

# CHIMICA DEL CARBONIO

Gli organismi viventi (animali e vegetali) pur nella loro immensa varietà morfologica presentano sempre gli stessi elementi. Tali elementi sono fondamentali per la costruzione di **biomolecole** essenziali per la **struttura** e la **funzione cellulare**.

Elementi fondamentali:

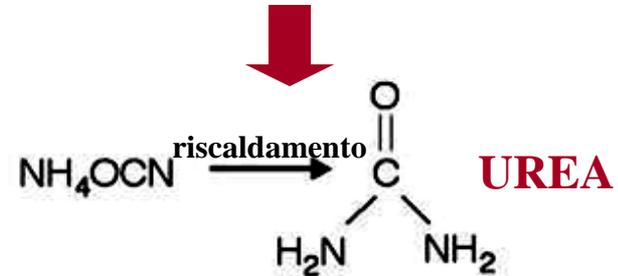
C , H , O , N , P , S

Altri elementi presenti in  
minori quantità ma egualmente  
importanti sono:

Fe , Co , Mg , Zn , Cu , Mn

**Chimica Organica** ⇒ studio dei composti contenenti carbonio

Primo composto organico sintetizzato (1928)



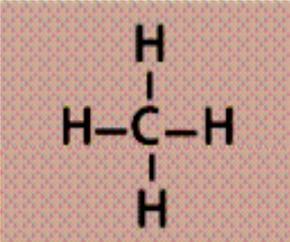
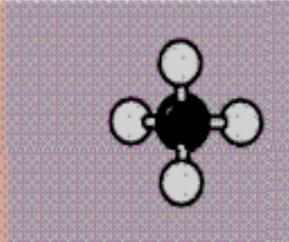
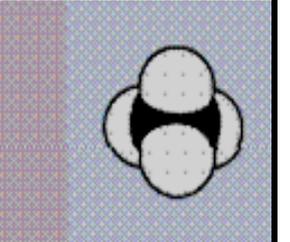
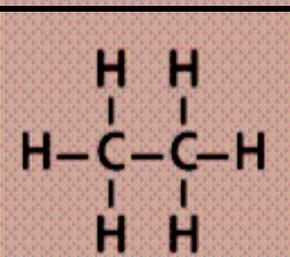
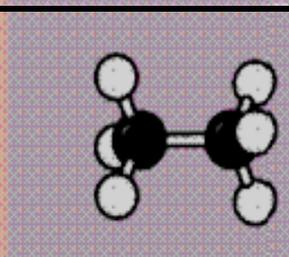
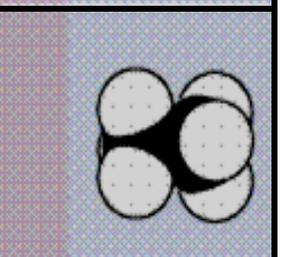
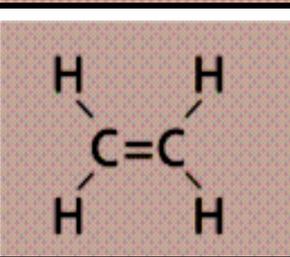
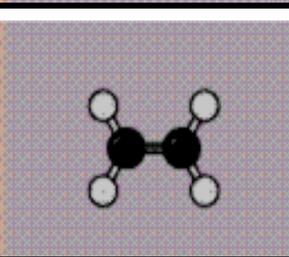
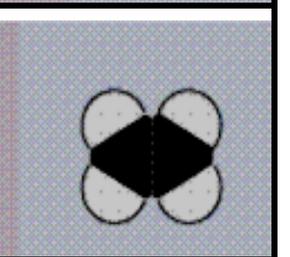
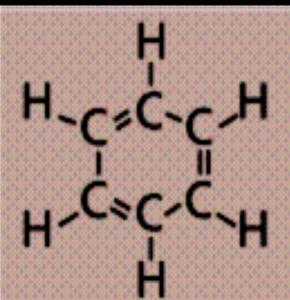
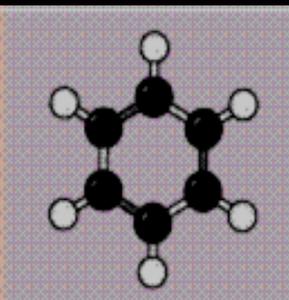
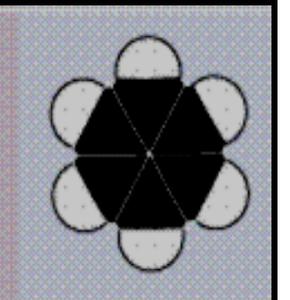
## Importanza e caratteristiche dell'atomo di carbonio

- Basilare per tutte le forme di vita
- Forma legami covalenti stabili con altri atomi di carbonio dando origine a composti costituiti da lunghe catene
- Può formare legami singoli , doppi o tripli
- Può legarsi con molti altri elementi formando un gran numero di composti

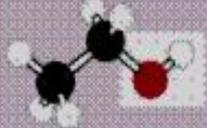
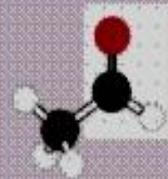
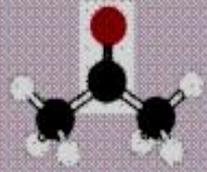
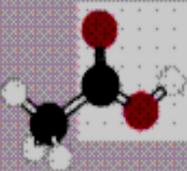
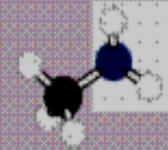
## Applicazioni della Chimica Organica

- Biologia
- Estrazione e raffinazione del petrolio
- Sintesi di polimeri
- Ingegneria genetica
- Agricoltura
- Farmacologia
- Prodotti di consumo

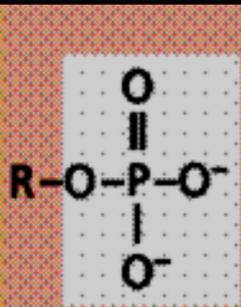
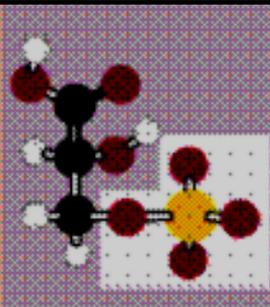
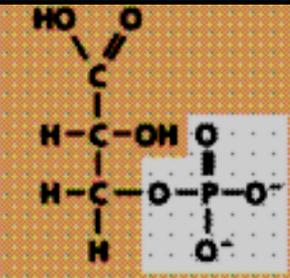
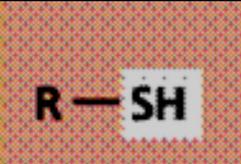
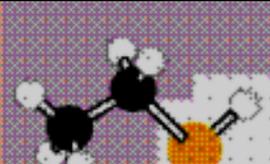
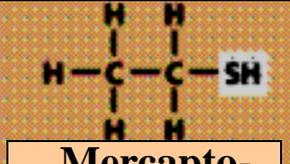
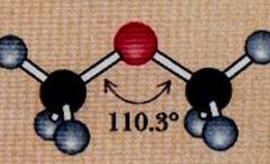
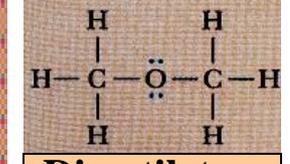
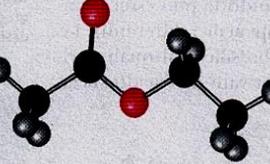
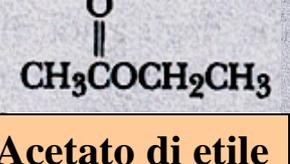
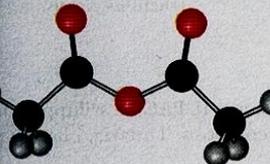
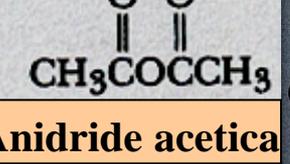
# GRUPPI FUNZIONALI DEI COMPOSTI ORGANICI

Formula brutta	Formula di Struttura estesa	Modello a sfere e bastoncini	Modello compatto (CPK)
<b>Alcani</b> (metano) <b>CH<sub>4</sub></b>			
<b>Alcani</b> (etano) <b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>			
<b>Alcheni</b> (etilene) <b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>			
<b>Idrocarburi</b> <b>Aromatici</b> (benzene) <b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>			

## GRUPPI FUNZIONALI DEI COMPOSTI ORGANICI (2)

Gruppo funzionale	Composto	Formula di Struttura estesa	Modello a sfere e bastoncini
Gruppo Ossidrilico <b>-OH</b>	Alcoli	$\text{R}-\text{OH}$	
Gruppo Carbonilico <b>-COH</b>	Aldeidi	$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	
Gruppo Carbonilico <b>R-CO-R</b>	Chetoni	$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} \end{matrix}$	
Gruppo Carbossilico <b>-COOH</b>	Acidi carbossilici	$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$	
Gruppo amminico <b>-NH<sub>2</sub></b>	Ammine	$\text{R}-\text{N}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$	

# GRUPPI FUNZIONALI DEI COMPOSTI ORGANICI (3)

Gruppo funzionale	Composto	Formula di Struttura estesa	Modello a sfere e bastoncini
Gruppo fosfato <b><math>-\text{OPO}_3^{2-}</math></b>	Fosfati organici		
			<p style="text-align: center;">Acido 3-fosfoglicerico</p>
Gruppo sulfidrilico <b><math>-\text{SH}</math></b>	tioli		
			<p style="text-align: center;">Mercapto- etanolo</p>
Gruppo etereo <b><math>-\text{O}-</math></b>	eteri		
			<p style="text-align: center;">Dimetiletere</p>
Gruppo estereo <b><math>\text{R-COO-R}'</math></b>	Esteri		
			<p style="text-align: center;">Acetato di etile</p>
Gruppo anidridico <b><math>\text{R-COOCO-R}'</math></b>	Anidridi		
			<p style="text-align: center;">Anidride acetica</p>

# CLASSIFICAZIONE IDROCARBURI

## IDROCARBURI

composti che contengono solo H e C;  
si ottengono dal petrolio e dal gas naturale;  
i vari prodotti si estraggono per distillazione frazionata

### ALIFATICI

a catena aperta, oppure a  
ciclo ma non aromatici  
(alicyclici)

### SATURI

legami semplici

### ALCANI

### INSATURI

legami doppi e tripli

### DIENI

due doppi legami

### ALCHINI

un triplo legame

### ALCHENI

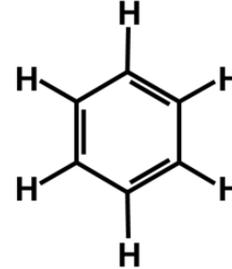
un doppio legame

### AROMATICI

tutti a ciclo  
e aromatici

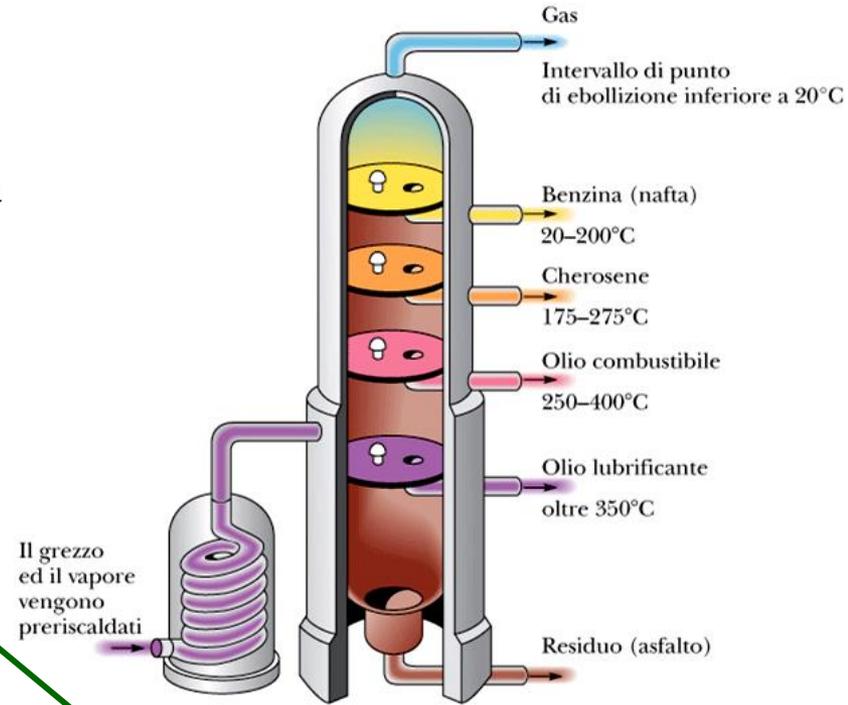
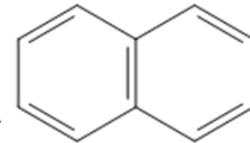
### BENZENICI

un anello benzenico



### POLICICLICI

più anelli benzenici uniti



# ALCANI

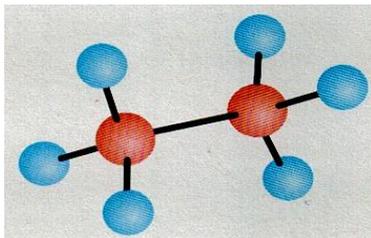
Idrocarburi con formula generale:  $C_nH_{2n+2}$

Presentano solo legami semplici  $\sigma$  (angoli di legame  $109.5^\circ$ )

L'alcano piú semplice è il METANO ( $CH_4$ )

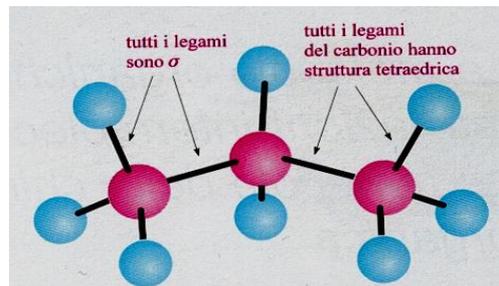
La desinenza per gli alcani è -ano

ETANO ( $CH_3-CH_3$ )



