



Università degli Studi di Firenze

Facoltà di Medicina e Chirurgia

Presidente: Prof. Gian Franco Gensini



ELEMENTI DI CHIMICA ORGANICA

Prof. M. Stefani

28/07/11

PRECORSO 2011: ciclo formativo di orientamento alle prove di ammissione ai Corsi di studio della Facoltà di Medicina e Chirurgia - A.A. 2011/2012

Idrocarburi

La chimica organica è la chimica dei composti del carbonio

Il carbonio, salvo rarissime eccezioni, **forma sempre 4 legami**

I più semplici composti del carbonio sono gli **idrocarburi**, che sono formati da carbonio e idrogeno.

Gli idrocarburi possono essere suddivisi in due grandi gruppi: **alifatici e aromatici**

I secondi sono i derivati del benzene e sono caratterizzati da un assetto elettronico particolare che li rende scarsamente reattivi.

Gli idrocarburi alifatici possono essere a loro volta suddivisi in

•alifatici **a catena lineare**.

•alifatici **ciclici**, detti *alicyclici* con catena chiusa ad anello,

Entrambi possono essere:

•**Saturi** (**Alcani**). Contengono esclusivamente legami semplici (di tipo sigma);

i loro atomi di carbonio hanno tutti **ibridazione sp³**.

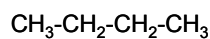
•**Insaturi**. Contengono legami multipli: doppi >C=C< (**Alcheni**) o tripli -C≡C- (**Alchini**).

Un doppio legame è formato da un legame sigma (σ) e un legame pi greco (π); un triplo legame è formato da un legame sigma e due legami pi greco.

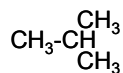
Gli atomi di carbonio impegnati in un doppio legame hanno **ibridazione sp²** (angoli di 120°) e geometria trigonale planare; quelli impegnati in un triplo legame hanno **ibridazione sp** (angoli di 180°) e geometria lineare.

Il suffisso che identifica gli alcani è **-ano**: metano, etano, propano, butano, pentano, etc.
 Il suffisso **-ene** identifica gli alcheni: etene, propene, butene, etc.
 Il suffisso **-ino** identifica gli alchini: etino (acetilene), propino, butino, etc.
 Al suffisso **-ene** e **-ino** si deve associare automaticamente un composto **insaturo**.

Alcani, alcheni e alchini presentano vari tipi di **isomeria**. Gli **isomeri di struttura** presentano la stessa formula molecolare ma atomi legati tra loro in modo diverso o legami multipli in posizione diversa).



n-butano

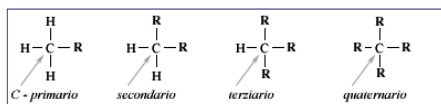


isobutano

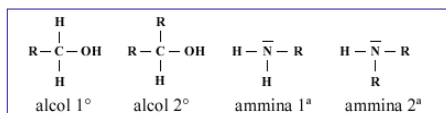
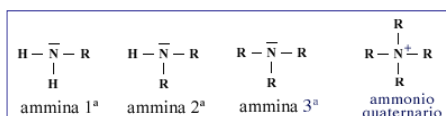
Q 40, 1997. Il numero di atomi di H presenti in un alchene contenente n atomi di C è:

- 1) $n + 2$
- 2) $2n + 2$
- 3) $2n - 2$
- 4) **$2n$**
- 5) $n - 2$

Un atomo di carbonio è classificato in base al numero di altri atomi di carbonio cui è legato. Quindi un atomo di carbonio è detto: **primario**, **secondario**, **terziario** o **quaternario**, a seconda che legni uno, due, tre o quattro altri atomi di carbonio (livello di sostituzione).



R è un qualsiasi gruppo carbonioso alifatico (detto genericamente **alchilico**) o aromatico (**arilico**). Tale nomenclatura è frequente anche negli alcoli e nelle ammine (in cui l'atomo di riferimento è l'azoto)



Q 33, 2000. Un atomo di carbonio viene definito secondario quando:

- A) è il secondo della catena carboniosa
- B) è legato ad altri due atomi di carbonio
- C) è ibridato sp²
- D) fa parte della molecola di una ammina secondaria
- E) presenta due valenze invece di quattro

Q 52, 2002B. Un atomo di carbonio si definisce terziario se:

- A) è il terzo della catena carboniosa
- B) è coinvolto in un triplo legame
- C) è legato ad altri tre atomi di carbonio
- D) è legato a tre gruppi OH
- E) occupa la posizione 3 in un anello aromatico

Alcoli

Gruppo funzionale: **ossidril**e (-OH) legato ad un C **sp³**.

