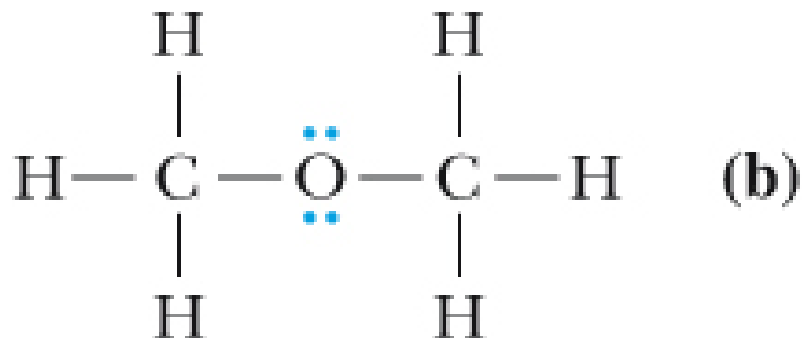


# Lezione 18

Composti in cui un atomo di ossigeno legato a due atomi di carbonio.

Etere più semplice: etere dimetilico,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$



Ibridazione ossigeno:  $sp^3$

Due legami sigma con due atomi di carbonio.

Due doppietti elettronici negli orbitali  $sp^3$ .

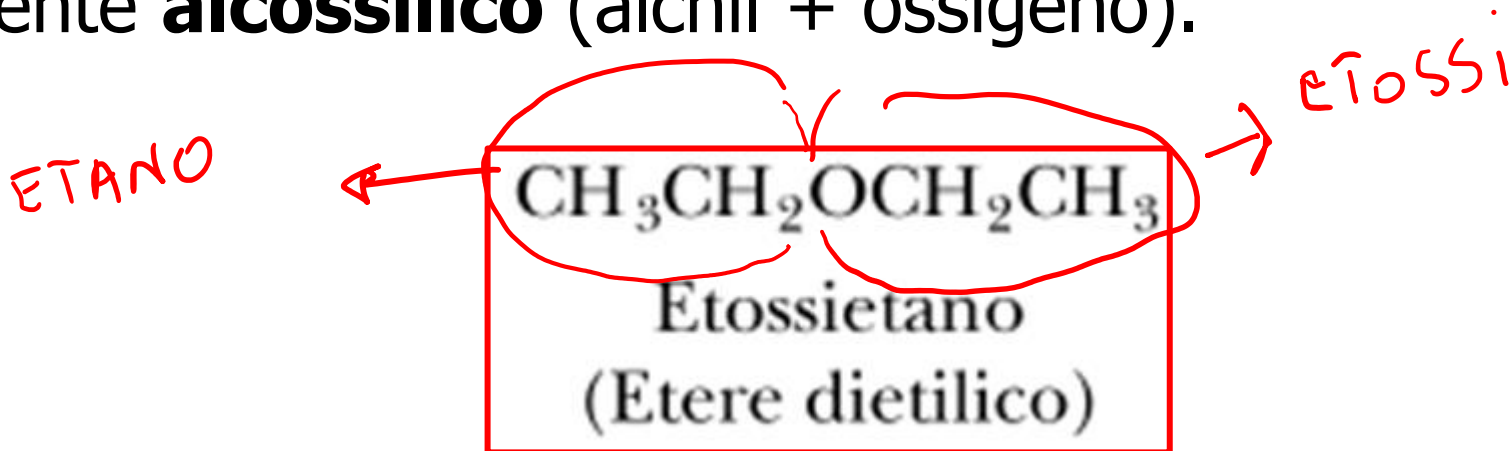
Angolo di legame C-O-C:  $110.3^\circ$

# Nomenclatura

## Nomenclatura IUPAC

Scegliere la catena di atomi di carbonio più lunga come alcano di riferimento

Il gruppo  $-OR$  rimanente è considerato come sostituente **alcossilico** (alchil + ossigeno).



## Nomi comuni

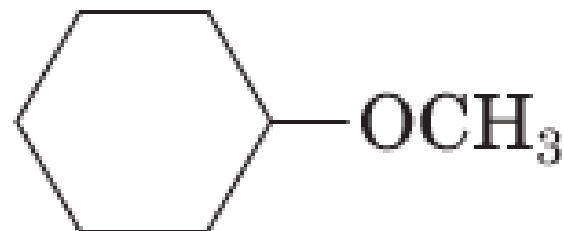
Elencare i gruppi alchilici legati all'ossigeno in ordine alfabetico e premettendo la parola *etere*.

