

Introduzione alla chimica organica, nomenclatura, alcani

lunedì 1 dicembre 2014

09:17

Ogni forma di vita sulla Terra è basata sulla chimica del carbonio: **ogni organismo vivente è fatto da composti organici**. Sono composti organici il DNA, le proteine, i cibi che mangiamo e i vestiti che indossiamo.

Fino al XIX secolo si pensava che i composti organici fossero derivati dagli organismi viventi, che ci fosse un qualche fluido vitale. Nel 1828 un chimico tedesco, Wöhler, fece un esperimento rivoluzionario: prese del cianato d'ammonio $\text{NH}_4^+\text{CNO}^-$, lo scaldò ed ottenne l'urea; trasformò perciò un composto inorganico in un composto organico in laboratorio.

A questo punto la **definizione di composto organico** cambiò in **tutti i composti del carbonio**.

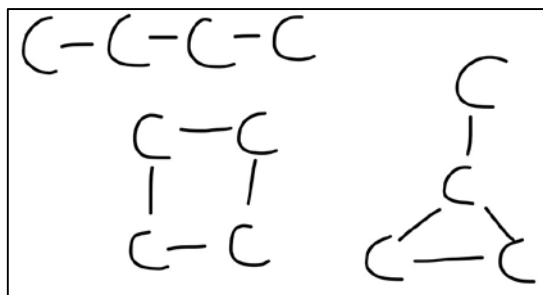
I composti del carbonio sono così tanti e così importanti perché il carbonio ha un'alta versatilità di legame.

I prodotti del carbonio possono essere naturali o di sintesi (in laboratorio).

Esistono circa dieci milioni di composti del carbonio; questi si distinguono in base ai gruppi funzionali.

I gruppi funzionali:

- Sono le **unità in base** alle quali i composti organici sono divisi in famiglie;
- Sono anche i **siti coinvolti nelle reazioni** chimiche;
- **Determinano** le **proprietà fisiche** dei vari composti;
- Servono per **assegnare il nome** alle sostanze.



Di gruppi funzionali ce ne sono tanti, noi faremo i principali e poi i biocomposti.

Quando si dà il **nome al composto** si hanno tre parti:

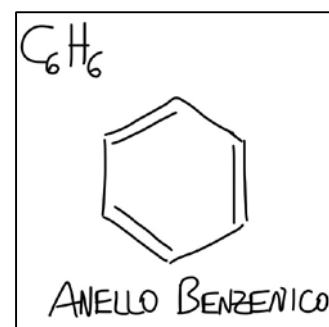
- **Prefisso**: ci dice i **sostituenti**, le altre sostanze presenti in una molecola;
- **Radice**: ci dice quanti carboni ci sono nello scheletro principale della molecola organica;
- **Suffisso**: è legato al gruppo funzionale.

Es - Metanolo: "met" sta per un carbonio solo, "olo" perché è un alcol.

Il primo gruppo che vediamo sono gli **idrocarburi**, presentano **legami C/H**.

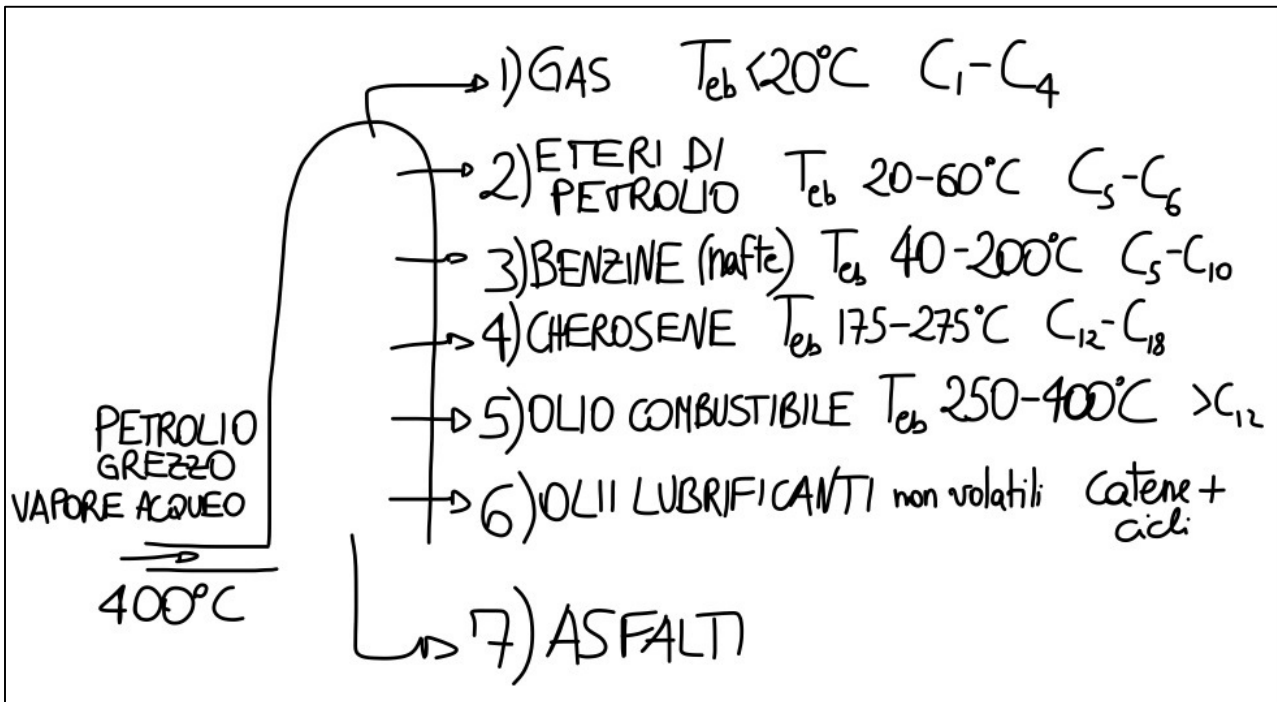
Essi possono essere:

- **Saturi**: presentano solo legami semplici (σ) tra i carboni, si chiamano **alcani**;
- **Insaturi**:
 - **Alcheni**: uno o più doppi legami C-C;
 - **Alchini**: uno o più tripli legami C-C;
 - **Areni**: uno o più anelli di tipo benzenico.



Il **petrolio** è una miscela liquida complessa di composti organici comprendenti alcani e/o cicloalcani.

Gli idrocarburi vengono prodotti dal petrolio. Il processo di distillazione frazionata del petrolio fa separare le varie sostanze organiche a seconda del loro punto di ebollizione: i più volatili (p.e. più basso) vanno più in alto nella torre di ebollizione mentre quelli con p.e. più alto stanno verso il basso.

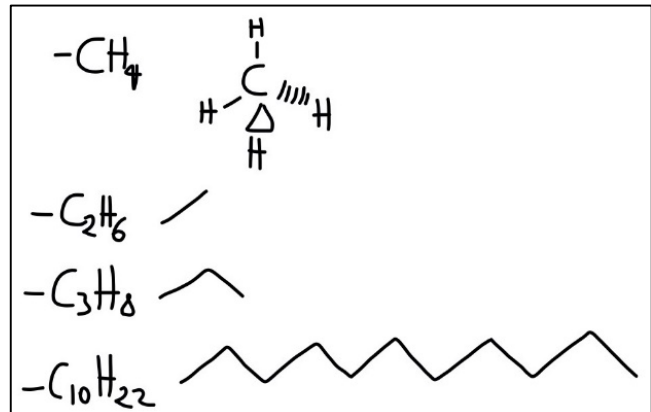


Alcani

Abbiamo tutti legami C/H, i carboni sono tutti ibridati sp^3 e perciò sono tetraedrici, tutti i legami sono sigma. La formula generica è $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, la loro desinenza è "ano".

Alcuni alcani sono:

- CH_4 - metano - 1C
- C_2H_6 - etano - 2C
- C_3H_8 - propano - 3C
- C_4H_{10} - butano - 4C
- C_5H_{12} - pentano - 5C
- C_6H_{14} - esano - 6C
- C_7H_{16} - eptano - 7C
- C_8H_{18} - ottano - 8C
- C_9H_{20} - nonano - 9C
- $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ - decano - 10C



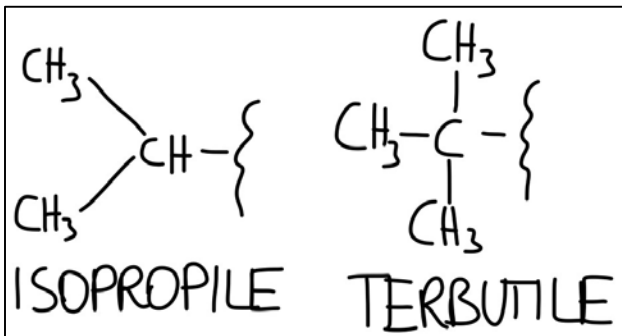
La rappresentazione grafica semplificata che si usa in chimica organica è lo scheletro della molecola dove al vertice di ogni segmento c'è un carbonio e non rappresentiamo gli idrogeni ma solo gli atomi diversi dal carbonio.

Nomenclatura IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

La nomenclatura dei composti organici è stata stabilita dalla IUPAC in modo tale che in ogni parte del mondo si possa risalire alla struttura del composto in base al nome.

Le regole IUPAC per gli alcani sono:

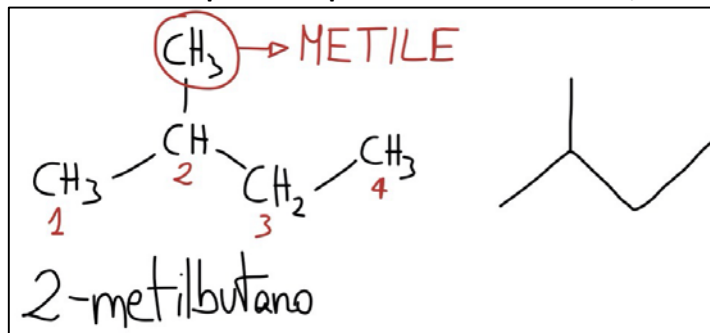
1. **Gli alcani senza ramificazione prendono il nome dal numero di atomi di carbonio che contengono;**



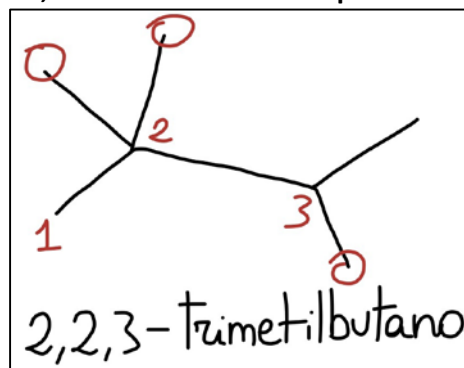
2. Nel caso di alcani a catena ramificata si individua la catena più lunga esistente, questa è chiamata catena principale da cui deriva il nome base dell'alcano;

3. I gruppi legati alla catena principale si chiamano sostituenti; i sostituenti saturi (formati da C/H legami σ) hanno il nome derivato dall'alcano corrispondenti con il suffisso "ile" invece di "ano". Es: $-\text{CH}_3$ metile, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ etile, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ propile; alcuni sostituenti hanno dei nomi particolari (si veda a lato);

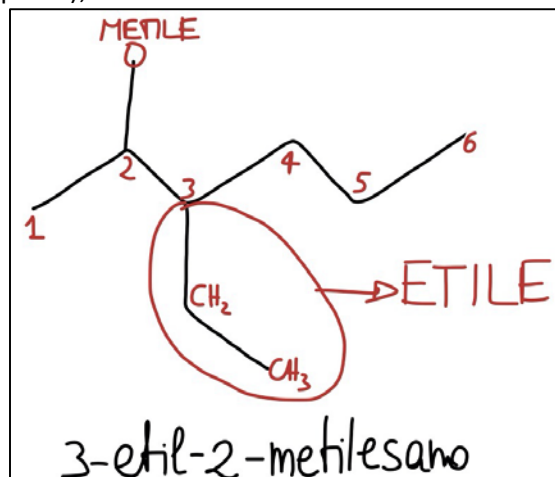
4. Per convenzione si parte a numerare i carboni dall'estremità della catena che permette di indicare la prima ramificazione con il numero più piccolo possibile. Il nome risulta composto dal nome della catena base preceduto dai nomi dei gruppi alchilici privati della "e" finale messi in ordine alfabetico e preceduti dal numero che indica la posizione preceduto da un trattino;



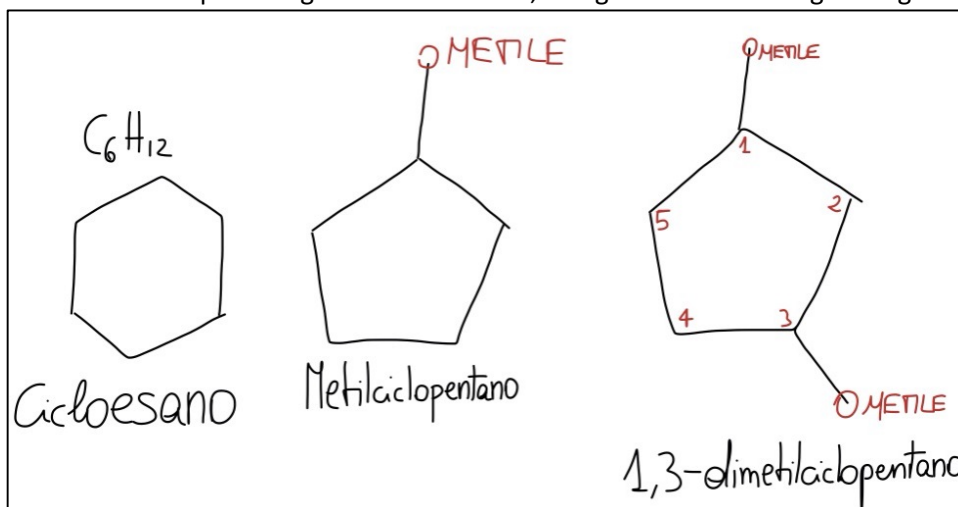
5. Se ci sono due sostituenti identici, il numero che indica la posizione va ripetuto due volte;



6. Se ci sono due o più sostituenti diversi vanno messi in ordine alfabetico senza considerare i prefissi moltiplicativi (di, tri, tetra, penta);



7. Se un composto (alcano) è ciclico prende il nome dall'alcano con lo stesso numero di atomi di carbonio con il prefisso "ciclo". Per quanto riguarda i sostituenti, si seguono le stesse regole degli alcani lineari.



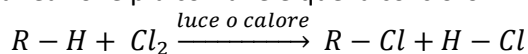
Vediamo le **proprietà fisiche degli alcani**: sono composti **completamente apolari** e le forze intermolecolari (dipolo indotto-dipolo indotto) deboli. Gli alcani hanno **punto di fusione e punto di ebollizione bassi** che crescono con l'aumentare del numero di carboni.

Alcano	Fusione	Ebollizione
CH ₄	-182 °C	-167 °C
C ₂ H ₆	-183 °C	-88 °C
C ₆ H ₁₀	-95 °C	68,7 °C
C ₁₃ H ₂₈	-55 °C	235 °C

Gli alcani sono chimicamente inerti e perciò sono molto usati come solventi nelle reazioni chimiche organiche.

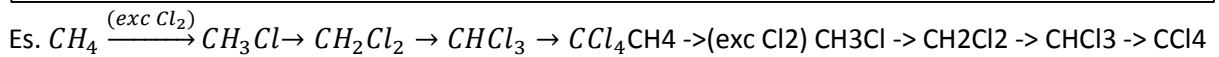
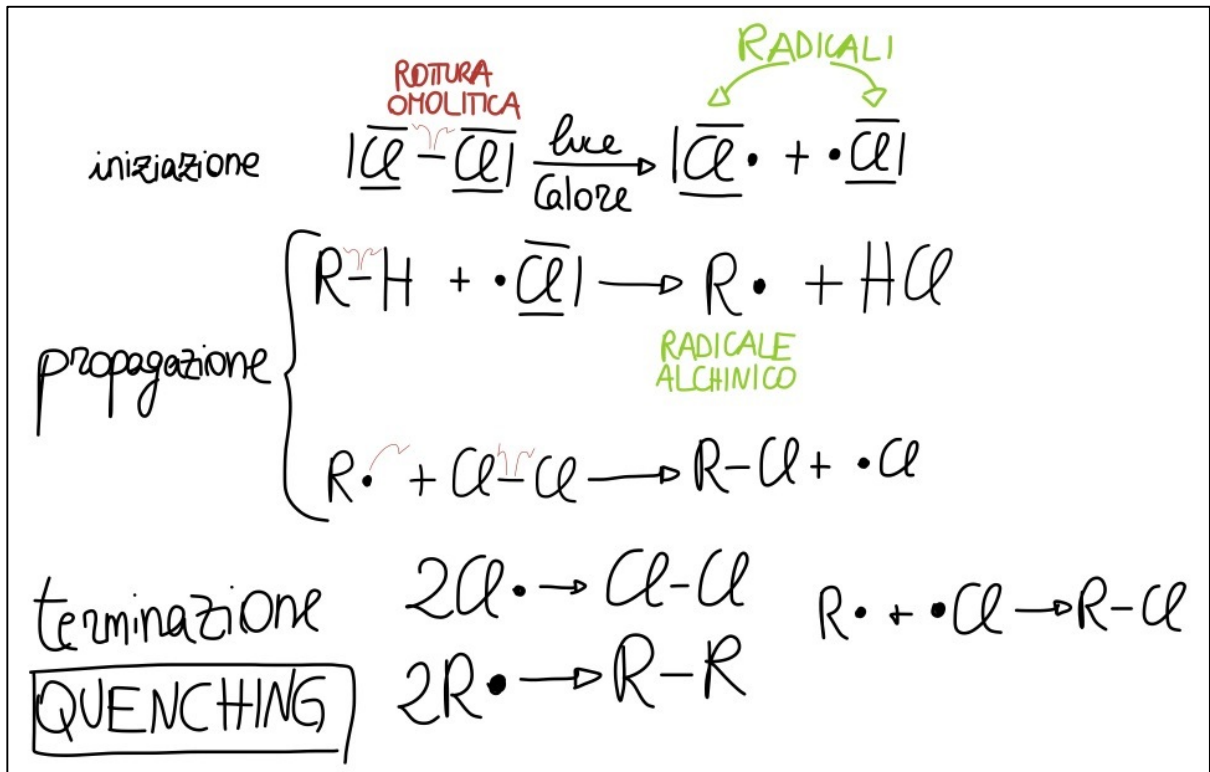
Vediamo allora la reattività degli alcani: sono di due tipi, con l'ossigeno e con gli alogeni. Gli alcani non reagiscono con acidi e basi, con agenti ossidanti e riducenti comuni.

1. **La reazione con l'ossigeno è la combustione**: è una reazione esotermica ($\Delta H^\circ < 0$) che produce CO₂ + H₂O;
2. **Alogenazione degli alcani**. La reazione più comune è quella col cloro.

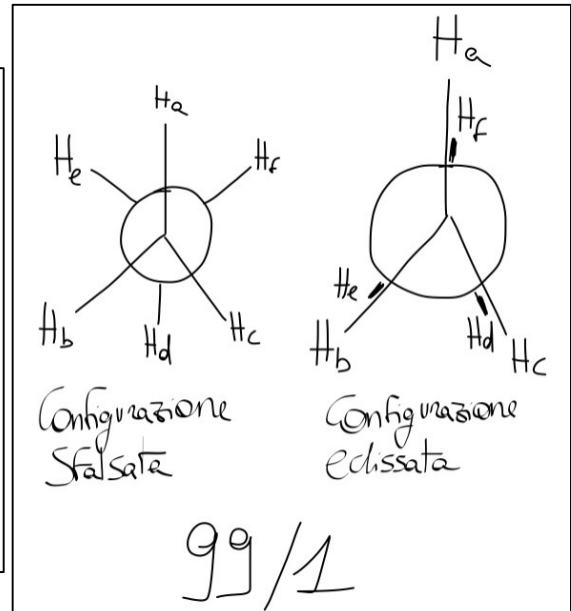
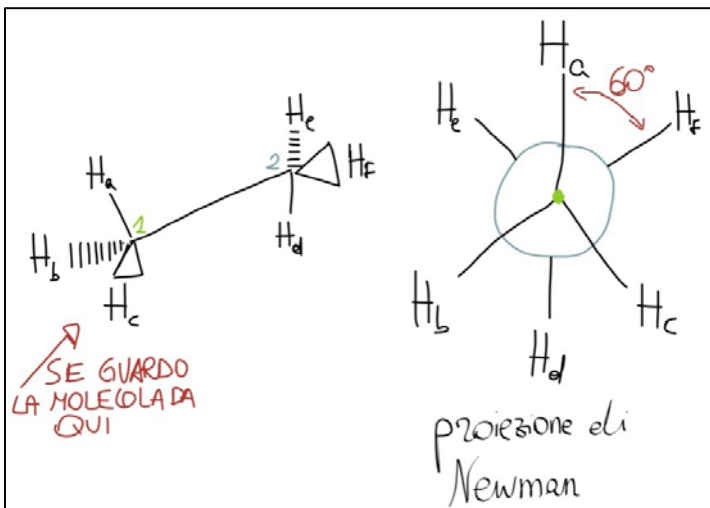


È una **reazione di sostituzione** $C - H \rightarrow C - Cl$

La reazione di clorurazione dell'alcano è una **reazione radicalica**.

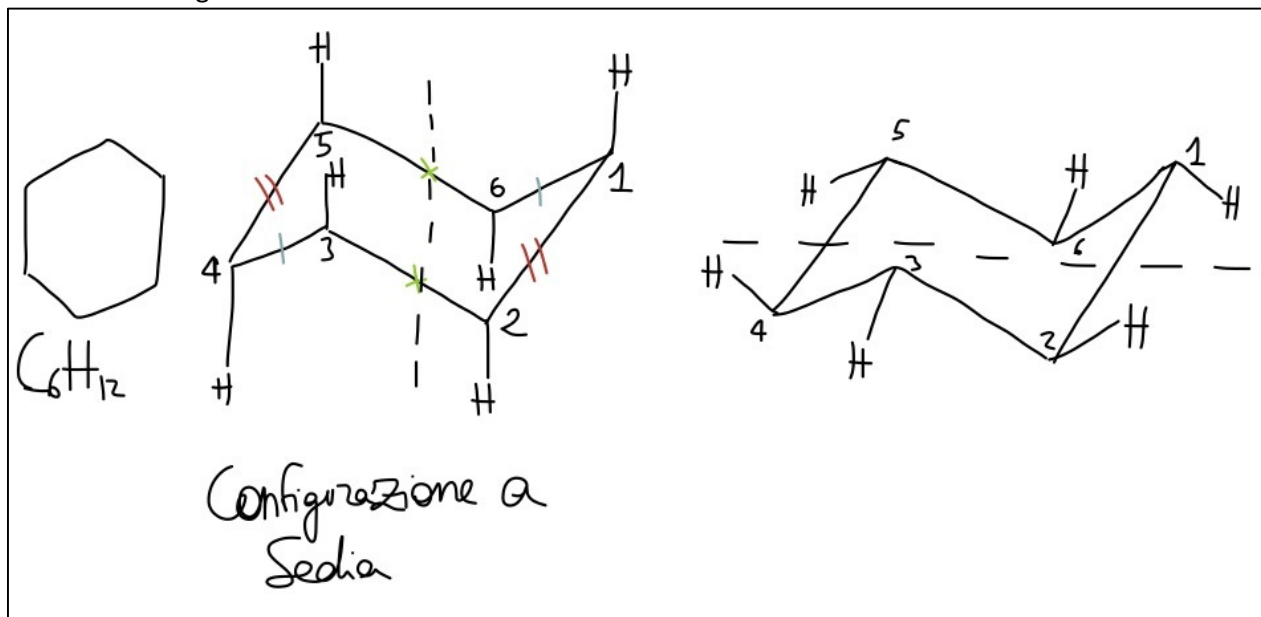


Si chiama conformazione ogni disposizione tridimensionale degli atomi in una molecola che deriva dalla rotazione intorno ad un legame semplice.



La barriera torsionale è, nel nostro esempio, di 3kcal/mol.

Vediamo la configurazione tridimensionale del cicloesano:

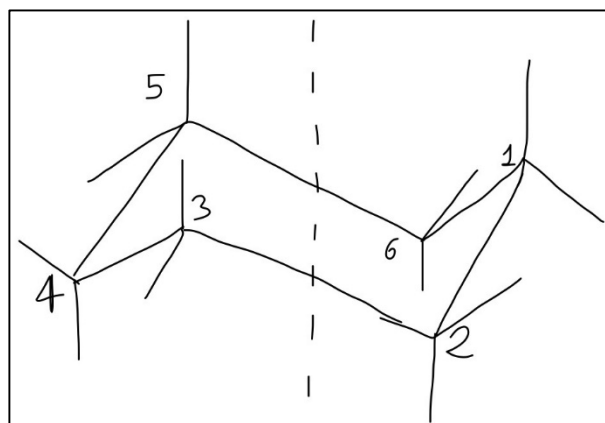
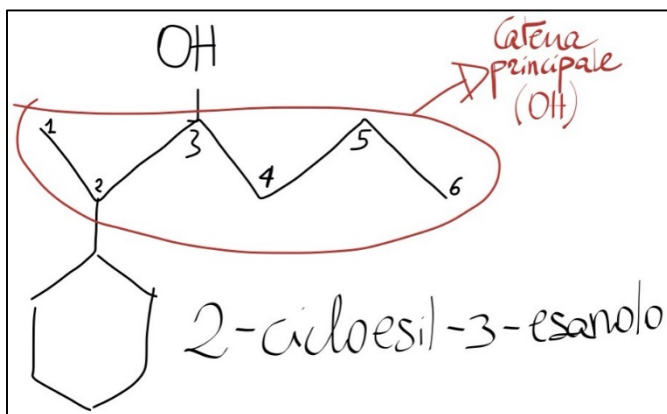
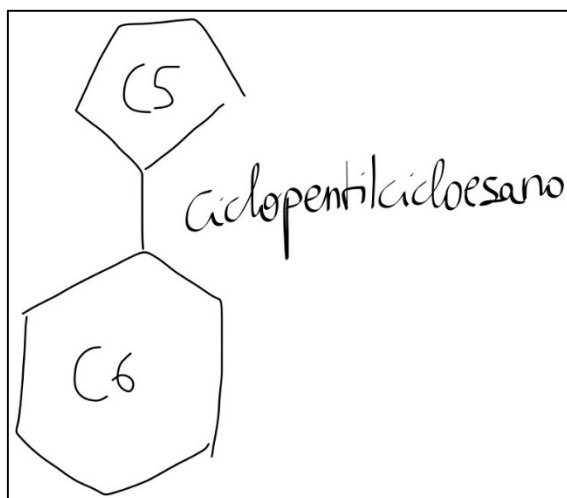
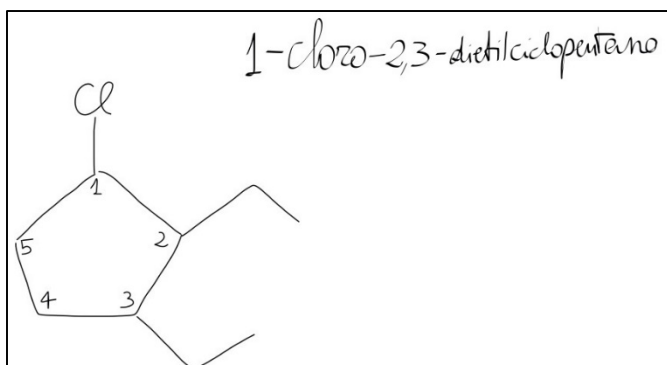


In realtà bisognerebbe disegnare tutti gli idrogeni in un unico disegno 3D.

Sostituenti, cicloalcani, alcheni e alchini

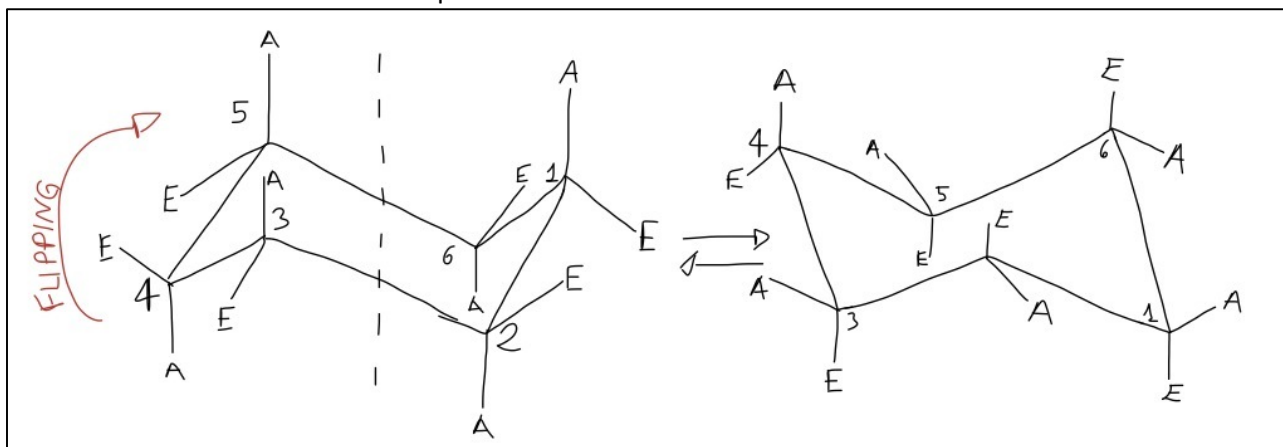
venerdì 5 dicembre 2014

08:26



Torniamo a vedere la **struttura a sedia del cicloesano**, che è quella **più stabile** possibile perché tutti i legami sono sfalsati e nessuno eclissato.

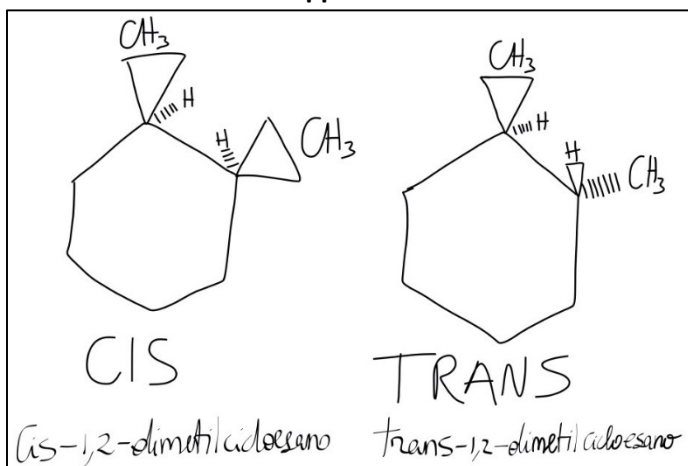
Si parla di **flipping delle sedie** quando la sedia normale e il suo stereoisomero sono in equilibrio tra loro: tutti i sostituenti assiali diventano equatoriali e viceversa.



Inoltre nel cicloesano i sostituenti più grossi "preferiscono" le posizioni equatoriali perché in questo modo sono più lontani dagli altri sostituenti, come nel clorocicloesano o nel terbutilcicloesano.

Quando disegno dei cicli con sostituenti diversi posso avere diverse stereochimiche.

Si indica con "cis" un cicloalcano in cui entrambi i sostituenti sono dallo stesso lato, e con "trans" quando i sostituenti sono da lati opposti.



Nel primo caso i sostituenti devono essere uno assiale e uno equatoriale (cis), mentre nel caso trans devono essere o entrambi assiali o entrambi equatoriali.

Alcheni e alchini sono gli idrocarburi insaturi (che presentano perciò doppi e tripli legami).

