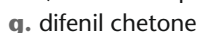
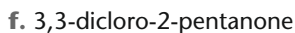
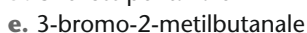
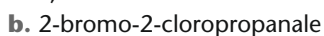
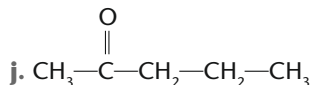
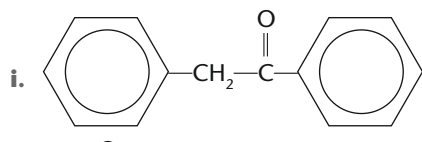
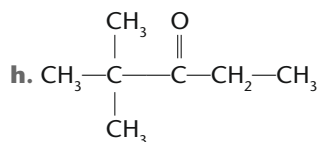
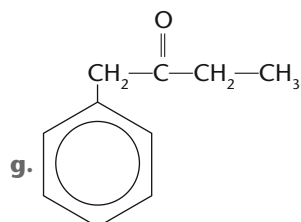
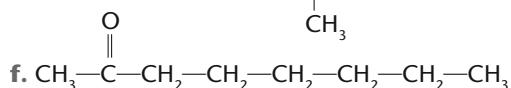
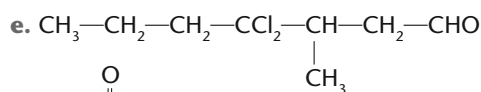
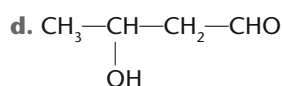
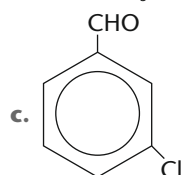
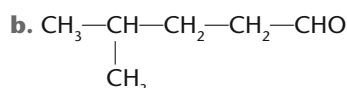
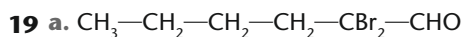


## Chimica organica: dalle aldeidi agli eterocicli • Capitolo C5

### VERIFICA LE TUE CONOSCENZE

<b>1</b> C	<b>5</b> A	<b>9</b> D	<b>13</b> D	<b>17</b> C
<b>2</b> C	<b>6</b> B	<b>10</b> C	<b>14</b> C	<b>18</b> B
<b>3</b> B	<b>7</b> D	<b>11</b> C	<b>15</b> B	
<b>4</b> B	<b>8</b> A	<b>12</b> B	<b>16</b> C	

### VERIFICA LE TUE ABILITÀ



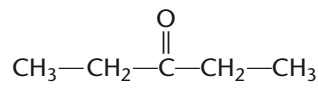
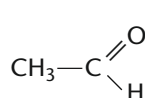
**22** Le aldeidi presentano il gruppo carbonile all'estremità della catena carboniosa e hanno quindi un atomo di idrogeno legato a esso. I chetoni presentano il gruppo carbonile in una posizione intermedia della catena.

**23** I primi quattro termini della serie di aldeidi e chetoni sono completamente solubili in acqua, perché la presenza del gruppo carbonile permette loro di formare legami a idrogeno con l'acqua. All'aumentare della lunghezza della catena prevale l'effetto idrofobico e le molecole diventano sempre meno solubili in acqua, acquistando solubilità crescente in solventi apolari. Non sono possibili invece legami a idrogeno intermolecolari: ciò giustifica le basse temperature di ebollizione e di fusione, inferiori a quelle degli alcoli e degli acidi carbossilici a parità di atomi di carbonio.

**24** L'ossidazione di un'aldeide genera il corrispondente acido carbossilico e la reazione si ferma; invece per l'aldeide formica l'ossidazione può procedere oltre e arrivare a diossido di carbonio e acqua. L'ossidazione dei chetoni genera una miscela di acidi carbossilici. Dalla riduzione delle aldeidi si possono ottenere gli alcoli primari; da quella dei chetoni gli alcoli secondari.

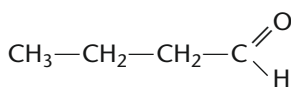
**25** La reazione di Cannizzaro avviene, in ambiente alcalino, per le aldeidi che non legano idrogeni in posizione alfa. Si tratta di una reazione di dismutazione, in cui un'aldeide si ossida generando un acido carbossilico, mentre un'altra si riduce generando un alcol.

**26**

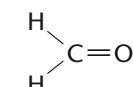


**a.** aldeide acetica

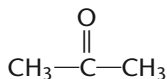
**b.** 3-pentanone



c. aldeide butirrica



d. formaldeide



e. acetone

27 a. acetone

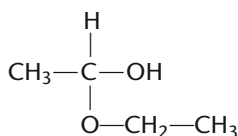
b. aldeide formica

c. aldeide propionica

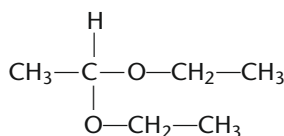
d. etil metil chetone

e. pentanale o valeraldeide

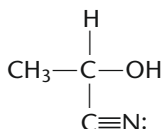
28 Nella reazione tra acetaldeide e alcol etilico, se l'alcol etilico è in quantità equimolare rispetto all'aldeide, si forma 1-etossietanolo, un emiacetale. Se, invece, l'alcol etilico è in eccesso rispetto all'aldeide, si forma 1,1-dietossietano, un acetale. Nella reazione tra acetaldeide e ione cianuro, si forma 2-idrossipropanonitrile, una cianidrina.