Nomenclatura: desinenza **-olo**.

1° termine: **metanolo**, CH₃-OH

Successivi: etanolo, propanolo, butanolo ...

Isomeria: a partire da propanolo

No. Ossidazione del carbonio alcolico: -2 metanolo, -1 alcol primari, 0 secondari, +1 terziari

Proprietà: formano legami a H fra loro e con l'acqua. Alti p.e., solubilità in acqua decresce a partire dal butanolo. Sono meno acidi dell'acqua.

Reazioni: Sostituzione nucleofila. *Reagendo con acidi formano esteri.*

Alcol polifunzionali: due o più funzioni -OH

Dioli o **Glicoli:** 2 funzioni alcoliche. 1° termine glicole etilenico.

Trioli: 3 funzioni alcoliche. Il più importante (1° termine): **glicerolo**, CH₂OH-CHOH-CH₂OH. È l'alcol cui sono esterificati gli acidi grassi nei **trigliceridi** (triacilgliceroli).

Dall'idrolisi basica dei trigliceridi si ottengono glicerolo e i sali degli acidi grassi (saponi)

Q 47, 2001. L'idrolisi dei trigliceridi in ambiente basico conduce a:

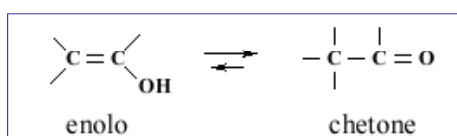
- A) glicerolo ed altri alcoli
- B) aldeidi e chetoni
- C) amminoacidi
- D) **glicerolo e saponi**
- E) acidi grassi

Enoli e fenoli

Il gruppo funzionale -OH è legato ad un C **sp²**.

Nei **fenoli** l'OH è legato all'anello benzenico. I fenoli sono *debolmente acidi*, ma assai più acidi dell'acqua perché il loro anione è stabilizzato per risonanza con gli elettroni p greco dell'anello aromatico.

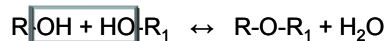
Gli **enoli** tendono a trasformarsi spontaneamente in aldeidi o chetoni per **tautomeria** (spostamento intramolecolare di un atomo di idrogeno) in cui l'equilibrio è spostato verso la forma chetonica (più stabile):



Eteri

Sono il prodotto della **condensazione di due molecole di alcol** uguali o diversi (eteri semplici o misti).

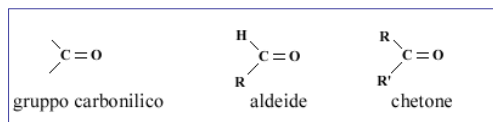
Sono molto volatili; infatti non formano legami a idrogeno e pertanto sono molto meno solubili in acqua dei corrispondenti alcoli.



Condensazione: formazione di un legame tra due molecole con eliminazione di una molecola di acqua.

Aldeidi e chetoni

Gruppo funzionale: **carbonile**:



Nomenclatura: desinenza **-ale** per aldeidi; **-one** per chetoni.

Le aldeidi hanno anche nomi correnti derivati dagli acidi carbossilici.

In formula razionale, il gruppo aldeidico si rappresenta come **-CHO (non -COH)**.

Il primo termine delle aldeidi è il **metanale** (o aldeide formica); il primo termine dei chetoni è il **propanone** (o acetone).

Numero di ossidazione del carbonio carbonilico: 0 aldeide formica, +1 altre aldeidi, +2 i chetoni.

Proprietà: non formano legami a H fra loro, ma il gruppo carbonilico può formarli con l'acqua. Pertanto hanno p.e. più bassi degli alcoli corrispondenti e i primi termini della serie sono solubili in acqua.

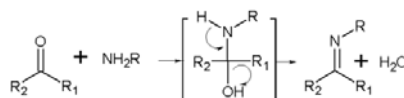
Reazioni:

ossidazione (aldeidi); riduzione (aldeidi/chetoni) e addizione (nucleofila o elettrofila) catalizzata da H^+ o OH^- . Sono tra i composti più reattivi (soprattutto le aldeidi) della chimica organica.