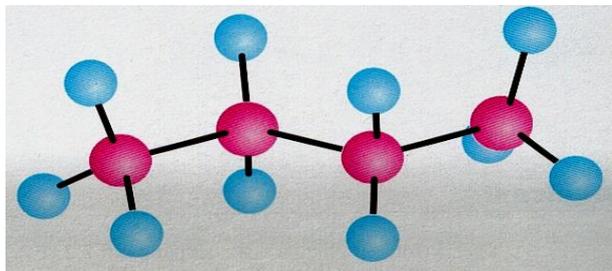
gas

PROPANO ( $CH_3-CH_2-CH_3$ )



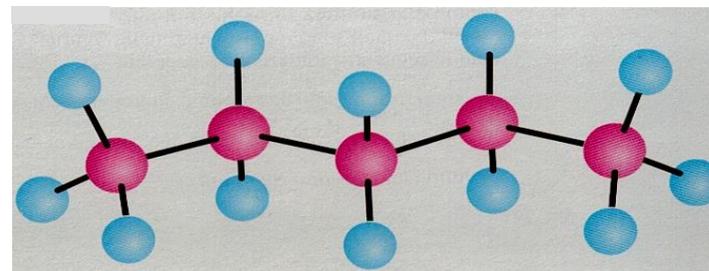
gas

BUTANO ( $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ )



gas

PENTANO ( $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ )

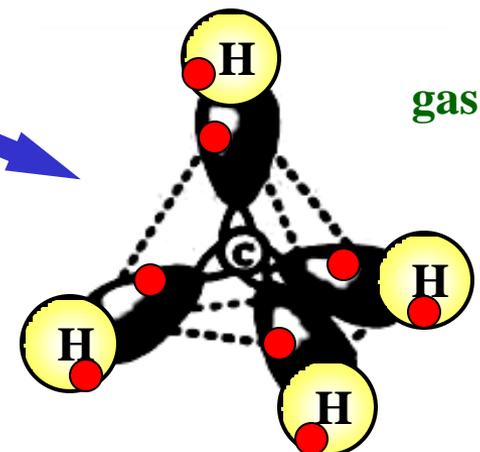


liquido

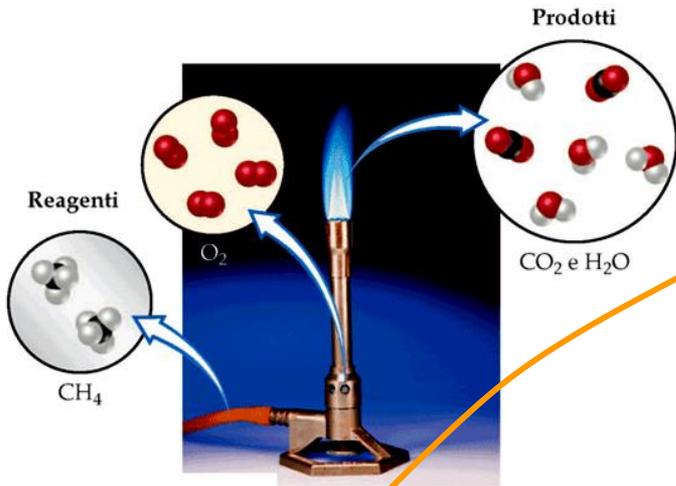
Sono composti apolari (differenza di elettronegatività minima tra H e C).

Sono composti molto poco reattivi; le sole reazioni sono quelle di

**combustione** e quella di **alogenazione**.

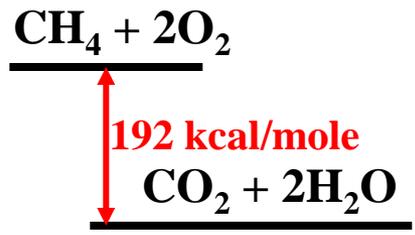


# REAZIONE DI COMBUSTIONE DEGLI ALCANI

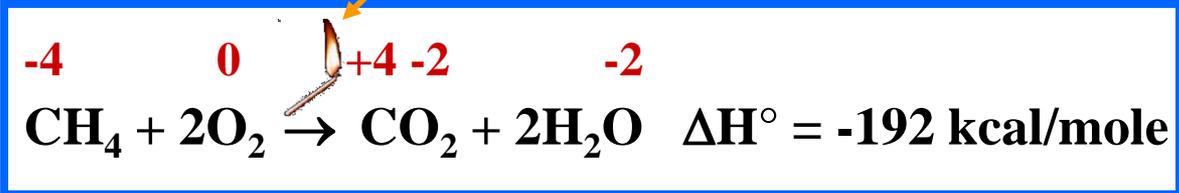


Necessita di una fase di innesco, "accensione", per superare l'elevata energia di attivazione

Contenuto termico crescente ↑

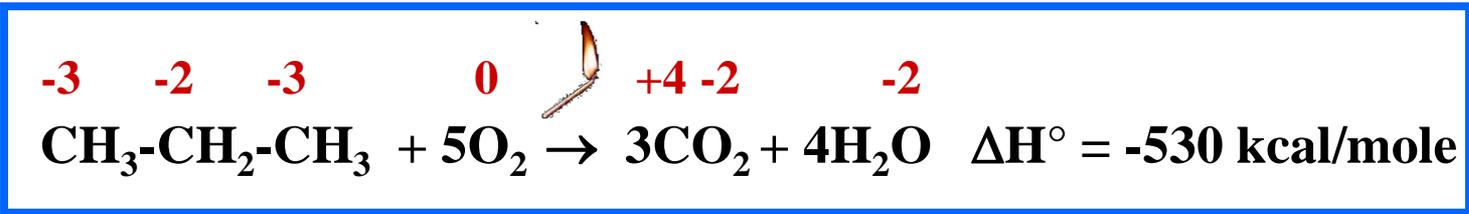


Stabilità crescente ↓



La reazione di combustione è una reazione di ossidazione !

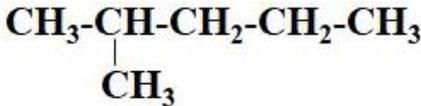
Il metano è il principale costituente (75-80%) del gas naturale.



Il propano è il principale costituente del gas di petrolio liquefatto (GPL).

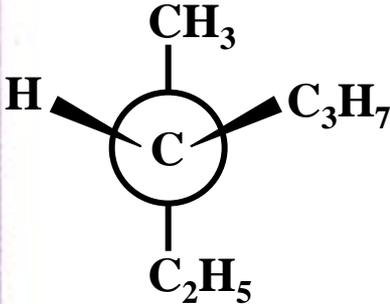
**N.B.:** in condizioni di difetto di O<sub>2</sub> la reazione di combustione può formare anche il monossido di carbonio (CO), gas velenoso che si lega all'emoglobina provocando la morte.

**Isomeri**  
Composti differenti con la stessa formula molecolare

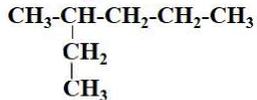


**Isomeri costituzionali**  
Isomeri con un ordine diverso con cui sono legati gli atomi nelle loro molecole

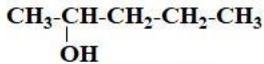
**Stereoisomeri**  
Isomeri con lo stesso ordine con cui sono legati gli atomi nelle loro molecole, ma con una differente disposizione tridimensionale dei loro atomi o gruppi di atomi nello spazio



**Isomeri di catena**



**Isomeri di posizione**



**Enantiomeri**  
Stereoisomeri le cui molecole sono l'una l'immagine speculare dell'altra

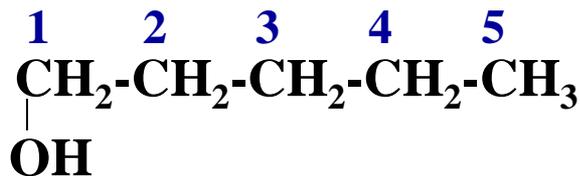
**Diastereoisomeri**  
Stereoisomeri le cui molecole non sono l'una l'immagine speculare dell'altra



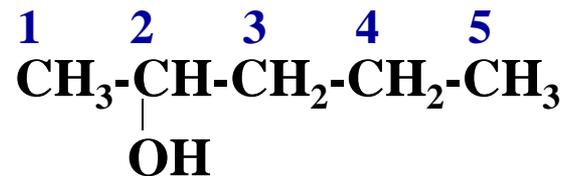
# ISOMERIA DI POSIZIONE

E' l'isomeria in cui composti aventi stessa formula molecolare differiscono per la posizione lungo la catena carboniosa di un **gruppo funzionale**.

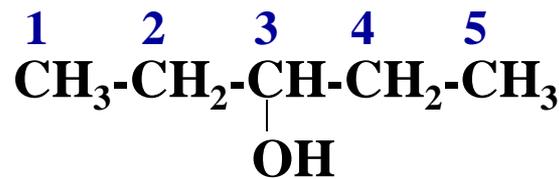
Esempi:



1-pentanololo



2-pentanololo



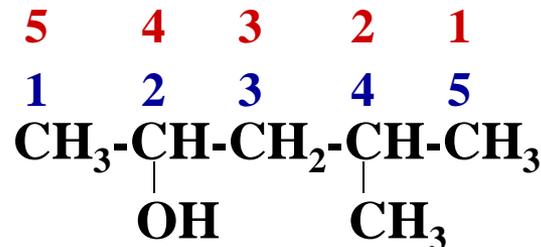
3-pentanololo

**N.B.:** Nel caso in cui sono presenti sulla catena carboniosa due sostituenti diversi, bisogna dare il numero più basso al sostituito con peso molecolare maggiore.

Esempio :

OH (P.M. = 17)

CH<sub>3</sub>(P.M. = 15)



4-metil-2-pentanololo

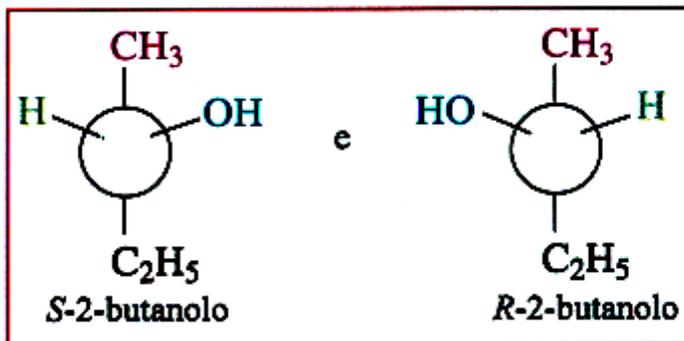
2-metil-4-pentanololo **NO!**

## Stereoisomeri

Isomeri con lo stesso ordine con cui sono legati gli atomi nelle loro molecole, ma con una differente disposizione tridimensionale dei loro atomi o gruppi di atomi nello spazio

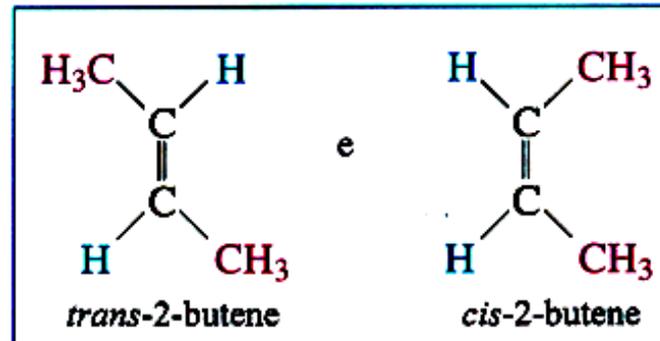
### Enantiomeri

Stereoisomeri le cui molecole sono l'una l'immagine speculare dell'altra



### Diastereoisomeri

Stereoisomeri le cui molecole non sono l'una l'immagine speculare dell'altra



# ISOMERIA CIS-TRANS (GEOMETRICA)

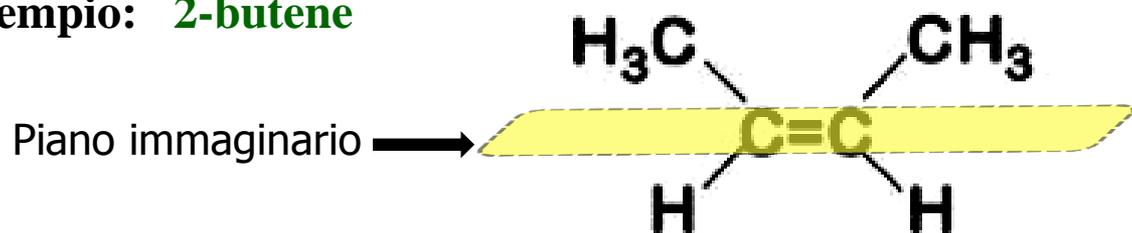
E' una **diastereoisomeria** in cui un composto può presentarsi in due forme geometriche differenti aventi distinte proprietà fisiche e chimiche.

Condizioni necessarie affinché esista isomeria cis-trans sono:

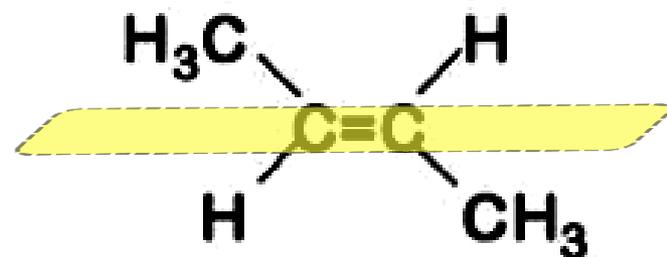
1. Assenza della libera rotazione C-C (composti ciclici e alcheni).

