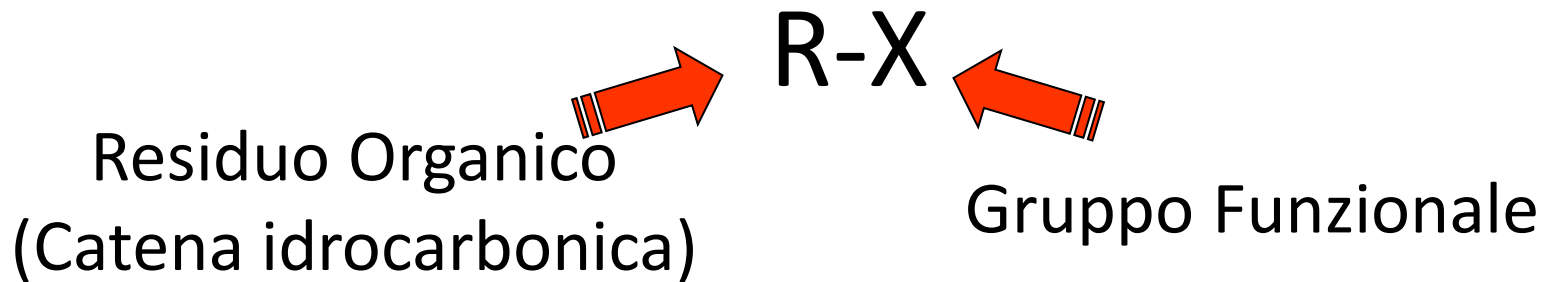


# Gruppi funzionali

# Gruppi Funzionali



(da un idrocarburo)

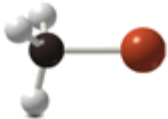
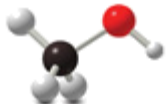

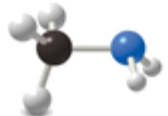


(eteroatomo o gruppo di atomi che contiene uno o più eteroatomi o almeno un legame  $\pi$ )

Un gruppo funzionale è un atomo o un gruppo di atomi in parte o interamente diversi dal C che hanno specifiche e ben definite proprietà chimico-fisiche.

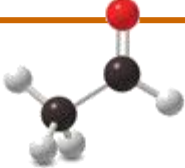
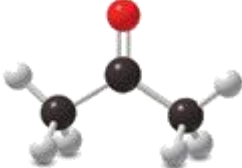
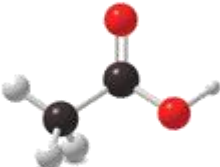


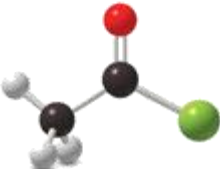
# Gruppi Funzionali

1. Definiscono una classe di composti
  - Composti che appartengono alla stessa classe hanno **proprietà e reattività simili**.
2. Frequentemente essi costituiscono **sito di reazione**.
  - Definiscono la **reattività** di una molecola.
3. Determinano il nome
  - Per esempio tutti i chetoni hanno suffisso **-one**:
    - acet**one**
    - ciclopropan**one**
    - cortis**one**

# Gruppi Funzionali contenenti legami $\sigma$ C–Y

Nome della classe	Struttura	Esempio	Struttura 3D	Gruppo Funzionale
Alogenuri alchilici	$R-\ddot{X}:$ (X=F, Cl, Br, I)	$CH_3-\ddot{Br}:$		–X alogeno
Alcoli	$R-\ddot{O}H$	$CH_3-\ddot{O}H$		–OH idrossi
Eteri	$R-\ddot{O}-R$	$CH_3-\ddot{O}-CH_3$		–OR alcossi
Ammine	$R-\ddot{N}H_2$ o $R_2\ddot{N}H$ or $R_3\ddot{N}$	$CH_3-\ddot{N}H_2$		–NH <sub>2</sub> ammino
Tioli	$R-\ddot{S}H$	$CH_3-\ddot{S}H$		–SH mercapto
Solfuri	$R-\ddot{S}-R$	$CH_3-\ddot{S}-CH_3$		–SR alchiltio

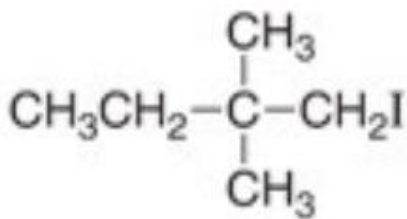
# Gruppi Funzionali contenenti legami il legame C=O

Nome della classe	Struttura	Esempio	Struttura 3D	Gruppo Funzionale
Aldeidi	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$		H-C=O formile
Chetoni	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$		C=O carbonile
Acidi carbossilici	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H} \end{array}$		-COOH carbossile
Esteri	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{CH}_3 \end{array}$		-COOR
Amidi	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{N}} \begin{array}{l} \text{H (o R)} \\ \text{H (o R)} \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \end{array}$		-CONH <sub>2</sub> -CONHR -CONR <sub>2</sub>
Cloruri Acilici	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{Cl}} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{Cl}} \end{array}$		-COCl

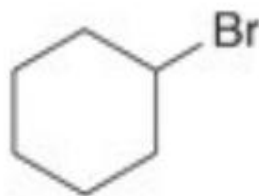
# Alogenuri alchilici o Alogenoalcani

# Alogenoalcani

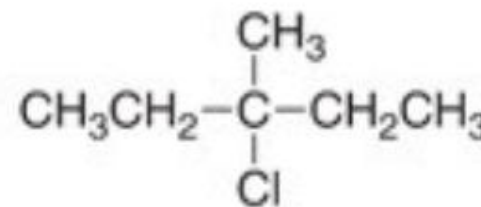
- Sono composti contenenti un atomo di alogeno legato covalentemente ad un atomo di carbonio ibridato  $sp^3$
- Hanno formula generale R-X (X = F, Cl, Br, I)



1-Iodo-2,2-dimetilbutano  
**Alogenuro alchilico primario**



Bromocicloesano  
(Cicloesil bromuro)  
**secondario**



3-cloro-3-metilpentano  
**terziario**

# Alogenoalcani o alogenuri alchilici

- $\text{CH}_3\text{Cl}$  clorometano o metil cloruro (gas)
- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  diclorometano o metilencloruro o cloruro di metilene
  - Solvente clorurato più denso dell'acqua (1,33 g/mL)
- $\text{CHCl}_3$  cloroformio (o triclorometano)
  - Solvente clorurato più denso dell'acqua (1,49 g/mL)
- $\text{CCl}_4$  tetracloruro di carbonio
  - Solvente clorurato più denso dell'acqua (1,59 g/mL)

# Alcoli, Eteri e Tioli

# Struttura di Alcoli, Eteri e Tioli



etanolo



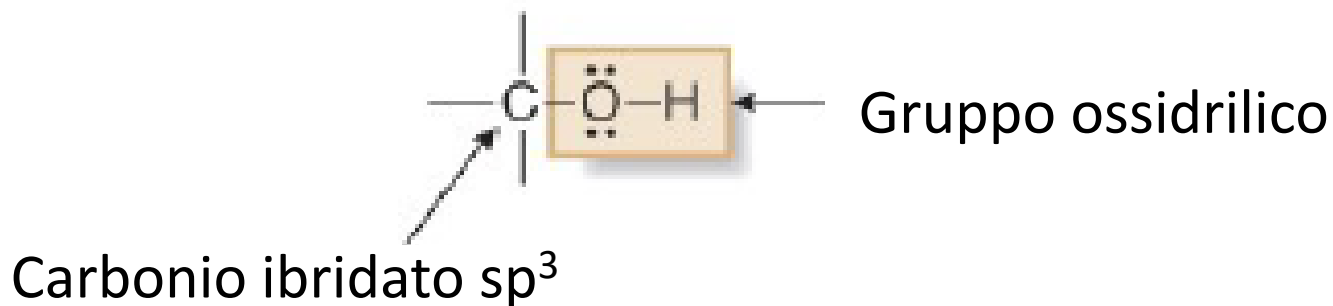
dietilere



etantiolo

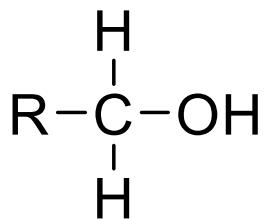
"tio" viene dal greco  $\theta\epsilon\iota\omicron\nu$  che vuol dire zolfo