L'ossidazione delle aldeidi produce i corrispondenti **acidi carbossilici** (vedi più avanti).

Principali derivati di aldeidi e chetoni per addizione:

con alcoli → **emiacetali e acetali** (i chetoni danno emichetali)
 con ammoniaca e ammine primarie → **basi di Schiff (imine)**
 con acidi alogenidrici o acido cianidrico → **aloidrine/cianidrine**
 con aldeidi → **aldoli**



Q 29, 2000. Il gruppo funzionale -CHO si chiama:

- A) alcolico primario
- B) alcolico secondario
- C) **aldeidico**
- D) carbossilico
- E) chetonico

Q 32, 2000. L'acetone e il propanale:

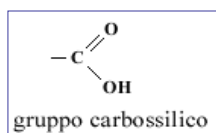
- A) sono antipodi ottici
- B) hanno entrambi forte carattere acido
- C) hanno entrambi forte carattere basico
- D) **possiedono entrambi un gruppo carbonilico**
- E) sono epimeri

Q 25, 2000; Q 53, 2003. Quale dei seguenti composti possiede nella molecola più atomi di ossigeno?

- A) glicole (etilenico)
- B) alcol terziario monofunzionale
- C) alcol primario monofunzionale
- D) dialdeide
- E) **diidrossichetone**

Acidi carbossilici

Gruppo funzionale: **carbossile**



Numero di ossidazione carbonio carbossilico: +2 acido formico, +3 tutti gli altri.

Nomenclatura: acido *alcan-oico*

Sono di uso comune i nomi correnti: acido formico, acetico, propionico, butirrico

Acidi grassi: si definiscono così gli acidi carbossilici con 6 o più atomi di C.

Acidi bicarbossilici: portano due funzioni carbossiliche.

Nome: **acido alcan -dioico**

Nomi correnti: ossalico, malonico, succinico, etc.

Proprietà: sono i più importanti **acidi** organici; formano legami a H stabili tra sé e con l'acqua. Hanno p.e. più alti degli alcoli corrispondenti e anche dell'acqua. Molto solubili in acqua i primi termini; la solubilità diminuisce dal butirrico in poi.

Reazioni: Salificazione (come acidi). Sostituzione nucleofila acilica del gruppo -OH.

Derivati importanti:**Composti acilici:**

Esteri, condensazione con alcoli. (Nomenclatura: nome dell'acido "salificato" + gruppo alchilico dell'alcol)

Ammidi, condensazione con ammoniaca o con ammine primarie o secondarie.

Composti polifunzionali:

Idrossiacidi : portano una funzione -OH nella catena.

Esempio: acido lattico, $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$

Chetoacidi : portano una funzione carbonilica nella catena.

Esempio: acido piruvico, $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$

Q 40, 1998. Indicare in quale dei seguenti composti è contenuto il maggior numero di atomi di ossigeno:

- A) alcol bivalente
- B) alcol trivalente
- C) etere semplice
- D) **acido bicarbossilico**
- E) dichetone

Q 58, 2001. Quale dei seguenti composti possiede nella molecola non più di un atomo di ossigeno?

- A) **alcol etilico**
- B) glicole
- C) acido acetico
- D) diidrossichetone
- E) dialdeide

Q 37, 1998. Quale delle seguenti reazioni porta alla formazione di ammidi?

- A) alcol + alcol
- B) chetone + alcol
- C) ammoniaca + alogenoalcano
- D) ammoniaca + aldeide
- E) **ammoniaca + acido carbossilico**

Q 62, 2003. Il butirrato di propile è:

- A) un estere
- B) un etere
- C) un sale
- D) un radicale alchilico
- E) un radicale acido

Q 39, 2000. Nella reazione tra l'acido acetico e l'alcol propilico si forma:

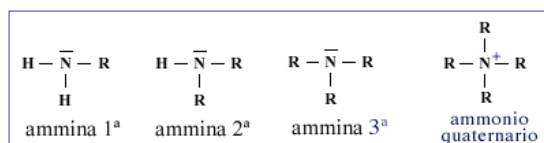
- A) un etere e acqua
- B) un chetone e acqua
- C) un estere e ossigeno
- D) una anidride
- E) un estere e acqua

Ammine

Si possono considerare derivati dell'ammoniaca per sostituzione di uno o più H con gruppi alchilici (**ammine alifatiche**) o arilici (**ammine aromatiche**, esempio *anilina*).