2. Su ciascuno dei due atomi di carbonio interessati i due sostituenti devono essere diversi.

Esempio: **2-butene**

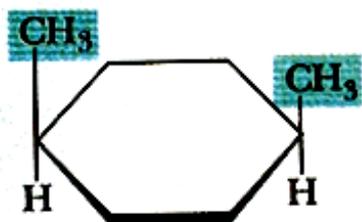


I due gruppi più voluminosi si trovano dalla stessa parte di un piano che taglia in due la molecola  
(*cis*2-butene)



I due gruppi più voluminosi si trovano da parte opposta rispetto ad un piano che taglia in due la molecola  
(*trans*2-butene)

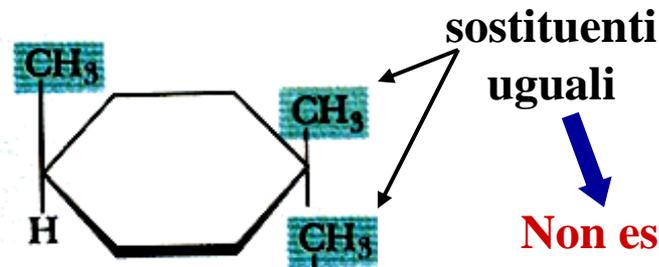
Esempio: **1,4-dimetilcicloesano**



*cis*-1,4-Dimetilcicloesano



*trans*-1,4-Dimetilcicloesano

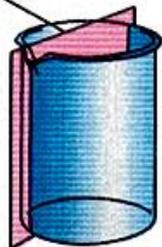


1,1-4-trimetilcicloesano

**Non esiste isomeria cis-trans !**

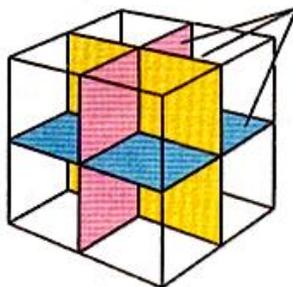
# ISOMERIA OTTICA

Piano di simmetria

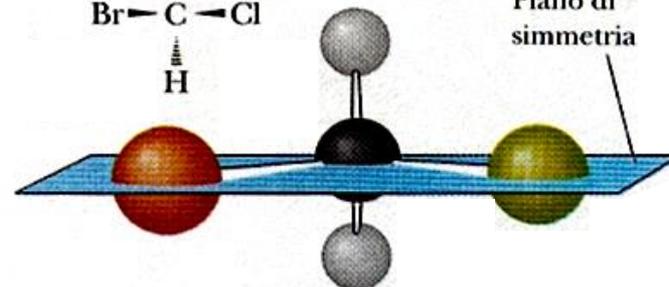
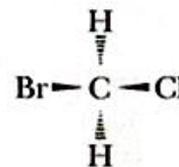


beaker

Piani di simmetria

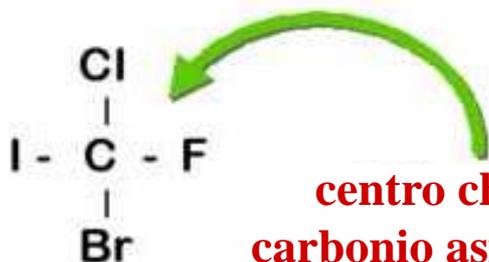


cubo



bromoclorometano

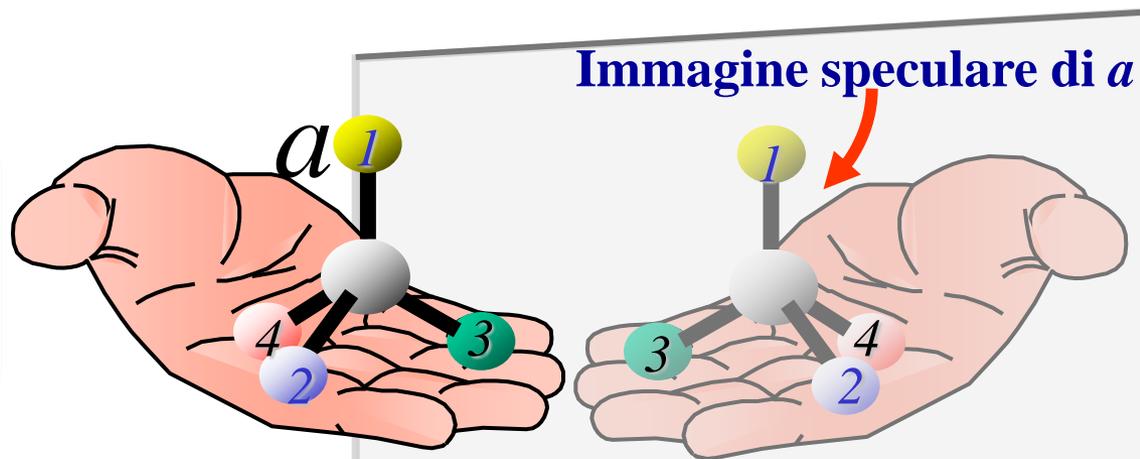
Oggetti che presentano un piano di simmetria: **oggetti achirali**



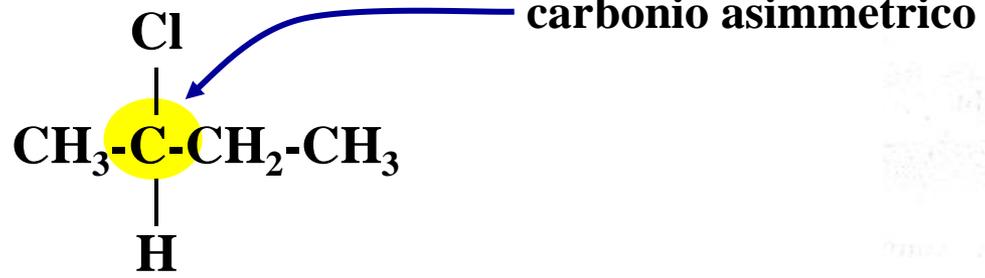
**centro chirale o  
carbonio asimmetrico**

Una molecola in cui un atomo di carbonio presenta i 4 sostituenti tutti diversi dà origine ad un centro stereogenico e la molecola è chirale.

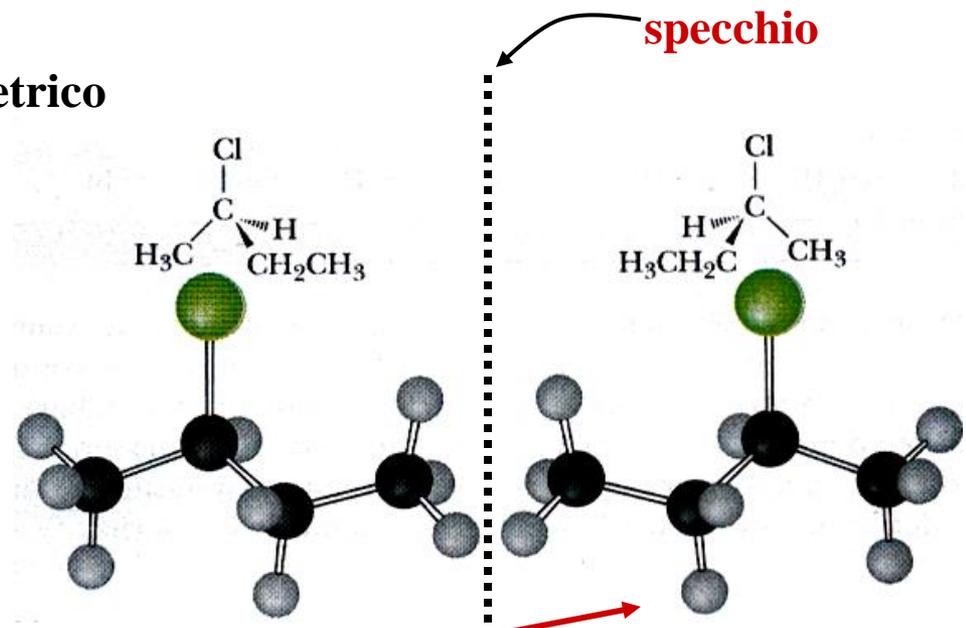
**Condizione necessaria e sufficiente affinché una molecola sia chirale è la sua non sovrapponibilità alla sua immagine speculare**



**Esempio : 2-clorobutano**



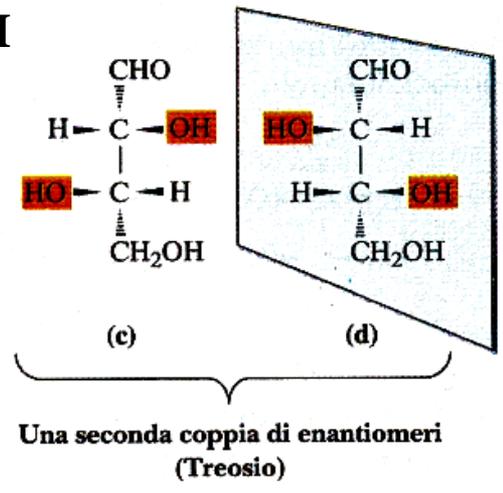
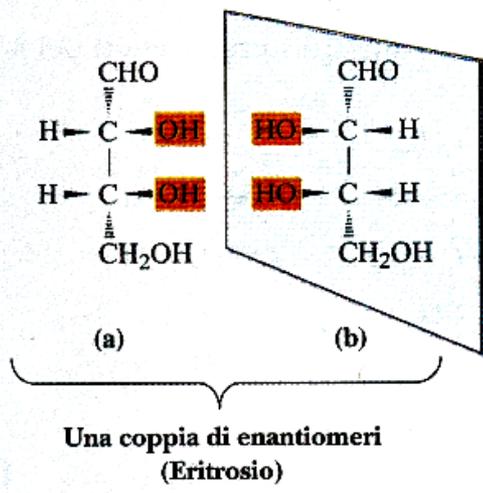
Per n uguale al numero di carboni chirali in una molecola avremo un numero massimo di stereoisomeri pari a 2<sup>n</sup>



Per n = 1 avremo 2 stereoisomeri detti **enantiomeri** (l'uno immagine speculare dell'altro)

Per n = 2 avremo 4 stereoisomeri

**Esempio : 2,3,4-triidrossibutanale**

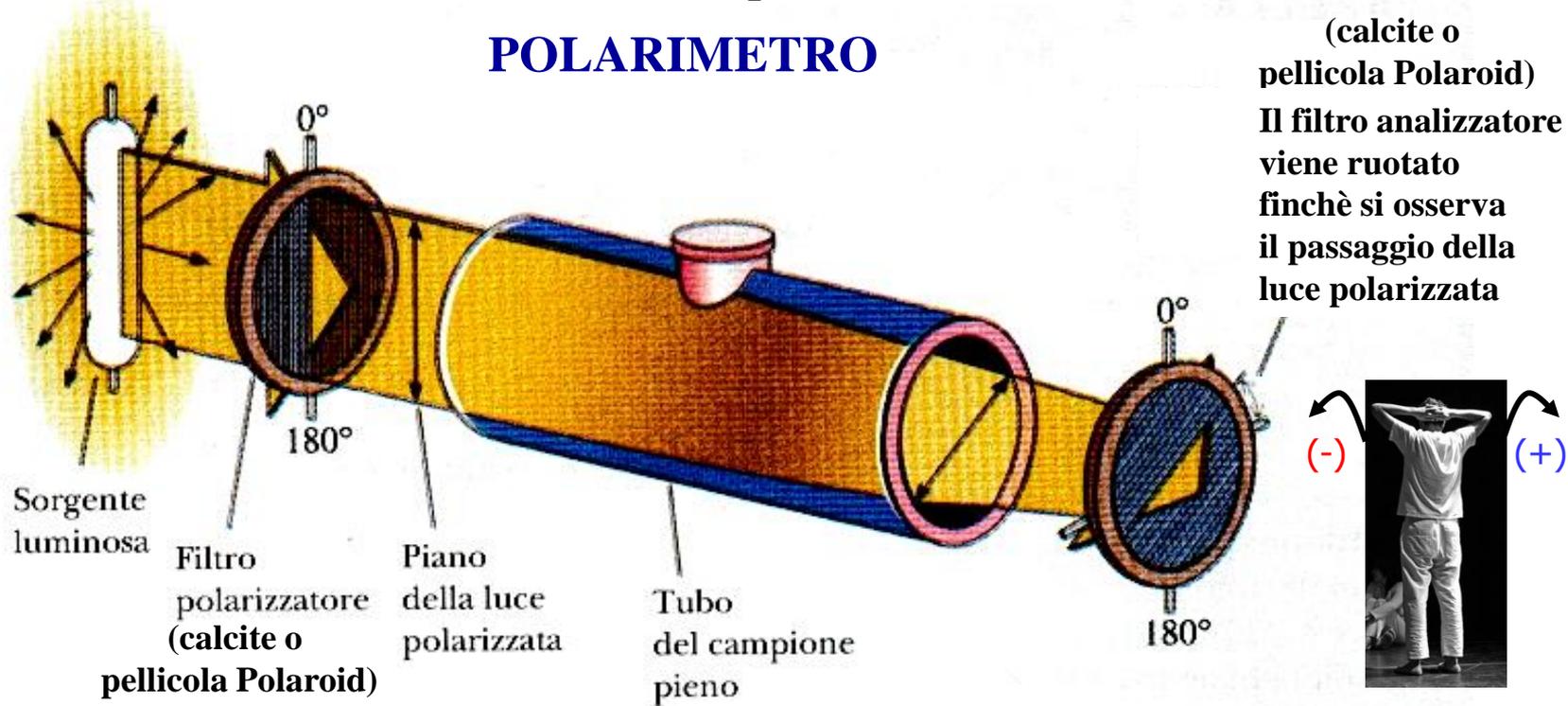


Gli enantiomeri presentano identiche proprietà fisiche e chimiche

I diastereoisomeri hanno proprietà chimiche e fisiche differenti

La proprietà fisica che distingue due enantiomeri è il loro effetto sul piano della luce polarizzata per cui questi sono detti **composti otticamente attivi**

**LUCE POLARIZZATA:** luce che vibra in un solo piano



Enantiomero che devia il piano della luce polarizzata verso destra ➡ **enantiomero destrogiro (+)**

Enantiomero che devia il piano della luce polarizzata verso sinistra ➡ **enantiomero levogiro (-)**

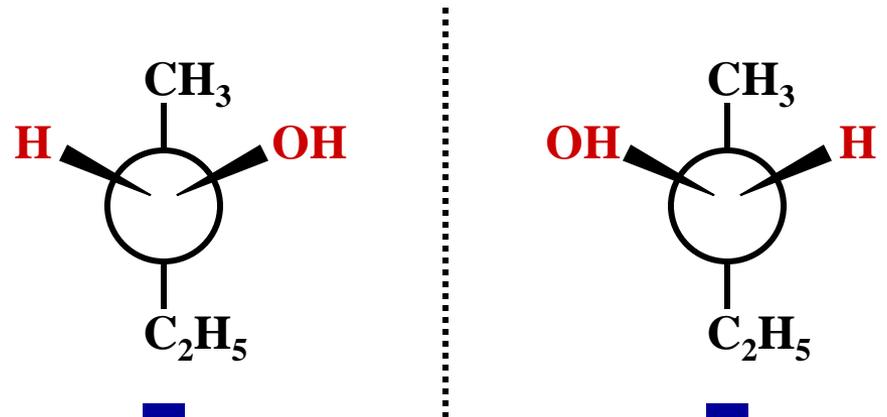
# CONFIGURAZIONE DI UNA MOLECOLA CHIRALE

La configurazione di una molecola chirale è la disposizione reciproca dei suoi gruppi nello spazio.