# Nomenclatura

esempi



Etossietano  
(Dietil etere o  
etere dietilico)



Metossicicloesano  
(Cicloesil metil etere)

# Proprietà fisiche

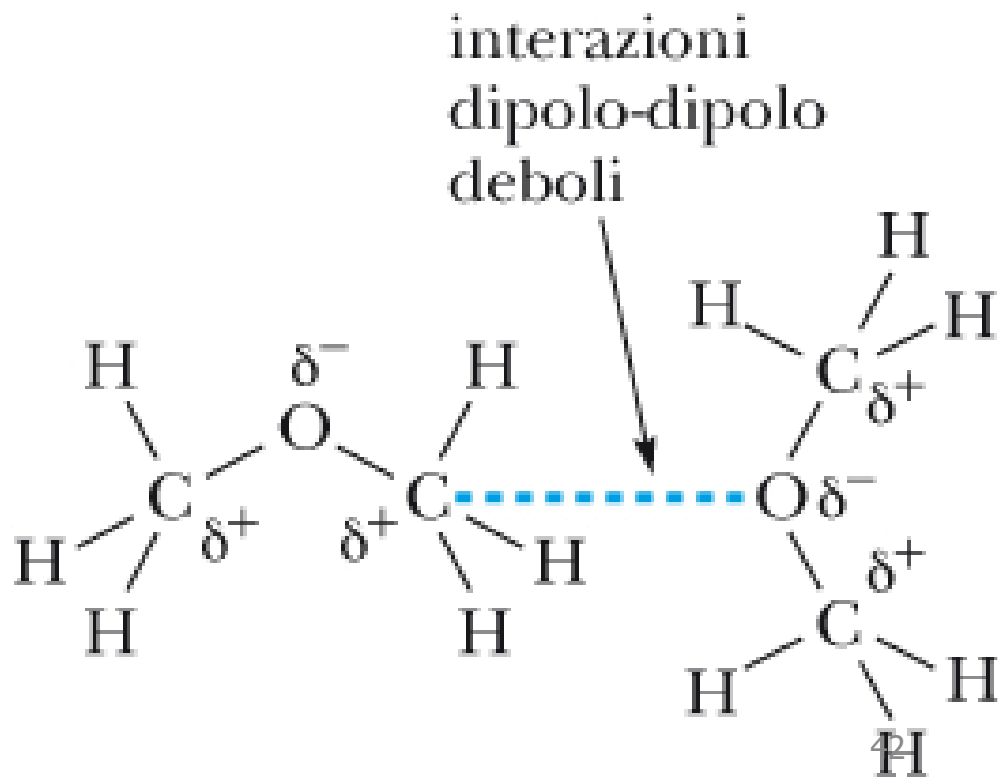
Composti polari

Ossigeno: parziale carica negativa

Carbonio: parziale carica positiva

le forze di attrazione  
tra le molecole sono  
molto deboli

**Causa:** ingombro  
sterico



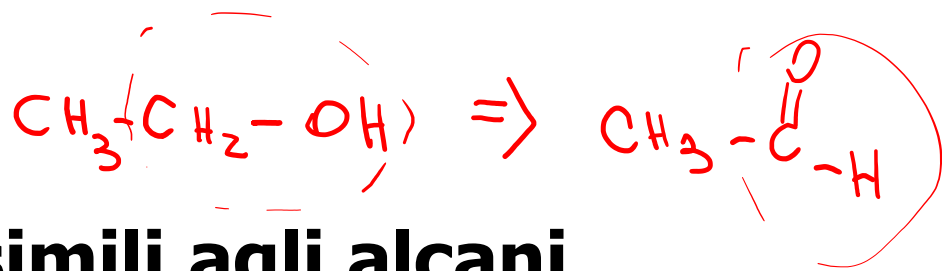
# Gli eteri

## Proprietà fisiche

**TABELLA 8.3** Punti di ebollizione e solubilità in acqua di alcuni eteri e alcoli con pesi molecolari simili

Formula di struttura	Nome	Peso molecolare	p.e. (°C)	Solubilità in acqua
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanolo	46	78	Infinita
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	Etere dimetilico	46	-24	7.8 g/100 g
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1-Butanolo	74	117	7.4 g/100 g
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Etere dietilico	74	35	8 g/100 g
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1-Pentanolo	88	138	2.3 g/100 g
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1,4-Butandiolo	90	230	Infinita
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Etere butil metilico	88	71	Scarsa
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Etere dimetilico del glicole etilenico	90	84	Infinita