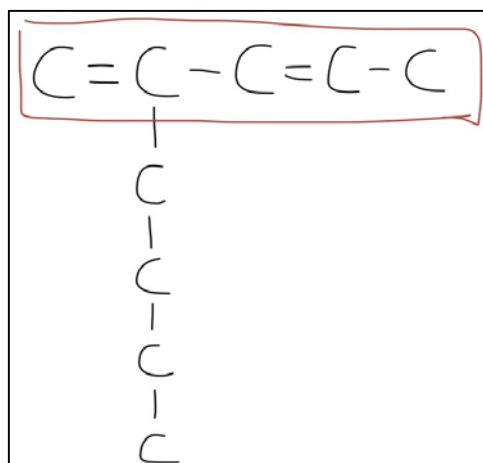
La formula molecolare degli **alcheni** è: C_nH_{2n} .

La formula molecolare degli **alchini** è C_nH_{2n-2} .

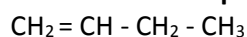
Alcheni e alchini si ottengono dal cracking del petrolio

Nomenclatura:

1. La presenza del **doppio legame** è evidenziata dal **suffisso in "ene"**, la presenza del **triplo legame** è evidenziata dal suffisso in "ino"; se c'è **sia un doppio sia un triplo legame**, il suffisso è "enino".
2. Si sceglie come **catena principale la catena di atomi di carbonio che contiene tutti e due gli atomi del carbonio del doppio o del triplo legame**.
3. La **numerazione** delle estremità più vicina al legame multiplo in modo che **gli atomi di carbonio di questo legame vengano assegnati ai numeri più bassi possibili**.



4. **Per indicare la posizione del legame multiplo ci si deve riferire all'atomo di carbonio di questo legame che ha il numero più basso.**



1 2 3 4

Questo lo chiamiamo 1-butene.

Se avessimo $CH_3 - CH = CH - CH_3$ lo chiameremmo 2-butene

5. **Se i legami multipli sono più di uno, la numerazione deve iniziare dall'estremità più vicina a quello che viene per primo.**

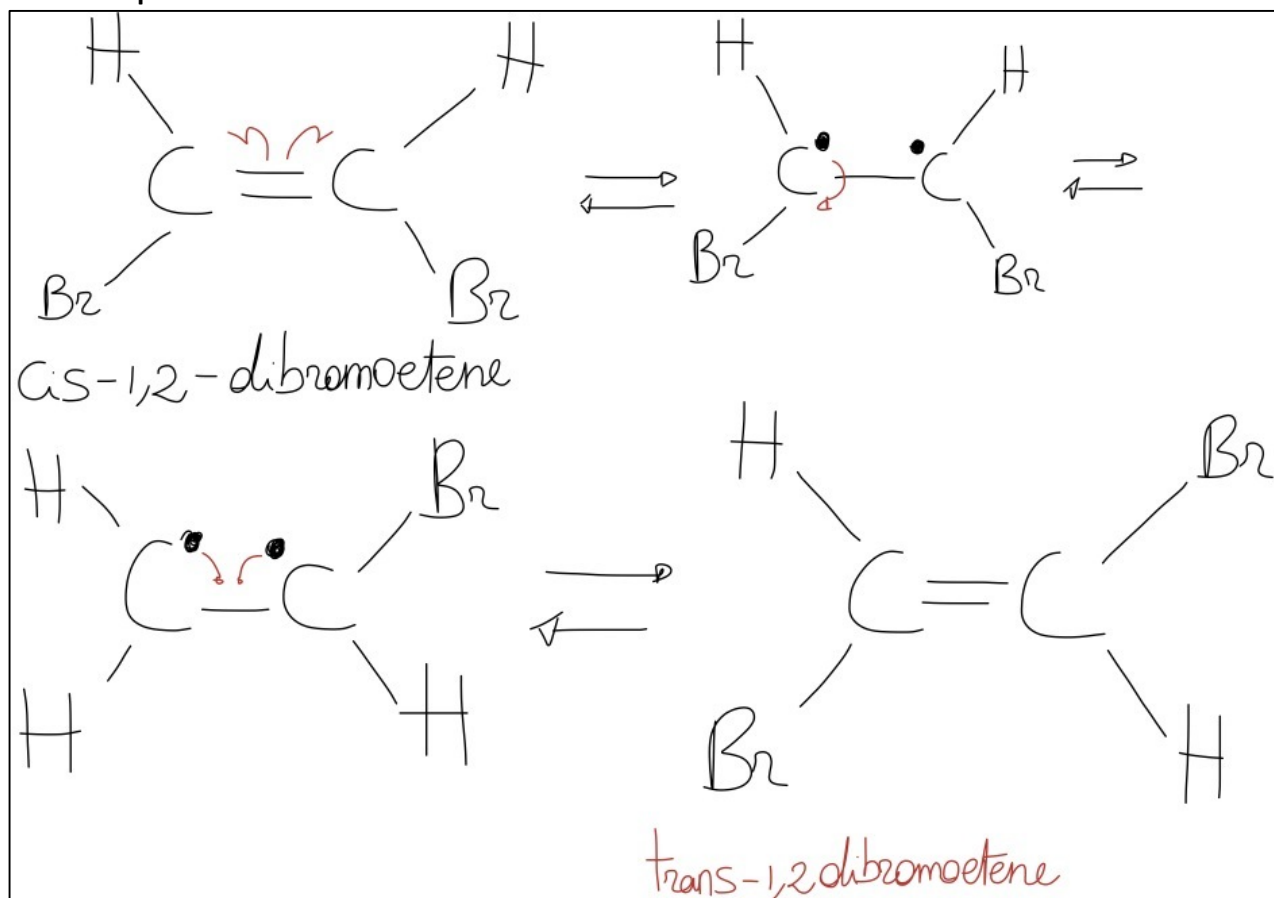
6. Se il doppio e il triplo legame sono equidistanti dalle estremità della catena, è il doppio legame quello che prende la numerazione più bassa.

Nomi d'uso e proprietà

Formula	IUPAC	Nome d'uso	Gruppo	Alcheni	Alchini
CH ₂ =CH ₂	Etene	Etilene	Ibridazione	sp ₂	sp
CH ₂ =CH-CH ₃	Propene	Propilene	Geometria	Trigonale planare	Lineare

Non c'è rotazione perché vi sono legami π, gli elettroni che costituiscono i legami π sono quelli che reagiranno.

Vediamo il processo di isomerizzazione:



Per questo processo sono necessarie circa 60kcal/mol.

Come facciamo però ad indicare nel nome le posizioni dei sostituenti quando questi sono diversi e perciò non possiamo usare cis e trans?

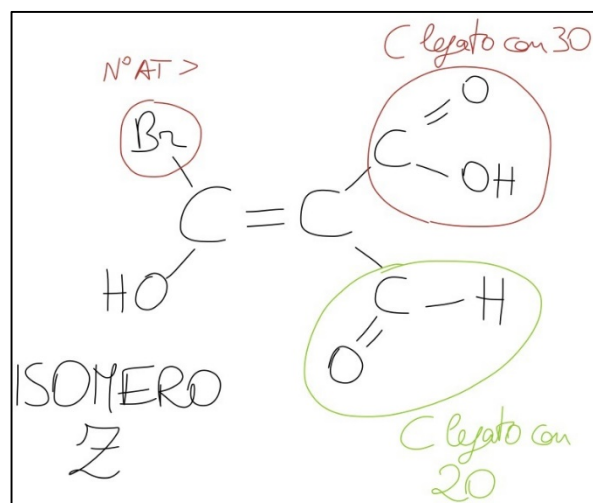
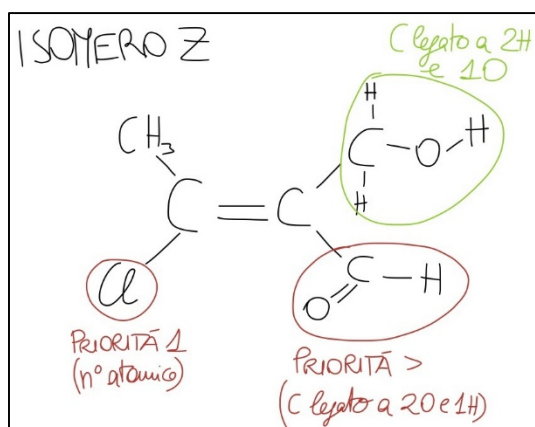
Usiamo il **metodo E/Z: entgegen/zusammen**.

Si chiama isomero Z quello in cui i due sostituenti prioritari sono dallo stesso lato e **isomero E** quello in cui i sostituenti prioritari sono in posizioni opposte.

Dobbiamo stabilire delle **regole di priorità per i sostituenti**:

1. **Più alto è il numero atomico più alta è la priorità;**
2. **Se la priorità non può essere assegnata sulla base degli atomi direttamente legati al doppio legame, si osserva il successivo gruppo di atomi e si continua fino a quando la priorità può essere assegnata;**

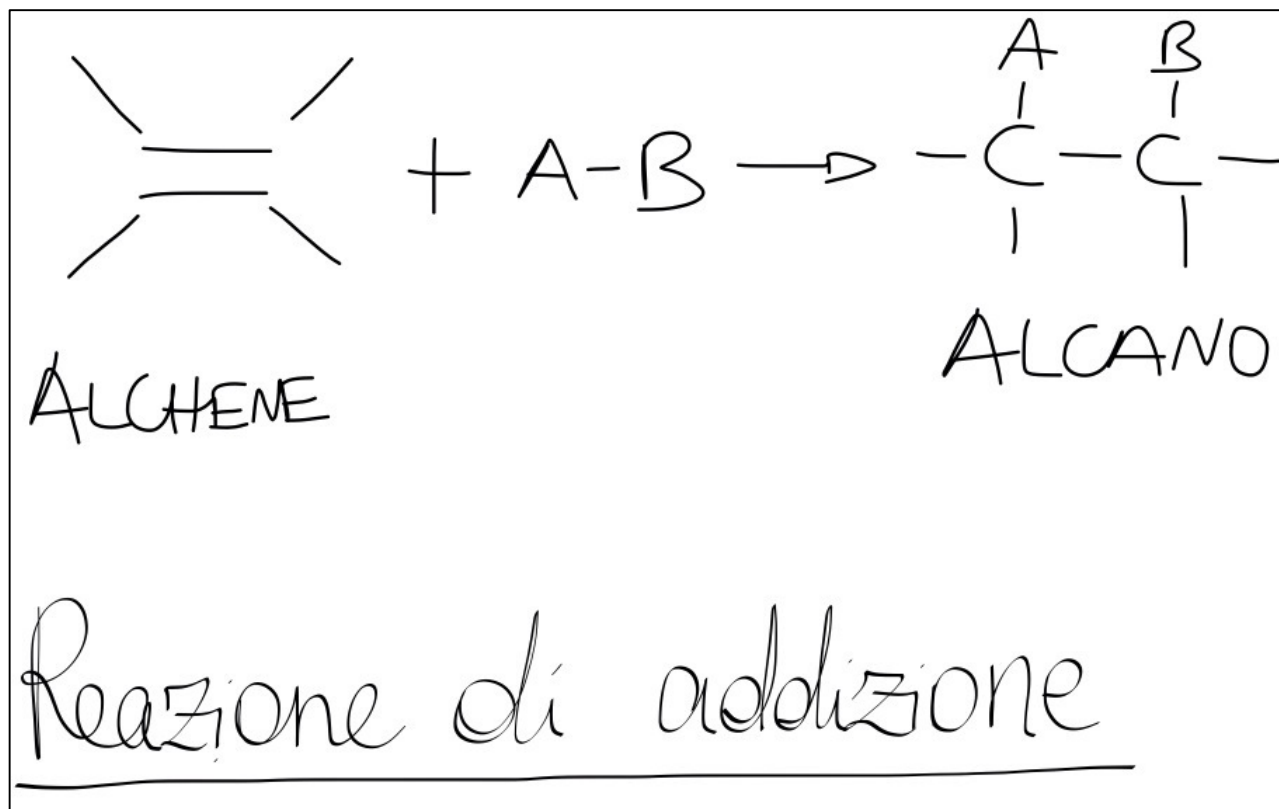
3. Allo scopo di confrontare carboni non ibridati sp^3 , i carboni devono essere trattati in modo da massimizzare il numero dei gruppi ad essi legati, cioè **atomi che partecipano a un doppio o un triplo legame sono considerati come legati ad un equivalente numero di atomi simili con legami semplici.**



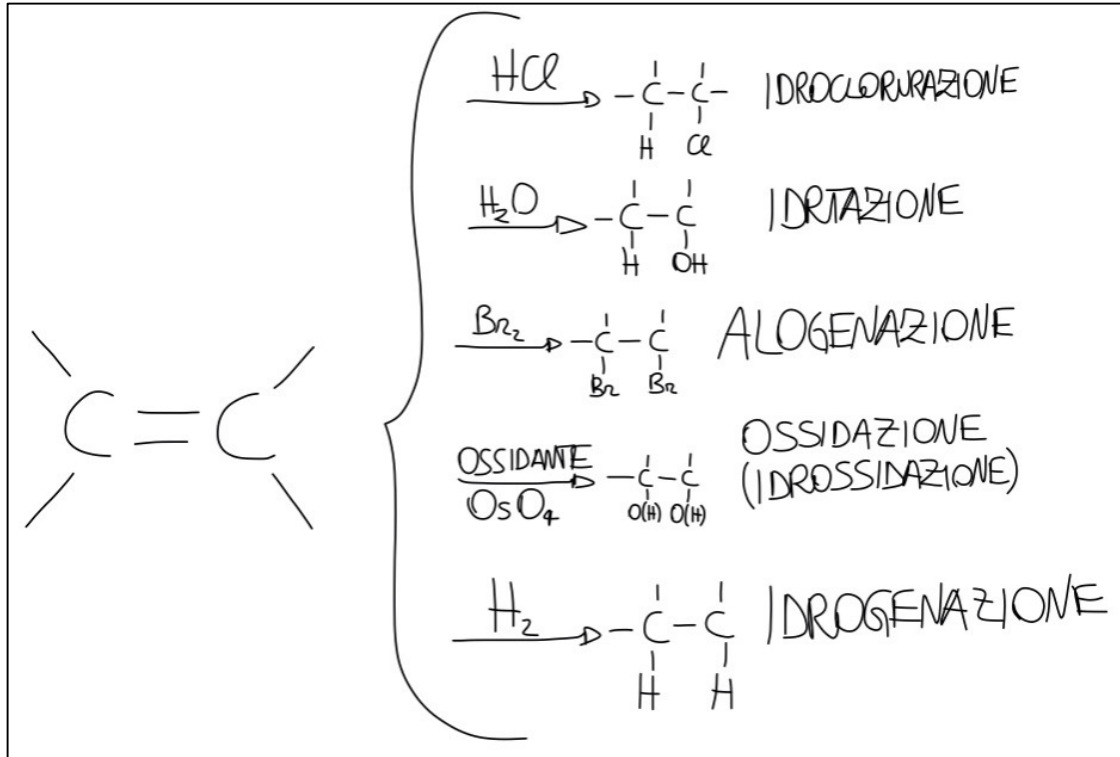
Proprietà fisiche di alcheni e alchini:

- Non polari;
- Forze attrattive di tipo dipolo indotto-dipolo indotto;
- Poco o non solubili in acqua;
- Densità minore di quella dell'acqua;
- C1 - C4: sono gas;
- Un isomero trans/E è più stabile di un isomero cis/Z;
- Più sono numerosi i gruppi alchinnici più l'alchene è stabile;

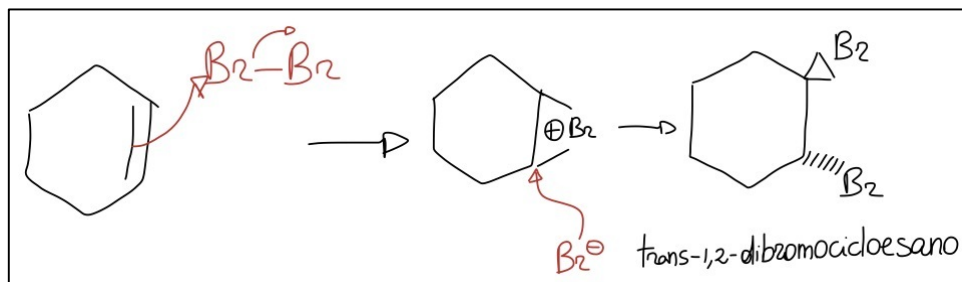
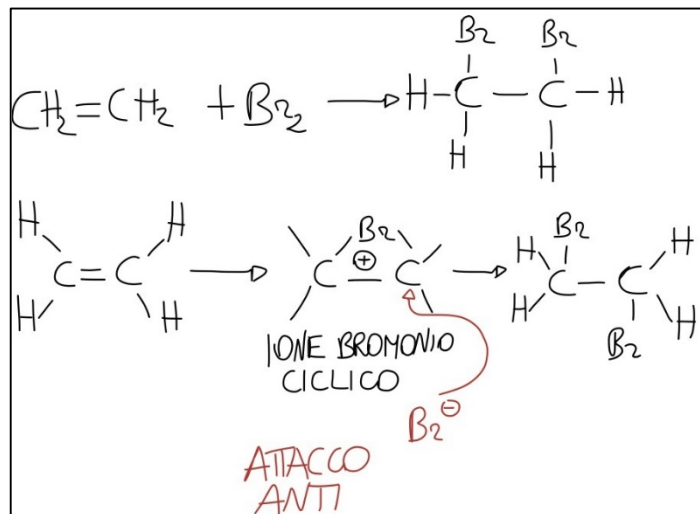
Alcheni e alchini fanno reazioni di addizione:



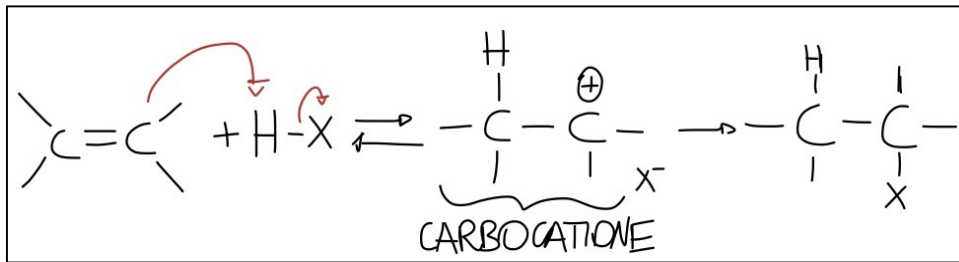
Vediamo alcune reazioni tipiche:



Vediamo il caso della bromurazione, che è molto importante nei cicloalcheni.

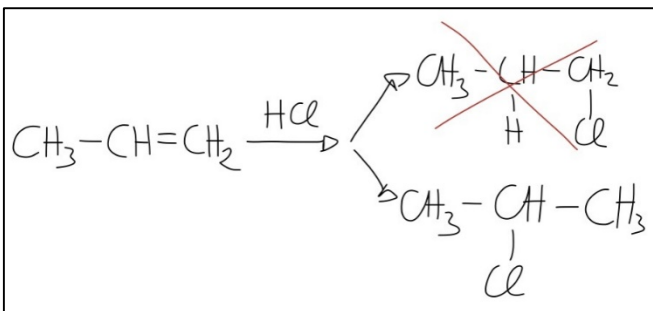


La reazione che avviene con gli acidi è:



Regola di Markovnikov:

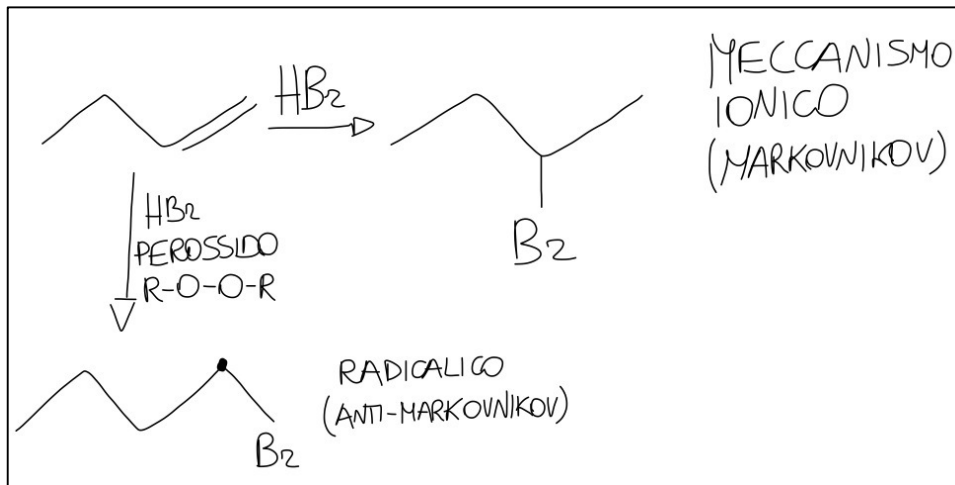
Quando un reagente asimmetrico (HX) si addiziona ad un alchene asimmetrico, la parte elettropositiva del reagente si attacca al carbonio del doppio legame che è legato al maggior numero di atomi di idrogeno.



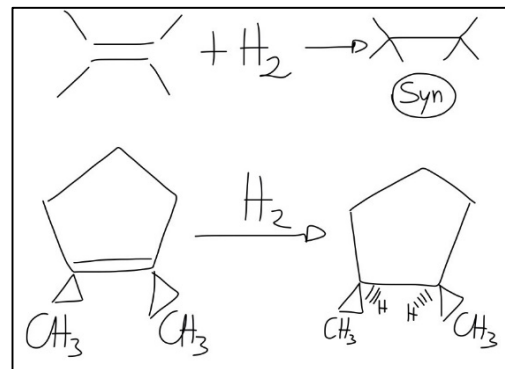
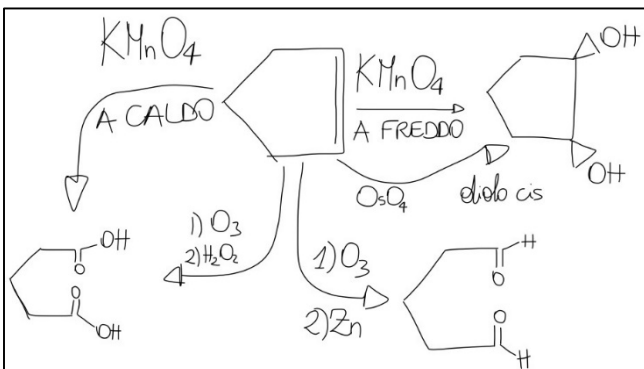
Nel nostro caso si formerà il secondo tramite una **reazione regiospecifica in cui si forma solo un regioisomero** (quello di sotto).

Questo meccanismo non è radicalico, **sono tutti meccanismi di tipo ionico**.

L'unica addizione che facciamo con meccanismo radicalico è l'addizione di un HX con meccanismo radicalico e orientamento anti-Markovnikov.



Consideriamo ora una reazione di ossidazione (sn) e una di riduzione (dx)



Composti aromatici

martedì 9 dicembre 2014

09:46

Il loro nome deriva dal fatto che avessero un aroma particolare. Ora si **raggruppano come composti aromatici quei composti con una determinata struttura elettronica e con un'energia chiamata energia di risonanza.**

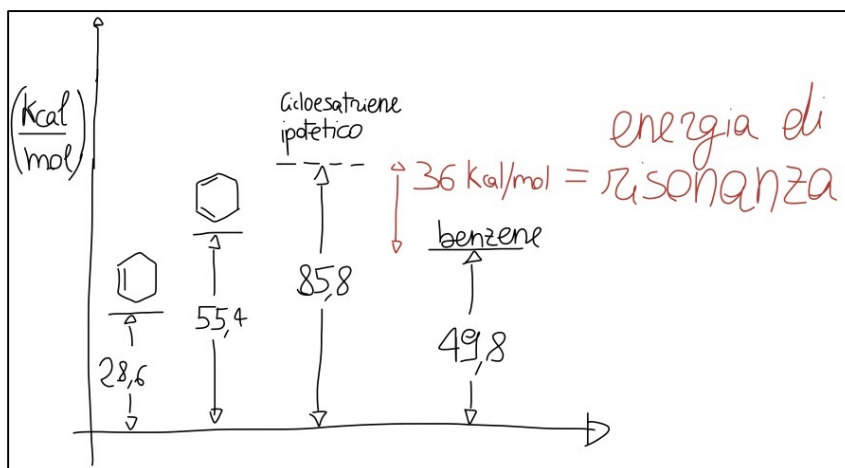
Noi studieremo i **composti del benzene (C_6H_6)**, un anello a sei termini con tre instaurazioni alternate:

Il benzene non è un cicloesatriene, non reagisce né con HBr, né con H_2O , né con Br_2 , né si ossida con $KMnO_4$.

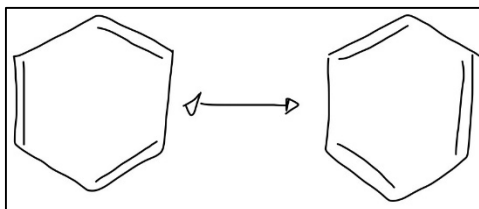
Il benzene reagisce col Br_2 in presenza di un catalizzatore, il $FeBr_3$ in una reazione di sostituzione in cui un legame C-H si modifica in C-Br.

Il benzene ha perciò una reattività molto diversa.

Vediamo il grafico del calore di idrogenazione nella reazione tra diversi cicloeseni e idrogeno (il prodotto sarà un cicloesano):

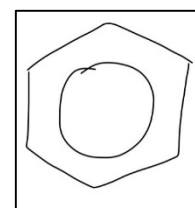


Il benzene ha infatti una struttura reale costituita da due ibridi di risonanza chiamate **formule di Kekulé** (1829-1896):



In cui la lunghezza del legame C-C è di 1,39 Å.

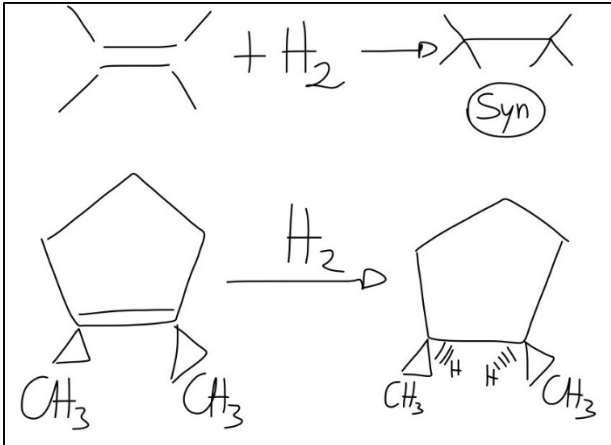
Queste però sono le due formule limite che non esistono: all'interno c'è una corrente di elettroni continua che rappresentiamo graficamente come un cerchio all'interno dell'esagono.



Riduzione degli alcheni, preparazione di polimeri, reazioni degli alchini

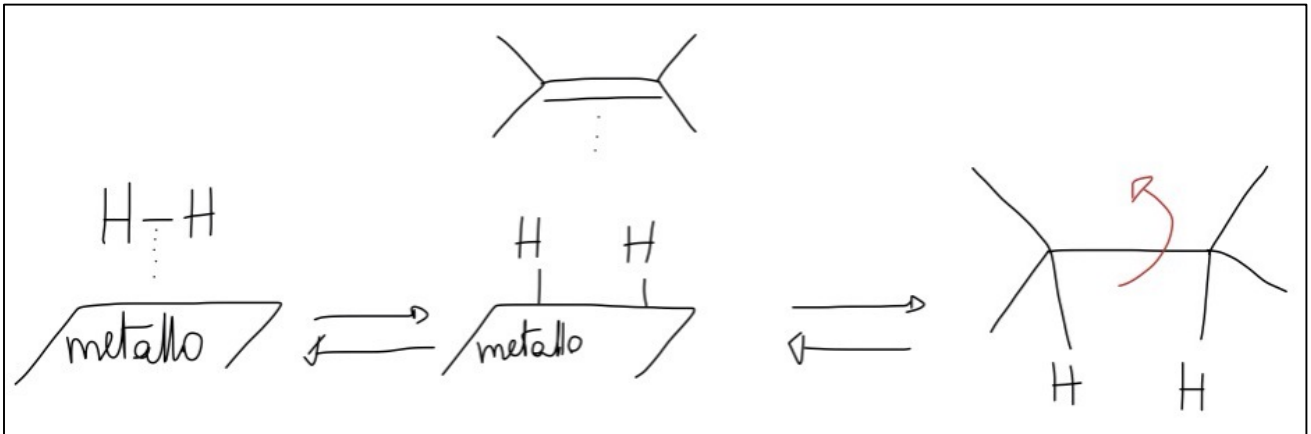
martedì 9 dicembre 2014

08:36



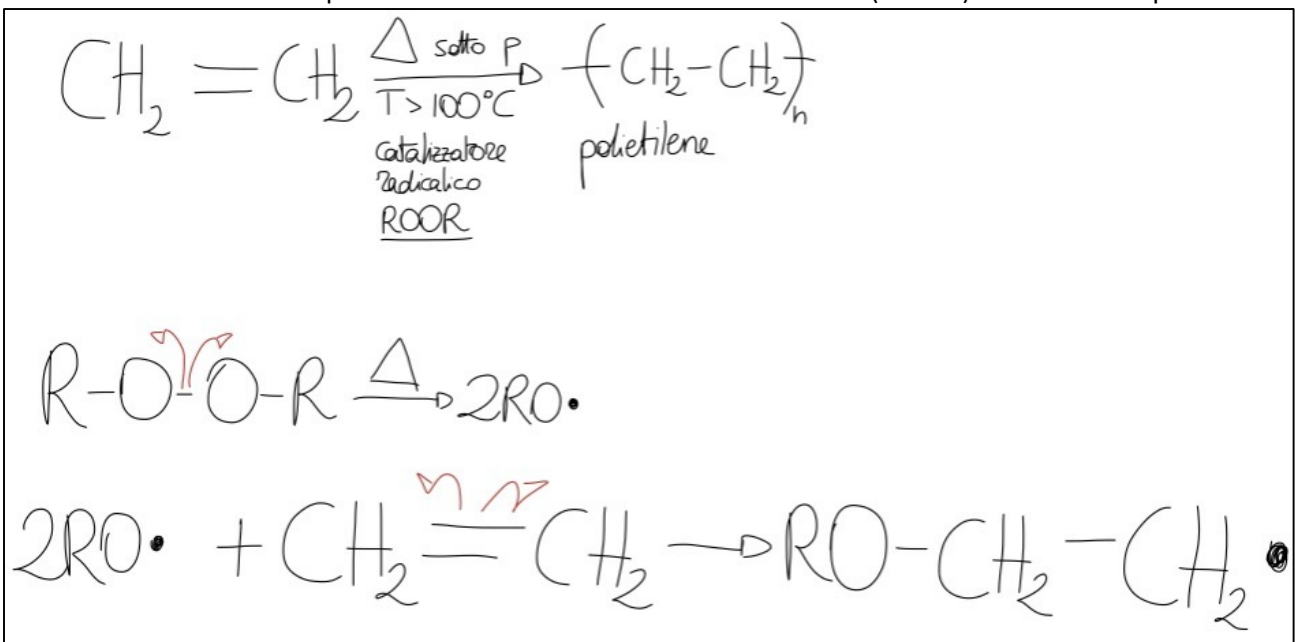
Quando sommo un cicloalchene con idrogeno, in presenza di un catalizzatore metallico, i due idrogeni si sommano con **meccanismo syn, ovvero dallo stesso lato**.