Esempio : 2 butanolo



coppia di enantiomeri



(+) o (-)

(+) o (-)

Come possono essere distinte le due configurazioni in modo tale da assegnare a ciascuna delle due il proprio potere rotatorio ?



# SISTEMA D-L

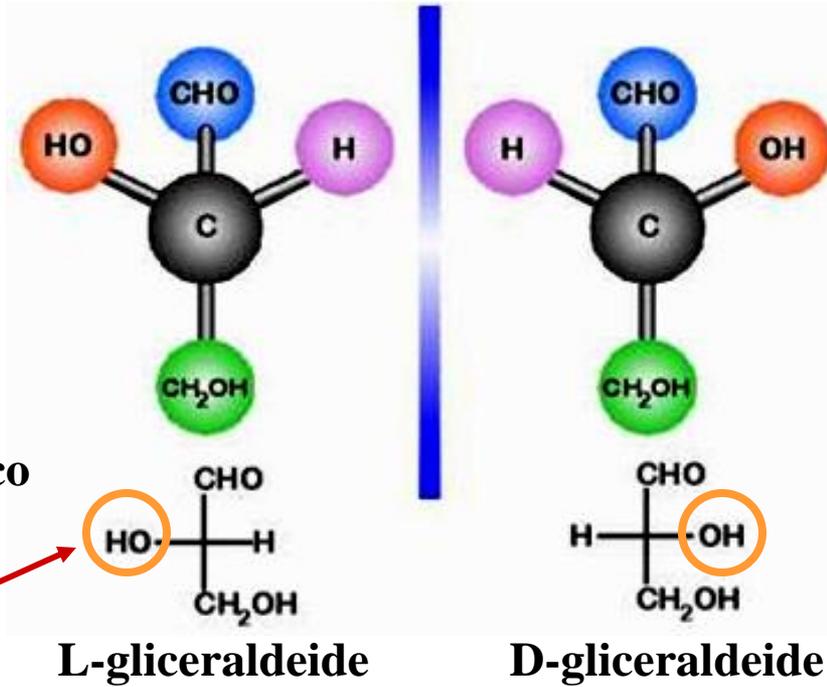
E' un sistema utilizzato per distinguere le configurazioni di determinate molecole come i **carboidrati** e gli **amminoacidi**.

Il sistema si basa su una proiezione ortogonale, detta **proiezione di Fischer**, in cui i legami orizzontali sono diretti verso l'osservatore mentre i legami verticali dalla parte opposta.

**Esempio: gliceraldeide o aldeide glicerica**  
(carboidrato a 3 atomi di carbonio)

Si dispone sempre la molecola con il gruppo aldeidico in alto e il gruppo CH<sub>2</sub>OH in basso

Si valuta poi la posizione del gruppo OH



## ATTENZIONE !!!

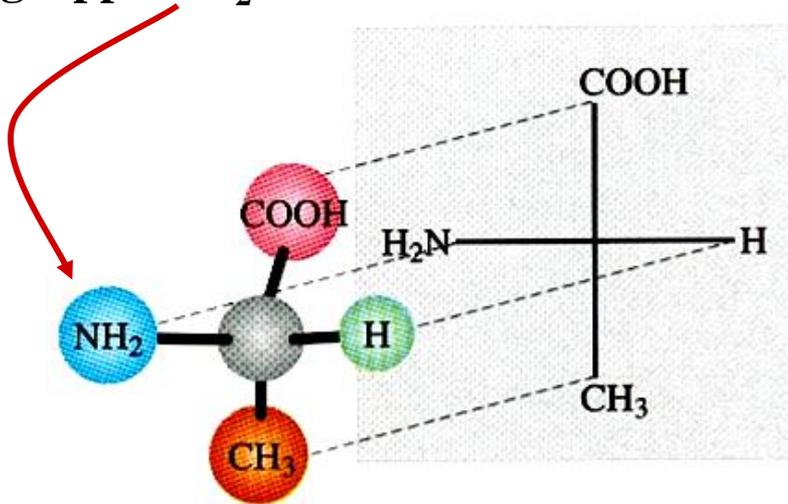
- Non bisogna fare confusione tra il segno del potere rotatorio e la sigla che designa la configurazione.
- Un composto di configurazione D può essere indifferentemente o destrogiro (+) o levogiro (-) dipendendo dalla natura del composto preso in considerazione.
- Il potere rotatorio è una grandezza fisica, mentre il sistema D-L è una convenzione utilizzata per distinguere le configurazioni dei due enantiomeri.

# SISTEMA D-L applicato agli amminoacidi

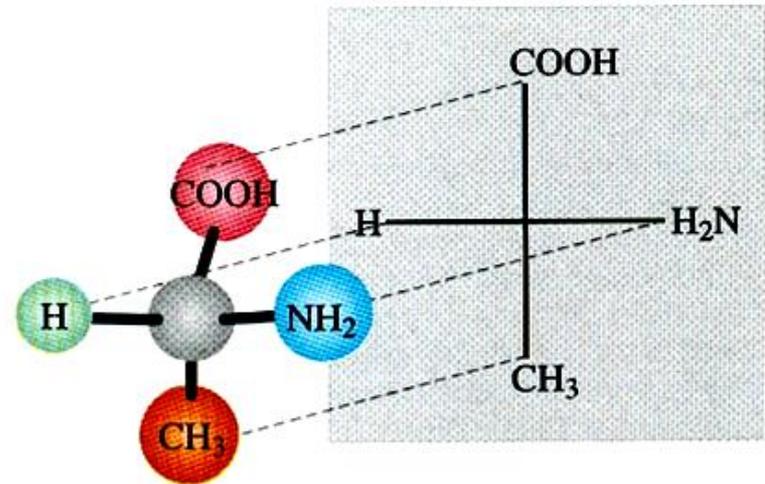
**Esempio: alanina** (amminoacido apolare)

Si dispone sempre la molecola con il gruppo carbossilico in alto e il gruppo R ( $\text{CH}_3$ ) in basso

Si valuta poi la posizione del gruppo  $\text{NH}_2$



**L-alanina**

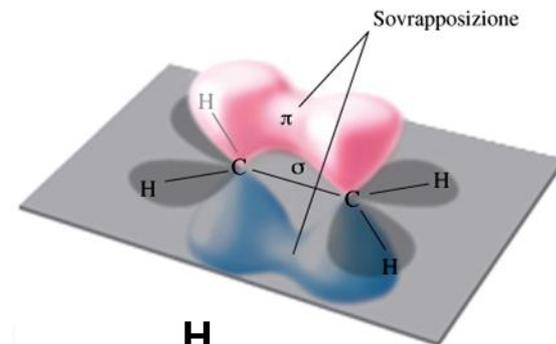


**D-alanina**

# ALCHENI

Sono idrocarburi aventi formula generale:  $C_nH_{2n}$

Sono idrocarburi che presentano il doppio legame



L'alchene più semplice è l'**etene o etilene**:  $C_2H_4$   $\rightarrow$   $\begin{array}{c} H & & H \\ & \backslash & / \\ & C = C \\ & / & \backslash \\ H & & H \end{array}$

Gli alcheni hanno una struttura planare in cui gli atomi di C legati con doppio legame e i 4 sostituenti ad essi legati si trovano tutti sullo stesso piano.

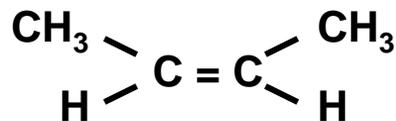
La desinenza è **-ene** e a cominciare dagli alcheni a 4 atomi di carbonio esiste l'**isomeria di posizione**.

3 C : propene :  $CH_3-CH=CH_2$

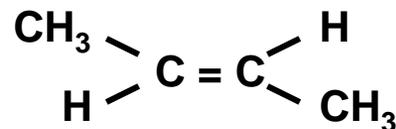
4 C : 2-butene :  $CH_3-CH=CH-CH_3$

4 C : 1-butene :  $CH_2=CH-CH_2-CH_3$

Esiste l'isomeria geometrica, es:



2-butene cis (Z)



2-butene trans (E)

**Proprietà chimico-fisiche:**

Hanno proprietà fisiche simili agli alcani; sono solubili nei comuni solventi organici, mentre sono insolubili in  $H_2O$ . Sono composti abbastanza reattivi e le loro tipiche reazioni sono quelle di **addizione elettrofila** (ed es. alogenazione degli alcheni).

# ALCOLI

Gli alcoli sono caratterizzati dalla presenza di un **gruppo ossidrile (-OH)** legato ad un carbonio che presenta legami semplici.

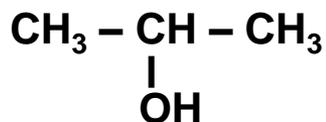
L'alcol più semplice è il **metanolo**:  $\text{CH}_3 - \text{OH}$       **etanolo**:  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

Esiste dal 3° atomo di carbonio in poi l'**isomeria di posizione**.

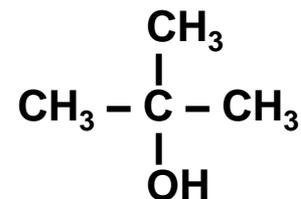
Gli alcoli possono essere distinti in:



**alcoli primari**



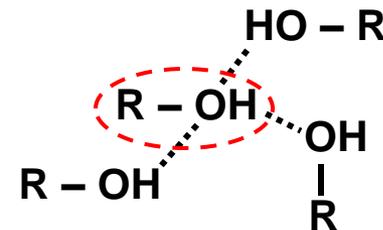
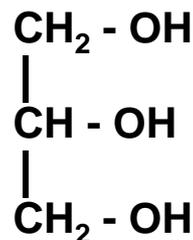
**alcoli secondari**



**alcoli terziari**

Gli alcoli sono un po' **meno acidi dell'acqua** ed inoltre quelli a basso peso molecolare **sono solubili in  $\text{H}_2\text{O}$** , dato che si formano legami ad H.

Un alcol importante, trivalente è il **glicerolo (1,2,3 propantriolo)** che esterificato da 3 molecole di acido grasso forma i **trigliceridi**.

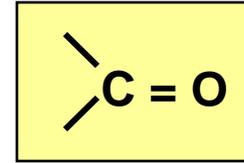


**Reazioni importanti degli alcoli:**



# ALDEIDI E CHETONI

Le aldeidi e i chetoni sono 2 classi di composti caratterizzate dalla presenza di uno **stesso gruppo funzionale detto carbonilico**:

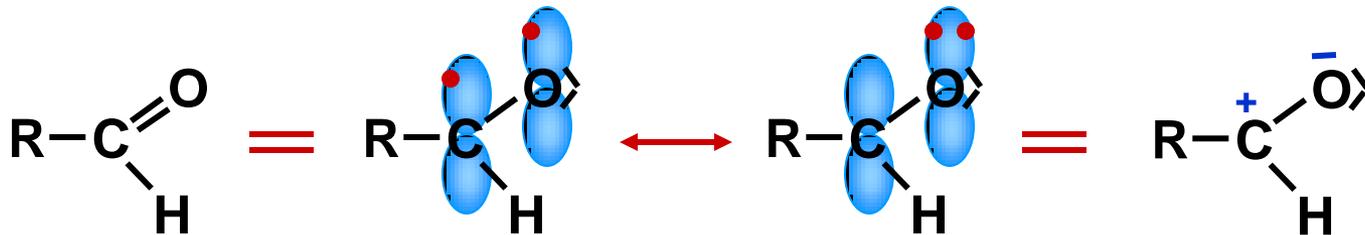


Nel caso delle aldeidi il gruppo carbonilico è legato ad un atomo di H, nei chetoni esso è legato a 2 gruppi R, che possono essere catene alifatiche o gruppi aromatici.



## Caratteristiche del gruppo carbonilico

Il gruppo carbonilico presenta una struttura planare:

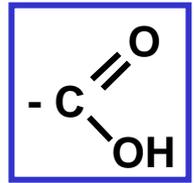


Il gruppo carbonilico risulta polarizzato in quanto l'ossigeno, più elettronegativo del carbonio tende a prendersi il doppietto di elettroni del legame  $\pi$ .

