

Introduzione alla chimica organica -II

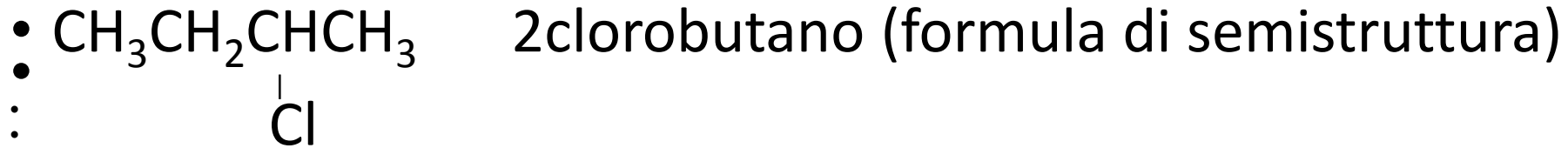
I derivati funzionali degli idrocarburi

- Abbiamo visto che anche la sola classe degli idrocarburi dà luogo ad un'enorme quantità di composti.
- Ma la chimica organica è ancora più complessa perché gli atomi di idrogeno possono essere sostituiti da atomi di altri elementi o da raggruppamenti di elementi.
- Questi elementi o gruppi che sostituiscono l'idrogeno conferiscono delle nuove proprietà ai composti, proprietà che dipendono dall'elemento o gruppi di elementi sostituenti.
- Si hanno così diverse nuove famiglie di composti, di cui studieremo la nomenclatura e alcune proprietà, limitandoci ai derivati monofunzionali (cioè con un solo tipo di sostituente), ad eccezione degli amminoacidi, i costituenti delle proteine.

Alogenuri alchilici

- Se al carbonio si sostituisce un alogeno abbiamo la famiglia degli alogenuri alchilici.
- Si può avere un solo alogeno, ma anche più di uno contemporaneamente.
- Esempio: CH_3Cl , clorometano, CH_3Cl_2 , diclorometano, CCl_4 (comunemente detto tetracloruro di carbonio, usando la nomenclatura dei composti inorganici), CH_2FCl , clorofluorometano, un appartenente alla famigerata famiglia dei clorofluorocarburi, tra i responsabili del buco dell'ozono.
- Nel caso dei derivati funzionali degli idrocarburi il nome si forma individuando la catena lineare più lunga contenente il sostituyente (non la più lunga in assoluto), e si considera il composto come il derivato di quell'idrocarburo, per cui si conta la catena dalla parte più vicina al sostituyente, si numerla sua posizione e si dà il nome al composto facendo precedere il nome dell'idrocarburo dal nome dell'alogeno con il numero corrispondente alla sua posizione.

- Facciamo degli esempi:



Alcoli

- Se a sostituire l'idrogeno è il gruppo ossidrilico $-OH$, abbiamo la famiglia degli alcoli.
- Anche qui per stabilire il nome bisogna individuare la catena più lunga che contiene il radicale $-OH$ e numerarla.
- Il nome del composto si formerà aggiungendo al nome dell'idrocarburo corrispondente alla catena più lunga individuata il suffisso olo preceduto dal numero della posizione corrispondente al carbonio legato al gruppo OH .
- Ovviamente se ci sono diramazioni alchiliche nella catena bisognerà indicarli nel nome con il numero corrispondente alla posizione della diramazione.

- Qualche esempio:

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 1butanolo

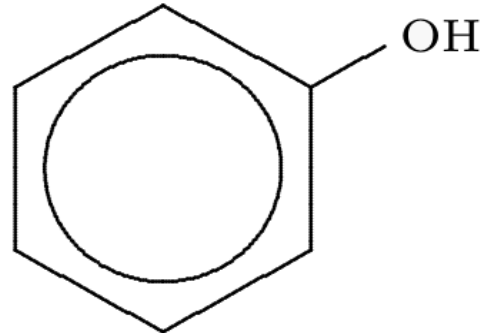
- $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3$ 4metil,2pentanolo