# Alcoli

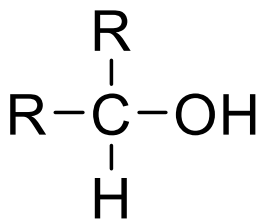


## Classificazione degli alcoli

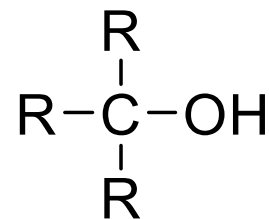
Alcoli primari, secondari e terziari



alcol primario  
un gruppo R



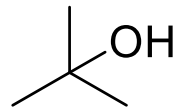
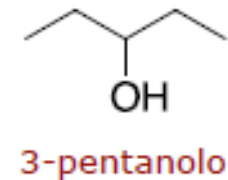
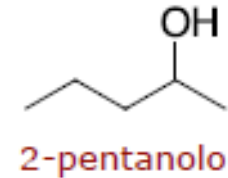
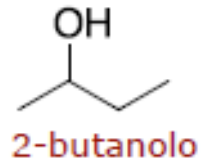
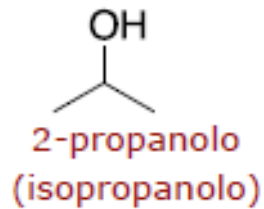
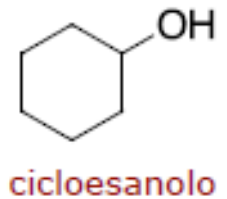
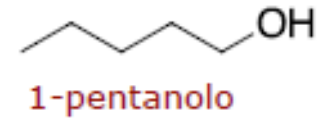
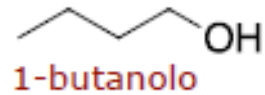
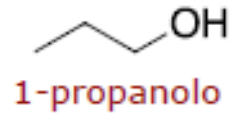
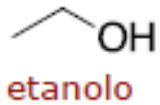
alcol secondario  
due gruppi R



alcol terziario  
tre gruppi R

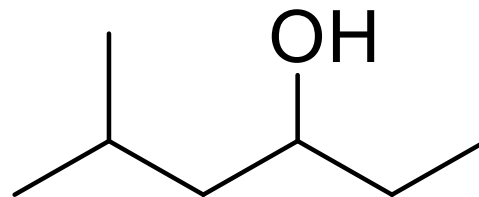
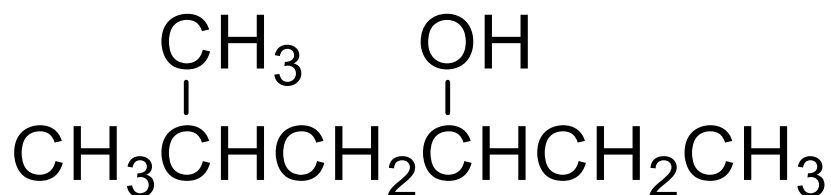
# Nomenclatura degli Alcoli

$\text{CH}_3\text{-OH}$   
metanolo



tert-butanololo  
2-metil-2-propanolo

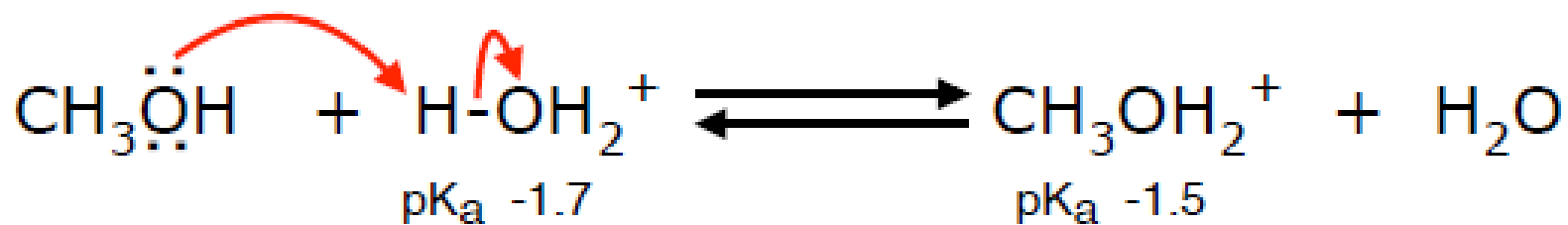
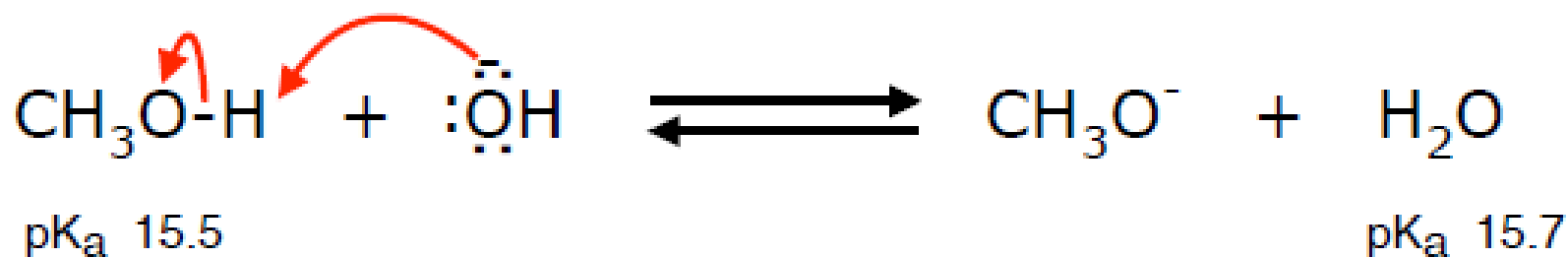
# Nomenclatura degli Alcoli



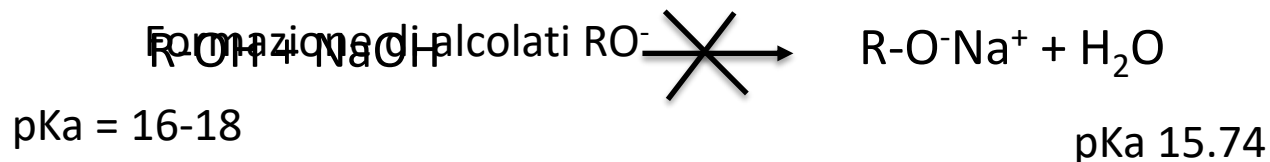
- 1) Trovare la catena carboniosa più lunga che contenga il gruppo ossidrilico: esano
- 2) Cambiare la desinenza in olo: esanolo
- 3) Numerare la catena in modo da assegnare al gruppo ossidrilico il numero più basso
- 4) Applicare le altre regole della nomenclatura

**5-metil-3-esanolo**

# Acidità e Basicità



# Deprotonazione e formazione di alcolati

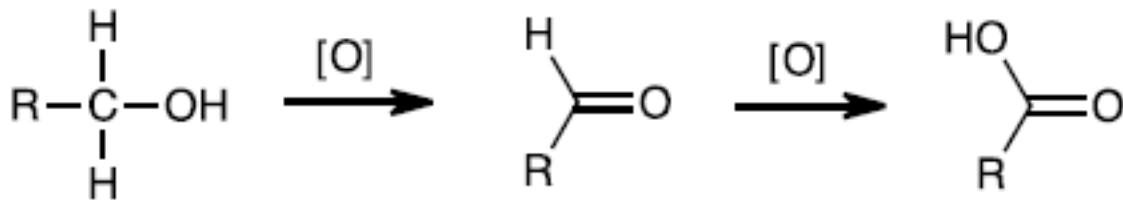


NaOH non è una base sufficientemente forte per deprotonare un alcol

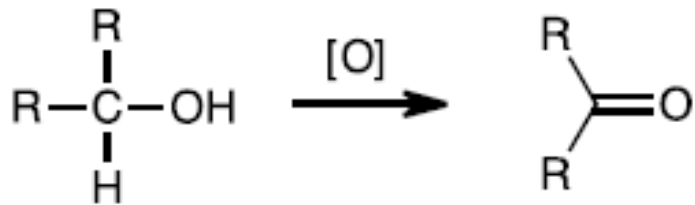
Gli alcoli sono deprotonati in processi ossido-riduttivi con evoluzione di  $\text{H}_2$



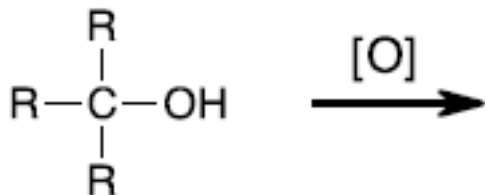
# Ossidazione degli alcoli



Alcol primario viene ossidato ad aldeide e poi ad acido carbossilico

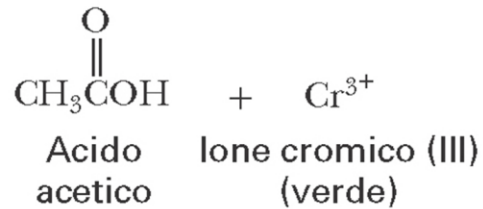
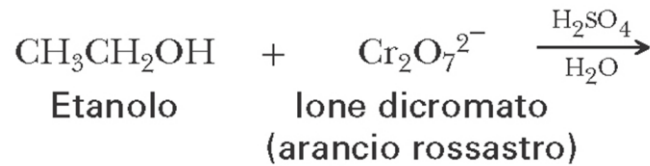


Alcol secondario viene ossidato a chetone

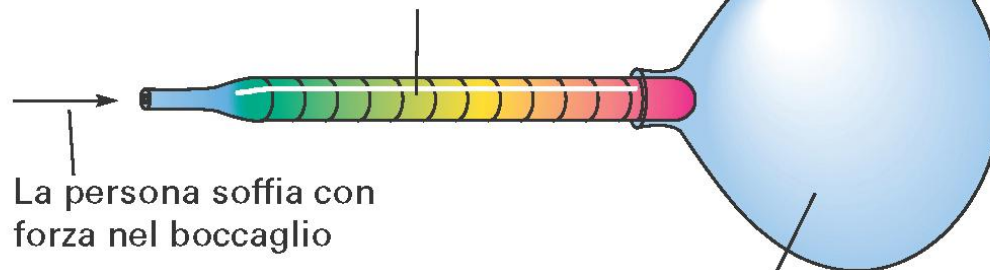


Alcol terziario non è ossidabile

# Alcol test



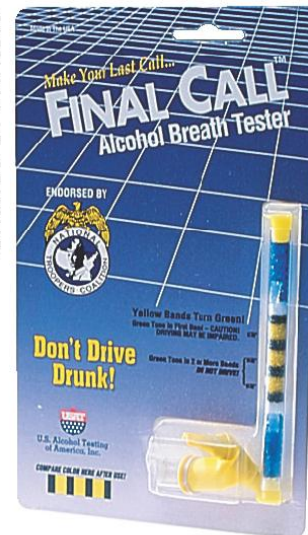
Tubo di vetro contenente gel di silice impregnato di dicromato di potassio-acido solforico