1-etossietanolo  
(emiacetale)

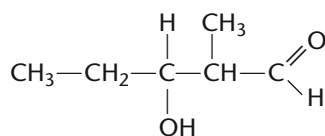
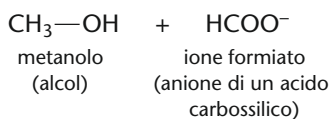


1,1-dietossietano  
(acetale)



2-idrossipropanonitrile  
(cianidrina)

29 La formaldeide non presenta idrogeni in posizione alfa, perciò in ambiente alcalino dà la reazione di Cannizzaro, in cui si formano metanolo, un alcol, e lo ione formiato, l'anione di un acido carbossilico. La propionaldeide, invece, presenta idrogeni in alfa, per cui in ambiente alcalino dà una reazione di condensazione aldolica.



3-idrossi-2-metilpentanale  
(aldolo)

30 a. Le aldeidi presentano un gruppo  $-\text{CHO}$  all'estremità della catena carboniosa.

b. Il gruppo carbonilico è costituito da un carbonio che ha ibridazione  $sp^2$  legato con un doppio legame a un atomo di ossigeno; il carbonile mostra quindi una geometria planare.

c. Un agente nucleofilo è una specie chimica che presenta una carica negativa o un doppietto elettronico libero, per cui agisce come una base di Lewis.

31 a. Gli atomi di idrogeno in  $\alpha$  sono legati al carbonio alfa, cioè all'atomo di carbonio che lega il gruppo aldeidico.

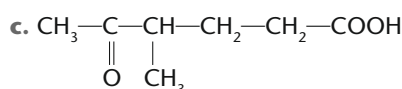
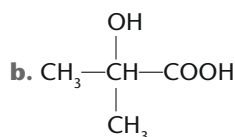
b. Un aldolo è un composto che contiene contemporaneamente il gruppo funzionale aldeidico e quello alcolico.

c. La reazione di Cannizzaro consiste in una reazione di dismutazione, ovvero un'ossidazione in cui una molecola di aldeide agisce da ossidante e un'altra da riducente. Avviene in ambiente alcalino con aldeidi che non legano idrogeni in posizione alfa.

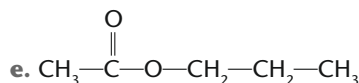
32 Gli acidi carbossilici, grazie alla presenza del gruppo carbossilico, possono formare facilmente legami a idrogeno intermolecolari; ciò determina temperature di fusione e di ebollizione piuttosto elevate e una certa solubilità in acqua, che diminuisce all'aumentare della catena carboniosa.

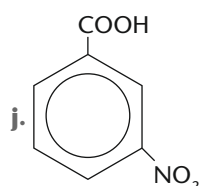
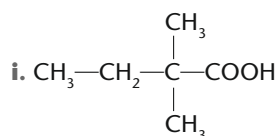
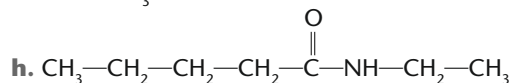
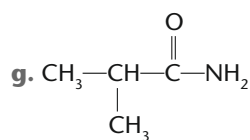
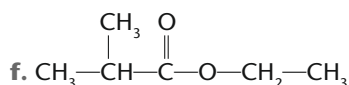
33 In base alla nomenclatura IUPAC, la posizione dei sostituenti lungo la catena viene indicata con un numero, che viene determinato numerando la catena a partire dall'atomo di carbonio del gruppo carbossilico. È molto in uso anche una nomenclatura con cui si indica la posizione di eventuali sostituenti nella catena dell'acido carbossilico con le lettere dell'alfabeto greco, assegnando la lettera alfa all'atomo di carbonio che lega direttamente il gruppo carbossilico.

34 a.  $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$



d.  $(\text{CH}_3-\text{COO}^-)_2\text{Ca}^{2+}$





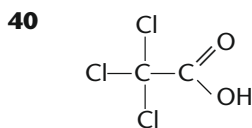
- 35** a. acido 4-bromopentanoico  
 b. acido 4-idrossi-2-metilpentanoico  
 c. acido 2-metil-3-ossopentanoico  
 d. butanoato di potassio  
 e. etanoato di isopropile  
 f. N-etil-N-metilpropanammide

**36** b. < a. < c.

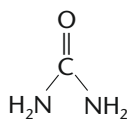
**37** L'urea è la molecola utilizzata dai mammiferi per eliminare l'azoto ammoniacale che deriva dal metabolismo degli amminoacidi. È inoltre la molecola di base usata per la sintesi di composti che hanno avuto una grandissima importanza da un punto di vista farmacologico.