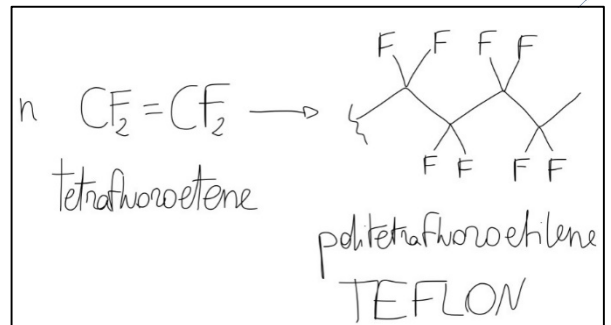
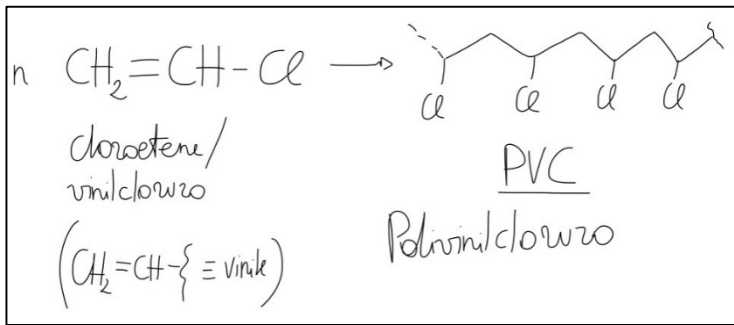
Quando facciamo la nostra idrogenazione catalitica, il metallo rompe il legame H/H e gli idrogeni si legano come idrogeni monoatomici al catalizzatore, si dice che la molecola di idrogeno è stata adsorbita. Successivamente il doppio legame che deve essere ridotto si avvicina al metallo idrogenato e i due idrogeni si attaccano dallo stesso lato.



Gli **alcani sono importanti perché sono la base per la preparazione dei polimeri** (delle plastiche etc...).

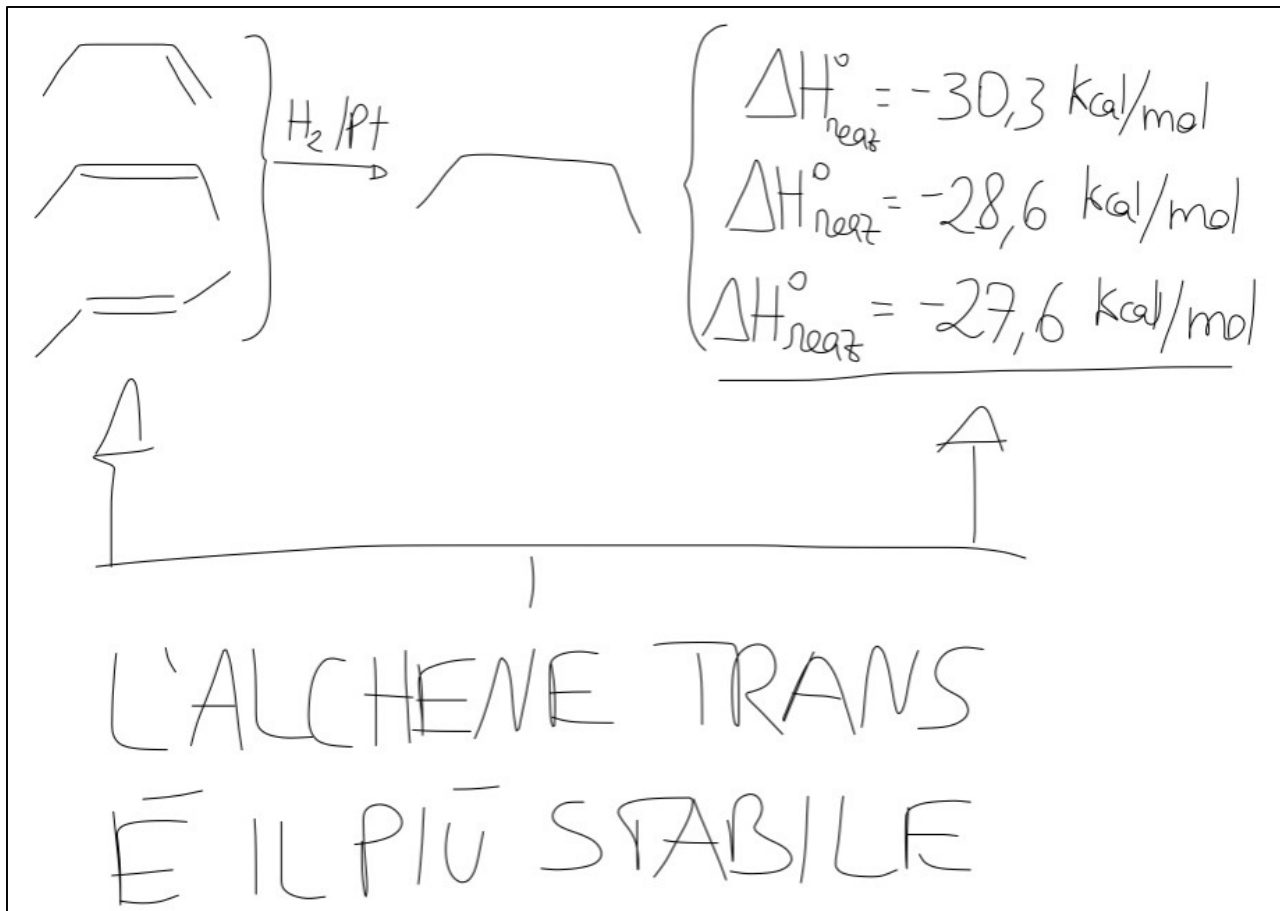
Se scaldiamo a $T > 100^\circ\text{C}$ in presenza di un catalizzatore radicalico l'etene (etilene) si trasforma in polietilene.





Come facciamo a sapere, dati questi tre forme del butene, qual è la più stabile?

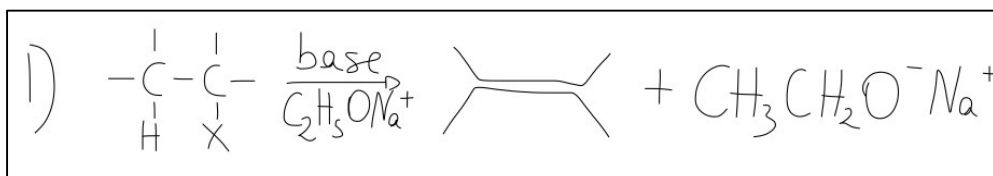
Li facciamo reagire tutti e tre con l'idrogeno, in presenza di un catalizzatore metallico come il platino, e osserviamo la formazione del butano e misuriamo i $\Delta H^\circ_{\text{reaz}}$.



Come prepariamo gli alcheni?

Si parte da un alcano alogenato e possiamo avere vari processi:

1. Deidroalogenazione:

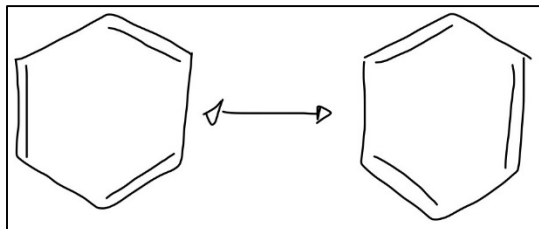


Composti aromatici e derivati del benzene

venerdì 12 dicembre 2014

09:16

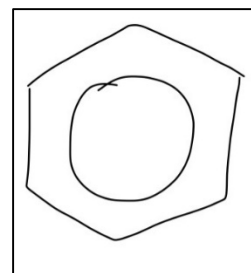
Il benzene è una sostanza di formula molecolare C_6H_6 .



Il benzene non si comporta come un triene normale (che non esiste nemmeno perché troppo tensionato). **Nella struttura benzenica tutti i legami hanno la stessa lunghezza** (1,39Å, a metà tra un legame semplice - 1,54Å - e un legame doppio - 1,33Å).

Questa cosa è stata spiegata tramite le due **formule di risonanza di Kekulé**.

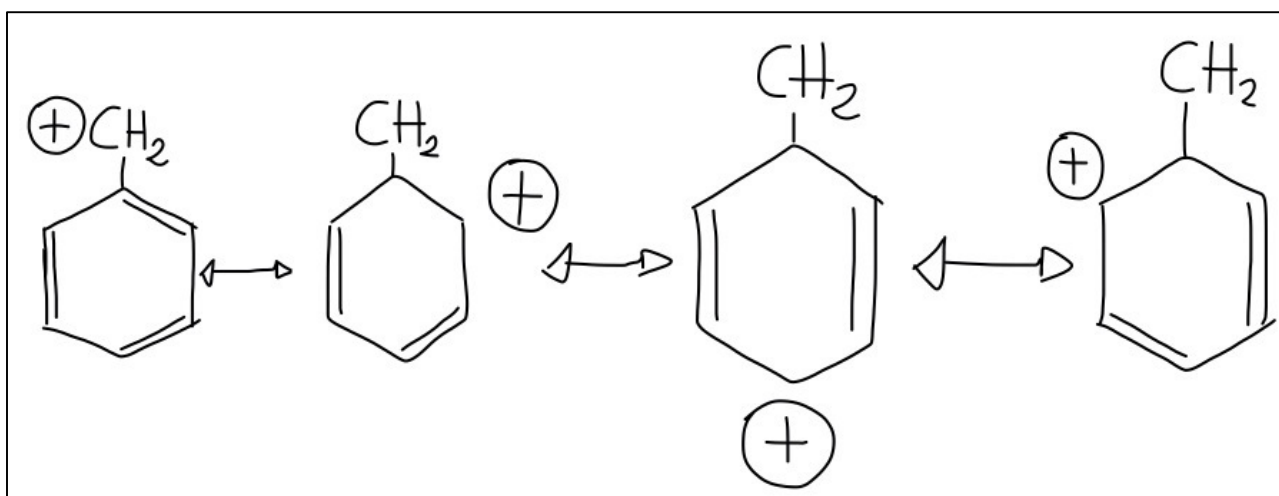
Le due formule di risonanza non sono le due strutture reali che viene invece descritta da:



Ricordiamo, per le **formule di risonanza** che:

- **Si muovono solo gli elettroni**, non i nuclei;
- **I soli elettroni che si possono muovere sono gli elettroni dei legami π e le coppie solitarie**;
- **Il numero degli elettroni della molecola non varia e non varia neanche il numero di elettroni appaiati o spaiati**.

Facciamo l'esempio delle formule di risonanza del seguente benzene con carbocazione:



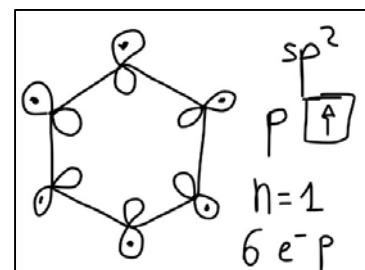
Il benzene non ha la stessa reattività degli alcheni ma si comporta in modo assolutamente diverso.

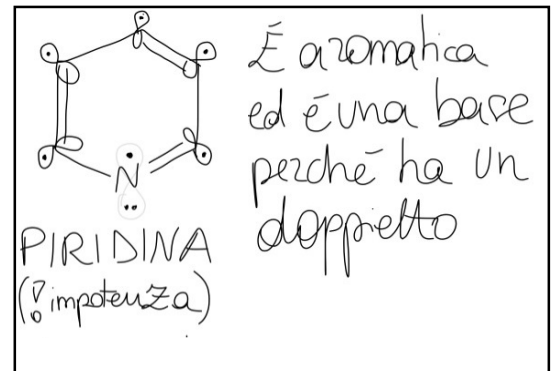
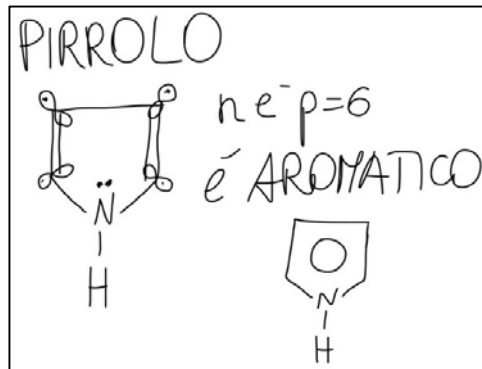
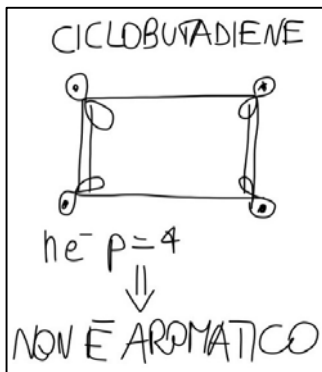
La chimica dei composti aromatici vede una delocalizzazione della carica elettronica.

L'aromaticità è il particolare assetto elettronico di questi composti che genera, conseguentemente, una certa reattività.

Nel 1937 **Hückel** ha definito le **caratteristiche dei composti aromatici**:

- Sono **ciclici**;
- Devono avere un **sistema continuo di orbitali p** uno per ogni atomo dell'anello;
- Devono essere **planari**;
- Devono avere un **numero di elettroni degli orbitali p pari a $4n+2$** , dove $n=0,1,2,\dots$



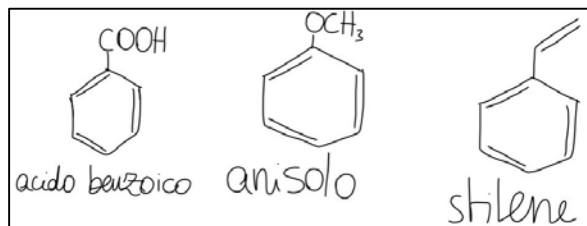
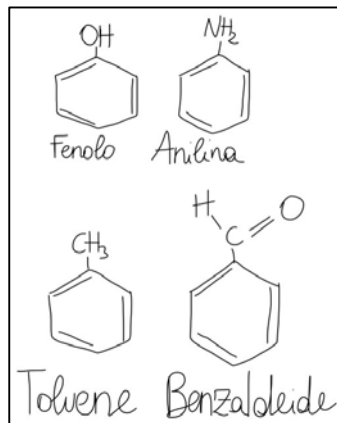


Regole di nomenclatura:

Si chiamano **areni** (abbreviato con **Ar-**; il **benzene** spesso si indica con la **lettera greca Φ**)

1. Nome del gruppo che si trova sull'anello + benzene:

(clorobenzene, metilbenzene/toluene, bromobenzene, fenolo, anilina, benzaldeide, acido benzoico, anisolo, stilene,...)

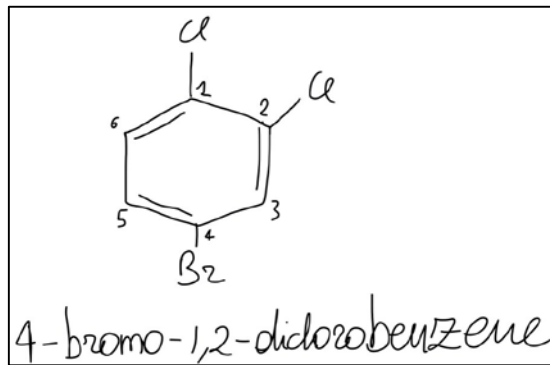


2. Se abbiamo **due gruppi** in posizione **adiacenti** si usa il **prefisso "orto"**, se i sostituenti sono in **posizione 1,3** questo ha il prefisso **"meta"**, se in **1,4** si chiama **"para"**;

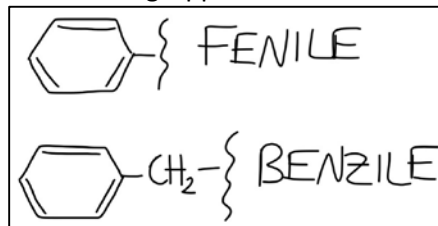


3. Se abbiamo **più di due sostituenti** bisogna **numerare le posizioni dell'anello benzenico** nel senso di usare i **numeri più piccoli possibili** e bisogna **elencare i sostituenti in ordine alfabetico**;

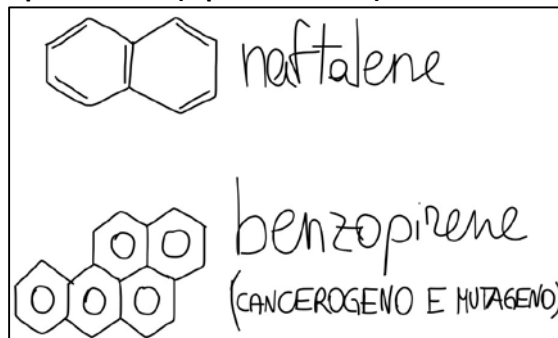




4. Se il benzene è un sostituito, ovvero è un gruppo arilico:

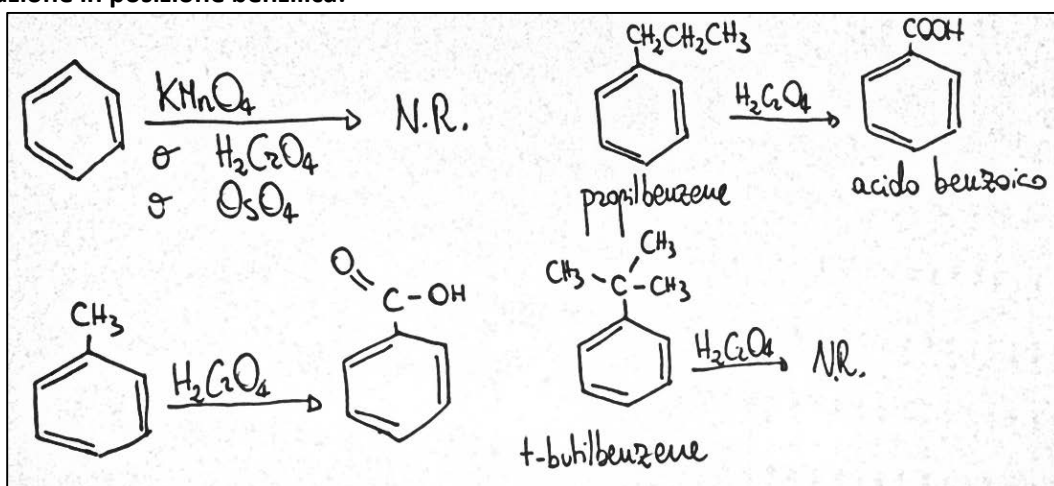


Vi sono poi **composti aromatici polinucleari (a più di un ciclo)** come il naftalene e il benzopirene:



Reazioni del benzene:

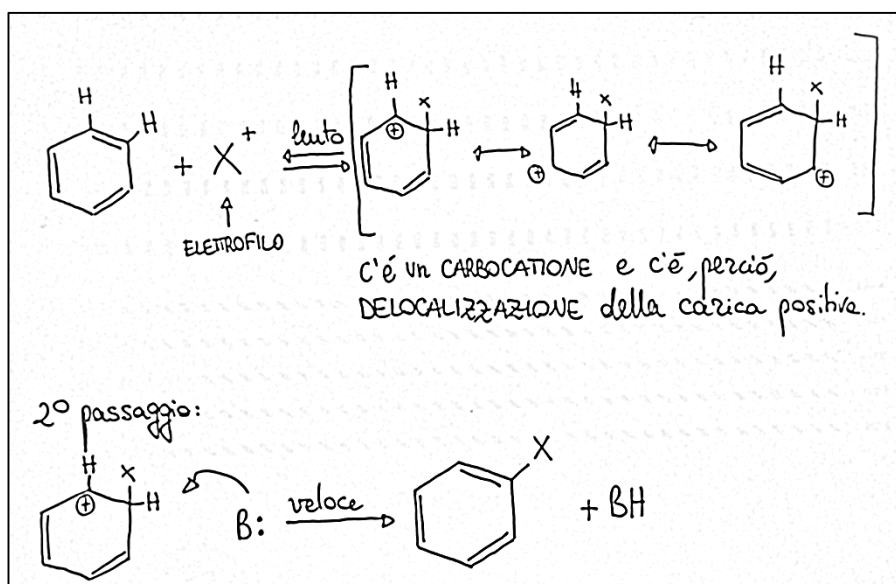
1. **Ossidazione in posizione benzilica:**



Ossidare significa che diminuiscono gli idrogeni e aumentano gli atomi di ossigeno.

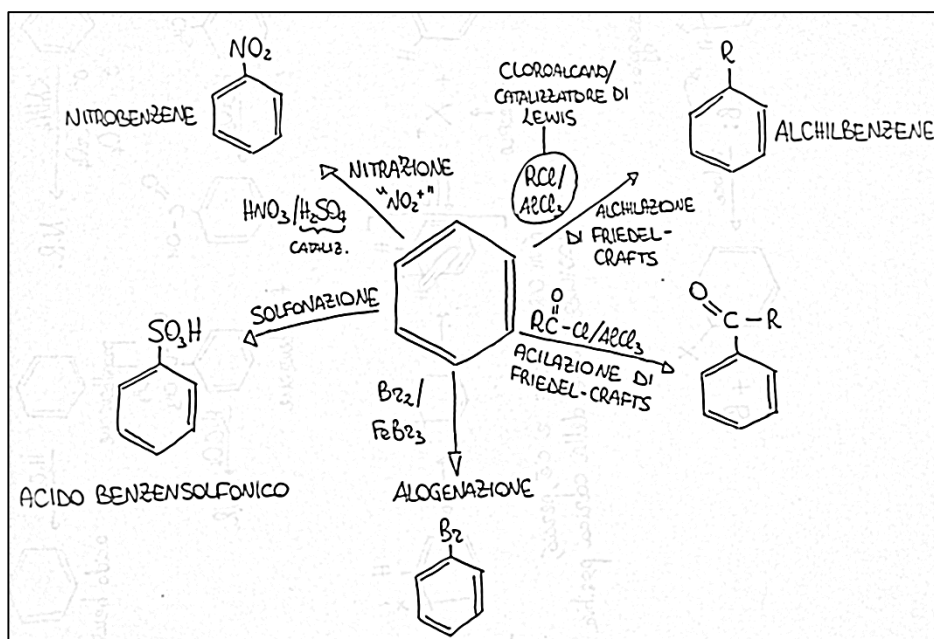
Se non ci sono idrogeni legati al carbonio in posizione benzilica non si ha reazione. L'ossidazione avviene sul legame C/H benzilico: nel caso del t-butilbenzene, infatti, non ci sono idrogeni legati al carbonio in posizione benzilica.

2. Sostituzione elettrofila aromatica:



Si possono fare **diversi tipi di sostituzioni elettrofile aromatiche**:

- Nitrazione;
- Solfonazione;
- Alogenazione;
- Alchilazione di Friedel-Crafts;
- Acilazione di Friedel-Crafts.

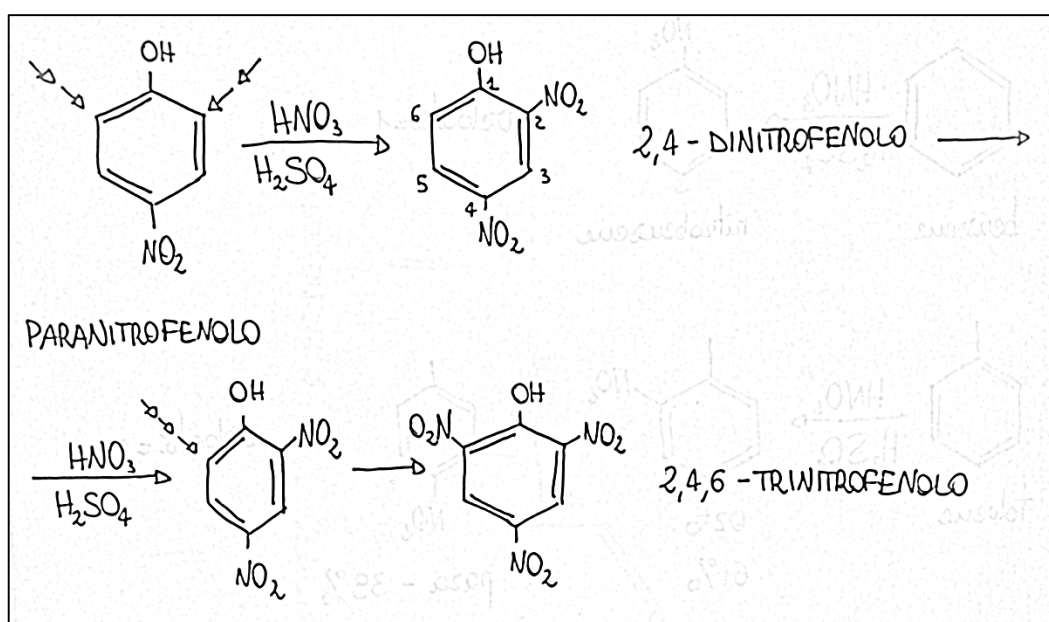


Debolmente disattivanti. <u>Orto/para</u> orientanti	F	Cl	Br	I	
Moderatamente disattivanti. <u>Meta</u> orientanti	CHO (aldeide)	COR (chetone)	COOH (carbossilico)	COOR	CONH ₂
Fortemente disattivanti. <u>Meta</u> orientanti	NO ₂ (nitro)	NH ₃ ⁺	CF ₃	CCl ₃	

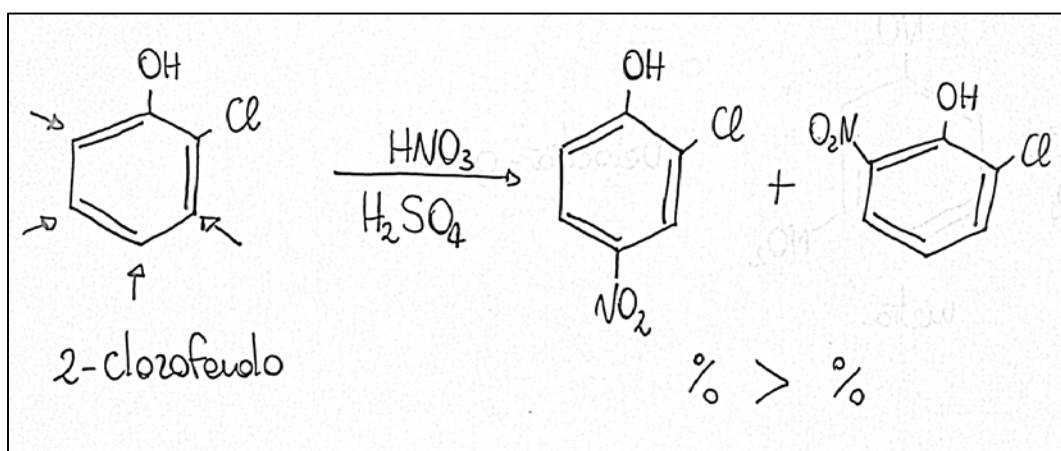
Cosa succede se abbiamo più di un sostituito presente (benzene polisostituito)?

Ci sono due alternative:

- Se i gruppi presenti hanno effetti orientanti concordanti, l'effetto si rinforza:



- Se invece i sostituenti preesistenti hanno effetti opposti orientanti discordanti, prevale l'azione del gruppo che ha l'effetto attivante più forte:



Reagenti elettrofili e nucleofili

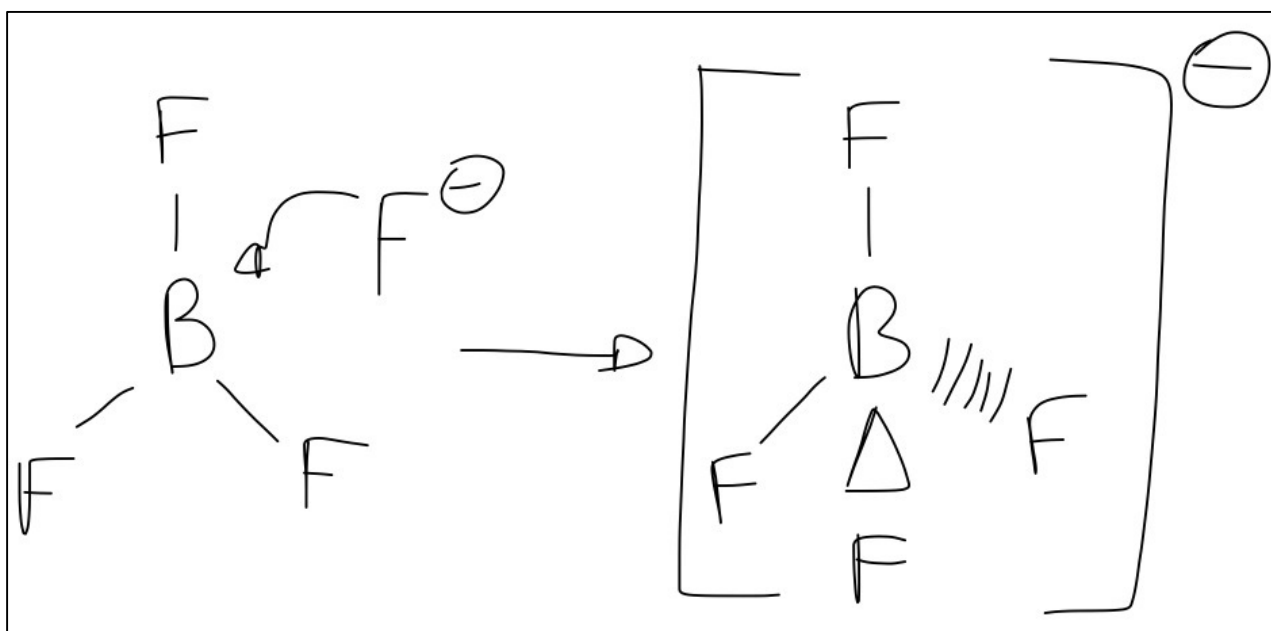
venerdì 12 dicembre 2014

08:37

Si definiscono **elettrofili** quei **reagenti che tendono a reagire con atomi ricchi di elettroni**. Possono essere **reagenti positivi** come H^+ o un carbocatione C^+ ; possono essere anche reagenti neutri e sono BF_3 , $AlCl_3$, ovvero **reagenti elettroneficienti** (che non raggiungono l'ottetto). **In chimica organica gli elettrofili sono acidi di Lewis.**

Si definiscono **nucleofili** quelle **particelle che hanno un doppietto disponibile e che tendono ad usarlo per formare un legame covalente**. Possono essere reagenti negativi come F^- , Cl^- , RO^- ; possono essere anche **reagenti neutri** come l'ammoniaca (NH_3) o un alcol (ROH).

Nell'esempio qui sotto lo ione fluoruro è un nucleofilo e il trifluoruro di boro un elettrofilo.



Ammine

lunedì 15 dicembre 2014

08:11

Sono composti che contengono l'azoto, ricordiamo che l'azoto è il quarto elemento presente per abbondanza nei composti organici. L'ammina più semplice è l'ammoniaca NH_3 .

Poi possiamo avere le ammine sostituite R-NH_2 , dove un idrogeno è stato sostituito da un gruppo alchilico. Quando c'è un solo gruppo alchilico (R) si parla di ammine primarie, quando ce ne sono due ($\text{RR}'\text{NH}$) si chiamano ammine secondarie e quando tutti gli idrogeni sono sostituiti da un gruppo R vengono chiamate ammine terziarie.

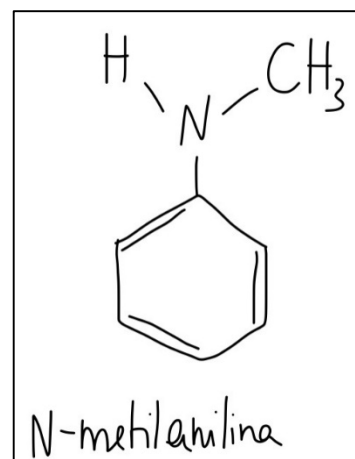
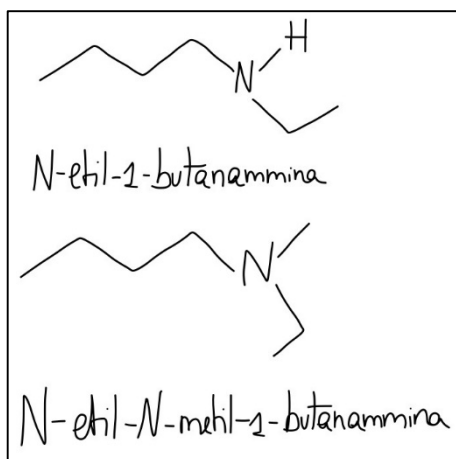
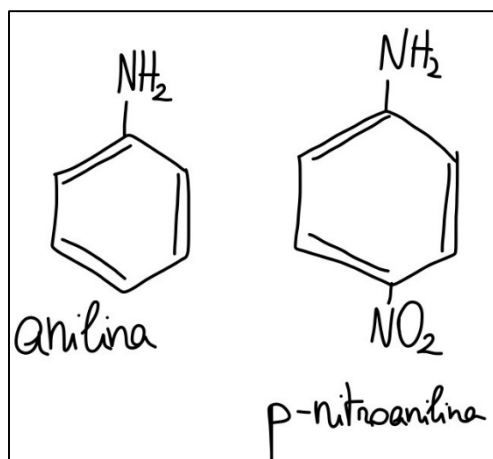
R può essere un residuo alifatico (non aromatico) o un gruppo aromatico: questa distinzione continua per le ammine che si suddividono in ammine alifatiche e ammine aromatiche.



