

# CHIMICA ORGANICA

## BIOLOGIA → SCIENZA MOLECOLARE

Occorre capire il PERCHÉ delle scoperte e approfondire le conoscenze.

I CHIMICI → si occupano delle molecole

I BIOLOGI → si occupano delle molecole organiche di interesse biologico

CHIMICA ORGANICA → chiamata così perché si pensava che solo gli organismi viventi potessero sintetizzare le molecole organiche ma nel 1828 fu sintetizzata la prima molecola organica:  $\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$  (urea). Lo scopo della chimica organica è: **dedurre il comportamento di una molecola dalla sua struttura.**

## RICHIAMO DI CHIMICA GENERALE:

I legami chimici tengono insieme le molecole → 2 atomi stanno insieme x la **STABILITÀ** ed in seguito alla formazione del legame si libera enel che permette appunto la formazione della molecola.

I motivi che spingono 2 atomi a formare un legame sono:

- 1) **CARICHE OPPOSITE** si attraggono
- 2) **ELETTRONI** si distribuiscono nello spazio

Nel **nucleo** →

- neutroni e protoni che fanno massa e la carica del nucleo data dai protoni è (+);
- intorno al nucleo girano gli e-
- il diametro del nucleo è  $10^{-15}$
- la distanza tra nucleo e e- è  $10^{-10}$

Quando 2 atomi si avvicinano → attrazioni favorevoli, le cariche opposte si attraggono (1) e questo spinge i 2 atomi fino alla **distanza di legame** (oltre non possono continuare) e intanto hanno accumulato enel. Gli elettroni si distribuiscono nello spazio (2) → **GUADAGNO**

**ENERGETICO** → se l'ene è < della situazione iniziale è OK!

Ma cosa succede al legame e agli elettroni?

$\text{H-H} \rightarrow \text{H}_2$  ogni atomo di H è come se avesse 2 elettroni perché entrambi mettono in compartecipazione il loro unico elettrone e si crea così un **LEGAME COVALENTE**.

**Gli atomi sono + stabili se hanno il guscio elettronico esterno pieno.**

Tra F e H si forma sicuramente un legame e tra F e Na → **LEGAME IONICO** ( $\text{Na}^+ \text{F}^-$ ).

Condizione necessaria per un legame ionico è avere una elettronegatività > 2

Nella **chimica organica** → è importante il **CARBONIO** perché è combinato a H-O-N e altre molecole.

Il **carbonio** → legami covalenti perché cede 4 elettroni.

Tra i legami **IONICI** e i legami **COVALENTI** vi è una serie di intermedi tra cui il legame **POLARIZZATO**. Un legame covalente è polarizzato quando la carica **NON** è distribuita uniformemente. Grazie ai legami e all'**elettronegatività** (tendenza di un atomo a richiamare elettroni).

Nella seguente tabella sono riportati i valori di elettronegatività di alcuni atomi:

ATOMO	ELETTRONEGATIVITA'
H	2.2
Li	1.0
Na	0.9
K	0.8
C	2.6
N	3.0
O	3.4
F	4.0
P	2.2
S	2.6
Cl	3.2
Br	3.0
I	2.7

H-C → legame covalente (poco polare)  
H-N → " " (+ polarizzato)  
H-O → " polarizzato  
H-F → " molto polarizzato → si crea un DIPOLO e si indica con una "→" verso la carica (-)  
Na-O → " ionico (Na<sup>+</sup> O<sup>-</sup>)  
C-O → " covalente (poco polare)

La struttura migliore e + stabile è fatta in modo che le cariche non si respingano e siano il + lontano possibile → **la struttura deve minimizzare la repulsione tra cariche**

- struttura LINEARE x molecole triatomiche
- struttura TRIGONALE x molecole tetra - atomiche
- struttura TETRAEDRICA x molecole penta - atomiche

**L'angolo di legame deve essere il + ampio possibile.**

Nella struttura i doppietti elettronici si indicano solo se servono.

Esistono atomi con doppietti elettronici non condivisi ad es. l' $\text{N} \rightarrow \text{NH}_3$  ma l'atomo di N tiene i suoi 2 elettroni senza fare legame perché non ne ha bisogno. Ma li può utilizzare x legare delle specie prive di elettroni nel guscio di valenza (H<sup>+</sup>).