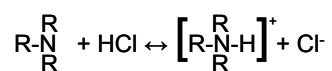
Nomenclatura: **nomi dei gruppi sostituenti seguiti da ammina**.

Esempi: metilammina (un'ammina **primaria**), dimetilammina, metil-etilammina (due ammine **secondarie**), trietilammina (un'ammina **terziaria**), etc.

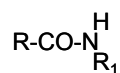


Proprietà: Sono le **basi** tipiche della chimica organica. La loro basicità cresce dall'ammoniaca alle ammine secondarie; quelle terziarie sono spesso meno basiche delle secondarie.

Le ammine terziarie reagiscono con acidi per dare **sali di ammonio quaternario**.



Reazioni: Le ammine primarie reagiscono con aldeidi e chetoni per dare **immine** e con i composti acilici per dare **ammidi monosostituite**.



Q 57, 2002B. Il composto $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$ è:

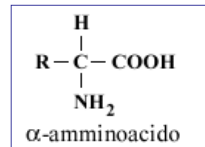
- A) un nitrile
- B) un'ammina primaria
- C) un'ammide
- D) un nitrito
- E) **un'ammina secondaria**

Q 37, 2000B. Quale dei seguenti composti NON possono formare tra loro legami a ponte di idrogeno?

- A) Gli acidi carbossilici
- B) Gli alcoli secondari
- C) Gli alcoli terziari
- D) Le ammine primarie
- E) **Le ammine terziarie**

Amminoacidi

Sono composti bifunzionali poiché contengono almeno un gruppo **carbossilico** e un gruppo **amminico**:



Il gruppo **R** caratterizza ogni singolo amminoacido

Gli α -amminoacidi sono le unità che compongono le **proteine**. Nella catena di una proteina gli amminoacidi sono uniti dal **legame peptidico**, un **legame amidico** che si forma per condensazione tra il gruppo carbossilico di un amminoacido e il gruppo amminico del successivo. Il legame peptidico è analogo al legame presente nelle ammidi.

Q 26, 1998. Nella molecola di un amminoacido sono contenute almeno le seguenti specie atomiche:

- A) carbonio e azoto
- B) carbonio, idrogeno e azoto
- C) **carbonio, idrogeno, azoto e ossigeno**
- D) azoto e ossigeno
- E) carbonio, azoto e ossigeno

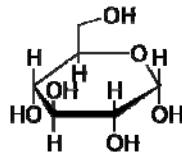
Q 54, 2003. Quale delle seguenti sostanze NON è un amminoacido?

- A) **Anilina**
- B) Leucina
- C) Alanina
- D) Glicina
- E) Triptofano

Zuccheri

Sono composti che contengono un gruppo aldeidico (aldosi) o chetonico (chetosi) e due o più gruppi $-OH$ (*poliidrossialdeidi*; *poliidrossichetoni*). Si possono classificare in monosaccaridi, disaccaridi, polisaccaridi a seconda che siano costituiti da una, da due o da più unità semplici.

Tra i **monosaccaridi** (formula generale $C_n(H_2O)_n$), è importante ricordare *ribosio*, *glucosio*, e *galattosio* (aldosi), *ribulosio* e *fruttosio* (chetosi). Non sono idrolizzabili in unità più semplici.



Forma piranosica (ciclica) dell' α ,D-glucosio

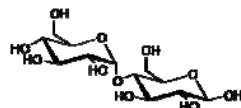
I **disaccaridi** sono costituiti dalla condensazione di due monosaccaridi. Comprendono:

- Saccarosio**= glucosio + fruttosio
- Maltosio**= glucosio + glucosio
- Lattosio**= galattosio + glucosio

I **polisaccaridi** sono costituiti da numerose unità monosaccaridiche. I più comuni sono polimeri dell' α ,D-glucosio:

- Amido**: Rappresenta la riserva di zuccheri dei vegetali.
- Glicogeno**: L'analogo dell'amido nel regno animale.
- Cellulosa**: Svolge la funzione di sostegno nelle piante. Parete cellula vegetale. Le unità di glucosio sono legate da legami diversi da quelli esistenti nell'amido e nel glicogeno.