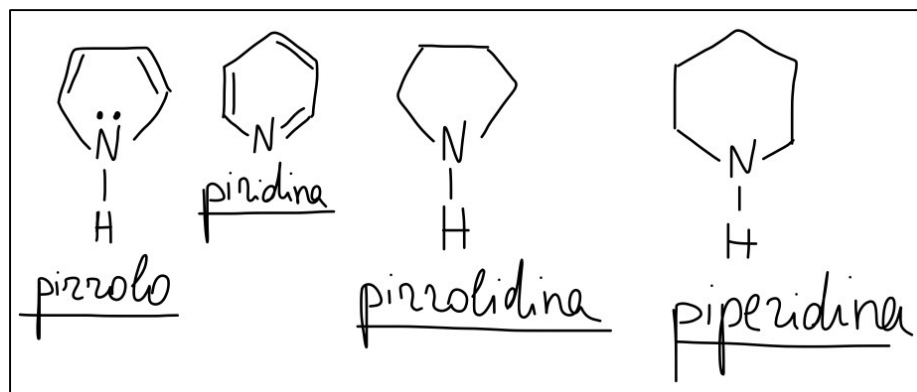
Nomenclatura:

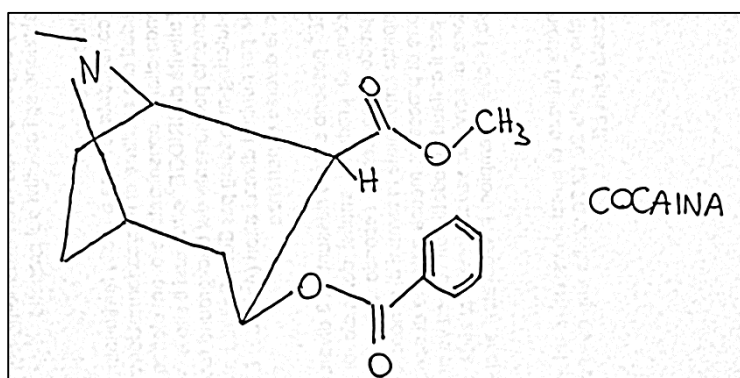
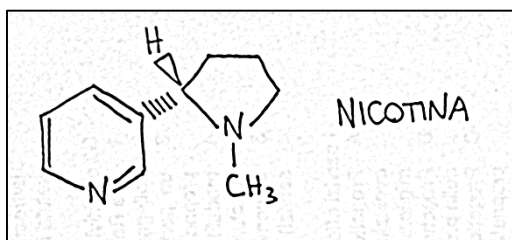
1. Se abbiamo un'ammina come gruppo funzionale principale, il suffisso della molecola è "ammina".

2. Quando l'ammina non è primaria (il gruppo non è NH_2) si scrive: "N-nome del sostituente sull'azoto - numero - nome della catena più lunga contenente l'azoto":



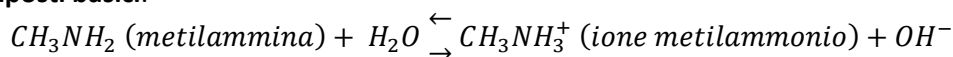
- Se NH_2 è il gruppo funzionale principale il carbonio che porta il gruppo ammina è sempre il C1.
- Vi sono poi dei nomi d'uso come:





Vediamo ora le **proprietà fisiche delle ammine**:

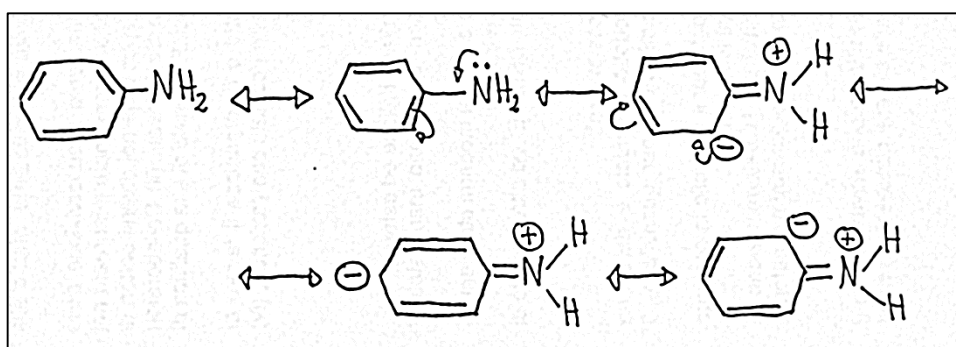
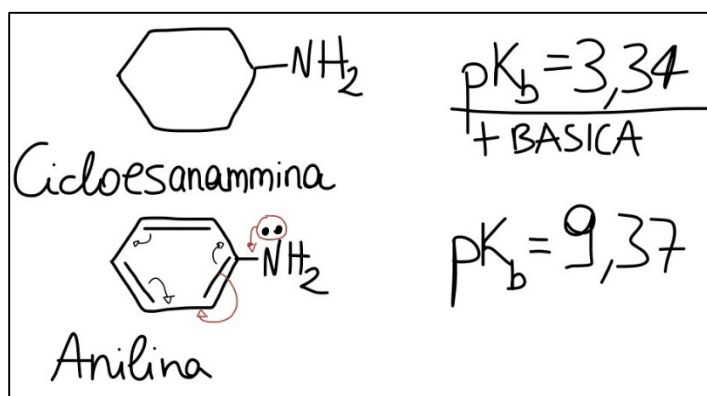
- Sono molecole **polari**;
- Possono **formare legame a idrogeno** (se hanno il gruppo N-H). Il legame a idrogeno del gruppo N-H è meno efficace del gruppo OH (e infatti hanno **punto di ebollizione più basso**);
- Sono **composti basici**:



Tutte le ammine hanno delle K_b tabulate. Per quanto riguarda la metilammina: $K_b = 4,37 \times 10^{-4}$ e $pK_b = 3,36$.

Le **ammine alifatiche sono basi deboli ma leggermente più forti dell'ammoniaca**, hanno difatti $pK_b = 3-4$ (mentre la pK_b dell'ammoniaca è 4,74).

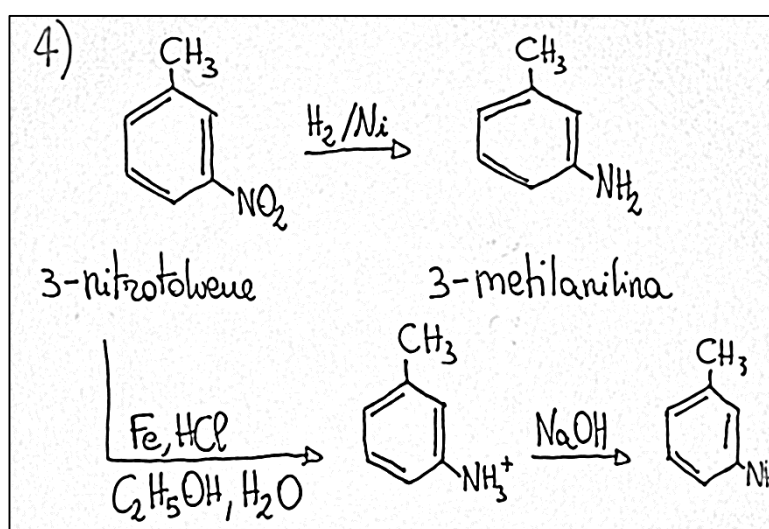
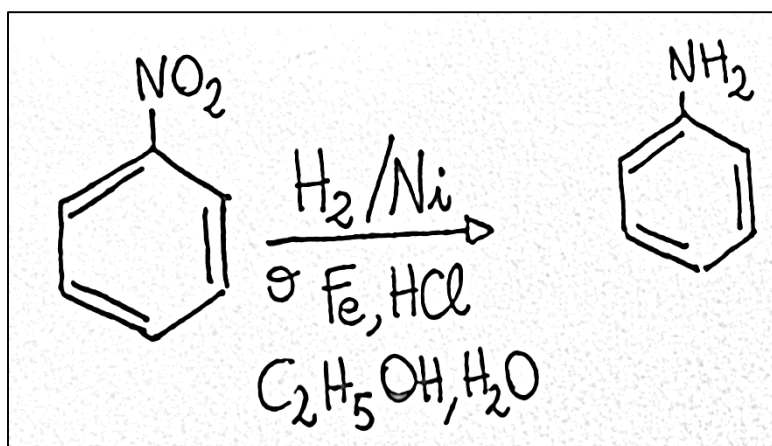
Lungo i legami c'è cessione di elettroni sull'azoto, più sostituzioni ci sono più la basicità dell'ammina è alta perché ha più carica.



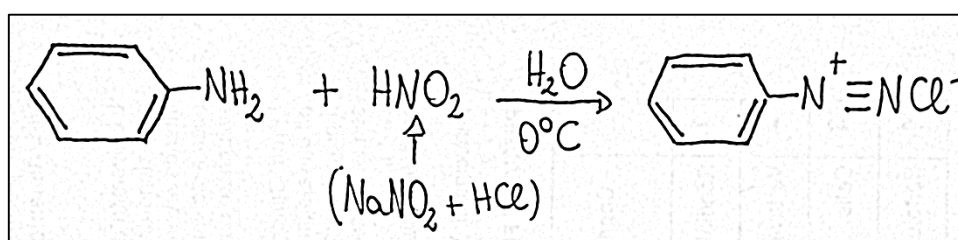
L'anello aromatico delocalizza il doppietto elettronico dell'ammina per effetto mesomero sul ciclo e per questo le ammine aromatiche sono meno basiche.

Andiamo ora a vedere la **sintesi delle ammine aromatiche** (ArNH_2)

Essa avviene per riduzione dei nitroderivati:

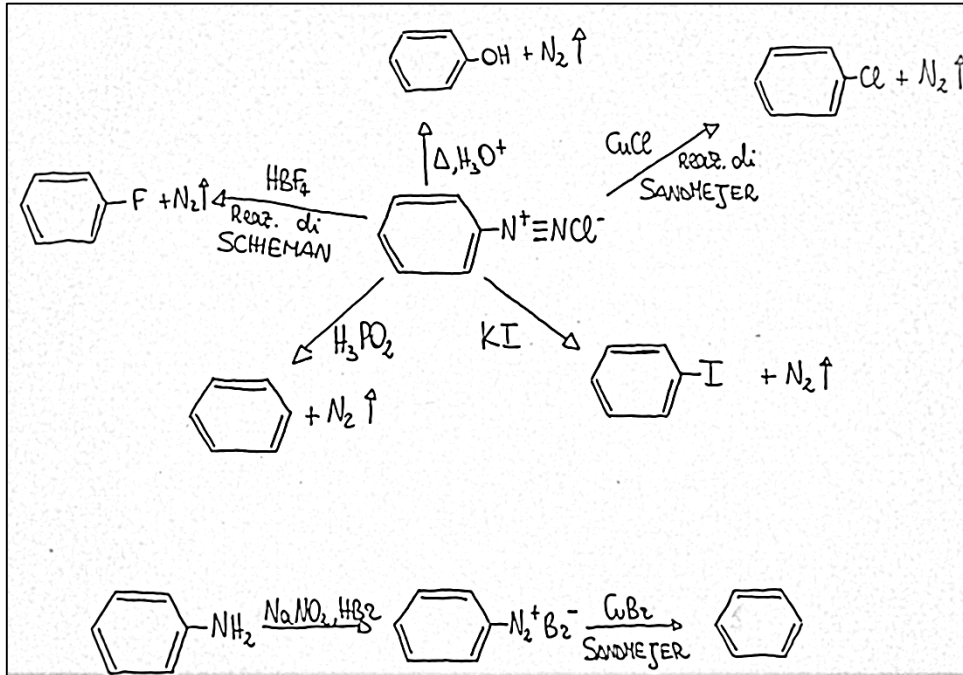


La reazione che più ci interessa in sintesi organica è la **reazione delle ammine aromatiche con l'acido nitroso, HNO₂**.



Il **cloruro di benzendiazonio** è molto importante perché possiede il gruppo N₂. Il gruppo N₂ si crea facilmente perché sarebbe la molecola di azoto gassoso e quindi ci saranno reazioni di sostituzione con uscita di azoto.

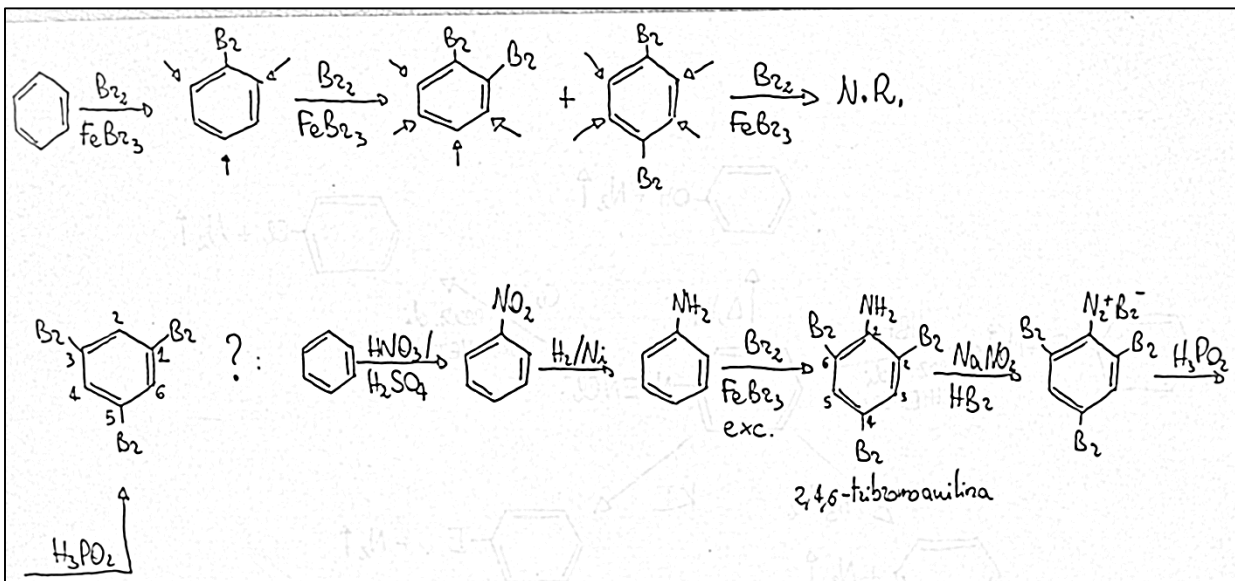
Vediamo le reazioni del **cloruro di benzdiazonio**:



Vogliamo **ottenere l'1,3,5-tribromobenzene**.

Come facciamo?

Non possiamo solo bromurare a ripetizione a causa dell'orientamento dato dal Bromo che sono diverse dall'1,3,5-tribromobenzene.



Va fatta quella che viene chiamata **retrosintesi**.

Si parte dal prodotto finale e si arriva a ritroso al materiale di partenza: **essendo i bromi in orto/para possiamo pensare che ci sia un sostituito A orto/para orientante che possiamo togliere alla fine per ottenere l'1,3,5**.

Il sale di diazonio è utile per fare questo trick.

Stereochimica

lunedì 15 dicembre 2014

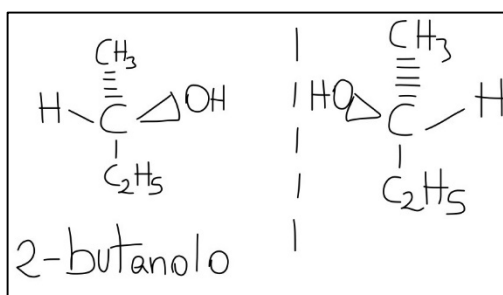
10:25

La **stereochimica** è lo studio delle molecole come oggetti tridimensionali.

Gli **isomeri** sono composti differenti con la stessa formula molecolare.

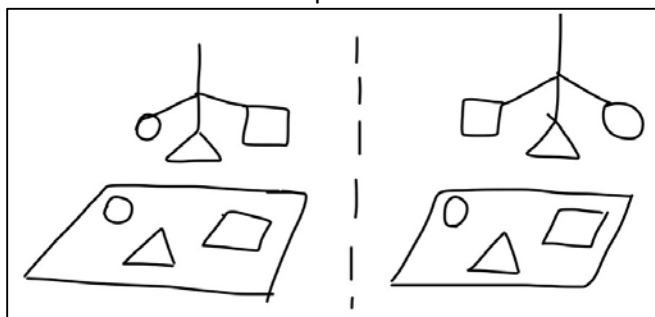
Gli isomeri possono essere di due tipi:

- **Isomeri costituzionali**: isomeri in cui gli atomi sono legati in ordine diverso, hanno **diversa connettività di legame** (butano e 2-metilpropano);
- **Stereoisomeri**: sono isomeri in cui **gli atomi sono legati nello stesso ordine ma sono orientati in modo differente nello spazio** (cis e trans). Gli stereoisomeri possono essere ulteriormente suddivisi in due tipi:
 - **Enantiomeri**: sono gli stereoisomeri le cui **molecole sono immagini speculari non sovrapponibili**;

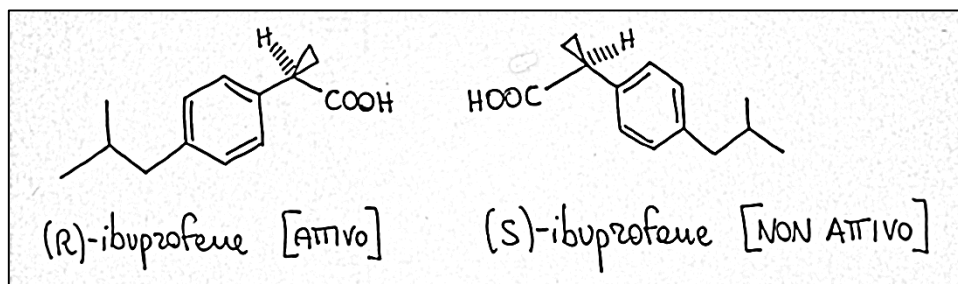


- **Diastereoisomeri**: sono gli **stereoisomeri le cui molecole non sono immagini speculari**.

In natura ci sono tutte le differenze tra enantiomeri perché **i recettori selezionano proprio gli enantiomeri**:



Due diversi stereoisomeri hanno proprietà fisiche diverse: ad esempio il limonene (+) dà l'aroma alle arance e il limonene (-) ai limoni.



Il problema dei farmaci che presentano stereoisomeri attivi è che, se va bene, il secondo isomero non è attivo, se va male è dannoso.

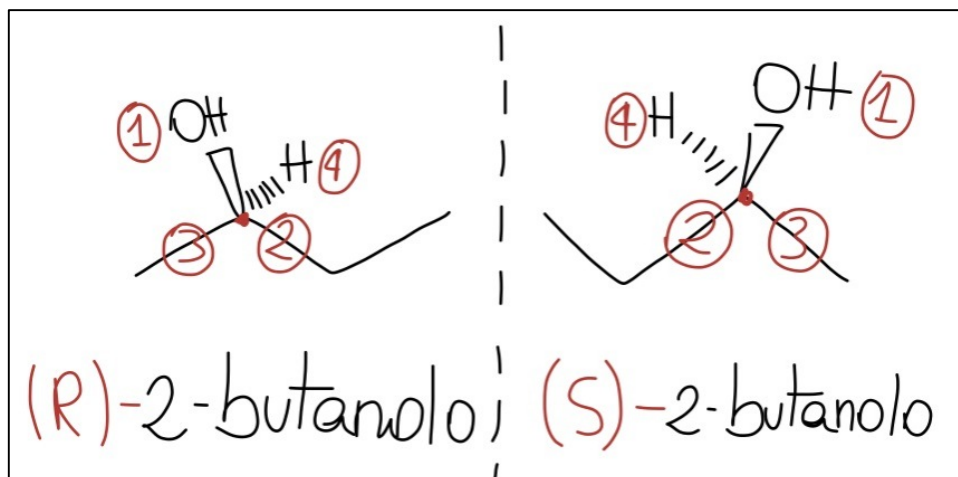
Lo scandalo si è scoperto con lo scandalo della Talidomide in cui l'isomero R era un sedativo mentre l'isomero S era un teratogeno e inibiva la formazione di vasi sanguigni nei bambini se il farmaco veniva assunto nei primi 3 mesi di gravidanza da

Ora tutte le aziende farmaceutiche devono testare gli effetti dei vari enantiomeri.

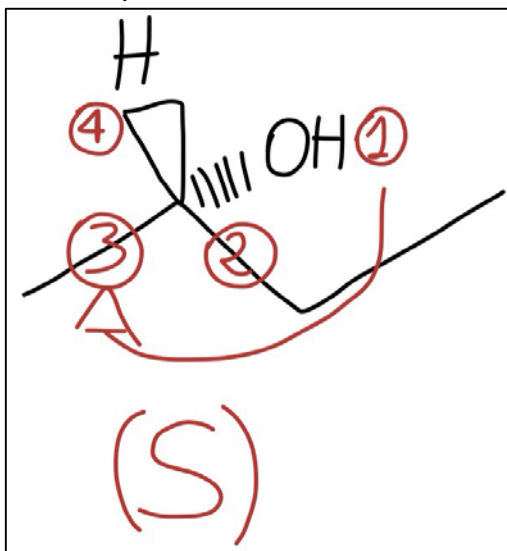
Nomenclatura:

Si definisce **chirale una molecola che non è sovrapponibile alla propria immagine speculare**. Per avere una molecola chirale ci deve essere un carbonio che porta quattro sostituenti diversi. Questo carbonio prende il nome in base all'ordine di numerazione dei quattro sostituenti, i numeri si danno in base alle regole di priorità dei doppi legami.

Consideriamo il 2-butanolo

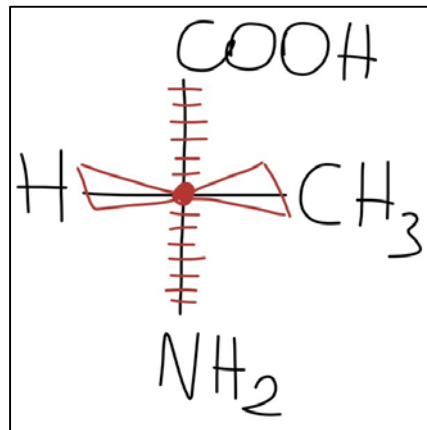


Si considera poi il verso di percorrenza della conta 1-2-3: se si gira in senso orario allora è l'isomero R, se si gira in senso antiorario allora è l'isomero S. Questo esempio va bene perché il sostituito col numero inferiore (l'idrogeno) è più lontano da noi, è dietro. Consideriamo ora il 2-butanolo in un'altra forma.

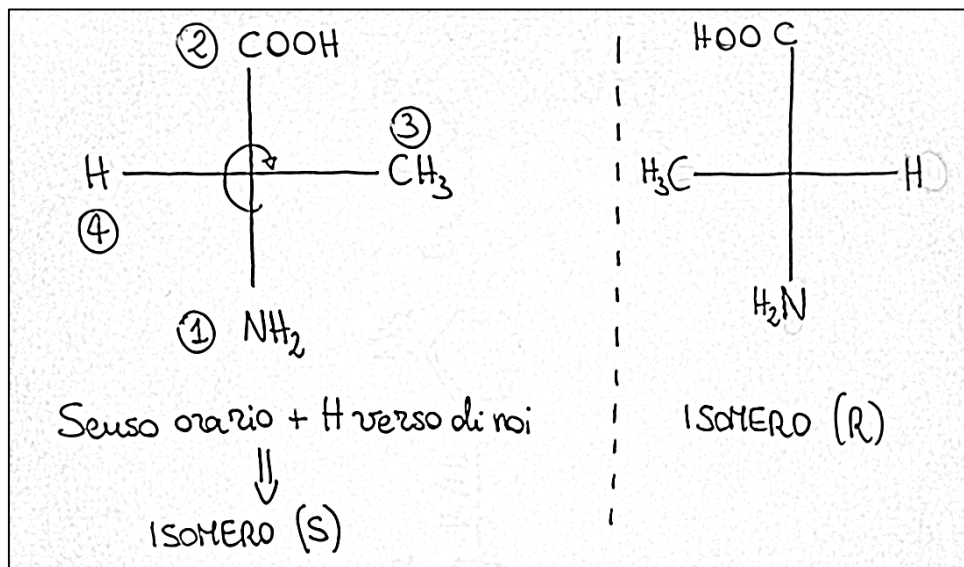


Se il gruppo con priorità minore è davanti si invertono i nomi (orario-S e antiorario-R).

Quando si disegnano le molecole con delle formule a croce si parla di **Formule di Fischer**: i tratti orizzontali indicano i legami verso di noi, quelli verticali i legami dietro al piano della lavagna.



È molto importante e comoda per dare i nomi agli enantiomeri.



In una miscela di prodotti in cui abbiamo 50% R + 50% S, la miscela si chiama racemo.

Proprietà degli isomeri

venerdì 19 dicembre 2014

08:38

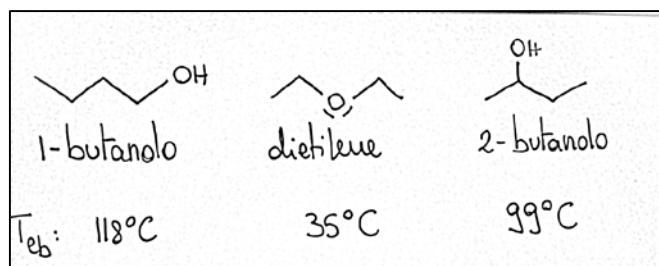
Sappiamo che le **proprietà di una molecola dipendono**:

- Dalla **natura dei suoi atomi**;
- Dal **modo con cui sono legati** i suoi atomi;
- Dalla loro **disposizione nello spazio**.

Facciamo un esempio:

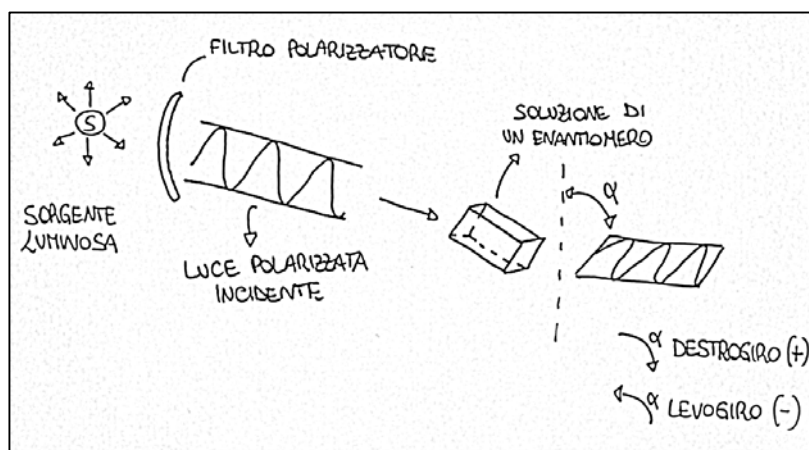
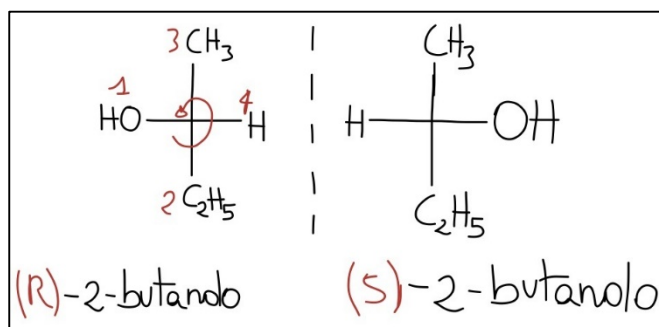
L'1-butanol e il 2-butanol poiché presentano legami a idrogeno bollono a temperatura maggiore del dietilene che invece presenta forze intermolecolari di tipo dipolo-dipolo.

Inoltre l'1-butanol bolle a temperatura maggiore del 2-butanol perché è lineare.



Gli enantiomeri del 2-butanol hanno lo stesso punto di ebollizione (99°C).

Tra due enantiomeri non ci sono differenze di proprietà fisiche a parte per quelle proprietà che dipendono dalla chiralità. La più importante proprietà che viene sfruttata per studiare la chiralità è l'**interazione con la luce**, ovvero la **proprietà ottica**.



Una molecola chirale è otticamente attiva, è in grado di interferire col piano della luce polarizzata e di farlo ruotare di un angolo α .

Se l'enantiomero fa girare α verso destra, esso si chiama destrogiro (+), se verso sinistra levogiro (-).

(+) e (-) non sono in alcun modo legati a R e S.

Chiamato α l'angolo di rotazione osservato sperimentalmente, si ha che:

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t \times L \times c$$

Dove abbiamo il potere rotatorio specifico $[\alpha]$, L è la lunghezza della cella (dm) e c è la concentrazione (g/mL).

Se l'angolo di rotazione è uguale al potere rotatorio specifico si dice che abbiamo un enantiomero puro.