Solo gli ELETTRONI (dell'N) si spostano perché la carica (+) dell'H non ha elettroni e quindi non posso muovere qualcosa che non c'è. Nell'  $\text{NH}_4^+$  è *formalmente* l'N che ha la carica (+) perché ha ceduto il doppietto.

### **DISTRIBUZIONE degli ELETTRONI: la RISONANZA**

Le strutture di risonanza si ottengono spostando gli elettroni e tali formule sono reversibili e si indica con la doppia freccia " ↔ "

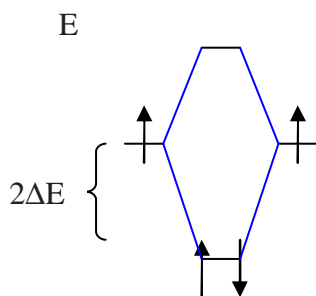
Per individuare la struttura migliore occorre seguire 3 punti in ordine:

- 1) strutture senza cariche sono + stabili di quelle con le cariche
- 2) strutture in cui tutti gli atomi hanno il guscio esterno pieno sono + stabili
- 3) strutture in cui gli ATOMI meno elettronegativi hanno cariche positive sono + stabili

**ORBITALI** → probabilità: regione di spazio in cui si ha alta probabilità di trovare un ELETTRONE  
Gli orbitali possono essere SFERICI (s) o "OTTO" (p); i primi non hanno direzionalità, i secondi invece sì, definiscono il lato in cui si allunga.

H, C, N, O, P, S e alogeni hanno una distribuzione degli orbitali molto simile e quindi ci interessano gli ORBITALI "s" e "p".

La *sovrapposizione lineare* in fase di orbitali atomici generano *orbitali molecolari*.



Gli elettroni hanno perso enel andando in una situazione + stabile.

Quando 2 orbitali si avvicinano lungo la linea di legame → legame  $\sigma$  (sull'asse di unione dei nuclei) ed è il + forte.

Il legame  $\pi$  invece è + debole ed è perpendicolare alla linea di legame.

Il CARBONIO formalmente fa due legami ma ne può fare 4 promuovendo 1 elettrone  $2s^2$  nel  $2p_z$  e si ha una ibridazione degli orbitali → 4 orbitali  $sp^3$  isoenergetici.

- $4sp^3$  → struttura tetraedrica
- $3sp^2$  → struttura trigonale
- $2sp$  → struttura lineare

**ISOMERI COSTITUZIONALI** → stessi atomi ma con diversi legami.

Una formula può avere strutture diverse e quindi anche funzioni diverse.

### IDROCARBURI ALCANI:

- costituiti da CARBONIO ibridato  $sp^3$
- costituiti anche da H
- se aumentano il numero di atomi → infinite combinazioni
- lineari, ramificati, ciclici

N° di C	N° Strutture
1; 2; 3	1
4	2
5	3
10	75
15	4347 (75*25)
20	366.399
30	~4.500.000.000

- la nomenclatura si usa aggiungendo il suffisso *-ano* al composto e a seconda del numero di atomi di C (da 5 in poi) si mette come prefisso il numero (pentano, esano, ecc.).

Le molecole **NON** stanno ferme ma si muovono e da ciò ne deriva la loro funzione → si muovono perché sono vive

Nel BUTANO, se faccio avvenire una rotazione del legame C-C → la molecola è la stessa ma la situazione è diversa nel contenuto enel (se c'è < enel è + stabile). Avvengono delle interazioni → INGOMBRO STERICO: nel volume c'è una vicinanza tra atomi. Il movimento è dovuto agli urti con altre molecole.

Una molecola SFALSATA → *antiperiplanare*

Una molecola SEMISFALSATA → *gauche*

Una molecola ECLISSATA → *simplanare*

Se non ci fossero i moti (Browniani) tutte le molecole sarebbero allo STATO FONDAMENTALE.

Lo STATO DI TRANSIZIONE → dalla sfalsata alla eclissata e per far ciò occorre superare una certa enel di attivazione che è quell'eneel che occorre fornire ad un sistema affinché avvenga un certo processo.

