

Lezione 4

Tamponi, Chimica Organica





Un **TAMPONE** è costituito da **una base (o acido) debole in presenza del suo sale con un' acido (o base) forte.**

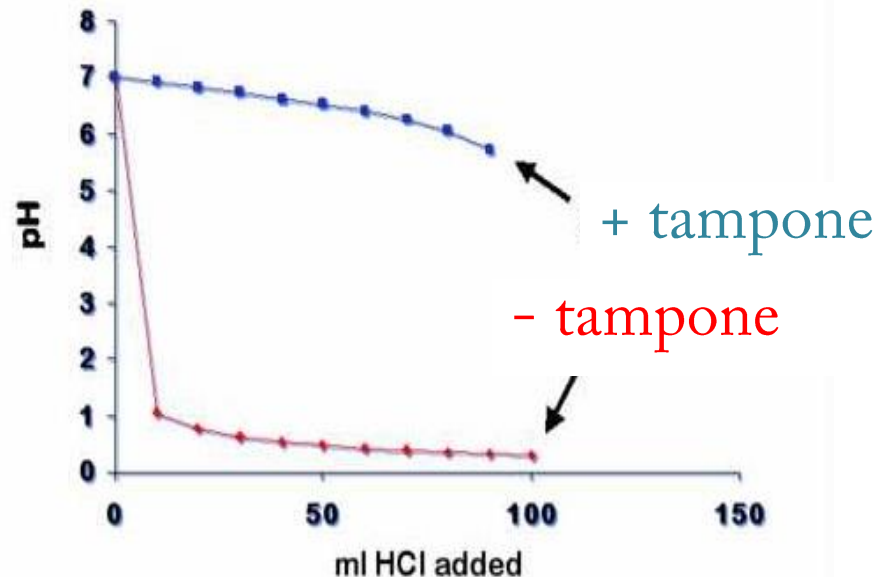
Un sistema tampone in soluzione è in grado di minimizzare le variazioni di pH dovute all'aggiunta di acidi o basi.

Un Tampone mantiene il pH costante

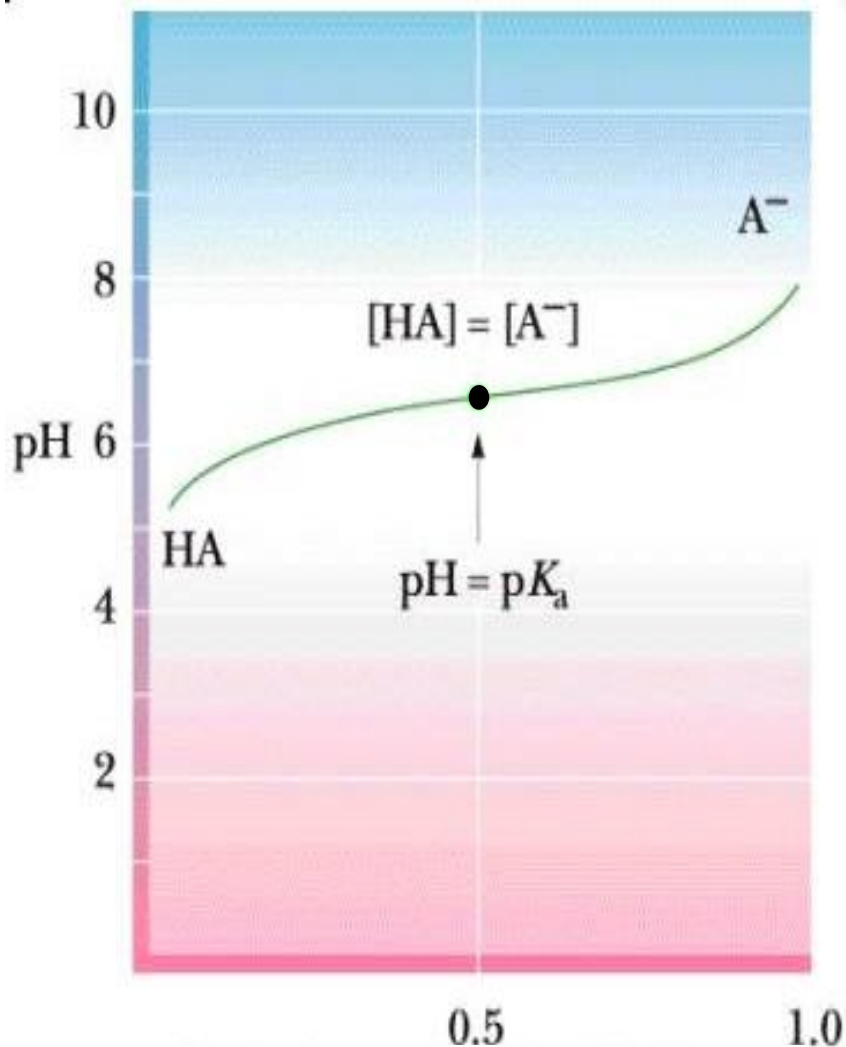
SOLUZIONE TAMPONE

Acido debole + un suo sale con base forte

Base debole + un suo sale con acido forte



Tampone costituito da un acido debole + base coniugata



Equivalenti di OH⁻ aggiunti →
← Equivalenti di H⁺ aggiunti



In un sistema tampone
 $[\text{AH}] = [\text{A}^-] \gg [\text{H}^+]$

$$K_A = [\text{H}^+] [\text{A}^-]_{\text{in}} / [\text{HA}]_{\text{in}}$$

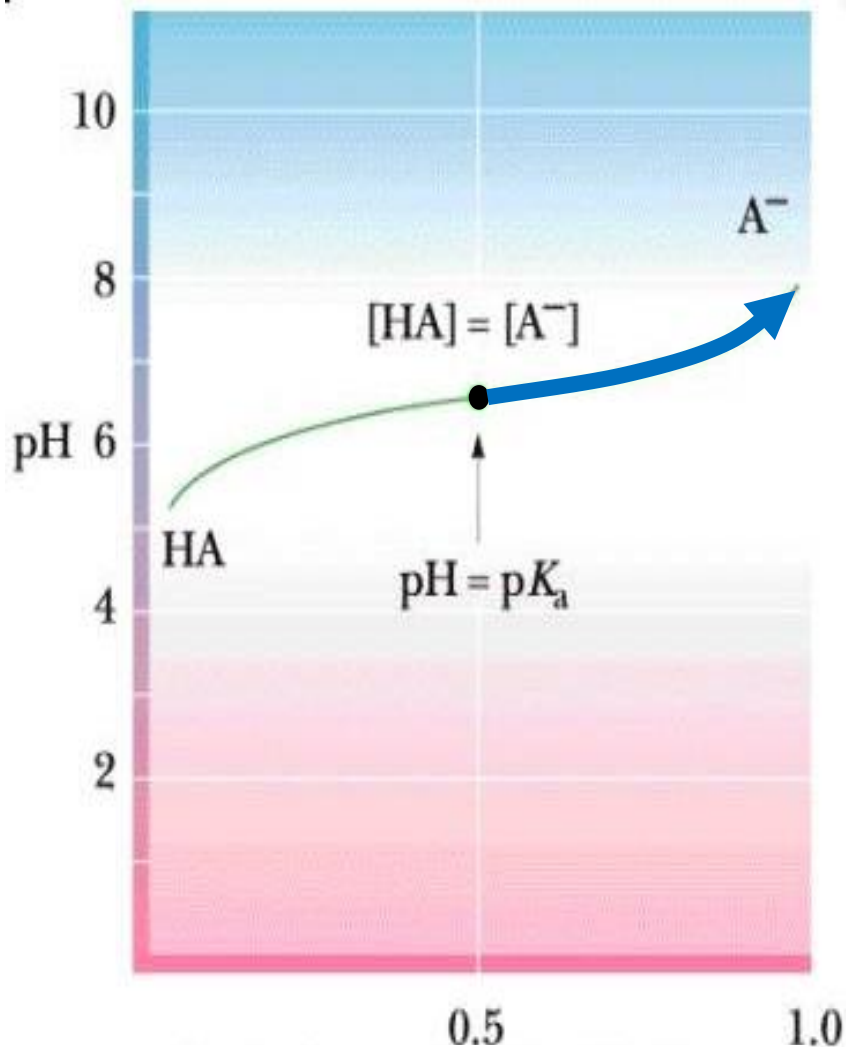


$$K_A = [\text{H}^+]$$



$$\text{p}K_A = \text{pH} \quad \text{!}$$

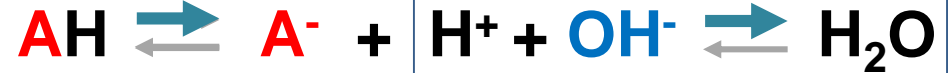
Tampone costituito da un acido debole + base coniugata



Equivalenti di OH⁻ aggiunti →
 ← Equivalenti di H⁺ aggiunti



Aggiungiamo OH⁻



Si forma H₂O che sottrae H⁺ all'equilibrio di dissociazione e quindi **altro AH dissocia per ristabilire l'equilibrio.**

[A⁻] aumenta un poco ma vale sempre
 [AH] ≈ [A⁻] >> [H⁺]

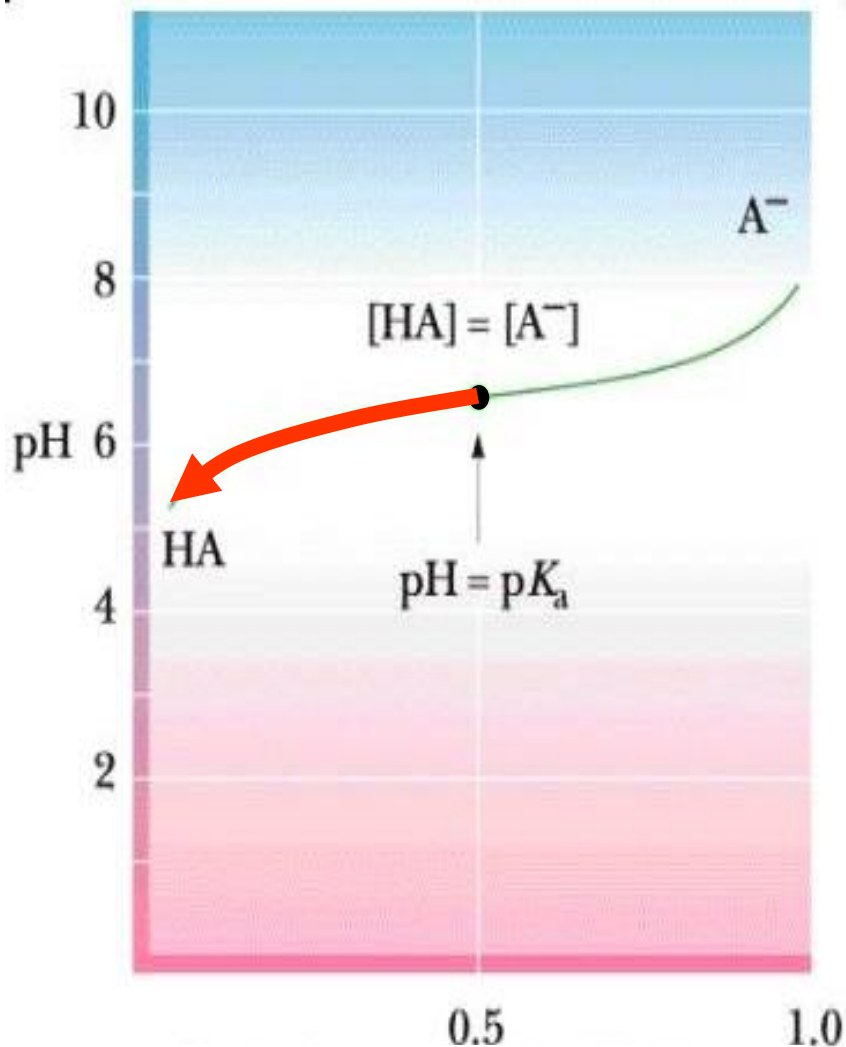


$$K_A \approx [H^+]$$



$$pK_A \approx pH$$

Tampone costituito da un acido debole + base coniugata



Equivalenti di OH^- aggiunti \rightarrow
 \leftarrow Equivalenti di H^+ aggiunti



Aggiungiamo H^+



L'aggiunta di H^+ sposta l'equilibrio di dissociazione verso la formazione di AH .
 $[AH]$ aumenta un poco ma vale
 $[AH] \approx [A^-] \gg [H^+]$



$$K_A \approx [H^+]$$



$$pK_A \approx pH$$



$$K_A = [\text{H}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}]$$

$$[\text{H}^+] = K_A [\text{HA}] / [\text{A}^-]$$

$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_a - \log [\text{HA}]/[\text{A}^-]$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log [\text{HA}] / [\text{A}^-]$$



$$\text{se } [\text{HA}] = [\text{A}^-] \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$$

coppia **acido debole** - **Sal**

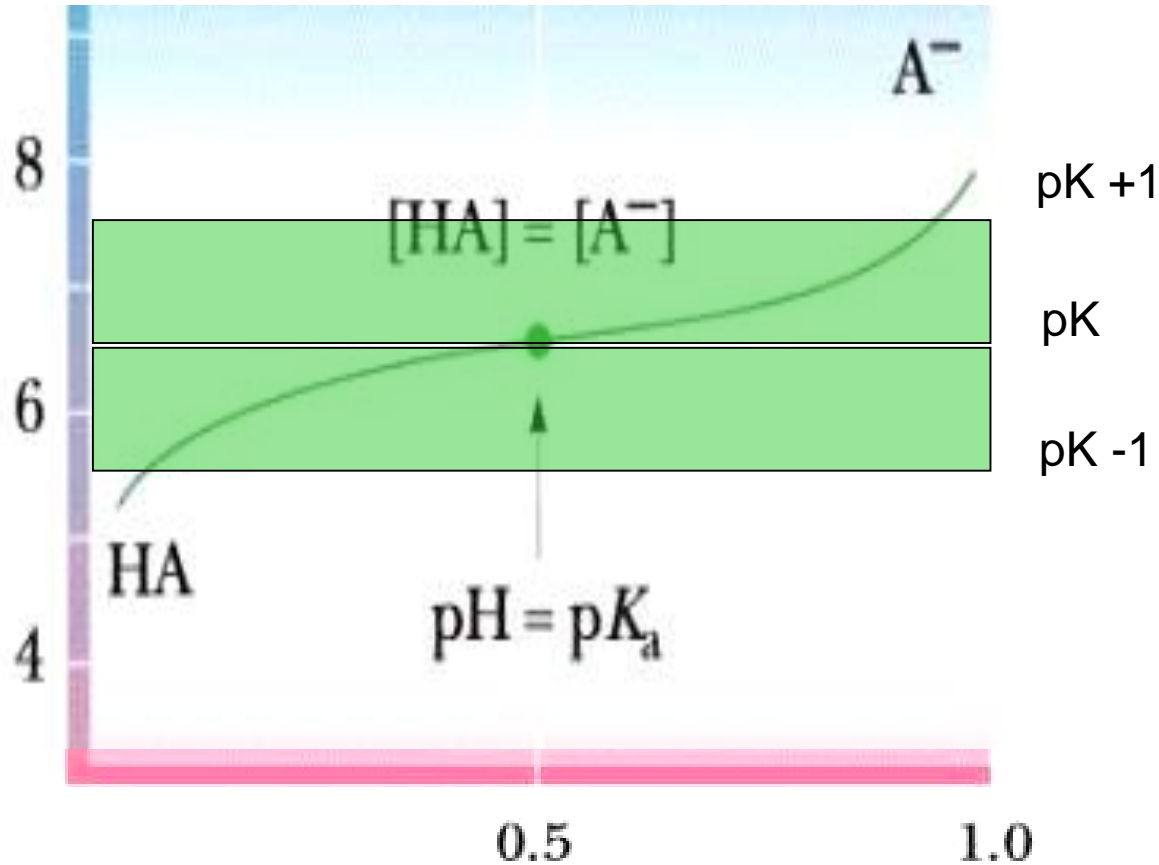
⚠ $\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{C_A}{C_S}$

coppia **base debole** - **Sal**

⚠ $\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{C_B}{C_S}$

SCelta DEL TAMPONE GIUSTO

pH



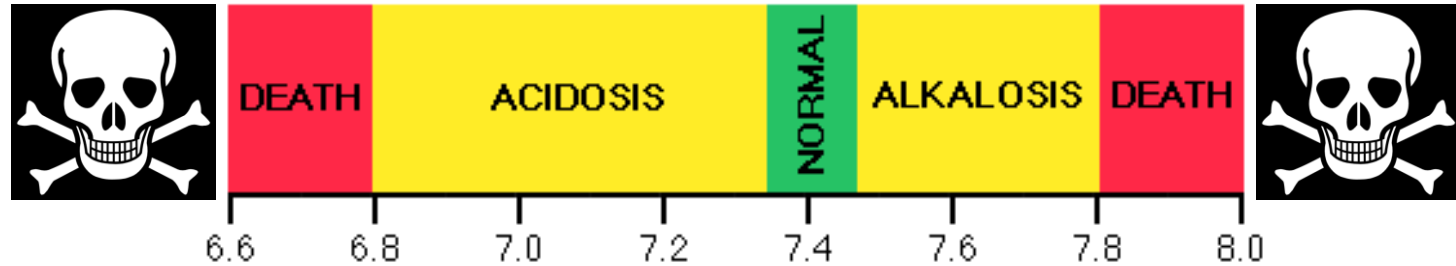
Un sistema tampone funziona bene per valori di pH:

$$(\text{pK} - 1) < \text{pH} < (\text{pK} + 1)$$

Per aggiunte relativamente piccole di acido o base forte

Equivalenti di OH^- aggiunti \rightarrow
 \leftarrow Equivalenti di H^+ aggiunti

TAMPONARE IL PH DEI LIQUIDI BIOLOGICI È CRUCIALE



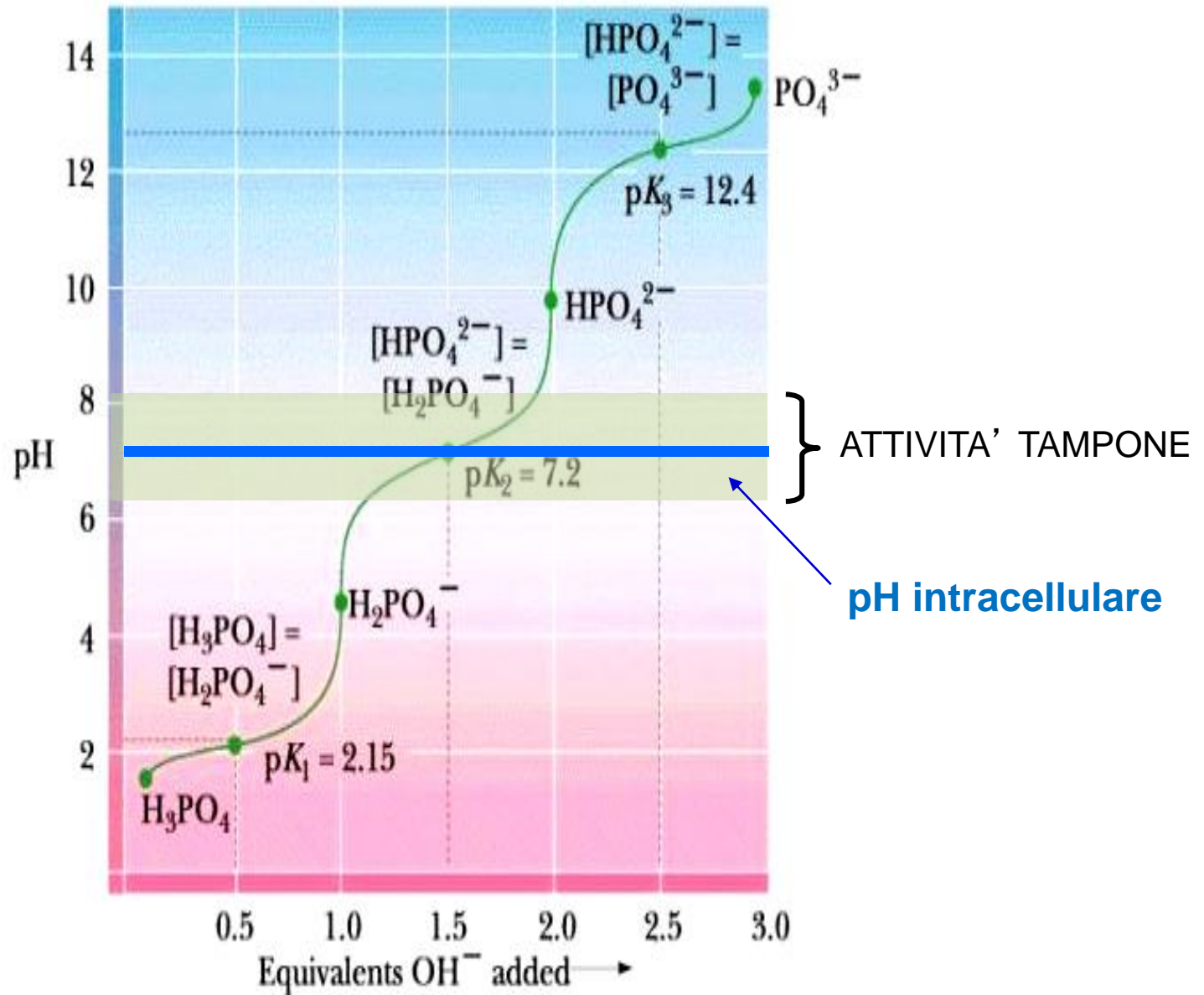
Ad esempio **variazioni del pH ematico di solo 0.1** unità di pH (rispetto al suo optimum che è di 7.36) portano a stati patologici (acidosi o alcalosi).
Variazioni di 0.4-0.6 unità sono fatali.