Un **racemo** (soluzione 50%R e 50%S) è **otticamente inattivo perché metà della soluzione fa girare α in un senso e l'altra metà lo riporta allo stato iniziale.**

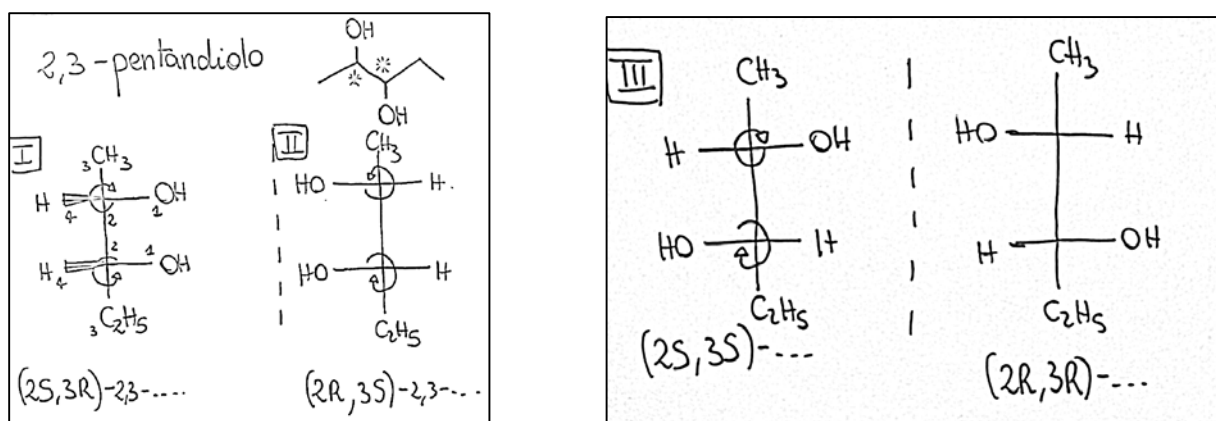
La **purezza ottica (p.o.)** è:

$$p.o. = \frac{\alpha \text{ campione}}{\alpha \text{ enantiomero puro}} \times 100$$

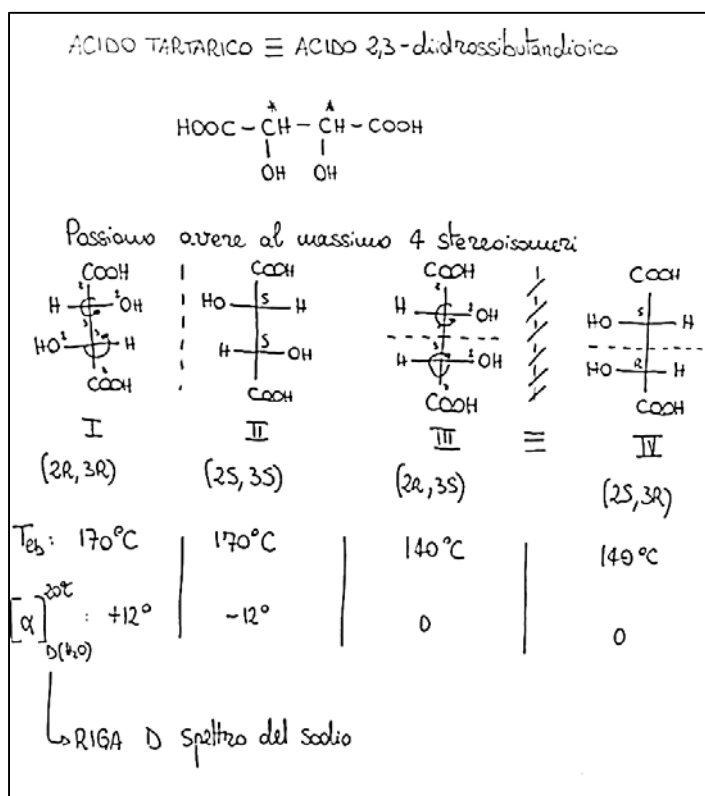
Se abbiamo un campione con 70 molecole R e 30 molecole S in cui gli R siano (+) e S sia (-), 30 molecole R compensano la rotazione di 30 molecole S e l'effetto che vediamo è come se ci fossero solo 40 molecole R. Definiamo quindi l' **eccesso enantiomerico (e.e.)**:

$$e.e. = \%R - \%S = \left(\frac{\text{moli R}}{\text{moli (R + S)}} - \frac{\text{moli S}}{\text{moli (R + S)}} \right) \times 100$$

Finora abbiamo visto molecole con un solo stereocentro, ora andiamo a vedere **molecole con due stereocentri.**



La coppia (I, II) e la coppia (III, IV) sono due coppie di enantiomeri; le coppie (I, III), (I, IV), (II, III), (II, IV) sono coppie di diastereoisomeri.



In una molecola con n stereocentri il numero di stereoisomeri massimo è 2^n .

Gli isomeri III e IV sono in realtà lo stesso isomero perché presentano un piano di simmetria.

I due stereocentri sostituiti nello stesso modo fanno ruotare dello stesso valore il piano della luce polarizzata ma in direzioni opposte.

Una molecola con due stereocentri e piano di simmetria è achirale, ovvero è otticamente inattiva e non fa ruotare il piano della luce polarizzata. Si chiamano composti meso.

I composti III e IV non sono enantiomeri ma sono lo stesso composto che è una forma meso.

Nell'acido 2,3-diidrossibutandioico ci sono 3 stereoisomeri.

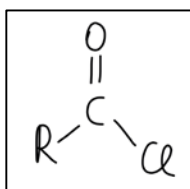
Derivati degli acidi carbossilici: cloruri acilici, anidridi, esteri, ammidi

venerdì 9 gennaio 2015

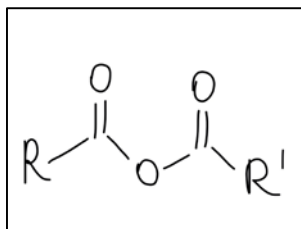
10:40

I derivati degli acidi carbossilici sono quattro classi di composti organici:

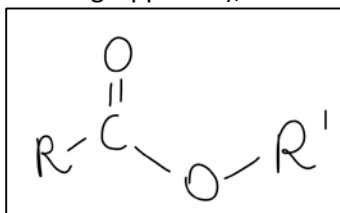
1. **Cloruri acilici** (in cui il Cloro sostituisce il gruppo OH dell'acido);



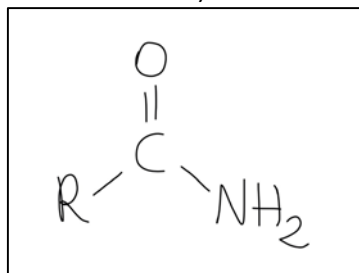
2. **Anidridi** (in cui si ha un secondo gruppo acile al posto dell'OH, ovvero due acidi collegati tra loro da un ponte ossigeno)



3. **Esteri** (in cui il gruppo OH è sostituito con il gruppo OR');



4. **Ammidi** (in cui il gruppo OH è sostituito con un NH₂).



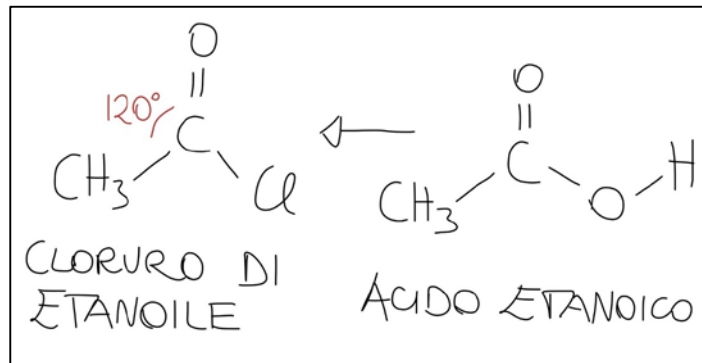
In ordine di reattività crescente abbiamo: ammidi (RCONH₂), esteri (RCOOR'), anidridi, cloruri.

In natura sono presenti estere e ammidi: le ammidi stanno alla base delle proteine, anche gli esteri sono molto stabili e si trovano in natura. **Cloruri acilici e anidridi si ottengono per sintesi in laboratorio** ma non possono esistere in natura perché sono troppo reattivi.

Nomenclatura:

1. CLORURI

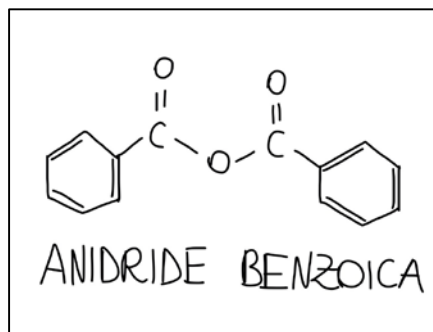
- "Cloruro + Nome dell'acido da cui deriva + **suffisso oile** (invece di oico)"



Cloruro di etanoile o cloruro di acetile

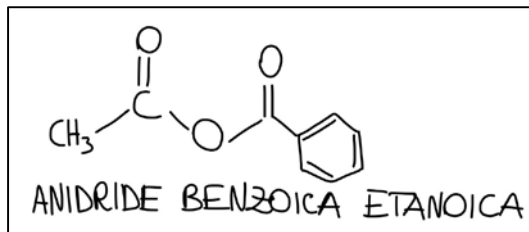
2. ANIDRIDI

- Se $R=R'$ si parla di **anidride simmetrica** e il nome fa "anidride + nome dell'acido corrispondente (al femminile)"



Anidride benzoica

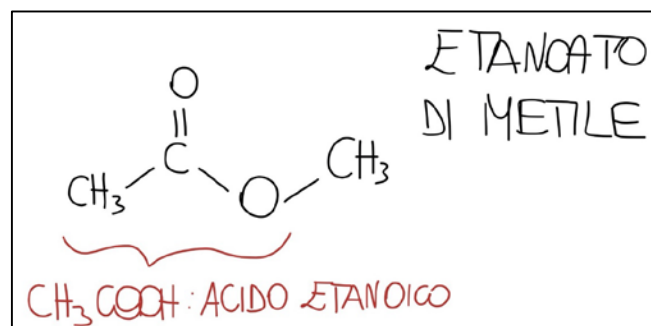
- Se $R \neq R'$ si parla di **anidride mista** e il nome fa "anidride + nome degli acidi in sequenza in ordine alfabetico (al femminile)"



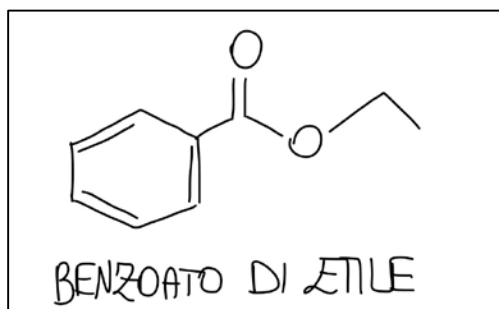
Anidride benzoica etanoica

3. ESTERI

- Il C1 è quello col doppio legame con l'ossigeno
- Il suffisso "oico" dell'acido carbossilico viene sostituito dal **suffisso "oato"**
- Il nome fa "acido carbossilico + oato di nome del gruppo alchilico"

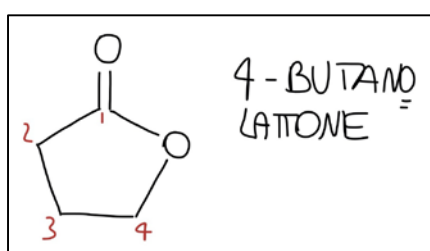


Etanoato di metile (metiletanoato)



Benzoato di etile (etilbenzoato)

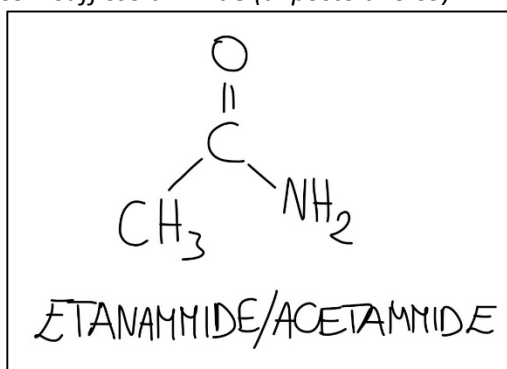
- Gli **esteri ciclici** si chiamano "**lattoni**" e fanno il nome: "posizione dove chiude l'anello + nome alcano corrispondente all'acido carbossilico + lattone"



4-butanolattone

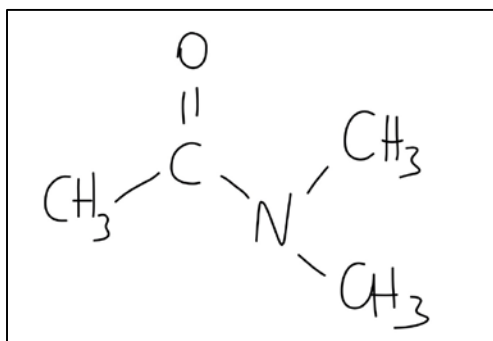
4. AMMIDI

- "Nome dell'acido carbossilico + suffisso amide (al posto di oico)"

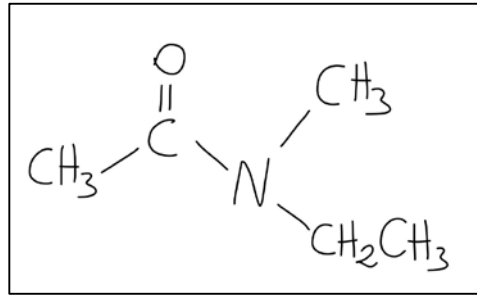


Etanammide

- Se l'azoto è polisostituito si usano le stesse regole delle ammidi

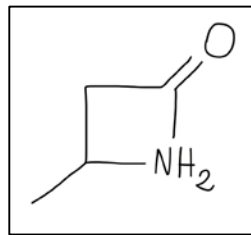


N,N-dimetiletanammide

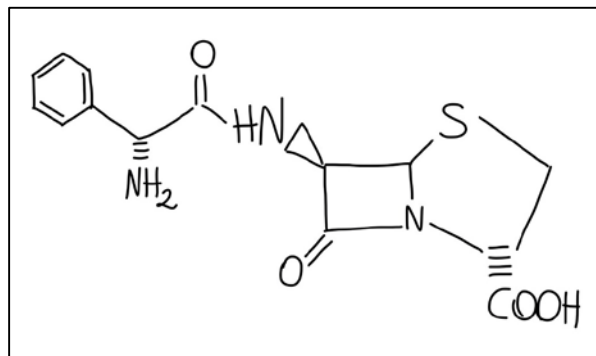


N-etil-N-metil-etanamide

- Le ammine cicliche si chiamano lattami



3-butanolattame

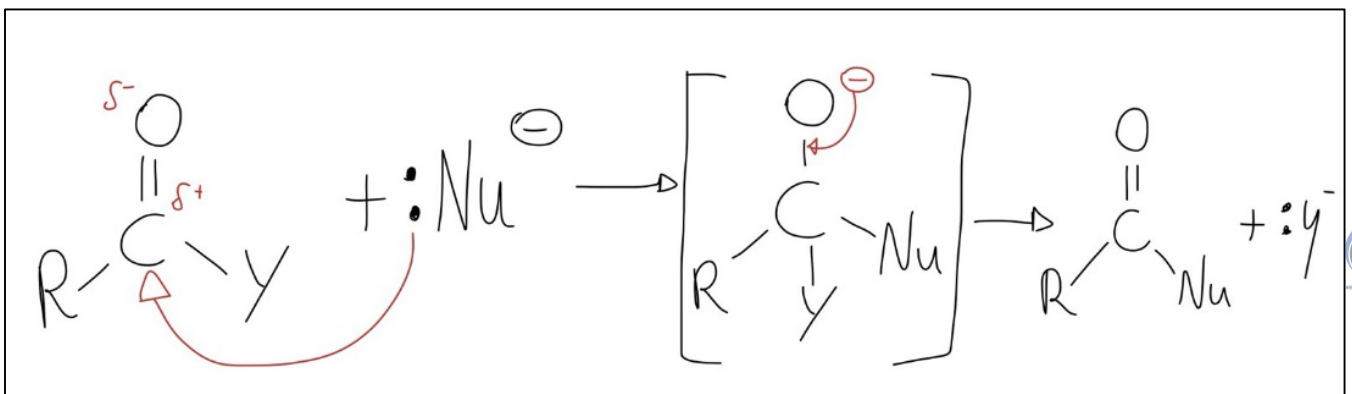


Amoxicillina (1928)

Reattività

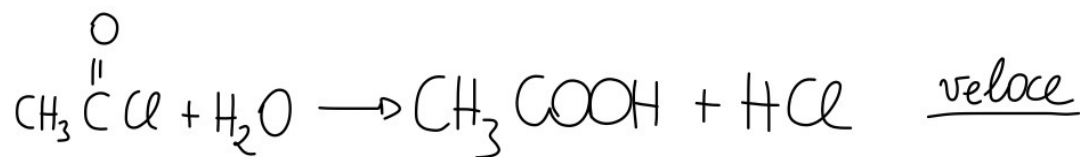
Le reazioni si chiamano **sostituzioni nucleofile aciliche**.

Il carbonio è povero di elettroni (δ^+) si prende il doppietto non condiviso del nucleofilo, mentre l'ossigeno (δ^-) si prende l'elettrone del legame π . Il carbonio da sp^2 passa a sp^3 e poi quando l'ossigeno ridistribuisce la carica come legame π , si ha fuoriuscita di Y.

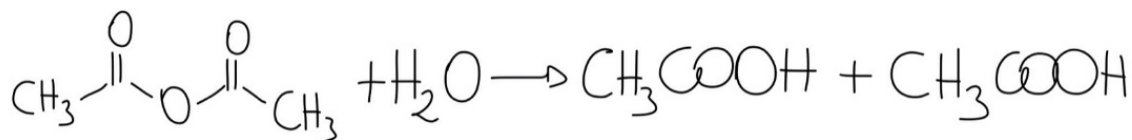


1. **Idrolisi**: si formano gli acidi carbossilici di partenza;

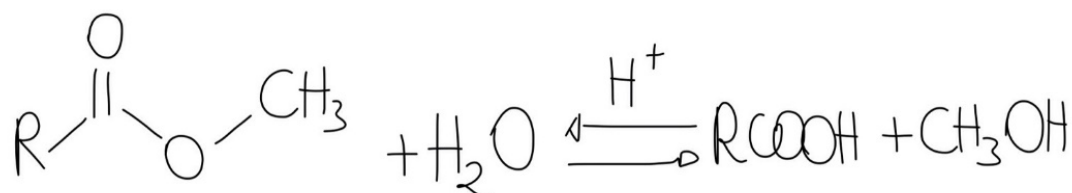
- Cloruri:



- Anidridi:



- Esteri:



- Ammidi:

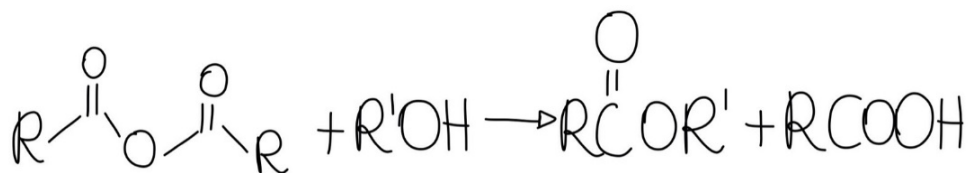


2. Reazione con Alcoli: si formano gli esteri;

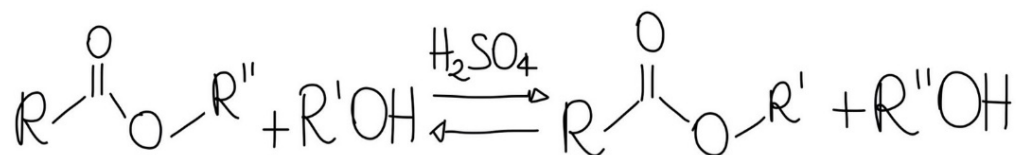
- Cloruri:



- Anidridi:

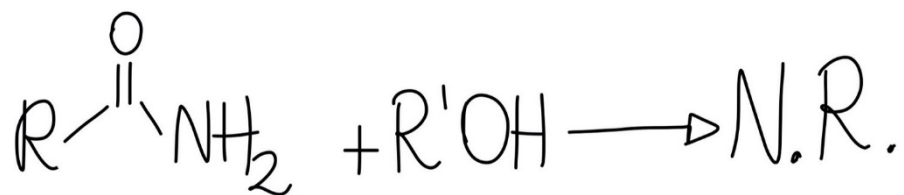


- Esteri:



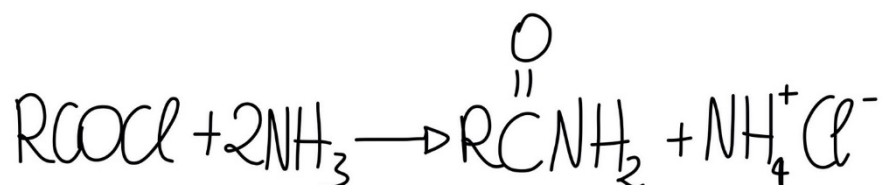
TRANSESTERIFICAZIONE

- Ammidi:

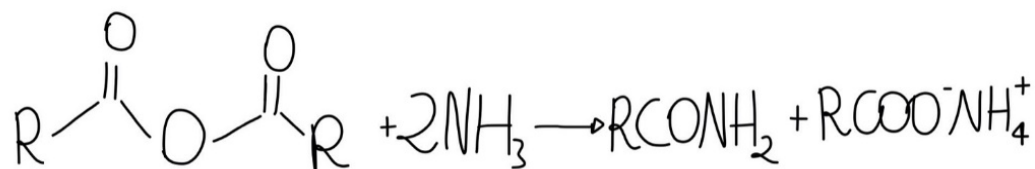


3. **Reazioni con ammine o ammoniaca:** si formano le ammidi;

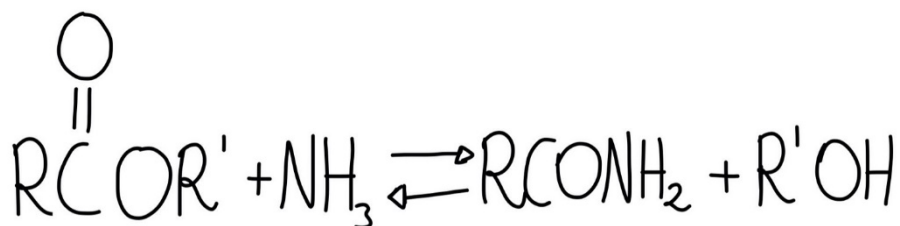
- Cloruri:



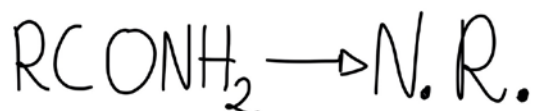
- Anidridi:



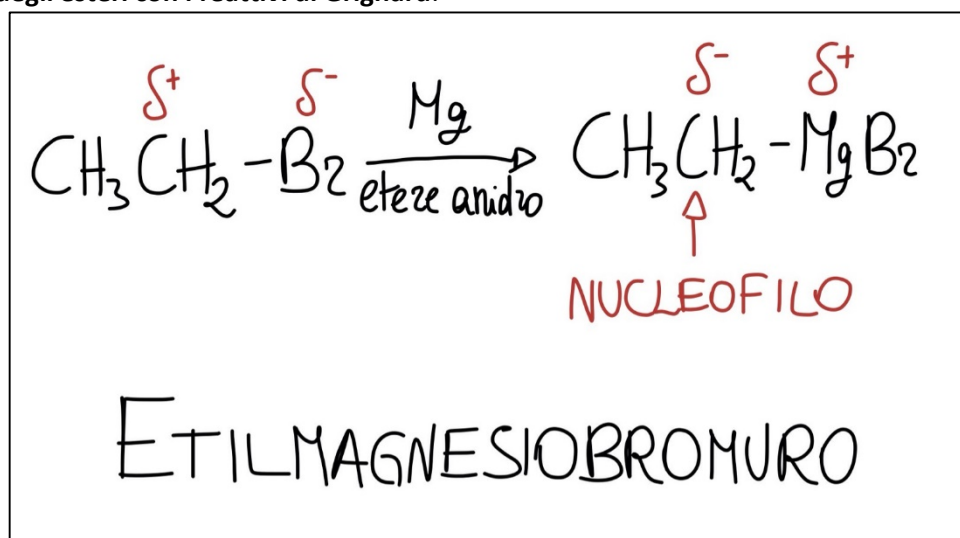
- Esteri:



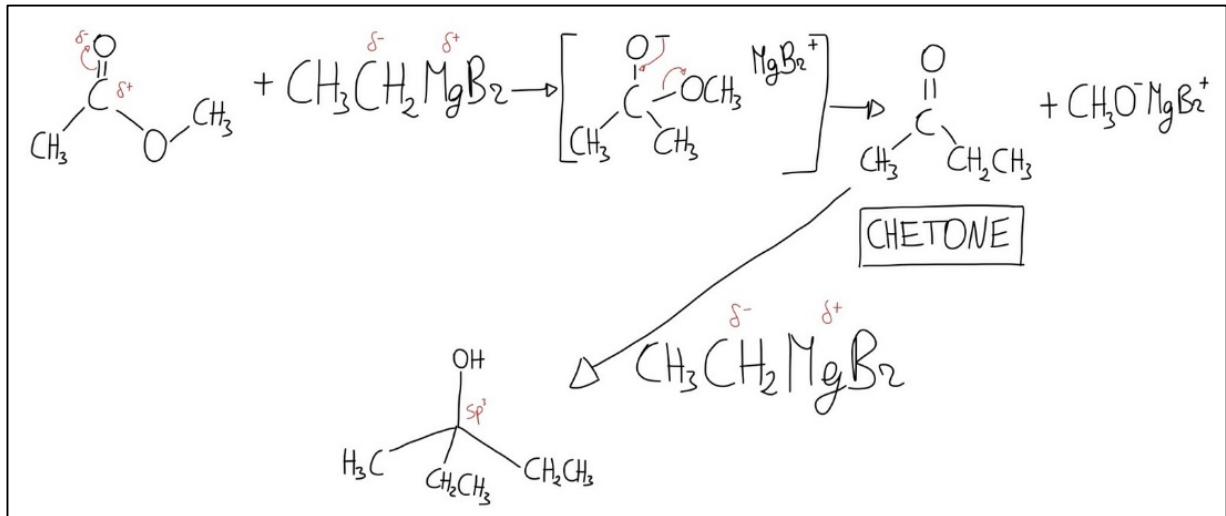
- Ammidi:



4. **Reazioni degli esteri con i reattivi di Grignard:**

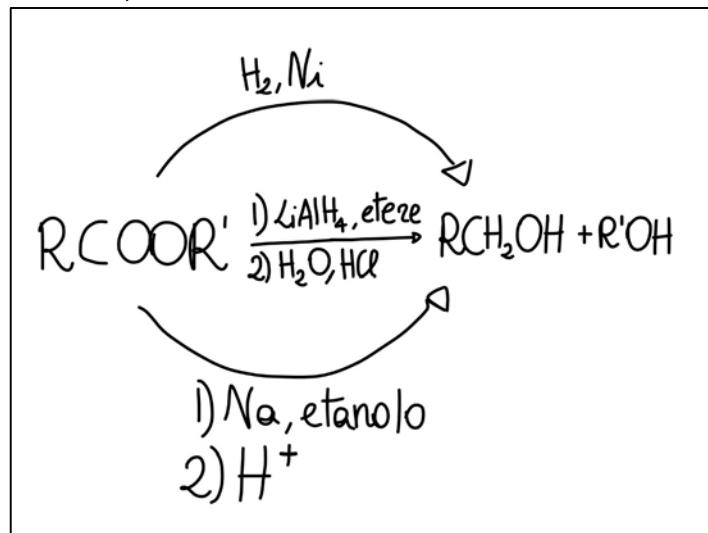


I reattivi di Grignard sono reattivi del magnesio in cui è presente un **legame covalente C-Mg** che fa **cambiare la polarità al carbonio**, diventa perciò **ricco di elettroni** (δ^-) mentre prima era (δ^+) e quindi il carbonio è un nucleofilo.



5. Riduzione:

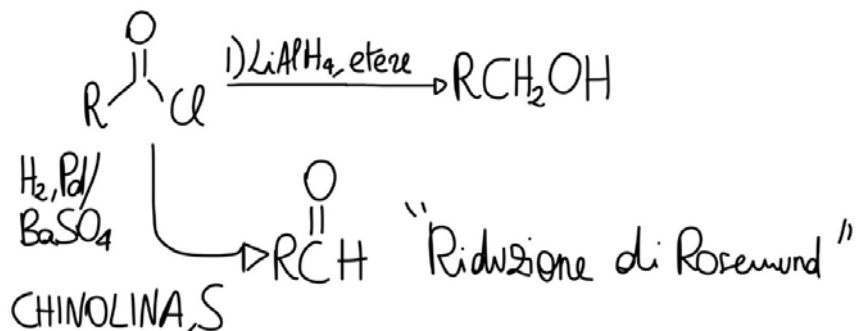
- Esteri: si formano i due alcoli;



- Ammidi: si forma un'ammina;



- Cloruri: si formano alcoli o, con la riduzione di Rosemund, delle aldeidi.

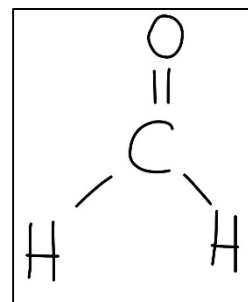


Aldeidi e chetoni

lunedì 12 gennaio 2015

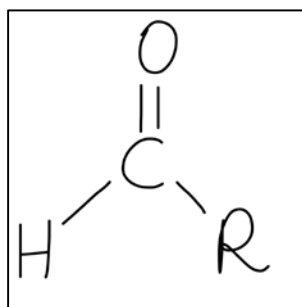
11:10

Sono quei derivati che hanno come gruppo funzionale il **gruppo carbonilico C=O**, in cui il carbonio è ibridato sp^2 . **L'aldeide più semplice** è il metanale (figura a lato) o **formaldeide** (dove ci si tengono i cadaveri dei serpenti).

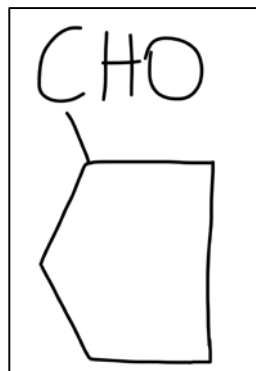


Nomenclatura:

ALDEIDI:



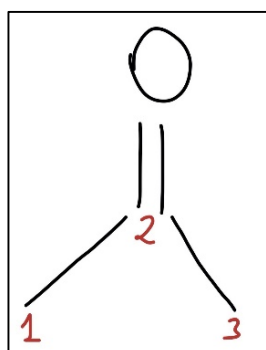
- Suffisso in "ale";
- C1 è quello dell'aldeide
- Nelle molecole **cicliche** il gruppo è esociclico e il nome fa: "**nome del residuo ciclico + carbaldeide**".



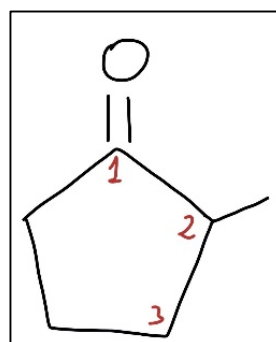
Ciclopentancarbaldeide

CHETONI:

- Suffisso in "one";
- Nei cicli si dà l'1 al carbonio col gruppo chetonico

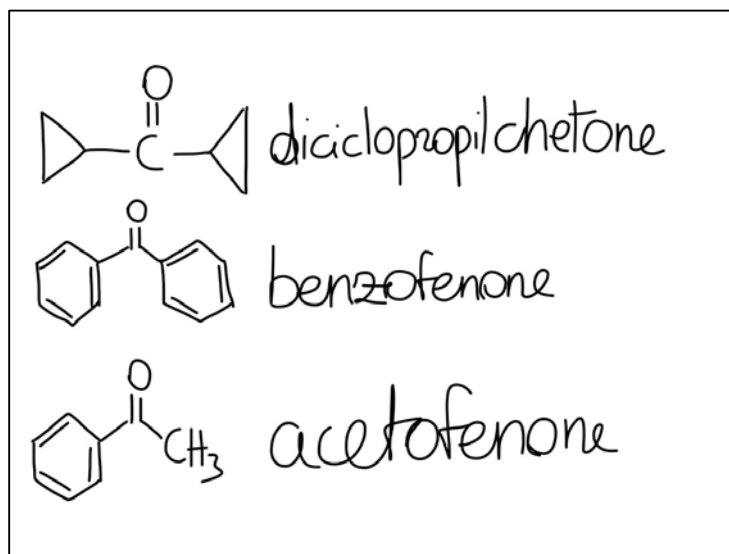


2-propanone (acetone)

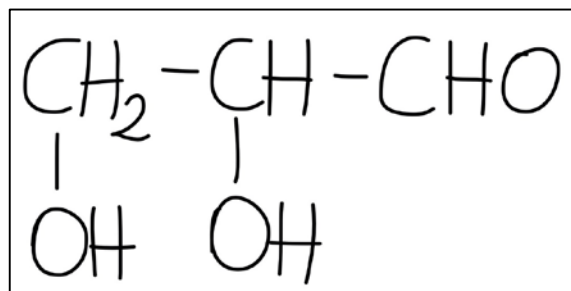


2-metilciclopentanone

– Nomi d'uso:

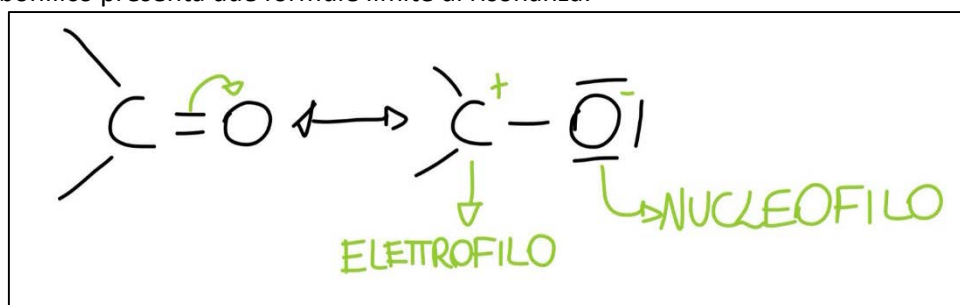


La **gliceraldeide** (o 2,3-diidrossipropanale) è uno dei capostipiti degli zuccheri.