Qualunque processo chimico è guidato da fattori:

- TERMODINAMICI → variazione di enel totale del sistema (il sistema perde enel)
- CINETICI → velocità con cui le specie si trasformano (in fretta)

La variazione di enel libera →  $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K \rightarrow \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$  (entalpia - entropia \* T)

**G** → enel libera di GIBBS

**H** → entalpia: calore scambiato a p = k ed ha a che fare con la forza dei legami che si rompono e si formano

**S** → entropia: disordine del sistema

Se il disordine aumenta l'entalpia DIMINUISCE

### CICLOALCANI:

- idrocarburi con C ibridati sp<sup>3</sup> e da H
- si chiude su se stesso → ciclici
- da lineare a ciclica: i C sono = ma gli H diminuiscono di 2 unità
- prefisso *ciclo* al nome dell'alcane

Nella struttura ACICLICA le interazioni dei legami sono ridotte al minimo.

La struttura ciclica → TENSIONE D'ANELLO perché l'ibridazione essendo sp<sup>3</sup> predilige un angolo anziché di 90°, di 109°.

**STEREOISOMERI** → isomeri che differiscono x la disposizione relativa dei loro atomi nello spazio.

L'interconversione di conformazione degli isomeri non richiede rottura di legami (perché ruotano, ad es. in butano) ma per una struttura TRANS ciclica occorre rompere i legami.

In funzione del numero di atomi di C → tensione di anello:

°	N° di C	T.A. (Kcal/mole)
60°	3	27.6
90°	4	26.3
108°	5	6.5
120°	6	0.0
	7	6.4
	10	14
	14	0.0

Per la tensione d'anello bisogna tenere conto di:

- angoli
- eclissamenti
- costrizione del ciclo

Il CICLOESANO ha una conformazione a sedia con idrogeni ASSIALI (verticali) ed EQUATORIALI (orizzontali). Con questa struttura si hanno degli eclissamenti trascurabili: è presente il GAUCHE tra i carboni.

Oltre alla conformazione a sedia esiste quella a barca che è molto instabile perché ci sono tanti eclissamenti e la struttura a barca è sfavorita. Esiste anche una struttura a ponte.

Con l'interconversione delle sedie → gli H equatoriali diventano assiali e viceversa.

**TRANS** → i sostituenti guardano a parti opposte (es. trans-di-assiale)

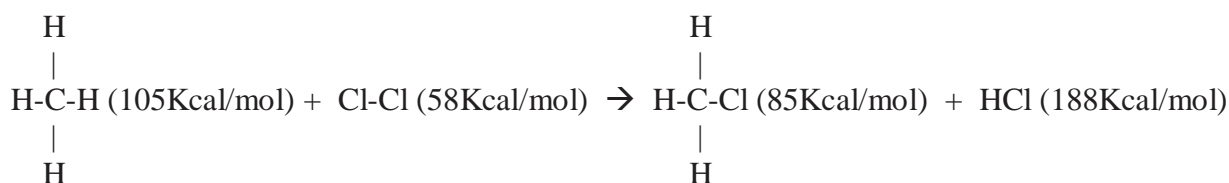
**CIS** → i sostituenti guardano dalla stessa parte (es. cis-assiale-equatoriale)

Due sistemi di cicloesano che hanno in comune 1 legame C-C si dicono SISTEMI FUSI; questo sistema è molto comune negli STEROIDI.

### REAZIONI DEGLI ALCANI:

C-C-H → sono legami covalenti poco polarizzati

- gli alcani reagiscono molto poco → *paraffine* (poca affinità)
- apolari
- sono NON MISCIBILI con l'H<sub>2</sub>O



I legami che si rompono devono essere + deboli dei legami che si formano

- rotture ETEROLITICHE non le posso prevedere e i 2 elettroni del legame stanno su uno o sull'altro atomo
- rotture OMOLITICHE → ogni atomo ha 1 elettrone di legame: il suo.

La reazione si chiama: ALOGENAZIONE RADICALICA degli ALCANI, è una reazione termica e smette quando si abbassa la temperatura.

Le reazioni radicaliche sono poco selettive e non è sinteticamente utile industrialmente.