Tamponi inorganici di interesse fisiologico

Coppie acido/base utilizzabili per la preparazione di soluzioni tampone.

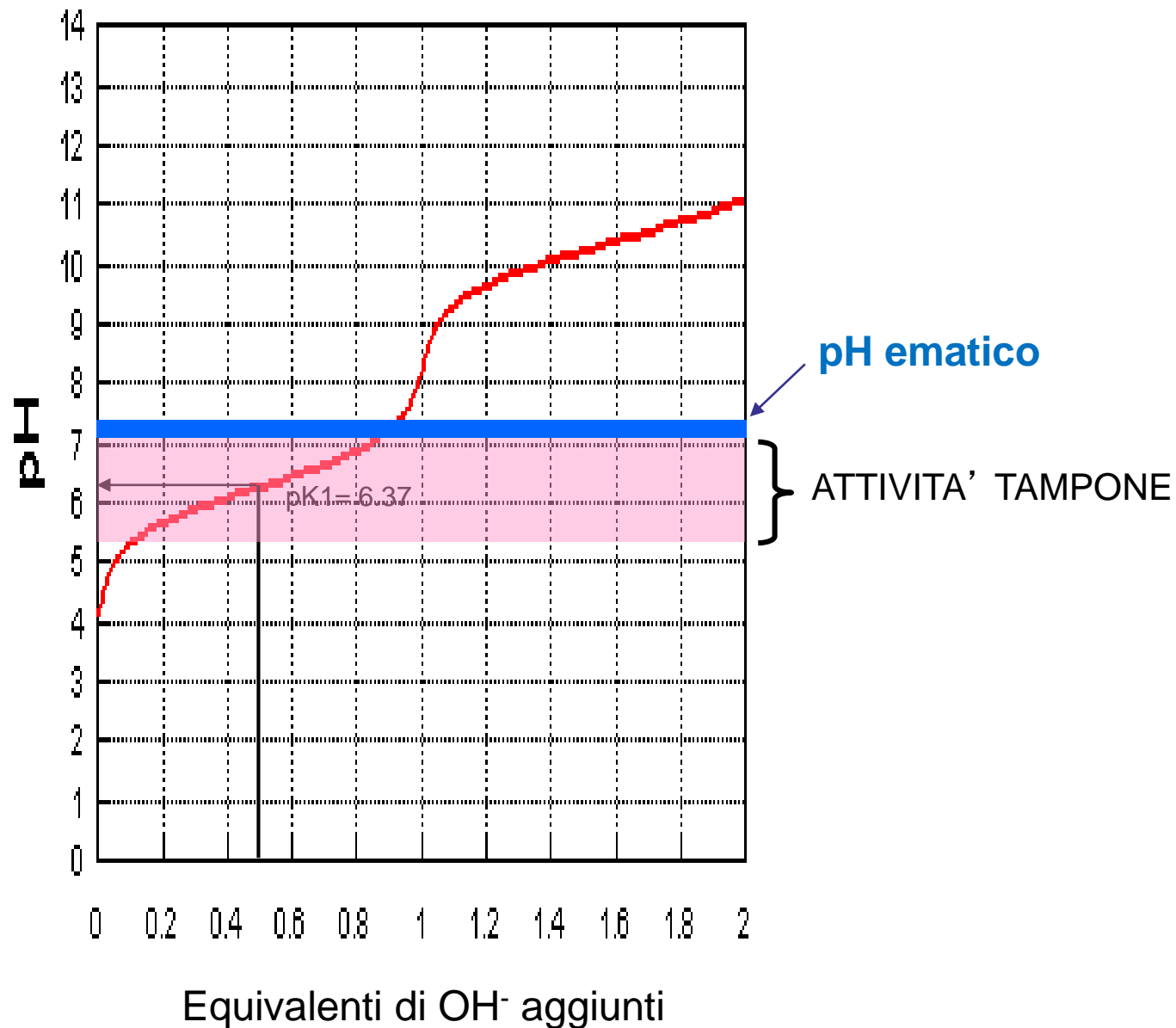
Coppia acido/base		pK_a
acido fosforico/ione diidrogenofosfato	$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	2,12
acido formico/ione formiato	$HCOOH / HCOO^-$	3,75
acido acetico/ione acetato	CH_3COOH / CH_3COO^-	4,75
acido carbonico/ione idrogenocarbonato	H_2CO_3/HCO_3^-	6,37
ione diidrogenofosfato/ione idrogenofosfato	$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$	7,21
ione ammonio/ammoniaca	NH_4^+ / NH_3	9,25
ione idrogenocarbonato/ione carbonato	HCO_3^- / CO_3^{2-}	10,25
ione idrogenofosfato/ione fosfato	HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}	12,67

La coppia $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ tampona intorno al pH intracellulare

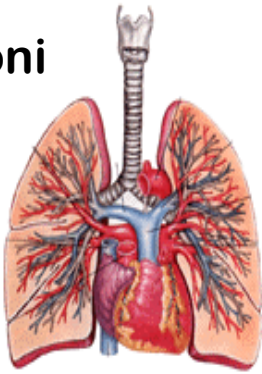


Il sistema $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ è il tampone del sangue

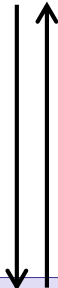
Apparentemente **non sembrerebbe il tampone giusto** avendo un pKa di 6.37, quasi 1 unità di pH inferiore al pH fisiologico



polmoni



$\text{CO}_2(\text{g})$



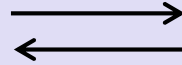
**IL SISTEMA BICARBONATO
E' IN EQUILIBRIO CON
ANIDRIDE CARBONICA**

$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$



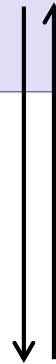
1

H_2CO_3

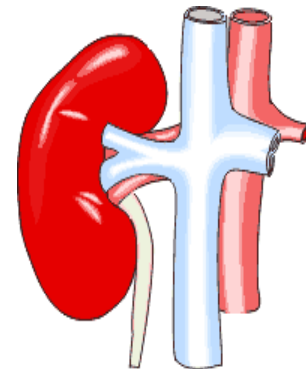


10

$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$



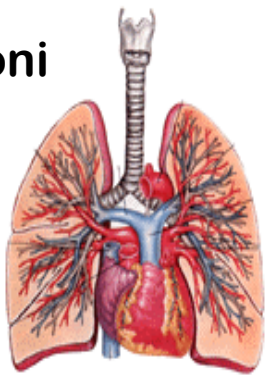
HCO_3^-



reni

Il sistema tampone del sangue

polmoni

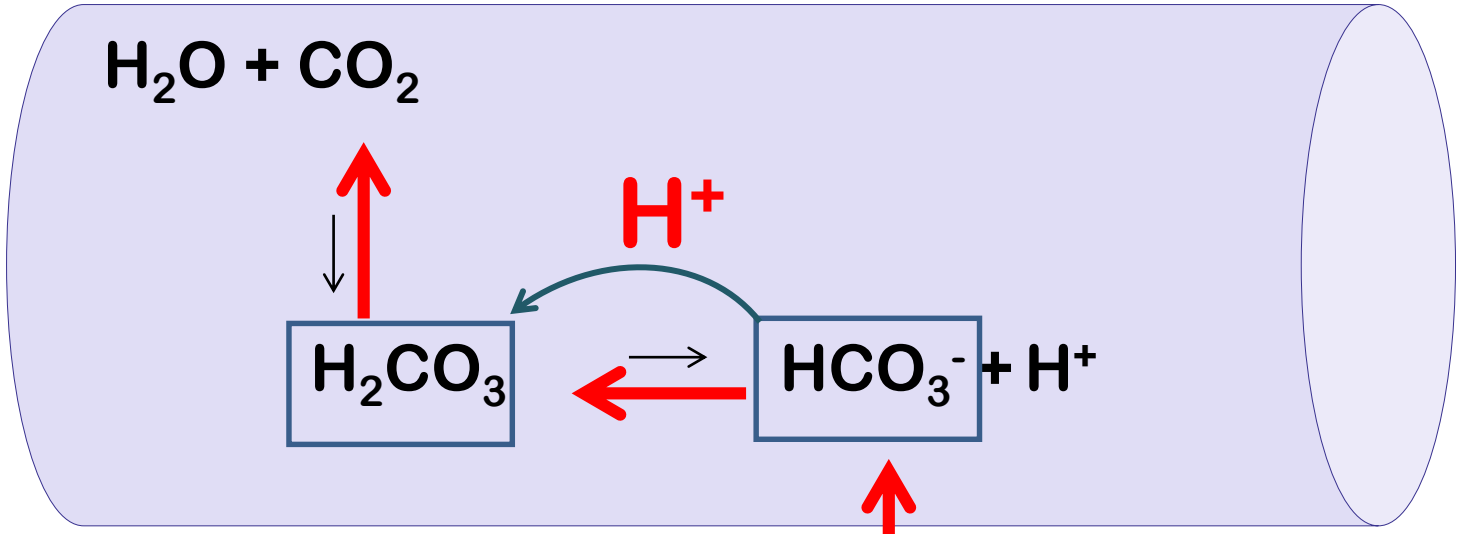


$\text{CO}_2(\text{g})$



iperventilazione

Se aumenta H^+



$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

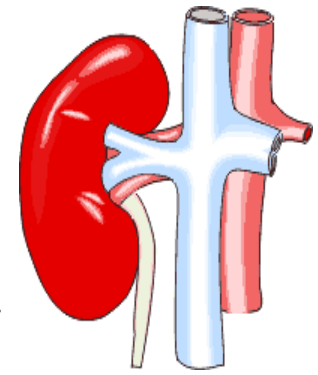
H_2CO_3

H^+

$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+$

riassorbimento

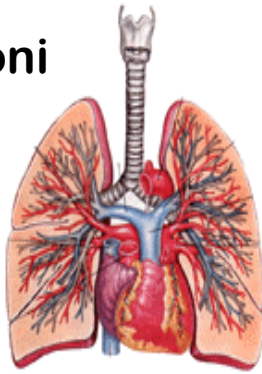
HCO_3^-



reni

Il sistema tampone del sangue

polmoni

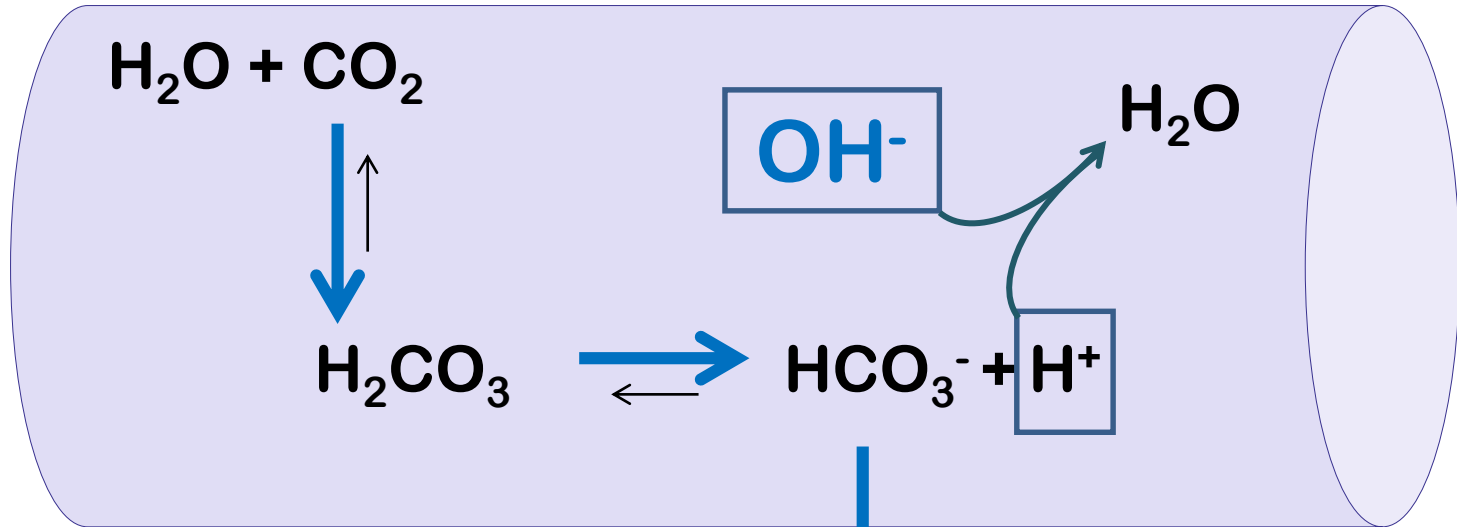


$\text{CO}_2(\text{g})$



ipoventilazione

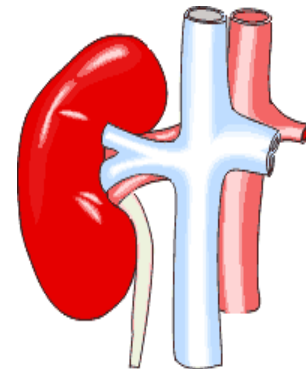
Se aumenta OH^-



escrezione

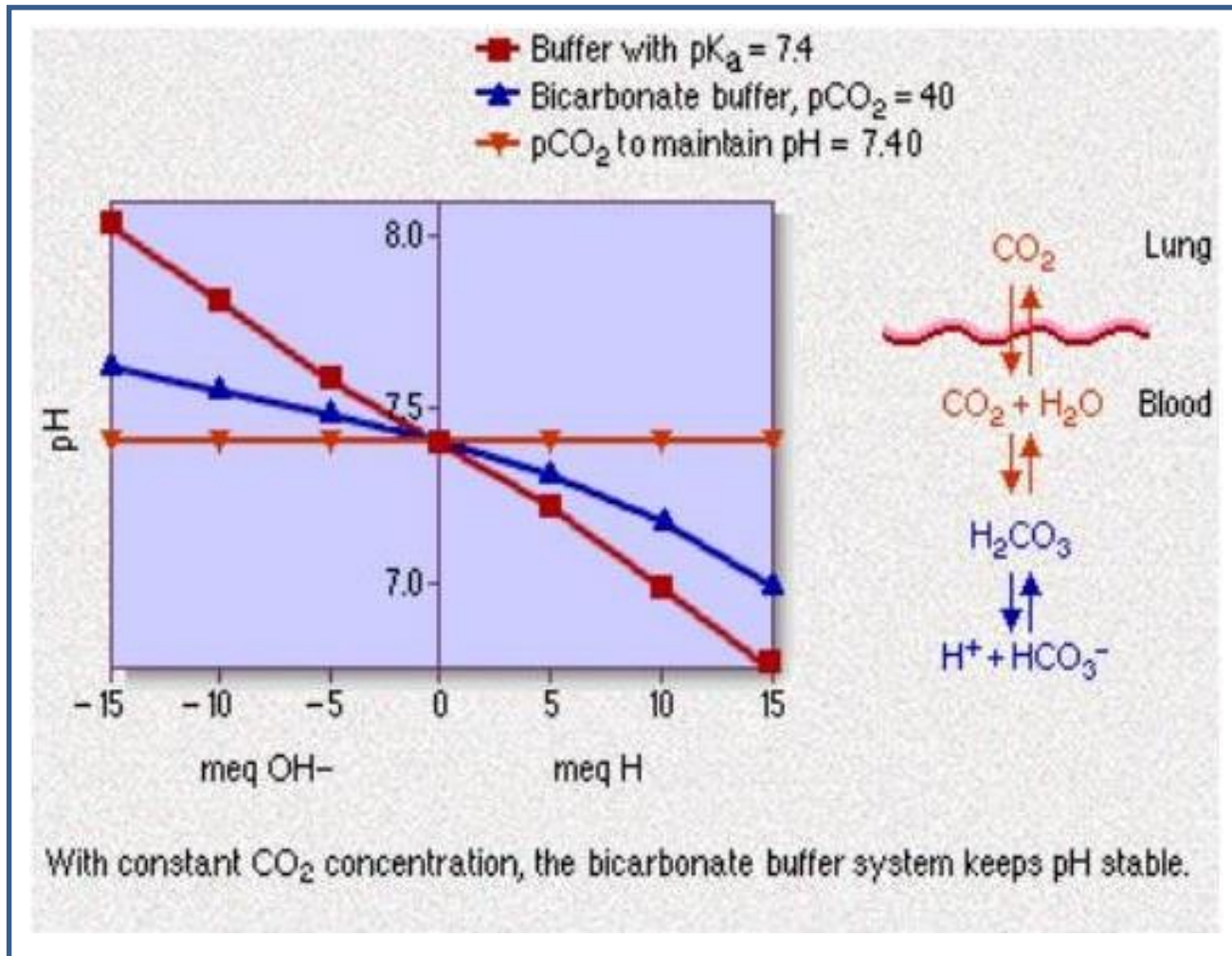


HCO_3^-



reni

Il sistema tampone del sangue





- 1. Calcolare il pH di una soluzione 0,050 M di CH_3COOH e 0,075 M di CH_3COONa ($K_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$)**