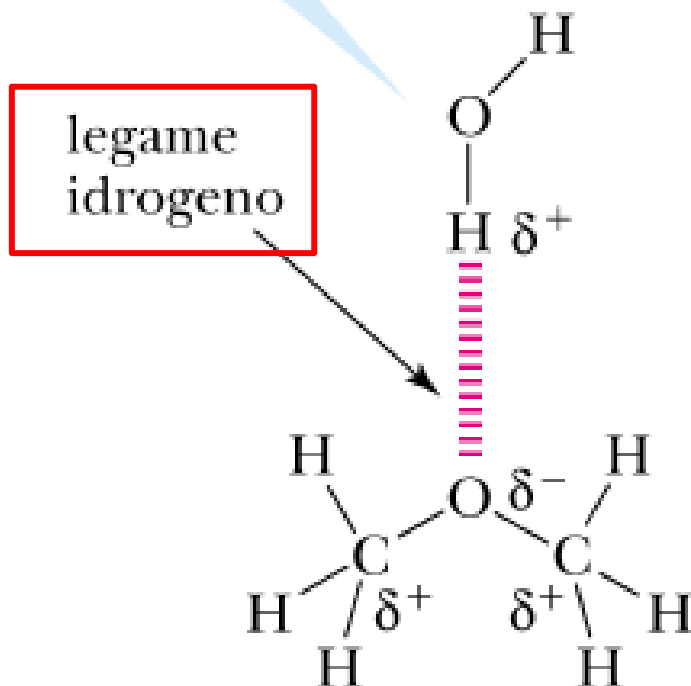
# Proprietà fisiche



Punti di ebollizione **simili agli alcani**

**Più solubili in acqua** (rispetto agli alcani)

etere dimetilico in acqua. L'ossigeno parzialmente negativo dell'etere è l'accettore di legame idrogeno, mentre l'idrogeno parzialmente positivo di una molecola di acqua è il donatore

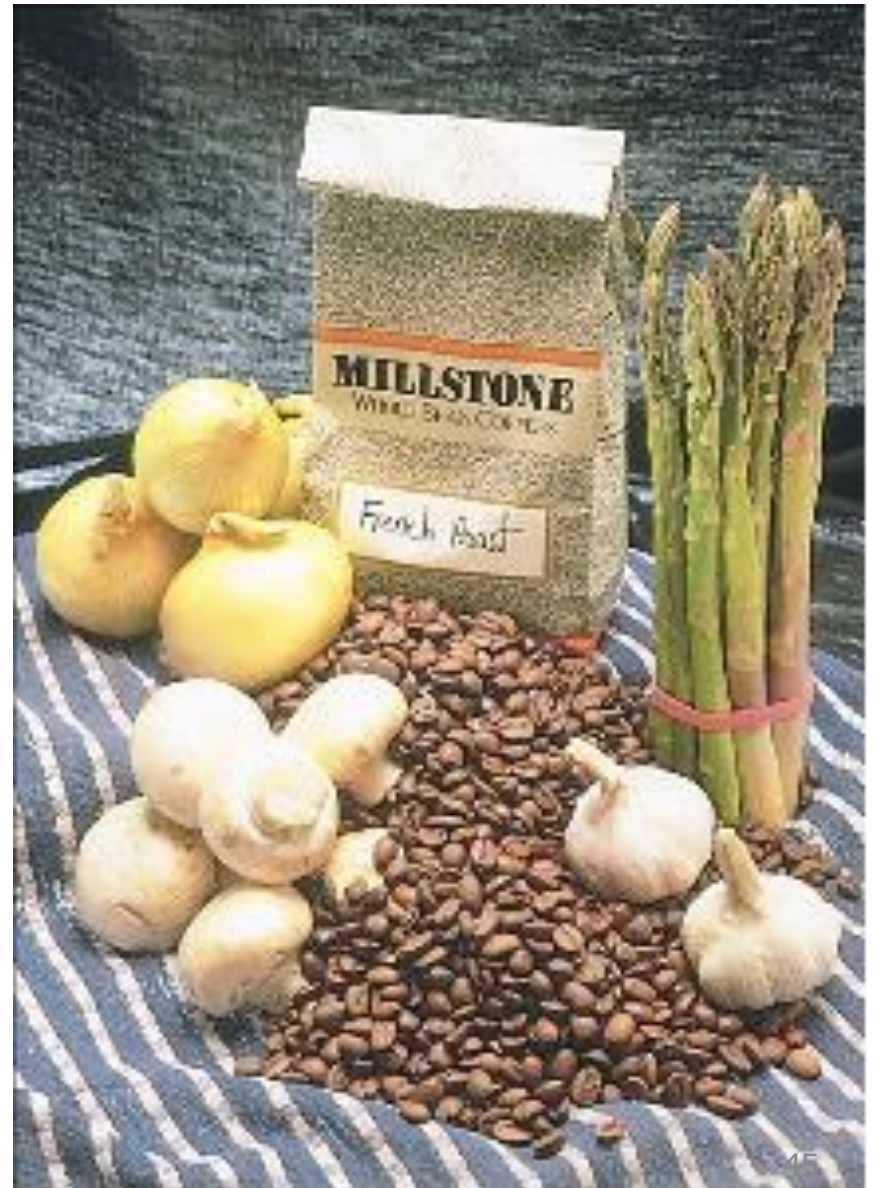
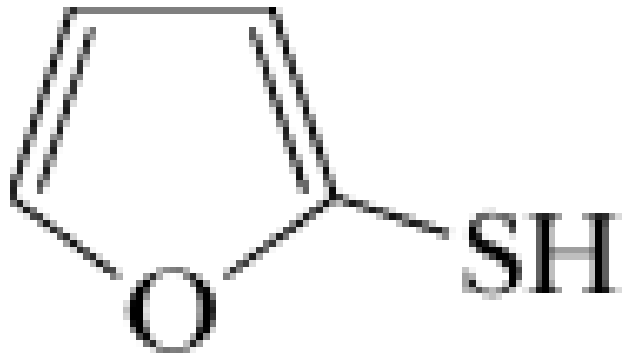