Il legame che unisce due unità monosaccaridiche è detto **legame glicosidico**.



Il legame 1-4, α -glicosidico tra due unità di α ,D-glucosio nel maltosio

Q 56, 2003B. Il legame glicosidico è presente:

- A) **nei carboidrati**
- B) nei trigliceridi
- C) negli acidi nucleici
- D) nelle proteine
- E) nelle poliammine

Q 36, 2000B. In un disaccaride i due monosaccaridi sono legati attraverso un legame:

- A) ionico
- B) **glicosidico**
- C) a ponte di idrogeno
- D) secondario
- E) peptidico

Q 28, 2000. Quale delle seguenti sostanze è un omopolimero (cioè formato da monomeri eguali tra loro)?

- A) DNA
- B) **Glicogeno**
- C) Emoglobina
- D) RNA
- E) Albumina

Q 59, 2002A. L'idrolisi dell'amido conduce a:

- A) acidi grassi
- B) aldeidi e chetoni
- C) **glucosio**
- D) glicerolo
- E) glucosio e fruttosio

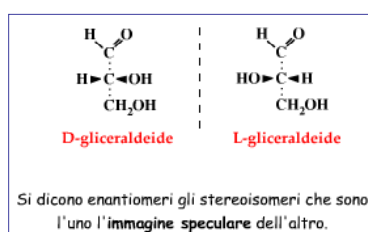
Stereoisomeria ottica

Tra tutti i possibili tipi di isomeria, quella condizione in cui ad una stessa formula molecolare corrispondono strutture diverse, occupa una posizione particolare la stereoisomeria ottica.

Si ha stereoisomeria ottica quando una molecola contiene un atomo, non necessariamente di carbonio, che **lega 4 sostituenti diversi**. È implicito che esso debba avere ibridazione sp^3 (geometria tetraedrica).

Tale atomo viene definito **asimmetrico** e costituisce un cosiddetto **centro chirale**.

Una molecola che contiene un atomo di carbonio asimmetrico può esistere in due diversi stereoisomeri, detti **enantiomeri**, che hanno la caratteristica di essere l'uno l'**immagine speculare** dell'altro.



Due enantiomeri hanno proprietà chimiche e fisiche **identiche**, tranne quelle che riguardano **interazioni con altre molecole chirali** e con la luce polarizzata.

Due enantiomeri hanno infatti il potere di **ruotare il piano della luce piano-polarizzata**, che li attraversi, dello stesso numero di gradi ma in direzioni opposte. Questo fenomeno prende il nome di **attività ottica**.

I due enantiomeri di una molecola con un centro chirale vengono anche definiti **antipodi ottici**.

Q 25, 1999. Due atomi di carbonio asimmetrici sono entrambi:

- A) ibridati sp³
- B) legati agli stessi raggruppamenti
- C) appartenenti alla serie stereochimica D
- D) ibridati sp
- E) non ibridati

Q 34, 2000. L'attività ottica è dovuta alla presenza nella molecola di:

- A) almeno un atomo di C asimmetrico
- B) un doppio legame
- C) due gruppi funzionali diversi
- D) un triplo legame
- E) una struttura ciclica

Q 60, 2003B. Quando un composto presenta il fenomeno della stereoisomeria ottica, in esso è presente almeno:

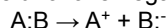
- A) un atomo di C ibridato sp³
- B) un doppio legame
- C) un atomo di C ibridato sp²
- D) un atomo di C ibridato sp
- E) un anello aromatico

REAZIONI DELLA CHIMICA ORGANICA

Anche le reazioni organiche procedono attraverso la rottura di legami preesistenti nei reagenti e la formazione di nuovi legami nei prodotti. Il legame covalente, che è sempre costituito da una coppia elettronica condivisa fra due atomi, può rompersi in due modi diversi:

•**Rottura omolitica.** Ogni atomo prende un e⁻ e si formano **radicali**, particelle estremamente reattive per la presenza di un e⁻ disaccoppiato. Le reazioni in cui si assiste a questo tipo di rottura del legame si dicono **radicaliche**. Sono tipiche di legami covalenti **omopolari** (o quasi), come quelli presenti negli **alcani**.