- 2. Calcolare il volume in ml di NaOH 0,2 M che bisogna aggiungere a 200 ml di soluzione 0,1 M di HCOOH per ottenere una soluzione finale a $\text{pH} = 7$. $K_a (\text{HCOOH}) = 2 \cdot 10^{-4}$**

Le soluzioni si trovano 2 slide più avanti

Esercizi per casa



Le soluzioni si trovano 1 slide più avanti

1. Calcolare il pH di una soluzione 0,050 M di CH₃COOH e 0,075 M di CH₃COONa (K_a CH₃COOH = 1,8 · 10⁻⁵)

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{C_A}{C_S}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \left(\frac{C_A}{C_S} \right)$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

0,05 M 0,075 M

$$[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,05 / 0,075 = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(1,2 \cdot 10^{-5}) = \mathbf{4,92}$$

2. Calcolare il volume in ml di NaOH 0,2 M che bisogna aggiungere a 200 ml di soluzione 0,1 M di HCOOH per ottenere una soluzione finale a pH = 7. $K_a(\text{HCOOH}) = 2 \cdot 10^{-4}$



$$[\text{H}^+] = K_a \left(\frac{C_A}{C_S} \right)$$

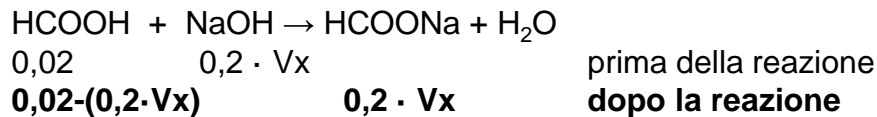
Se le concentrazioni si riferiscono alla stessa soluzione il **rapporto delle concentrazioni = rapporto delle moli**.
Determiniamo le moli di HCOOH prima dell'aggiunta della base forte:

$$\text{mol HCOOH} = M \cdot V = 0,1 \text{ mol/l} \cdot 0,2 \text{ l} = 0,02 \text{ mol}$$

Chiamando V_x il volume di NaOH 0,2 M da aggiungere all'acido debole per avere pH = 7, le moli di NaOH aggiunte sono:

$$\text{moli di NaOH} = M \cdot V = 0,2 \text{ mol/l} \cdot V_x = 0,2 \cdot V_x \text{ mol}$$

In base alla reazione, facendo reagire 0,02 moli di HCOOH con $(0,2 \cdot V_x)$ moli di NaOH, a fine reazione rimangono $0,02 - (0,2 \cdot V_x)$ moli di HCOOH e si formano $(0,2 \cdot V_x)$ moli di HCOONa:



Determiniamo la $[\text{H}^+]$ ricordando che la soluzione finale deve avere pH = 7:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7}$$

Sostituiamo tutti i valori trovati nell'espressione utilizzata per il calcolo del pH di un tampone acido:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot C_A / C_S$$

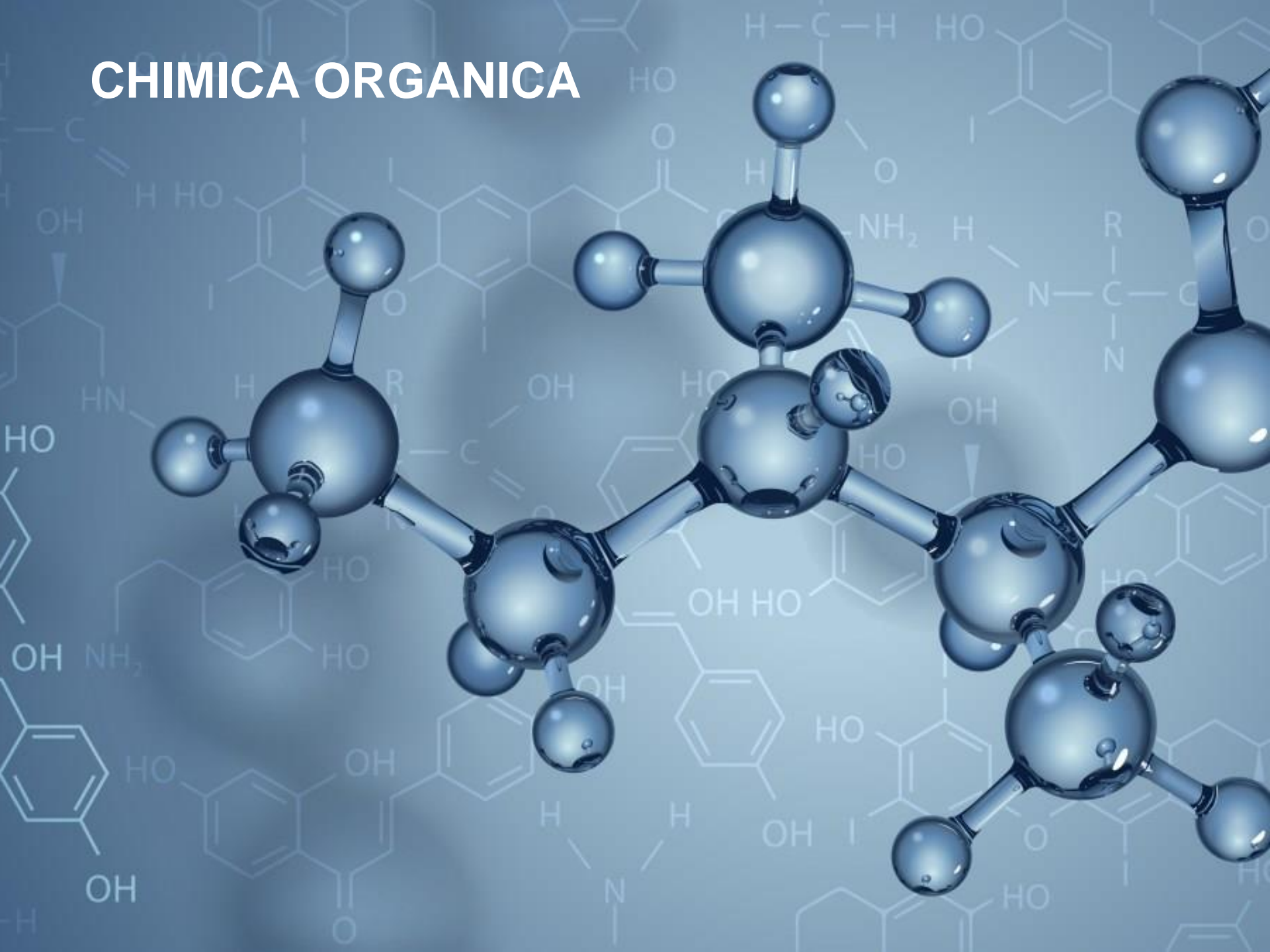
Quindi:

$$10^{-7} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot [0,02 - (0,2 \cdot V_x)] / (0,2 \cdot V_x)$$

$$V_x = 0,09995 \text{ l} = 99,95 \text{ ml}$$

Quindi il volume di NaOH da aggiungere è **99,95 ml**

CHIMICA ORGANICA



La chimica del Carbonio

La **chimica organica** è la chimica del carbonio.

Studia le varie combinazioni del carbonio con i seguenti principali elementi presenti nei **sistemi viventi**: Idrogeno (H), Azoto (N), Ossigeno (O), Fosforo (P), Zolfo (S), Alogeni (Cl, I, Br ..), Ioni metallici (Fe, Zn, Mg, Mn, etc)

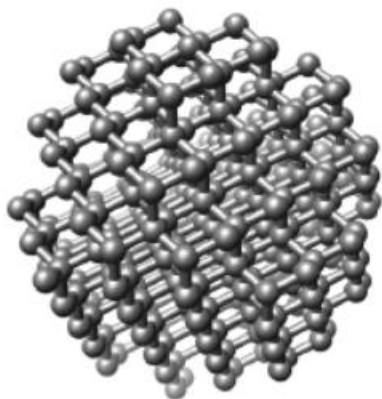


Il Carbonio forma **SEMPRE 4 LEGAMI**

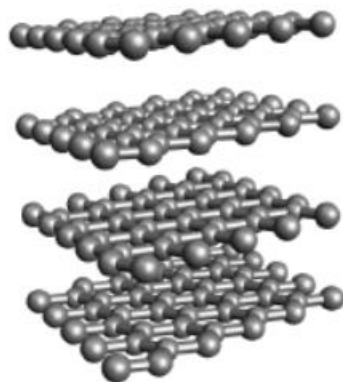


I legami possono essere **SEMPLICI, DOPPI, TRIPLI**

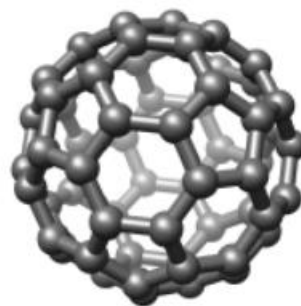
forme allotropiche del carbonio



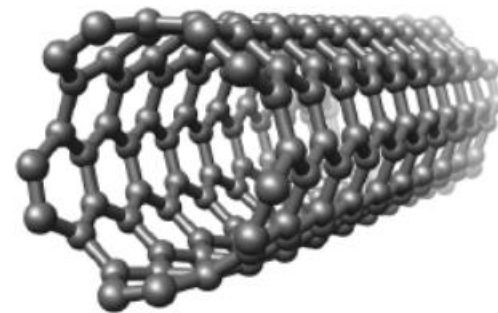
diamante



grafite



fullerene



nanotubo

La chimica del Carbonio

La **chimica organica** è la chimica del carbonio.

Studia le varie combinazioni del carbonio con i seguenti principali elementi presenti nei **sistemi viventi**: Idrogeno (H), Azoto (N), Ossigeno (O), Fosforo (P), Zolfo (S), Alogeni (Cl, I, Br ..), Ioni metallici (Fe, Zn, Mg, Mn, etc)

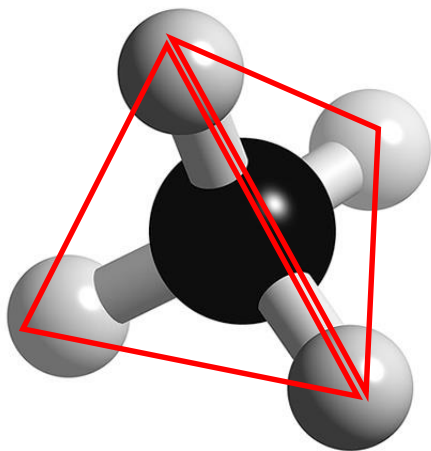


Il Carbonio forma SEMPRE 4 LEGAMI

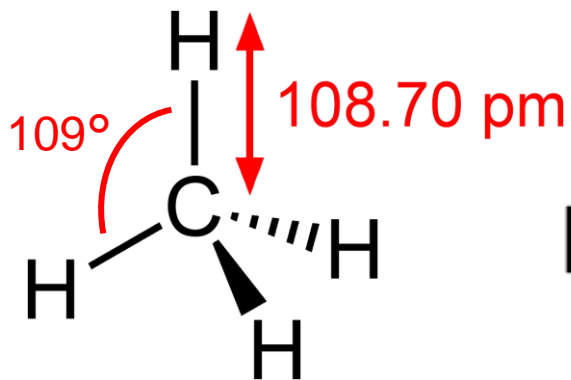


I legami possono essere SEMPLICI, DOPPI, TRIPLI

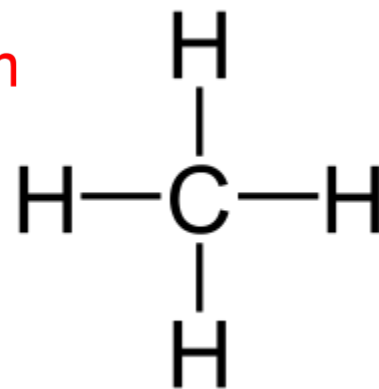
4 legami semplici (Es. Metano)



Struttura 3D (tetraedrica)



Distanza di legame 1.08 Å



Formula di struttura



Formula bruta

La chimica del Carbonio

La **chimica organica** è la chimica del carbonio.

Studia le varie combinazioni del carbonio con i seguenti principali elementi presenti nei **sistemi viventi**: Idrogeno (H), Azoto (N), Ossigeno (O), Fosforo (P), Zolfo (S), Alogeni (Cl, I, Br ..), Ioni metallici (Fe, Zn, Mg, Mn, etc)

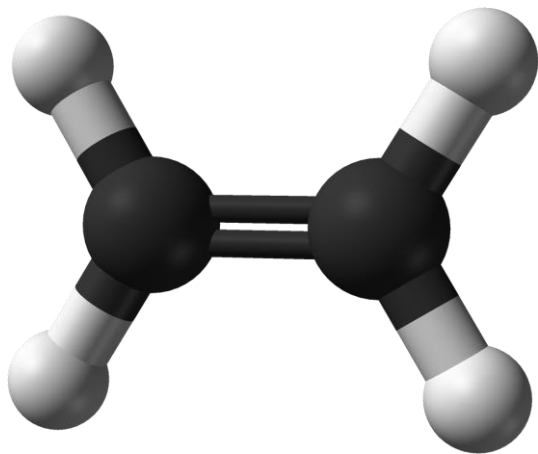


Il Carbonio forma **SEMPRE 4 LEGAMI**

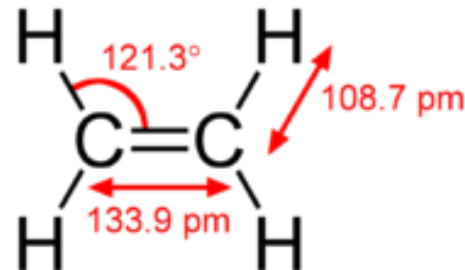


I legami possono essere **SEMPLICI, DOPPI, TRIPLI**

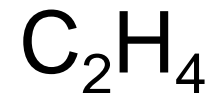
2 legami semplici + 1 legame doppio (Es. Etene)



Struttura 3D (*planare*)



Angoli di legame $\approx 120^\circ$



Formula bruta

La chimica del Carbonio

La **chimica organica** è la chimica del carbonio.

Studia le varie combinazioni del carbonio con i seguenti principali elementi presenti nei **sistemi viventi**: Idrogeno (H), Azoto (N), Ossigeno (O), Fosforo (P), Zolfo (S), Alogeni (Cl, I, Br ..), Ioni metallici (Fe, Zn, Mg, Mn, etc)



Il Carbonio forma **SEMPRE 4 LEGAMI**

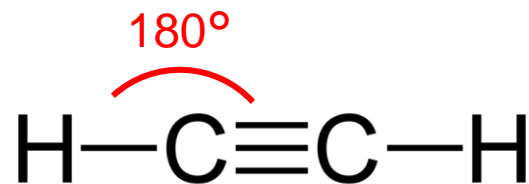


I legami possono essere **SEMPLICI, DOPPI, TRIPLI**

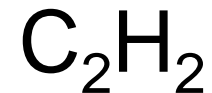
1 legami semplici + 1 legame triplo (Es. Etino)



Struttura 3D (**lineare**)



Angoli di legame $\approx 180^\circ$



Formula bruta

IDROCARBURI

I composti formati da **C** e **H** sono gli **idrocarburi**. Il C degli idrocarburi è ridotto → può essere ossidato da O_2 → gli idrocarburi sono combustibili. La maggior fonte di idrocarburi è il petrolio.

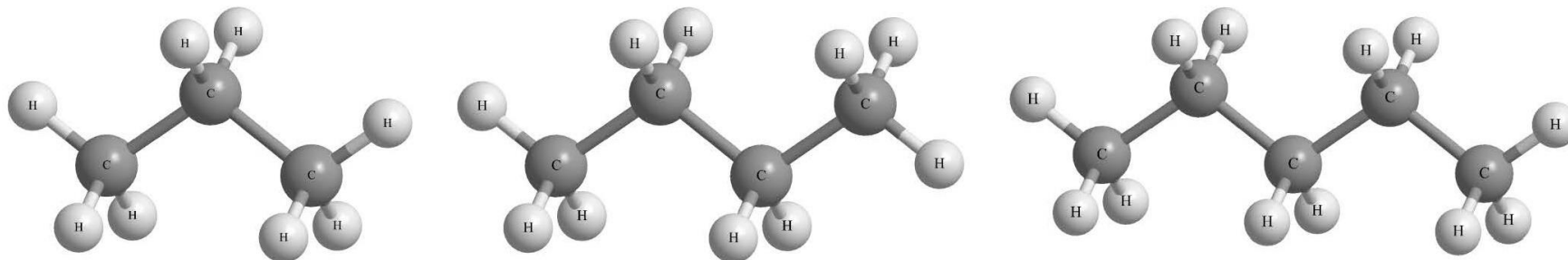
Derivati del petrolio e loro composizione

metano	CH_4	gas naturale
etano	C_2H_6	
propano	C_3H_8	GPL
butano	C_4H_{10}	
pentano	C_5H_{12}	etero di petrolio
esano	C_6H_{14}	
eptano	C_7H_{16}	
ottano	C_8H_{18}	benzina
nonano	C_9H_{20}	
decano	$C_{10}H_{22}$	
undecano	$C_{11}H_{24}$	
dodecano	$C_{12}H_{26}$	
tridecano	$C_{13}H_{28}$	kerosene
tetradecano	$C_{14}H_{30}$	
pentadecano	$C_{15}H_{32}$	diesel
esadecano	$C_{16}H_{34}$	
eptadecano	$C_{17}H_{36}$	
ottadecano	$C_{18}H_{38}$	oli lubrificanti
nonadecano	$C_{19}H_{40}$	
eicosano	$C_{20}H_{42}$	petrolato (gel di petrolio)



Rappresentazione delle molecole organiche

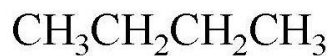
modello a sfere e bastoncini



formula a linee ed angoli



formula di struttura abbreviata



propano (C₃H₈)

butano (C₄H₁₀)

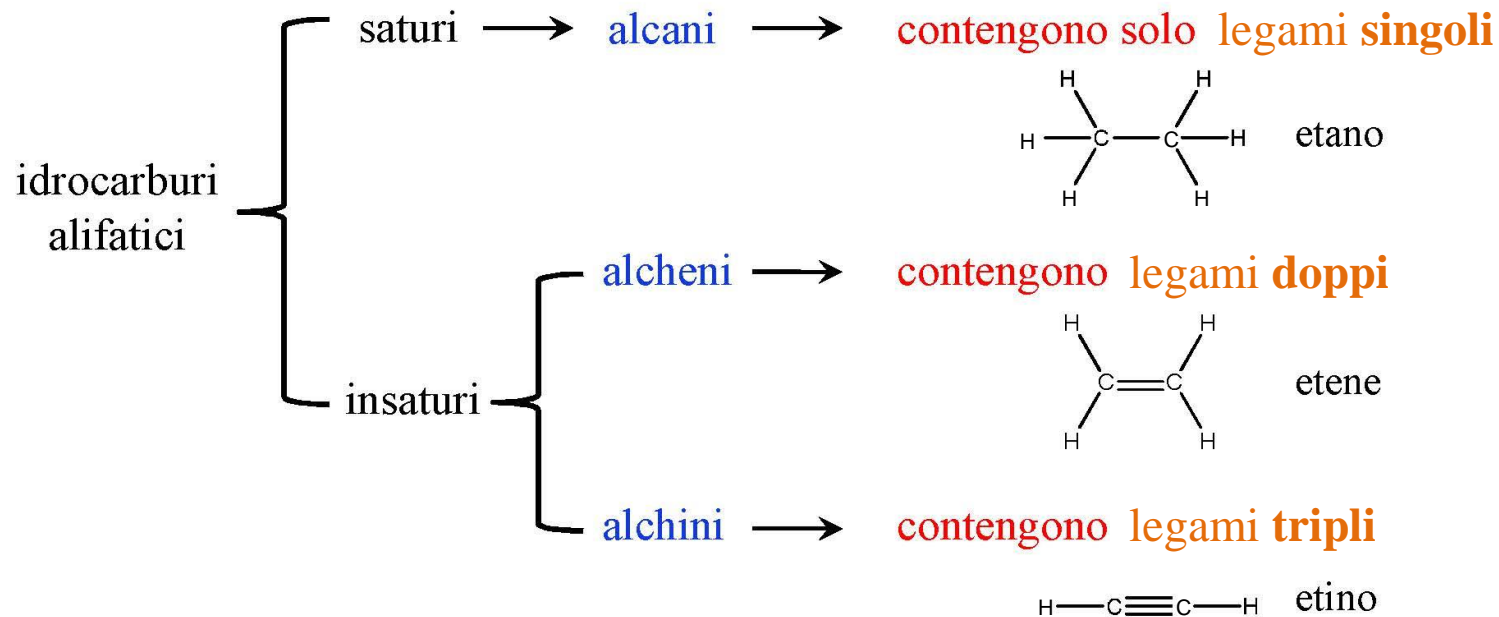
pentano (C₅H₁₂)

Classificazione degli idrocarburi

Idrocarburi

Possono essere suddivisi in quattro grandi gruppi:

- 1 **alifatici** a catena aperta, lineare o ramificata, satura o insatura
- 2 **ciclici** composti chiusi ad anello
- 3 **aromatici** contengono almeno un anello benzenico
- 4 **eterociclici** contenenti nell'anello atomi diversi dal carbonio.