### NOMENCLATURA ALCANI:

- i primi 4 termini si utilizzano nomi comuni: metANO, etANO, propANO, butANO
- se si toglie un H → RADICALE con il suffisso **-ILE**
- 1 C legato ad un altro C → PRIMARIO
- 1 C legato a 2 C → SECONDARIO
- 1 C legato a 3 C → TERZIARIO
- 1 C legato a 4 C → QUATERNARIO

Le regole da seguire sono:

- 1) identificare la catena + lunga
- 2) dare il nome ai sostituenti
- 3) dare una numerazione tenendo i numeri dei radicali il più basso possibile
- 4) nell'identificare la catena + lunga a parità di atomi, è quella con + sostituenti
- 5) i radicali hanno la precedenza secondo l'ORDINE ALFABETICO

### STEREOCHIMICA:

**stereoisomeri** → stessi atomi, stessi gruppi disposti in = geometria ma diversa posizione dei leganti  
Due strutture di questo tipo se sovrapposte non coinciderebbero mai perché sono 2 stereoisomeri diversi. Sono 2 immagini SPECULARI ma non sovrapponibili.

**CHIRALITA'** → proprietà di un oggetto che ha l'immagine speculare non sovrapponibile e vale per tutti i C con 4 sostituenti diversi. Mancanza di piano di simmetria.

Nel BUTANO è presente un piano di simmetria e quindi è ACHIRALE.

### STEREOISOMERIA:

**LA VITA ESISTE PERCHÉ C'E' UNA DESTRA ED UNA SINISTRA NELLE MOLECOLE**

**enantiomeri** → isomeri con le stesse parti ma una opposta all'altra dei gruppi nello spazio. Hanno proprietà chimico - fisiche identiche dal momento che sono equivalenti per simmetria. Esiste una sola proprietà che mi permette di distinguere tra 2 enantiomeri → INTERAZIONE con la luce *piano - polarizzata*.

La luce piano - polarizzata è CHIRALE, è come se fosse fatta da 2 enantiomeri e così si può distinguere i due enantiomeri molecolari. I 2 raggi formano un piano che ruota della stessa intensità o a destra o a sinistra → ROTAZIONE OTTICA.

**[α]** → angolo di rotazione che dipende dalla Temperatura e dalla lunghezza d'onda (λ).

Il valore di α mi da un'idea della composizione enantiomerica della miscela

Una miscela EQUIMOLECOLARE è detta: **racemo**.

Una sostanza costituita da un solo enantiomero si dice che è *enantiomericamente pura*.

Il segno del potere rotatorio, in quanto tale non mi da alcuna informazione di tipo strutturale. Non so se una sostanza col segno + è fatta così oppure è il suo enantiomero.

Occorre quindi poter identificare con un SIMBOLO una struttura → attribuzione del descrittore stereochimico o di configurazione.

**Non devo rompere i legami altrimenti le molecole avranno configurazione diversa, devo porre una rotazione.**

C.I.P. (Cahn, Ingold, Prelog) hanno posto delle regole a ciò.

Nel 2-clorobutano ad esempio, uno scambio di leganti nel C chirale genera stereoisomeri chiamati STEREOGENICI.

Le regole da seguire sono:

- 1) identificare 1 C con 4 sostituenti diversi
- 2) stabilire un ordine di priorità tra i sostituenti a seconda del N.A. mentre se incorro in isotopi tengo conto invece del P.A.
- 3) osservo la molecole tenendo il gruppo o l'atomo a < priorità il + lontano possibile da me (osservatore)
- 4) mi muovo dal sostituito a priorità > (primo) verso il 3° passando per il 2° (in priorità)
- 5) se la rotazione è **oraria** → descrittore **R**
- 6) se la rotazione è **antioraria** → descrittore **S**
- 7) legami multipli vengono trattati come multipli legami semplici

Se la molecola non è disegnata in modo da attribuire R o S si ruota la molecola in modo da portare l'H il + lontano possibile. Si utilizza la croce di FISCHER in cui i bracci verticali si allontanano da noi e quelli orizzontali si avvicinano.