- $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$

- In base al numero di gruppi alchilici legati al carbonio cui è legato il radicale ossidrile si parla di alcol primari, secondari e terziari. Nei nostri 2 esempi l'1butanolo è un alcol primario, il 4metil,2pentanolo è un alcol secondario.
- Naturalmente in una catena alchilica si possono legare anche più gruppi ossidrile, in questo caso si parla di polialcol.
- L'esempio più noto è il cosiddetto glicerolo, che nella nomenclatura IUPAC è l' 1,2,3propantriolo

Fenoli

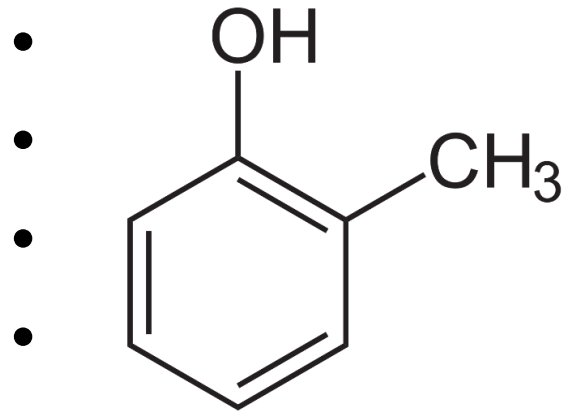
- Se il radicale ossidrilico si lega ad un anello benzenico, si parla di fenoli, a partire dal fenolo:



- Se sull'anello benzenico ci sono legati altri gruppi, il composto sarà considerato come un derivato del fenolo:

-

(2metilfenolo; si comincia a contare dal carbonio



-

che ha legato il gruppo OH. Nella nomenclatura

-

tradizionale è detto orto-cresolo. Ovviamente

-

l'anello è aromatico, anche se dalla figura sembra

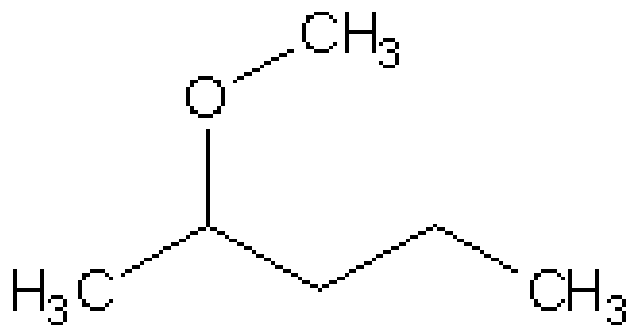
-

avere doppi legami localizzati)

- A differenza degli alcoli, che sono acidi debolissimi, i fenoli hanno maggiori proprietà acide.
- La costante di dissociazione acida degli alcoli è dell'ordine di 10^{-16} - 10^{-19} (l'effetto acido è praticamente impercettibile)
- La K_a dei fenoli è invece dell'ordine di 10^{-10} (la differenza è dovuta al fatto che l'anione che si forma dalla dissociazione dell'idrogeno, è stabilizzato da effetti di risonanza, cosa che non avviene per gli alcolati – gli anioni che si formano dalla dissociazione dell'idrogeno del gruppo ossidrilico degli alcoli); comunque si tratta di acidi deboli (più deboli, per esempio, dell'acido acetico).

Eteri

- Gli eteri sono composti caratterizzati dal raggruppamento R-O-R' , dove R e R' sono due radicali alchilici.
- Gli eteri si ottengono per reazione fra due alcoli (con l'eliminazione di una molecola d'acqua).
- Il loro nome si forma partendo dai due alcoli di origine, considerandolo un derivato di quello con catena più lunga, e aggiungendo il suffisso ossi al radicale alchilico più corto:



2-metossipentano

- (si ottiene dalla reazione fra il metanolo e il 2pentanolo)