N.B.: etere è solo ACCETTORE di legami a H

# I tioli

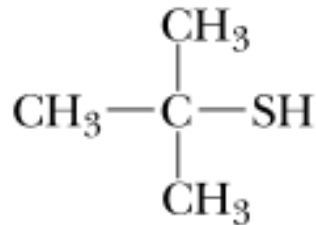
Presenti in diversi alimenti

Per esempio: nel caffè:

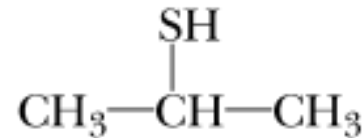


**oppure**

Usati come traccianti  
per percepire  
fuoriuscite di gas



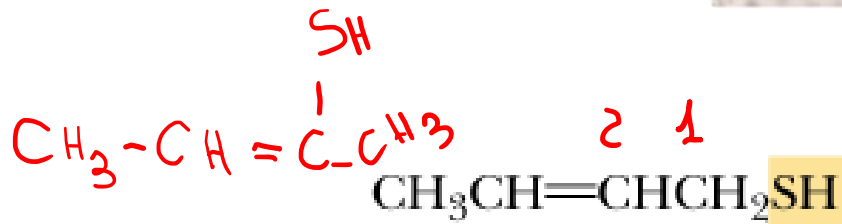
2-Metil-2-propantiolo  
(*terz*-Butil mercaptano)



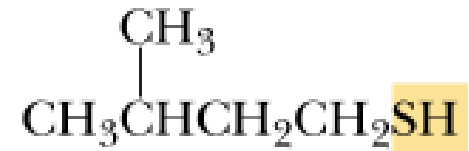
2-Propantiolo  
(Isopropilmercaptano)

## MA NON SOLO

L'odore delle moffette è causato da una miscela di due tioli, 3-metil-1-butantiolo e 2-buten-1-tiolo.



2-Buten-1-tiolo



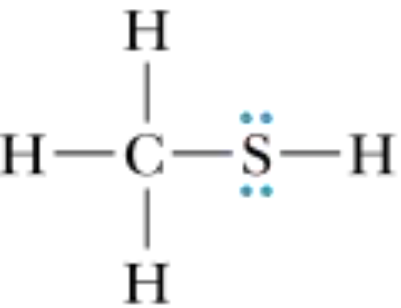
3-Metil-1-butantiolo

# I tioli

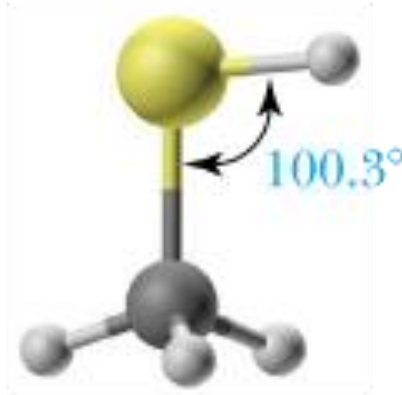
## Struttura

Il gruppo funzionale: il gruppo -SH (gruppo solfidrilico o tiolico).