La persona soffia con forza nel boccaglio

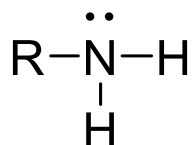
Nel momento in cui la persona soffia, il palloncino si gonfia

Charles D. Winters



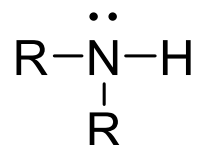
**Ammine**

# Introduzione



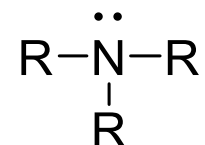
ammina primaria

Azoto legato ad un solo gruppo alchilico



ammina secondaria

Azoto legato a due gruppi alchilici



ammina terziaria

Azoto legato a tre gruppi alchilici

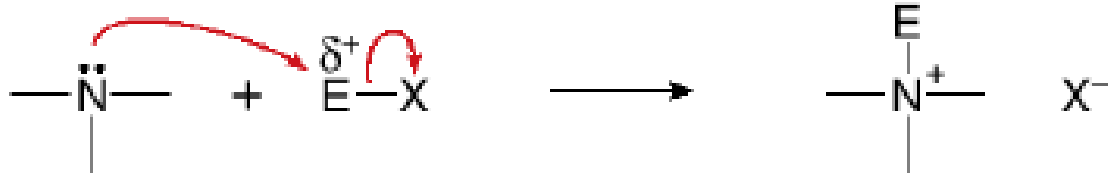
# Caratteristiche delle ammine

- Le ammine sono le basi organiche più forti
- Le ammine sono tra i più forti nucleofili organici neutri

Reazione come base

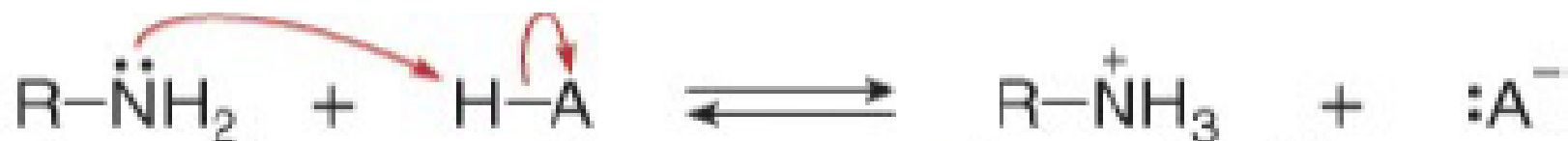


Reazione come nucleofilo



La chimica delle ammine si basa sulla presenza del doppietto non condiviso sull'azoto

Le ammine in presenza di un acido si protonano



$\text{p}K_{\text{b}}$  3-4

$\text{p}K_{\text{a}} \approx 10-11$

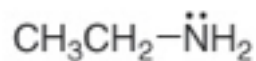
# Basicità delle ammine

- Le ammine alifatiche sono leggermente più basiche dell'ammoniaca
- Le ammine aromatiche sono meno basiche delle ammine alifatiche perché il loro doppietto è delocalizzato sull'anello aromatico e quindi meno disponibile per la protonazione

# Basicità delle ammine

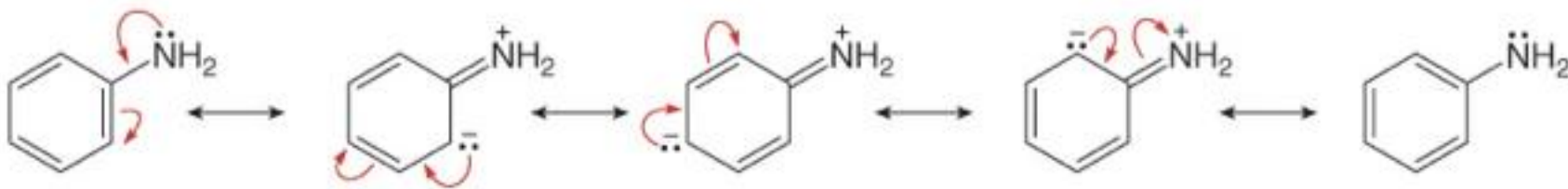
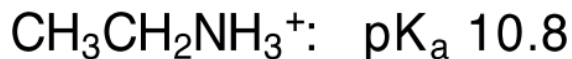
Le arilammine (ammine aromatiche) sono meno basiche delle alchilammine perché la coppia di elettroni su N è delocalizzata.

## Etilammina (ammina alifatica)

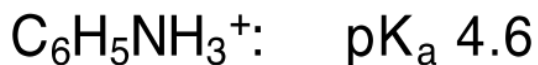


la coppia di elettroni è localizzata su N

## Anilina (ammina aromatica)

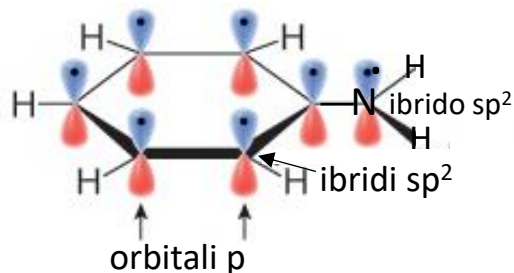


La coppia di elettroni è delocalizzata sull'anello



# Significato della risonanza nell'anilina

$\text{CH}_3\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$  ← Nell'etilammina (e nelle ammine alifatiche) l'azoto è ibridato  $\text{sp}^3$



Nell'anilina (e in tutte le ammine aromatiche) l'azoto è ibridato  $\text{sp}^2$  e la sua coppia di non legame è in un orbitale p perpendicolare al piano dell'anello sovrapponendo con tutti gli orbitali p dei Carboni, creando una nube elettronica estesa (delocalizzata) dall'azoto all'anello.

Questa situazione viene rappresentata mediante l'utilizzo delle forme limite di risonanza.

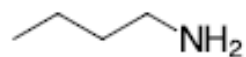
# Nomenclatura delle ammine

primarie

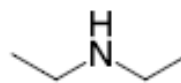
secondarie

terziarie

alifatiche



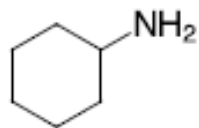
butanammina  
(butil ammina)



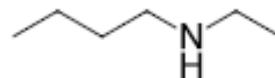
dietilammina



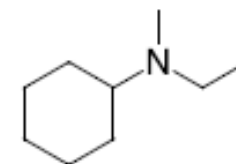
trimetilammina



cicloesanammina  
(cicloesil ammina)

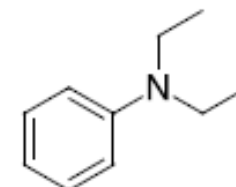
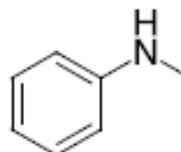
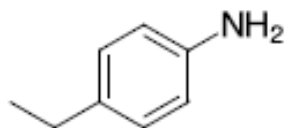


N-etilbutanammina



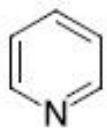
N-etil-N-metil-  
cicloesanammina

aromatiche

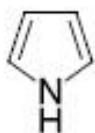


# Ammine eterocicliche

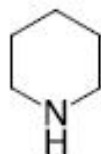
Nelle ammine eterocicliche un atomo del ciclo è un azoto.



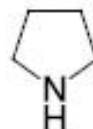
piridina



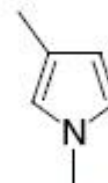
pirrolo



piperidina

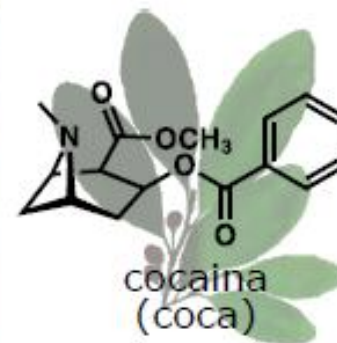
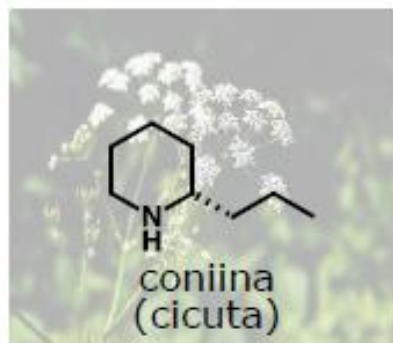
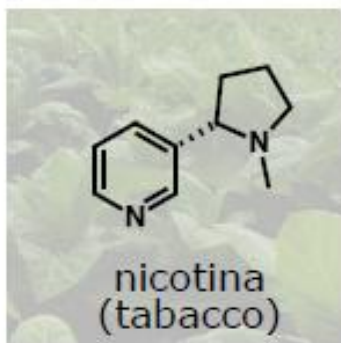


