eteri a struttura complessa si deve identificare il gruppo **alcossile —OR**
- Nella nomenclatura IUPAC l'alcossile quando è di piccole dimensioni deve essere considerato come un sostituito.

Es: CH₃CH₂OCH₃ = etilmetiletere; CH₃OCH₃ = Metossimetano;

CH₃CH(OCH₃)CH₂CH₂CH₃ = 2-metossipentano;



Difenil etere



Trans-2-metossicicloesano

Proprietà:

Composti incolori, punti di ebollizione inferiori a quelli degli alcoli ad uguale numero di atomi di C. Non possono associarsi con legami idrogeno, ma possono accettare un legame idrogeno dagli alcoli e dall'acqua.

Gli eteri sono composti inerti, **NON** reagiscono con acidi, basi, agenti ossidanti o riducenti ed associano la loro inerzia alla capacità di disciogliere la maggior parte dei composti organici. E' utile, quindi nelle estrazioni di composti organici, perché il suo basso punto di ebollizione ne rende facile l'allontanamento ed il recupero per distillazione.

Preparazione degli eteri:

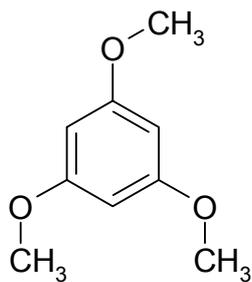
Disidratazione di un alcol:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ La reazione avviene a 140°C con H₂SO₄

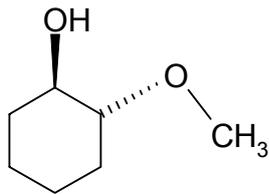
In condizioni più energetiche (180°C) non si ottiene più un etere, ma un alchene: CH₂=CH₂

Sintesi di Williamson:

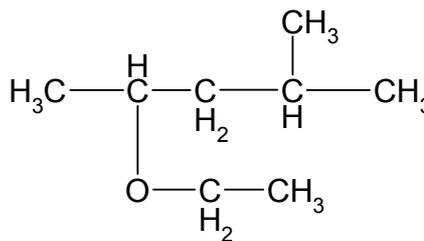
Avviene in due passaggi. Nel primo, un alcol, in presenza di un metallo reattivo (Na⁺ o K⁺) viene convertito ad alcossido (R—O⁻). Nel secondo si ha una sostituzione nucleofila S_N2 tra l'alcossido ed un alogenuro alchilico. Essendo un passaggio S_N2 la reazione funziona meglio con un alcol primario, peggio con un terziario.



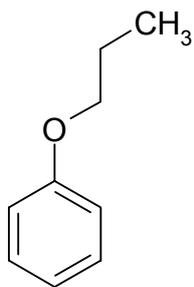
1,3,5-trimetossibenzene



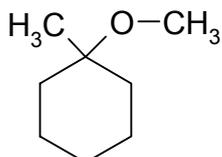
trans-2-metossicicloesano



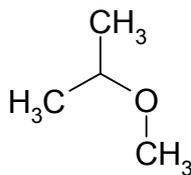
2-etossi-3-metilbutano



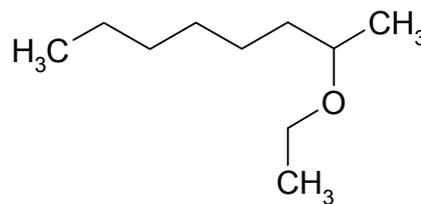
Propossibenzene



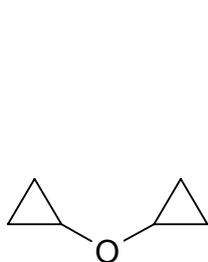
Metossimetilcicloesano



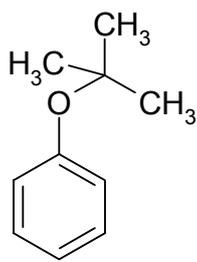
2-metossiopropano



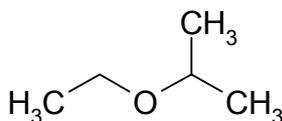
2-etossiottano



Diciclopropil etere



t-butil fenil etere



etil isopropil etere

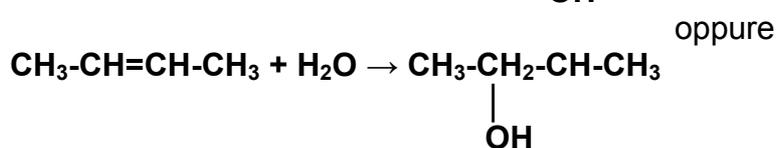
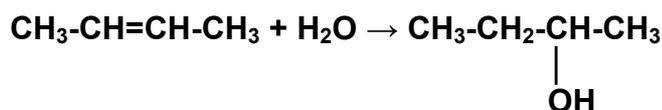
REAZIONI

Le reazioni più frequenti negli **alcheni** sono quelle di **addizione**, mediante la quale un gruppo del reagente A-B si va a legare ad un C del doppio legame e l'altro gruppo all'altro C del doppio legame.

Si spezza il legame π del C=C e si formano 2 legami σ . Questa reazione è favorita in quanto il legame σ è più forte del legame π .

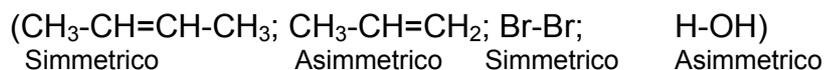


L'addizione di H_2O porta alla formazione di alcol:



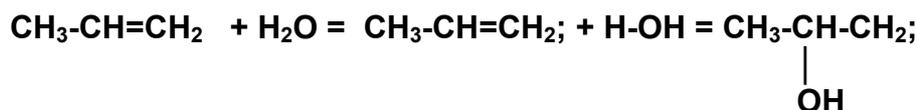
Addizione di reagenti asimmetrici ad alcheni asimmetrici: Regola di Markovnikov

Reagenti ed alcheni possono essere simmetrici o asimmetrici rispetto al doppio legame



Se reagente e/o alchene sono simmetrici è possibile un solo prodotto di reazione, altrimenti più prodotti.

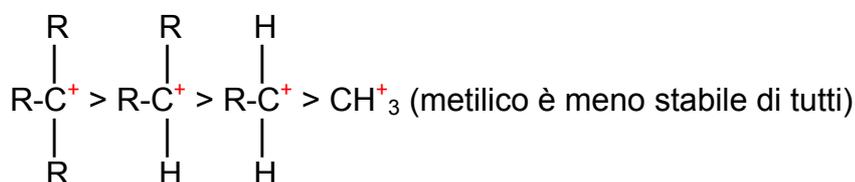
La regola di Markovnikov dice che nel caso di addizione tra due elementi asimmetrici, la parte elettropositiva del reagente si addiziona al C del doppio legame legato al maggior numero di H.



Spiegazione:

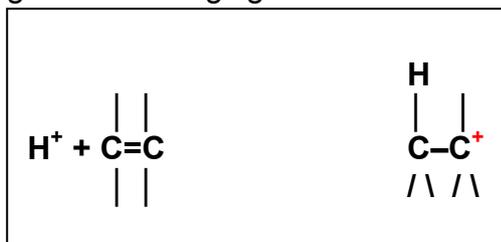
La prima fase avviene per addizione al doppio legame di un protone $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ che va necessariamente sul C centrale, in quanto il carbocatione è tanto più stabile quanto più la carica positiva può essere delocalizzata su altri atomi della molecola e tanto meno stabile quanto più rimane concentrata su un unico atomo di C.

Nei carbocationi alchilici, la delocalizzazione o dispersione, avviene con spostamento della densità elettronica dagli altri atomi verso il C positivo. Più sono i legami, più la carica viene dispersa. Se il C^+ è circondato da altri C piuttosto che da H, vi sono più elettroni di legame che contribuiscono a delocalizzare la carica ed a stabilizzare il carbocatione. Per questo i carbocationi terziari sono più stabili dei secondari e così via.



Addizione elettrofila agli alcheni:

Gli elettroni del legame π , che è più debole, sono più esposti all'attacco dei reagenti rispetto a quelli del legame sigma, che è più forte. I reagenti polari possono essere elettrofili o nucleofili. Negli alcheni il doppio legame si comporta da nucleofilo a causa degli elettroni del legame π ed in una reazione tra un alchene ed un acido, il protone dell'acido si comporta da elettrofilo con formazione di un carbocatione. I carbocationi sono estremamente reattivi e si combinano molto velocemente con i nucleofili, che sono in grado di fornirgli gli elettroni mancanti.



REAZIONI DI SOSTITUZIONE NUCLEOFILA:

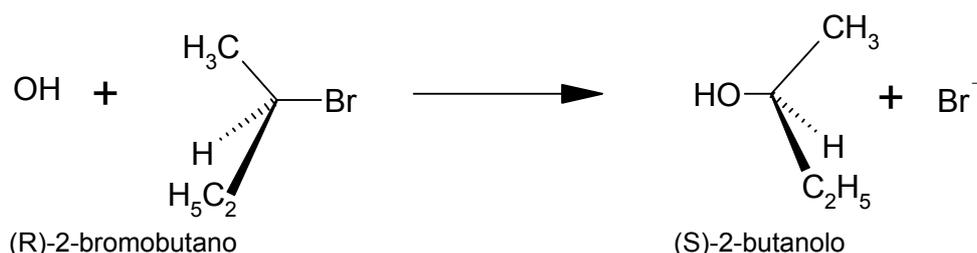
La sostituzione di un gruppo ossidrilico con un alogeno avviene secondo un meccanismo di sostituzione nucleofila (reazione catalizzata da acidi). ($\text{ROH} + \text{HCl} \rightarrow \text{RCl} + \text{H}_2\text{O}$)

Meccanismo $\text{S}_{\text{N}}2$:

Il simbolo 2 sta ad indicare che la reazione è bimolecolare ovvero che sia nucleofilo che substrato partecipano contemporaneamente al passaggio chiave. La reazione avviene in un solo passaggio con formazione di un intermedio di transizione. La reazione procede con cinetica di 2° ordine e la sua velocità dipende sia dalla concentrazione dell'acido che dell'alcol.

Il nucleofilo (Cl^-) attacca dal retro il legame $\text{C}-\text{OH}$ e lo stato di transizione vede parzialmente legati al C sia il gruppo uscente (OH^-) che il gruppo entrante (Cl^-). Quando il gruppo uscente si allontana con il suo doppietto elettronico, viene rimpiazzato dal gruppo entrante con il proprio doppietto elettronico.

La reazione avviene con inversione di configurazione.



Meccanismo $\text{S}_{\text{N}}1$:

Il simbolo 1 indica che il passaggio (lento) che determina la velocità dell'intera reazione riguarda solo 1 dei reagenti (il primo passaggio è monomolecolare).

Il processo è in due passaggi: nel primo, lento, il legame tra C e substrato uscente si spezza con formazione di un carbocatione e di un gruppo uscente che si porta appresso il doppietto elettronico.

Nel secondo, veloce, il carbocatione si combina con il nucleofilo per dare il prodotto finale. Il gruppo uscente porta gli elettroni del legame.