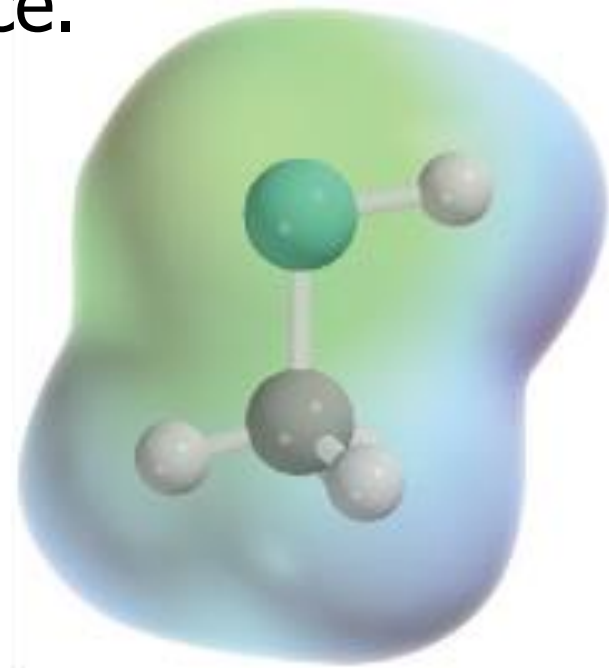
metantiolo,  $\text{CH}_3\text{SH}$ : il tiolo più semplice.



(a)



(b)



# Nomenclatura

Gli analoghi solforati degli alcoli sono chiamati **tioli**

Termine greco: *theion*, zolfo

oppure, **mercaptani**, "catturatori di mercurio".

Nomenclatura **IUPAC**:

- scegliere la catena di atomi di carbonio più lunga contenente il gruppo -SH
- il finale -o nel nome dell'alcano è sostituito con il suffisso -*tiolo*.
- indicare con un numero la posizione del gruppo -SH nella catena (attribuire il numero più basso)
- N.B.: il gruppo -OH ha la precedenza sul gruppo -SH, sia per la numerazione, sia per il nome

# Nomenclatura

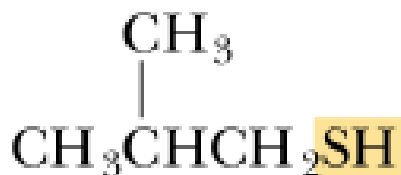
## Nomi comuni

si indica il **gruppo alchilico** legato a -SH e si aggiungendo la parola *mercaptano*.

Se presenti altri gruppi funzionali, la presenza di un gruppo -SH è indicata mediante il prefisso **mercapto-**.



Etantiolo  
(Etil mercaptano)



2-Metil-1-propantiolo  
(Isobutil mercaptano)



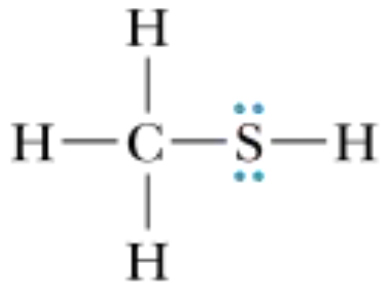
2-Mercaptoetanololo

# Proprietà fisiche

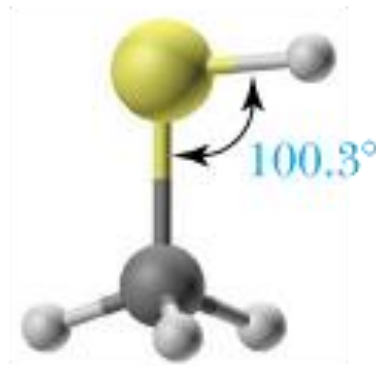
Differenza di elettronegatività tra lo zolfo e l'idrogeno ( $2.5 - 2.1 = 0.4$ ): PICCOLA

Legame S-H è **covalente non polare**.

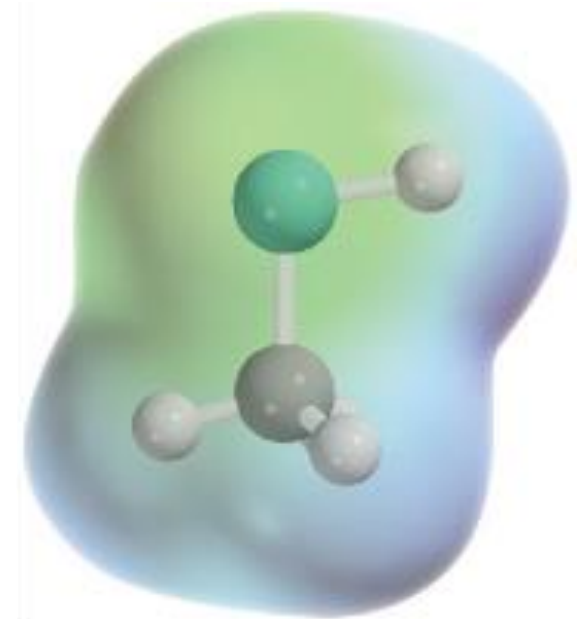
Legami idrogeno **molto deboli**.