- Posso fare rotazioni di 180° e non di 90° o 270°
- Il sostituito + piccolo sta sotto → + lontano
- Gli altri sostituenti si ordinano con C.I.P.
- Ruoto i sostituenti per avere l'H + lontano con un numero pari di scambi
- **Solo con gli zuccheri si una la conformazione di FISCHER**

Molecole con + STEREOCENTRI → stessi atomi, stessa posizione, non sono speculari:

**DIASTEREOISOMERI** → molecole diverse, descrittori stereochimici diversi, NON sono speculari, NON SONO ENANTIOMERI. Hanno proprietà chimico - fisiche diverse ma hanno sempre gli stessi atomi ed i leganti sono disposti diversi nello spazio.

I prodotti di butano RR e RS non si formano in quantità uguali ma diverse perché la forma RS è + stabile in quanto il Cl e Br sono + lontani.

Il fenomeno in cui 2 STEREOISOMERI si formano in quantità differenti si chiama **reazione stereoselettiva**.

- 1 stereocentro → 2 stereoisomeri
- 2 stereocentri → 4 stereoisomeri

La relazione tra RR e SS: speculari non sovrapponibili: ENANTIOMERI

La relazione tra RR e RS; RR e SR: diastereoisomeri

La FORMULA per calcolare il n° di stereoisomeri possibili dati gli stereocentri → **2(n)**

**MOLECOLA CHIRALE → SI ENANTIOMERO**

*In una reazione in cui si formano 2 stereocentri contenuti in una molecola (ugualmente sostituiti, cioè hanno gli stessi radicali) il numero di stereoisomeri possibili è inferiore rispetto al numero atteso sulla base della regola precedente **2(n)**; il motivo di questo sta nel fatto che uno degli stereoisomeri è **ACHIRALE** e quindi non può avere una forma enantiomera.*

I composti di tale serie → **MESO** → isomero achirale che fa parte di un insieme di stereoisomeri alcuni dei quali sono **CHIRALI**.

## ALCANI:

- composti dominati dalla presenza del legame C-X (X = alogeno)
- differenza di elettronegatività tra C e alogeno
- legami semplici covalenti
- reagiscono le specie ricche di elettroni: **Y- e Y:** queste entità sono formalmente uguali → la prima ha un elettrone in più e la seconda ha un doppietto elettronico
- si forma un legame C-Y e si rompe un legame C-X
- **la reazione avviene se il legame C-Y è + forte del legame C-X**
- **REAZIONE DI SOSTITUZIONE NUCLEOFILA**

ALOGENO	Forza di LEGAME
C-F	110
C-Cl	85
C-Br	71
C-I	57

Basandosi sulla forza di legame → ordine di reattività; i FLUOROALCANI non reagiranno perché il legame è molto forte.

Il motivo della stabilità del legame è dato dal fatto che il Br, Cl, I sono + grandi di dimensioni del C e i legami sono + lunghi quindi si rompono facilmente.

**Le basi deboli sono più stabili e sono migliori GRUPPI USCENTI di basi forti**

Acido	PKA
H-F	4
H-Cl	-2.3
H-Br	-4.7
H-I	-5.2

### SOSTITUZIONE NUCLEOFILA BIMOLECOLARE (S<sub>N</sub>2)

- è un processo concentrato o simultaneo perché avviene in un solo momento e coinvolge sia il substrato che il reagente; si attacca il Nu (Nu = nucleofilo) alle spalle del substrato e contemporaneamente si rompe il legame C-X
- avviene con alogenoalcani primari (e secondari)
- il nucleofilo è carico Nu-
- decorso stereochimico → inversione da un enantiomero R a S
- gli alogenuri PRIMARI reagiscono S<sub>N</sub>2 perché l'atomo di C che subisce l'attacco del Nu è poco stericamente impedito

### SOSTITUZIONE NUCLEOFILA MONOMOLECOLARE (S<sub>N</sub>1)

- si rompe spontaneamente il legame C-X e si forma il **carbocatione**
- avviene con alogenoalcani terziari (e secondari)
- il nucleofilo ha un doppietto elettronico disponibile
- gli alogenuri TERZIARI non reagiscono S<sub>N</sub>2 perché il C che subisce l'attacco è stericamente impedito