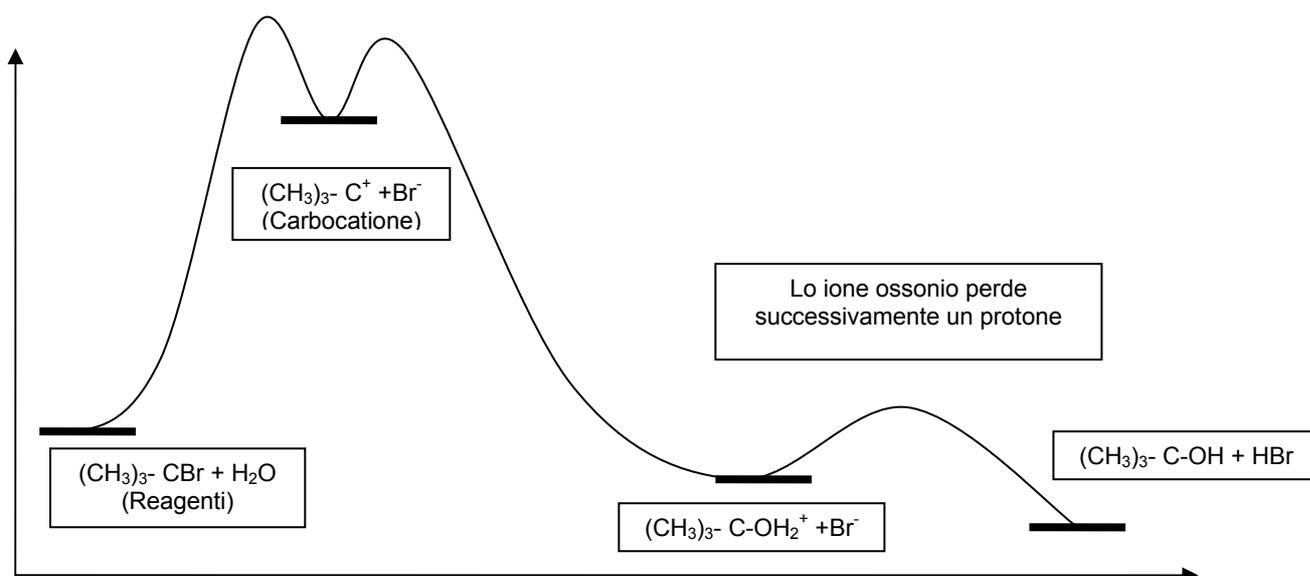
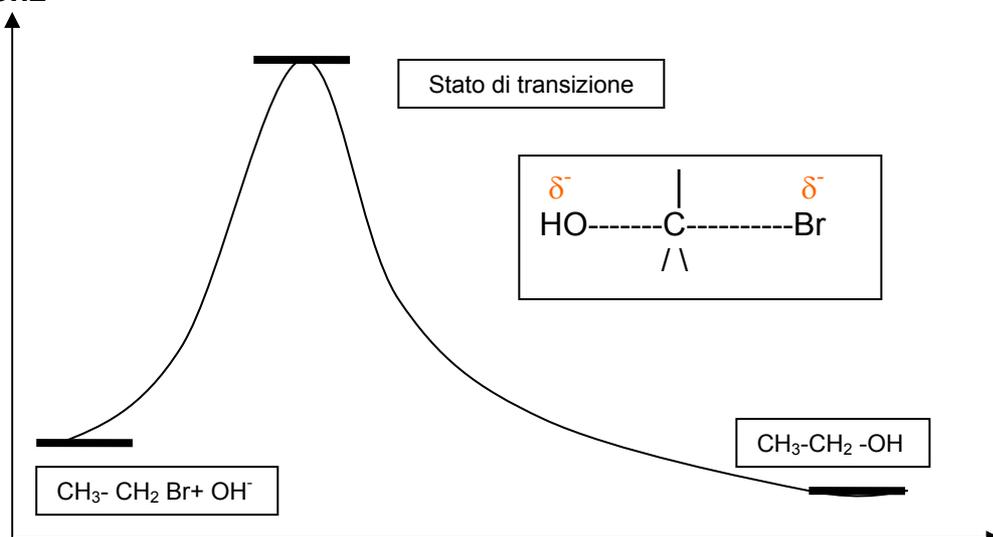
Perché una reazione segue un meccanismo SN2 invece di SN1 o viceversa?

A causa dell'ingombro sterico dei sostituenti, gli alogenuri terziari seguono sempre un meccanismo Sn1, mentre gli alogenuri primari un meccanismo Sn2. I secondari possono seguire entrambi i meccanismi. In questo caso è importante considerare la polarità del solvente.

Nei solventi polari protici (i gruppi ossidrilici possono cedere un protone) quali acqua e alcol è favorito il meccanismo SN1 perché questi solventi hanno la capacità di solvatare gli ioni accelerando tale meccanismo. Con gli alogenuri secondari, quindi, è possibile variare il meccanismo variando il solvente.

Se un solvente è acetone al 95% in acqua, sarà favorito il meccanismo SN2 (il solvente non è polare o lo è in minima parte), ma portando la percentuale di acqua al 50% spostiamo la reazione verso un meccanismo SN1.

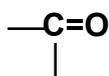
Sn2



Sn1

ALDEIDI, CHETONI E DERIVATI

Sono composti caratterizzati dal gruppo "carbonile" che rappresenta, forse, il più importante gruppo funzionale della chimica organica.



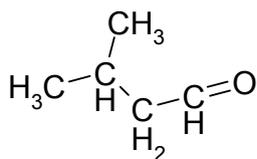
Aldeidi:

Hanno almeno un H legato al carbonio carbonilico, quindi il gruppo aldeidico è CHO e la formula generale è R—CHO

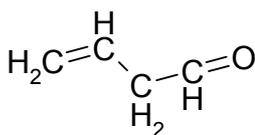
Nomenclatura:

- Desinenza: *-ale*
- Nel caso di aldeidi sostituite, la numerazione parte dal carbonio aldeidico (CHO) che ha priorità sul doppio legame e sull'ossidrilico non solo nella numerazione, ma anche per la desinenza.
- Nelle aldeidi cicliche, si usa la desinenza "carbaldeide"
- Le aldeidi alifatiche sono caratterizzate dalla struttura R—CHO
- Le aldeidi aromatiche sono caratterizzate dalla struttura Ar—CHO

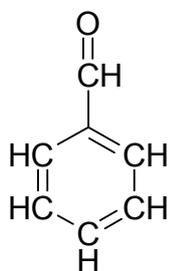
HCHO = Metanale o formaldeide; CH₃CHO = etanale o acetaldeide;
CH₃CH₂CHO = propanale o aldeide propionica



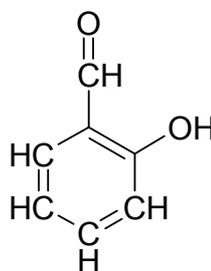
3-metilbutanale



3-butenale



Benzencarbaldeide o benzaldeide



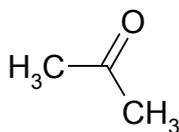
2-idrossibenzencarbaldeide
o aldeide salicilica

Chetoni:

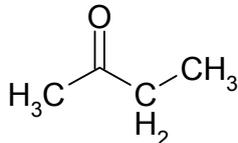
Il C del carbonile è legato ad altri 2 atomi di Carbonio, quindi il gruppo chetonico è C=O e la formula generale è RC=O.

Nomenclatura:

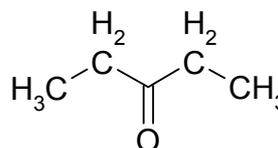
- Desinenza: *-one*
- La numerazione parte in modo da assegnare al carbonio carbonilico la numerazione più bassa.
- Nella nomenclatura corrente si aggiunge la parola "chetone" ai nomi dei gruppi arilici o alchilici legati al carbonile.



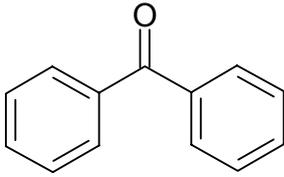
propanone (acetone)



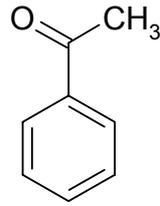
2-butanone



3-pentanone (diethyl chetone)



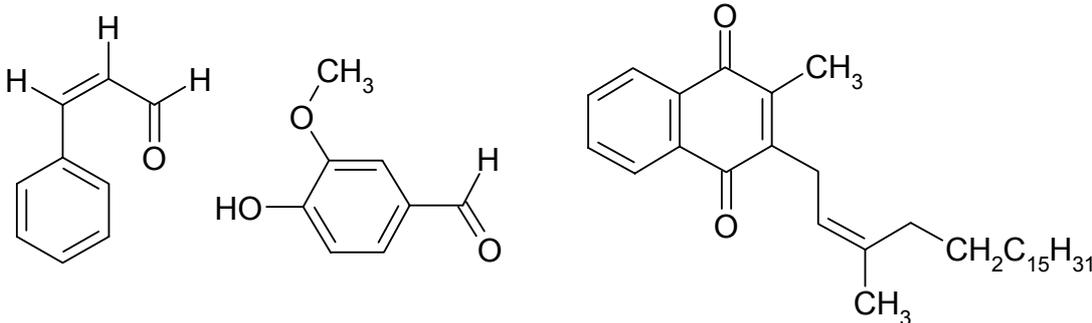
Benzofenone (defenil chetone)



acetofenone (fenil metil chetone)

Preparazione: Aldeidi e chetoni si preparano per ossidazione degli alcoli:
Da un alcol primario si ottengono aldeidi; da un alcol secondario si ottengono chetoni.

Sono composti molto presenti in natura, gran parte di essi ha aromi e profumi gradevoli che ne hanno consentito l'impiego in cosmetica.



Benzaldeide
(Olio di mandorle)

Aldeide cinnamica
(cannella)

Vanillina
(semi di vaniglia)

Vitamina K

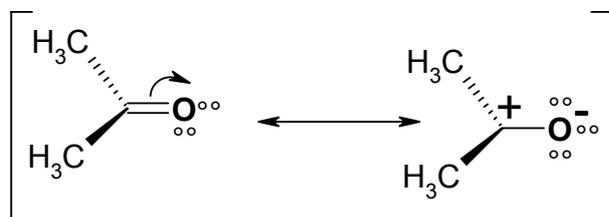
Gruppo carbonilico:

I tre atomi legati al C carbonilico sono sullo stesso piano, con angoli di 120° .

Il legame —C=O è costituito da un legame σ ed un legame π , quindi il C del carbonile è

ibridato sp^2 , con il legame π tra gli orbitali p del Carbonio e dell'Ossigeno (lunghezza di legame 1.24 \AA vs 1.43 \AA del legame singolo C—O).

L'Ossigeno è molto elettronegativo e conferisce una polarità al legame —C=O .

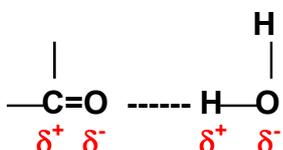


Forme di risonanza del carbonile

Per questa polarità del legame C=O, i composti carbonilici sono esposti all'attacco dei nucleofili sul C del carbonile, a differenza di quanto accade con il doppio legame C=C che, non essendo polarizzato, si presta all'attacco degli elettrofili.

La polarizzazione del carbonile influenza la solubilità di aldeidi e chetoni, ed infatti i composti a basso peso molecolare, pur non potendo fare legami idrogeno tra loro, possono accettare legami idrogeno da altri gruppi contenenti i gruppi OH o NH.

Il punto di ebollizione è superiore a quello degli alcani, ma inferiore a quello degli alcoli, in quanto le molecole dei composti carbonilici hanno la tendenza ad associarsi da un punto di vista elettrostatico, ma mancando di legami O—H, non possono fare tra loro legami idrogeno.



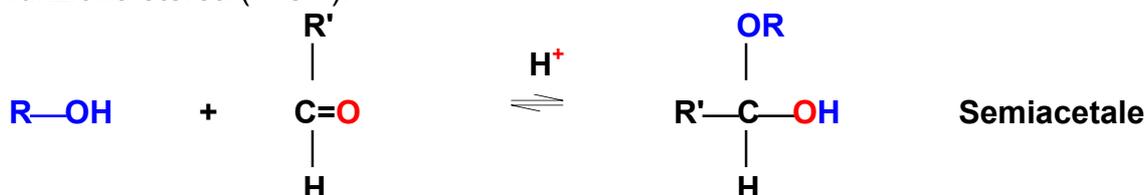
Semiacetali:

Le reazioni che portano alla formazione di semiacetali e acetali sono molto importanti, in quanto sono la chiave di comprensione della chimica dei carboidrati.