Nomenclatura degli idrocarburi lineari

Gli alcani

Nomi, formule molecolari e formule di struttura abbreviate dei primi 20 **alcani lineari** ($C_n H_{2n+2}$)

nome	formula molecolare	formula di struttura abbreviata	nome	formula molecolare	formula di struttura abbreviata
metano	CH ₄	CH ₄	undecano	C ₁₁ H ₂₄	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃
etano	C ₂ H ₆	CH ₃ CH ₃	dodecano	C ₁₂ H ₂₆	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃
propano	C ₃ H ₈	CH ₃ CH ₂ CH ₃	tridecano	C ₁₃ H ₂₈	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃
butano	C ₄ H ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃
pentano	C ₅ H ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃
esano	C ₆ H ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	esadecano	C ₁₆ H ₃₄	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃
eptano	C ₇ H ₁₆	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	eptadecano	C ₁₇ H ₃₆	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃
ottano	C ₈ H ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	ottadecano	C ₁₈ H ₃₈	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₃
nonano	C ₉ H ₂₀	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃
decano	C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	eicosano	C ₂₀ H ₄₂	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ CH ₃



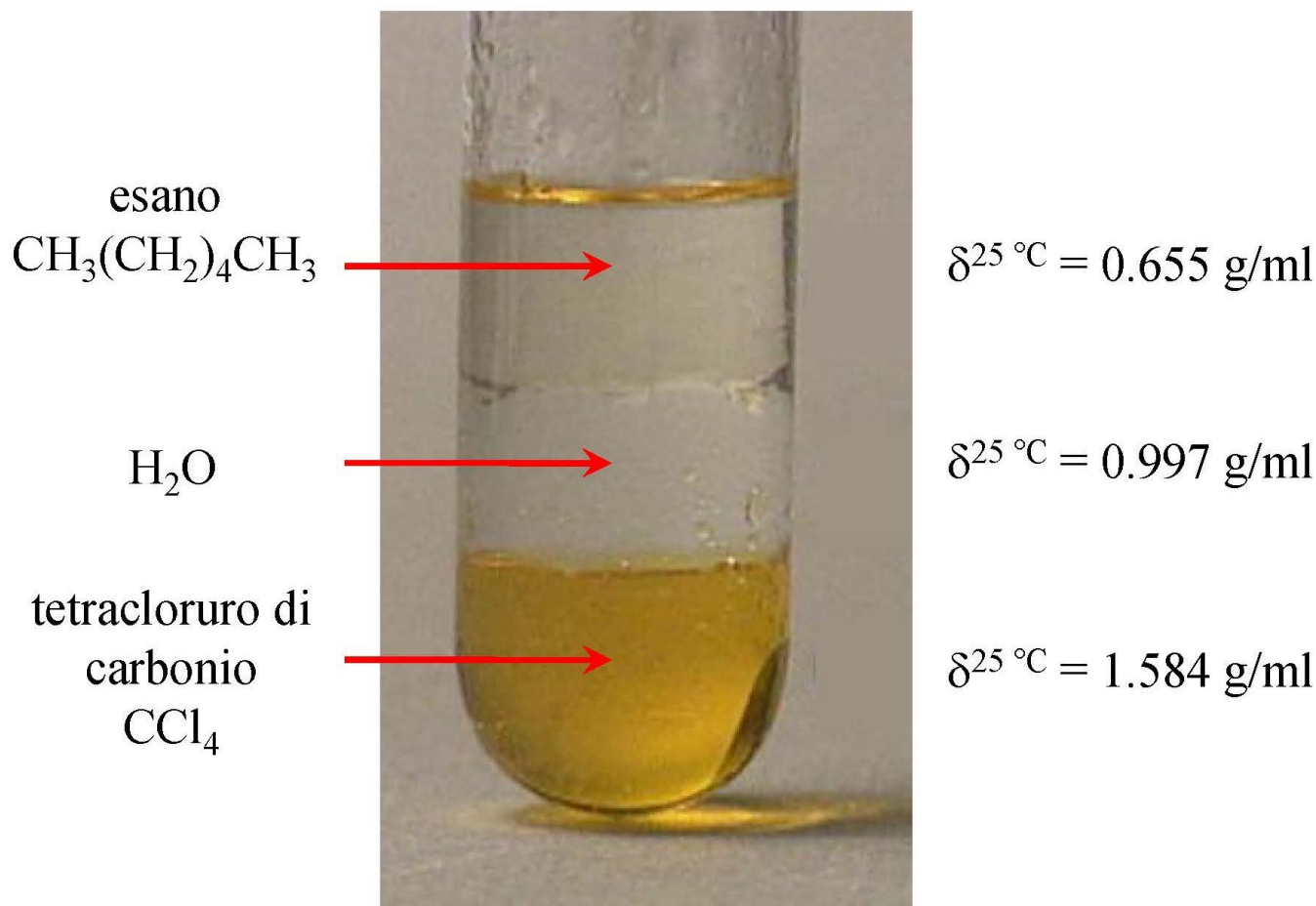
Proprietà fisiche degli Alcani

Sono molecole **APOLARI (insolubili in acqua)** meno dense dell'acqua ($d < 1$). Sono tenute insieme da **interazioni deboli** (forze di Van der Waals) che **aumentano con le dimensioni della molecola**

nome	formula di struttura abbreviata	punto di fusione (°C)	punto di ebollizione (°C)	densità (g/ml a 0 °C)
metano	CH ₄	-182	-164	(gas)
etano	CH ₃ CH ₃	-183	-88	(gas)
propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-190	-42	(gas)
butano	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	-138	0	(gas)
pentano	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	-130	36	0.626
esano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	-95	69	0.659
eptano	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	-90	98	0.684
ottano	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	-57	126	0.703
nonano	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	-51	151	0.718
decano	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	-30	174	0.730

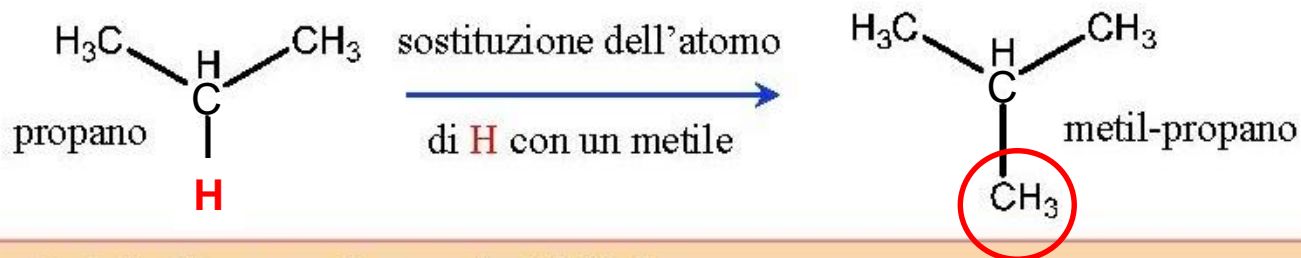
Proprietà fisiche degli Alcani

Sono molecole **APOLARI (insolubili in acqua)** meno dense dell'acqua ($d < 1$). Sono tenute insieme da **interazioni deboli** (forze di Van der Waals) che **aumentano con le dimensioni della molecola**



Idrocarburi ramificati

Gli alcani ramificati, si possono considerare come derivati da un alcano lineare per sostituzione di un atomo di idrogeno con un **gruppo alchilico**



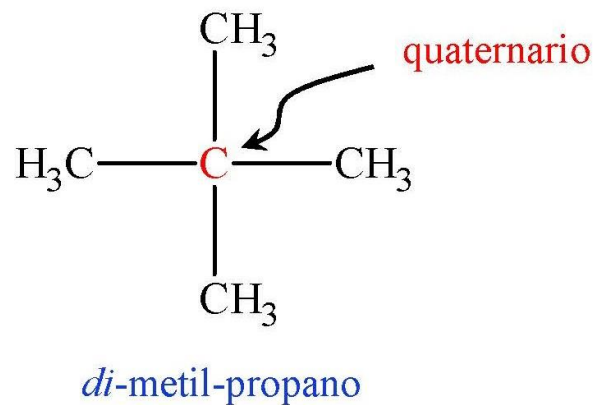
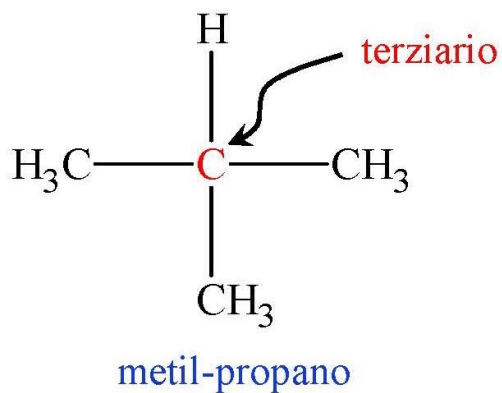
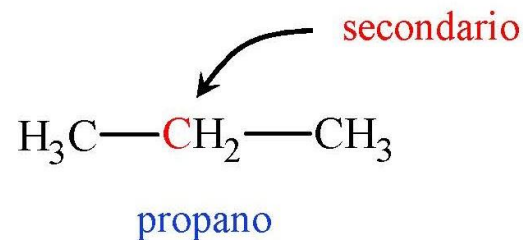
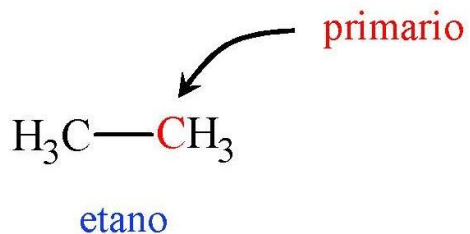
Nomi dei più comuni gruppi alchilici

Nome	Formula di struttura abbreviata	Nome	Formula di struttura abbreviata
metile	—CH ₃	isobutile	—CH ₂ CHCH ₃ CH ₃
etile	—CH ₂ CH ₃	<i>sec</i> -butile	—CHCH ₂ CH ₃ CH ₃
propile	—CH ₂ CH ₂ CH ₃	<i>terz</i> -butile	—CCH ₃ CH ₃
isopropile	—CHCH ₃ CH ₃		
butile	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃		

Idrocarburi ramificati

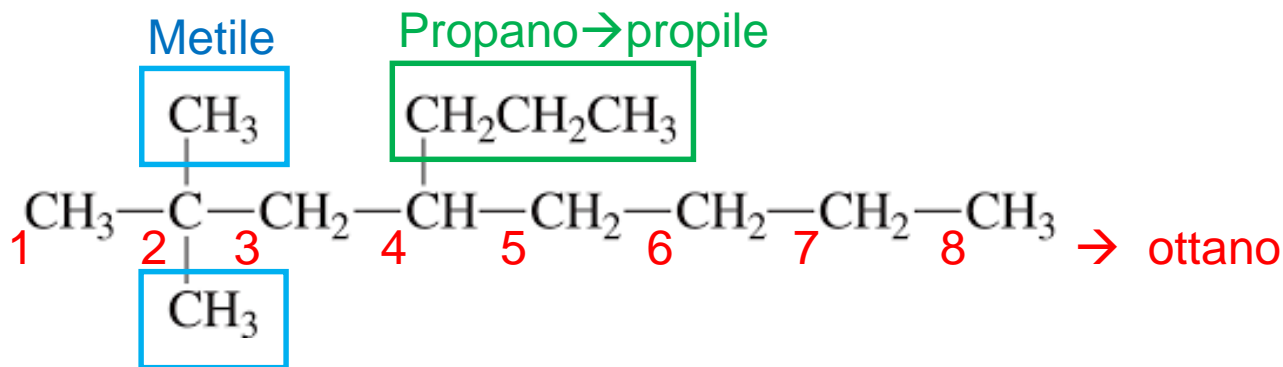
Classificazione degli atomi di carbonio

Un atomo di carbonio potrà essere: **primario**, **secondario**, **terziario** o **quaternario**, a seconda che leghi 1, 2, 3 o 4 altri atomi di carbonio.



Nomenclatura IUPAC degli Alcani

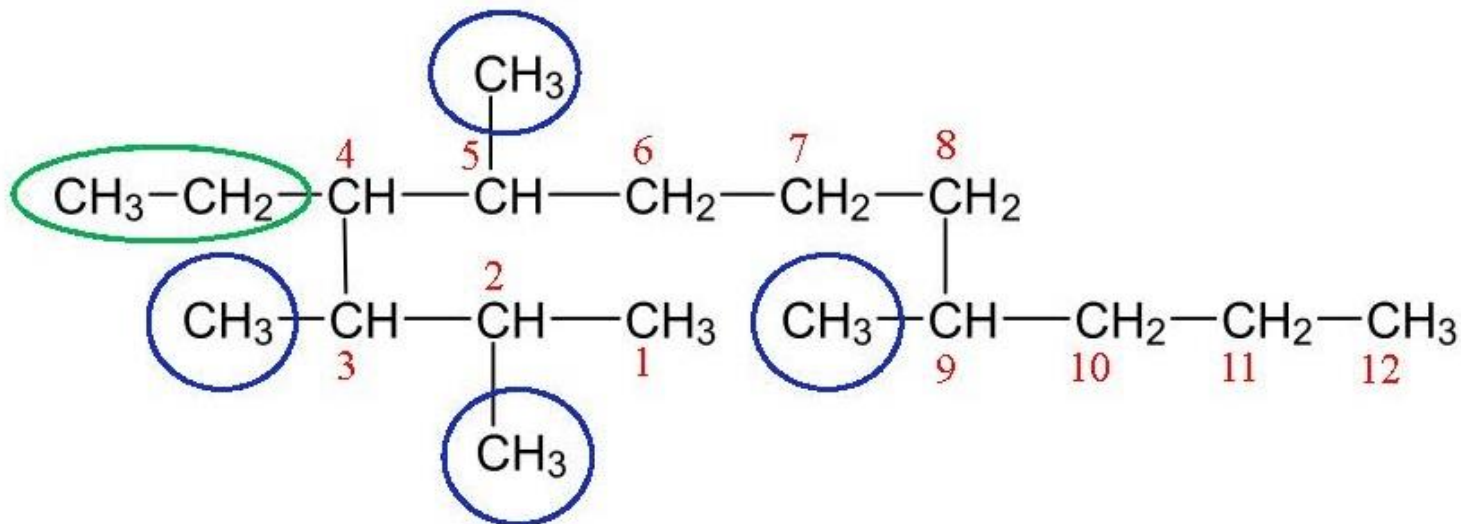
1. si sceglie come **struttura base** la **catena lineare più lunga possibile**.
2. si considera il composto come derivato da questa struttura per **sostituzione di atomi di idrogeno con gruppi alchilici**.
3. si numerano gli atomi di carbonio della catena principale **cominciando dall'estremità** che permette di usare i numeri più bassi per indicare i sostituenti.
4. se lo stesso gruppo compare più di una volta come catena laterale, si aggiunge il **prefisso di-, tri-, tetra-**, etc.
5. se vi sono **gruppi alchilici diversi** legati alla catena principale si elencano in **ordine alfabetico**.



2- di metil - 4 - propil - ottano

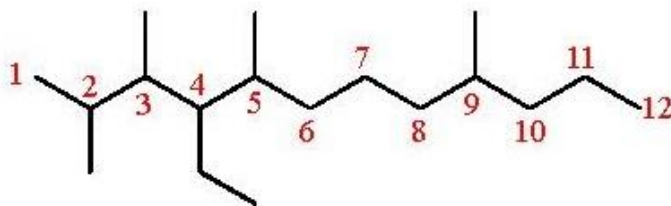
Nomenclatura IUPAC degli Alcani

Esempio: Quale è il nome sistematico del seguente idrocarburo?



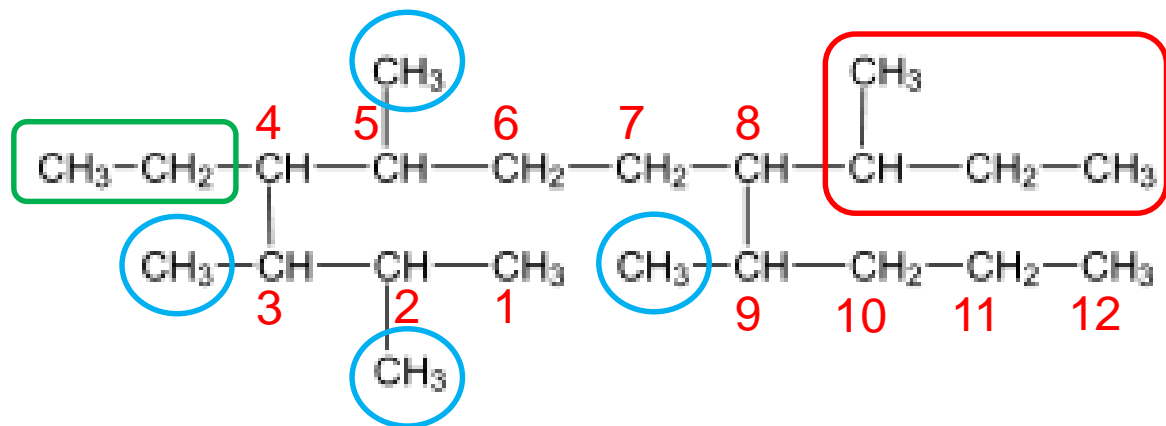
- l'alcano lineare più lungo contiene 12 atomi di carbonio → **dodecano**
- vi è 1 **gruppo etilico** in posizione 4
- vi sono 4 **gruppi metilici** nelle posizioni 2, 3, 5 e 9

L'alcano è dunque il 4-etil-2,3,5,9-tetrametildodecano.