**38** L'acido citrico è un acido tricarbossilico.

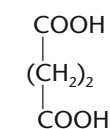
**39** Dalla riduzione dell'acido piruvico si ottiene l'acido lattico.



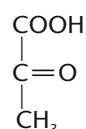
a. acido tricloroacetico



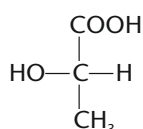
b. urea



c. acido succinico

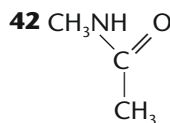


d. acido piruvico

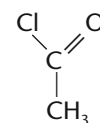


e. acido lattico

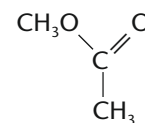
- 41** a. acido formico  
 b. acido malonico  
 c. acido lattico  
 d. acido ossalacetico



a. ammido

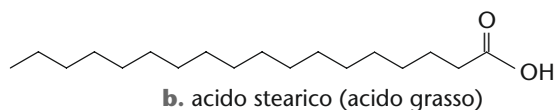
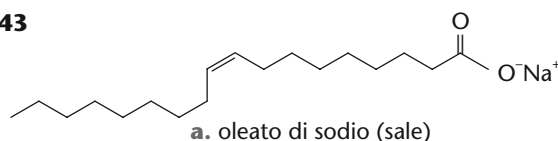


b. cloruro di acile



c. estere

**43**



**44** a. Gli *acidi carbossilici* presentano come gruppo funzionale il gruppo carbossilico, costituito da un atomo di carbonio che lega un atomo di ossigeno con un doppio legame e un gruppo —OH con un legame singolo. Il gruppo carbossilico può essere legato a un gruppo alchilico o arilico.

b. La *sostituzione acilica* consiste nella sostituzione del gruppo —OH del gruppo carbossilico con altri gruppi caratteristici grazie a un meccanismo di sostituzione nucleofila, generando i derivati funzionali degli acidi carbossilici che presentano il gruppo acilico.

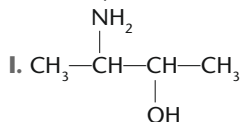
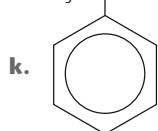
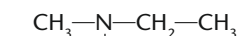
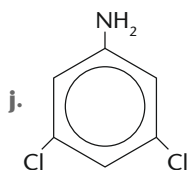
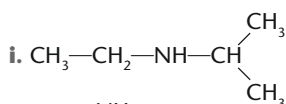
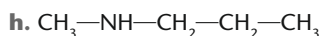
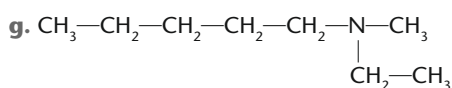
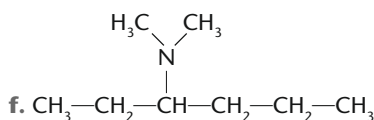
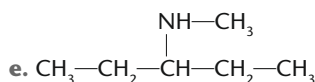
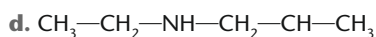
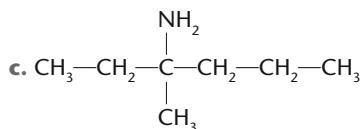
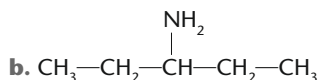
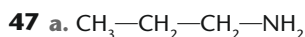
c. I *derivati funzionali degli acidi carbossilici* possono essere cloruri di acile, esteri, ammidi, anidridi, tioesteri.

**45** a. Gli *acidi grassi* sono acidi carbossilici con una catena di atomi di carbonio lunga da sei atomi in su. Si chiamano acidi grassi saturi quelli che non presentano doppi legami; quelli insaturi, invece, contengono uno o più doppi legami, che generalmente si trovano in configurazione *cis*.

b. I *saponi* sono costituiti da acidi grassi in forma salificata, che derivano dalla reazione di saponificazione tra un acido carbossilico e idrossido di sodio.

c. I *tensioattivi*, detti anche surfattanti, sono composti che hanno la capacità di ridurre la tensione superficiale dell'acqua, interferendo con la formazione dei legami a idrogeno.

**46** I doppi legami degli acidi grassi insaturi si trovano generalmente in configurazione *cis*.



- 48 a. 1-amminobutano  
 b. 2-amminobutano  
 c. 2-metil-2-amminopentano  
 d. N-metilamminoetano  
 e. N-metil-2-amminobutano  
 f. N,N-dimetilamminopentano  
 g. 4-metilanelina  
 h. 3,5-dibromoanilina

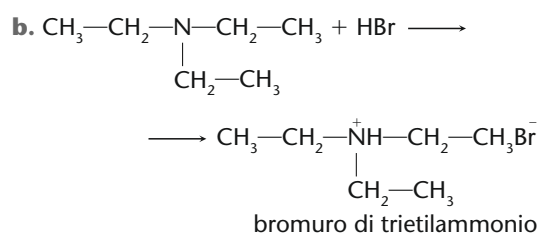
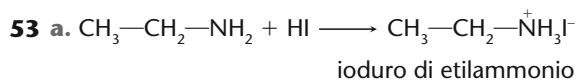
49 La basicità di un'ammina dipende dalla disponibilità del doppietto elettronico libero presente sull'atomo di azoto e aumenta in base al numero di gruppi alchilici legati all'azoto, a causa del loro effetto elettrondonatore, per cui possiamo rappresentare una scala di basicità in cui si ha:

$\text{OH}^- > \text{ammina } 3^a > \text{ammina } 2^a > \text{ammina } 1^a > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ . In realtà, in solvente acquoso, per motivi dovuti a fenomeni di solvatazione e di ingombro sterico, un'ammina terziaria mostra una basicità inferiore a quella prevista, che risulta essere compresa tra quella di un'ammina secondaria e una primaria, in base alla scala:  
 $\text{OH}^- > \text{ammina } 2^a > \text{ammina } 3^a > \text{ammina } 1^a > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ .

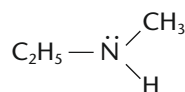
50 Le ammine primarie e secondarie presentano punti di fusione e di ebollizione superiori a quelli dei corrispondenti alcani di peso molecolare simile perché possono formare legami a idrogeno intermolecolari. Nel contempo, tali valori sono inferiori rispetto a quelli dei corrispettivi alcoli, perché l'atomo di azoto ha un raggio atomico minore e una minore elettronegatività rispetto all'ossigeno, per cui i legami a idrogeno che forma l'azoto sono meno forti di quelli che forma l'ossigeno.

51 Si ottiene un sale di ammonio che per successivo riscaldamento genera un'ammidide.

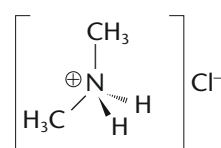
52 c. < a. < b.



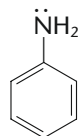
54



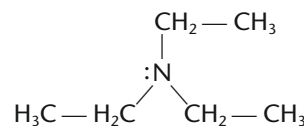
a. etilmetilammina



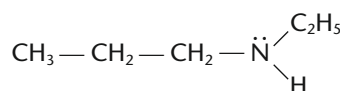
b. cloruro di dimetilammonio



c. anilina



d. trietilammina



e. etilpropilammina

55 In solvente acquoso, la dimetilammina è più basica della monometilammina; invece la trimetilammina, pur presentando tre gruppi metilici

elettrondonatori, è meno basica della dimetilammina proprio per la presenza dei tre gruppi metilici, che producono un forte ingombro sterico che ostacola la solvatazione. Quindi l'ordine di basicità sarà: dimetilammina > trimetilammina > monometilammina. In solventi apolari, non essendoci l'effetto di solvatazione da parte del solvente, si avrà una basicità dovuta sostanzialmente all'effetto elettron-donatore dei gruppi metilici; per cui si avrà: trimetilammina > dimetilammina > monometilammina.

**56 a.** Le ammine primarie presentano un unico gruppo sostituente.

**b.** Le ammine secondarie presentano due gruppi sostituenti.

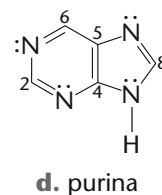
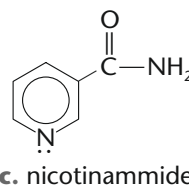
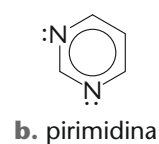
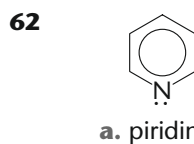
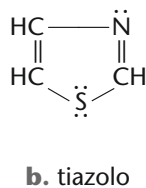
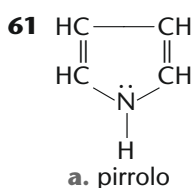
**c.** Le ammine terziarie presentano tre gruppi sostituenti.

**57** L'anello pirrolico dà origine a una struttura caratteristica detta porfina, che è la struttura di base di tutte le porfirine. Molte porfirine sono presenti in diverse proteine come gruppi prostetici, come il gruppo eme, presente nelle catene dell'emoglobina, la clorofilla e la vitamina B<sub>12</sub>. L'anello pirrolico si trova anche, condensato con un anello benzenico, nell'indolo, che è presente in importanti molecole come il triptofano, l'acido indolacetico e molti alcaloidi naturali.

**58** L'adenina è un eterociclo aromatico, formato da due anelli condensati. Come base purinica, entra nella costituzione degli acidi nucleici DNA e RNA, nella costituzione dell'ATP (molecola nella quale è convogliata tutta l'energia ottenuta dai processi metabolici), nella costituzione dell'AMP ciclico (molecola che trasduce i segnali ricevuti dall'esterno in eventi biochimici che si propagano amplificandosi a cascata all'interno delle cellule) e nella costituzione di coenzimi come NAD e FAD.

**59** Le basi pirimidiniche sono citosina, timina e uracile; derivano dalla pirimidina, un eterociclo aromatico esatomico.

**60** Le basi puriniche sono adenina e guanina; derivano dalla purina, un eterociclo aromatico formato da due anelli condensati costituiti da pirimidina e imidazolo.