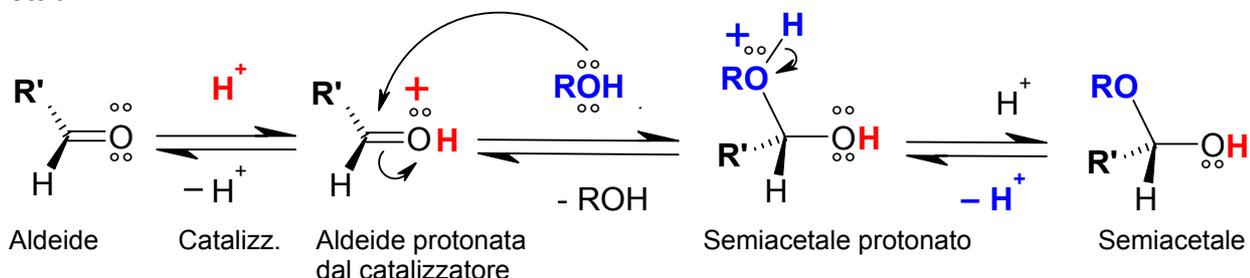
Gli alcoli sono nucleofili all'ossigeno e possono attaccare il C carbonilico delle aldeidi e dei chetoni portando a prodotti saturi di addizione al legame C=O.

I semiacetali sono ottenuti per addizione di un alcol con una aldeide e poiché l'alcol è un nucleofilo debole, è necessario di solito un catalizzatore acido.

Sono composti che hanno un C che porta sia l'ossidrile della funzione alcolica (OH) che la funzione eterea (—OR).



L'addizione è un processo reversibile. I semiacetali si formano con un meccanismo a 3 stadi:

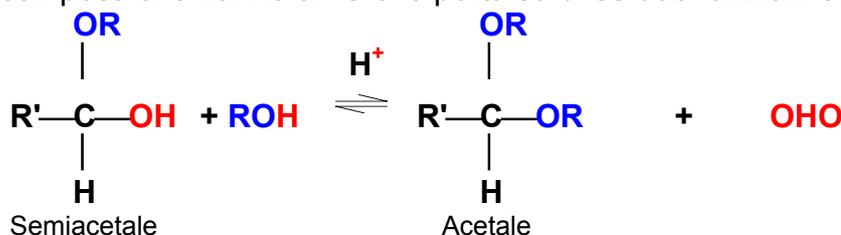


La continuazione della reazione in eccesso di alcol porta alla formazione di un acetale.

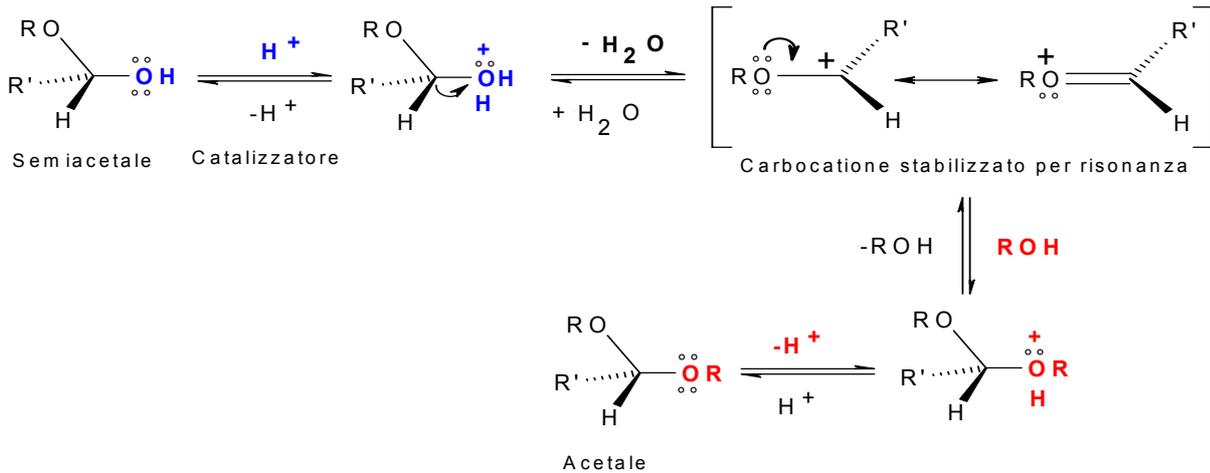
Acetali:

Sono ottenuti facendo reagire un semiacetale con eccesso di alcol.

Sono composti che hanno un C che porta su di se due funzioni eteree (—OR)

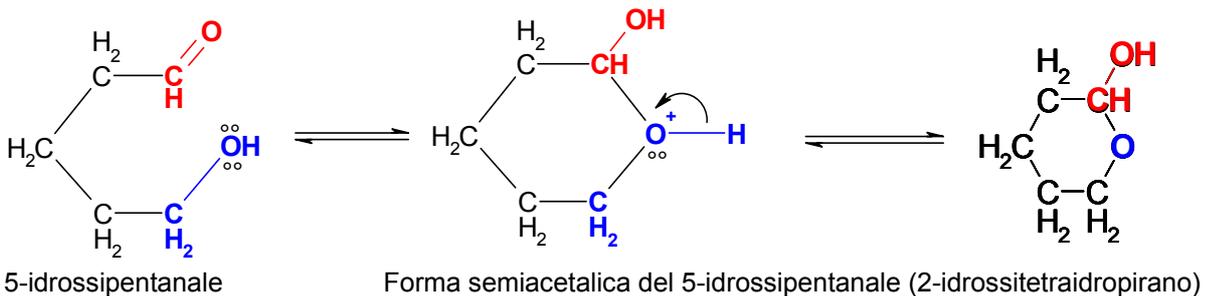


Questo meccanismo avviene in due stadi:



L'ultimo passaggio è molto simile ad una reazione S_N1 ed ogni passaggio è reversibile. La protonazione dell'Ossigeno dell'ossidrilico porta alla stabilizzazione per risonanza del carbocatione, possono però essere protonati entrambi gli ossigeni del semiacetale. E' da notare che in questa reazione tra carbocatione e alcol, l'alcol rappresenta il solvente e quindi si trova in largo eccesso.

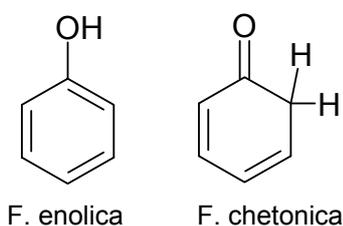
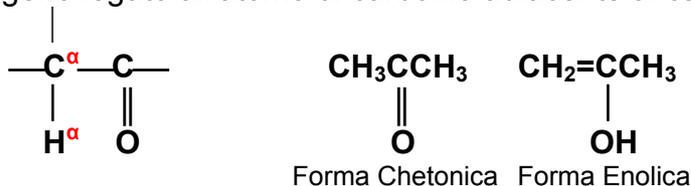
I composti con gruppo aldeidico e ossidrilico a distanza appropriata **sulla stessa molecola**, sono in equilibrio con il semiacetale ciclico prodotto per addizione nucleofila **intramolecolare**.



TAUTOMERIA CHETO-ENOLICA

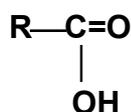
Aldeidi e chetoni possono esistere all'equilibrio nelle due forme chetonica ed enolica, che differiscono per la posizione di un protone e per un doppio legame. Questa isomeria si chiama **tautomeria**, le forme vengono dette tautomeri e sono due particolari isomeri di struttura che si pongono in equilibrio tra loro.

Un composto carbonilico, per poter esistere in forma enolica, deve avere un atomo di idrogeno legato all'atomo di carbonio adiacente al carbonile (carbonio α).



ACIDI CARBOSSILICI E DERIVATI

Caratterizzati dal gruppo carbossilico, ovvero un gruppo carbonilico legato ad un ossidrilico



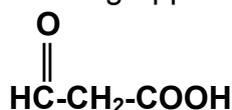
Nomenclatura:

- Desinenza: *-ico* premettendo la parola "acido" per gli acidi monocarbossilici
- Desinenza: *-dioico* premettendo la parola "acido" per gli acidi dicarbossilici

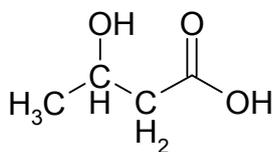
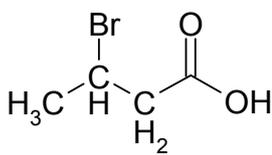
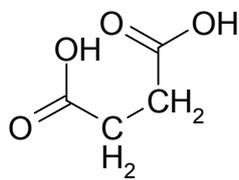
Ai fini della nomenclatura il carbossile ha priorità sui gruppi alcolico, aldeidico e che tonico. Sono diversi i nomi comuni degli acidi carbossilici fino a 10 atomi di C e derivano, in genere dalla fonte dalla quale si ottiene l'acido (ad es.: acido butirrico: 4 atomi di C - burro; acido capronico, caprilico e caprinico: rispettivamente 6, 8 e 10 atomi di C - capre)

Numerazione:

- Nella nomenclatura IUPAC il carbonio del carbossile che è il C1 e la numerazione avviene come per gli alcani.
- Nella nomenclatura comune, si assegnano lettere greche progressive al primo C che segue quello carbossilico.
- Il carbossile ha la priorità sugli altri gruppi funzionali, quindi nel caso vi sia un gruppo chetonico, questi viene considerato un sostituito e si usa il prefisso *-oxo*.



Acido 3-oxopropanoico o acido β -oxopropionico



Del caso dell'acido dicarbossilico insaturo butendioico, si ha isomeria *cis-trans* con nomenclatura comune diversa tra l'acido *cis*-butendioico (acido maleico) e l'acido *trans*-butendioico (acido fumarico).

Proprietà fisiche e chimiche:

I primi tre della serie sono liquidi incolori dotati di odore pungente e spesso sgradevole. Sono composti polari e, analogamente agli alcoli, possono formare legami idrogeno tra loro e con l'acqua. I loro punti di ebollizione, quindi, sono elevati e a parità di peso molecolare sono più elevati dei corrispondenti alcoli.

Gli acidi carbossilici si dissociano in acqua dando luogo ad un anione carbossilato ed uno ione idronio:



Con costante di acidità K_a pari a:

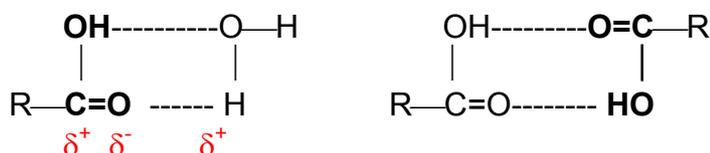
$$K_a = \frac{[\text{RCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCO}_2\text{H}]}$$

Analogamente ad alcoli e fenoli, gli acidi carbossilici si ionizzano perdendo un H dall'ossidrilico, ma sono molto più acidi perché possono delocalizzare per risonanza la carica negativa sui due ossigeni del carbossile, ciascuno dei quali porta, quindi, metà carica. Questa stabilizzazione dovuta alla risonanza fa sì che la reazione:



sia più spostata verso destra e porti ad una maggiore formazione di ioni H^+ , rispetto alla corrispondente reazione di un alcol che porta alla formazione dello ione etossido.

Gli acidi carbossilici possono formare (fare e ricevere) legami idrogeno. La formazione di legami idrogeno spiega l'elevata solubilità in acqua degli acidi a basso numero di atomi di carbonio.



Gli ioni fenossido sono, analogamente agli ioni carbossilato, stabilizzati per risonanza, ma i fenoli sono molto meno acidi degli acidi carbossilici perché le forme limite dell'ibrido di risonanza dello ione fenossido non sono tutte equivalenti. In alcune la carica negativa figura sul carbonio anziché sull'ossigeno ed in queste si perde l'aromaticità del sistema. Nello ione carbossilato, invece le forme di risonanza sono equivalenti.