Nomenclatura IUPAC degli Alcani

! Qual è il nome sistematico (IUPAC) del seguente alcano ramificato?



1. La catena più lunga è 12 atomi di C → dodecano
2. 1 etile, 4 metili, 1 (1-metil-propil)
3. **4-etil-2,3,5,9-tetrametil-8(1-metilpropil)dodecano**



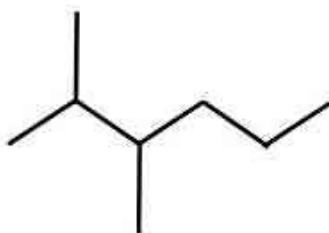
Nomenclatura IUPAC degli Alcani

❗ Scrivere i nomi sistematici (IUPAC) dei seguenti alcani ramificati?

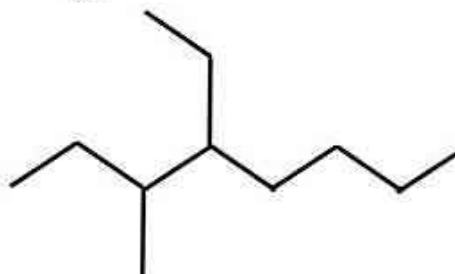
A



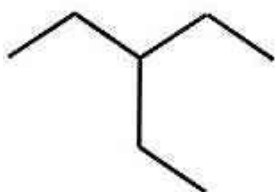
B



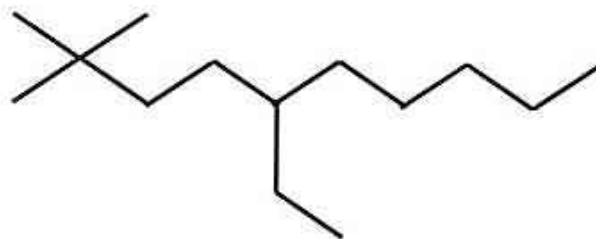
C



D



E



A) 2-metil-propano

B) 2,3-*di* metil-esano

C) 4-etil-3-metil-ottano

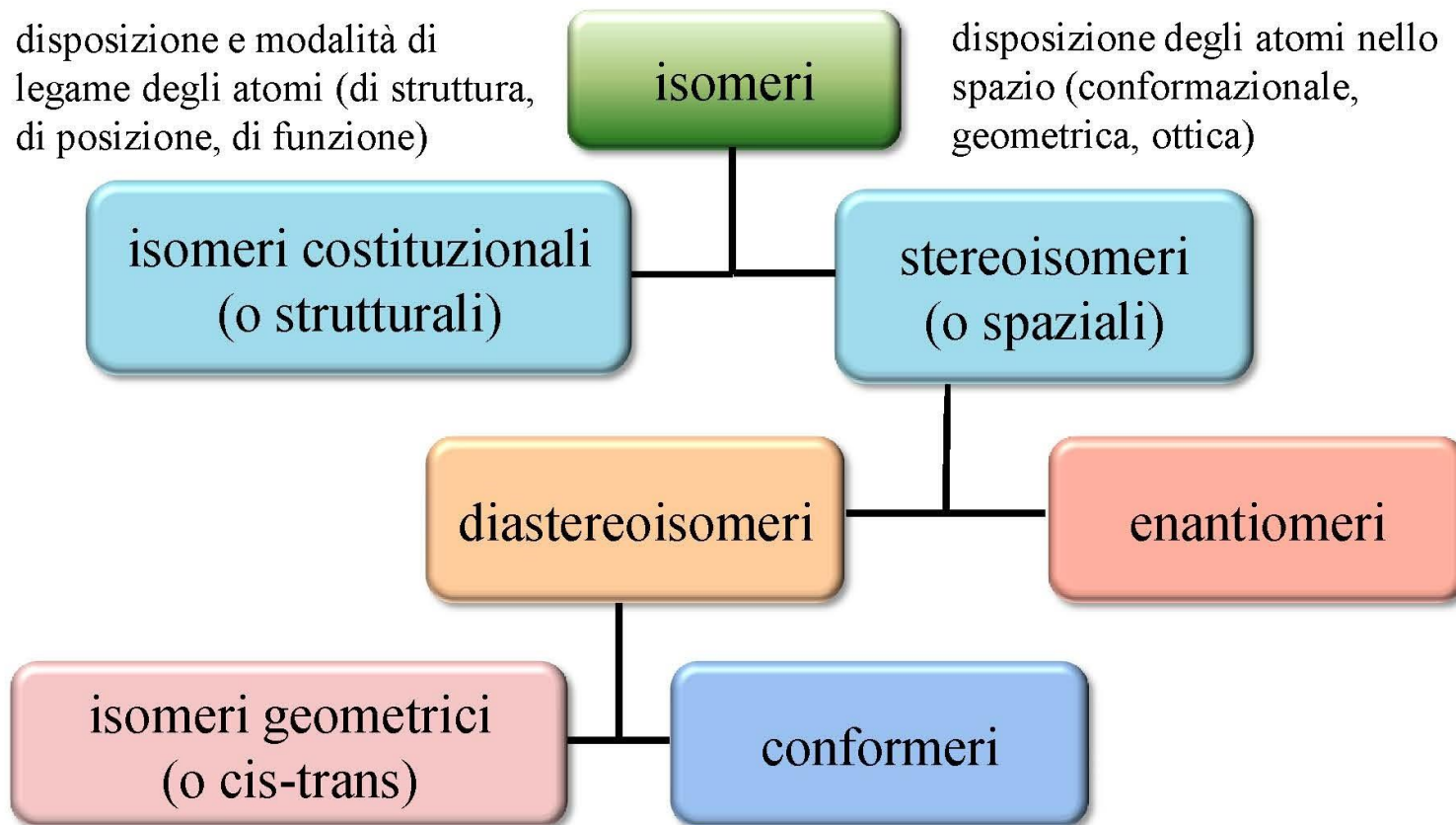
D) 3-etil-pentano

E) 5-etili-2-*di* metil-decano



ISOMERIA

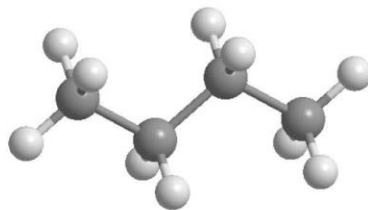
L'isomeria (dal greco ισος , uguale, μερος , parte) si ha quando **sostanze diverse** per **proprietà fisiche** e spesso anche per **comportamento chimico** hanno la stessa **formula bruta**, cioè stessa massa molecolare e stessa composizione percentuale. Quindi gli isomeri si differenziano **nel modo in cui gli atomi sono collegati**.



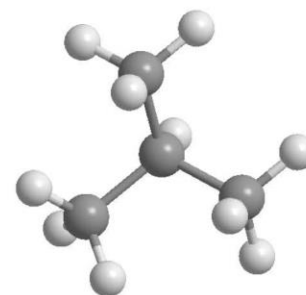
ISOMERIA

Isomeri costituzionali: disposizione e modalità di legame degli atomi (di struttura, di posizione, di funzione)

Strutturali: scheletro carbonioso diverso
 C_4H_{10}

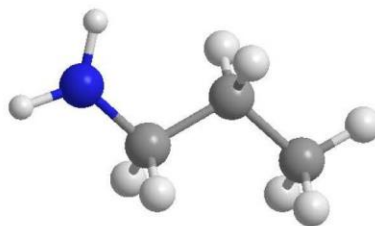


butano

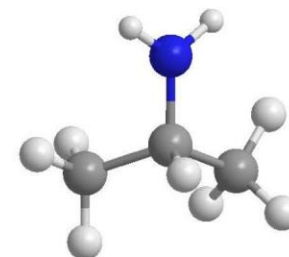


metilpropano

Posizionali: posizione diversa dei gruppi funzionali
 C_3H_9N

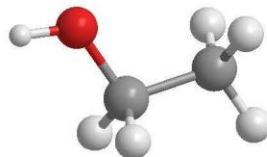


1-ammino-propano

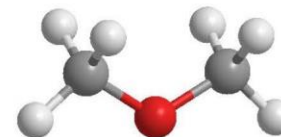


2-ammino-propano

Funzionali: diversi gruppi funzionali
 $C_4H_{10}O$



etanolo



dimetiletere

ISOMERIA

Gli isomeri costituzionali hanno proprietà fisiche diverse

formula molecolare	formula strutturale	T _{fus} (°C)	T _{eb} 1atm (°C)	δ ^{20°} (g/ml)
C ₆ H ₁₄	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-95	68.7	0.6594
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-153.7	60.3	0.6532
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-118	63.3	0.6643
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-128.8	58	0.6616
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-98	49.7	0.6492

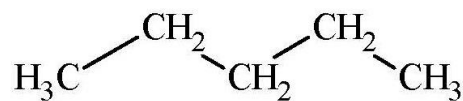
ISOMERIA

Esempio: Quanti isomeri sono possibili per il pentano (C_5H_{12})?

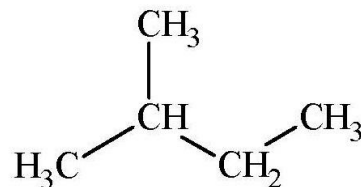


ISOMERIA

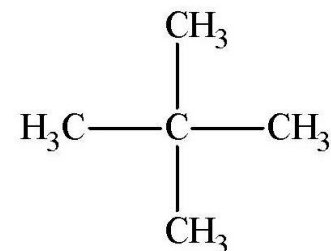
Esempio: Quanti isomeri sono possibili per il pentano (C_5H_{12})?



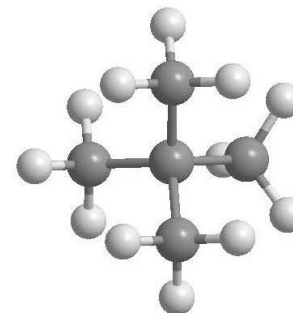
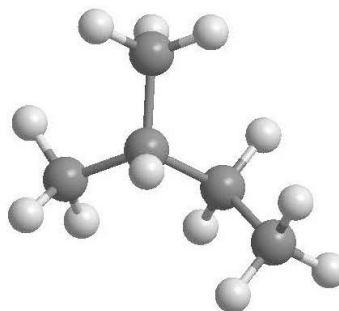
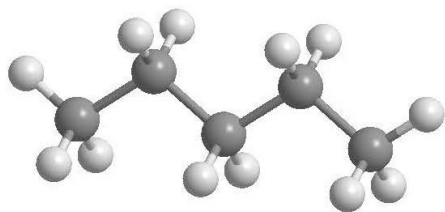
pentano



2-metil-butano



dimetil-propano



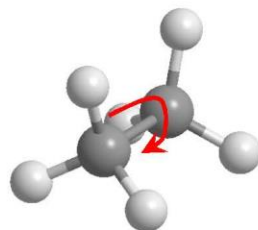
ISOMERIA

Stereoisomeri: disposizione degli atomi nello spazio
(conformazionale, geometrica, ottica)

ENANTIOMERI
DIASTEROISOMERI

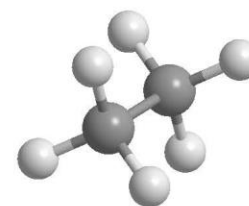
Conformazionale:

rotazione attorno
ad un legame σ



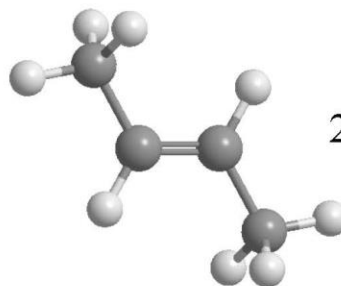
eclissata

etano



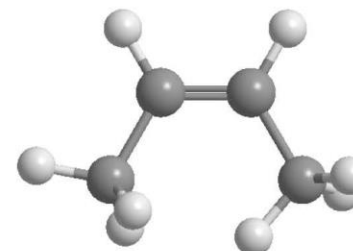
sfalsata

Geometrica: impedimento
alla rotazione per la
presenza di un doppio
legame o anello



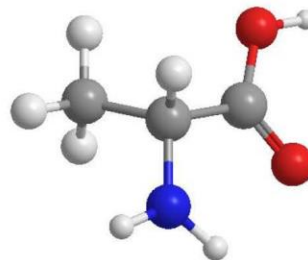
trans

2-butene



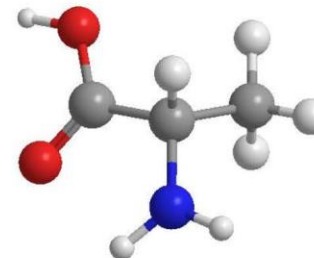
cis

Ottica: presenza di
centri chirali



R oppure D

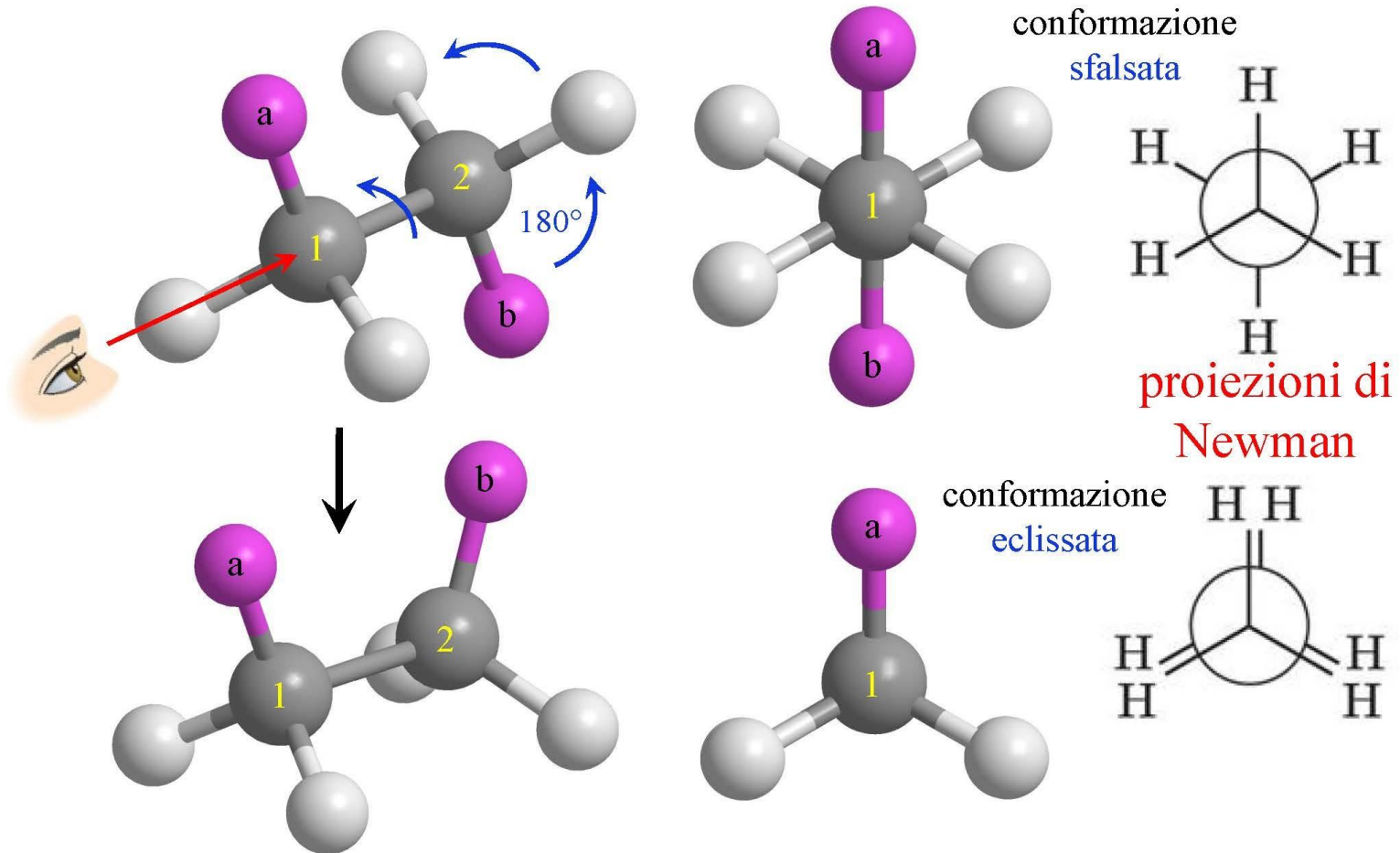
alanina



S oppure L

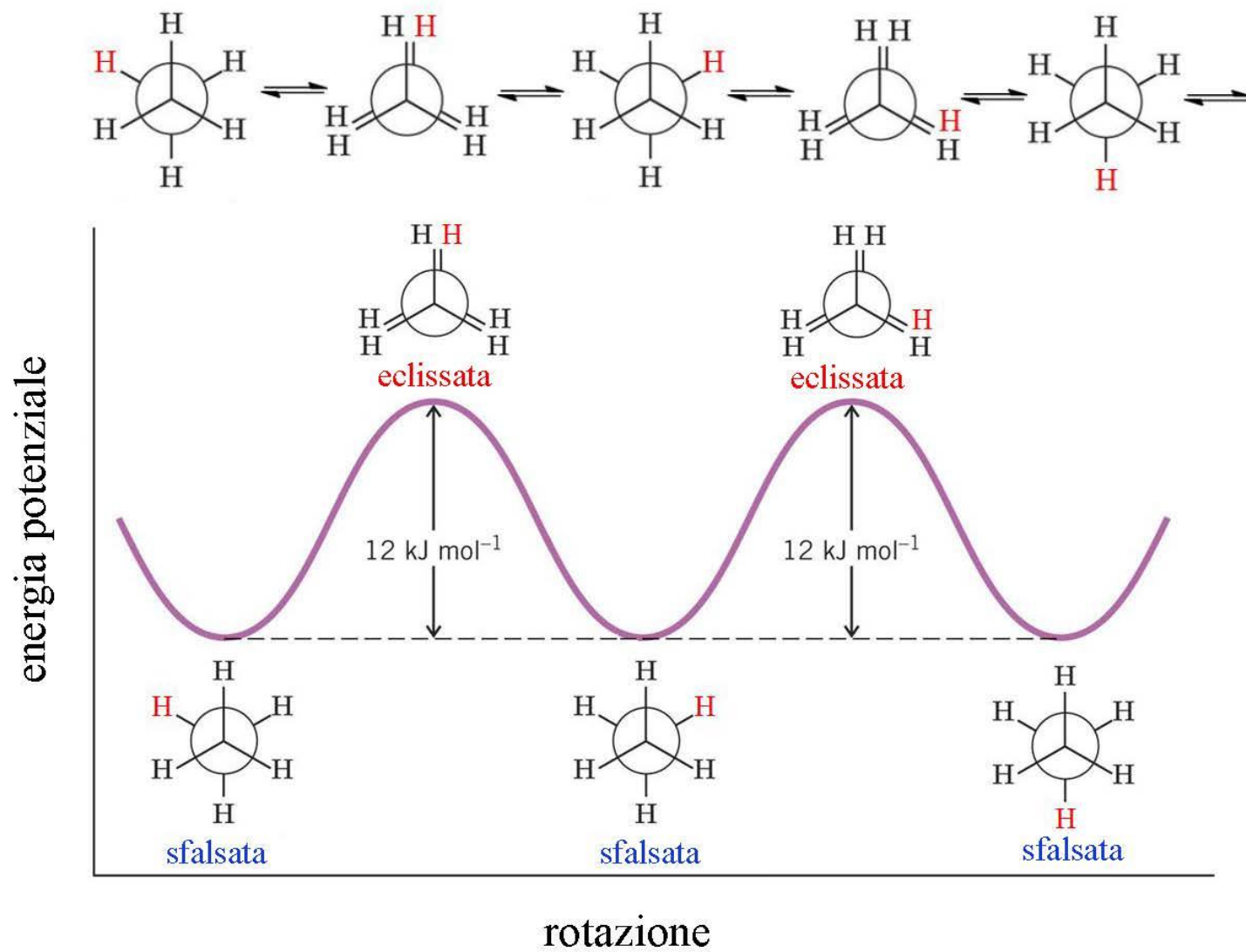
ISOMERIA

Le conformazioni dell'etano (C_2H_6)