Proprietà fisiche:

Il gruppo carbonilico presenta due formule limite di risonanza:

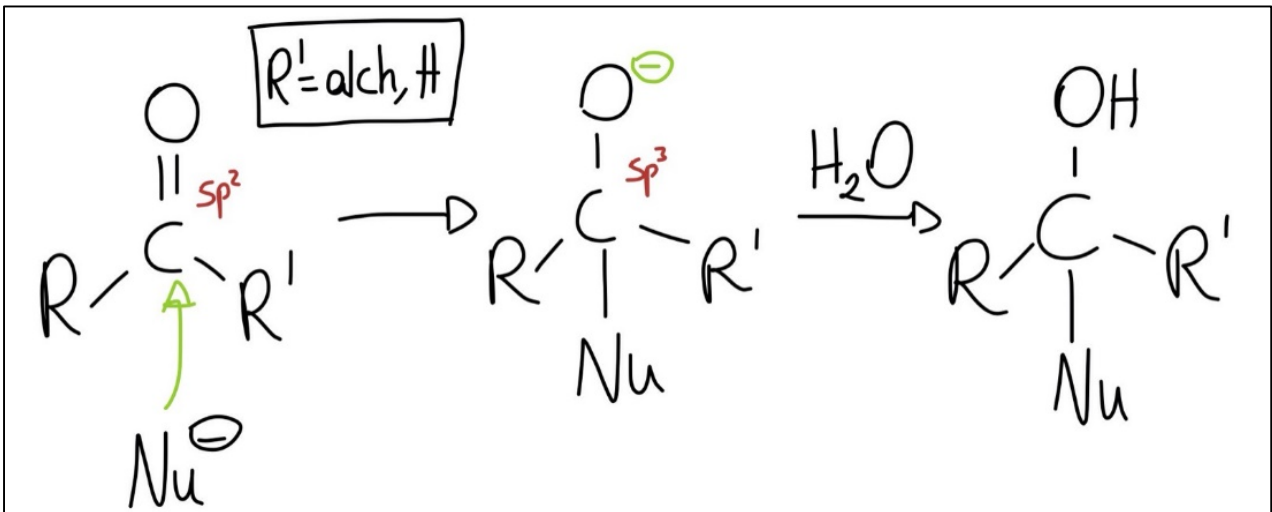


Le **forze intermolecolari sono di tipo dipolo-dipolo** perché l'ossigeno è più elettronegativo e quindi aldeidi e chetoni sono **molecole polari**.

Molecola	M (g/mol)	T eb
Pentano	72	36 °C
Butanale	72	76 °C
Butanolo	74	117 °C

Quando scriviamo il doppio legame C=O ricordiamo sempre i δ^+ e i δ^- .

Reattività:

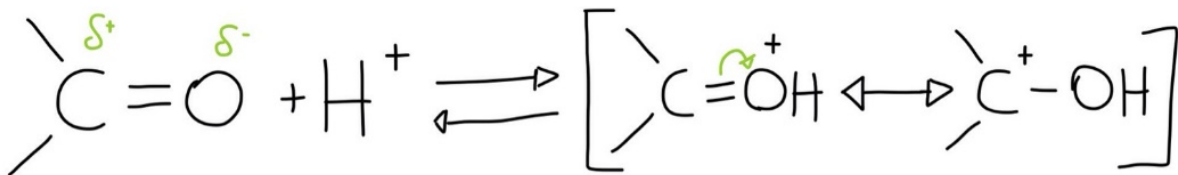


Il nucleofilo è δ^- e si attacca al carbonio mentre l'ossigeno richiama gli elettroni di legami π .

Questa è una **reazione di addizione nucleofila**. Di diverso rispetto ai gruppi carbossilici è che qui **non c'è uscita di un gruppo**. In genere poi si produce l'alcol.

Vediamo quali sono le reazioni di addizione nucleofila e perché sono utili.

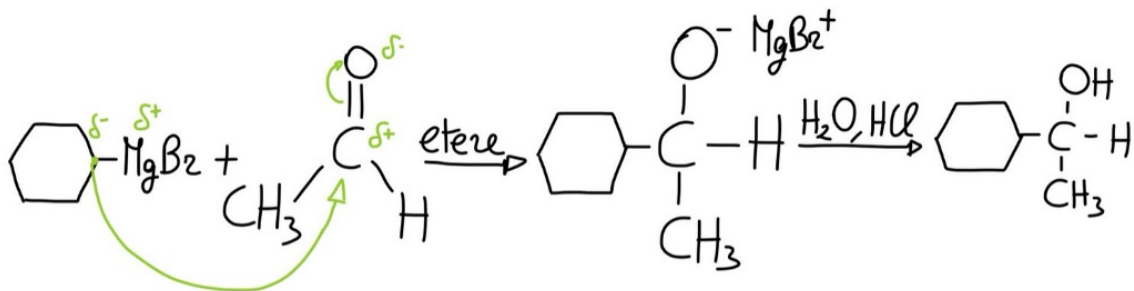
Per questa reazione gli **acidi sono ottimi catalizzatori** perché si protona l'ossigeno:



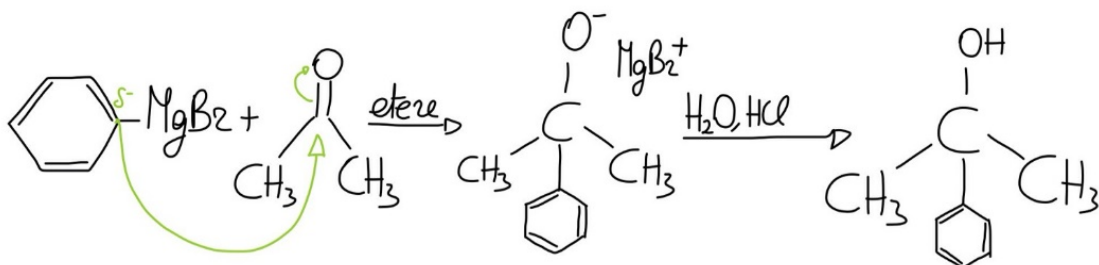
Con un catalizzatore il carbonio non è un δ^+ ma ha una **carica positiva sopra reale**.

1. Reattivi di Grignard (R-MgBr):

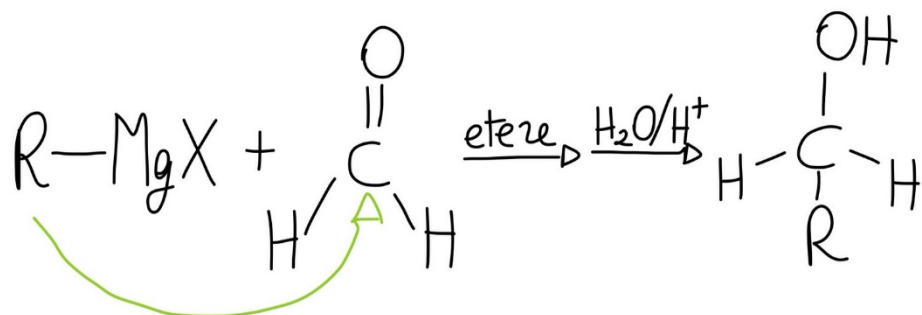
Aldeidi → alcol secondario



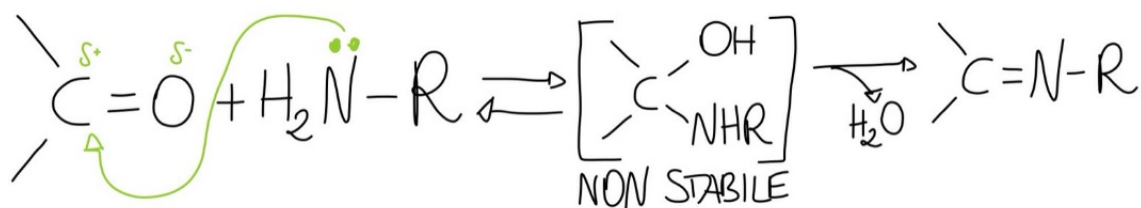
Chetone → alcol terziario (non ha idrogeni)



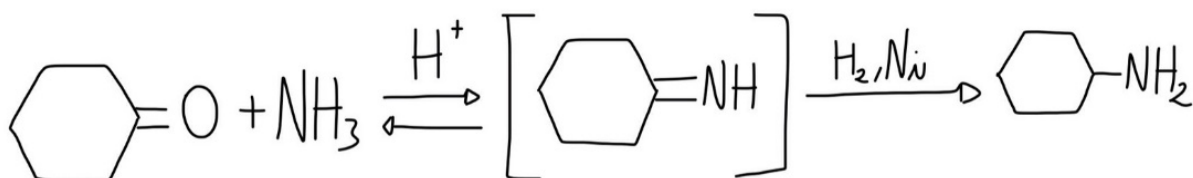
Metanale → alcol primario



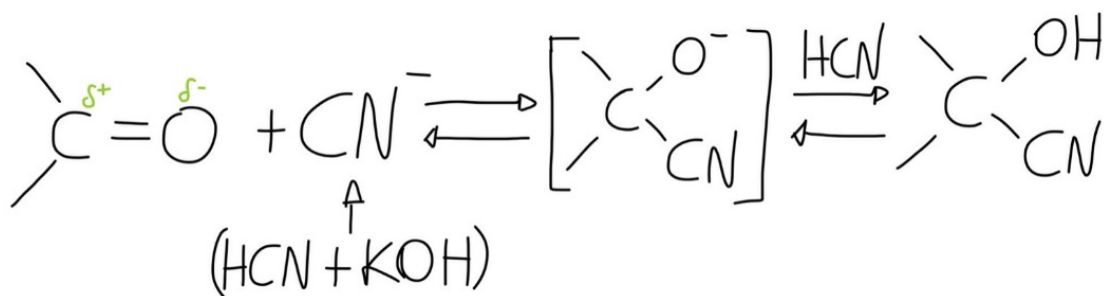
2. **Ammoniaca o ammine primarie** (NH_3 o $R-NH_2$ o $Ar-NH_2$) → **Immine (basi di Schiff):**



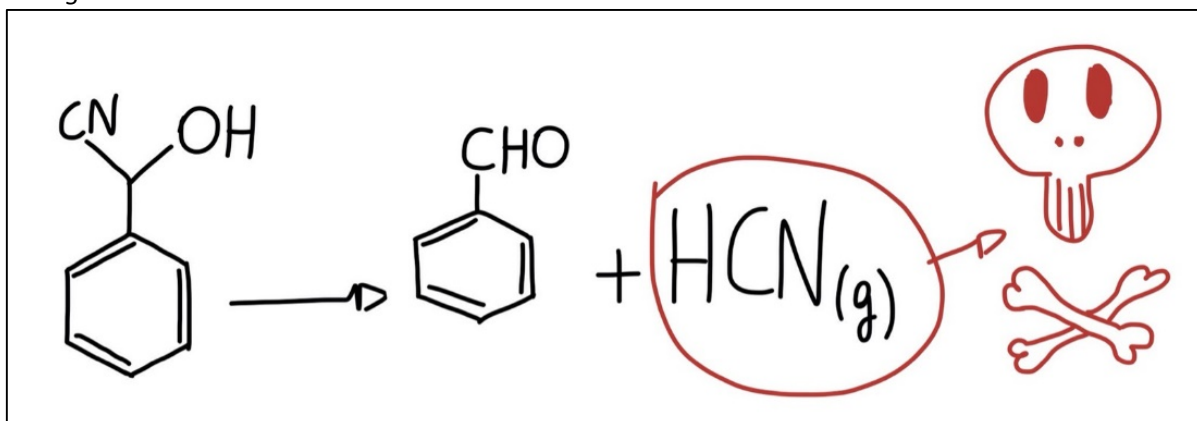
Se idrogeniamo un'immina possiamo passare ad un'ammina, questo processo si chiama **amminazione riduttiva** (da chetone ad ammina):



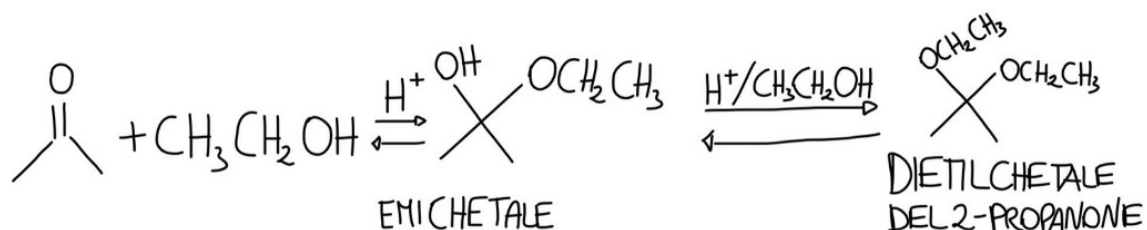
3. **Addizione di HCN → cianidrine:**



Queste **cianidrine** si riscontrano anche in natura, ad esempio nel meccanismo difensivo dell'*Apheloria Corrugata*.



4. Addizione di alcoli:

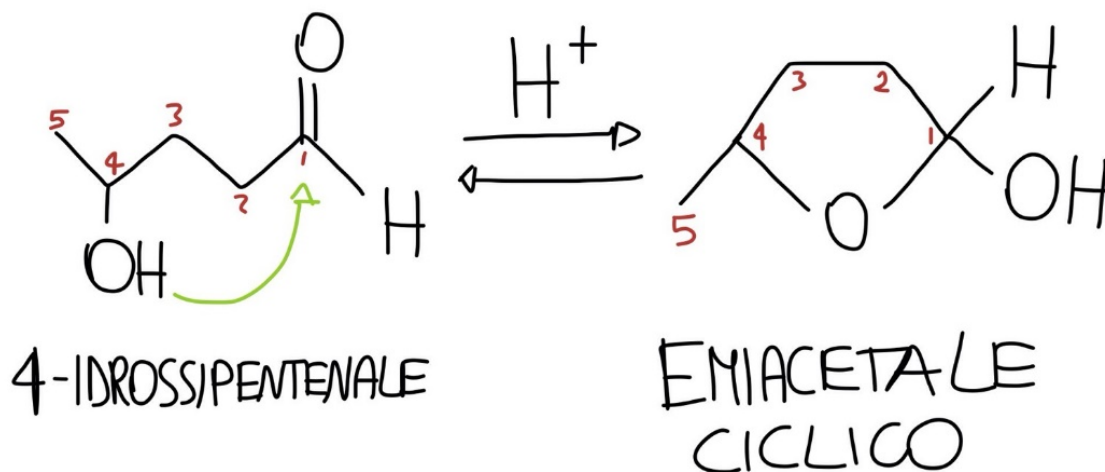


Aldeide → emiacetale → acetale
Chetone → emichetale → chetale

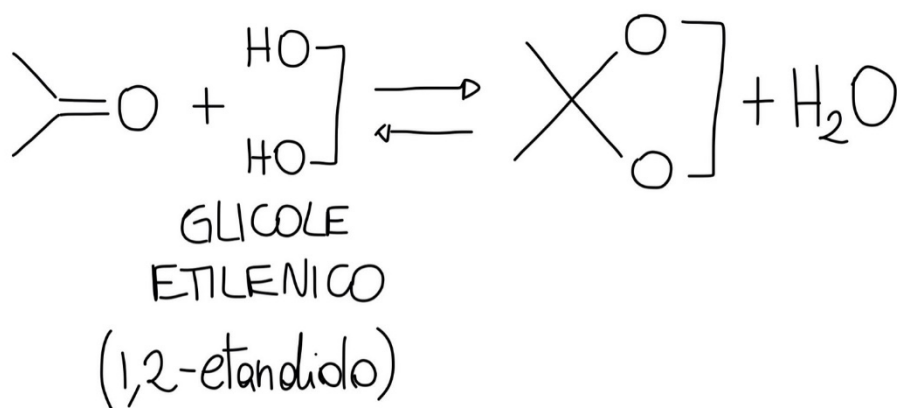
Acetale e chetale si chiamano gruppi protettori dei carbonili. Non reagiscono con basi, con riducenti, con ossidanti e Grignard.

Se abbiamo, ad esempio, una catena sia con un estere sia con un chetone e di questi vogliamo ridurre solo l'estere, senza toccare il carbonilico, possiamo proteggere il chetone formando un gruppo chetale e, dopo aver fatto la nostra reazione, possiamo tornare al chetone con tanta acqua e catalisi acida.

Quando abbiamo un gruppo OH e un gruppo carbonilico insieme, il gruppo OH attacca il carbonilico e si chiude in un emiacetale ciclico.

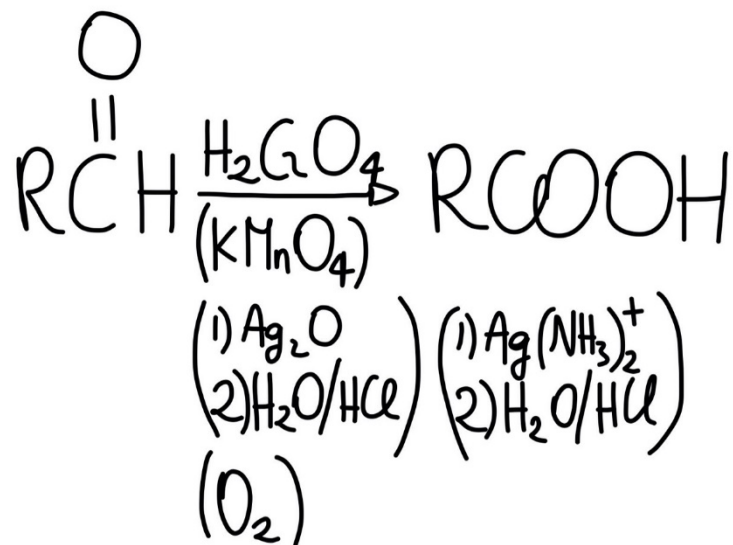


Se facciamo reagire un carbonilico con un diolo:



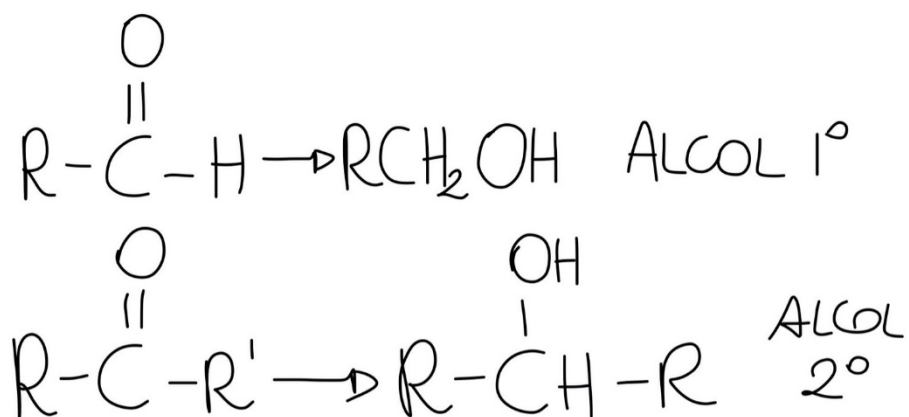
4. Ossidazioni dei gruppi carbonilici:

Il gruppo aldeidico è facilmente ossidabile.



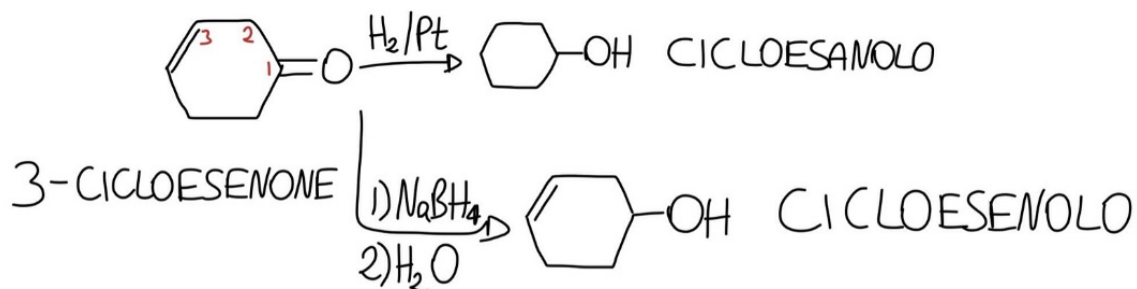
I chetoni sono molto resistenti alle ossidazioni perché manca l'idrogeno sul carbonio carbonilico.

5. Riduzioni dei gruppi carbonilici:

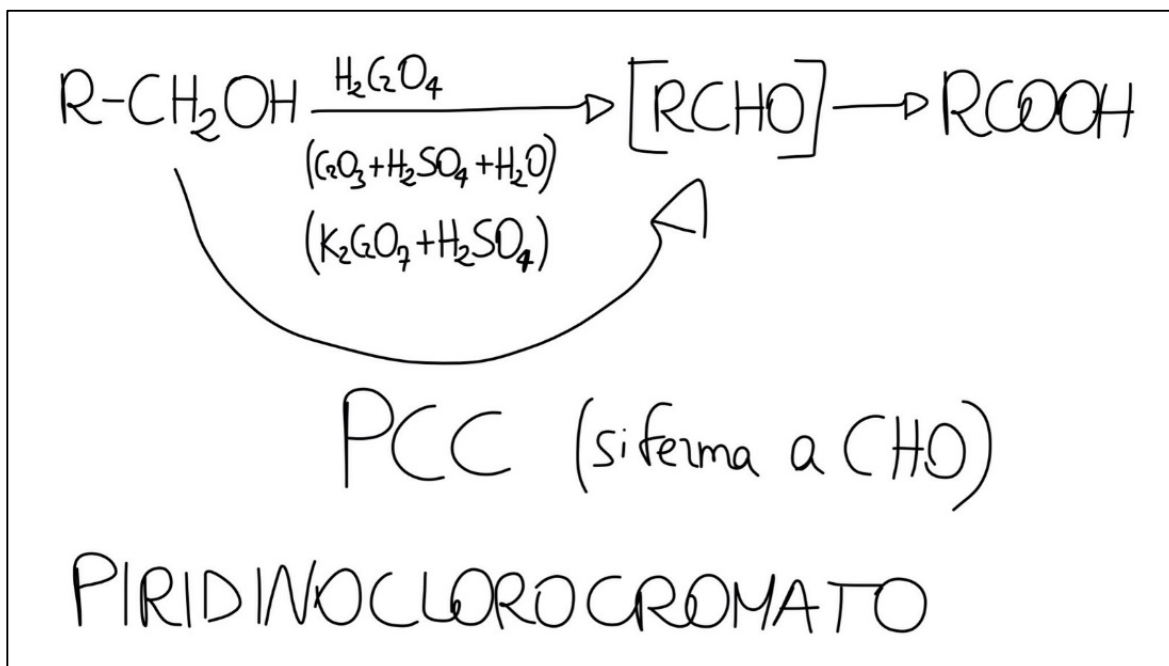


Esistono vari **metodi** di riduzione:

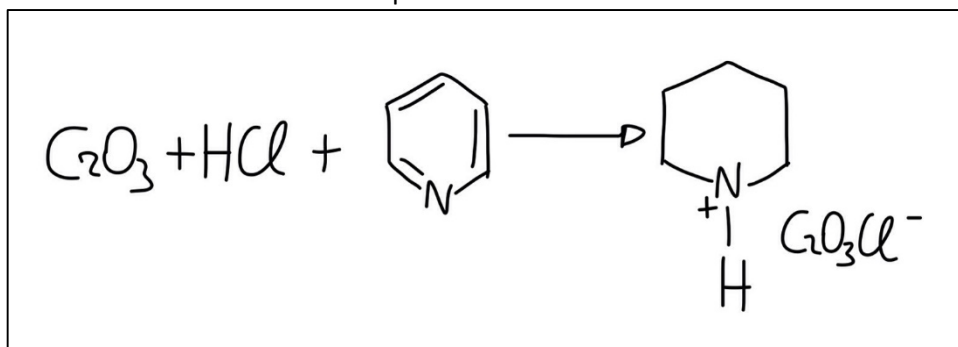
- **Idrogenazione in presenza di catalizzatore metallico** (Pd, Pt, Ni, Rh - 25-100 °C – p_{idrogeno} = 1 -5 atm): questo metodo non è selettivo e riduce anche le insaturazioni.
- **Idruri metallici** (il sodioboroidruro NaBH₄ è selettivo per i carbonilici - e non i carbossilici).



6.



Il piridinioclorocromato è un derivato della piridina:



ALCOOL 3°

Carboidrati

martedì 13 gennaio 2015

09:42

I composti bioorganici sono quei composti organici che si trovano nei sistemi biologici.

La prima classe che vediamo sono i **carboidrati**, ovvero la più importante categoria di composti organici nel mondo biologico.

Hanno varie funzioni:

- Immagazzinano l'**energia chimica**;
- Hanno **ruoli strutturali**;
- Sono i **componenti** fondamentali degli **acidi nucleici**.

I primi chimici notarono che questa categoria di composti poteva essere raggruppata sotto la formula molecolare $C_n(H_2O)_n$.

In realtà sono dei **poliidrossialdeidi** o dei **poliidrossichetoni**: hanno dentro la funzione alcolica e la funzione carbonilica.

Il nome carboidrato è sinonimo di saccaride o zucchero.

Ci sono due classi di composti:

- **Carboidrati semplici: monosaccaridi** cioè unità singole di zucchero - glucosio, fruttosio;
- **Carboidrati complessi**: due o più unità saccaridiche legate insieme; si parla di **oligosaccaride** da 3 a 10 unità e **polisaccaride** quando abbiamo più di 10 unità.

L'idrolisi di un polisaccaride dà tanti monosaccaridi.

Chiamiamo **aldosi** i composti **PoliOHaldeide** e **chetosi** i composti **PoliOHchetone**.

I monosaccaridi vengono classificati in base al numero di atomi di carbonio che hanno:

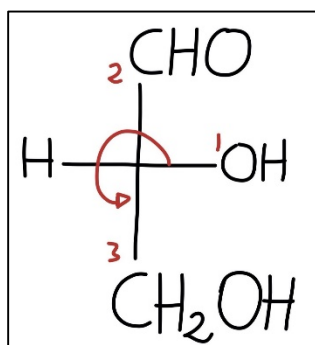
Un **monosaccaride** ha formula $C_nH_{2n}O_n$:

- Trioso: zucchero con 3C ($C_3H_6O_3$)
- Tetroso: zucchero con 4C ($C_4H_8O_4$)
- Pentoso: zucchero con 5C ($C_5H_{10}O_5$)
- Esoso: zucchero con 6C ($C_6H_{12}O_6$)
- Eptoso: zucchero con 7C ($C_7H_{14}O_7$)

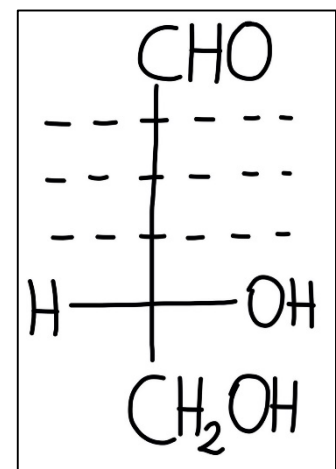
Il **glucosio** è un **aldoesoso**.

Il capostipite di tutti gli zuccheri è la gliceraldeide:

Fischer ha stabilito che nella (D)-gliceraldeide si ha l'OH sul secondo carbonio a destra. Dalla gliceraldeide si ottengono tutti gli **zuccheri della serie D**, quelli **principali in natura**.

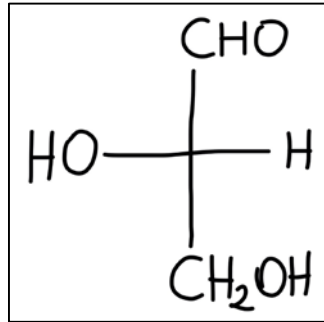


Gliceraldeide/(2R)-2,3-diidrossipropanale

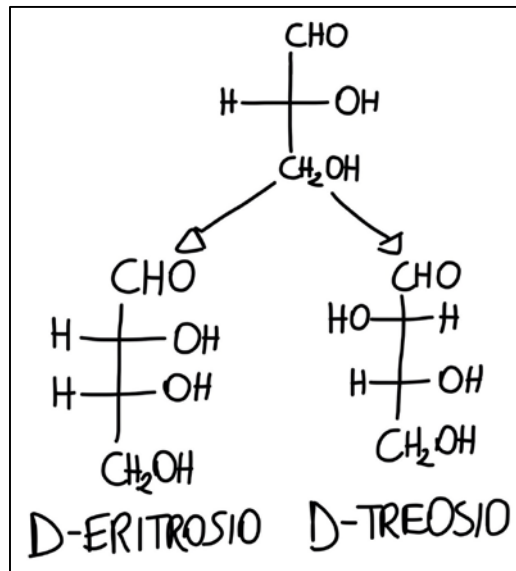


Schema degli zuccheri della serie D

Vi è poi la (L)-gliceraldeide:



Come facciamo a disegnare tutti i vari zuccheri?

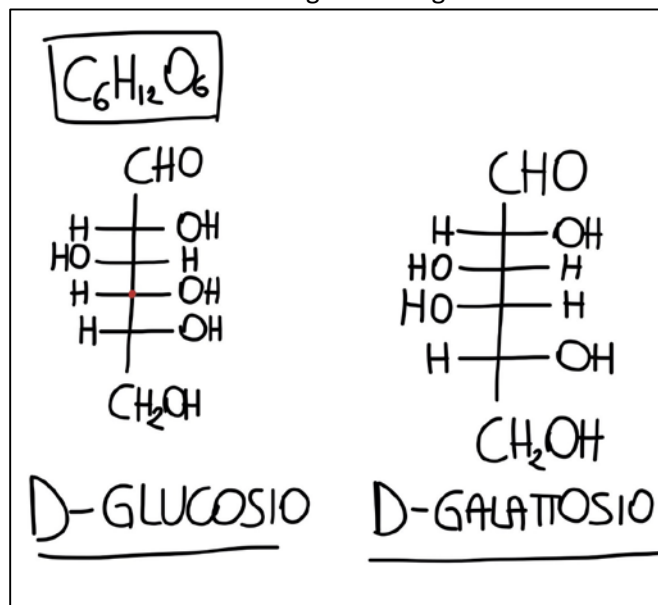


Dire che uno zucchero è della serie D significa dire che sul penultimo carbonio della catena l'OH sta a destra, nelle altre posizioni l'OH può stare da uno o dall'altro lato.

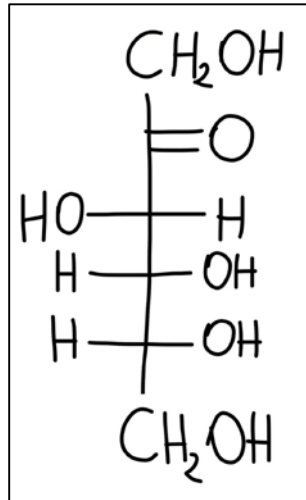
Se gli **OH** stanno dallo **stesso lato** abbiamo il **D-eritrosio**, se da **lati diversi** si chiama **D-treosio**.

(Ricordiamo che, e vale anche per gli zuccheri, per n stereoisomeri abbiamo al massimo 2^n stereoisomeri).