NUCLEOFILI S <sub>N</sub> 2 (Nu-)	NUCLEOFILI S <sub>N</sub> 1 (Nu:)
NH <sub>3</sub> (base forte)	H <sub>2</sub> O
OH-	R-OH
RO- (R=radicale)	R-SH
NC- (cianuro)	R-NH <sub>2</sub>
RS-	

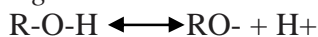


## ALCOLI:

- R-OH
- Sn2:  $R-X + OH^- \rightarrow R-OH + X^-$
- Sn2:  $R-X + H_2O \rightarrow R-OH + HX$
- Liquidi
- Caratterizzati da un C ibridato sp<sup>3</sup> legato ad un Ossigeno sp<sup>3</sup> legato a un H  $\rightarrow$  C-O-H
- Nome dell'alcano + il suffisso **-OLO**
- Si assegna il numero + basso possibile al C che porta l'OH
- ALCOLI PRIMARI  $\rightarrow$  OH in fondo
- ALCOLI SECONDARI  $\rightarrow$  OH legato ad un C secondario
- ALCOLI TERZIARI  $\rightarrow$  OH legato ad un C terziario
- ALCOLI CICLICI
- Il legame C-O (1.41 Å) è + corto rispetto a C-C (1.54 Å); il legame O-H (1.00 Å) e il legame del C ibridato sp<sup>3</sup> (1.05 Å)

La molecola C-O-H ha la possibilità di formare legami H intermolecolari che costituiscono una forza notevole; l'O<sup>2</sup> ha una parziale carica negativa e l'H ne ha una parzialmente positiva. Con la formazione di legami H si ha una zona di interazione polare dalla quale sono esclusi i residui alchilici.

*Il legame H (5-10Kcal/mole) è un legame in cui l'H deve essere legato a un atomo molto elettronegativo (O,N,S,) e poi legato a un altro atomo con doppietti elettronici non condivisi. Il legame H dà ordine alle strutture.*



$$\text{Dissociazione acida} \rightarrow K_a = \frac{[RO^-][H^+]}{[ROH]} = pK_a = 15-18$$

R-OH	pKa
CH <sub>3</sub> OH	15.5
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	15.9
CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	17.1
CH <sub>3</sub> COHCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	18.0
H <sub>2</sub> O	15.7

La facilità di dissociazione scende passando dal metanolo ad alcoli terziari.

La presenza di legami H favorisce la dissociazione acida mentre la presenza di radicali impedisce la formazione di legami H e le molecole di alcoli terziari si avvicinano con meno facilità e quindi l'acidità è minore.



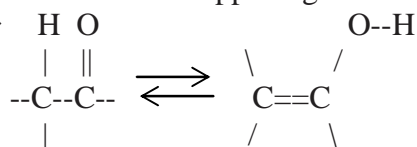
BH deve essere un acido debole altrimenti vivrebbe meglio nella forma dissociata e la reazione sarebbe spostata verso sinistra (B<sup>-</sup>) per cui per favorire BH la pKa dell'ROH deve essere minore di 15.5.

## ALDEIDI e CHETONI:

- carbonile =C=O
- molecole planari; il C ibridato sp<sup>2</sup>; C=O è polarizzato a causa della > elettronegatività dell'O<sup>2</sup>
- le **aldeidi** hanno sempre legato al C carbonilico un H e poi un R  $\rightarrow$  **R-CHO**; suffisso **-ale** (in strutture cicliche il nome è *carbossildeide*).
- i **chetoni** hanno legato al C carbonilico 2 R  $\rightarrow$  **R-CO-R'**; suffisso **-one**
- REAZIONI: **ossidazione di alcoli 1° e 2°** rispettivamente ad aldeidi e chetoni.