**63. a.** Gli eterocicli aromatici pentatomici sono composti ciclici aromatici a cinque atomi contenenti sia carbonio sia altri elementi. Tra i più importanti vi sono pirrolo e imidazolo, che nell'anello hanno rispettivamente uno e due atomi di azoto, e tiazolo che presenta un atomo di zolfo e uno di azoto.

**b.** Gli eterocicli aromatici esatomici sono composti ciclici aromatici a sei atomi: hanno particolare rilevanza la piridina, che contiene un atomo di azoto, e pirimidina e pirazina che nell'anello hanno due atomi di azoto.

**c.** Gli eterocicli aromatici ad anelli condensati sono formati da più anelli fusi assieme: per esempio, la purina, che è un eterociclo aromatico costituito da due anelli condensati, uno di imidazolo e uno di pirimidina, o la pteridina formata anch'essa da due anelli condensati, uno di pirimidina e uno di pirazina. La isoallossazina, invece, presenta tre anelli condensati.

**64. a.** Nelle reazioni di addizione nucleofila alle aldeidi può essere possibile un meccanismo di *catalisi acida*, in cui lo ione H<sup>+</sup> svolge un ruolo fondamentale nella formazione del carbocatione, sul quale può avvenire l'attacco del nucleofilo. La catalisi acida deve essere condotta con accortezza: elevate concentrazioni di ioni H<sup>+</sup> favoriscono la formazione del carbocatione, ma parallelamente possono causare la protonazione dell'agente nucleofilo, rendendo il doppietto libero meno disponibile e quindi meno nucleofilo. Le catalisi acide sono quindi condotte a pH moderatamente acidi.

**b.** L'aldeide formica è il primo termine della serie delle aldeidi ed è la più reattiva fra tutte; viene utilizzata nella produzione di polimeri e ha proprietà battericide. Viene commercializzata come *formalina*, ossia una soluzione acquosa con una concentrazione di aldeide formica fino al 37-40%. Per evaporazione, dalla formalina si ottiene un polimero solido chiamato *paraformaldeide*.

**c.** I principali agenti nucleofili sono: le ammine, in quanto l'atomo di azoto presenta un doppietto libero; gli alcoli, poiché l'atomo di ossigeno presenta due doppietti liberi; lo ione cianuro, che è un anione che deriva dalla dissociazione dell'acido cianidrico e presenta una carica negativa. Dalla reazione di un'aldeide con un'ammina primaria si ottengono le immine o basi di Schiff; con un alcol si ottengono emiacetali e acetali; con lo ione cianuro si ottengono le cianidrine.

**d.** Le aldeidi e i chetoni sono molto diffusi in natura e si trovano in moltissimi oli essenziali, ai quali conferiscono i caratteristici aromi. Ne sono esempi molecole come la vanillina, il carvone o l'aldeide cinnamica. Molte aldeidi e chetoni sono presenti negli organismi viventi come gruppi prostetici di enzimi o come derivati vitaminici. Aldeidi e chetoni hanno rilevanza anche nella sintesi industriale, cioè nella produzione di essenze profumate, resine sintetiche, solventi e vernici.

**e.** Gli acidi grassi saturi presentano lunghe catene di atomi di carbonio che hanno solo legami  $\sigma$ ; quelli insaturi invece contengono uno o più legami  $\pi$ , generalmente in configurazione *cis*. Gli acidi grassi saturi sono solidi a temperatura ambiente, mentre quelli insaturi, cioè gli oli vegetali, sono liquidi. In natura gli acidi grassi si trovano prevalentemente sotto forma di esteri. I termini da C4 a C12 sono tutti presenti nel latte dei mammiferi; gli acidi palmitoleico, oleico, linoleico e linolenico sono presenti negli oli. L'acido arachidonico si trova nei fosfolipidi, che costituiscono le membrane biologiche, e può diventare precursore di importanti molecole a elevata attività biologica.

**f.** Gli acidi bicarbossilici presentano due gruppi  $\text{—COOH}$  alle estremità della catena. Tra gli acidi bicarbossilici saturi vi sono, per esempio, gli acidi ossalico, malonico, succinico, glutarico; tra quelli insaturi vi sono i due diastereoisomeri dell'acido butendioico cioè l'acido fumarico, con i due carbossili in posizione *trans*, e l'acido maleico con i due carbossili in posizione *cis*.

**g.** I cloruri di acile si ottengono per sostituzione nucleofila del gruppo  $\text{—OH}$  con un atomo di cloro. A tale scopo si utilizzano i trasportatori di alogeni, tra cui il cloruro di tionile,  $\text{SOCl}_2$ , che è considerato un alogenante pulito. Gli *esteri* sono il prodotto della condensazione (unione con eliminazione di una molecola d'acqua) tra un alcol e un acido carbossilico, in ambiente acido. Le *ammidi* sono derivati funzionali degli acidi carbossilici in cui il gruppo  $\text{—OH}$  è sostituito dal gruppo  $\text{—NH}_2$ . Si ottengono per reazione tra un acido carbossilico e ammoniaca,  $\text{NH}_3$ , e successivo riscaldamento.