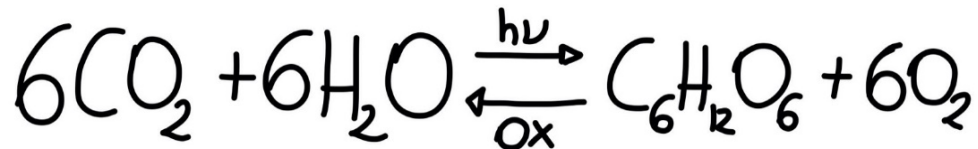
Guardiamo ora gli zuccheri a sei atomi di carbonio: glucosio e galattosio.



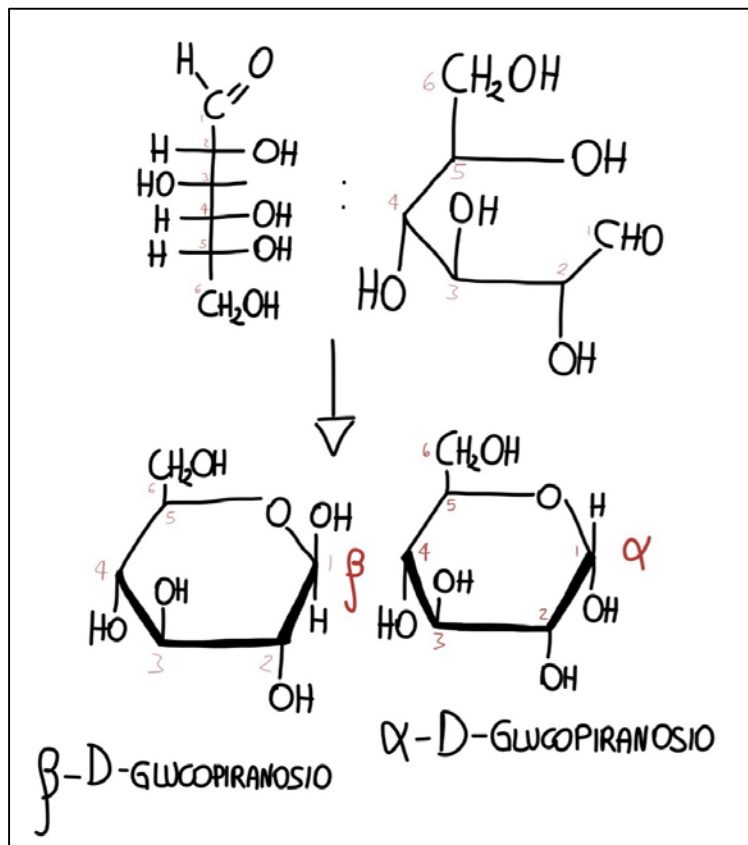
L'altro zucchero importante è il **fruttosio** (che è invece un **chetoesoso**), ovvero il principale zucchero presente nella frutta e nel miele



Il glucosio viene prodotto dalle piante attraverso la fotosintesi.



Il glucosio si può trovare come catena aperta o come catena ciclica quando si trova in acqua (si dice che "ciclizza"): abbiamo infatti un gruppo carbonilico con tanti gruppi alcolici, il gruppo alcolico attacca perciò cercando di formare il ciclo a sei (la sedia).



NB: Ciò che sta a sinistra nella Fischer sta sopra nell'anello e ciò che sta a destra sta sotto.

Si scrivono le formule di Haworth, ovvero quelle in cui il glucosio forma un ciclo a sei termini in cui il lato spesso simboleggia la prospettiva.

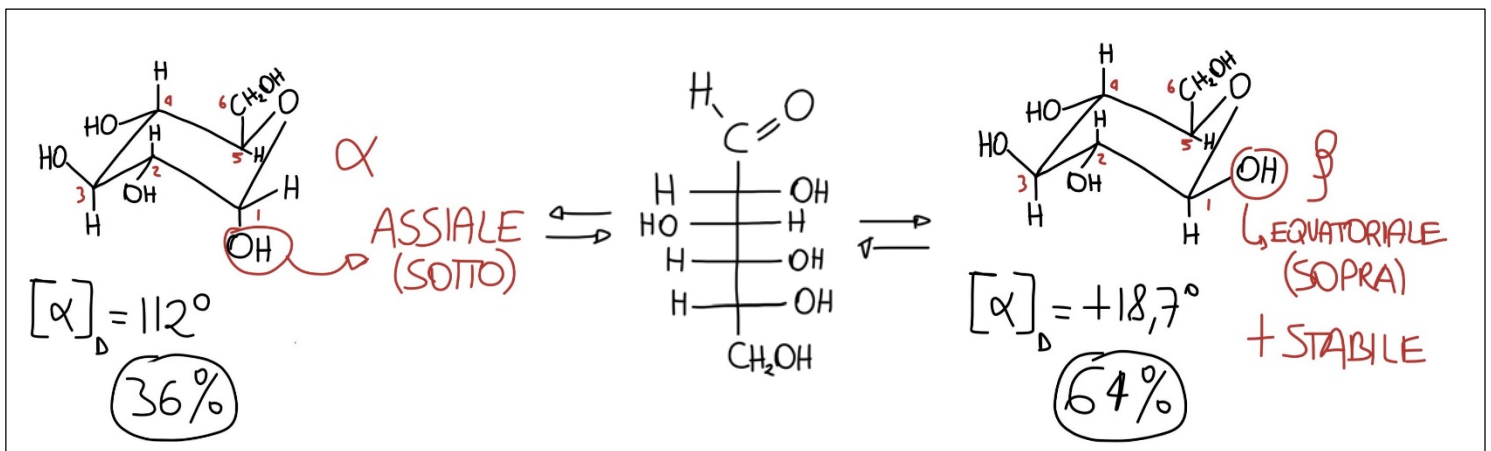
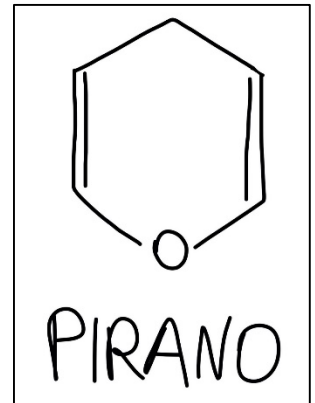
Il glucosio ciclizza in due composti diversi a seconda che abbiano l'OH del glucosio sopra o sotto il piano.

Si individuano queste due configurazioni con: β (sopra) e α (sotto).

Quando il glucosio ciclizza si chiama **D-glucopiranosio**, perché deriva dal pirano:

Il D-glucosio ciclizza come uno zucchero con tutti i sostituenti equatoriali nella sedia (perché più stabili): il β è perciò **più stabile** dell' α .

Il continuo shifting del glucosio da forma aperta o ciclica si chiama **mutarotazione del glucosio**.



Il β fa ruotare di $18,7^\circ$ il piano della luce polarizzata, se prendiamo l' α osserviamo invece $[\alpha]_D = +112^\circ$

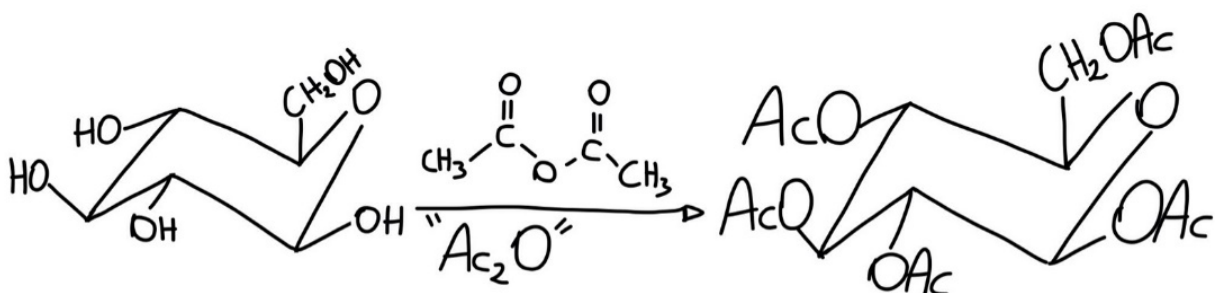
Se invece prendiamo del β o dell' α e aspettiamo che si stabilisca l'equilibrio, otteniamo un $[\alpha]_D = 52,7^\circ$, da cui si ricava la percentuale del 64% del β , 36% dell' α , e 0,003% della forma aperta che non è mai preferita.

Nomenclatura:

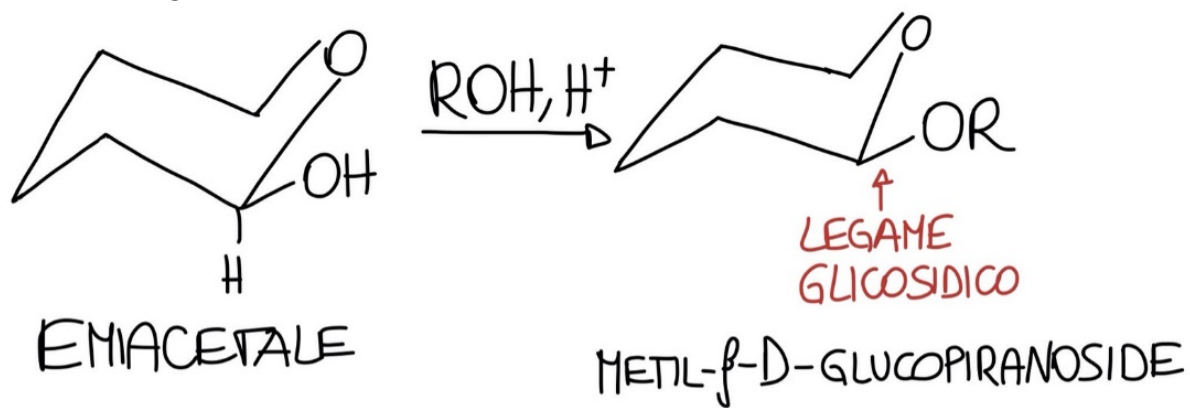
- Il **carbonio 1 del gruppo carbonilico** che chiude ad emiacetale si chiama **carbonio anomero**. Analogamente i due diastereoisomeri α -D-glucopiranosio e β -D-glucopiranosio si dicono "**anomeri**".
- Se abbiamo **due stereoisomeri che differiscono per la configurazione di uno stereocentro diverso dal carbonio anomero** allora questi si chiamano **epimeri**: come il D-glucosio e il D-galattosio

Reazioni dei monosaccaridi

1. **Mutarotazione:** anomero $\alpha \rightleftharpoons$ forma aperta \rightleftharpoons anomero β
2. **Esterificazione** \rightarrow si acetizzano tutti i gruppi OH:



6. Formazione di glicosidi:



Disaccaridi

lunedì 19 gennaio 2015

11:02

Un disaccaride è un carboidrato che contiene due unità monosaccaridiche unite da un legame glicosidico tra il carbonio anomero di una unità e l'OH dell'altra unità. I legami più diffusi sono quelli tra il carbonio 1 e l'OH in 4 o tra il carbonio 1 e l'OH in 2.

Saccarosio:

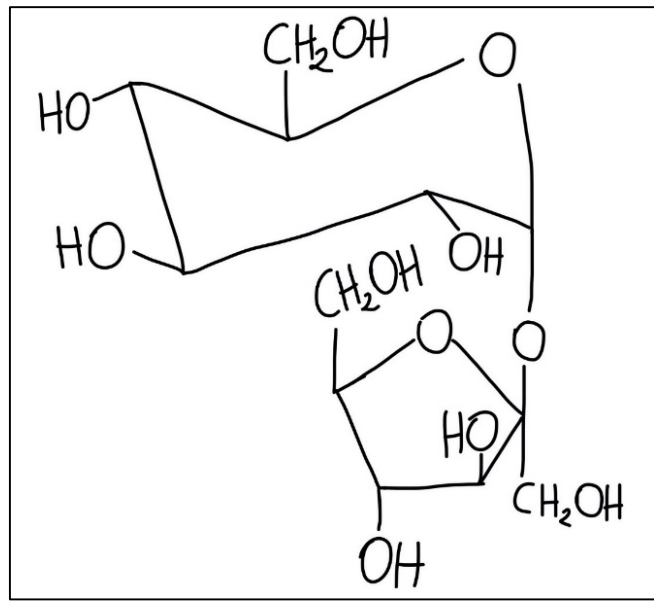
È lo zucchero più importante dal punto di vista commerciale, è lo **zucchero da tavola** comune. Viene estratto dalla canna da zucchero e dalla barbabietola. Nel mondo sono prodotti più di 100 milioni di tonnellate di zucchero all'anno.

Il saccarosio è **formato da un D-glucosio e un D-fruttosio uniti da un legame α -1,2-glicosidico.**

Il suo nome IUPAC è *2-O-(α -D-glucopiranosil)- β -D-fruttofuranoside*.

Lo zucchero principale è il **fruttofuranosio, ovvero il fruttosio a forma ciclica a cinque termine**, che ha il suffisso in "ide" perché non ha l'OH ma ha un legame glicosidico.

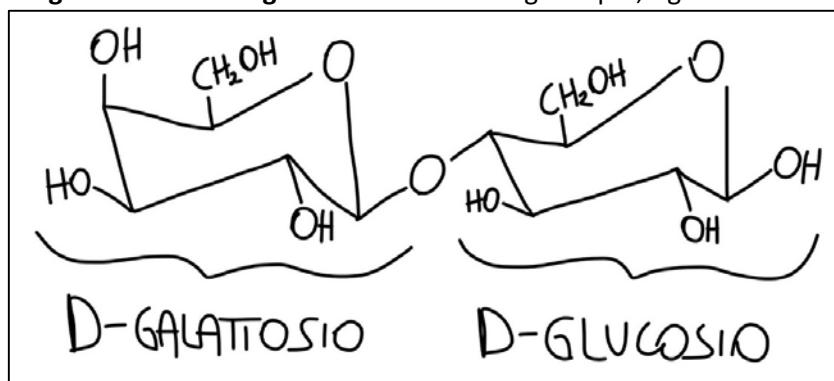
Entrambe le unità sono in forma glicosidica e non hanno più l'OH libero quindi non sono suscettibili di ossidazione. Il **saccarosio** è perciò un disaccaride **non riducente** e non dà perciò la mutarotazione.



Lattosio:

Il lattosio rappresenta il **98% degli zuccheri nel latte** e rappresenta il 4,5% in massa del latte bovino.

Il lattosio è fatto da **D-galattosio e da D-glucosio** uniti da un legame β -1,4-glicosidico.



Il suo nome IUPAC è *4-O-(β -D-galattopiranosil)- β -D-glucopiranosio*.

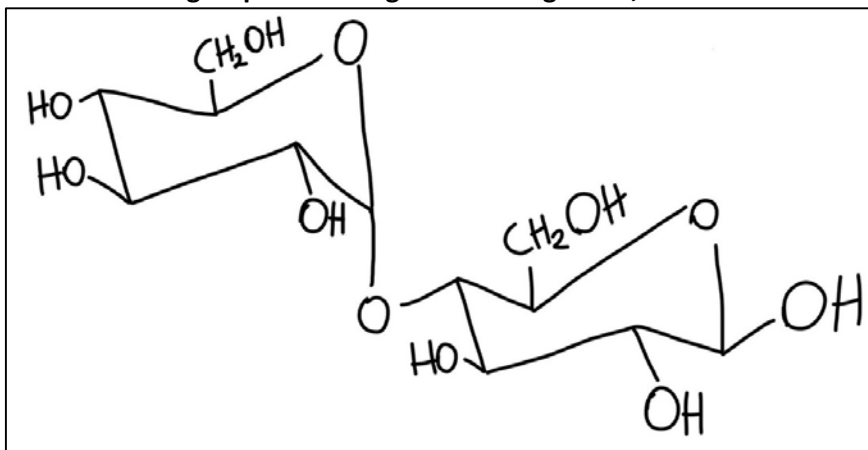
L'anello di galattosio è in forma di glicoside e non è riducente ma **l'anello di glucosio si può aprire e chiudere in equilibrio perché non è in forma glicosidica**. Il **lattosio** è perciò uno **zucchero riducente** e dà mutarotazione.

L'intolleranza al latte è dovuta alla mancanza dell'enzima lattasi che digerisce il lattosio. Gli intolleranti al latte prendono il latte ad alta digeribilità che è un latte già stato digerito e già trattato dalla lattasi, ovvero è già stato spaccato il legame glicosidico. L'intolleranza al lattosio, in alcuni popoli, deriva da come i loro antenati assumevano prodotti caseari. Tra i danesi la percentuale di intolleranti al lattosio è del 3% mentre questa sale al 90% tra i thailandesi.

Maltosio:

È lo zucchero presente nel malto e nell'orzo. È molto usato nella produzione della birra e dei prodotti dolciari.

È formato da due molecole di 2-glicopiranosio legate da un legame 1,4.



Esiste sia il β sia l' α -maltosio.

Il suo nome IUPAC è 4-O-(α -D-glicopiranosil)- β -D-glicopiranosio. Anche il **maltosio** è uno zucchero **riducente** che dà mutarotazione perché l'anello di destra è in forma emiacetalica e perciò in grado di stabilire l'equilibrio con la forma aperta.

Polisaccaridi

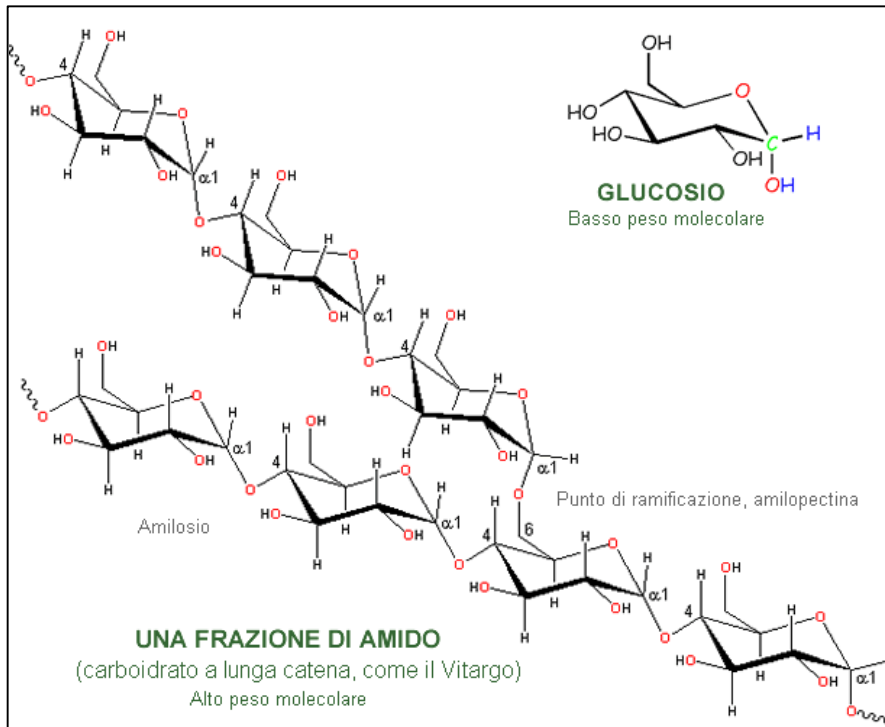
lunedì 19 gennaio 2015

11:38

Si parla di polisaccaridi quando abbiamo più di due unità monosaccaridiche legate insieme.

Amido:

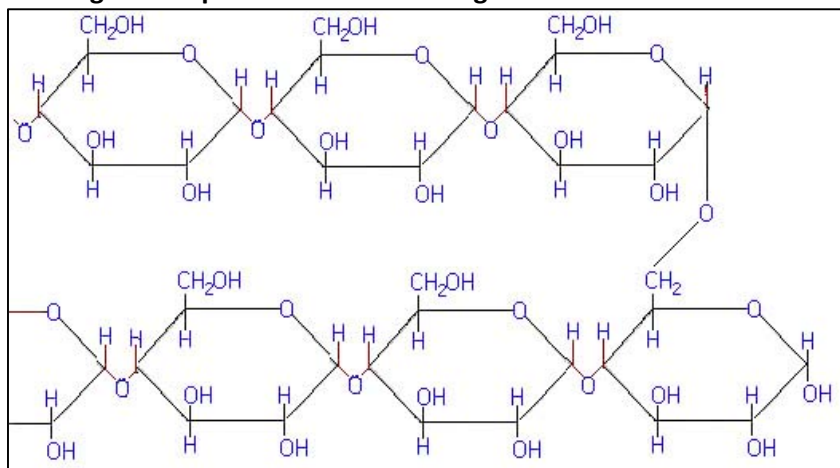
È la **riserva energetica nelle piante ed è formato da glucosio**. È formato da due frazioni: l'**amilosio** (con legami α -1,4 e abbastanza lineare) e l'**amilopectina** (con legami α -1,4 o α -1,6 e struttura più ramificata). Quando mangiamo dell'amido lo idrolizziamo a glucosio.



Glicogeno:

Il glicogeno è la **riserva di carboidrati degli animali**. È anch'esso un **polimero del D-glucosio ed è formato da legami α -1,4 o α -1,6**. In un uomo adulto noi stockiamo 350g di glicogeno nel fegato e nei muscoli. Idrolizzando il glicogeno otteniamo il glucosio.

L'enzima che degrada i legami α è presente nel nostro organismo.

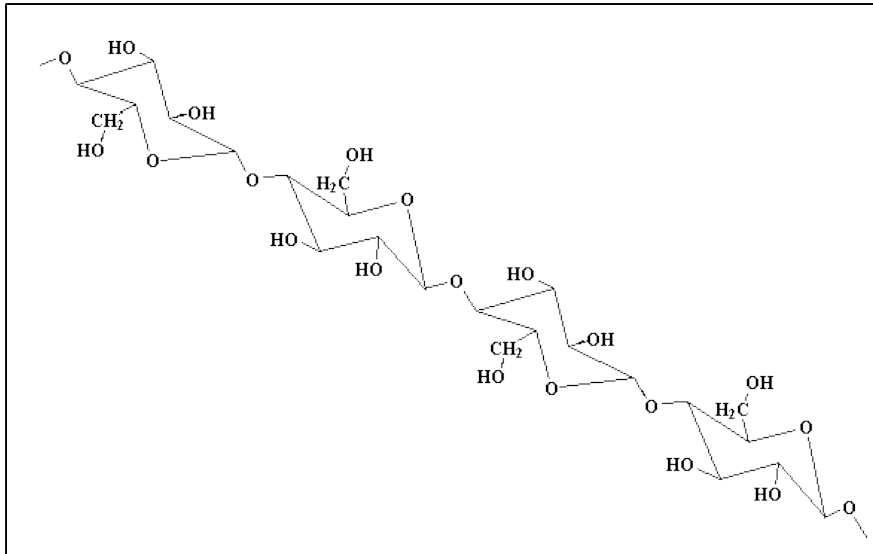


Cellulosa:

È il **polisaccaride strutturale delle piante**. È un **polimero del D-glucosio** ma qui il **legame è β -1,4-glicosidico**.

L'essere umano non ha l'enzima per idrolizzare il β mentre i ruminanti sì.

Il peso molecolare della cellulosa è di circa 400000 g/mol. Ogni molecola contiene 2800 glucosio.



Zuccheri riducenti e potere dolcificante

lunedì 19 gennaio 2015

10:03

Il **β -D-glucopiranosio** è uno zucchero riducente perché l'aldeide, ovvero il glucosio aperto, si può ossidare e la forma chiusa può ridursi.

Il glucopiranoside non è in equilibrio con la forma aperta e non è perciò uno zucchero riducente, come tutti i glicosidi, perché il carbonio anomero ha reagito.

La forma aperta è in equilibrio con le due forme chiuse α e β e, in soluzione, la forma aperta è presente al 0,003%.

Se vogliamo ossidare lo zucchero dobbiamo farlo a catena aperta perché il gruppo aldeidico è presente mentre nella forma ciclica è protetto dall'acetale.

Se ossidiamo il nostro zucchero l'equilibrio si sposta man mano dalla forma chiusa alla forma aperta.

Il glicoside fissa l'acetale e, non essendoci equilibrio con la forma aperta, non può ossidarsi. Un glicoside non è perciò un riducente.

Differenza di potere dolcificante:

Il **saccarosio** è lo zucchero comunemente usato a casa, il **fruttosio** è quello presente nella frutta e nel miele, il **lattosio** è lo zucchero del latte. Tra i dolcificanti artificiali vi sono l'**aspartame** (formato due amminoacidi, l'acido aspartico e il metilestere fenilalanina legati insieme da un gruppo ammidico) e la **saccarina**, che è usata nelle bevande *light*.

Si è riscontrato sulle cavie da laboratorio un effetto cancerogeno dell'aspartame a lungo termine.

Zucchero	Potere dolcificante
Saccarosio	1,00
Fruttosio	1,75
Lattosio	0,16
Aspartame	180,00
Saccarina	350,00

Amminoacidi e proteine

venerdì 23 gennaio 2015

08:53

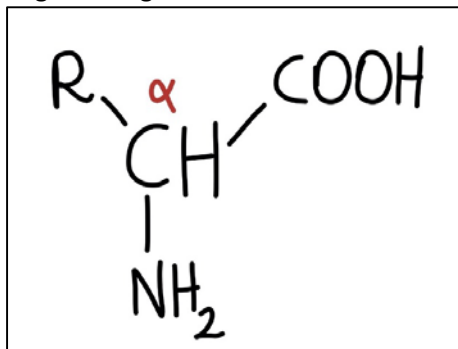
Le **proteine** sono **formate da amminoacidi** e sono tra le biomolecole più importanti e numerose in natura. Il nome **amminoacido** indica la **presenza di un gruppo NH₂ e un gruppo COOH**.

Le proteine hanno vari **ruoli**:

- **Strutturali**: come il collagene e cheratina;
- **Catalizzatori**: come gli enzimi;
- **Movimento**: come la miosina e actina (le proteine presenti nelle fibre muscolari);
- **Trasporto**: come l'emoglobina;
- **Protezione**: come gli anticorpi.

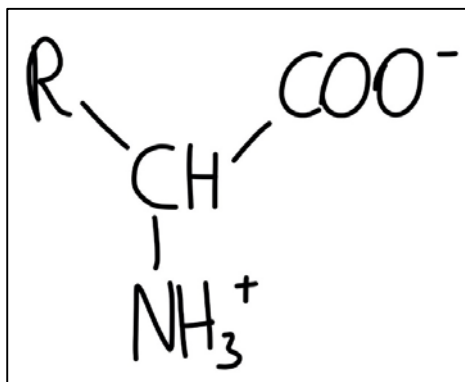
Amminoacidi

I più importanti amminoacidi in biologia sono gli **α-amminoacidi**:



Sul **carbonio α**, quello adiacente al gruppo carbossilico, è presente un **gruppo amminico**.

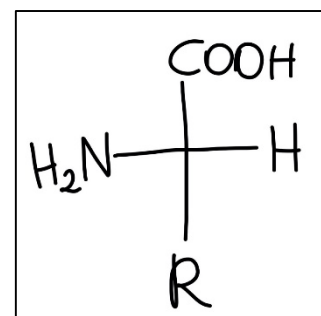
Le **ammine** hanno comportamento **basico** e il **COOH** comportamento **acido** e possiamo trovare la **molecola in forma di sale interno, o zwitterione**.



La possibilità di ionizzarsi come sali interni permette agli amminoacidi di avere **proprietà fisiche** simili agli altri **sali**: sono **solidi cristallini a temperatura ambiente**, hanno un **alto punto di fusione** e sono **solubili in acqua**.

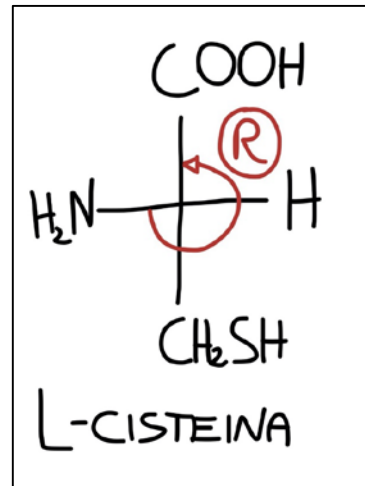
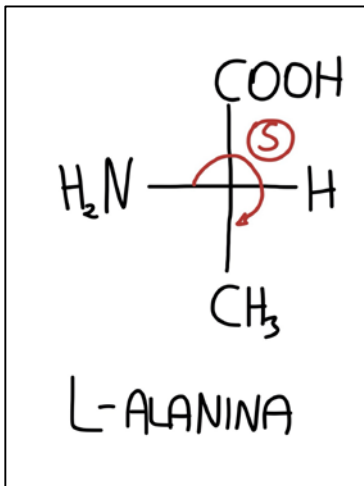
Gli **amminoacidi più importanti sono della serie L**, solo questi vanno a costituire le nostre proteine.

Ora c'è una grossa ricerca sui peptidi dei D-amminoacidi perché dovrebbero essere degli antibiotici.



Gli amminoacidi hanno un nome IUPAC e un nome d'uso che però si usa sempre (anche alla IUPAC).

Esempi:



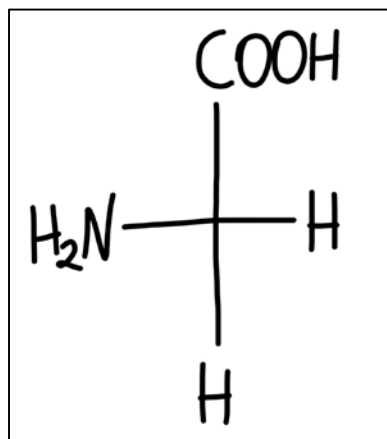
Gli **amminoacidi proteici** sono tutti degli α -amminoacidi della **serie L** e sono **20**.

Sono divisi in **quattro** categorie:

- **Catene laterali non polari;**
- **Catene laterali polari**
- **Catene laterali ionizzabili:**
 - **Catena acida**
 - **Catena basica**

Tutti questi amminoacidi tranne uno, la glicina, hanno uno stereocentro sul C- α .

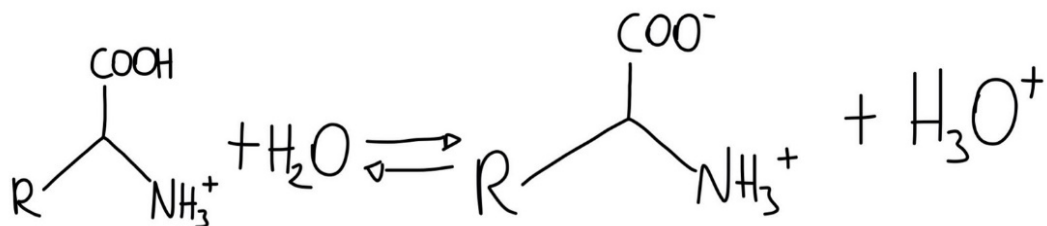
Glicina:



Proprietà acido-base

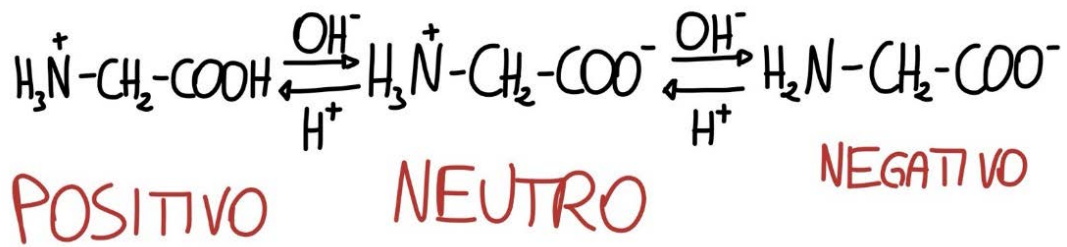
Sono **acidi poliprotici deboli**. Hanno sia il gruppo COOH sia il gruppo NH_3^+

Il **valor medio del pKa** degli α -amminoacidi è di **2,19**: sono perciò **più acidi degli acidi carbossilici**.