(a)



(b)

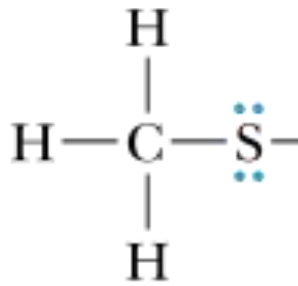


# Proprietà fisiche

Differenza di elettronegatività tra lo zolfo e l'idrogeno ( $2.5 - 2.1 = 0.4$ ): PICCOLA

Legame S-H è **covalente non polare**.

Legami idrogeno **molto deboli**.

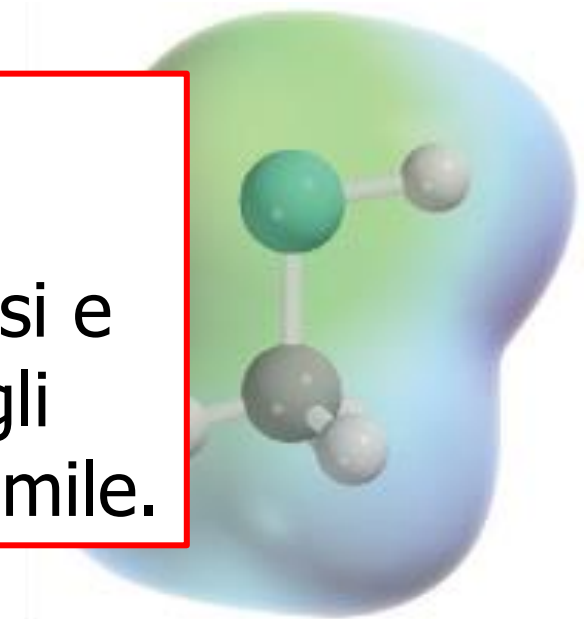


(a)

Conseguenze:

punti di ebollizione più bassi e solubilità minori rispetto agli alcoli di peso molecolare simile.

(b)



# I tioli

## Proprietà fisiche

Legami idrogeno **molto deboli**.

punti di ebollizione più bassi e solubilità minori rispetto agli alcoli di peso molecolare simile.

**TABELLA 8.4** Punti di ebollizione di tre tioli e alcoli con lo stesso numero di atomi di carbonio

Tiolo	p.e. (°C)	Alcol	p.e. (°C)
Metantiolo	6	Metanolo	65
Etantiolo	35	Etanolo	78
1-Butantiolo	98	1-Butanolo	117

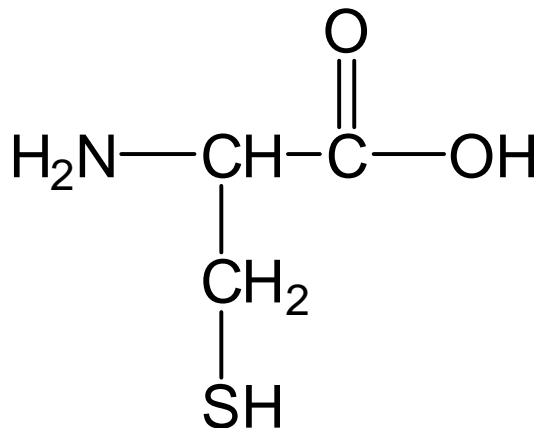
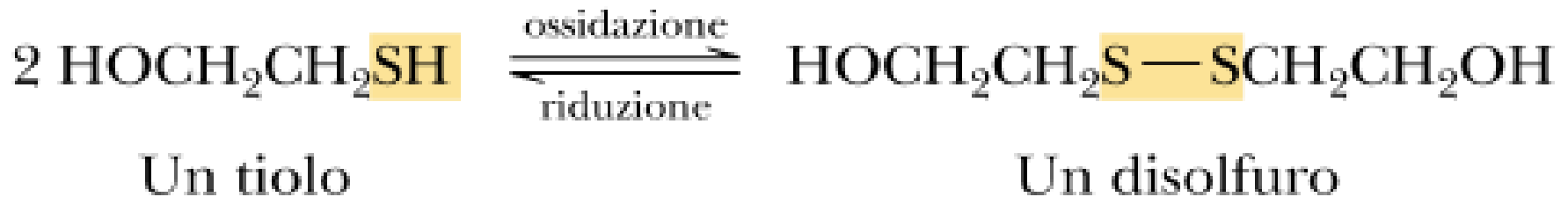


# Ossidazione a disolfuri

La reazione più comune nei sistemi biologici è la ossidazione a **disolfuri**: gruppo -S-S-.