pirrolidina

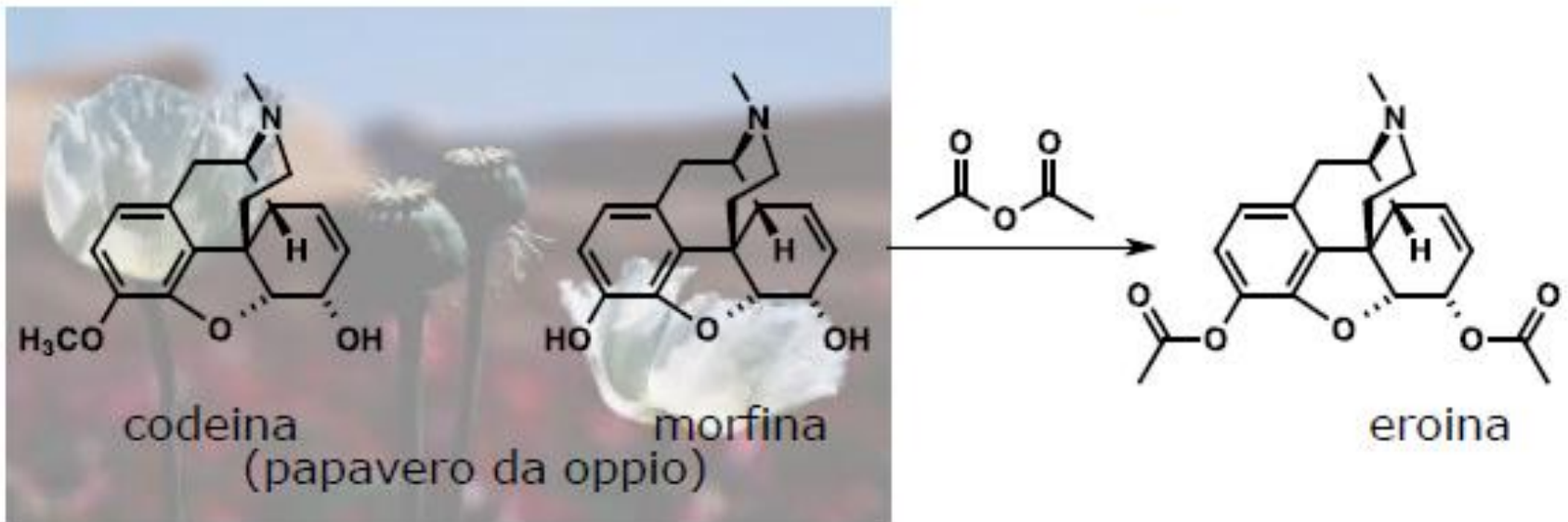


1,3-dimetilpirrolo

## alcaloidi



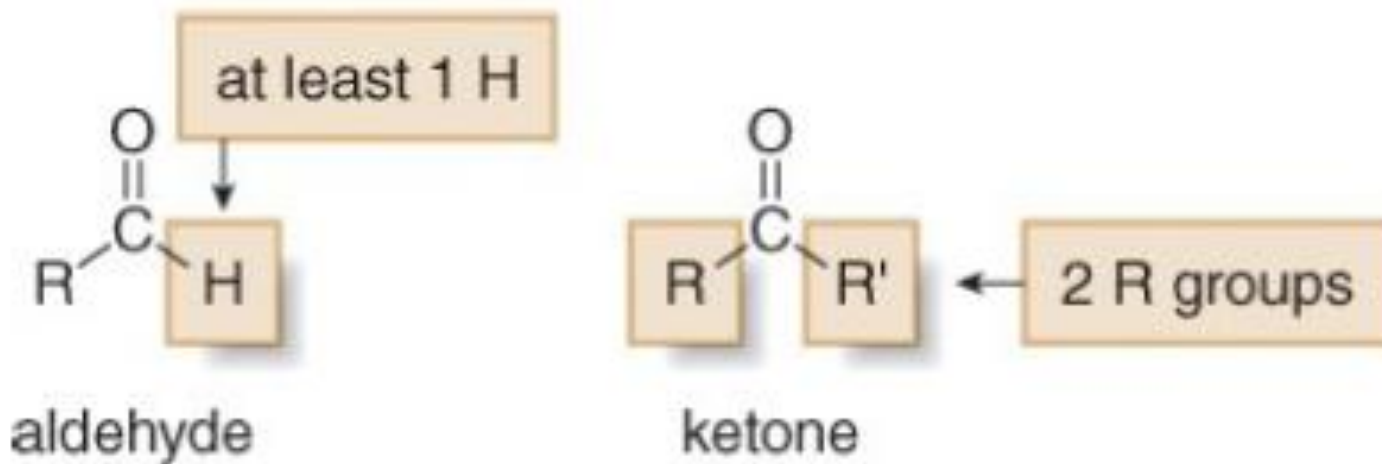
# Ammine eterocicliche



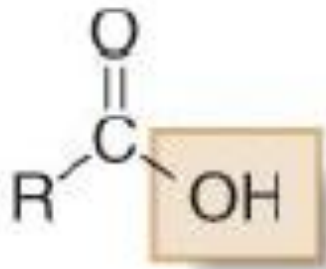
# Aldeidi e chetoni

# Introduzione

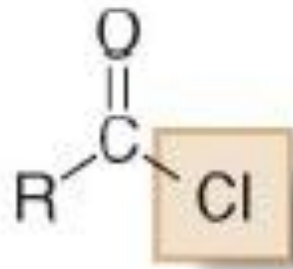
- Aldeidi e chetoni contengono il gruppo carbonilico (C=O) come gruppo funzionale
- Aldeidi: hanno un idrogeno legato al gruppo carbonilico
- Chetoni: hanno due gruppi alchilici (o arilici) legati al gruppo carbonilico



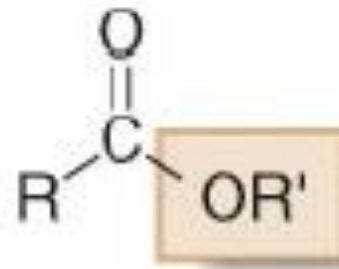
# Altri gruppi funzionali che contengono il gruppo carbonilico



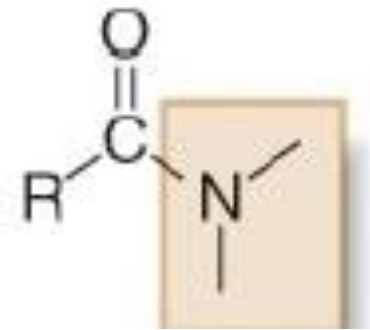
Acidi carbossilici



Alogenuri  
acilici

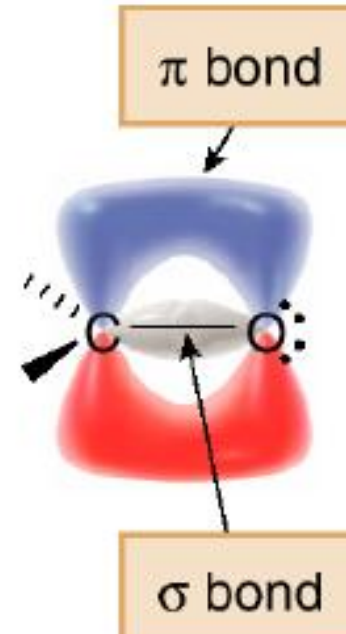
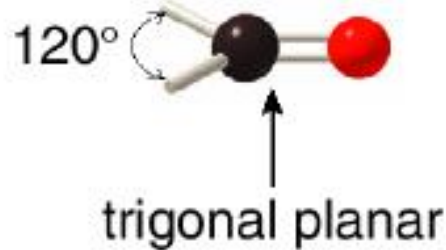
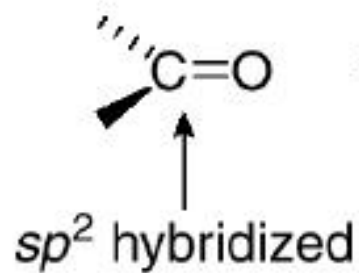


Esteri



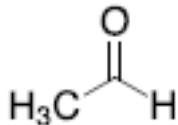
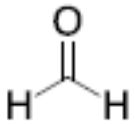
Ammidi

# Struttura del gruppo carbonilico



# Nomenclatura delle aldeidi

- Trovare la catena più lunga contenente il gruppo CHO
- Cambiare la *-o* finale del nome dell'alcano con il suffisso *-ale*
- Se il gruppo CHO è legato ad un anello, nominare l'anello e aggiungere il suffisso *-carbaldeide*



Metanale  
formaldeide

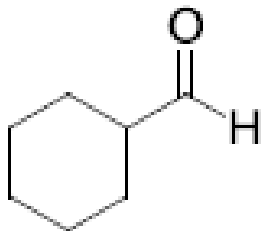
Etanale  
acetaldeide

propanale  
propionaldeide

Butanale  
butirraldeide

Pentanale  
valeraldeide

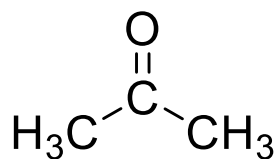
Esanale



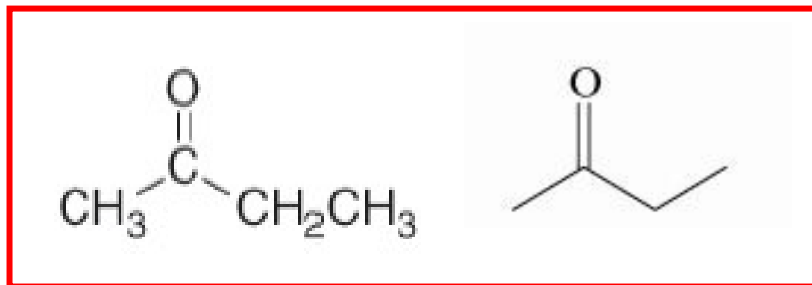
cicloesancarbaldeide

# Nomenclatura dei chetoni

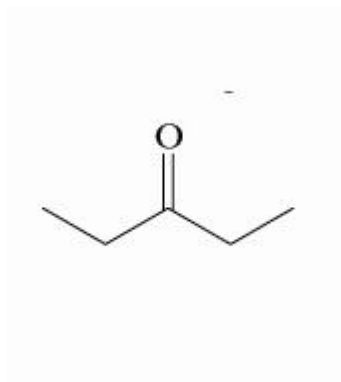
- Trovare la catena più lunga contenente il gruppo -CO
- Cambiare la -o finale del nome dell'alcano con il suffisso *-one* e aggiungere davanti al nome il numero (più basso possibile) del carbonio che porta il doppio legame con l'ossigeno.