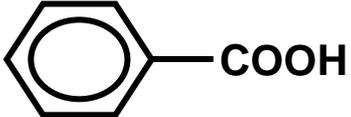
**Esisteranno pertanto due strutture in risonanza**

# ACIDI CARBOSSILICI

Gli acidi carbossilici sono composti caratterizzati dal gruppo carbossilico:



Esistono acidi carbossilici alifatici, ad es. **acido acetico**:  $\text{CH}_3 - \text{COOH}$

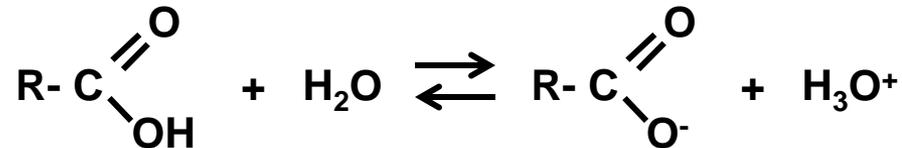
ed acidi carbossilici aromatici, ad es. **acido benzoico**: 

Il suffisso è **-oico**

Gli acidi carbossilici sono **composti polari** in grado di formare legami ad H:



Gli acidi carbossilici, in soluzione acquosa, si comportano come acidi deboli, dando luogo all'equilibrio:

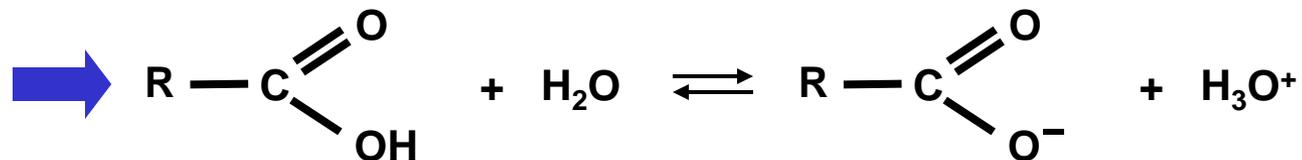


# CARATTERISTICHE DEL GRUPPO CARBOSSILICO

Gli acidi carbossilici, in soluzione  
acquosa, si comportano come

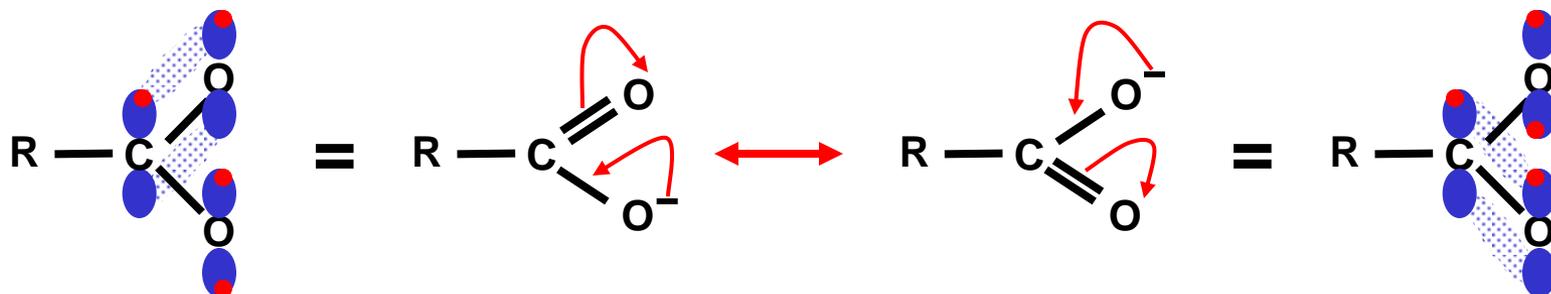
**acidi deboli** ( $K_a = 10^{-5} \text{ M}$ ),

dando luogo all'equilibrio

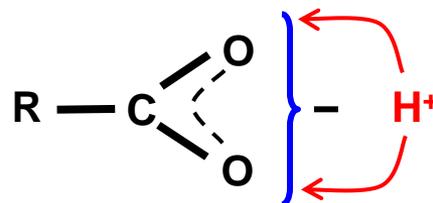


**ione carbossilato**

Lo ione carbossilato è stabilizzato per risonanza:

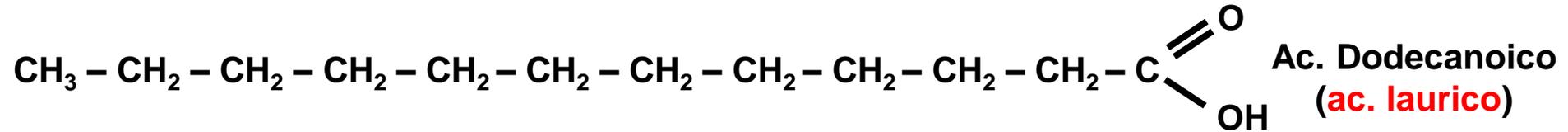


La struttura reale dello ione carbossilato è quindi:



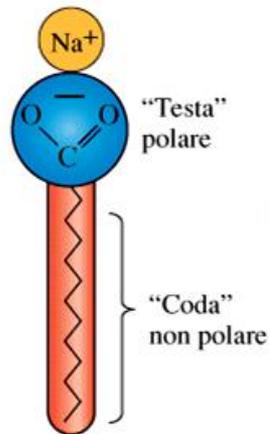
La carica negativa è condivisa equamente tra i due atomi di ossigeno, così  
**il protone ( $\text{H}^+$ ) salta da uno all'altro atomo di ossigeno,  $10^8$  volte al secondo.**

Gli acidi carbossilici alifatici a lunga catena, da 10 a 26 atomi di carbonio, sono detti **ACIDI GRASSI** e partecipano alla formazione di trigliceridi ed esteri del colesterolo.

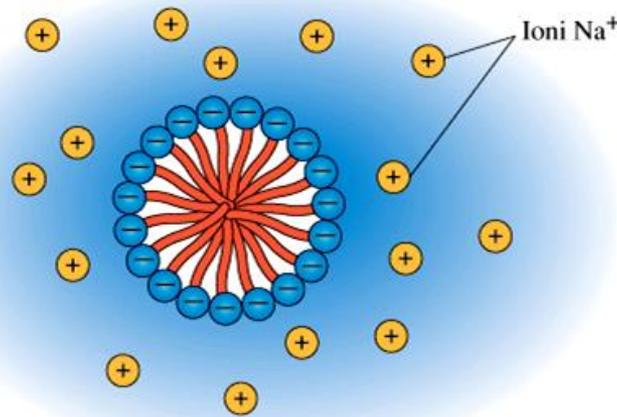


I Sali di Na o K degli acidi grassi costituiscono i **SAPONI**, tensioattivi che abbassano la tensione superficiale dei liquidi.

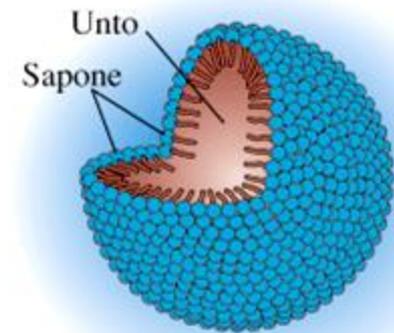
Un sapone



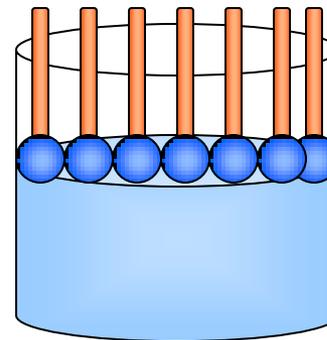
Sezione trasversale di una micella di sapone in acqua



Micelle di sapone con l'unto solubilizzato



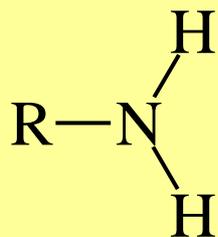
Disposizione degli ioni carbossilati sulla superficie dell'acqua



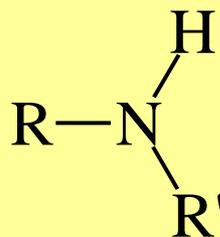
# AMMINE

Si chiamano primarie le ammine che hanno un solo gruppo alchilico o aromatico legato all'azoto.

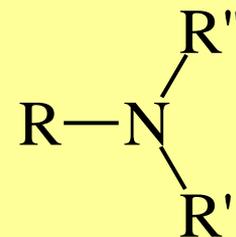
Sono secondarie e terziarie le ammine al cui atomo di azoto sono legate, rispettivamente, due e tre gruppi aromatici o alifatici



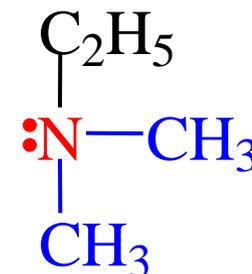
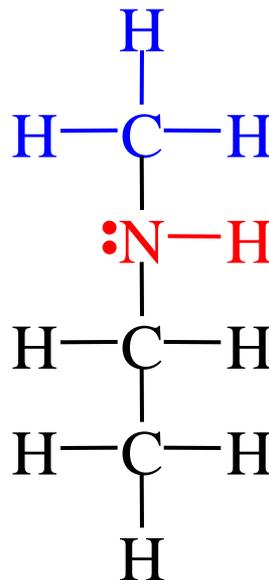
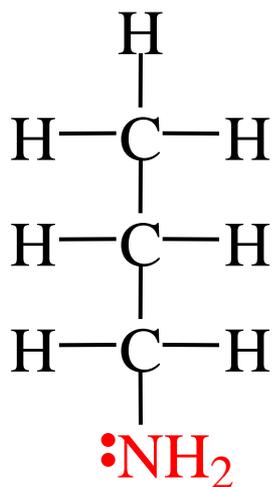
ammina primaria



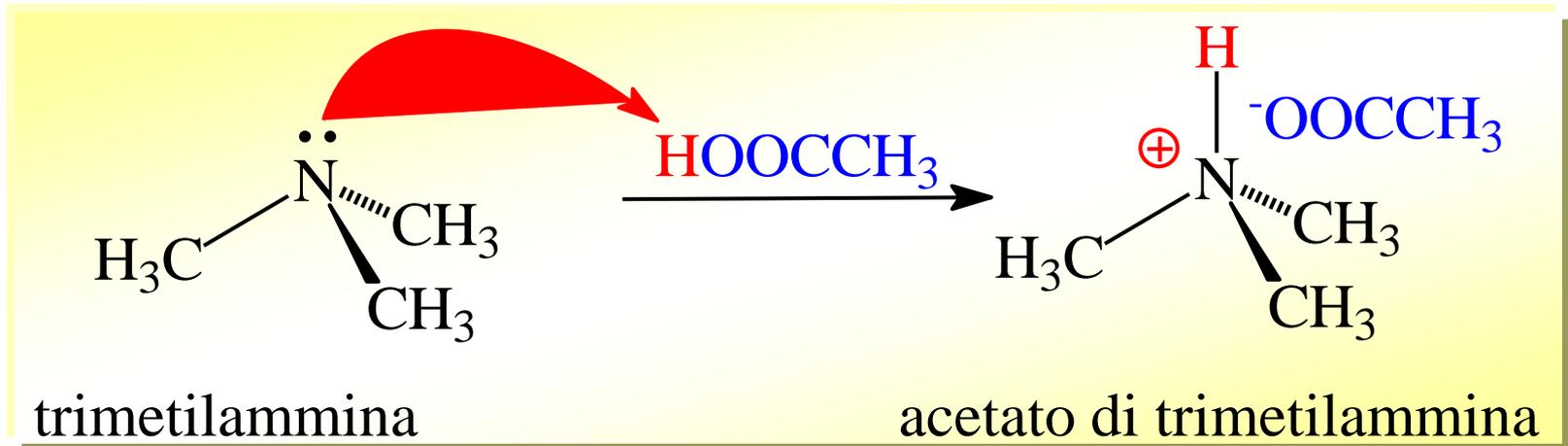
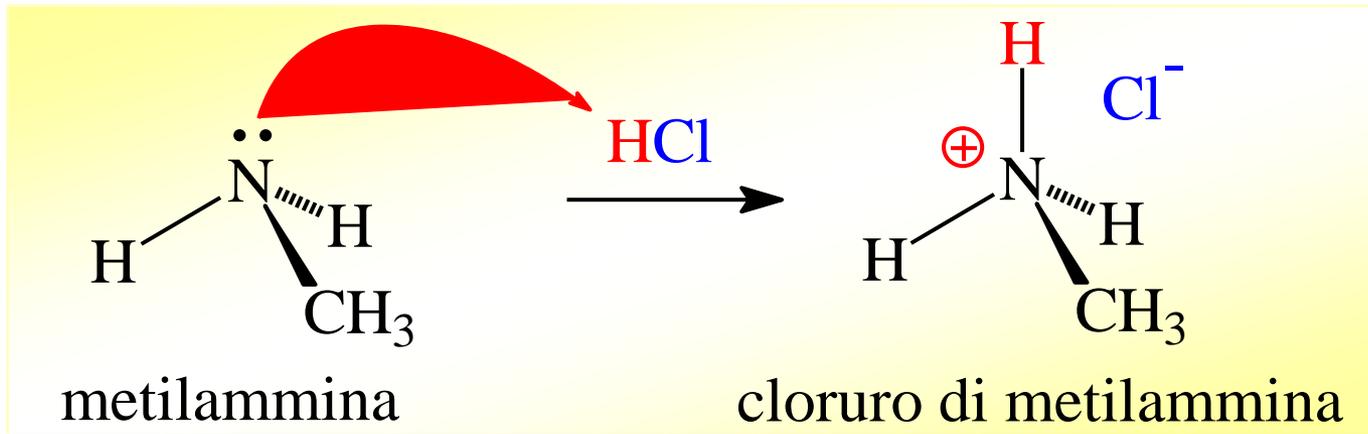
ammina secondaria



ammina terziaria



Per il loro carattere basico, le ammine reagiscono con gli acidi minerali come basi di Brönsted, trasformandosi in sali di alchilammonio.



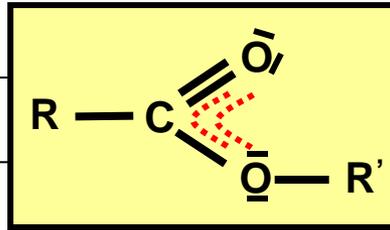
Reazione importante: ALDEIDE + AMMINA PRIMARIA  $\xrightleftharpoons{H^+}$  BASE DI SCHIFF + H<sub>2</sub>O

Le basi di Schiff sono intermedi importanti nelle reazioni di transaminazione catalizzate da enzimi detti **transaminasi**.