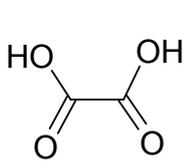
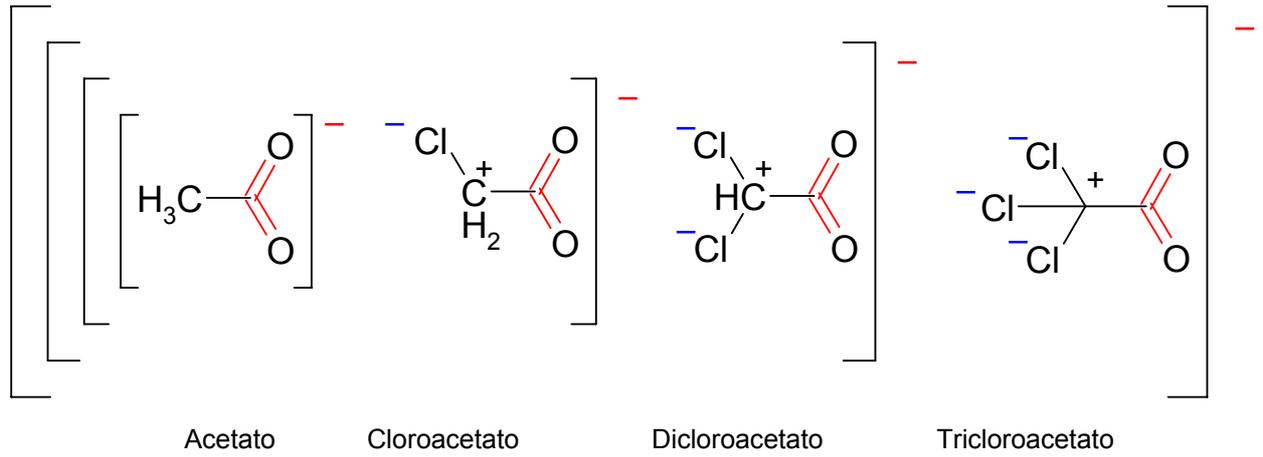
Effetto induttivo:

Analogamente agli alcoli, dal momento che il gruppo funzionale che si ionizza è sempre lo stesso, l'acidità dipenderà da quali altri gruppi sono presenti sulla molecola.

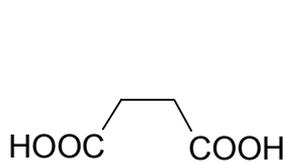
Nello ione carbossilato abbiamo visto che la carica si disperde su entrambi gli O delocalizzandosi per risonanza e stabilizzando la molecola. In questo caso i due legami con l'O, che hanno lunghezza diversa (1.23 Å il legame doppio e 1.36 Å il singolo), diventano di uguale lunghezza (1.27 Å).

Nei cloroderivati dell'acido acetico CH_3COOH , la maggiore elettronegatività del Cl disperde la carica negativa su un numero maggiore di atomi, stabilizzando ulteriormente la molecola. Il legame $\text{Cl}-\text{C}$ diventa polare con il C δ^+ ed il Cl δ^- , rispetto a quanto avveniva con CH_3COOH non sostituito. Quanti più sono gli atomi di Cl, tanto maggiore è la delocalizzazione della carica e maggiore la forza dell'acido.

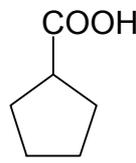
Se, però, il cloro (o un altro atomo molto elettronegativo) è posizionato su un carbonio più lontano dal carbossile, l'effetto induttivo è molto minore e si riduce ulteriormente con l'aumentare la distanza dal gruppo carbossilato. Questo è il motivo per cui l'acido 2-clorobutanoico è molto più acido del 3-clorobutanoico.



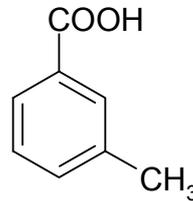
Ac. etandioico
(Ac. Ossalico)



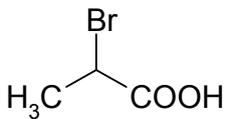
Ac. Butandioico
(Ac. Succinico)



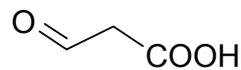
Ac. Ciclopentanoico



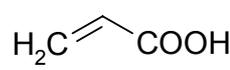
Ac. 3-metilbenzencarbossilico



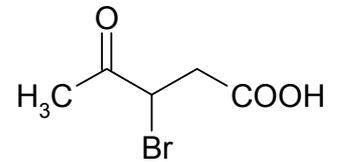
Ac. 2-bromopropanoico
oxopentanoico



Ac. 3-oxopropanoico

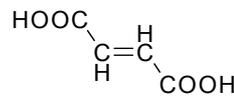
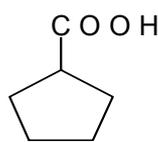
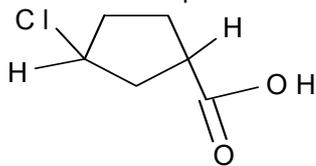


Ac. Propenoico

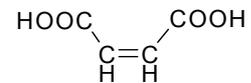


Ac. 3-bromo-4-

Acido *trans*-3-clorociclopentancarbossilico Acido ciclopentancarbossilico



Acido fumarico
(Acido *trans*-2-butendioico)



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

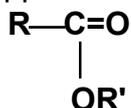
Derivati degli acidi carbossilici:

Sono composti nei quali l'ossidrile del carbossile è stato sostituito da altri gruppi. Tutti questi composti danno per idrolisi i corrispondenti acidi carbossilici.

ESTERI

Derivano per sostituzione del gruppo ossidrilico con un gruppo O—R.

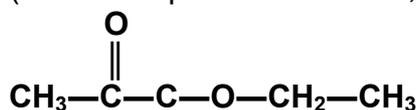
Formula:



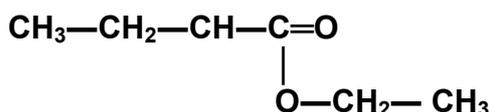
Nomenclatura:

- Analoga a quella dei sali
- Desinenza: *-ato* al posto di *-ico*.
- Il nome è quello dell'acido corrispondente (ma con desinenza *-ato*), seguito da quello del radicale R del gruppo O—R (*xxxato* di *xxxile*).

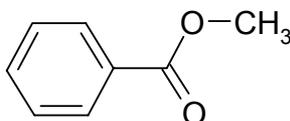
Sono sostanze dall'odore gradevole, responsabili dell'odore e del sapore di molti frutti (acetato di pentile = banane; acetato di ottile = arance; butirrato di etile = ananas).



Acetato di fenile



Butirrato di etile o butanoato di etile



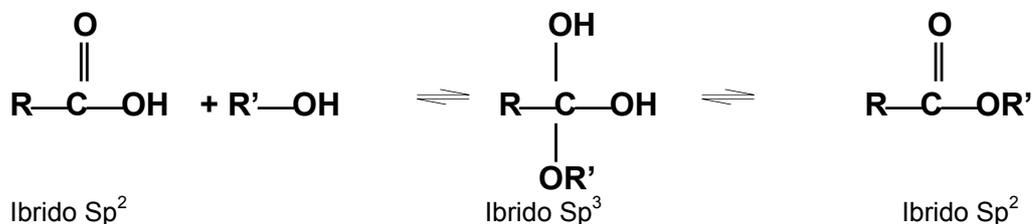
Benzoato di metile

Gli esteri si ottengono per riscaldamento di un acido e di un alcol in presenza di un catalizzatore (esterificazione di Fisher):



In questa reazione l'acido carbossilico perde l'ossidrile, e l'alcol perde l'H.

Il C del carbonile è ibridato Sp^2 (trigonale) ed anche al termine della reazione è ibridato Sp^2 passando, però, attraverso un intermedio tetraedrico neutro ibridato Sp^3 nel quale il carbocatione centrale è legato a 4 gruppi.



AMMIDI

Sono estremamente diffuse in natura e sono, tra i derivati degli acidi carbossilici, i composti meno reattivi. Le ammidi più importanti sono le proteine.

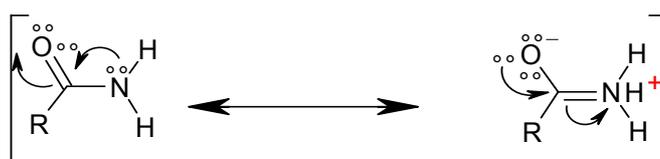


Nomenclatura:

- Il nome è quello del composto che contiene il gruppo acilico con desinenza "ammide"
- Qualora all'N siano legati gruppi alchilici, il nome è preceduto da "*N*-alchi-

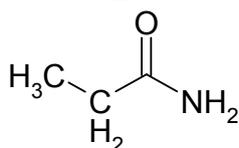
Le ammidi possono essere primarie, secondarie o terziarie a seconda di quanti gruppi sono legati all'atomo di azoto.

Sebbene il legame C-N sia un legame semplice, la rotazione è parzialmente impedita a causa della risonanza.

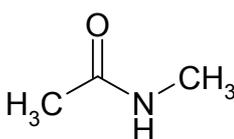


La forma dipolare è così importante che il legame C—N si comporta effettivamente come un legame doppio, le ammidi hanno, quindi geometria piana e la lunghezza di legame è di 1,32 Å a differenza del legame semplice C-N che è di 1,47Å.

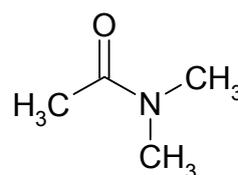
Sono composti estremamente polari, in grado di formare forti legami idrogeno. I loro punti di ebollizione sono elevati in proporzione al loro peso molecolare.



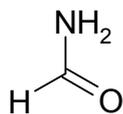
Propanammide
(Propionammide)



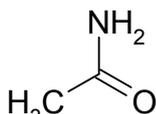
N-metiletanammide
(N-metilacetammide)



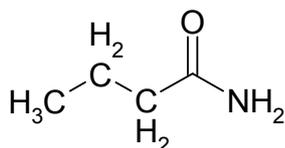
N,N-dimetiletanammide
(N,N-dimetilacetammide)



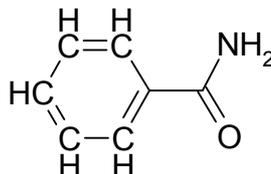
Metanammide
(Formammide)



Etanammide
(Acetammide)

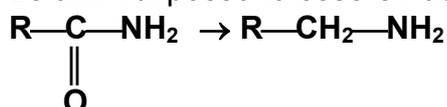


Butanammide



Benzammide
(Benzencarbossammide)

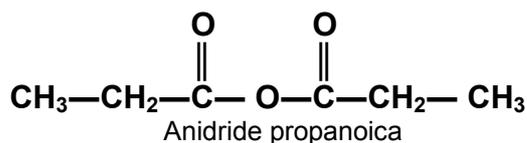
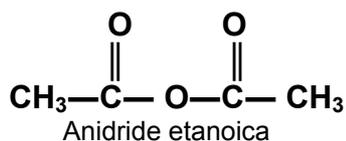
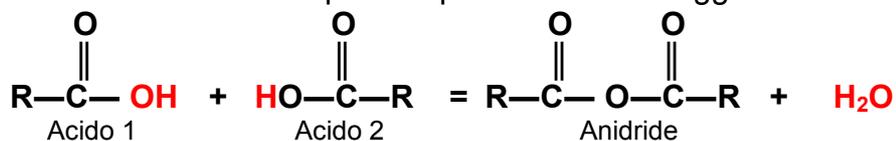
Le ammidi possono essere ridotte dal litio-alluminio-idruro (LiAlH₄) ad ammine



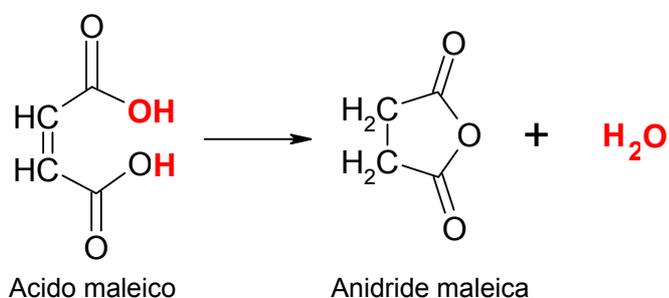
ANIDRIDI

Le anidridi si preparano per disidratazione degli acidi e derivano dalla condensazione (perdita di acqua) da due gruppi carbossilici.