**h.** Tutti i composti che presentano la doppia natura dei saponi, ossia una lunga catena idrofobica e un'estremità polare idrofila, hanno potere detergente. L'azione detergente è dovuta alla loro natura anfipatica e alle proprietà tensioattive. Esistono numerosi detergenti sintetici: quelli di impiego più comune sono i detergenti anionici; vi sono poi i detergenti non ionici e quelli cationici. I detergenti sintetici sono efficaci anche con acque dure, cioè ricche di ioni di calcio e magnesio, tuttavia hanno il problema della biodegradabilità: le catene alifatiche ramificate, il cui impiego è oggi proibito, non sono «aggredibili» naturalmente, al contrario dei saponi che sono invece biodegradabili.

**i.** La differenza di elettronegatività tra idrogeno e azoto e il piccolo raggio atomico dell'azoto fanno sì che le ammine primarie e secondarie possano formare legami a idrogeno tra loro; per le ammine terziarie invece ciò non è possibile perché non vi è alcun atomo di idrogeno legato all'azoto. Ciò spiega perché i punti di ebollizione delle ammine siano superiori a quelli degli alcani di peso molecolare simile, ma inferiori rispetto a quelli degli alcoli, che formano legami a idrogeno più forti: questo perché l'elettronegatività dell'ossigeno è maggiore di quella dell'azoto. Le ammine possono formare legami a idrogeno anche con le molecole di acqua e ciò fa sì che le ammine che contengono fino a quattro atomi di carbonio siano molto solubili in acqua.

**l.** Il NAD, nicotinammide adenin dinucleotide, è un coenzima piridinico che, in forma ossidata, presenta una carica positiva sull'atomo di azoto dell'anello piridinico e quindi viene indicato come  $\text{NAD}^+$ . Passando dallo stato ossidato a quello ridotto, il  $\text{NAD}^+$  si riduce a NADH poiché l'ossidazione del substrato molto spesso comporta una deidrogenazione, cioè la rimozione di due atomi di idrogeno: uno si lega all'anello della nicotinammide sotto forma di ione idruro,  $\text{H}^-$ , riducendola, mentre l'altro viene liberato come ione  $\text{H}^+$ . Nella forma ridotta, l'anello piridinico mantiene il suo carattere aromatico grazie al doppietto libero sull'atomo di azoto.

**m.** Gli eterocicli aromatici ad anelli condensati, cioè formati da più anelli fusi assieme, sono composti che si trovano in molecole come le basi puriniche, che costituiscono i nucleotidi degli acidi nucleici, le vitamine e i coenzimi. Dalla purina derivano le basi puriniche adenina e guanina. La pteridina sostituita, assieme ad acido *para*-aminobenzoico e acido glutammico, forma acido folico, o vitamina  $\text{B}_9$ . La isoallossazina è presente in alcuni composti detti flavine, tra cui la riboflavina, o vitamina  $\text{B}_2$ , che si trova come componente

di molti coenzimi, come il FAD e l'FMN, coinvolti in reazioni enzimatiche di ossidoriduzione.

- 65. a.** Nella reazione di addizione nucleofila alle aldeidi, l'agente nucleofilo effettua un attacco al carbonio carbonilico, che ha una parziale carica positiva; il legame si polarizza sempre di più fino a che l'ossigeno è costretto a prendere su di sé il doppietto e ciò compromette la stabilità della molecola. Il problema viene superato facendo avvenire la reazione in ambiente acido, perché lo ione  $H^+$  si lega molto rapidamente all'ossigeno reso negativo dall'attacco del nucleofilo. Può anche essere possibile un meccanismo di catalisi acida in cui lo ione  $H^+$  svolge un ruolo fondamentale nella formazione di un carbocatione, sul quale poi avviene l'attacco del nucleofilo.
- b.** L'idrogeno del gruppo aldeidico non ha alcun comportamento acido; può dare invece dissociazione acida l'idrogeno legato al carbonio alfa di un'aldeide.
- c.** In ambiente alcalino, un'aldeide che non lega idrogeni in posizione alfa dà la reazione di Cannizzaro; invece se l'aldeide presenta idrogeni in posizione alfa avviene la condensazione aldolica.
- d.** Gli acidi carbossilici sono acidi deboli, ma più forti di alchini, alcoli e acqua. La loro acidità può essere spiegata considerando la stabilità dello ione carbossilato che si forma dalla dissociazione dell'acido. Lo ione carbossilato è fortemente stabilizzato dalla risonanza, perché la sua carica negativa è condivisa tra due atomi di ossigeno. Tale stabilità diminuisce all'aumentare della lunghezza della catena carboniosa, poiché il gruppo R è elettrondonatore: tende a intensificare la carica negativa, rendendo l'anione meno stabile e, di conseguenza, l'acido carbossilico meno acido.
- e.** Nella reazione di esterificazione tra un acido carbossilico e un alcol, in ambiente acido (gene-

ralmente si usa acido solforico), si formano un estere e acqua. Il primo stadio della reazione consiste nella protonazione dell'ossigeno carbonilico, con formazione di un carbocatione. Nel secondo stadio si ha l'attacco nucleofilo da parte del gruppo  $-OH$  dell'alcol sul carbocatione, con eliminazione di un  $H^+$  che va a rigenerare l'ambiente acido (catalisi acida). L'ambiente acido causa la protonazione di uno dei due gruppi  $-OH$  del composto intermedio che si è formato, con eliminazione di una molecola d'acqua e formazione di un nuovo carbocatione, il quale ristabilisce la neutralità eliminando uno ione  $H^+$  e formando un doppio legame tra ossigeno e carbonio: così si ottiene l'estere.