Per via della repulsione elettrostatica reciproca tra gli elettroni, l'etano tende ad assumere preferibilmente una **conformazione sfalsata**

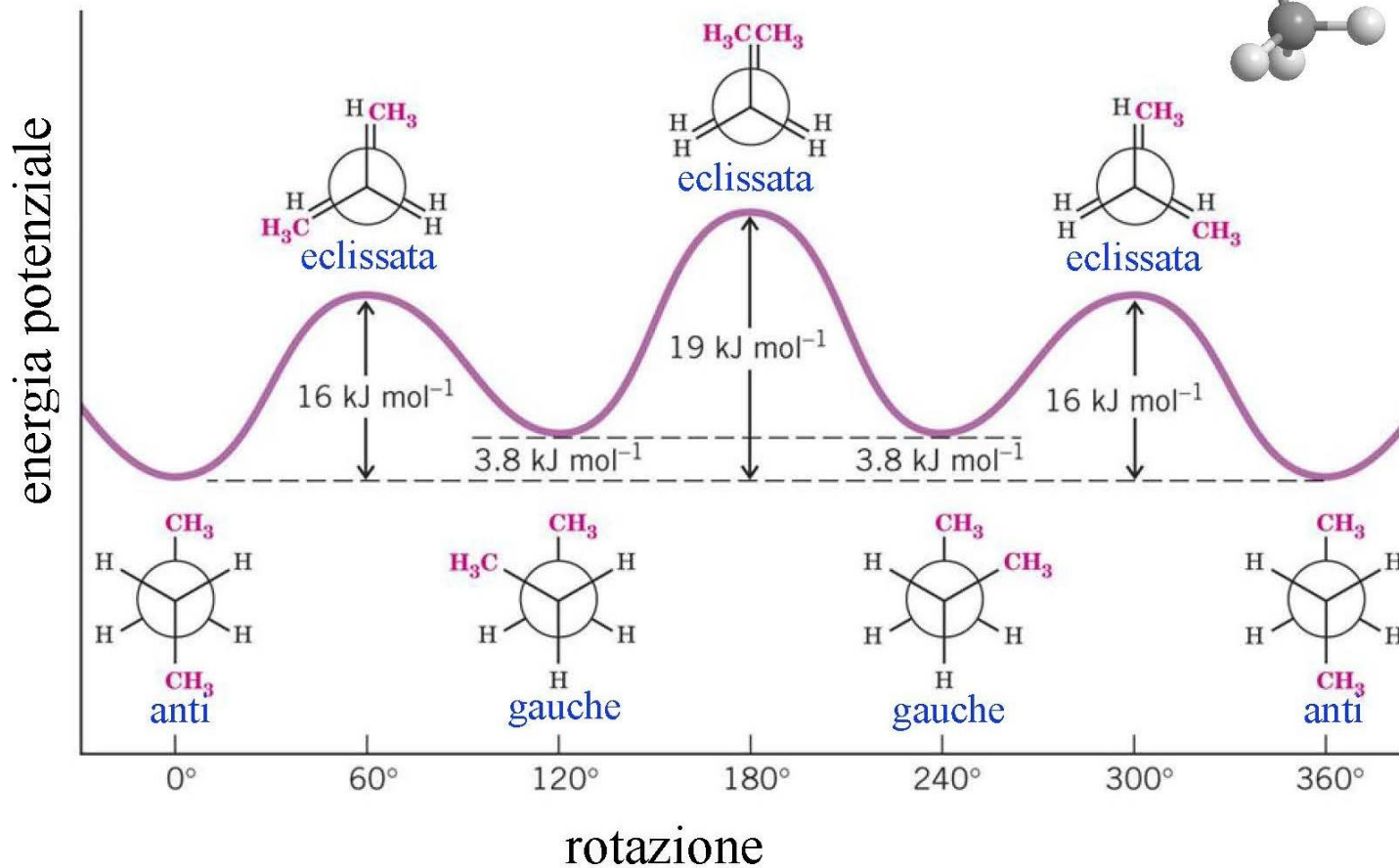
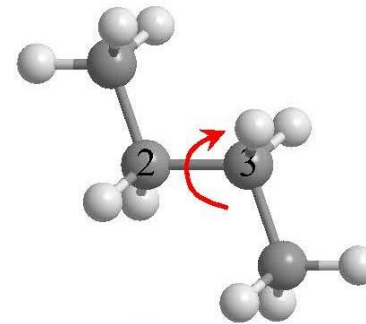
ISOMERIA



ISOMERIA

Le conformazioni del butano

La rotazione al legame fra il C₂ e il C₃ porta alla formazione di almeno 4 conformeri distinti.



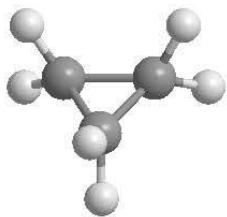
CICLOALCANI

I cicloalcani (C_nH_{2n})

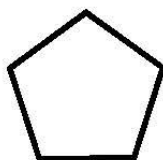
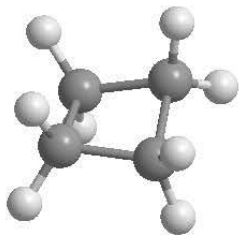
I cicloalcani sono idrocarburi saturi ciclici



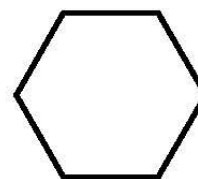
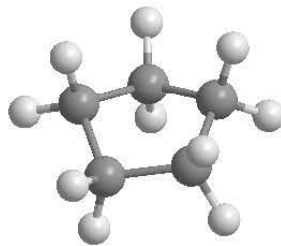
ciclopropano



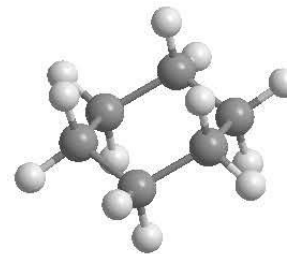
ciclobutano



ciclopentano



cicloesano



Possono dare **reazioni di addizione** che provocano la rottura dell'anello e la formazione di composti a catena aperta. Il **fatto insolito** che un alcano dia reazioni di addizione è possibile in quanto i cicloalcani hanno una cosiddetta **tensione di anello**.

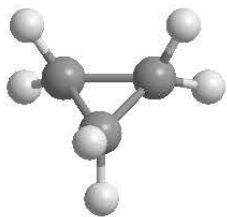
CICLOALCANI

I cicloalcani (C_nH_{2n})

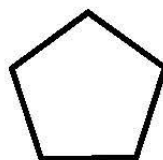
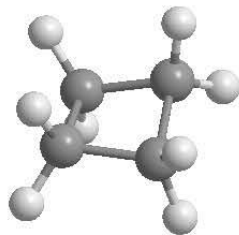
I cicloalcani sono idrocarburi saturi ciclici



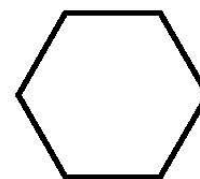
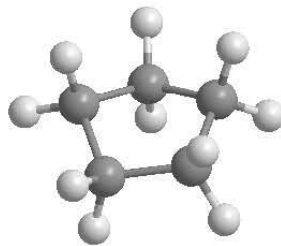
ciclopropano



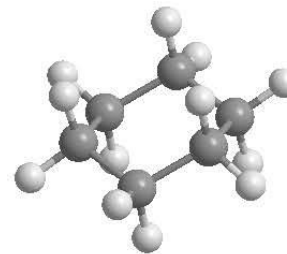
ciclobutano



ciclopentano



cicloesano



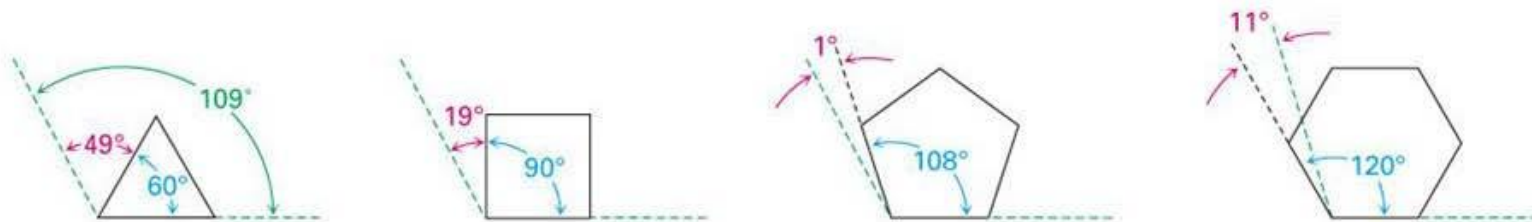
Possono dare **reazioni di addizione** che provocano la rottura dell'anello e la formazione di composti a catena aperta. Il **fatto insolito** che un alcano dia reazioni di addizione è possibile in quanto i cicloalcani hanno una cosiddetta **tensione di anello**.

CICLOALCANI

Tensione angolare: la tensione che si origina dall'**espansione** o dalla **compressione** degli angoli di legame.

Tensione torsionale: la tensione causata dall'**eclissamento** di legami su atomi adiacenti.

Tensione sterica: la tensione causata dall'**interazione repulsiva** tra atomi che vengono a trovarsi troppo vicini tra loro



ciclopropano

ciclobutano

ciclopentano

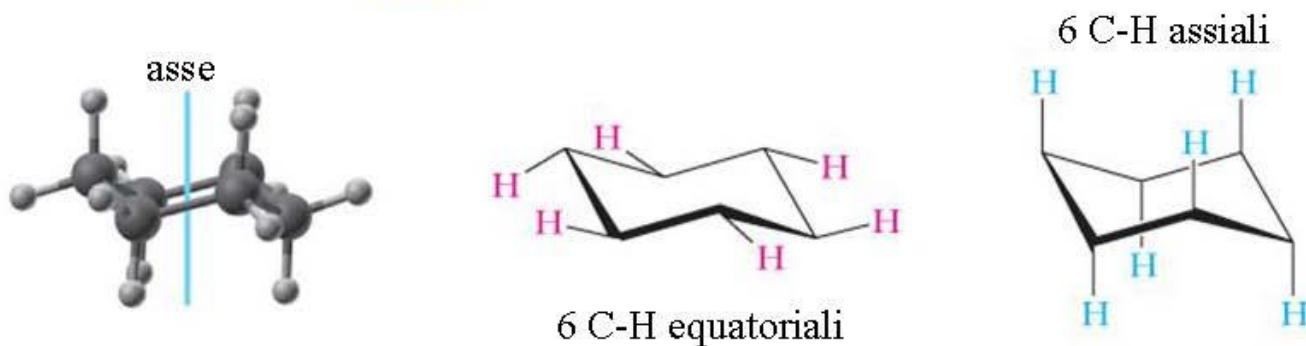
cicloesano

*Tensione angolare rispetto al valore ideale **109°** tra due legami singoli*

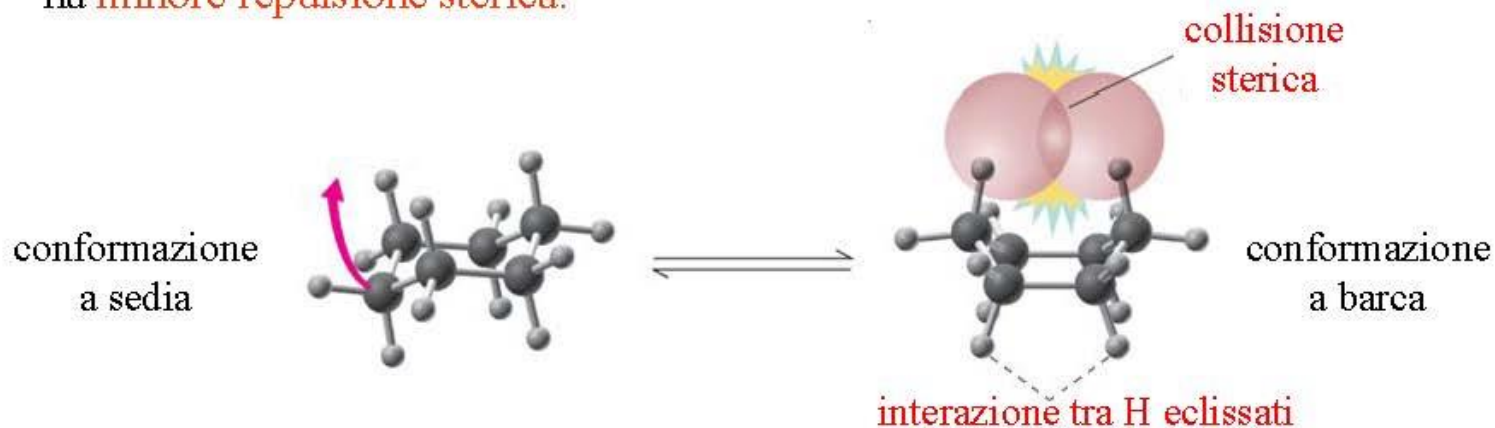
CICLOALCANI

Il problema della tensione angolare viene superato mediante conformazioni non planari

Nel cicloesano la tensione anulare è ridotta grazie alla formazione di una conformazione detta a **sedia**.

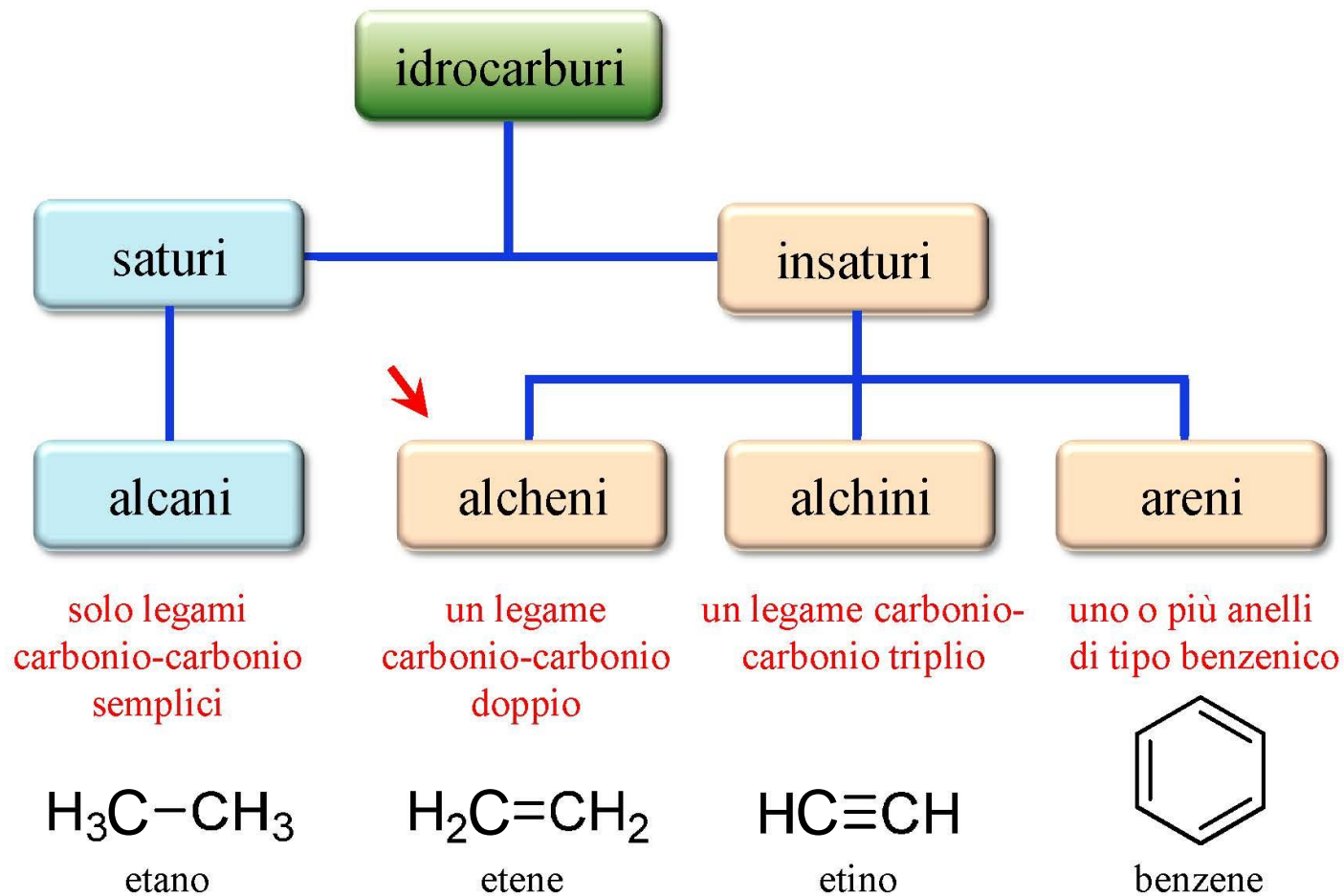


La forma a sedia è la più stabile perché è **priva di tensioni torsionali** date dalla **disposizione sfalsata** dei legami di ogni coppia carbonio-carbonio ed ha **minore repulsione sterica**.