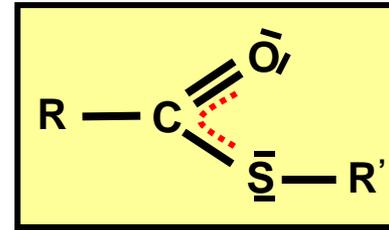
# ESTERI E TIOESTERI

Composti con formula:

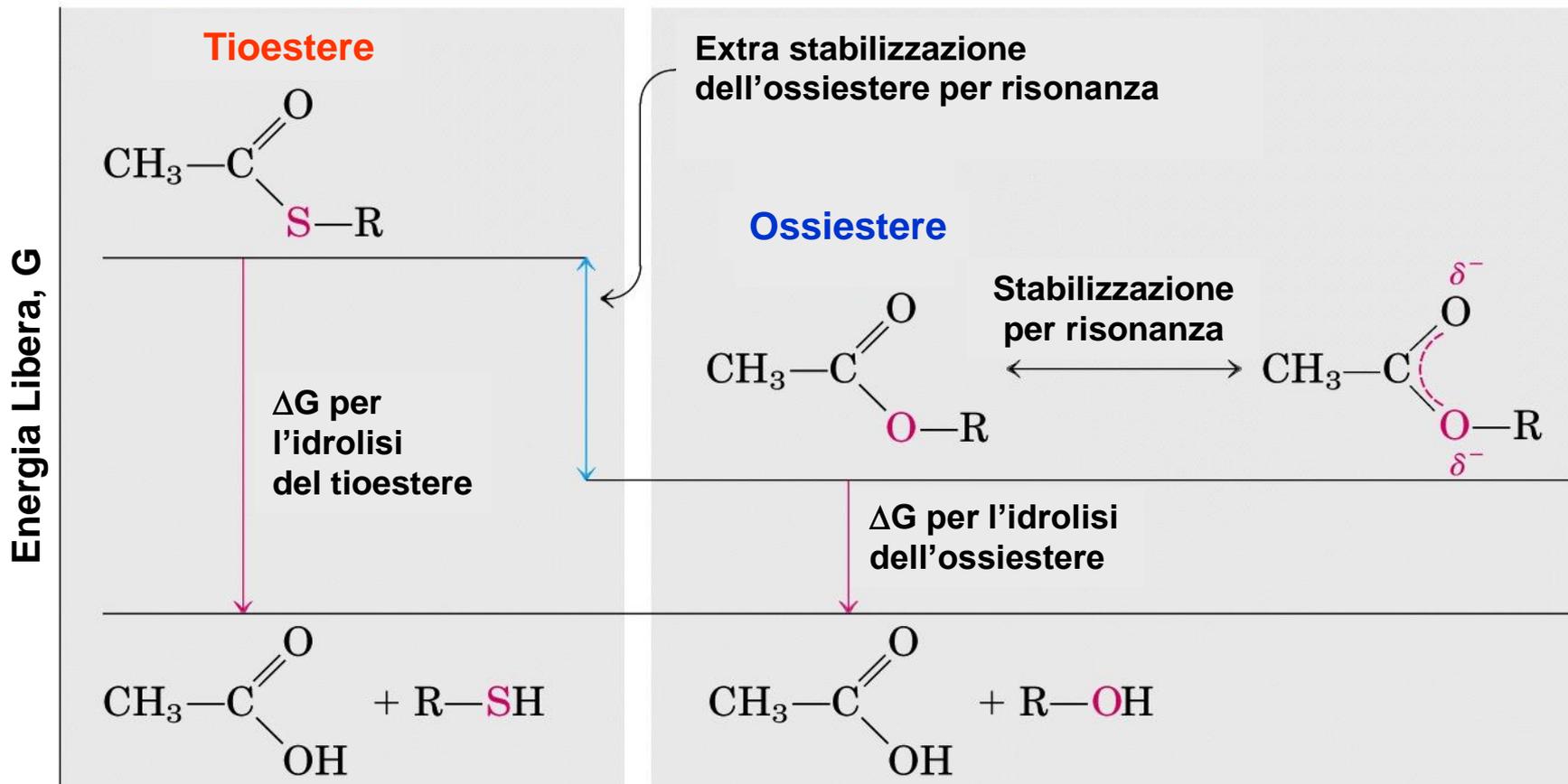
**Estere**



**Tioestere**

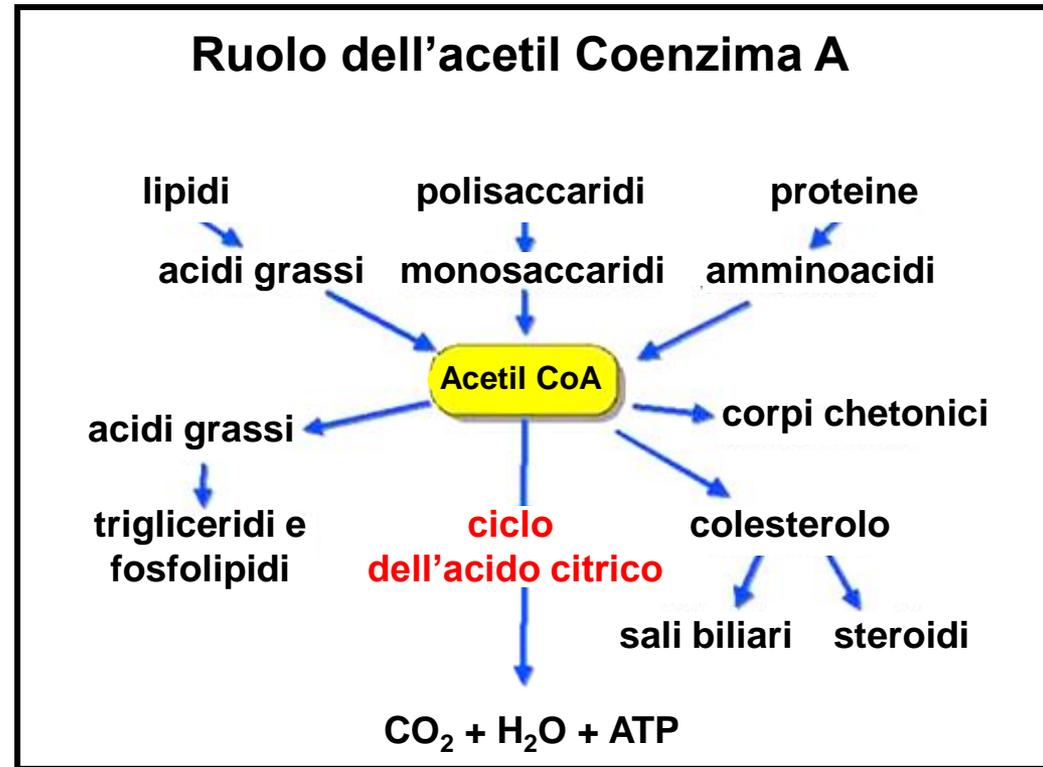
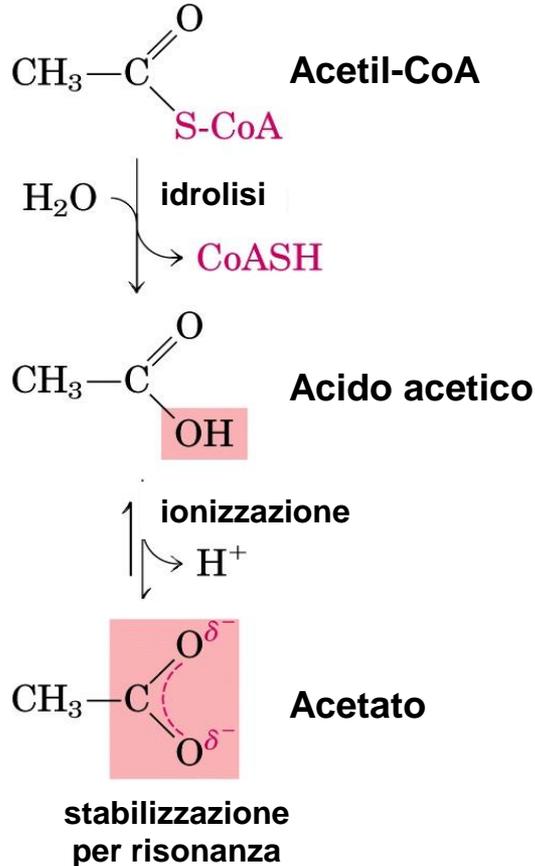


L'idrolisi di un tioestere comporta, data la minore stabilizzazione per risonanza, un  $\Delta G$  più negativo rispetto all'idrolisi di un ossiestere



# Un importante tioestere del metabolismo cellulare è:

## Acetil-CoA

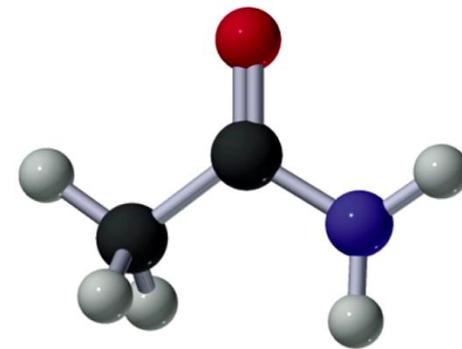


$$\Delta G'^{\circ} = -32,2 \text{ kJ/mole}$$

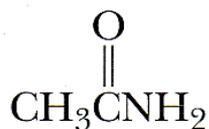
# AMMIDI

Un'amide presenta un gruppo  $-NH_2$ ,  $-NHR$  o  $-NR_2$  al posto del gruppo  $-OH$  di un acido carbossilico.

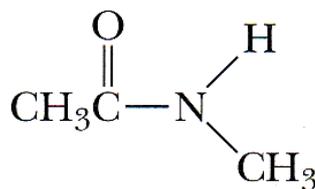
I nomi delle ammidi derivano da quelli degli acidi, omettendo il termine acido e sostituendo la desinenza "oico" con "ammide".



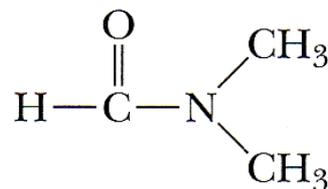
Pertanto avremo:



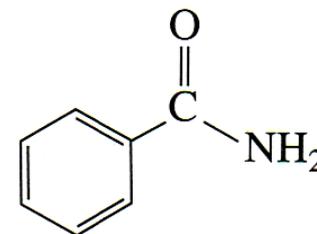
Acetammide  
(una amide 1<sup>a</sup>)



*N*-Metilacetammide  
(una amide 2<sup>a</sup>)



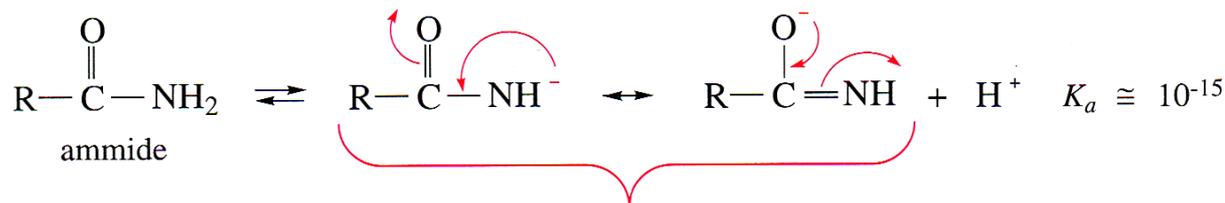
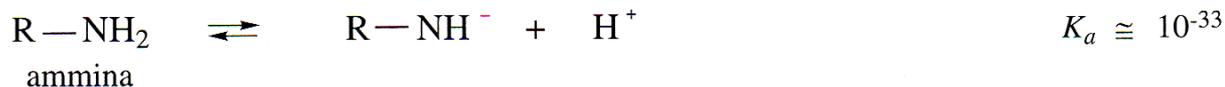
*N,N*-Dimetilformammide (DMF)  
(una amide 3<sup>a</sup>)



Benzammide  
(una amide aromatica)

Il legame N – H delle ammidi presenta un grado di acidità paragonabile a quello dell'acqua e superiore a quello del legame N – H delle ammine.

**Spiegazione:**

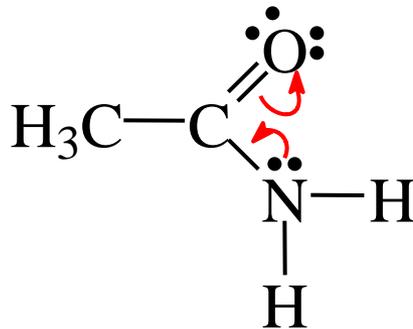


# Le ammidi hanno caratteristiche strutturali che sono uniche tra i derivati degli acidi carbossilici

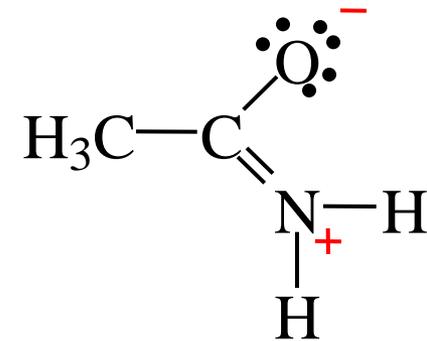
Il legame C – N nell'ammido ha un carattere di parziale doppio legame in quanto esiste una **struttura in risonanza** che permette anche **un equilibrio tautomerico**.