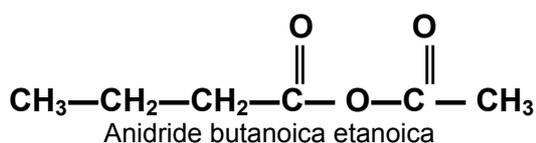
Nomenclatura: di antepone la parola anidride l'aggettivo derivante dall'acido di origine.



Se gli acidi coinvolti sono bicarbossilici con i due carbossili debitamente distanziati, per disidratazione, si ottengono aldeidi cicliche a 5 o 6 termini.



Le anidridi miste sono formate da acidi carbossilici diversi ed il nome deriva dagli aggettivi dei corrispondenti acidi carbossilici.



AMMINE

Derivati dell'ammoniaca (NH₃) ottenuti per sostituzione di uno, due o tutti gli H della molecola con gruppi organici alchilici o arilici.

Rappresentano le più importanti basi organiche presenti in natura.

Le ammine possono essere classificate come primarie, secondarie o terziarie a seconda che abbiano 1, 2 o 3 gruppi organici legati all'N.

L'azoto delle amine è trivalente e porta un doppietto elettronico non condiviso, per questo sono ibridati sp³ ed hanno una geometria piramidale (quasi tetraedrica)

Nomenclatura:

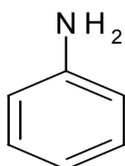
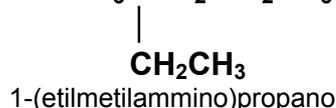
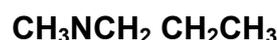
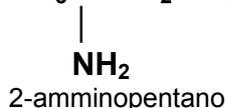
- Nomi dei gruppi alchilici o arilici legati all'azoto, seguiti dal suffisso *-ammina*

CH₃CH₂CH₂NH₂	CH₃CH₂NH₂	(CH₃CH₂)₂NH	(CH₃CH₂)₃N
<u>Propilammina</u>	<u>etilammina</u>	<u>dietilammina</u>	<u>trietilammina</u>
(Primaria)	(Primaria)	(Secondaria)	(Terziaria)

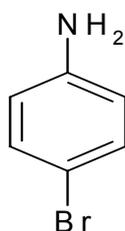
- Secondo le regole IUPAC, il gruppo amminico —NH₂ è considerato un sostituito e come tale viene trattato.
- Nelle ammine secondarie e terziarie, il prefisso è costituito dal nome dei gruppi alchilici legati all'N seguito dal nome della catena più lunga.
- Le ammine aromatiche vengono considerate derivati dell'anilina.



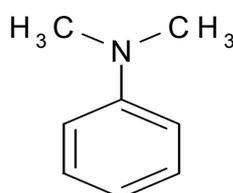
Amminoetano



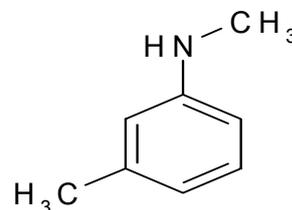
Anilina
(benzenammina)



p-bromoanilina
(4-bromobenzenammina)



N,N-dimetilanilina
(N,N-dimetilbenzenammina)

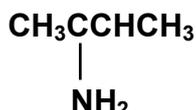


m-metil-N-metilanilina
(N-metil-3-metilbenzenammina)

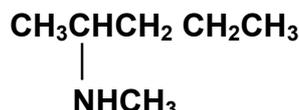
Una nomenclatura più razionale è stata introdotta dal Chemical Abstract secondo il quale si parla di alcanammine, ad es.:



Propanammina

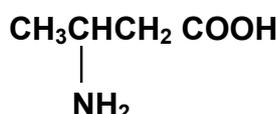


2-propanammina

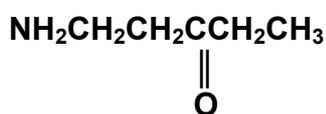


N-Metil-2-pentanammina

Se sono presenti altri gruppi funzionali, l'amminogruppo viene considerato sempre un sostituito e la numerazione parte, quindi, dal C più vicino al gruppo funzionale.



Ac. 3-amminobutanoico



1-ammino-3-pentanone



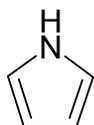
2-metilamminoetanolo

COMPOSTI ETEROCICLICI

Sono composti che contengono atomi diversi dal Carbonio e dall'Idrogeno ed i più comuni sono Azoto, Ossigeno e Zolfo.

Rappresentano la classe più ricca dei composti organici e possono essere suddivisi in non aromatici ed aromatici. Questi ultimi sono quelli che hanno maggiore rilevanza.

ETEROCICLICI PENTATOMICI: FURANO, PIRROLO, TIOFENE:



Pirrolo



Tiofene



Furano

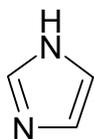
La numerazione inizia dall'eteroatomo

Sono molecole aromatiche i cui atomi sono ibridati sp^2 e l'aromaticità è garantita dalla delocalizzazione del doppietto elettronico dell'orbitale p non ibridato, ortogonale al piano dell'anello. I tre composti hanno diversa aromaticità dovuta alla diversa elettronegatività degli eteroatomi. Il furano è il meno aromatico in quanto l'O ha maggiore elettronegatività, mentre il tiofene è il più aromatico dei tre composti. Negli eterociclici pentatomici, il doppietto elettronico dell'eteroatomo è delocalizzato su tutti gli atomi dell'anello.

Il pirrolo non ha carattere basico, in quanto in molte delle forme di risonanza, l'azoto ha una carica positiva.

La differenza tra gli eterociclici pentatomici e gli eterociclici esatomici è che nei pentatomici l'eteroatomo contribuisce con 2 elettroni al sistema aromatico, mentre negli esatomici contribuisce con un solo elettrone.

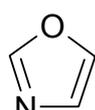
Eterociclici pentatomici a più eteroatomi:



Imidazolo



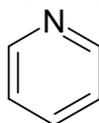
Tiazolo



Pirazolo

In questi composti, il secondo N del l'imidazolo e del tiazolo non contribuiscono in uguale maniera all'aromaticità, in quanto l'orbitale p non ibridato contiene un solo elettrone.

ETEROCICLICI ESATICI: PIRIDINA:



Piridina

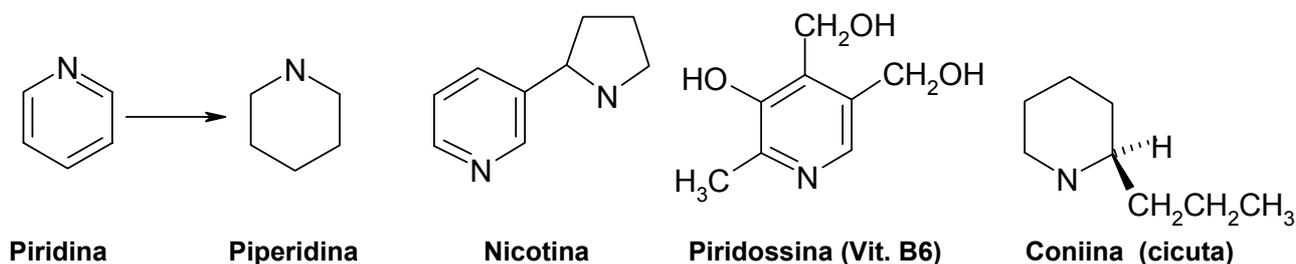
Struttura simile a quella del benzene, ma con un N al posto di un CH. Gli atomi, incluso l'N sono ibridati sp^2 e l'N porta un doppietto elettronico non condiviso che giace sul piano dell'anello. La molecola è piana a geometria esagonale, ma a differenza del benzene, la piridina può accettare legami idrogeno ed è, quindi, completamente miscibile all'acqua.

La piridina è una molecola polare. Rispetto al C, l'N è elettrone-attrattore, di qui la polarizzazione degli elettroni dal carbonio in direzione dell'azoto che è reso, quindi, parzialmente negativo.

La piridina è una ammina terziaria poco basica (pKa circa 5.29 vs i circa 10 delle amine alifatiche, soprattutto a causa dell'ibridizzazione sp^2 (sp^3 nelle amine alifatiche)), infatti il maggior carattere s ($1/3$ s nella piridina ed $1/4$ s nelle amine alifatiche) dell'ibrido della piridina comporta che il doppietto elettronico non condiviso sia tenuto più stretto dal nucleo dell'azoto e quindi sia meno disponibile per il protone, ossia sia meno basico.

Piridina ed alchilpiridine sono composti che si trovano in natura nel catrame di carbon fossile.

La piridina può essere ridotta a piperidina (amina secondaria satura ciclica). Entrambi questi anelli si ritrovano in molti prodotti naturali quali la nicotina e la piridossina.

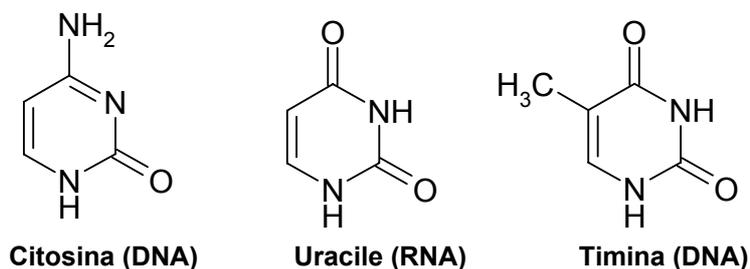


Come negli eterociclici pentatomici, anche negli esatomici, più di un gruppo CH può essere sostituito da un eteroatomo, in particolare N.

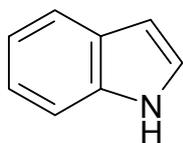
Avremo, quindi:



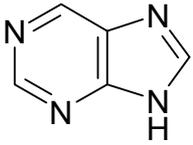
I derivati più importanti sono quelli della pirimidina, ovvero le basi azotate presenti negli acidi nucleici:



Un eterociclico pentatomico può essere condensato ad un secondo anello aromatico come nel caso dell'Indolo:

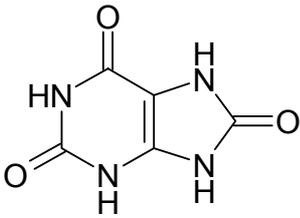


Infine, una importante classe di eterociclici ad anelli condensati è quella delle purine, date dalla condensazione di un anello pirimidinico con un anello imidazolico.

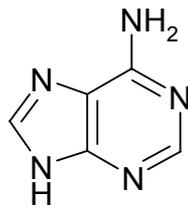


Purina

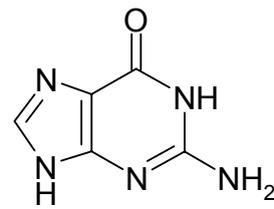
Nella classe delle purine si ricorda l'acido urico e le basi azotate puriniche del DNA, adenina e guanina.



Acido urico



Adenina



Guanina

STEREISOMERIA

Stereoisomeri: sono composti aventi la stessa formula bruta. Legami nello stesso ordine o sequenza, ma diversa disposizione spaziale.