Ossidati dall'ossigeno molecolare.

I disolfuri, a loro volta, vengono facilmente ridotti a tioli da diversi reagenti.



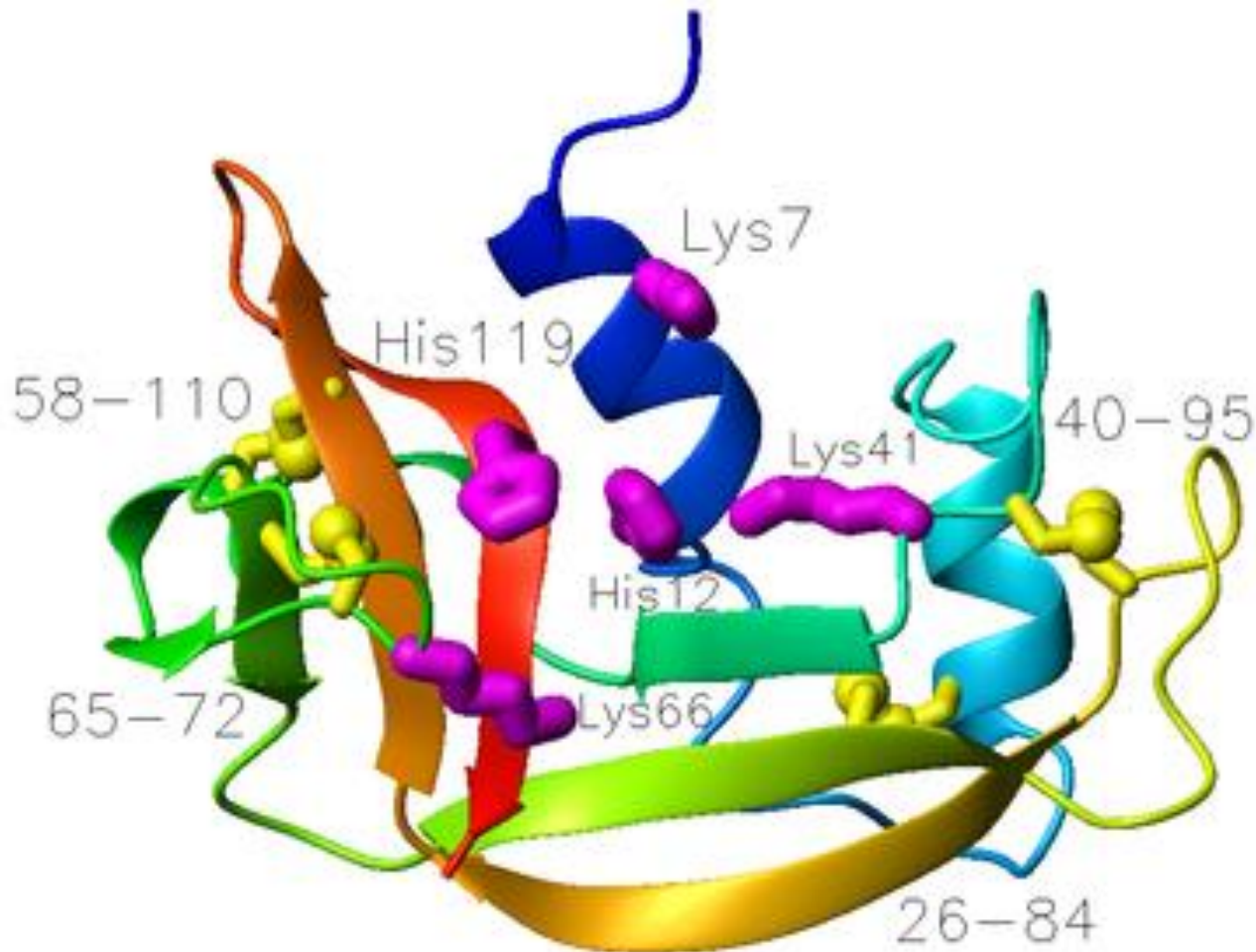
Cisteina: amminoacido  
componente delle  
proteine

Ribonucleasi A: 124 residui

primo enzima sintetizzato (**R. Bruce Merrifield**)

Degrada RNA a singolo filamento (His-12 e His-119)