•**Rottura eterolitica.** Uno dei due atomi si prende l'intero doppietto. Si formano uno ione positivo e uno ione negativo:



E' il tipo di rottura del legame più frequente. E' tipica dei **composti insaturi** (legame pi greco), anche quando il legame è fra due atomi uguali, oppure del legame sigma, quando è **eteropolare**; cioè tra atomi con una certa differenza di elettronegatività.

In base al tipo di rottura dei legami, le reazioni della chimica organica si dividono in **radicaliche e polari**.

Reazioni radicaliche: procedono con rottura omolitica di legami generando radicali.

Reazioni polari: Comprendono la maggior parte delle reazioni organiche e procedono con rottura eterolitica di legami. I tipi principali sono:

•**Reazioni di addizione.** Come indica il nome, un gruppo o un atomo povero di elettroni si addiziona su un centro insaturo utilizzando la coppia elettronica pi greco. E' tipica dei doppi legami C=C (alcheni: addizione **elettrofila**) o C=O (aldeidi e chetoni: addizione **nucleofila/elettrofila**).

•**Reazioni di sostituzione.** Un gruppo o un atomo preesistente è sostituito da un altro gruppo o atomo. Sono tipiche dei composti **saturo**, ma possono interessare anche **gruppi insaturi stabili**.

Alogenuri alchilici e acidi carbossilici danno reazioni di sostituzione **nucleofila** in cui un gruppo nucleofilo entrante sostituisce un nucleofilo uscente. Il nucleofilo entrante e quello uscente in tal caso sono entrambi una **base di Lewis** (acqua, OH⁻, alcol, NH₃ e derivati, CN⁻), cioè una specie chimica con almeno un **doppio elettronico disponibile**.

Gli idrocarburi **aromatici** danno invece reazioni di sostituzione **elettrofila** che utilizzano inizialmente una delle coppie pi greco dell'anello aromatico (base di Lewis). In tal caso il reagente (elettrofilo) è un **acido di Lewis** alla ricerca di centri ricchi di elettroni e finisce per sostituire un atomo di idrogeno dell'anello aromatico.

•Gli **alcani** danno reazioni di **sostituzione radicalica**, ad esempio con alogeni.

Q 39, 1998. L'etene reagisce con il cloro, con l'acqua ossigenata e con lo iodio; si tratta in tutti e tre i casi di reazioni di:

- A) sostituzione nucleofila
- B) **addizione elettrofila**
- C) addizione nucleofila
- D) sostituzione elettrofila
- E) meccanismo diverso da quelli indicati

Reazioni redox

Hanno un notevole interesse biologico le reazioni di ossidoriduzione delle sostanze organiche.

Spesso le ossidazioni biochimiche consistono in reazioni di **deidrogenazione**, cioè nella rimozione di una coppia di atomi di idrogeno. Il carbonio che subisce l'ossidazione è generalmente **quello più ossidato**.

Alcoli, Aldeidi e Chetoni, Acidi carbossilici sono composti con grado di ossidazione **crescente** del gruppo funzionale.

Le aldeidi e i chetoni si trovano in una posizione intermedia e possono essere facilmente ridotti ad alcoli o ossidati ad acidi carbossilici (aldeidi).

Q 38, 1998. Mediante una reazione di deidrogenazione, da un alcol secondario si ottiene:

- A) una aldeide
- B) una amide
- C) un etere
- D) un alchene
- E) **nessuno dei composti indicati**

Q 62, 2002B. Per ossidazione blanda degli alcoli secondari si ottengono:

- A) acidi carbossilici
- B) **chetoni**
- C) miscele di aldeidi e chetoni
- D) aldeidi
- E) miscele di alcoli primari e terziari

Il **bilanciamento** delle reazioni redox è spesso una procedura laboriosa, a differenza del bilanciamento di altre reazioni, come quelle acido-base.

Talvolta tuttavia certe reazioni redox, come ad esempio le reazioni di combustione degli alcani, risultano assai semplici da bilanciare.

Q 28, 1999 e 51 2001B. La reazione del propano C_3H_8 con O_2 (combustione) avviene con formazione di CO_2 e H_2O ; per bruciare una mole di propano, le moli di ossigeno necessarie sono:

- A) 4
- B) **5**
- C) 6
- D) 7
- E) 8

Reazione bilanciata;