Abbiamo già visto in precedenza gli **Isomeri di struttura o di posizione** che hanno stessa formula bruta, ma i C sono legati tra loro in diversa successione: Etanolo $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ e metossimetano $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$; Butano $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ e metilpropano $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_3$ e gli stereoisomeri che hanno o meno la possibilità di interconvertirsi, ovvero gli:

- **Stereoisomeri conformazionali:** Interconvertibili per rotazione attorno al legame C—C. Sono anche detti *conformer* o *rotamer*. Es.: conformazione alternata o eclissata dell'etano. La conformazione più stabile è quella alternata o stellata.
- **Stereoisomeri configurazionali:** Non interconvertibili. Esistono separatamente; per passare da una forma all'altra si deve rompere il legame C—C es: Isomeri *cis-trans* nei cicloalcani come il *cis-* ed il *trans-*1,2-dimetilciclopentano e negli alcheni come il *cis-*2-pentene ed il *trans-*2-pentene, *cis-*2-butene ed il *trans-*2-butene oppure il *cis-* ed il *trans-*3-metil-2-pentene. Gli isomeri *cis-* e *trans-* sono molecole diverse ed hanno caratteristiche fisiche e chimiche diverse.

Dal momento che i composti hanno una loro forma tridimensionale, una delle caratteristiche è la loro specularità e la eventuale sovrapponibilità della forma speculare.

Gli oggetti tridimensionali, in genere, possono essere **chirali** o **non chirali**:

- **Molecole chirali:** Immagini speculari della stessa molecola, **NON** sovrapponibili alla molecola originale. **NON** hanno un piano di simmetria.
- **Molecole achirali:** Immagini speculari della stessa molecola, **SONO** sovrapponibili alla molecola originale. **HANNO** un piano di simmetria.

Una molecola è chirale quando manifesta le proprietà simili a quelle delle mani. Un esempio di molecola chirale è il 2-clorobutano, mentre una molecola achirale è il 2-cloropropano.

La differenza tra queste due molecole è rappresentata dal cosiddetto centro chirale o centro stereogeno, il **Centro chirale o stereogeno** è costituito da un Carbonio legato a 4 gruppi diversi e si definisce *Carbonio asimmetrico*.

Due molecole che formano una coppia di immagini speculari non sovrapponibili sono dette "Enantiomeri"

- **Enantiomeri:** Coppia di stereoisomeri dotati di centro stereogeno. Le loro immagini speculari **NON** sono sovrapponibili. Hanno configurazione opposta in tutti i loro stereocentri. Sono quindi chirali. Sono molecole che hanno identiche proprietà achirali (densità, punto di ebollizione, solubilità ecc.) e diverse proprietà chirali (es.: rotazione della luce polarizzata).

Una molecola chirale, dotata quindi di carbonio asimmetrico (centro stereogeno) e la sua immagine speculare danno sempre luogo ad una coppia di enantiomeri.

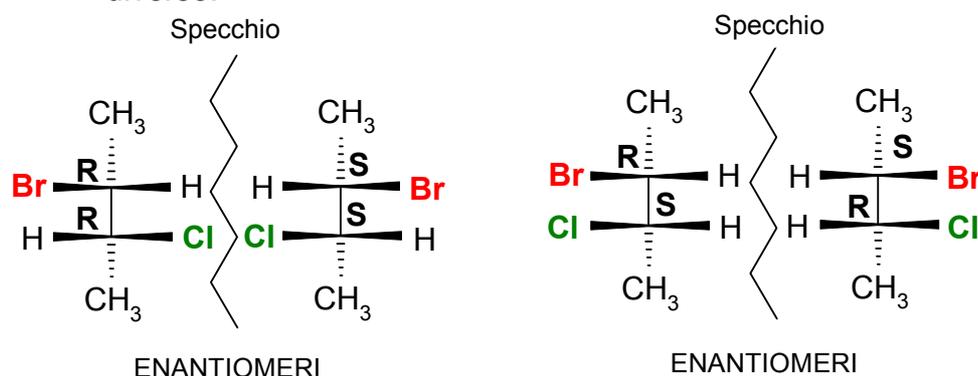
Nelle molecole achirali è sempre possibile individuare un piano di simmetria o piano speculare.

Esiste un altro tipo di stereoisomeri quando prendiamo in considerazione molecole dotate di più stereocentri (più carboni asimmetrici), un esempio classico sono i carboidrati. Quando vi sono composti con più di un centro stereogeno (più di un centro chirale) è importante stabilire quanti sono gli stereoisomeri possibili.

Prendendo come esempio il 2-bromo-3-clorobutano, dotato di due centri stereogeni, ciascuno di questi potrebbe avere una configurazione R o S. Sono pertanto possibili 2 coppie di enantiomeri (immagini speculari non sovrapponibili), ovvero 4 isomeri.

E' facile osservare come tra le due coppie di enantiomeri esistano delle forme che non sono neanche immagini speculari tra loro, pur avendo uguale formula i struttura. Se infatti osserviamo la prima e terza forma (2R,3R e 2R,3S), queste non sono immagini speculari. Sono sicuramente stereoisomeri, ma non enantiomeri. Le coppie di stereoisomeri di questo tipo si chiamano diastereomeri.

- **Diastereomeri:** Stereoisomeri che **NON** sono l'uno l'immagine speculare dell'altro (non sono, quindi, enantiomeri). Hanno la stessa configurazione in uno o più stereocentri, ma diversa negli stereocentri restanti. Differiscono per tutte le proprietà, sia chirali che achirali e si comportano, quindi, come sostanze chimiche diverse.



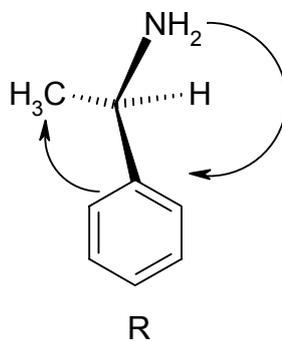
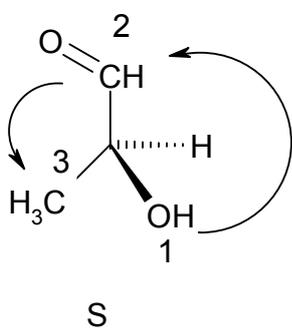
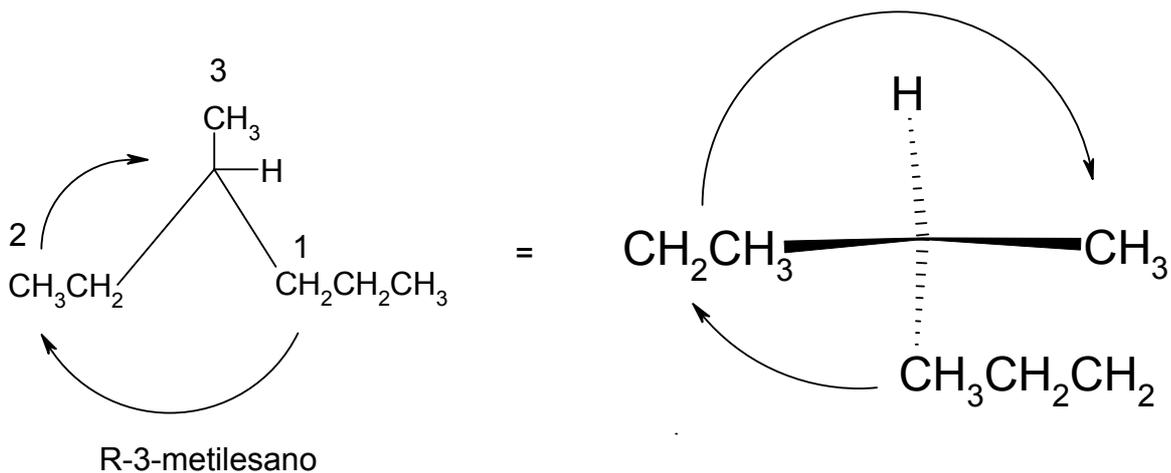
CONFIGURAZIONE E CONVENZIONE R-S

È un sistema che permette di indicare la configurazione di un particolare enantiomero, senza doverne scrivere per forza la formula. Dal latino R sta per Rectus, giusto, destro, e S per Sinistre.

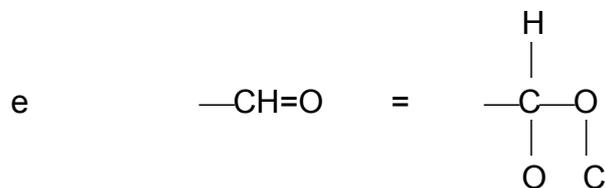
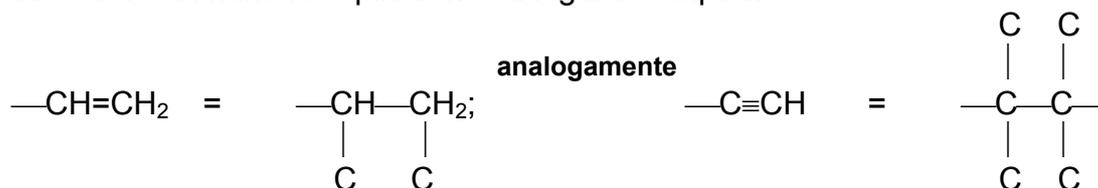
I quattro gruppi legati al C del centro chirale vengono messi nell'ordine di priorità in modo che l'osservatore stia dalla parte opposta a quella del gruppo a priorità più bassa, ovvero in asse con il legame C-gruppo a priorità più bassa.

Se per andare dal gruppo a priorità maggiore al minore, passando per gli intermedi, si procede in senso orario, la configurazione è R, nel caso contrario è S.

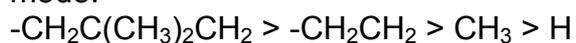
1. La priorità è data dal numero atomico: tanto più il numero è alto, quanto più alta è la priorità: $\text{Cl} > \text{O} > \text{C} > \text{H}$; $(\text{O} > \text{N} > \text{C})$.
2. Se due atomi legati allo stereocentro sono uguali, si procede fino a trovare delle differenze. Ad es. il gruppo etile ha priorità più alta rispetto al metile (all'etile è legato, infatti, un altro C mentre nel metile al C è legato H).



3. I legami insaturi vengono trattati come se le molecole coinvolte nel legame facessero un numero equivalente di legami semplici:

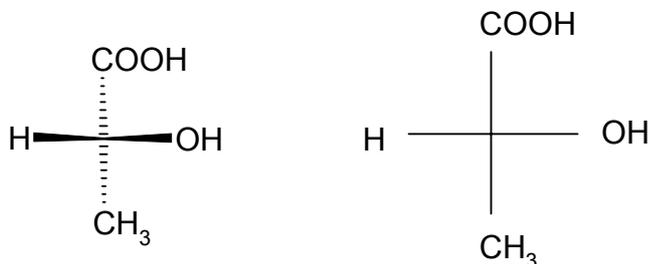


Negli idrocarburi ciclici, qualora contengano uno o più stereocentri, si procede allo stesso modo.



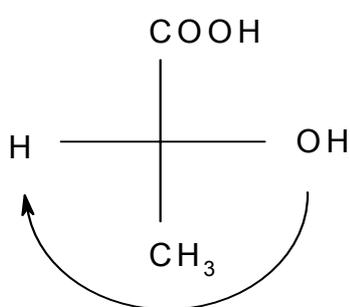
PROIEZIONI DI FISHER

Utili per mettere in evidenza la disposizione tridimensionale dei gruppi nelle molecole chirali, invece di utilizzare i simboli a cuneo e tratteggiati per i legami. Ponendo su un piano la formula dell'acido R-lattico, otterremo la proiezione di Fisher corrispondente.