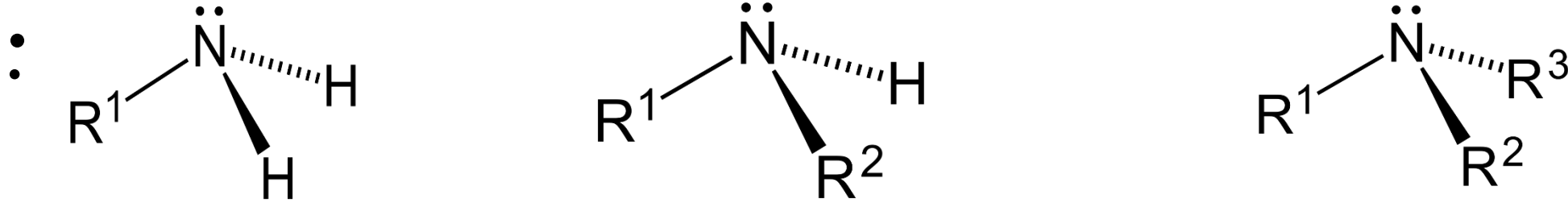
Aldeidi e chetoni

- Le aldeidi e i chetoni sono i derivati degli idrocarburi caratterizzati dal gruppo funzionale «carbonilico», $-C=O$.
- Se il gruppo carbonilico è alla fine di una catena idrocarburica, quindi con la struttura $R-CHO$, avremo le aldeidi.
- Se il gruppo carbonilico è interno alla catena, con quindi la struttura
- $R-CO-R'$, avremo i chetoni.
- Si ottengono per ossidazione degli alcoli (primari per le aldeidi, secondari per i chetoni).
- Per la nomenclatura delle aldeidi si procede come al solito: si individua la catena idrocarburica più lunga contenente il gruppo carbonilico e la si nomina sostituendo al suffisso $-ano$ dell'alcano corrispondente il suffisso $-ale$ dell'aldeide.
- Es.: CH_3CH_2CHO propanale

- Per dare il nome ai chetoni si procede sempre individuando innanzitutto la catena più lunga contenente il gruppo carbonilico, la si numera e poi si cambia il suffisso –ano dell’alcano con il suffisso –one. A differenza delle aldeidi però (dove il gruppo funzionale sta alla fine della catena), bisogna indicare con un numero la posizione del gruppo carbonilico.
- Es.: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ è il 3pentanone (nella precedente nomenclatura lo si sarebbe chiamato dietilchetone).
- Naturalmente, sia per le aldeidi che per i chetoni nella catena principale ci possono essere dei gruppi alchilici legati, nel qual caso si sceglie sempre la catena lineare più lunga che contiene il gruppo carbonilico, la si numera e si indica con il numero corrispondente al carbonio a cui è legato il radicale alchilico dove e quale è questo radicale. Es.:
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CHO}$ è la 3metilesanale

Ammine

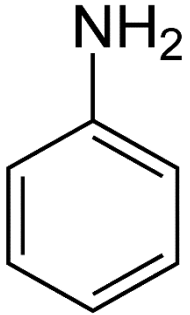
- Sono caratterizzate dalla struttura



- Dove R^1 , R^2 e R^3 sono radicali alchilici (le si distingue rispettivamente come ammine primarie, secondarie e terziarie).
- Si possono considerare come dei derivati dell'ammoniaca, di cui conservano le proprietà basiche (perché il doppietto elettronico dell'azoto resta sempre libero e disponibile per un legame covalente dativo con H^+). Le ammine secondarie sono più basiche di quelle primarie (per un effetto elettrone repulsore dei radicali alchilici (2 invece di 1 come nelle ammine primarie), mentre le terziarie lo sono di meno a causa dell'ingombro sterico costituito dai 3 radicali alchilici che rendono il doppietto elettronico dell'azoto meno «disponibile» per il legame dativo con l' H^+).