ALCHENI

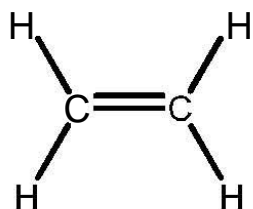
Classificazione degli idrocarburi



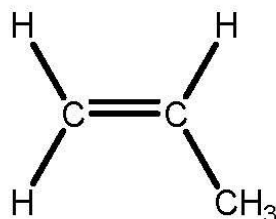
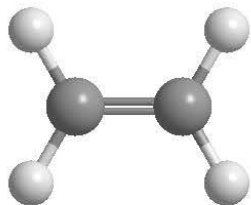
ALCHENI

Gli alcheni (C_nH_{2n})

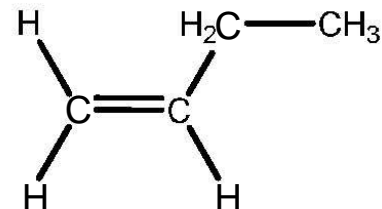
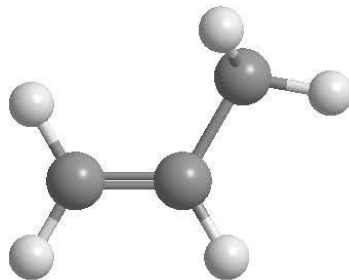
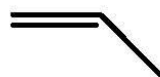
Gli alcheni sono gli idrocarburi caratterizzati dalla presenza di un **doppio legame carbonio-carbonio** ($\sigma + \pi$). Il suffisso distintivo della serie è **-ene**



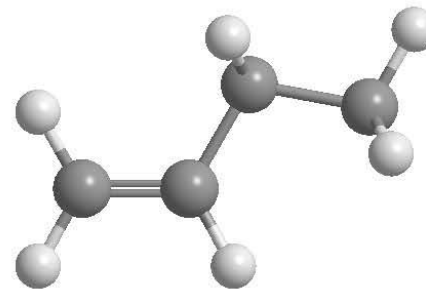
etene



propene

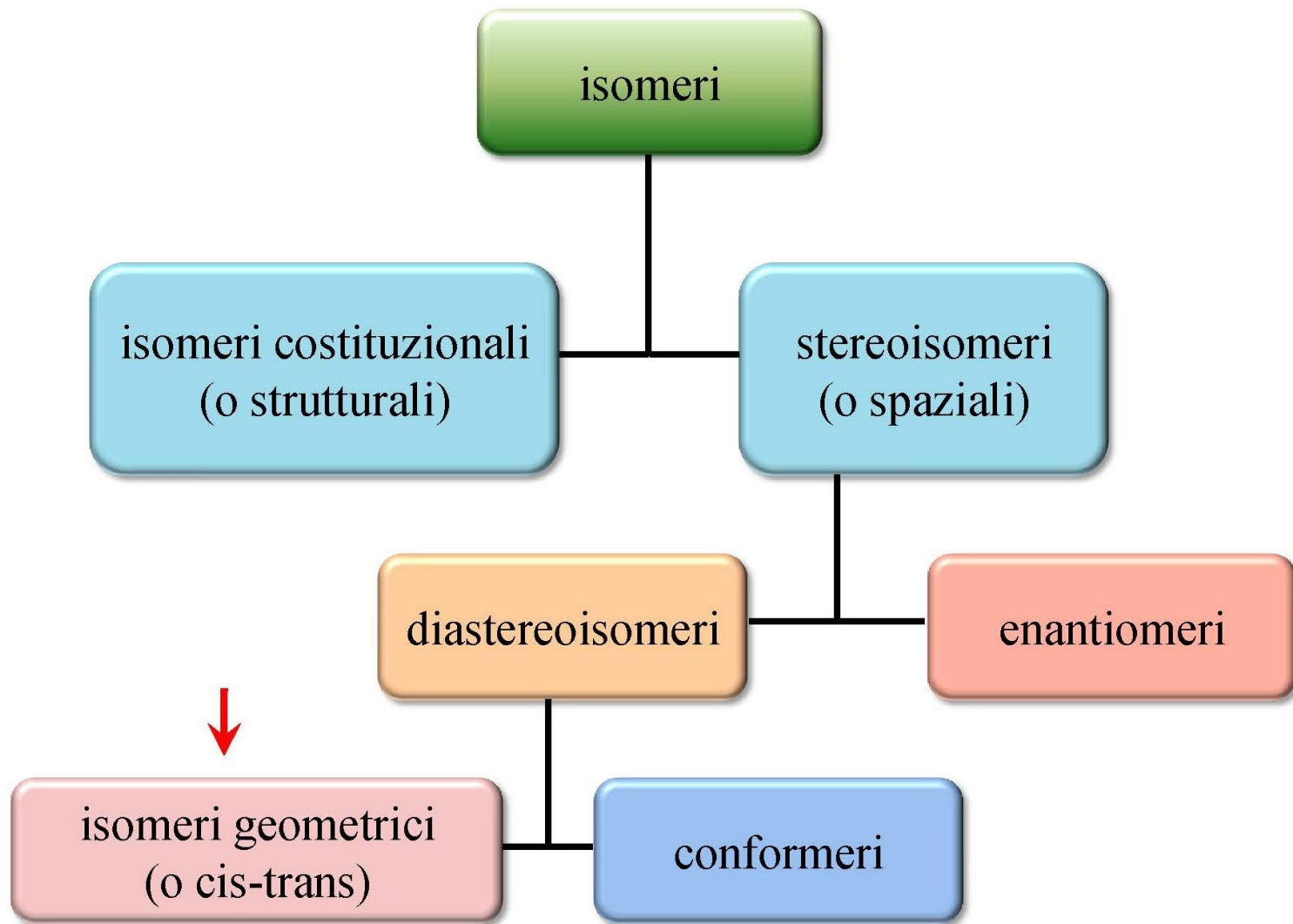


1-butene



La rotazione intorno al doppio legame è IMPEDITA

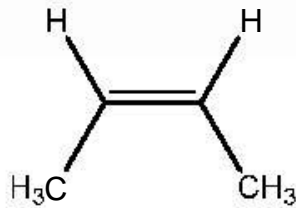
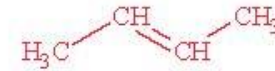
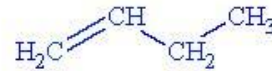
ISOMERIA GEOMETRICA



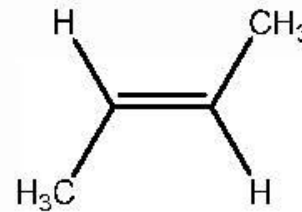
ISOMERIA GEOMETRICA

Isomeria geometrica

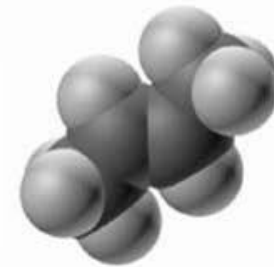
A seconda della posizione del doppio legame, il butene può esistere come 1-butene o 2-butene; il 2-butene può a sua volta avere **due** strutture diverse:



cis-2-Butene
pf - 139°C, pc 4°C



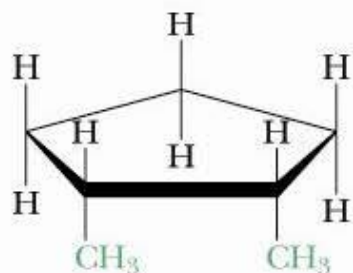
trans-2-Butene
pf - 106°C, pc 1°C



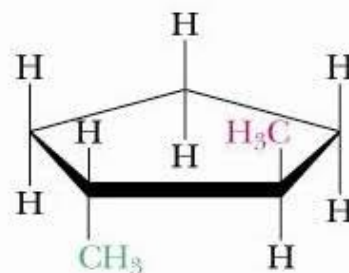
Stereoisomeri: differiscono **soltanto** per la disposizione nello spazio degli atomi. Più precisamente sono **diastereoisomeri** perché **non sono** l'uno l'immagine speculare dell'altro (non sono enantiomeri).

ISOMERIA GEOMETRICA

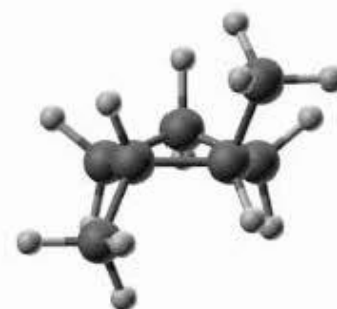
L'isomeria geometrica (cis-trans) è presente **se un legame semplice C-C non può ruotare**, quindi anche negli idrocarburi ciclici.



cis-1,2-Dimetil-ciclopentano

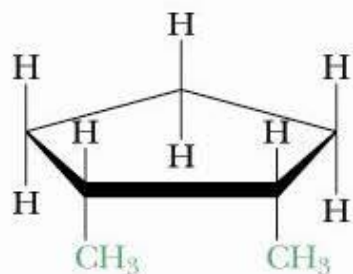


trans-1,2-Dimetil-ciclopentano

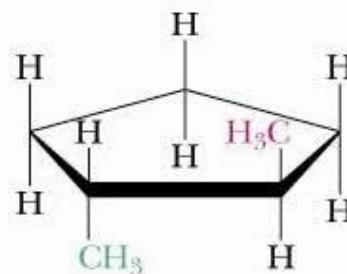


CICLOALCANI

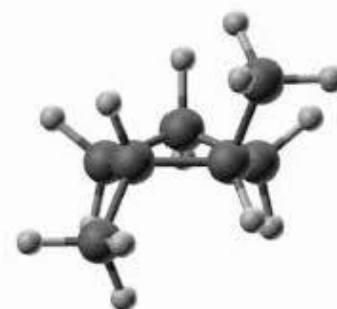
L'isomeria geometrica (cis-trans) è presente **se un legame semplice C-C non può ruotare**, quindi anche negli idrocarburi ciclici.



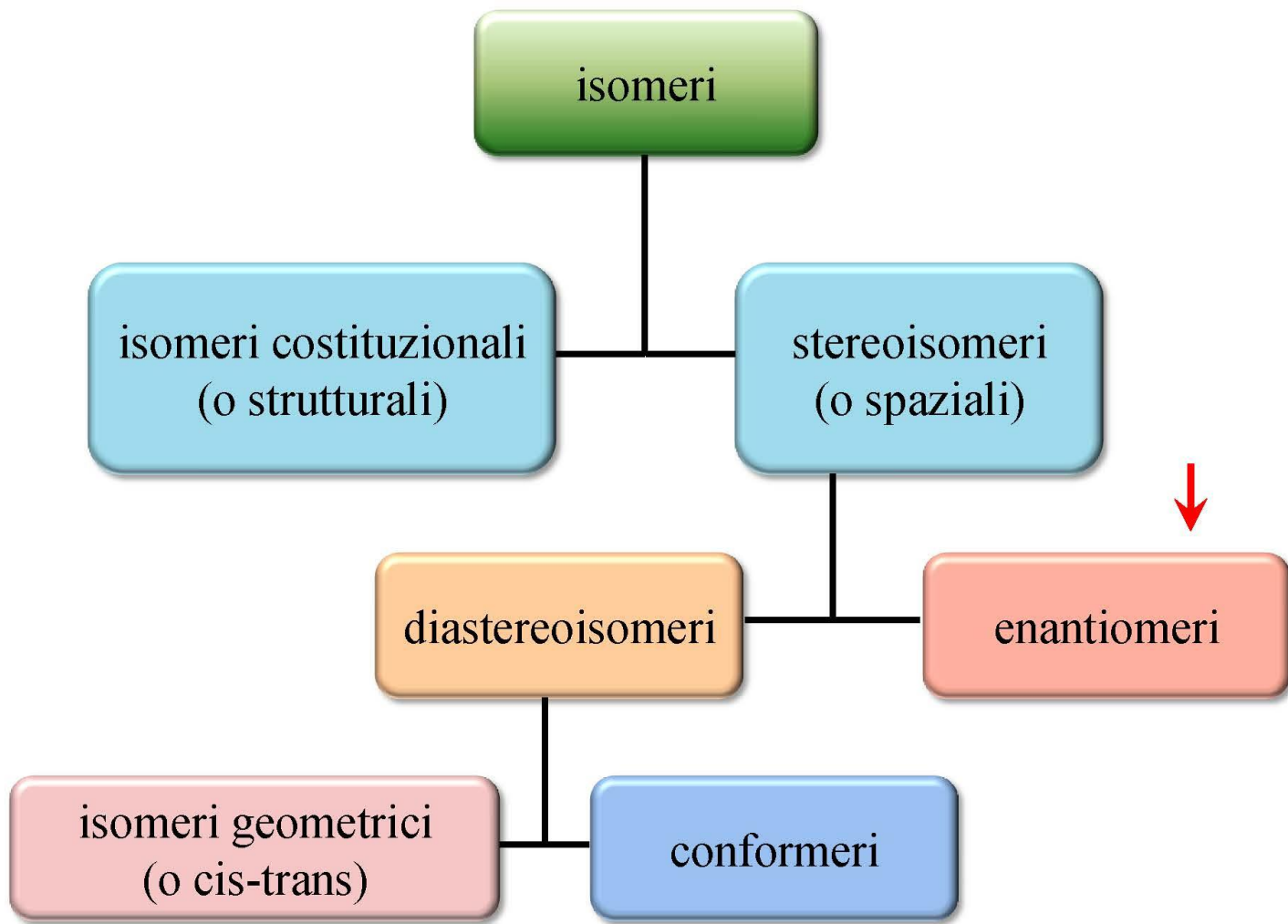
cis-1,2-Dimetil-ciclopentano



trans-1,2-Dimetil-ciclopentano

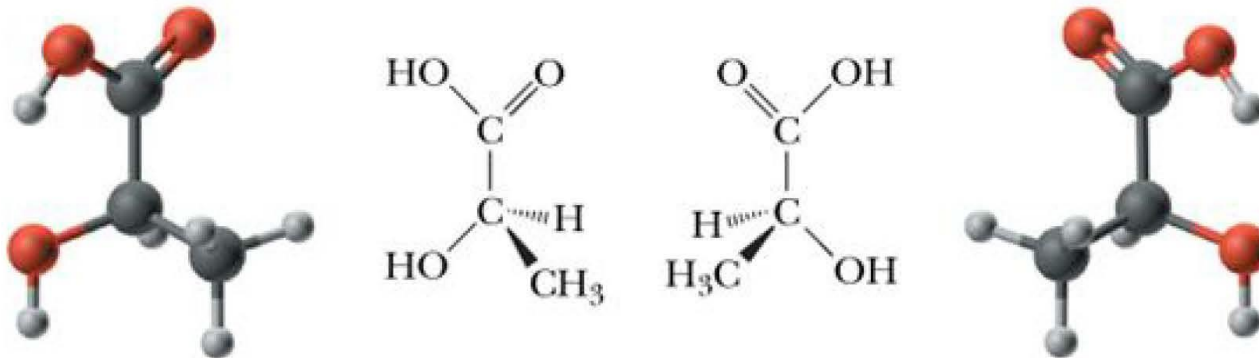


ENANTIOMERI



ENANTIOMERI

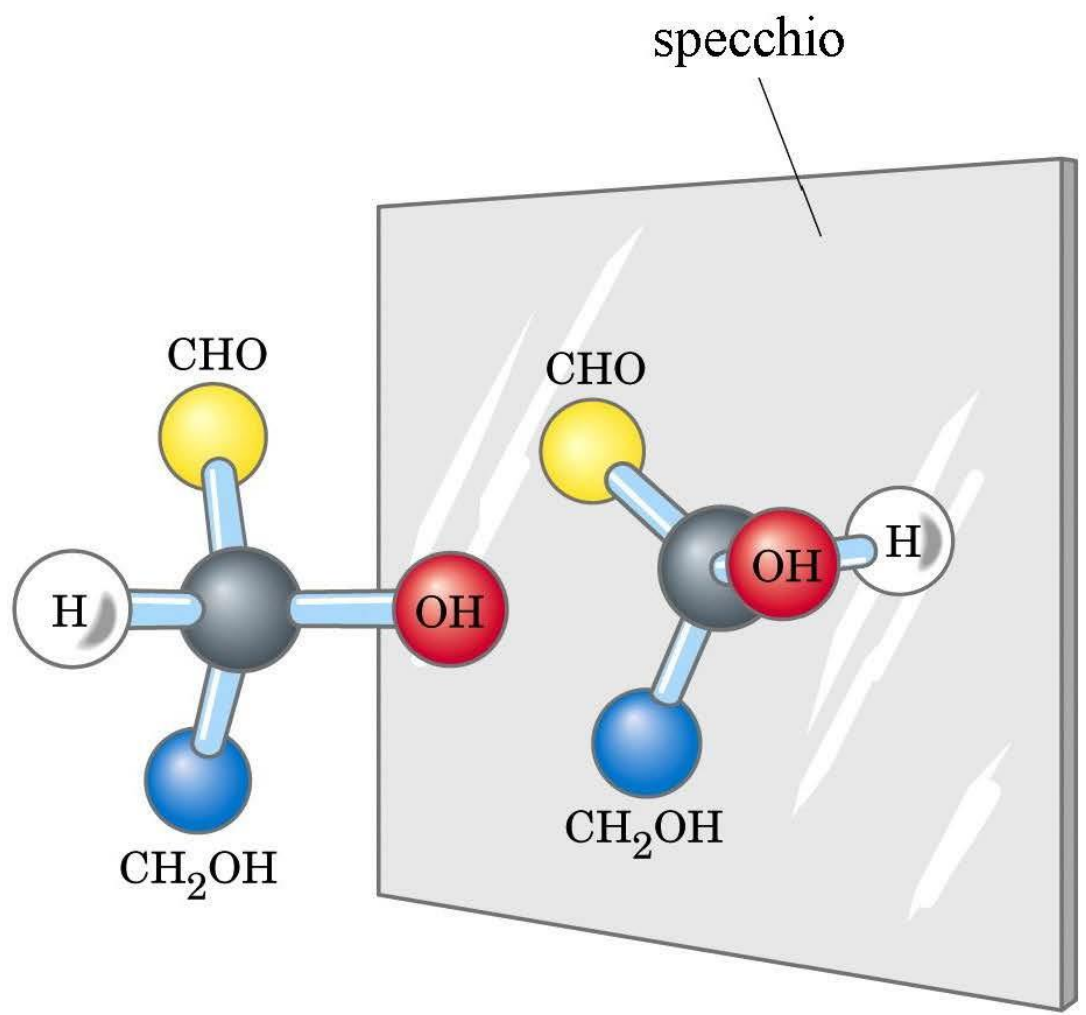
Isomeria ottica e la chiralità molecolare



acido lattico

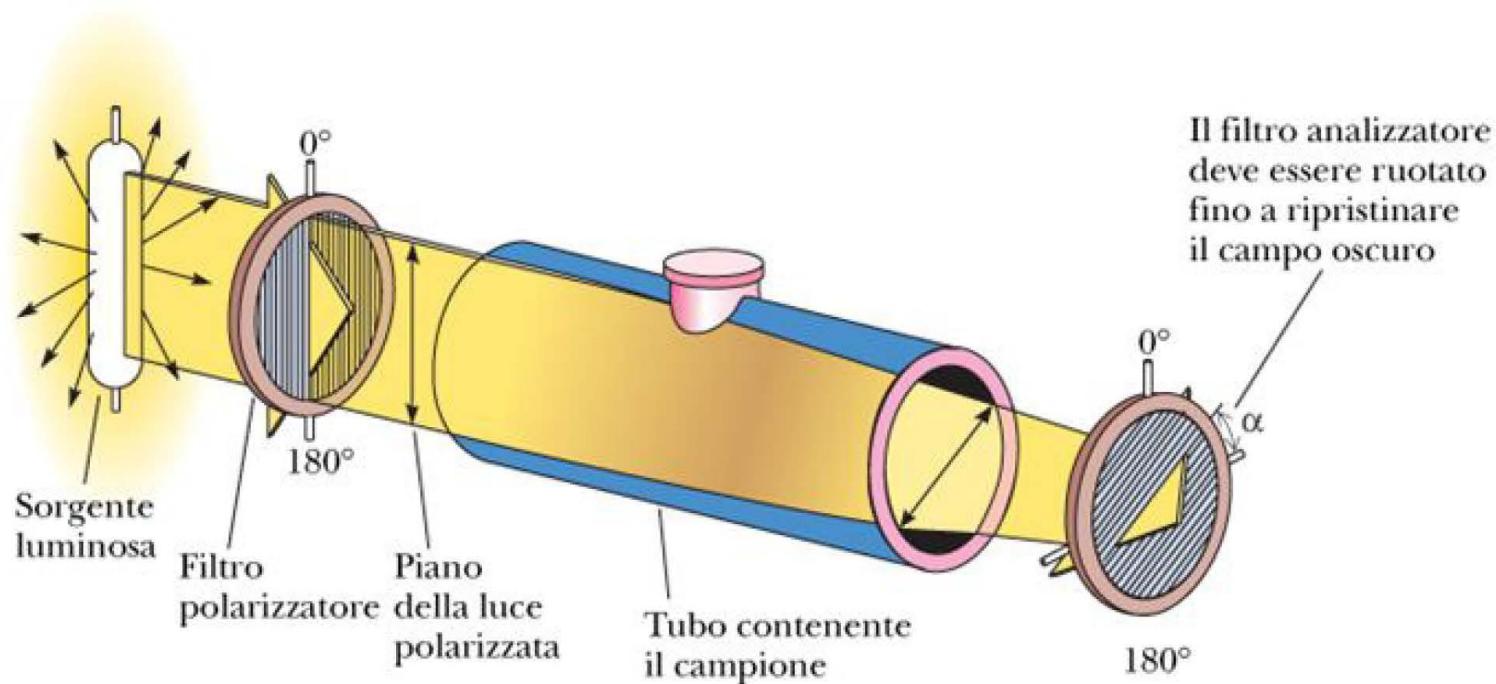
- queste due molecole differiscono solamente per il fatto di essere l'una **l'immagine speculare non sovrapponibile** dell'altra
- due stereoisomeri che sono l'uno l'immagine speculare non sovrapponibile dell'altro si dicono **enantiomeri**. Questa proprietà è detta **chiralità**
- gli enantiomeri presentano le stesse identiche **proprietà fisiche** e **chimiche** tranne una particolare proprietà ottica: il verso di **rotazione del piano della luce polarizzata**

ENANTIOMERI



ENANTIOMERI

Rappresentazione schematica di un polarimetro contenente una soluzione di un composto otticamente attivo.