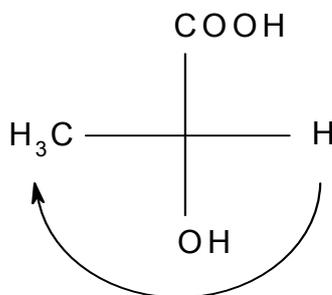


La disposizione delle proiezioni di Fisher è piana con le seguenti regole:

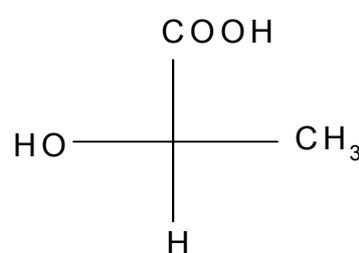
- Il carbonio stereogeno non si scrive ed è dato dalla intersezione dei segmenti orizzontali e verticali.
- I segmenti orizzontali rappresentano i gruppi che si trovano al di sopra del piano su cui giace lo stereocentro, mentre i segmenti verticali rappresentano i gruppi che si trovano al di sotto.
- Per mantenere la configurazione stereochimica, ovvero per non cambiarla nei propri enantiomeri, le proiezioni di Fisher possono essere ruotate di 180°, ma non di 90° (altrimenti si avrebbe la proiezione dell'enantiomero) e non possono essere staccate dal piano del foglio e capovolte (altrimenti anche in questo caso si otterrebbe la proiezione dell'altro enantiomero).
- Mantenendo un gruppo in posizione fissa e ruotando gli altri gruppi in direzione oraria o antioraria, la configurazione rimane la stessa



Rotazione



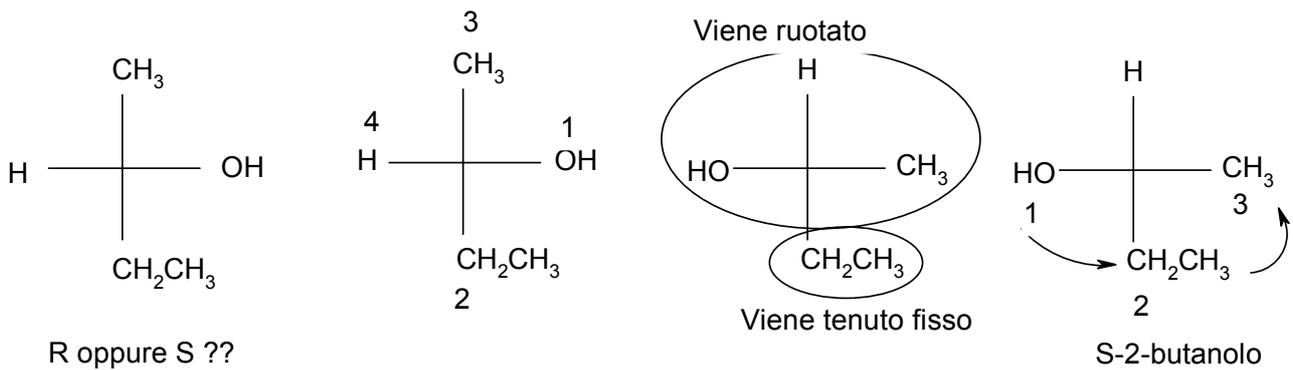
Rotazione



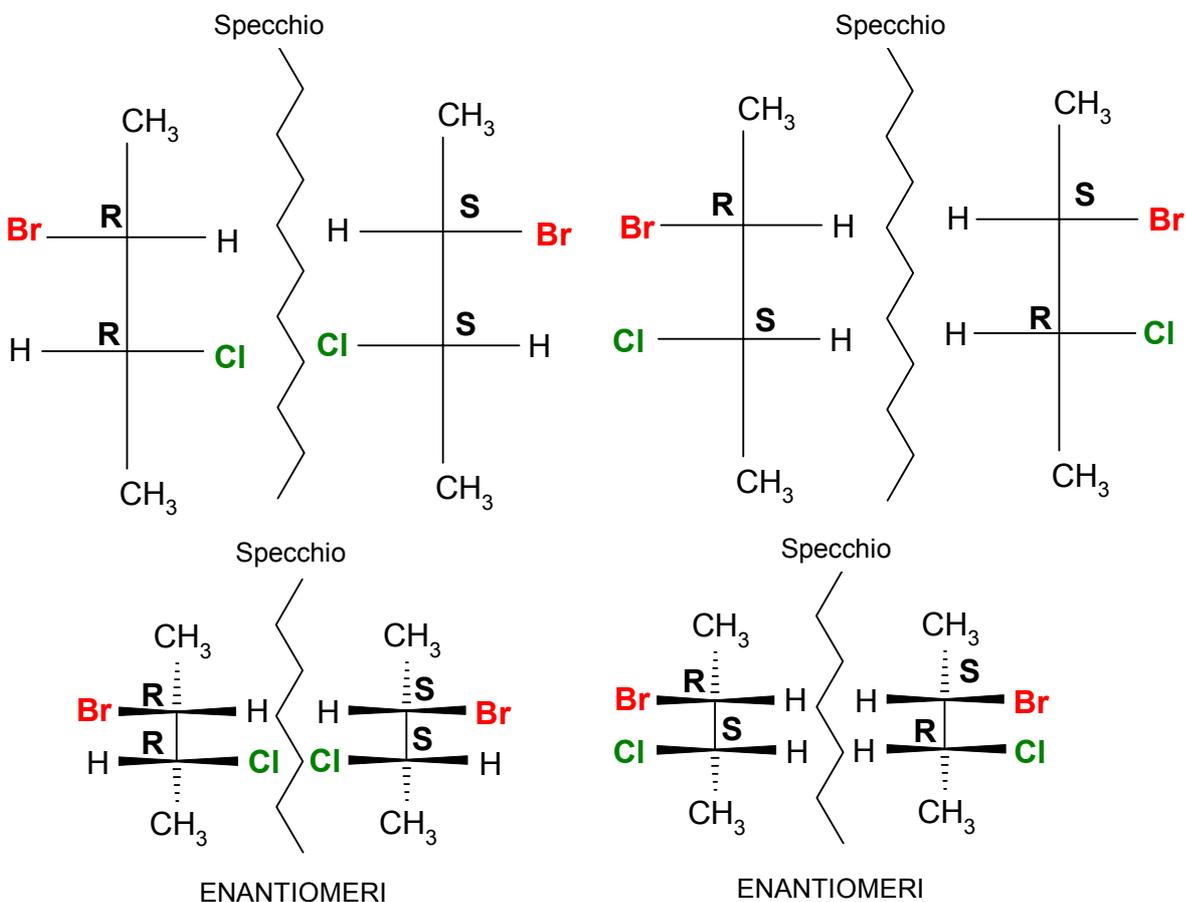
Questo movimento corrisponde alla rotazione del centro stereogeno attorno all'asse del legame C-COOH.

Per risalire alla configurazione **RS** dalle formule di Fisher, si procede nel modo seguente:

1. Si stabilisce la priorità dei gruppi.
2. Si tiene fisso un gruppo e si ruotano gli altri in modo che il gruppo a priorità più bassa vada a finire in alto.
3. Si osserva l'ordine di priorità che risulta.



Tornando all'esempio dei diastereomeri con il 2-bromo-3-clorobutano, le strutture secondo le proiezioni di Fisher diventano:



LUCE POLARIZZATA E POLARIMETRO

Un fascio di luce normalmente è formato da onde che vibrano su tutti i piani perpendicolari alla linea di propagazione. Quando il fascio di luce passa attraverso un materiale opportuno, il raggio che esce è costituito da onde che vibrano su unico piano. Uno di questi materiali è carbonato di calcio cristallino detto **Prisma di Nicol** o da un composto organico cristallino detto **Polaroid** e la luce con tale caratteristica si chiama luce polarizzata linearmente.

Mettendo sulla stessa linea due polarizzatori, un fascio di luce potrà attraversarli entrambi solo se questi hanno gli assi paralleli.

Il polarimetro è costituito da due polarizzatori separati da una camera portacampione e da una sorgente di luce.

Gli assi delle due lenti polarizzate vengono orientati in modo da non fare passare alcuna luce (ortogonalmente).

Se la sostanza che riempie il portacampione è otticamente inerte, non passerà alcuna luce, mentre se è otticamente attiva farà ruotare il piano di polarizzazione, facendo filtrare un po' di luce dalla lente anteriore. Ruotando questa in senso orario o antiorario, si riporterà il campo al buio. La direzione della rotazione ed il numero di gradi necessario per fare questa operazione daranno indicazione se la sostanza è (+) destrorotatoria (rotazione in senso orario o verso destra) o (-) levorotatoria (rotazione in senso antiorario o verso sinistra).

Se una molecola è achirale, per ciascuna molecola che fa ruotare la luce in una direzione, ne esisterà un'altra ad orientamento speculare che farà ruotare la luce in senso inverso, quindi le molecole chirali sono otticamente inattive. Nel caso di molecole chirali, invece, l'immagine speculare non è sovrapponibile alla molecola originale ed è propria di una molecola diversa, quindi la rotazione non viene compensata da molecole speculari sovrapponibili e la luce viene deviata. Le molecole chirali, sono quindi otticamente attive.

Definizioni:

- **Isomeri di struttura o di posizione:** Hanno stessa formula bruta, ma i C sono legati tra loro in diversa successione: Etanolo $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ e metossimetano $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ Butano $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ e metilpropano $(\text{CH}_3)_2\text{CH—CH}_3$
- **Stereoisomeri:**
- **Stereoisomeri conformazionali:** Interconvertibili per rotazione attorno al legame C—C. Sono anche detti *conformer* o *rotamer*. Es.: conformazione alternata o eclissata dell'etano. La conformazione più stabile è quella alternata o stellata.
- **Stereoisomeri configurazionali:** Non interconvertibili. Esistono separatamente; per passare da una forma all'altra si deve rompere il legame C—C es: Isomeri *cis-trans* nei cicloalcani come il *cis-* ed il *trans-1,2-dimetilciclopentano* e negli alcheni come il *cis-2-pentene* ed il *trans-2-pentene*, *cis-2-butene* ed il *trans-2-butene* oppure il *cis-* ed il *trans-3-metil-2-pentene*. Gli isomeri *cis-* e *trans-* sono molecole diverse ed hanno caratteristiche fisiche e chimiche diverse.
- **Molecole chirali:** Immagini speculari della stessa molecola, **NON** sovrapponibili alla molecola originale. **NON** hanno un piano di simmetria.
- **Molecole achirali:** Immagini speculari della stessa molecola, **SONO** sovrapponibili alla molecola originale. **HANNO** un piano di simmetria.
- **Centro chirale o stereogeno:** Costituito da un Carbonio legato a 4 gruppi diversi e si definisce *Carbonio asimmetrico*.
- **Enantiomeri:** Coppia di stereoisomeri dotati di centro stereogeno. Le loro immagini speculari **NON** sono sovrapponibili. Hanno configurazione opposta in tutti i loro stereocentri. Sono quindi chirali. Sono molecole che hanno identiche proprietà achirali (densità, punto di ebollizione, solubilità ecc.) e diverse proprietà chirali (es.: rotazione della luce polarizzata).
- **Diastereomeri:** Stereoisomeri che **NON** sono l'uno l'immagine speculare dell'altro (non sono, quindi, enantiomeri). Hanno la stessa configurazione in uno o più stereocentri, ma diversa negli stereocentri restanti. Differiscono per tutte le

proprietà, sia chirali che achirali e si comportano, quindi, come sostanze chimiche diverse.

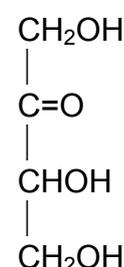
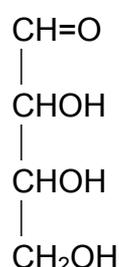
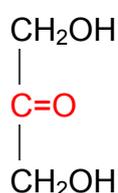
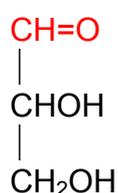
- **Epimeri:** (Carboidrati-monosaccaridi). Diastereoisomeri che differiscono per la configurazione di un solo centro stereogeno.
- **Carbonio anomero:** Carbonio semiacetalico (forma ciclica) che forma un nuovo centro stereogeno: è l'unico legato a due molecole di O (*Vedi carboidrati*).
- **Anomeri:** Monosaccaridi che differiscono solo per la configurazione del centro anomero: sono un tipo particolare di epimeri (*Vedi carboidrati in forma aldeidica ciclica*).
- **Composti meso:** Sono diastereoisomeri achirali di molecole dotate di più di un centro chirale. I centri chirali hanno configurazioni opposte e sono possibili tutte le volte che gli stereocentri sono legati agli stessi gruppi
- **Miscela racemica:** Miscela 50:50 di enantiomeri. E' otticamente inattiva in quanto le rotazioni dei due enantiomeri si annullano a vicenda.