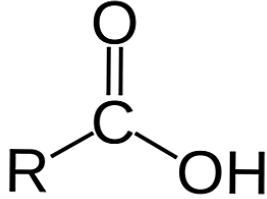
- Il nome delle ammine primarie si forma individuando la catena idrocarburica più lunga contenente il sostituente, numerando la catena e facendo precedere il suo nome dal prefisso ammino preceduto a sua volta dal numero indicante la posizione del gruppo amminico:
 - CH_3CHCH_3 (2amminopropano)
 - $\begin{array}{c} | \\ \text{NH}_2 \end{array}$
- Le ammine secondarie e terziarie si considerano come degli N- derivati dell'ammina primaria della catena idrocarburica più lunga. Per il nome si procede come sopra, facendo precedere il nome dal nome del radicale alchilico che ha sostituito un idrogeno sull'azoto preceduto dalla lettera N:
 - CH_3CHCH_3 (N-metil2amminopropano)
 - $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3\text{-NH} \end{array}$

- Il gruppo amminico può anche legarsi ad un anello benzenico, dando luogo alle ammine aromatiche.
- La più semplice è l'anilina (o amminobenzene):

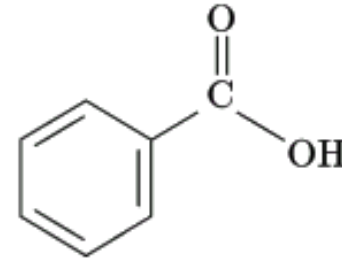


- Le altre ammine aromatiche saranno considerate dei derivati dell'anilina (e per la nomenclatura si procede come con i fenoli).

Acidi carbossilici

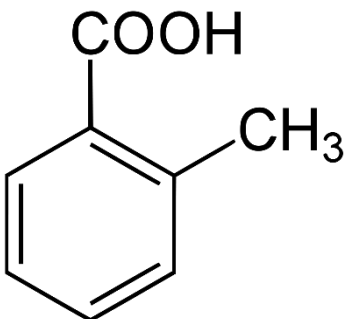
- Gli acidi carbossilici sono quei derivati degli idrocarburi caratterizzati dalla presenza del gruppo carbossilico $-\text{COOH}$, necessariamente al termine della catena e la cui struttura è:

- L'atomo di carbonio legato all'ossigeno e al gruppo OH è ibridizzato sp^2 .
- Come dice il nome sono acidi deboli in quanto l'idrogeno del gruppo OH si può dissociare dando luogo allo ione negativo RCOO^- e allo ione H^+ .
- Si ottengono per ossidazione delle aldeidi.
- Il loro nome si forma individuando la catena più lunga contenente il gruppo carbossilico e cambiando il suffisso $-\text{ano}$ dell'idrocarburo corrispondente con il suffisso $-\text{oico}$. Es.:
- CH_3COOH è l'acido etanoico (comunemente noto come acido acetico)

- Il gruppo carbossilico può essere legato a un radicale arilico (cioè derivante dal benzene), come nell'acido benzoico:



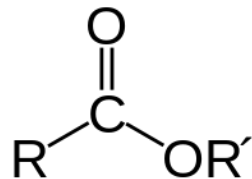
- Naturalmente anche nel caso degli acidi carbossilici o dell'acido benzoico ci possono essere delle ramificazioni della catena (o sull'anello benzenico), nel qual caso si procede come con le aldeidi o come per i fenoli. Es.:

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{COOH}$ è l'acido 3metilpentanoico

-  è l'acido 2metilbenzoico

Esteri

- Gli esteri sono i derivati degli idrocarburi caratterizzati dalla seguente struttura:



- Gli esteri si ottengono per reazione tra un acido carbossilico (RCOOH) e un alcol (R'OH) con l'eliminazione di una molecola d'acqua.
- Il loro nome si forma cambiando il suffisso dell'acido di partenza da oico a oato e aggiungendo il nome del radicale alchilico proveniente dall'alcol. Es.:
- CH₃COOC₂H₅ è l'acetato di etile (si ottiene per reazione dell'acido acetico con l'alcol etilico).
- Gli esteri sono in genere profumati.