Acetone

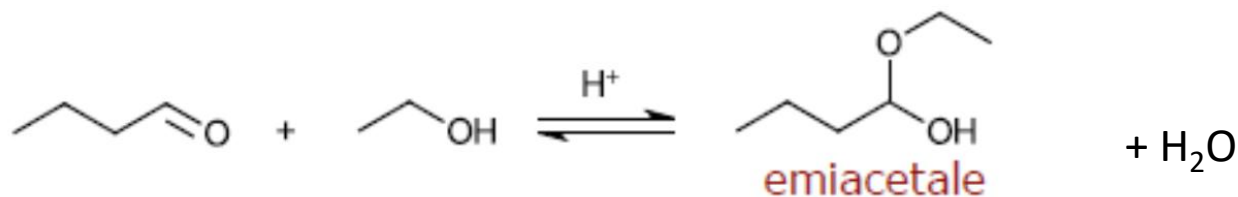


2-butanone  
etilmetilchetone

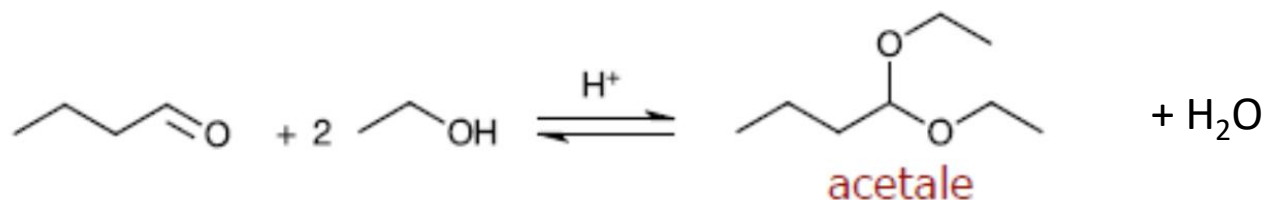


3-pentanone  
diethylchetone

# Reazioni con gli alcoli



da aldeidi:

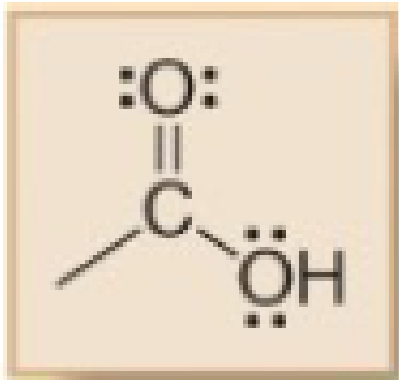


Le aldeidi e i chetoni reagiscono con un equivalente di un alcol per dare un emiacetale e con due equivalenti di un alcol per dare un acetale.

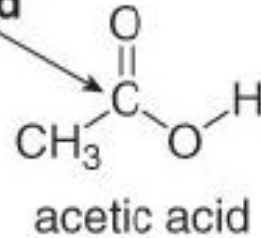
In questa trasformazione il C del C=O diventa sp<sup>3</sup> (tetraedrico) e risulta legato a due atomi di Ossigeno.

# Acidi Carbossilici e Derivati

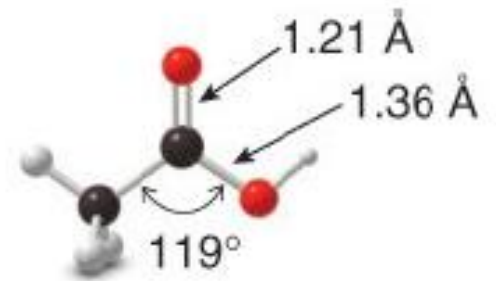
# Gruppo carbossilico



$sp^2$  hybridized



=

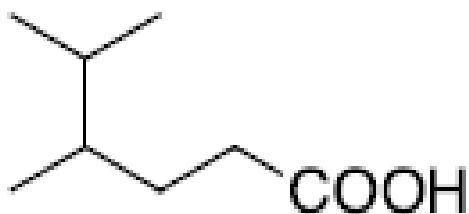


# Nomenclatura degli acidi carbossilici

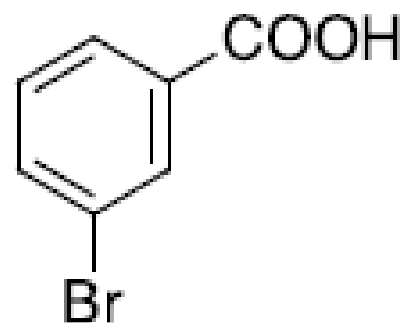
**TABELLA 14.1** Alcuni acidi carbossilici alifatici e i loro nomi comuni

Struttura	Nome IUPAC	Nome comune	Derivazione
HCOOH	acido metanoico	acido formico	Latino: <i>formica</i> , formica
CH <sub>3</sub> COOH	acido etanoico	acido acetico	Latino: <i>acetum</i> , aceto
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	acido propanoico	acido propionico	Greco: <i>propion</i> , primo grasso
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	acido butanoico	acido butirrico	Latino: <i>butyrum</i> , burro
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	acido pentanoico	acido valerianico	Latino: <i>valere</i> , esser forte
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	acido esanoico	acido caproico	Latino: <i>caper</i> , capra
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	acido ottanoico	acido caprilico	Latino: <i>caper</i> , capra
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	acido decanoico	acido caprico	Latino: <i>caper</i> , capra
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	acido dodecanoico	acido laurico	Latino: <i>laurus</i> , lauro
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	acido tetradecanoico	acido miristico	Greco: <i>myristikos</i> , fragrante
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	acido esadecanoico	acido palmitico	Latino: <i>palma</i> , albero di palma
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	acido ottadecanoico	acido stearico	Greco: <i>stear</i> , grasso solido
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH	acido eicosanoico	acido arachidico	Greco: <i>arachis</i> , arachide