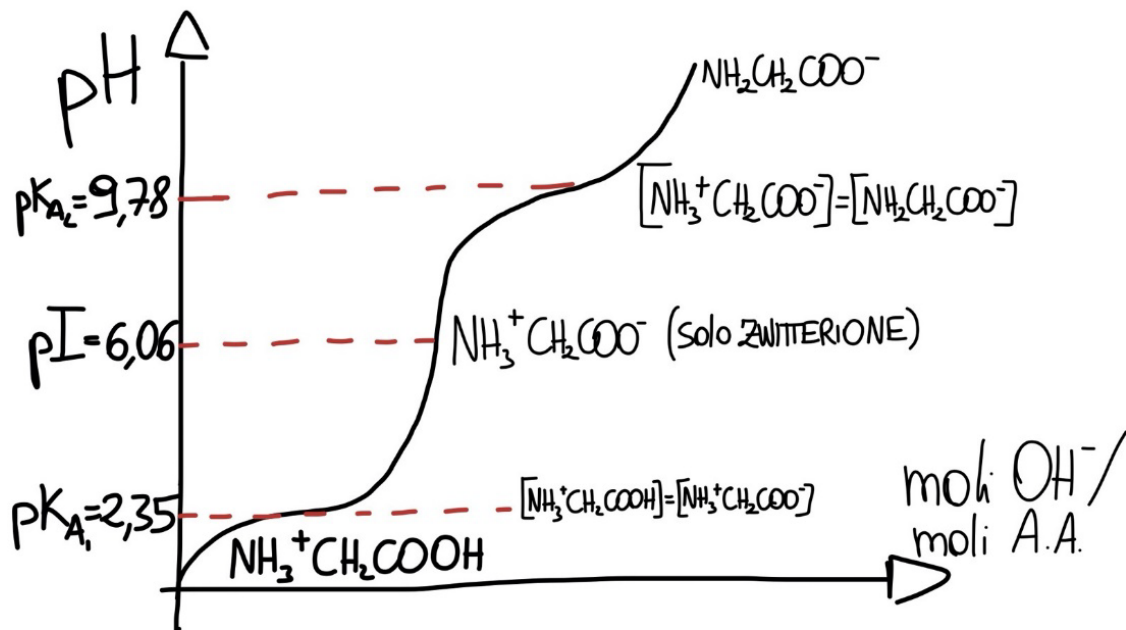


Sono molto acidi perché la loro forma ionizzata è più stabile: la carica negativa del COO^- si delocalizza volentieri lungo i legami verso lo ione NH_3^+ che è elettronnattrattore.

Guardiamo il **comportamento della glicina** nelle sue forme positiva, neutra e negativa.



Per studiare questi passaggi si opera la **titolazione di un aminoacido**:



Definiamo **punto isoelettrico** di un aminoacido (**pl**) il **valore di pH al quale un aminoacido** (un polipeptide o una proteina) **non ha carica netta**.

Il **pl** di un aminoacido che **non ha un gruppo ionizzabile nella catena laterale** è la **media dei due valori di pKa del gruppo COOH e NH₃⁺**.

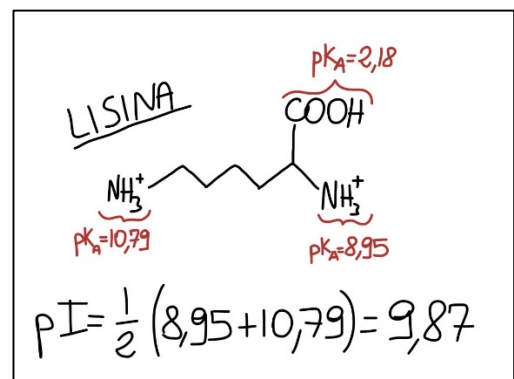
Per la glicina:

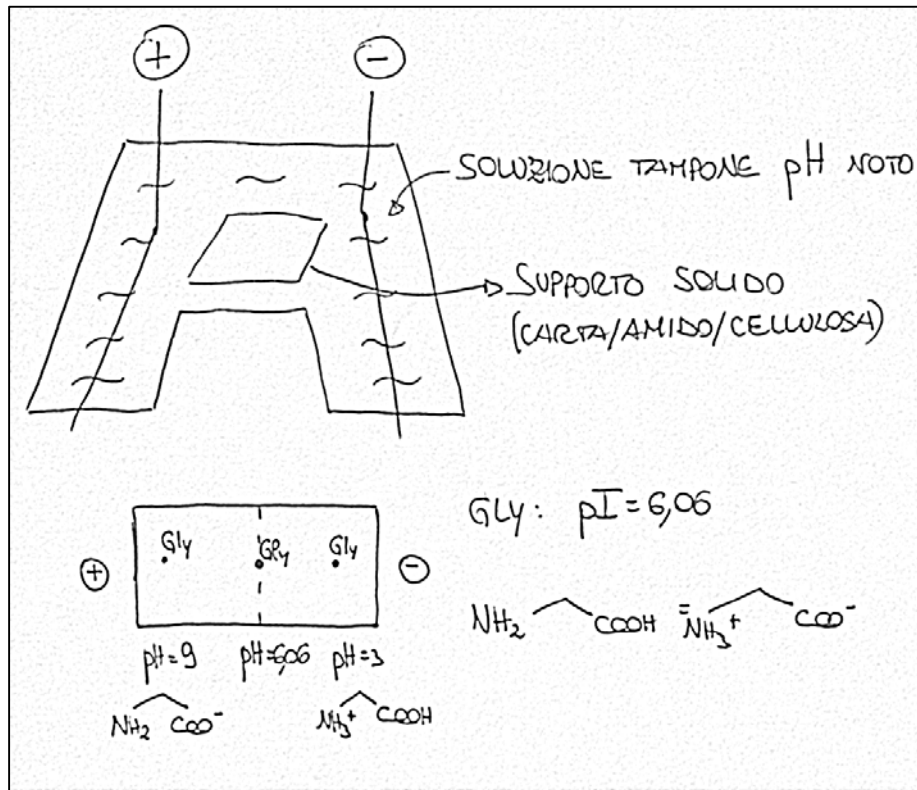
$$pI_{\text{glicina}} = \frac{1}{2} (pK_{a1\text{COOH}} + pK_{a2\text{NH}_3^+}) = \frac{1}{2} (2,35 + 9,78) = 6,06$$

Il **pl** di un aminoacido con **catena laterale ionizzabile** è la **media dei valori di pKa dei gruppi che ionizzano nello stesso modo**.

Questa cosa è importante per l'**elettroforesi**: è il **processo tramite il quale è possibile separare composti sulla base delle loro cariche elettriche** (e quindi del loro punto isoelettrico).

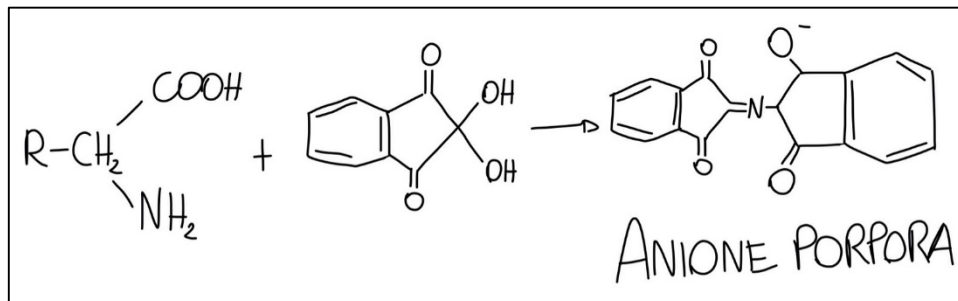
Viene usato per separare e identificare miscele di aminoacidi e proteine.





Dopo aver fatto procedere l'elettroforesi per una mezz'oretta, la **lastrina** viene prelevata e **spruzzata di ninidrina** che reagisce con gli aminoacidi dando una colorazione violetta dove sono presenti gli aminoacidi.

La ninidrina è un derivato aromatico che funziona così



Se prendiamo il caso in cui **R = aromatico** abbiamo aminoacidi precursori di neurotransmettitori, ovvero sostanze che intervengono nella trasmissione di impulsi nervosi:

- Fenilalanina → adrenalina
- Triptofano → serotonina (effetto calmante)
- Tirosina

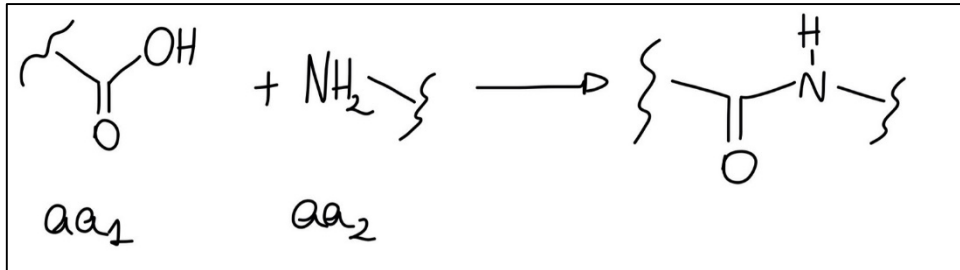
Il latte contiene proteine derivate dal triptofano che perciò fanno dormire meglio

Polipeptidi e proteine

lunedì 26 gennaio 2015

10:14

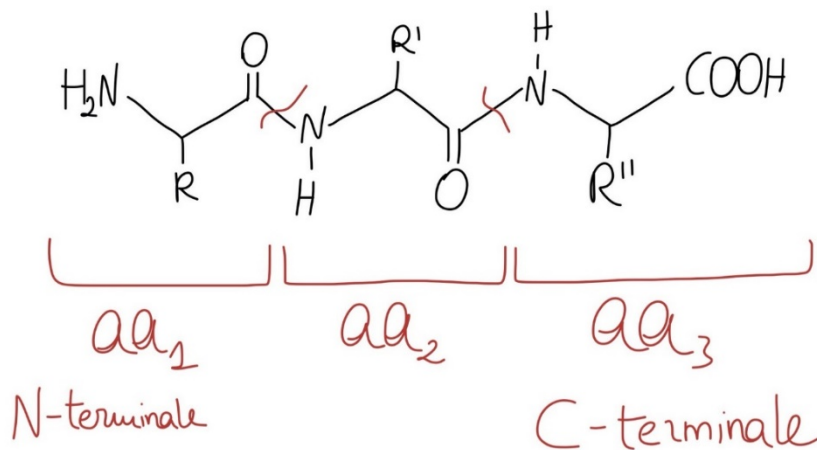
È il 1902 quando Fischer identifica la struttura delle proteine. Il legame ammidico è un legame peptidico:



Nomenclatura:

- Due amminoacidi legati: dipeptide
- Tre amminoacidi: tripeptide
- 10-20 amminoacidi: oligopeptide
- +20 amminoacidi: polipeptidi

Le **proteine sono formate da una o più catene polipeptidiche.**

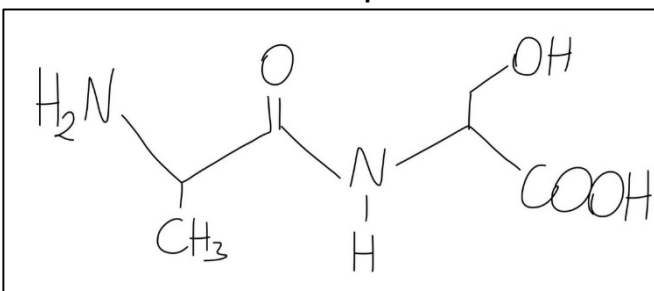


Per disegnare un peptide si disegna **a sinistra l'amminoacido con il gruppo azotato libero** (si parla di **amminoacido N-terminale**). **A destra** sta invece l'**amminoacido con il COOH libero** e si dice amminoacido C-terminale.

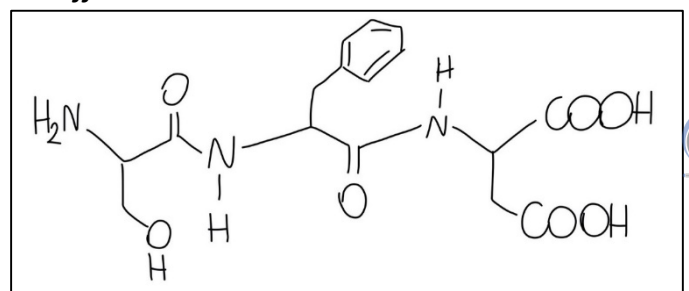
Se scriviamo "aa1-aa2-aa3" identifichiamo il legame ammidico e so qual è l'amminoacido N-terminale e C-terminale.

Se invece scriviamo "aa1, aa2, aa3" non identifichiamo le posizioni degli amminoacidi.

Nome: "nome amminoacidi precedenti in ordine reale con suffisso il + nome amminoacido C-terminale".

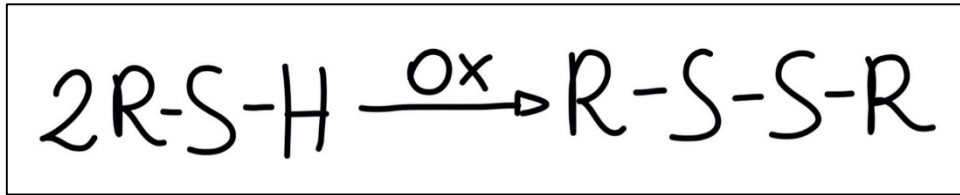


Ala-Ser: Alanilserina

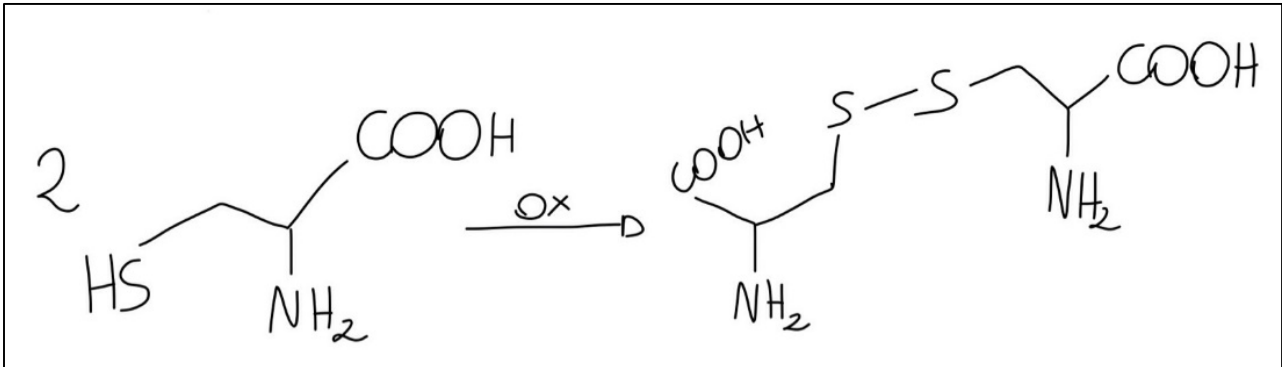


Acido serilfenilaspartico

I legami tra vari amminoacidi sono di tipo peptidico e di tipo legame disolfuro (zolfo-zolfo).
Il **legame disolfuro** si formano quando vengono ossidati due tioli:



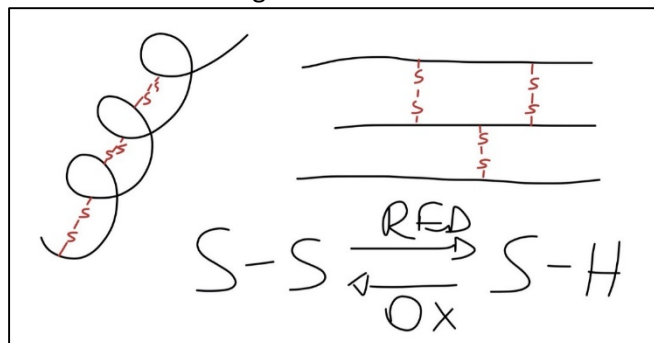
La **cisteina** ha un raggruppamento SH:



La cheratina contiene l'8% di cisteina.

I capelli ricci sono così perché ci sono tanti ponti disolfuro che li fanno aggrovigliare. Quelli lisci invece hanno ponti disolfuro che tengono i capelli lisci.

Quando fai la permanente prima rompi i legami dei legami disolfuro, poi metti i capelli con la forma che vuoi e poi li fai ossidare in modo tale da formare i legami disolfuro con la forma che vuoi.



Ci sono **due tipi di proteine**:

- **Proteine fibrose**: sono quelle allungate, come la cheratina, il collagene e la miosina. Sono proteine **insolubili in acqua** e sono utilizzate dalla natura come **materiale strutturale**;
- **Proteine globulari**: hanno una forma quasi sferica e compatta, sono proteine **solubili in acqua**. Le proteine globulari più importanti sono gli **enzimi**.

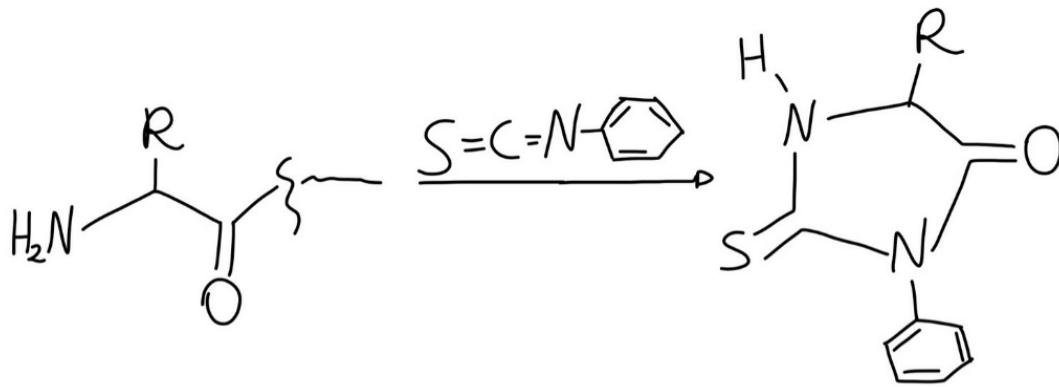
Le proteine hanno **quattro livelli di struttura**:

1. La **struttura primaria** rappresenta la **sequenza degli amminoacidi nella catena polipeptidica**.

Per capire qual è la struttura primaria di una proteina bisogna fare un'analisi degli amminoacidi presenti tramite un'idrolisi completa dei legami peptidici (con HCl 6M a 110°C a 24-72h). Così riusciamo a sapere quanti e quali amminoacidi sono presenti. Poi bisogna analizzare la sequenza amminoacidica.

Esempio:

Trattamento con feniltiocianato: esso reagisce solo con l'amminoacido N-terminale e lo spezza.

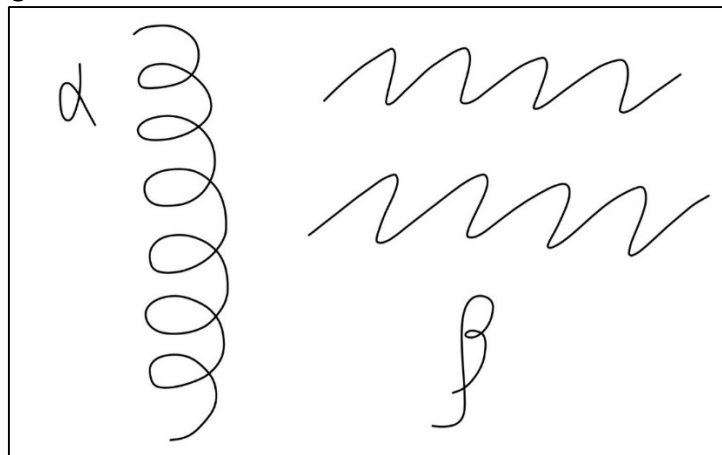


2. La **struttura secondaria** riguarda le sistemazioni ordinate (chiamate **conformazioni**) assunte dagli amminoacidi in particolari regioni della proteina.

Questa **dipende dalla formazione di legami a idrogeno tra amminoacidi**.

Vi sono due strutture principali:

- **α -elica**
- **β -a foglietto ripiegato**



Non tutta la proteina è fatta in un solo modo ma **sono strutture regionali**. L'una o l'altra dipende dal residuo R.

3. La **struttura terziaria** è la **sistemazione tridimensionale di tutti gli atomi di una singola catena polipeptidica**;
4. La **struttura quaternaria** ci dà **l'aggregazione di due o più polipeptidi uniti da legami non covalenti**.

Es:

L'emoglobina è formata da quattro catene polipeptidiche di cui due α e due β con 141 amminoacidi ciascuna per le due α e 146 amminoacidi ciascuna catena per le due β .

Lipidi

martedì 27 gennaio 2015

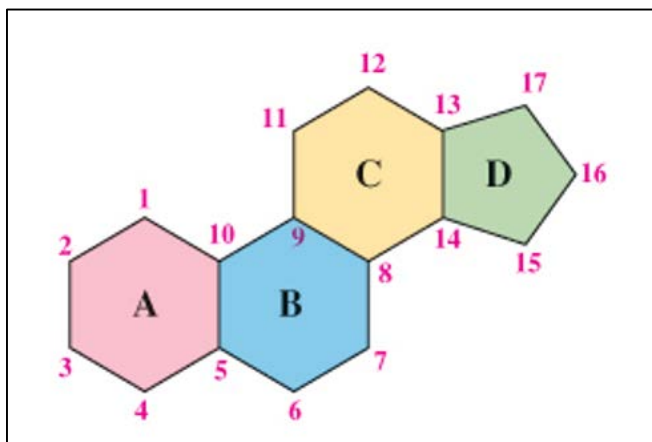
08:51

Sono una **classe eterogenea di composti organici** presenti in natura raggruppati in base alle loro proprietà di solubilità; sono, in particolare:

- **Insolubili in acqua;**
- **Solubili in solventi aprotici non polari** (aprotici significa che **non possiedono il gruppo OH** e sono, per esempio, l'esano, l'eptano, il diclorometano, etere dietilico)

Li possiamo dividere in due grandi famiglie:

1. **Lipidi che contengono sia una porzione idrofoba non polare e relativamente grande, sia una porzione idrofila più piccola.** In questa categoria troviamo:
 - Trigliceridi;
 - Fosfolipidi;
 - Prostaglandine;
 - Vitamine liposolubili.
2. **Lipidi che contengono il sistema tetraciclico definito nucleo steroideo:**



Questa categoria comprende:

- Colesterolo;
- Ormoni steroidei;
- Acidi biliari.

I lipidi hanno **tre funzioni principali**:

1. **Conservano energia** all'interno delle cellule lipidiche;
2. Sono i **costituenti delle membrane biologiche**;
3. Sono **messaggeri chimici**.

Le piante sintetizzano il glucosio e lo trasformano in amido; l'uomo invece trasforma il glucosio in glicogeno che va stockato nel fegato e nei muscoli. **L'energia conservata sotto forma di grasso è quella che l'uomo preferisce perché, se noi facciamo la combustione di un grasso, abbiamo la liberazione di 9 kcal/g mentre con la combustione di un carboidrato se ne libera 4 kcal/g.** (La combustione di un carboidrato è però più veloce).

Per quanto riguarda la funzione di messaggeri possiamo avere **messaggeri primari** (come gli **ormoni**) e **secondari** (come le **prostaglandine**).

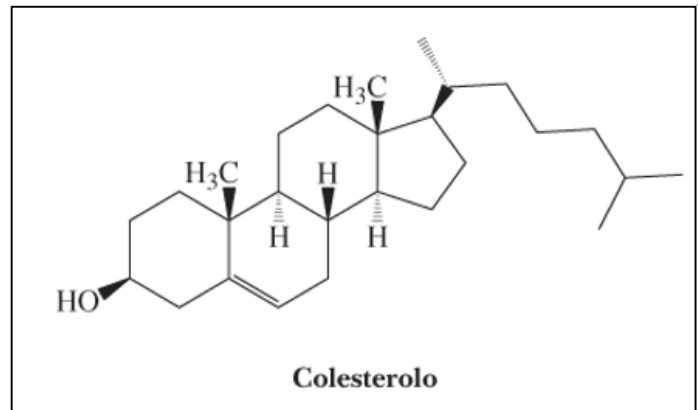
Steroidi

Possiamo avere $2^8=256$ stereoisomeri ma il **colesterolo presente in natura è solo di un tipo** (con tutte le **giunzioni trans**).

Il colesterolo è tutto apolare e per essere trasportato si collega alle lipoproteine.

Ci sono due tipi di colesterolo:

- **LDL:** è il **colesterolo "cattivo"** che esce dal fegato ed entra in circolo e, se ce n'è troppo si stacca dalle lipoproteine e si deposita nei vasi (25% proteine, 50% colesterolo);
- **HDL:** è il **colesterolo "buono"** che raccoglie il colesterolo in giro e lo porta al fegato per essere distrutto (33% proteine, 30% colesterolo).



Ormoni

Gli ormoni hanno le **stesse giunzioni trans del colesterolo**.

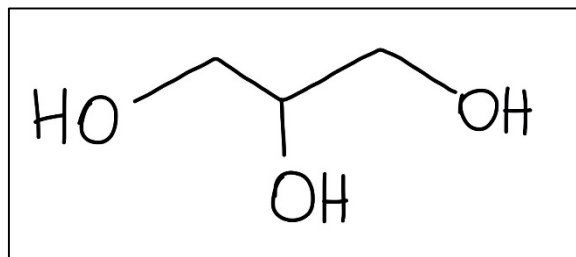
Alcuni ormoni sintetici come il metandrostenolone sono molto dannosi per l'organismo.

Acidi biliari

Come l'acido colico contenuto nella bile umana che favorisce l'assorbimento e la digestione dei grassi. Sono anche la via principale per lo smaltimento del colesterolo.

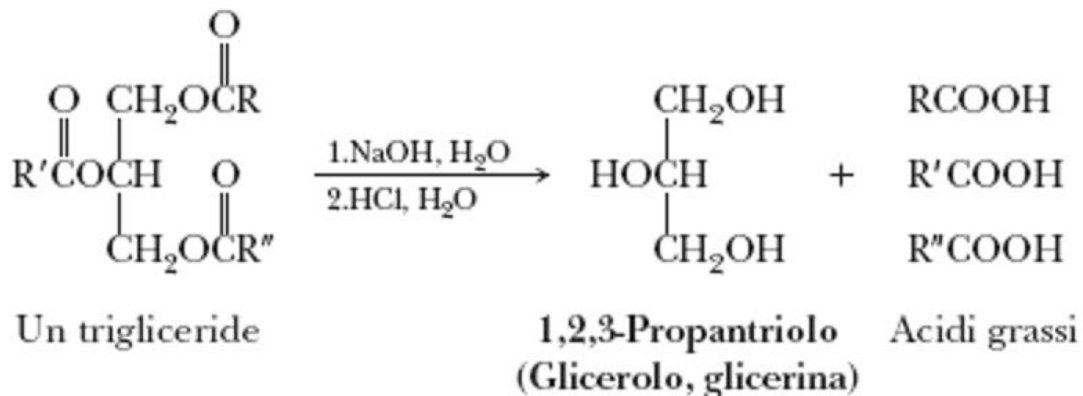
Trigliceridi

Sono i **triesteri del glicerolo**:

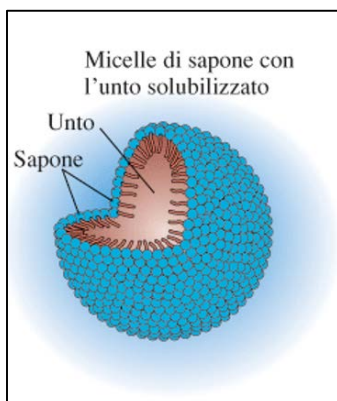


I trigliceridi sono formati da tre lunghe catene di acidi grassi (RCOOH , $\text{R}'\text{COOH}$, $\text{R}''\text{COOH}$).

Se vengono trattati con H_2O , NaOH , calore e poi HCl (idrolisi), otteniamo il glicerolo e le tre catene di acidi grassi:



Questa **reazione** si chiama **saponificazione** perché la **catena di acido grasso che termina con il gruppo COOH (parte idrofila)** e la **catena legata (lipofila)** serve a sciogliere le macchie di unto.



Si forma una micella che ingloba la macchia d'unto orientandosi con la parte non polare verso l'unto sciogliendola.

I due acidi grassi saturi più presenti in natura sono l'acido palmitico (16:0 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$), l'acido stearico (18:0 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$); tra quelli insaturi il più presente è l'acido oleico (18:1 - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$).

Più ci sono carboni più aumenta il punto di fusione: **più è lungo un acido grasso più sarà solido a temperatura e pressione ambiente.**
Più ci sono doppi legami più diminuisce il punto di fusione.

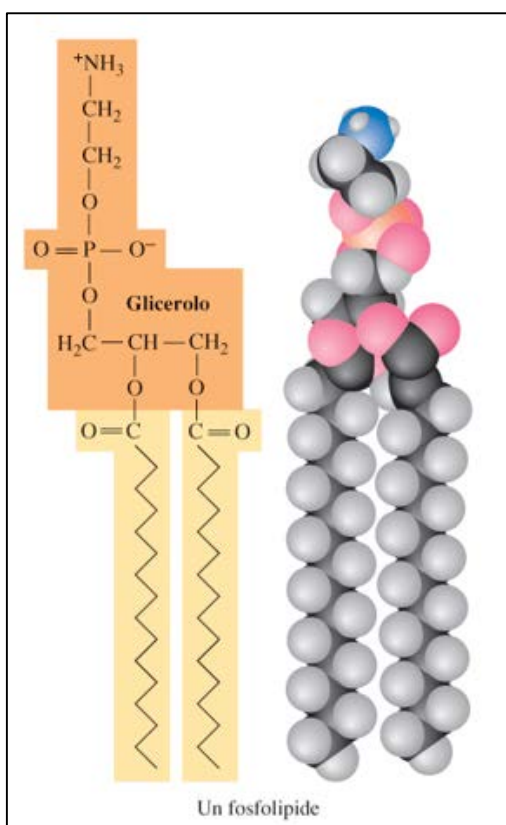
Il burro è formato da tutti acidi e grassi saturi. L'olio d'oliva e il mais invece sono formati da acidi grassi insaturi.

Gli oli naturali (olio d'oliva) hanno doppi legami di tipo cis. Negli oli dei fastfood o di altre cose gozze ci sono doppi legami di tipo trans (nocivi ma buoni).

Omega-3

Acido eicosopentaenoico. Molto presenti negli oli di pesce.

Fosfolipidi

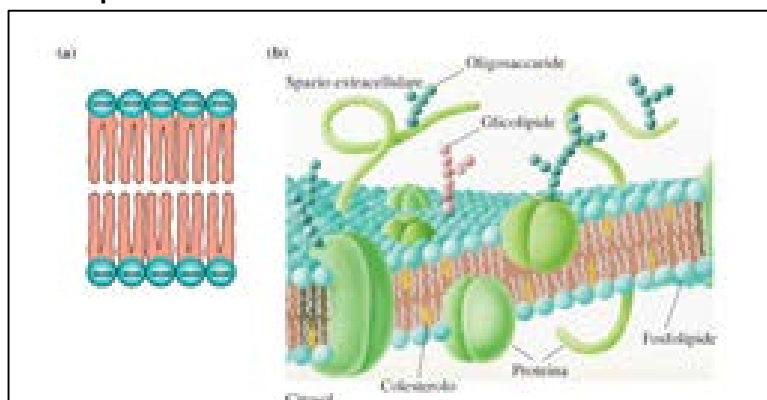


Sono dei **derivati del glicerolo** dove i due primi C sono **esterificati con due catene di acidi grassi** e il terzo C ha invece **una catena costituita da un estere fosforico.**

Sono prodotti anfifilici.

Sono costituiti da una **testa polare** e da **lunghe code lipofile**, **perciò in acqua i fosfolipidi formano una micella** in cui le teste stanno verso l'esterno e le code lipofile stanno verso l'interno. **In esano invece succede il contrario**, ovvero con le teste verso l'interno e le code verso l'esterno.

Le membrane cellulari sono formate da un doppio strato di fosfolipidi:



Vitamine liposolubili

Hanno residui quasi completamente apolari.