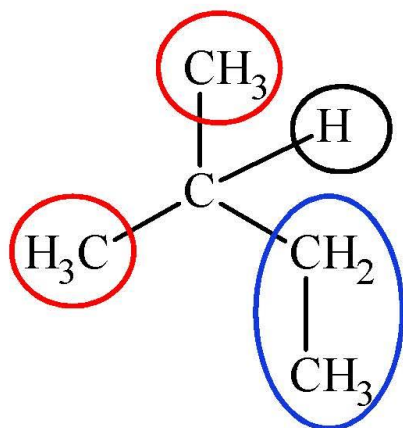
I composti chirali ruotano il piano della luce polarizzata

ENANTIOMERI

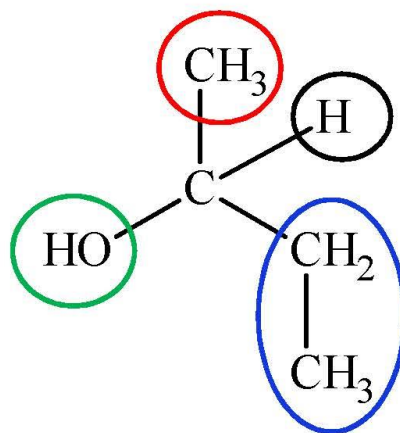
Come si riconosce una sostanza otticamente attiva?

Se un composto contiene un atomo di carbonio (sp^3) con 4 **sostituenti diversi**, allora il composto sarà **otticamente attivo**. Tale carbonio è detto **carbonio asimmetrico**.

Quale di questi due composti è chirale?



2-metil-butano

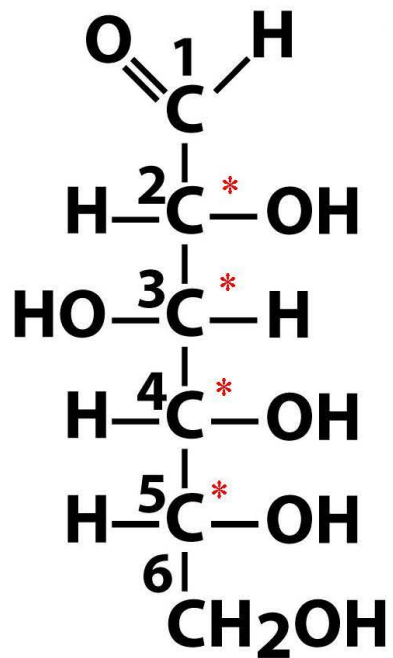


2-idrossi-butano

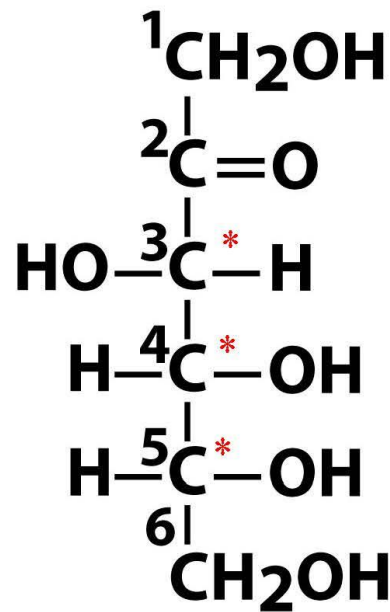
è chirale

ENANTIOMERI

Molti composti contengono più di un centro chirale



D-glucosio

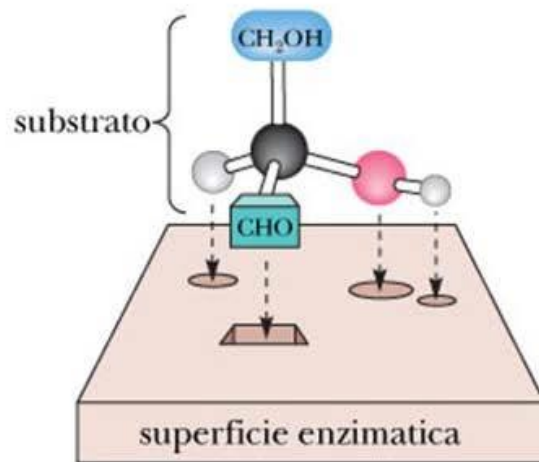


D-fruttosio

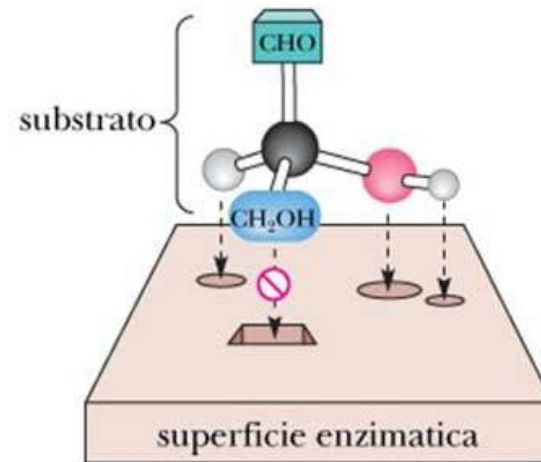
ENANTIOMERI

Gli enzimi spesso sono altamente stereospecifici

Diagramma schematico della superficie di un enzima capace di interagire con la R-gliceraldeide in 3 siti di legame e solo in 2 di tali siti con la S-gliceraldeide



Questo enantiomero della gliceraldeide si adatta ai tre siti specifici di legame sulla superficie dell'enzima



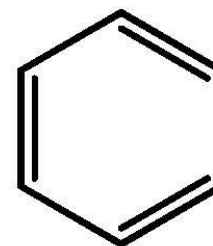
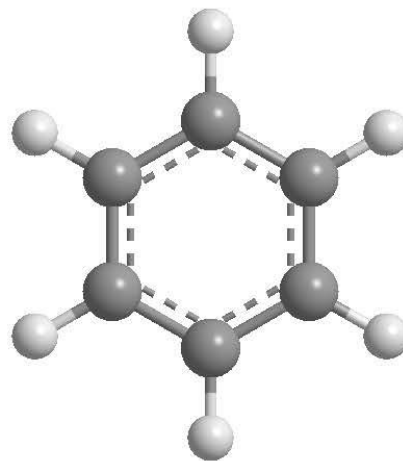
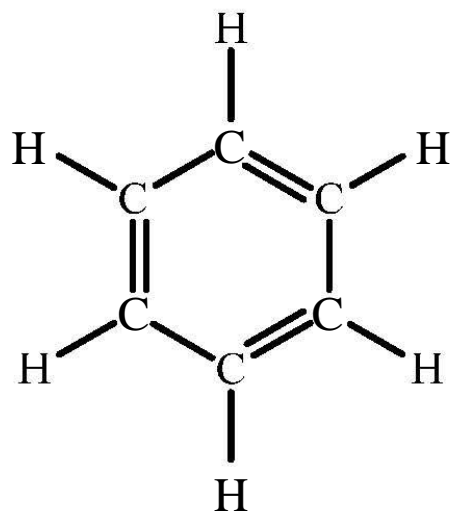
Questo enantiomero della gliceraldeide non si adatta agli stessi siti di legame

COMPOSTI AROMATICI

Idrocarburi Aromatici

La chimica degli idrocarburi aromatici è la chimica del **benzene**

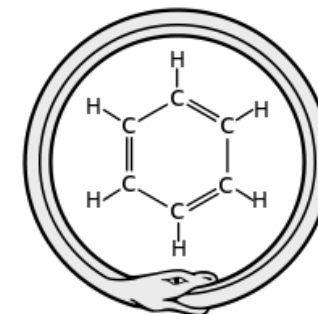
- fu isolato nel 1825 da M. Faraday (proprio lui) dimostrando che il rapporto C:H era di 1:1
- nel 1834 E. Mitscherlich determina la formula bruta: C_6H_6
- contrariamente alla forte reattività degli alcheni il benzene è poco reattivo
- composti simili con basso rapporto C:H avevano un odore piacevole e furono, quindi, classificati come **aromatici** (Kekulé, Couper, Boutlerov)
- nel 1866 Kekulé propose questa struttura



Michael Faraday
(1791 –1867)

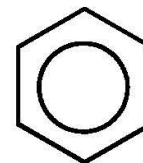
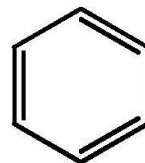
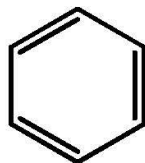


Friedrich A. Kekulé
von Stradonitz
(1829 –1896)

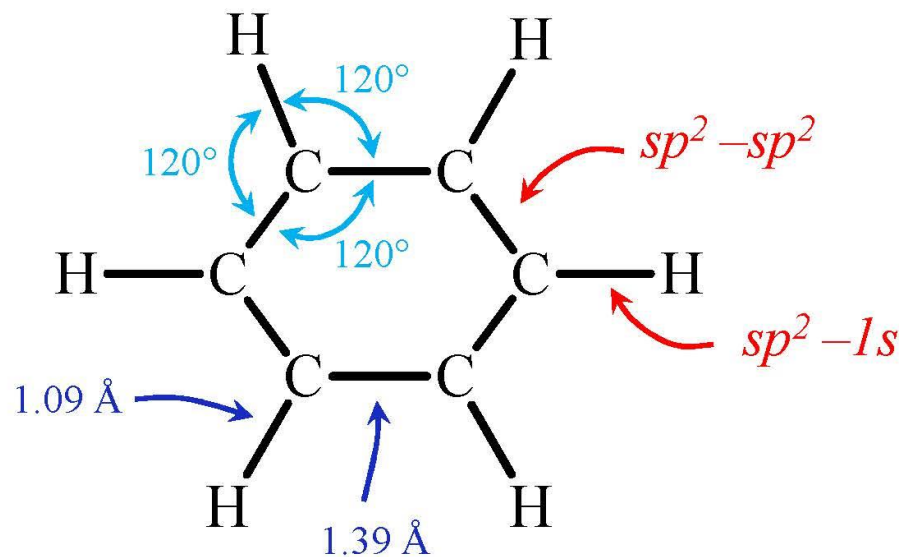


COMPOSTI AROMATICI

Struttura del benzene

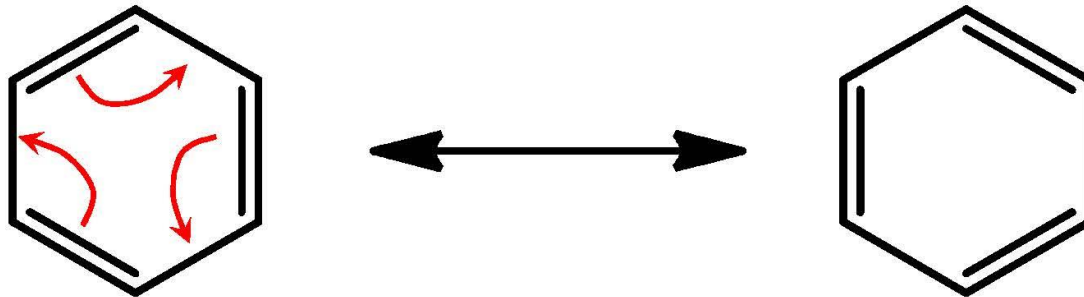


La struttura di Kekulé implica la presenza di legami singoli e doppi alternati di diversa lunghezza. Nel benzene tutti i legami C–C sono **equivalenti** ed hanno una **lunghezza** ed una **energia** intermedia tra quella di un legame semplice e quella di un legame doppio ($\sim 1.39 \text{ \AA}$).



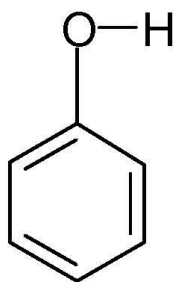
COMPOSTI AROMATICI

Come si passa da una struttura limite di risonanza all'altra?

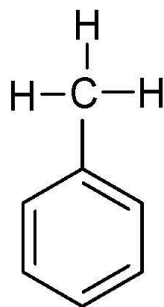


Si spostano coppie di elettroni π da un legame doppio ad uno singolo utilizzando delle **freccie curve**

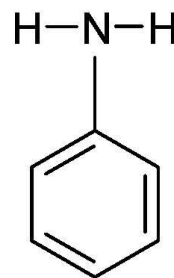
Alcuni derivati del benzene



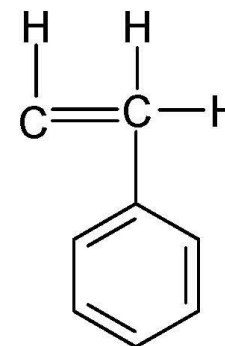
fenolo



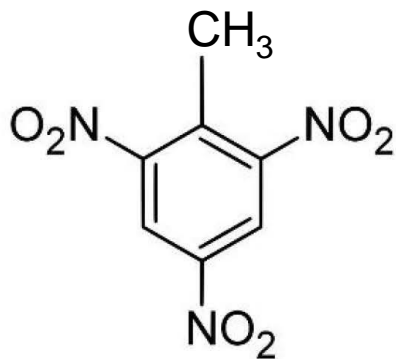
toluene
(metilbenzene)



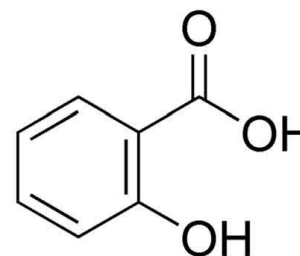
anilina
(amminobenzene)



stirene



tri-nitro-toluene (TNT)



acido salicilico

ETEROCICLI

Esempi di composti eterociclici non aromatici



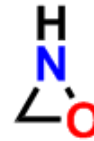
Aziridina



Ossirano



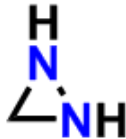
Tiirano



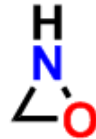
Ossaziridina



Diazirina



Diaziridina



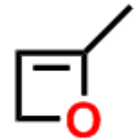
Ossaziridina



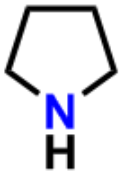
Azetidina



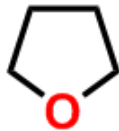
Azete



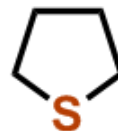
2-Metilossete



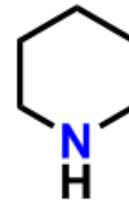
Pirrolidina



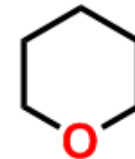
Tetraidrofurano



Tetraidrotiofene



Piperidina

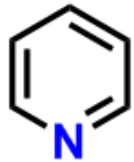


Tetraidropirano

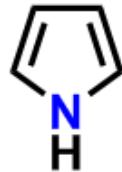
Si ritrovano negli zuccheri

ETEROCICLI AROMATICI

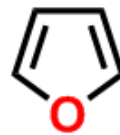
Esempi di composti eterociclici aromatici



Piridina



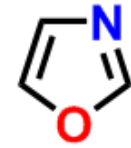
Pirrolo



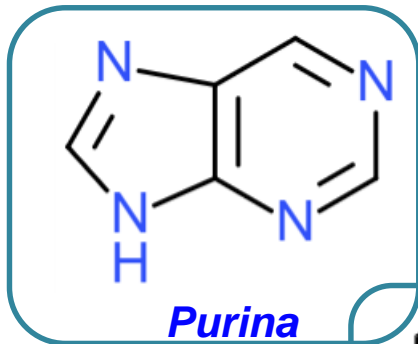
Furano



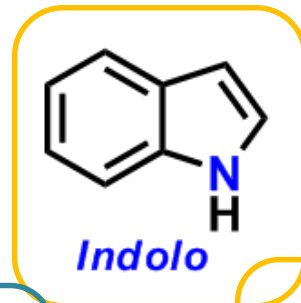
Tiofene



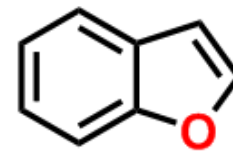
Ossazolo



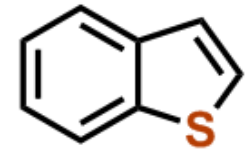
Purina



Indolo



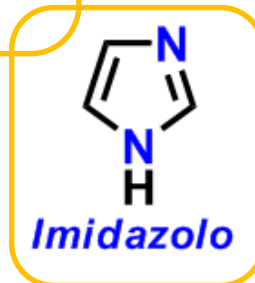
Benzofurano



benzotiofene



Pirimidina



Imidazolo

Si ritrovano nelle basi del DNA-RNA

Si ritrovano negli aminoacidi *triptofano* e *istidina*

GRUPPI FUNZIONALI

Gruppo funzionale	Famiglia	Esempio	Gruppo funzionale	Famiglia	Esempio
$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$	acidi carbossilici	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ acido etanoico	$\text{R}-\text{Alg}$	idrocarburi alogenati	CH_3-Cl clorometano
$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{O}-\text{R}' \end{matrix}$	esteri	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{matrix}$ etanoato di metile	$\text{R}-\text{OH}$	alcoli	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ etanolo
$\text{R}-\text{NH}_2$	ammina primaria	CH_3-NH_2 metilammina	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	eteri	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ metossietano
$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	ammidi	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ etanammide	$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$	aldeidi	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{matrix}$ etanale
$\text{Ar}-\text{OH}$	fenoli	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 4-metilfenolo	$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{R}' \end{matrix}$	chetoni	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ propanone