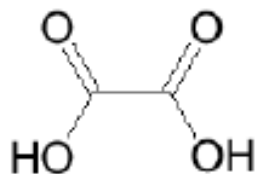
# Nomenclatura degli acidi carbossilici



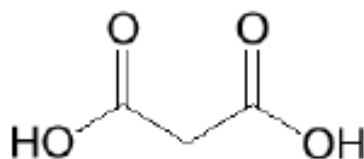
Acido 4,5-dimetilesanoico



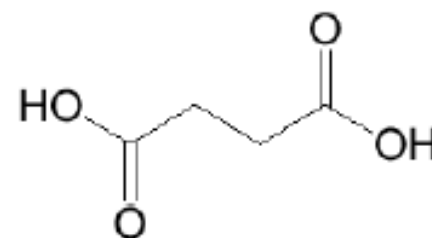
Acido 3-bromobenzoico



Acido ossalico  
Acido etandioico

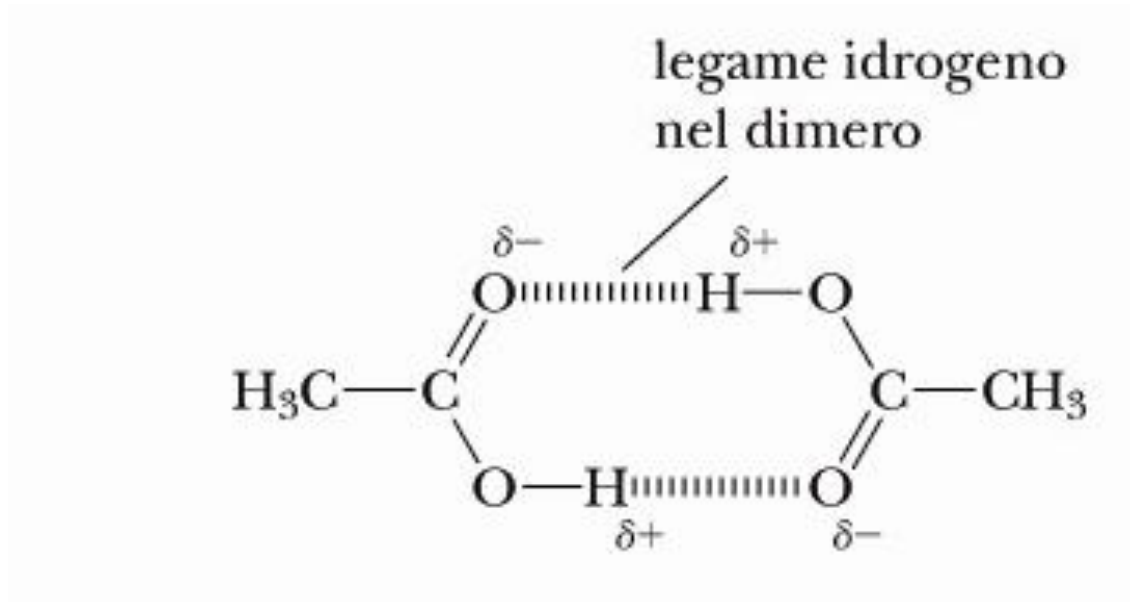


Acido malonico  
Acido propandioico



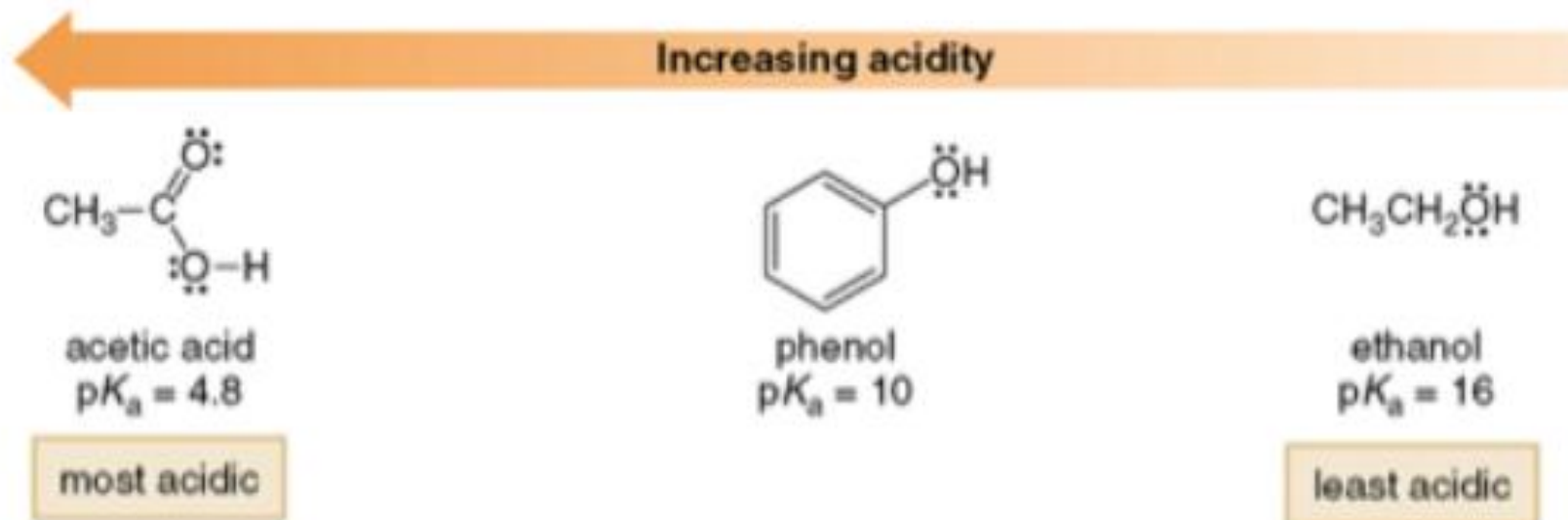
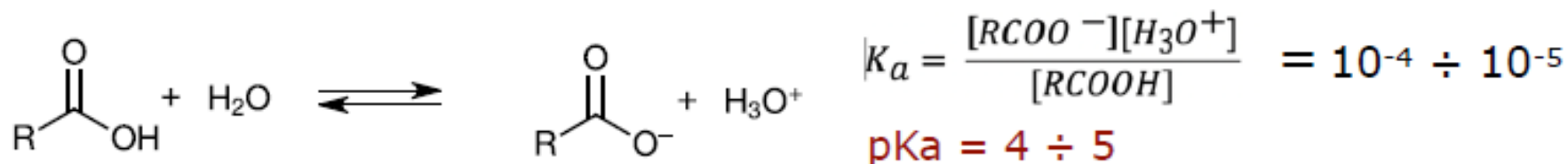
Acido succinico  
Acido butandioico

# Proprietà fisiche

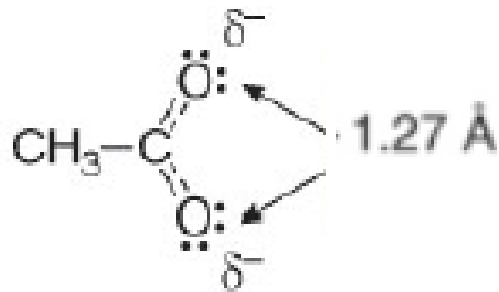


Gli acidi carbossilici si associano in dimeri tramite legami idrogeno intermolecolari

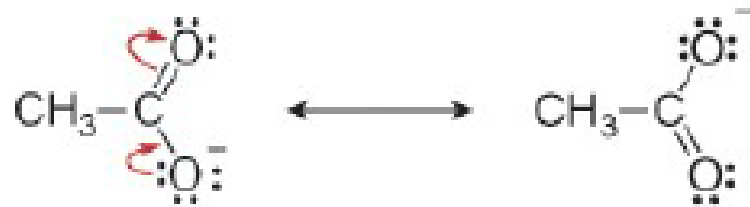
# Acidità degli acidi carbossilici



# Struttura dell'anione carbossilato



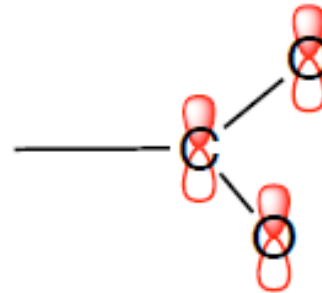
Ibrido di risonanza



Anione acetato

Base coniugata dell'acido acetico

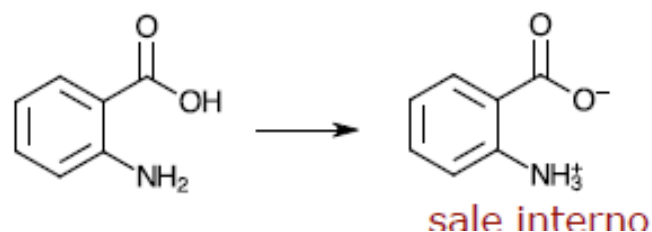
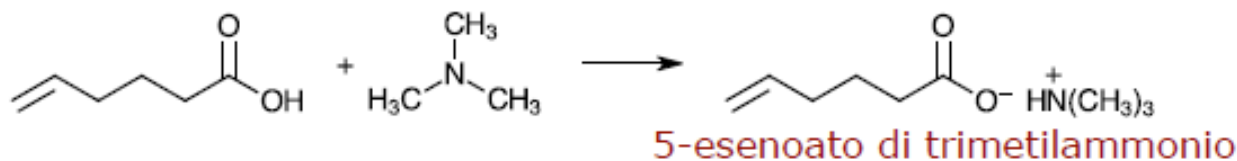
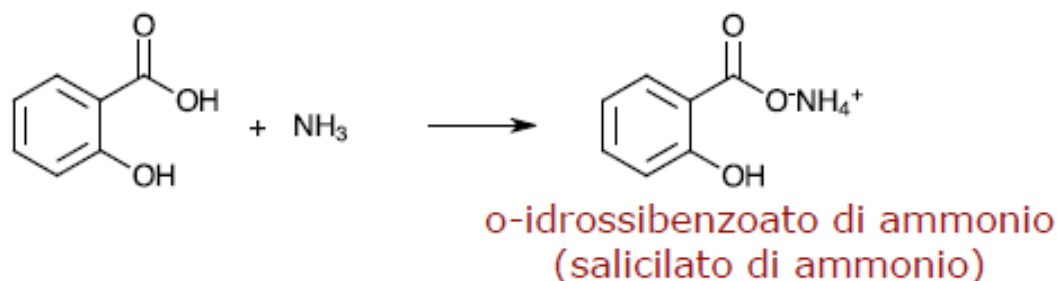
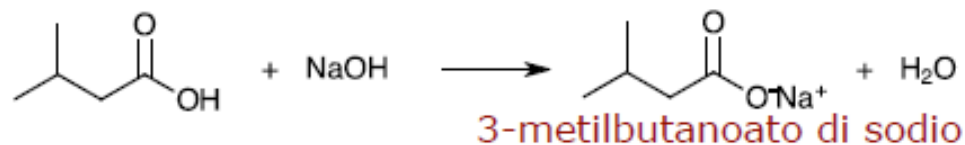
La carica  
negativa è  
delocalizzata  
sui due  
ossigeni



4 elettroni  $\pi$  delocalizzati in 3 orbitali 2p

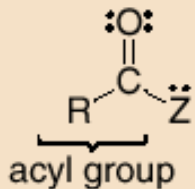
# Reazione con le basi

- Gli acidi carbossilici reagiscono irreversibilmente con le basi per dare i corrispondenti sali

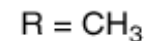
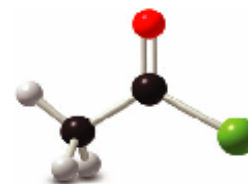
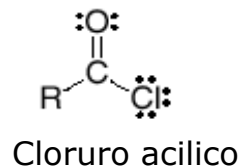
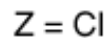


# Derivati degli acidi carbossilici

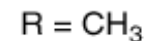
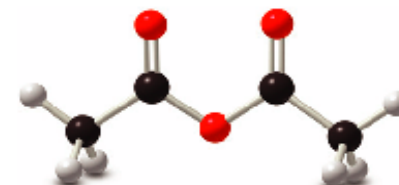
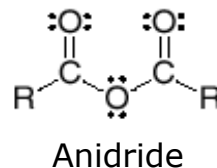
## General structure