**f.** I chetoacidi, detti anche oxoacidi, sono acidi carbossilici che hanno all'interno della loro catena il gruppo carbonilico. In base alla posizione di quest'ultimo, si hanno  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$ -chetoacidi. Gli  $\alpha$ -chetoacidi come l'acido piruvico, l'acido ossalacetico e l'acido  $\alpha$ -chetoglutarico sono composti molto importanti da un punto di vista biologico. Gli idrossiacidi sono acidi carbossilici che presentano il gruppo ossidrilico legato alla catena carboniosa. In base alla posizione che il gruppo  $-OH$  occupa nella catena, si hanno  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$ -idrossiacidi. I diversi idrossiacidi, in seguito all'eliminazione di una molecola d'acqua per riscaldamento, possono generare lattidi, acidi carbossilici insaturi o lattoni. Per ossidazione generano i chetoacidi: per esempio, l'acido lattico e l'acido malico possono ossidarsi generando rispettivamente l'acido piruvico e l'acido ossalacetico.

**g.** In generale, la basicità delle ammine dipende sia dall'effetto elettrondonatore dei gruppi alchilici legati all'atomo di azoto sia dal fenomeno di solvatazione dovuto al solvente. In un solvente polare avrà maggiore rilievo la solvatazione, mentre invece in un solvente apolare si avrà principalmente l'effetto elettrondonatore.

## TEST YOURSELF

- 66** A double bond between carbon and oxygen is characteristic of all aldehydes and ketones: it is known as the carbonyl group. In aldehydes the carbonyl group is placed at the end of the carbon skeleton, and the carbon atom of the carbonyl group shares a double bond with an oxygen atom, a single bond with a hydrogen atom and a single bond with another atom or group of atoms. In ketones the remaining two bonds are to other carbon atoms or hydrocarbon radicals ( $-R$ ).
- 67** The most common reactions of aldehydes and ketones are nucleophilic addition reactions which lead to the formation of hemiacetals and acetals, hemiketals and ketals, imines or Schiff bases, cyanohydrins. Aldehydes are usually much more reactive than ketones in nucleophilic addition reactions.
- 68** The useful way of preparing cyanohydrins is a nucleophilic addition reaction of cyanide ion ( $CN^-$ ) to the carbonyl group.

- 69** The useful way of preparing Schiff bases is a nucleophilic addition reaction of primary amines to the carbonyl group.
- 70** An aldehyde is oxidized to the equivalent carboxylic acid. In the case of methanal (HCHO) the oxidation may go further, so the methanoic acid formed is oxidized to carbon dioxide and water. A ketone is oxidized in a destructive way, breaking carbon-carbon bonds and forming different carboxylic acids.
- 71** Ethyl propanoate and water.
- 72** Methyl acetate is produced through esterification of acetic acid with methanol. In the initial step the acid catalyst protonates the carbonyl oxygen of the carboxylic acid to give a carbocation. In the second step a nucleophilic attack occurs by the oxygen of the alcohol on the carbocation. A proton is lost from the carbocation to regenerate the acid catalyst. One of the two hydroxyl groups of the intermediate is converted, by protonation, in a  $-\text{OH}_2^+$  group, which is eliminated as water molecule. A new carbocation is generated; it loses a proton to give the ester.
- 73** The tendency of nitrogen to share the lone pair of electrons with acids is responsible for the

basic character of amines. Alkyl groups, by their electron releasing effect, concentrate electron density on nitrogen, hence they make the lone pair of nitrogen more easily available for sharing with acids. Thus, the basic character of aliphatic amines should increase with increase of alkyl substitution. The basic trend is tertiary amines > secondary amines > primary amines. In aqueous solution, the order of basicity changes, as it is secondary amines > tertiary amines > primary amines. It depends not only upon electron releasing effect, but also upon steric hindrance and solvation effect.

- 74** The water solubility of primary and secondary amines is similar to that of comparable alcohols and it's due to hydrogen bonding. The water solubility of tertiary amines and ethers is also similar. Amines have higher melting point than corresponding alkanes because of intermolecular hydrogen bonding.
- 75** The very low basicity of pyrrole reflects the delocalization of the nitrogen electron pair associated with its incorporation in an aromatic ring, so pyrrole is a weaker base than pyrrolidine and pyrrolidine which are saturated heterocycles.