CARBOIDRATI

Altrimenti detti idrati di carbonio. Il termine deriva dal fatto che la formula molecolare, ad es. del glucosio, poteva essere scritta $C_6H_{12}O_6$, ma anche $C_6(H_2O)_6$. I carboidrati sono poliidrossialdeidi o poliidrossichetoni ed in base alla loro struttura potevano essere classificati come monosaccaridi, oligosaccaridi e polisaccaridi. Oligosaccaridi formati da non più di 2 – 3 unità di monosaccaridi (di e trisaccaridi) e polisaccaridi formati da lunghe catene di monosaccaridi.

Monosaccaridi:

Classificati in base al numero di atomi di carbonio (triosi, tetrosi, pentosi, esoso ecc.) ed in base alla fatto che il carbonile è aldeidico o chetonico (aldosi e chetosi). I più semplici sono la gliceraldeide ed il diidrossiacetone (triosi); tutti i successivi derivano dall'aggiunta di un atomo di carbonio che porta legato un ossidrile.



Gliceraldeide
(Aldoso -trioso)

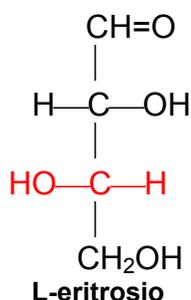
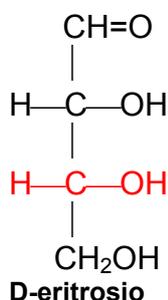
Diidrossiacetone
(chetoso – trioso)

Tetroso (Aldoso)

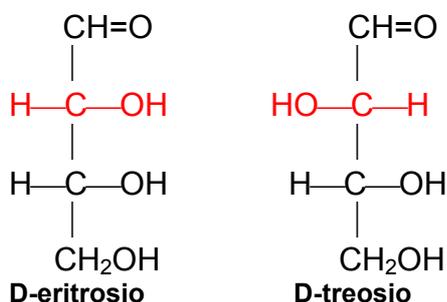
Tetroso (Chetoso)

Per la rappresentazione dei carboidrati si utilizzano le proiezioni di Fisher, il quale ha introdotto una nomenclatura stereochimica.

Accanto alla configurazione R e S, che segue le sue regole, Fisher ha assegnato la lettera maiuscola D alla configurazione (+)-gliceraldeide, ovvero quella con l'ossidrile a destra e la lettera maiuscola L alla configurazione (-)-gliceraldeide, ovvero quella con l'ossidrile a sinistra. Estendendo il concetto ai monosaccaridi a catena più lunga, si può dire che viene assegnata la lettera D ai carboidrati il cui C stereogeno più lontano è uguale a quello della (+)-gliceraldeide. Esisteranno, così carboidrati della serie D e L a seconda se sulle proiezioni di Fisher l'ossidrile del C stereogeno più lontano dalla funzione aldeidica si trova rispettivamente a destra o a sinistra del C stereogeno.



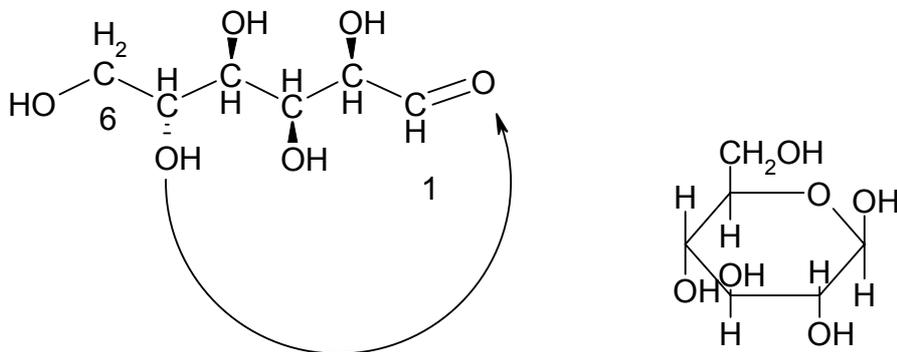
Ogni volta che si aggiunge un gruppo CHOH ad aumentare il numero di atomi di carbonio del monosaccaride, il nuovo gruppo stereogeno può avere l'ossidrilico a destra o sinistra.



La differenza tra i due è che sono una coppia di diastereoisomeri, ovvero sono stereoisomeri, ma non enantiomeri (non sono immagine speculare l'uno dell'altro). I diastereoisomeri che differiscono per la configurazione di un solo centro stereogeno prendono il nome di epimeri.

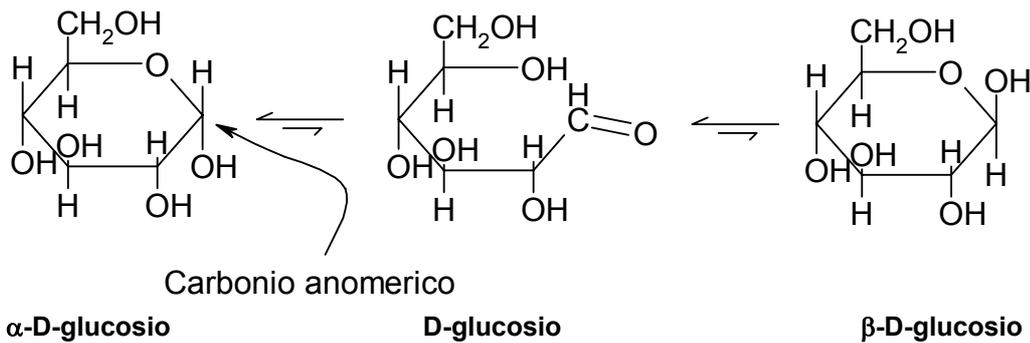
Forme semiacetaliche cicliche:

Così come visto con le aldeidi, gli alcoli si sommano velocemente e reversibilmente al carbonile aldeidico e chetonico a formare semiacetali. Nel caso dei monosaccaridi, la reazione interviene all'interno della stessa molecola, infatti i monosaccaridi esistono prevalentemente in forma semiacetalica ciclica.

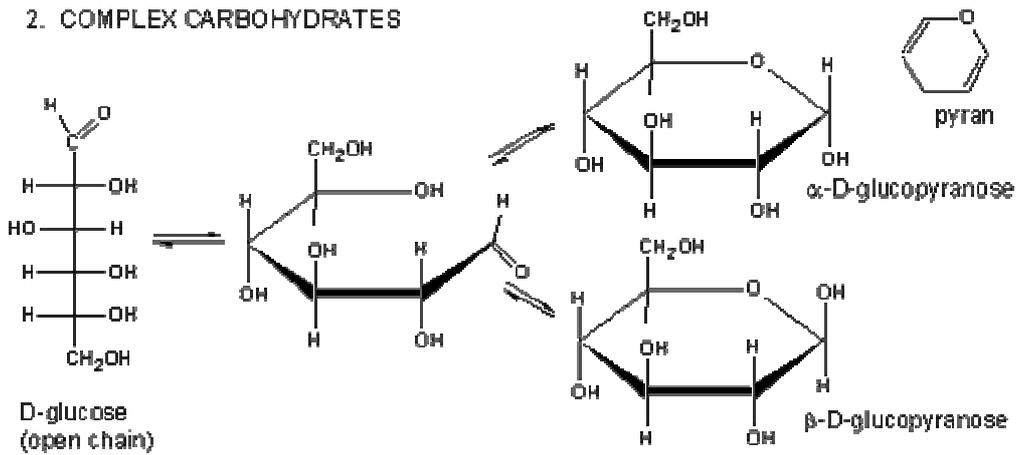


Nelle proiezioni classiche degli zuccheri (proiezioni di Haworth) in cui l'anello viene disegnato come se fosse piano e visto di lato, i C sono numerati e disposti in senso orario, a partire dal C1 a destra.

Nelle forme aldeidiche cicliche si distingue il Carbonio anomero, ovvero il Carbonio semiacetalico, che forma un nuovo centro stereogeno ed è riconoscibile in quanto è l'unico ad essere legato a due molecole di ossigeno. Due monosaccaridi che differiscono solo per la configurazione del centro anomero si chiamano anomeri e sono, in buona sostanza, un tipo particolare di epimeri.



2. COMPLEX CARBOHYDRATES

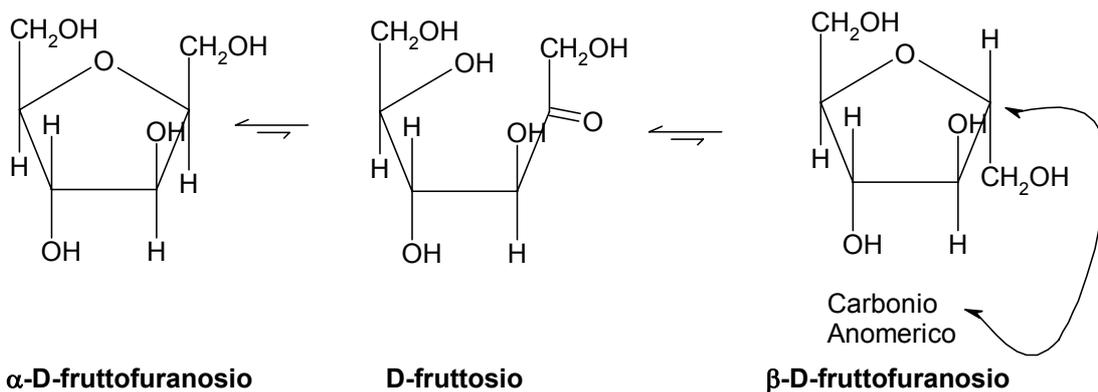


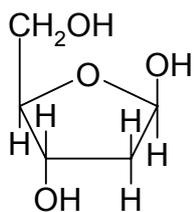
Le forme α e β del D-glucosio sono anomeri e diastereoisomeri ed hanno diverse proprietà chimiche e fisiche, ma in soluzione acquosa si interconvertono l'uno nell'altro.

L' α -D-glucosio cristallino, sciolto in soluzione acquosa, dà una rotazione ottica di $+112^\circ$ che diminuisce gradualmente fino a raggiungere il valore di $+52^\circ$.

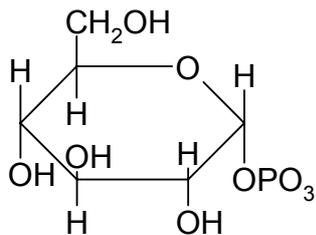
A sua volta il β -D-glucosio cristallino sciolto in acqua, partendo da un iniziale valore di rotazione di $+19^\circ$, aumenta gradualmente fino a raggiungere l'equilibrio di $+52^\circ$. Questo fenomeno di variazione della rotazione ottica si chiama **mutarotazione** ed è spiegato dall'equilibrio in soluzione tra le due forme α e β con continua apertura dell'anello a formare l'una e l'altra forma.

Le forme cicliche dei carboidrati prendono il nome da due strutture eterocicliche, a 5 e 6 atomi il cui eteroatomo è l'O: Il pirano ed il furano. I piranosio si formano per reazione tra il carbonile e l'ossidrilico in C-5. Talvolta la reazione avviene con il C-4 dando luogo a strutture a 5 termini dette furanosiche; anche per le strutture a 5 termini vale il discorso sul C anomero.

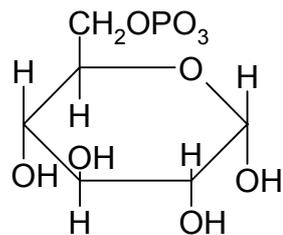




β-2-desossi-D-ribosio



α-D-glucosio-1-fosfato



α-D-glucosio-6-fosfato