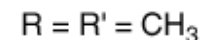
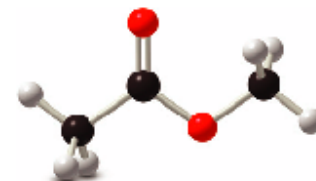
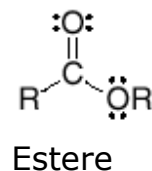
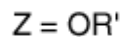
Z = electronegative atom



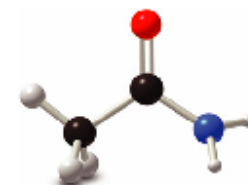
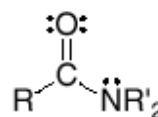
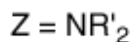
Cloruro di acetile



Anidride acetica

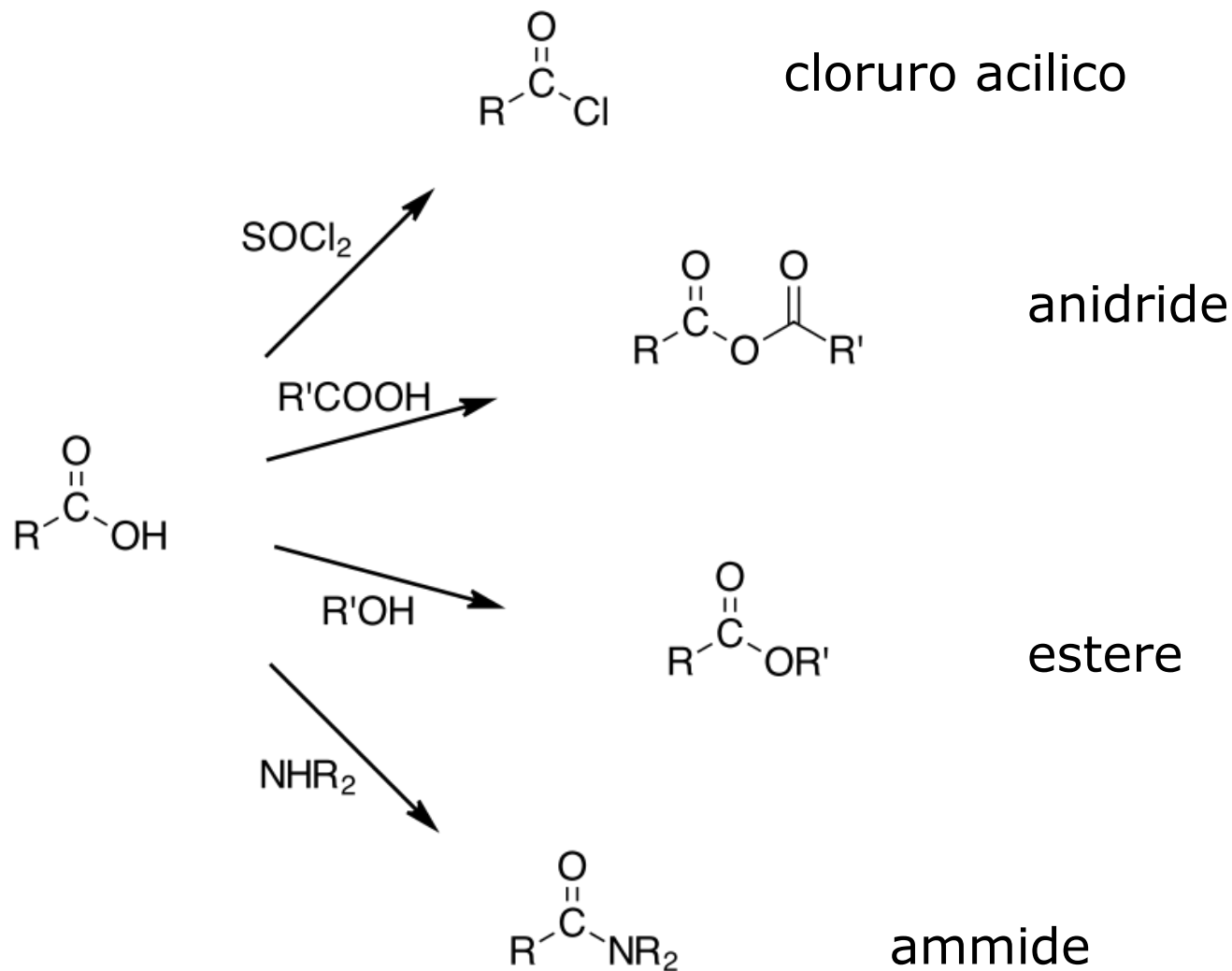


Metil acetato

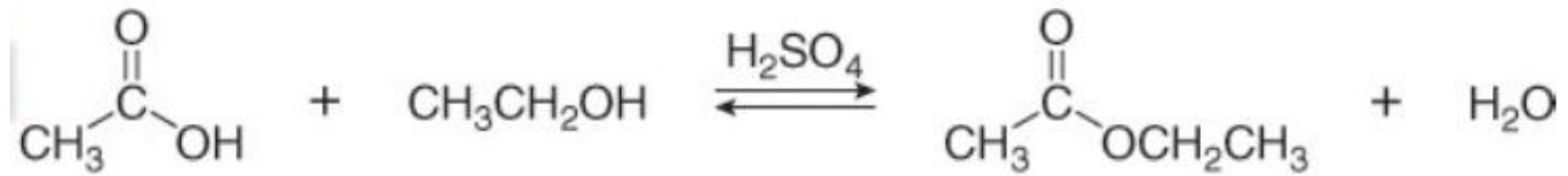


R = CH<sub>3</sub>, R' = H  
acetamide

# Derivati degli acidi carbossilici



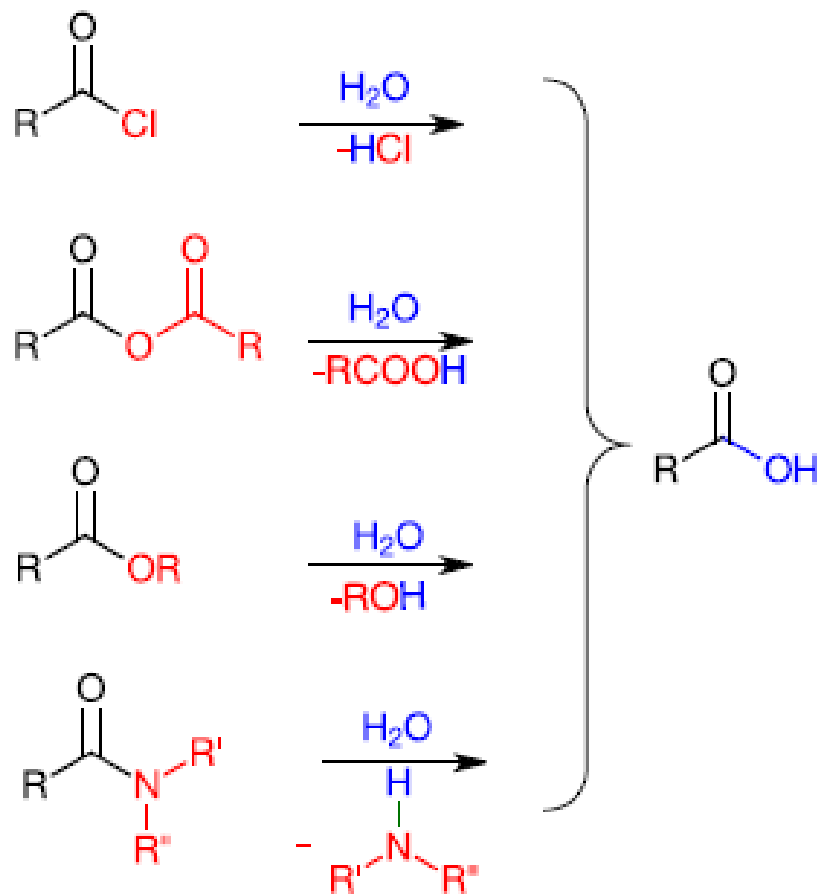
# Esterificazione di Fisher



- E' la condensazione di un acido carbossilico con un alcol, acido catalizzata

# Reazioni dei derivati degli acidi carbossilici –

## Idrolisi



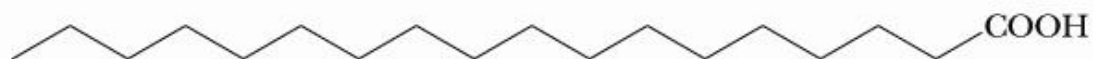
# Acidi grassi

Sono acidi monocarbossilici lineari che hanno da 4 a 28 atomi di C, in numero sempre pari.

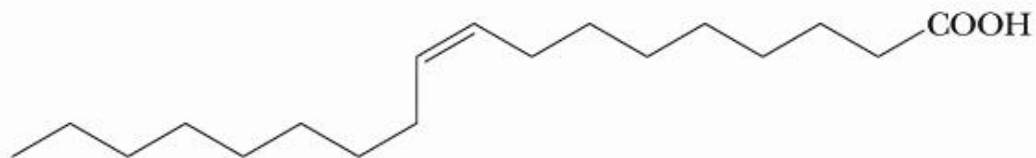
Sono componenti fondamentali di oli e grassi.