## acetammide

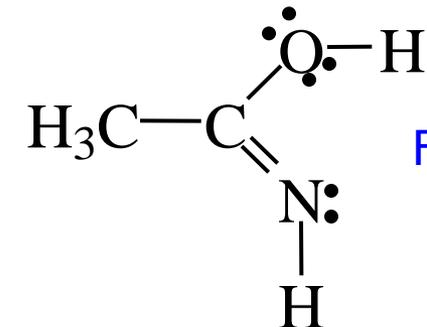
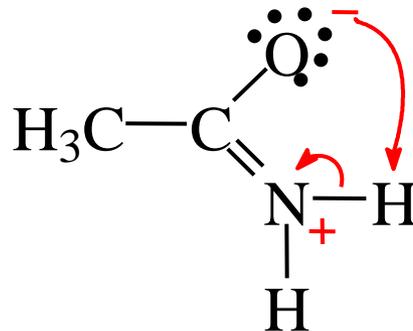
Forma chetonica



risonanza

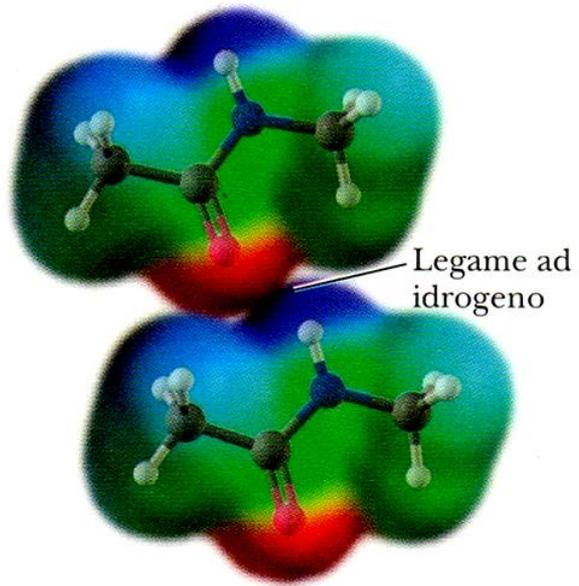
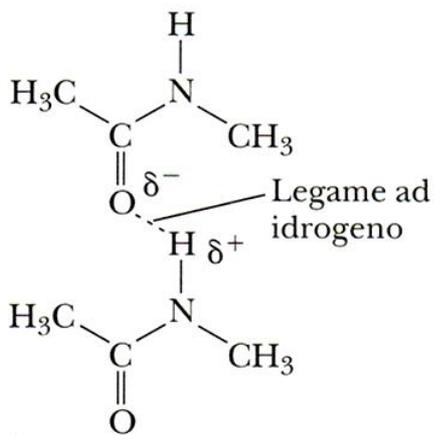


tautomeria



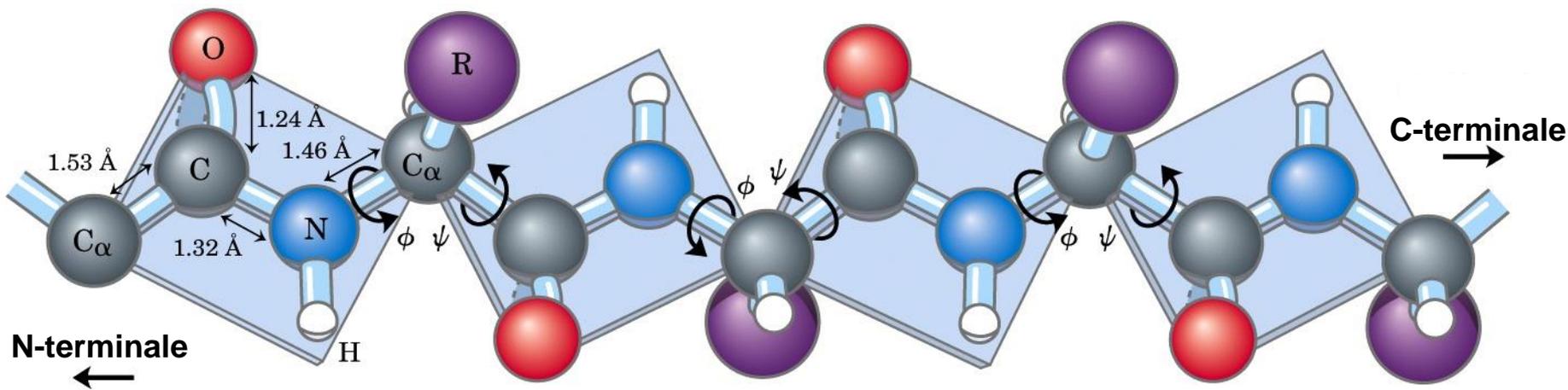
Forma enolica

# Possibilità per le ammidi di formare forti legami ad idrogeno



**Il legame peptidico è un legame carboamidico**

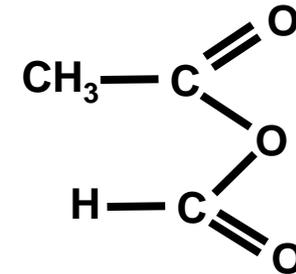
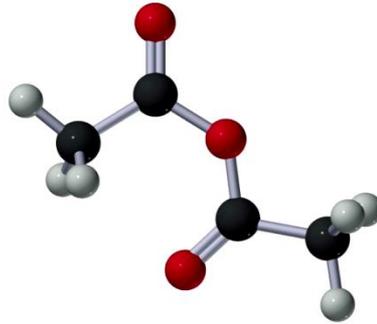
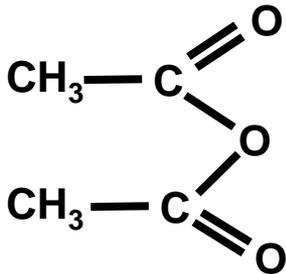
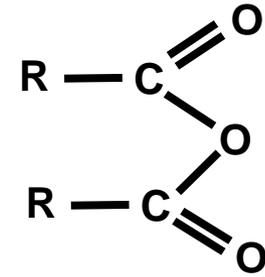
## Tratto di una catena polipeptidica



# ANIDRIDI

Le anidridi presentano formula generale:

Se i due gruppi R sono uguali abbiamo le **anidridi simmetriche**, se sono diversi abbiamo le **anidridi miste**.



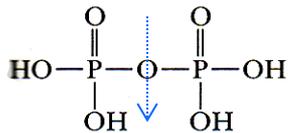
**anidride etanoica**

**anidride acetica (anidride simmetrica)**

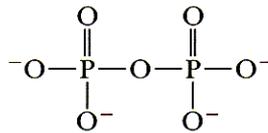
**anidride etanoica metanoica**

**anidride acetica formica (anidride mista)**

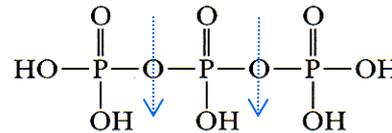
**Le anidridi sono facilmente idrolizzabili**; l'idrolisi di **anidridi inorganiche** come quella ortofosforica presente nei nucleotidi trifosfati (ad es. **ATP**, **GTP**) rilascia circa **31 KJ/mole di energia utilizzabile per compiere lavoro**.



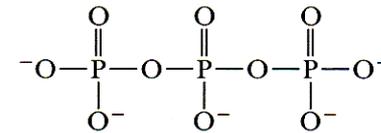
**Acido difosforico**  
**(Acido pirofosforico)**



**Ione difosfato**  
**(Ione pirofosfato)**



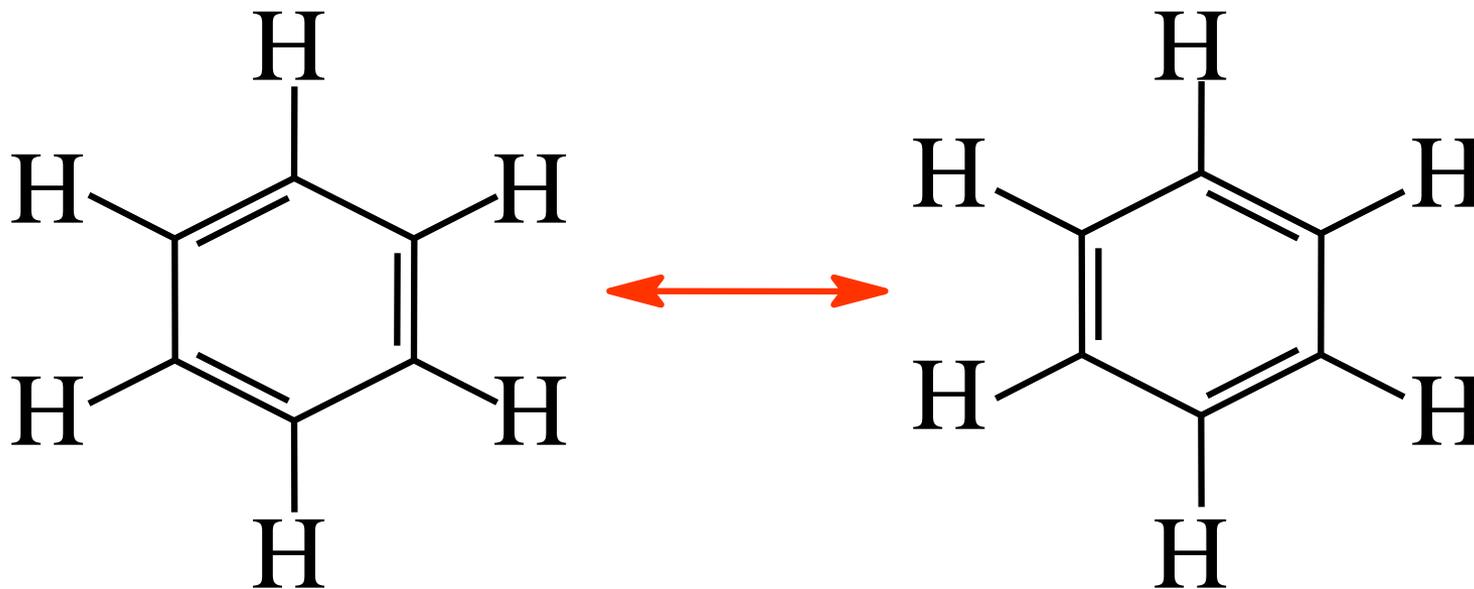
**Acido**  
**trifosforico**



**Ione**  
**trifosfato**

# BENZENE: un archetipo dei composti aromatici

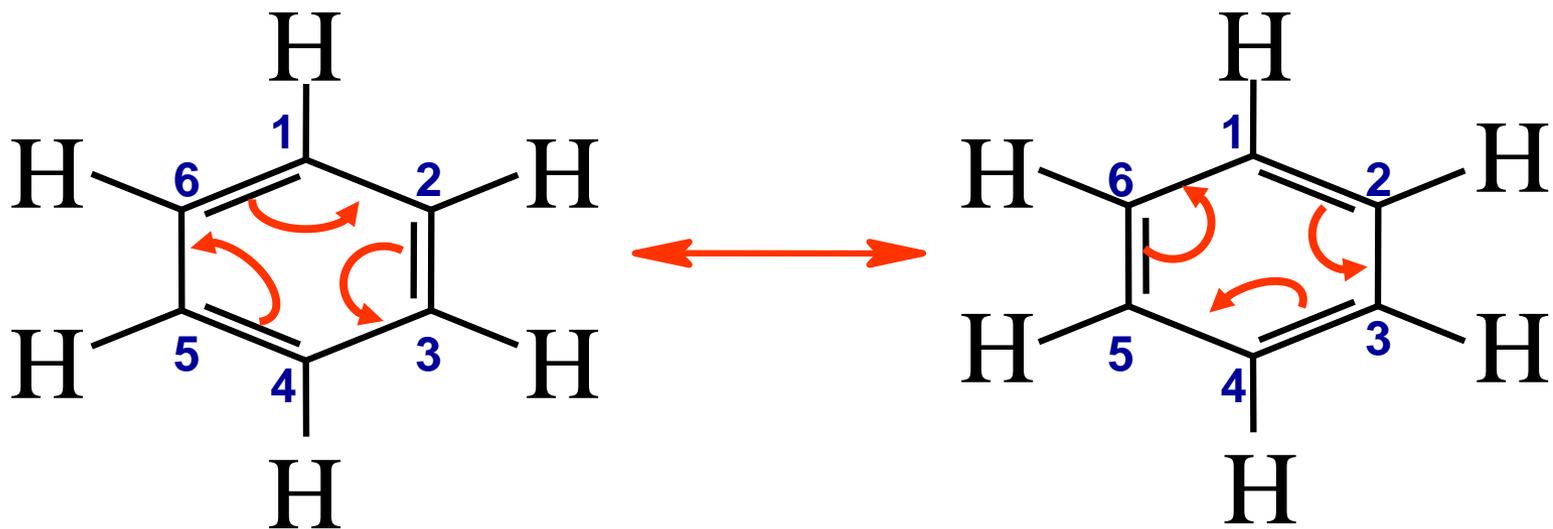
Il benzene è un composto ciclico avente formula bruta:  $C_6H_6$



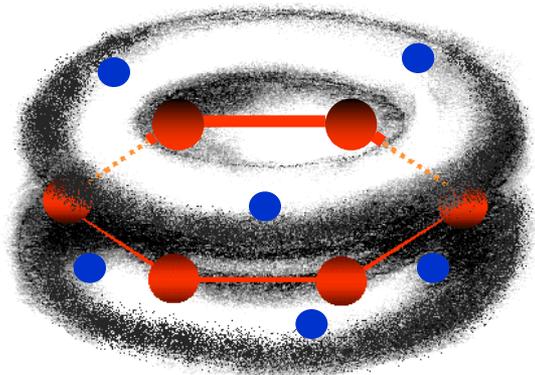
**Le due strutture limite proposte da Kekulé non giustificano comunque le proprietà del benzene, pertanto nessuna delle due strutture limite è sufficiente a descrivere la struttura del benzene !**

La **TEORIA DELLA RISONANZA** dimostra invece che:

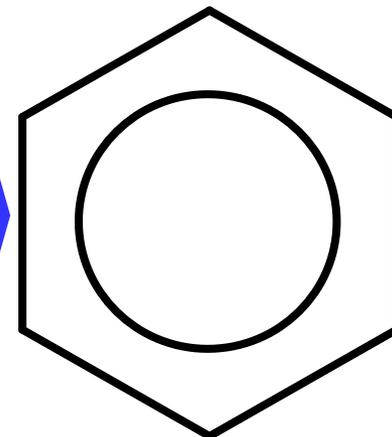
1. Nessuna delle due forme limite è reale.
2. La struttura reale corrisponde ad una “*via di mezzo*” tra le due strutture limite detta **IBRIDO DI RISONANZA**.
3. L'ibrido di risonanza presenta un livello energetico inferiore rispetto a ciascuna delle due strutture limite teoriche e pertanto possiede una certa stabilità.
4. Le lunghezze dei legami C – C nell'ibrido di risonanza sono tutte equivalenti ed intermedie tra la lunghezza a singolo e quella a doppio legame.



I 6 elettroni formano un'unica nube elettronica continua che avvolge i 6 atomi di C al di sopra e al di sotto del piano dell'esagono.



La completa delocalizzazione dei 6 elettroni in un'unica nube elettronica che li contiene, è detta **corrente di anello** ed è rappresentata graficamente con un anello interno all'esagono nei cui vertici sono collocati i 6 atomi di carbonio.



## REGOLA DI HÜCKEL

Quando un **composto ciclico e planare** presenta un **ben preciso numero di elettroni delocalizzati** sull'intera struttura ciclica della molecola allora il **composto sarà aromatico**.

Il numero di elettroni delocalizzati deve essere pari a  **$4n + 2$**  (con  $n = 1, 2, 3, \dots$ )

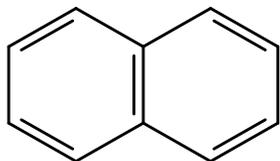
Es.