## VERSO L'UNIVERSITÀ

76 B

77 C

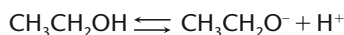
## VERSO L'ESAME

### COLLEGA

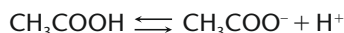
- 78 a.** Una reazione acido-base (salificazione).  
**b.** Il principio dell'equilibrio chimico di Le Châtelier (la reazione si sposta verso destra per sottrazione di prodotto).

### CONFRONTA

- 79 a.** Reazione di dissociazione dell'alcol etilico:



Reazione di dissociazione dell'acido acetico:



**b.** La forza di un acido viene valutata in base alla stabilità della sua base coniugata. Nello ione etossido, la carica è localizzata sull'ossigeno ed è stabilizzata solo dalla sua elettronegatività. Nello ione acetato, la carica viene condivisa tra i due atomi di ossigeno e lo ione viene stabilizzato dalla risonanza, oltre che dall'elettronegatività dell'atomo di ossigeno; ne consegue che l'acido acetico, nella reazione di dissociazione acida, libera più facilmente uno ione  $\text{H}^+$ , per cui risulta essere un acido più forte dell'alcol etilico.

### OSSERVA E CONFRONTA

- 80 Prima figura:** gli atomi sono rappresentati da sfere, con colori diversi a seconda dell'elemento (bianco per l'idrogeno, nero per il carbonio e rosso per l'ossigeno), per cui i legami chimici non sono evidenziati, ma è raffigurato l'ingombro sterico.

**Seconda figura:** gli atomi sono rappresentati da sfere, con colori diversi a seconda dell'elemento chimico (bianco per l'idrogeno, nero per il carbonio e rosso per l'ossigeno) e dimensioni proporzionali al volume atomico, mentre i legami chimici sono rappresentati da bastoncini.

Un modello è una rappresentazione della realtà, non una sua riproduzione fedele, infatti è possibile costruire più modelli per evidenziare aspetti diversi della stessa molecola.

**Terza figura:** gli atomi sono raffigurati dalle estremità e dalle intersezioni tra i bastoncini che rappresentano i legami chimici, mentre i colori simboleggiano i diversi elementi (bianco per l'idrogeno, giallo per il carbonio e rosso per l'ossigeno).

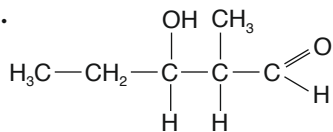


## IPOTIZZA

**81** Gli acidi organici, come il ketoprofene, sono deboli e quindi solo parzialmente dissociati, mentre i loro sali in acqua sono completamente dissociati e, quindi, più solubili per formazione di legami ione-dipolo.

## SPIEGA

**82.**



L'aldolo derivante per condensazione aldolica dal propanale è il 2-metil-3-idrossipentanal. L'ambiente alcalino favorisce la dissociazione dell'idrogeno in  $\alpha$  del propanale, generando il carbanione, il quale ha una carica negativa e può agire da nucleofilo sull'atomo di carbonio del gruppo carbonilico di un'altra molecola di propanale, producendo lo ione alcossido che, essendo una base fortissima, strappa uno ione  $\text{H}^+$  all'acqua, generando l'aldolo e rigenerando lo ione idrossido.

## RICERCA E RIFLETTI

**83 a.** Entrambe le molecole presentano un anello benzenico con un gruppo carbossilico come sostituente; in posizione orto rispetto al gruppo carbossilico, l'acido salicilico presenta un ossidrilico, mentre l'acido acetilsalicilico un estere (gruppo acetilico).

**b.** L'acido salicilico non possiede un gruppo acetilico e quindi non è in grado di determinare la reazione di inibizione irreversibile causata dall'acido acetilsalicilico.

## IPOTIZZA

**84** Gli idrocarburi presentano gli stessi gruppi funzionali (radicali alchilici), mentre i composti funzionalizzati presentano una maggiore varietà strutturale.

## OSSERVA E COLLEGA

**85 a.** La struttura della molecola è analoga a quella dei saponi, che sono i sali sodici di acidi grassi a lunga catena carboniosa.

**b.** Il dodecilbenzensolfonato di sodio può essere utilizzato come detergente, poiché presenta una lunga catena alifatica, che costituisce la coda apolare idrofobica, e una testa polare idrofilica formata dal gruppo benzensolfonato, che reca una carica negativa.

## CLASSIFICA

**86 a.** Riduzione.

**b.** Sostituzione.

**c.** Addizione.

## OSSERVA E CONFRONTA

**87 a.** L'ammina è la molecola B (in basso). La molecola A (in alto) è la piridina, un composto eterociclico.

**b.** Nell'anilina, un'ammina aromatica, il doppietto elettronico non condiviso dell'atomo di azoto è delocalizzato per risonanza all'interno dell'anello aromatico, quindi è poco disponibile ad accettare un protone. Nella piridina, il doppietto elettronico non condiviso dell'atomo di azoto non è coinvolto nell'aromaticità della molecola, per cui è più disponibile ad accettare un protone, conferendo alla piridina una basicità maggiore rispetto all'anilina.