Possono essere saturi (solo legami C-C singoli) e insaturi (contenenti anche doppi legami)

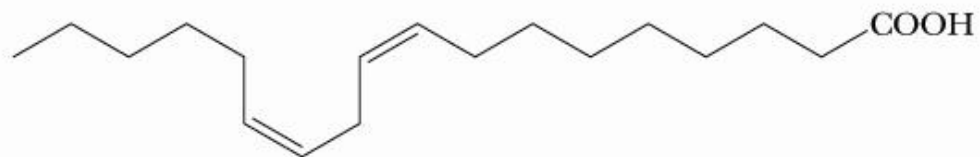
Negli acidi grassi insaturi il doppio legame ha geometria *cis*.



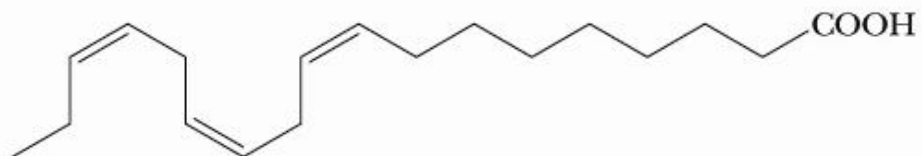
Acido stearico (18 : 0)  
(p.f. 70°C)



Acido oleico (18 : 1)  
(p.f. 16°C)



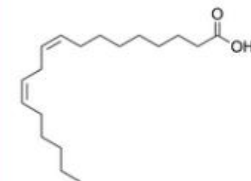
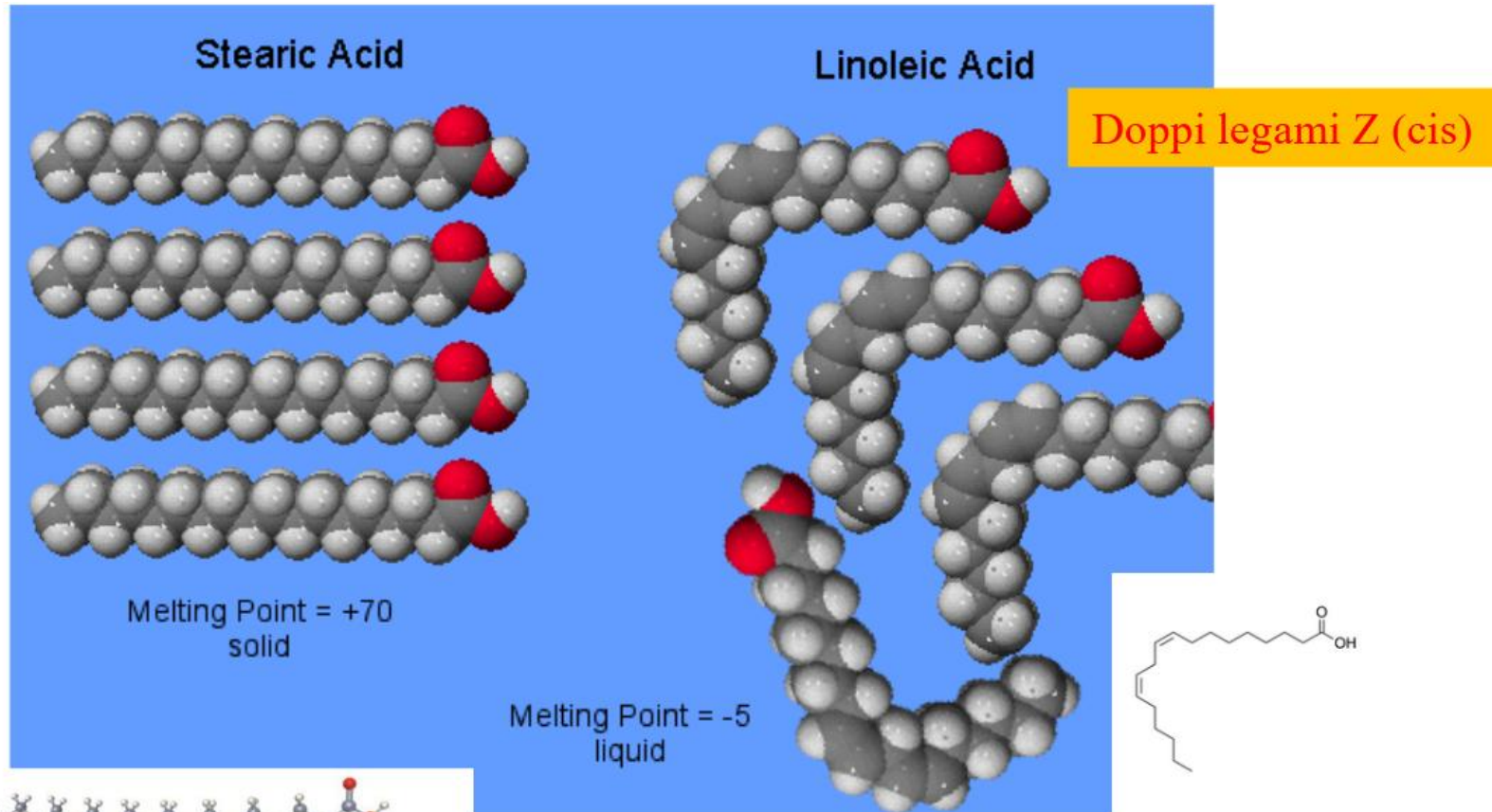
Acido linoleico (18 : 2)  
(p.f. -5°C)



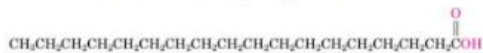
Acido linolenico (18 : 3)  
(p.f. -11°C)

# Acidi grassi

All'aumentare del numero dei doppi legami si ha un abbassamento del punto di fusione

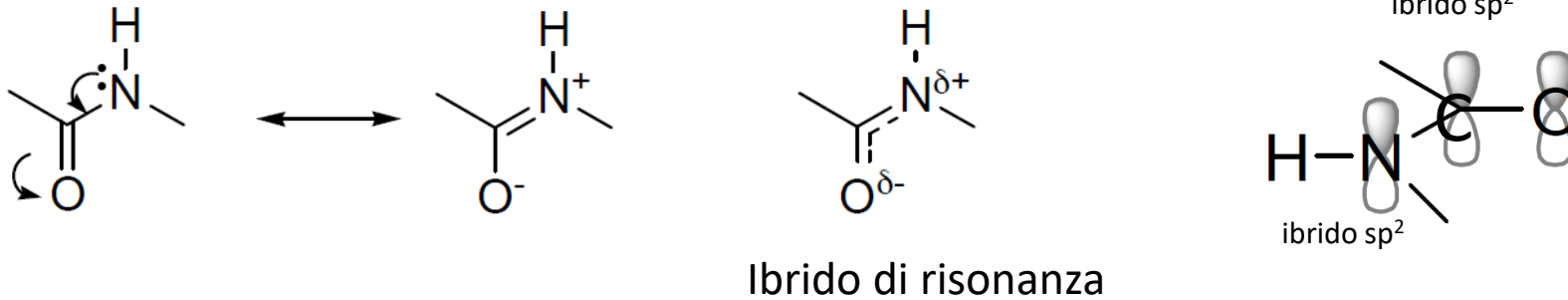


Linoleic acid



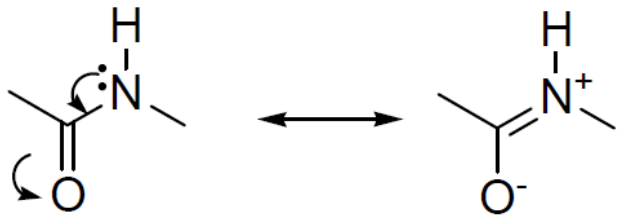
Acido stearico

# Ammidi: struttura

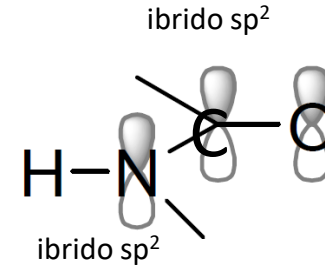


Nelle ammidi l'azoto è ibridato  $sp^2$  e la sua coppia di non legame è in un orbitale  $p$  perpendicolare al piano trigonale planare del  $C=O$ , sovrapponendo con i suoi orbitali  $p$  e formando una nube elettronica delocalizzata. Questa situazione viene rappresentata mediante l'utilizzo delle forme limite di risonanza. L'azoto  $N$  è il miglior donatore fra gli eteroatomi, quindi il contributo della seconda forma di risonanza è molto grande

# Ammidi: struttura

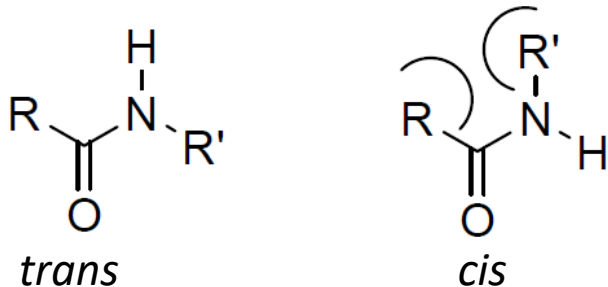


Ibrido di risonanza



Due conseguenze:

1. Il legame N-CO ha un ordine intermedio fra singolo e doppio, non c'è libera rotazione



E' preferita la configurazione con i gruppi R e R' in *trans*

2. Le ammidi non sono basiche, il doppietto dell'azoto non è disponibile perché è delocalizzato