- **Proprietà fisiche** → punto di ebollizione + elevati degli alcani e < degli alcoli a causa della mancanza dei legami H
- **Proprietà chimiche** → le reazioni riguardano il **C carbonilico** (attacco con nucleofili); **l'ossigeno** (acidi ed elettrofili); **C adiacente al carbonile** (basi forti).
- **ADDIZIONE al CARBONILE** → il C=O delle aldeidi è + polare e i radicali R dei chetoni ostacolano l'attacco dei reagenti nucleofili. La reazione prosegue secondo 2 meccanismi:
  - meccanismo 1:** il Nu attacca il C carbonilico e gli elettroni del = legame si portano sull'O che assume una carica negativa che in presenza di H<sub>2</sub>O o ROH stacca un H<sup>+</sup> e si ha la formazione di un gruppo ossidrilico e in soluzione rimane solv- (OH<sup>-</sup>; RO<sup>-</sup>).
  - meccanismo 2:** il doppietto elettronico dell'O attacca un H<sup>+</sup>, si forma un gruppo ossidrilico OH e l'O acquista una carica negativa ma non è contento quindi richiama a sé gli elettroni del = legame, in tal modo il C carbonilico acquista una carica + che viene occupata dal reagente H-Nu; il nucleofilo si lega ed espelle un protone H<sup>+</sup> che è il catalizzatore della reazione.
- **ADDIZIONE di IDROGENO** → consiste in una riduzione di aldeidi e chetoni rispettivamente ad alcoli 1° e 2°. Viene fatta utilizzando il catalizzatore NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub> o NADH.
- **ADDIZIONE di COMPOSTI AZOTATI** → si aggiunge al gruppo carbonilico (=C=O) dei gruppi NH<sub>3</sub>; NH<sub>2</sub>-OH; NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> e si ha la formazione rispettivamente di IMMINA (=C=NH); OSSIMA (=C=N-OH); IDRAZONE (=C=N-NH<sub>2</sub>) ed espulsione di H<sub>2</sub>O.
- La **tautomeria** o equilibrio cheto - enolico consiste nel passaggio dalla forma di chetone a quella di enolo per spostamento del doppio legame da C=O a C=C e del H del C in α all'O: secondo la reazione →

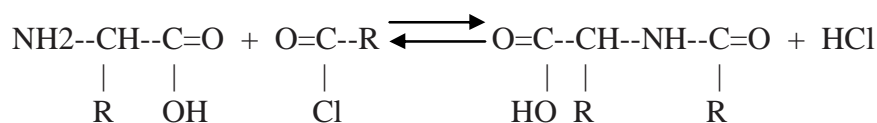
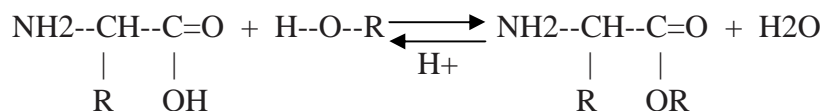


- La **condensazione aldolica** comporta invece la somma di due molecole di aldeide (o chetoni). Si ha un'addizione nucleofila al =C=O e una sostituzione in posizione α (quest'ultimo passaggio con l'aiuto di una base forte tipo NaOH). Per quanto riguarda i chetoni la situazione è la seguente: l'OH<sup>-</sup> porta via un protone H<sup>+</sup> e gli elettroni di legame vanno a formare un = legame C=C mentre contemporaneamente gli elettroni del legame C=O si portano sull'O che assume una parziale carica negativa → formazione dell'enolato ed espulsione di H<sub>2</sub>O. Quando si incontrano 2 enolati in uno si riforma il legame C=O e gli elettroni del = legame C=C attaccano il C carbonilico del 2° enolato e contemporaneamente gli elettroni del doppio legame C=O vanno sull'O che diventa negativo → questa fase è detta attacco nucleofilo al carbonile. In presenza di H<sub>2</sub>O si ha la formazione di un gruppo OH e in soluzione rimane OH<sup>-</sup>, cioè si riforma la base catalizzatrice.
- **Risonanza** → =C=O → =C(+)--O(-)
- **IDRATAZIONE dei COMPOSTI CARBONILICI** → in CATALISI ACIDA si forma un carbonile idrato: l'H<sup>+</sup> si lega all'O e si forma OH; il C carbonilico diventa positivo e viene attaccato da una molecola di H<sub>2</sub>O che si attacca appunto al C e l'O acquista una carica negativa quindi espelle un H<sup>+</sup> e si forma un alcol 2° e l'H<sup>+</sup> diventa catalizzatore. Per favorire tale reazione occorre fornire + H<sub>2</sub>O.
- **FORMAZIONE di ACETALE o CHETALE** → in catalisi acida si ha l'addizione di un H<sup>+</sup> all'O e si forma OH e il C carbonilico diventa positivo e la carica + viene attaccata dall'O dell'ROH presente in soluzione e al C carbonilico è attaccato così un gruppo OH e ora un gruppo OR e l'H<sup>+</sup> viene espulso. In soluzione un altro H<sup>+</sup> si attacca all'O dell'OH e si ha un'espulsione della molecola di H<sub>2</sub>O quindi rimane un gruppo =C--OR che viene stabilizzato per risonanza → emiacetale o emichetale. In soluzione c'è ancora ROH che si attacca al C carbonilico e si ottiene così l'acetale o il chetale con espulsione di H<sup>+</sup> che è il catalizzatore. L'emiacetale o l'emichetale è molto instabile mentre l'acetale o il chetale sono + stabili; inoltre lo stato di ossidazione del C non cambia.