Se un composto ciclico e planare presenta **10** elettroni delocalizzati  $\Rightarrow$  è aromatico

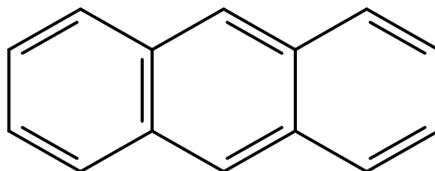
Se un composto ciclico e planare presenta **8** elettroni (delocalizzati)  $\Rightarrow$  non è aromatico

## IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (I.P.A.)

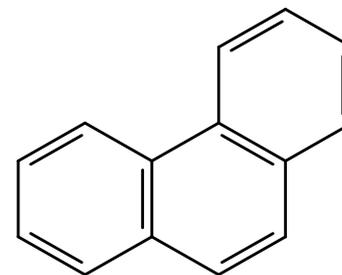
Sono idrocarburi formati da due o più anelli benzenici legati con un lato comune. Sono considerati aromatici in quanto si comportano come il benzene per quanto riguarda la reattività chimica e il comportamento spettroscopico.



naftalene



antracene



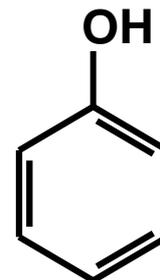
fenantrene

Si ritrovano nei residui di petrolio altobollente, nel catrame minerale. Possono generarsi dalla combustione incompleta di materiali organici. Alcuni sono presenti nel fumo delle sigarette e nell'asfalto.

**Sono composti tossici; alcuni sono potenti cancerogeni (benzopirene e dibenzoantracene).**

# FENOLI

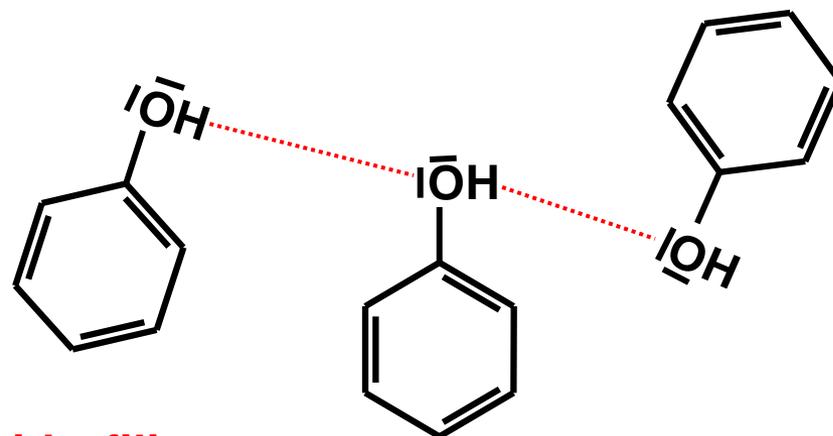
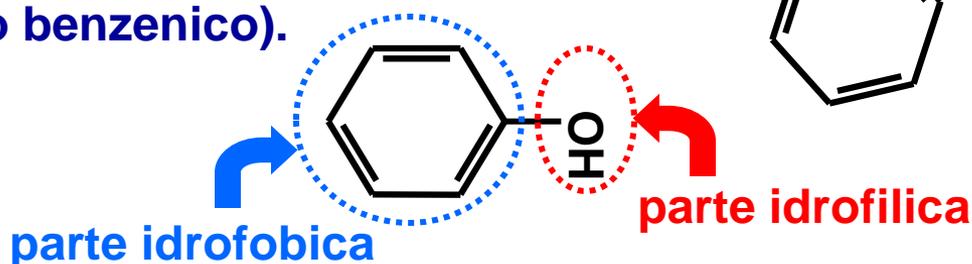
Composti in cui il gruppo ossidrilico -OH è legato direttamente all'anello benzenico.



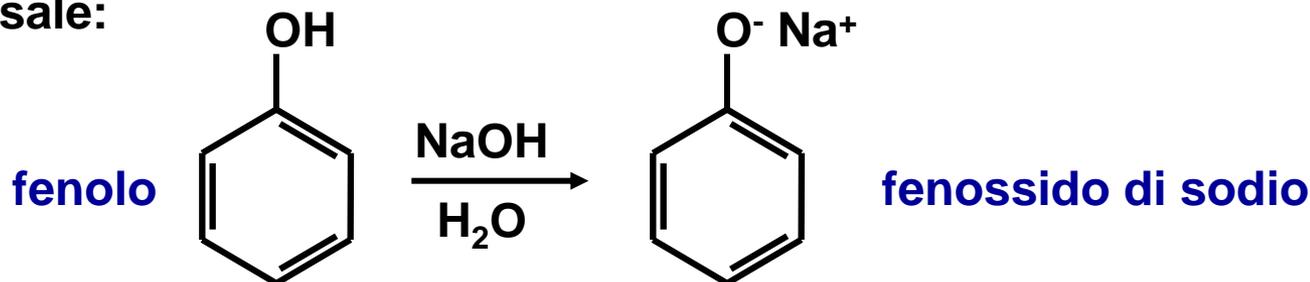
## Proprietà fisiche:

Come gli alcoli, i fenoli formano legami ad H intermolecolari e presentano quindi un punto di ebollizione e di fusione più alti rispetto agli idrocarburi di pari peso molecolare.

Sono moderatamente solubili in acqua data la contrapposizione tra la parte idrofilica (-OH) e la parte idrofobica (anello benzenico).



In soluzioni acquose basiche tuttavia il fenolo si scioglie completamente formando il sale:



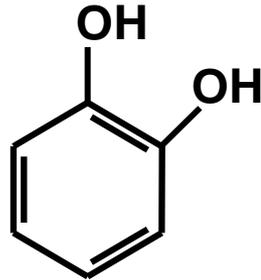


# POLIFENOLI

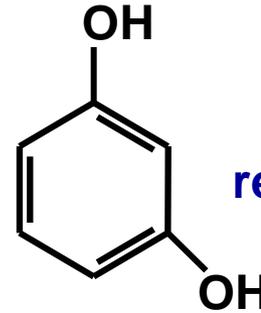
Sono costituiti da più gruppi -OH legati all'anello benzenico.

*Esempi :*

pirocatechina



resorcina



Rivestono particolare importanza per la salute umana in quanto sembrano possedere attività antiossidante, antiaterogena, anticancerogena (**resveratrolo**, **quercitina**)

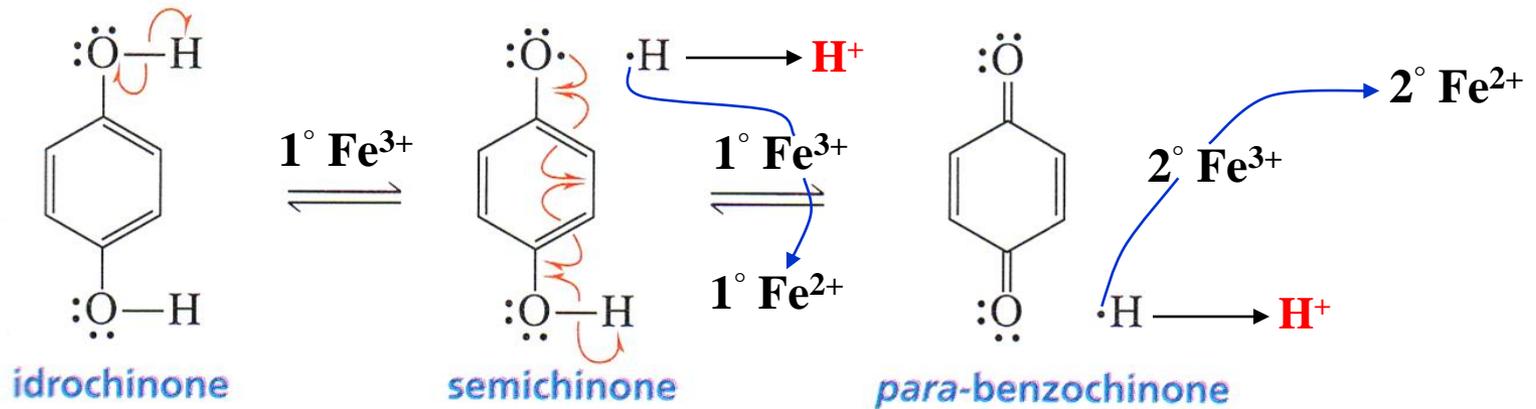


Particolarmente importante è l' **1,4 diidrossibenzene** detto anche **IDROCHINONE**:



L'idrochinone può essere ossidato a parachinone perdendo 2 elettroni in due successive reazioni di ossidazione in cui si forma il radicale semichinonico come intermedio

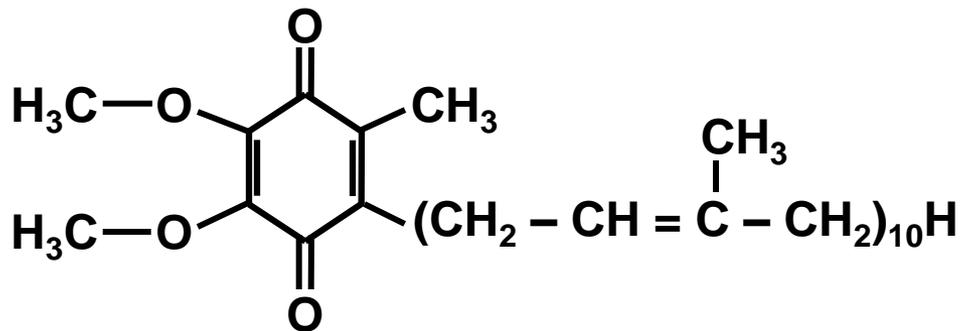
## Schema della reazione di ossidazione dell'idrochinone



Idrochinoni di grande interesse biologico sono:

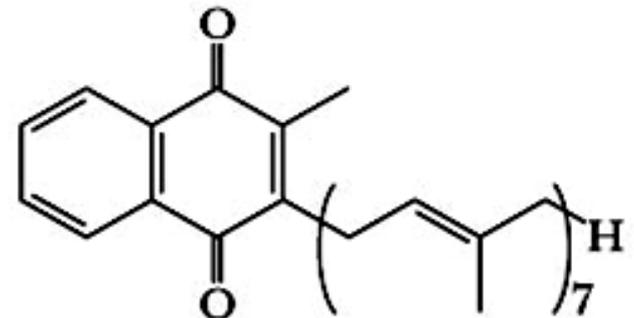
### COENZIMA $\text{Q}_{10}$ (forma ossidata)

(funge da trasportatore di  $e^-$  nella catena respiratoria mitocondriale)



### VITAMINA $\text{K}_2$ (MENACHINONE)

(essenziale per la sintesi della protrombina nel fegato e quindi importante per il meccanismo di coagulazione del sangue)

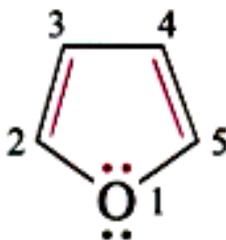


# ETEROCICLI

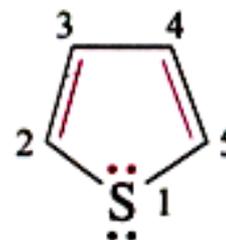
Si chiamano eterocicli i composti ciclici che presentano sull'anello uno o più atomi diversi dal carbonio.

Eterocicli  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Eterocicli non aromatici} \\ \text{Eterocicli aromatici} \end{array} \right.$

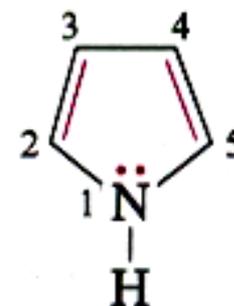
Importanti eterocicli a carattere aromatico sono quelli a 5 atomi con 1 eteroatomo:



furano



tiofene



pirrolo

il **gruppo eme** presente nell'emoglobina e nei citocromi è **costituito da 4 molecole di pirrolo** unite a formare un grosso anello al cui centro si trova uno **ione di ferro**.



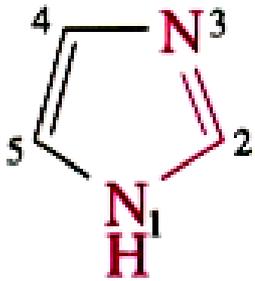
Emoglobina }  $\text{Fe}^{2+}$   
Mioglobina }

Citocromi }  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

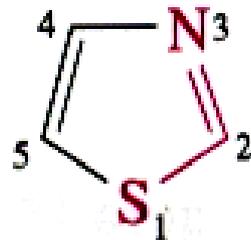
Clorofilla }  $\text{Mg}^{2+}$

Vitamina B12  
(anello Corrinico) }  $\text{Co}^{+}$

## Eterocicli aromatici a 5 atomi con 2 eteroatomi

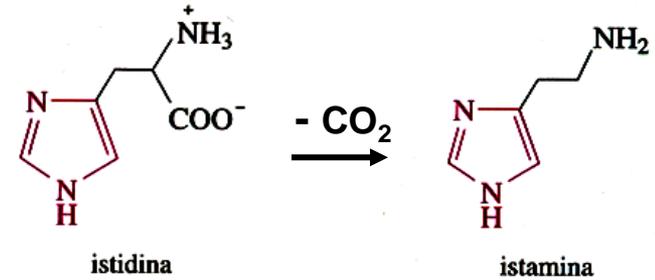


imidazolo



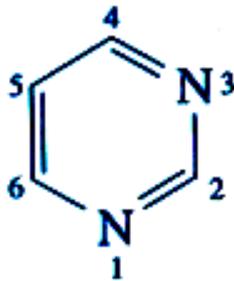
tiazolo

L'imidazolo è presente nell'amminoacido **ISTIDINA**



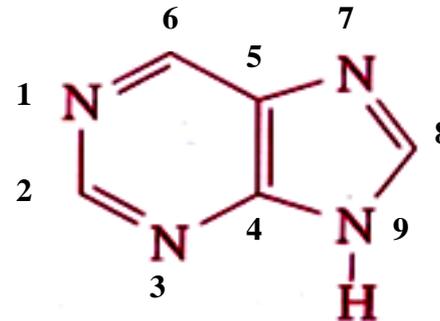
Un derivato dell'istidina è l'**ISTAMINA**, vasodilatatore, che svolge un ruolo centrale nei fenomeni allergici.

## Eterocicli aromatici a 6 atomi con 2 eteroatomi



pirimidina

**Basi pirimidiniche**



purina

**Basi puriniche**

basi azotate presenti negli acidi nucleici