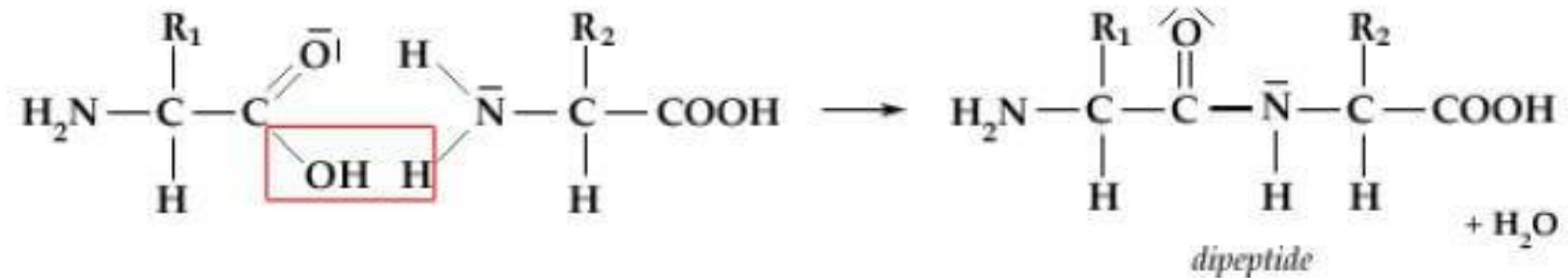
Ammidi

- Le **ammidi** sono i derivati degli idrocarburi caratterizzati dal gruppo funzionale **RCONH₂**. Sono derivati funzionali degli acidi carbossilici in cui il radicale ossidrile –OH è sostituito con un gruppo amminico -NH₂.
- Il loro nome si forma cambiando il suffisso dell'acido carbossilico corrispondente –oico con il suffisso –ammide. Es.:
- CH₃CH₂CONH₂ è la propanammide.
- Naturalmente gli altri 2 idrogeni legati all'azoto possono essere a loro volta sostituiti da altri radicali alchilici, nel qual caso si procederà come con le ammine secondarie e terziarie. Es.:
- CH₃CH₂CONHCH₃ è la Nmetilpropanammide

Amminoacidi

- Fin qui abbiamo considerato derivati degli idrocarburi monofunzionali, cioè contenenti un solo gruppo funzionale. Naturalmente ci possono essere e ci sono derivati polifunzionali, cioè derivati degli idrocarburi in cui i gruppi sostituenti sono più di uno.
- Non li tratteremo perché troppo complesso, ma accenniamo agli amminoacidi, cioè quei derivati degli idrocarburi in cui nella catena compaiono sia il gruppo carbossilico e il gruppo amminico.
- In particolare sono importanti gli alfaamminoacidi, cioè quelli che hanno il gruppo amminico legato al carbonio a sua volta legato al gruppo carbossilico. Es.:
- CH_3CHCOOH il cui nome IUPAC è acido 2amminopropanoico (o
- | alfaamminopropanoico) comunemente noto come alanina
- NH_2

- Questi composti sono importanti perché sono i costituenti delle proteine, che si formano attraverso la reazione fra molti aminoacidi.
- La reazione avviene fra il gruppo amminico di un aminoacido con il gruppo carbossilico dell'altro, con la formazione di un legame ammidico, che qui prende il nome di legame peptidico (il composto che si forma prende il nome di peptide).



- Poiché il primo aminoacido ha conservato il gruppo carbossilico libero, mentre il secondo ha ancora libero il gruppo amminico, si possono formare ulteriori legami peptidici sia da una estremità che dall'altra.
- Si hanno quindi i polipeptidi e le proteine (a più alto peso molecolare).

- Gli amminoacidi comunemente presenti nelle proteine naturali sono 20 e sono conosciuti con il loro nome comune (Valina, lisina, triptofano, ecc.).
- Di questi 8 sono detti essenziali perché non producibili dall'uomo e quindi devono essere introdotti nell'organismo tramite l'alimentazione.
- La sequenza di amminoacidi di una proteina costituisce la struttura primaria della proteina.