- **FORMAZIONE di IMMINA** → il meccanismo è identico a quello sopra, solo che al posto dell'ROH in soluzione è presente un AMMINA 1°: R-NH<sub>2</sub> → *formazione di aminale, sempre in catalisi acida, si ha l'espulsione di H<sub>2</sub>O, risonanza, l'N elimina un H<sup>+</sup> che è il catalizzatore e si forma l'immina (=C=N-R)*. L'aminale è molto instabile; entra una sola molecola perché l'N è trivalente e forma un doppio legame; l'O è + elettronegativo; l'N è + basico ed ha 1 solo doppietto; l'ammina è + basica di un alcol e cede nella risonanza il doppietto; l'H<sup>+</sup> si lega all'N perché è basico e torna indietro. E' + facile formare immine di chetali e acetali perché l'N è + basico e - elettronegativo. L'N è + nucleofilo dell'O. Le IMMINE sono come i chetoni, sono meno reattive con i Nu e interessano solo reazioni con H<sup>-</sup>.
- **FORMAZIONE di ENAMMINA** → il meccanismo è il solito ma vi è la presenza di R<sub>2</sub>-NH (ammina 2°) → *si forma l'aminale, in catalisi acida si ha l'espulsione di H<sub>2</sub>O e per risonanza si ha la formazione del solito doppio legame C=N ma per risonanza appunto, gli elettroni di questo doppio legame vanno sull'N e si forma un doppio legame tra il C carbonilico e il C adiacente ad esso con espulsione di un H<sup>+</sup> (appartenente al C adiacente) e si forma l'enammina C=C-NR<sub>2</sub>*.
- **FORMAZIONE di CIANIDRINA** → il composto carbonilico reagisce con H-CN e prima si forma il gruppo OH poi il CN<sup>-</sup> si lega al C<sup>+</sup> carbonilico e forma così la cianidrina.

## AMMINOACIDI e PEPTIDI

- composti bifunzionali (-NH<sub>2</sub>) e (-COOH)
- tranne l'aa GLY hanno tutti il C1 chirale
- esistono in forma prevalentemente L
- a seconda del R → apolari (GLY, ALA, VAL, LEU, ILE, PHE, MET, PRO, TRP); polari (SER, ASN, GLN, TYR, THR, CYS); acidi (GLU, ASP); basici (LYS, HIS, ARG)
- **proprietà acido - base** → sono solidi cristallini, hanno punti di fusione elevati e scarsa solubilità in solventi apolari in quanto esistono in forma ionica dipolare: ZWITTERIONE; hanno una solubilità in H<sub>2</sub>O modesta perché le 2 funzioni sono "inseparabili" e quindi l'H<sub>2</sub>O può solo solvatare; hanno carattere anfotere; risentono del pH
- **punto ISOELETTRICO** → il valore del pH in cui l'aa è presente in forma dipolare
- **REAZIONI** → tipiche del gruppo -COOH; -NH<sub>2</sub>; -R



- **legame peptidico** → è un legame che si instaura tra 2 o + aa:  $\text{NH}_2\text{--CH--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--NH--CH--COOH}$   
 $\qquad \qquad \qquad | \qquad \qquad \qquad |$   
 $\qquad \qquad \qquad \text{R} \qquad \qquad \qquad \text{R}$