4 ponti disolfuro: Cys26-Cys84, Cys58-110, Cys40-95 e Cys65-72



18.1

• Ammine

18.2

• Nomenclatura

18.4

• Proprietà

18.5

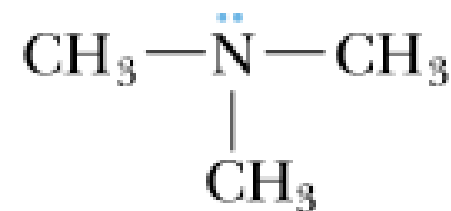
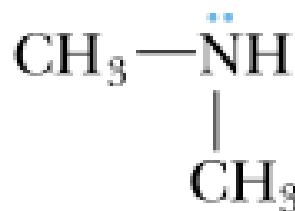
• Basicità

# Ammine

Composti derivati dell'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) in cui uno o più idrogeni vengono sostituiti da gruppi alchilici o arilici.

Ammine:

- primarie ( $1^{\text{a}}$ )
- secondarie ( $2^{\text{a}}$ )
- terziarie ( $3^{\text{a}}$ )



Ammoniaca

Metilammina  
(un'ammina  $1^{\text{a}}$ )

Dimetilammina  
(un'ammina  $2^{\text{a}}$ )

Trimetilammina  
(un'ammina  $3^{\text{a}}$ )

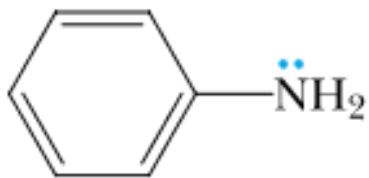
# Ammine

Composti derivati dell'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) in cui uno o più idrogeni vengono sostituiti da gruppi alchilici o arilici.

Ulteriormente suddivisione:

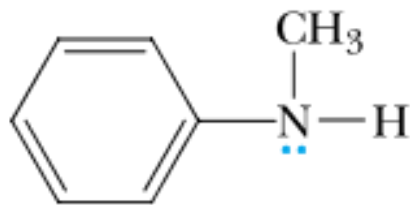
**Ammina alifatica:** presenti solo gruppi alchilici

**Ammina aromatica:** uno o più gruppi sono gruppi arilici:



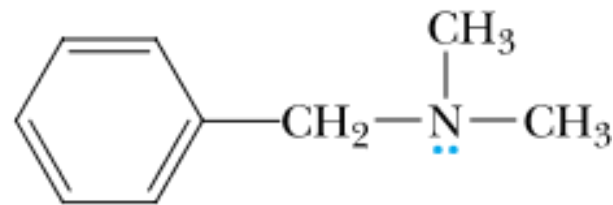
Anilina

(un'ammina aromatica 1<sup>a</sup>)



N-Metilanilina

(un'ammina aromatica 2<sup>a</sup>)



Benzildimetilammina

(un'ammina alifatica 3<sup>a</sup>)

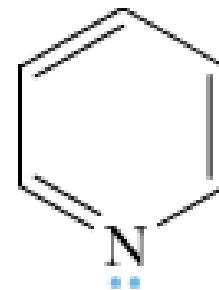
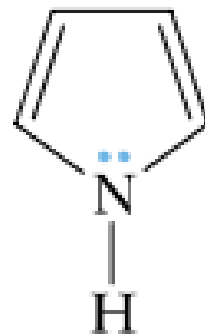
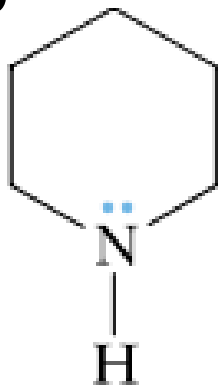
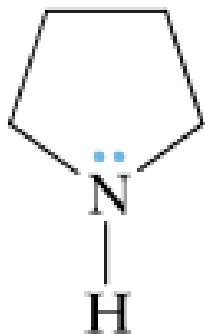
# Ammine

Composti derivati dell'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) in cui uno o più idrogeni vengono sostituiti da gruppi alchilici o arilici.

Ulteriore suddivisione:

**ammina eterociclica alifatica:** atomo di azoto è parte di un ciclo

**ammina eterociclica aromatica:** l'azoto fa parte di un anello aromatico



Pirrolidina    Piperidina

(ammine eterocicliche alifatiche)

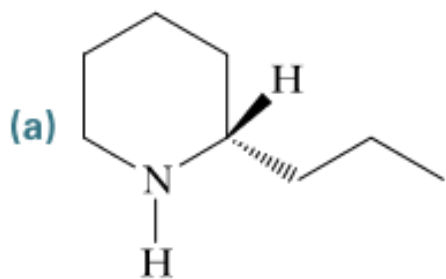
Pirrolo    Piridina

(ammine eterocicliche aromatiche)

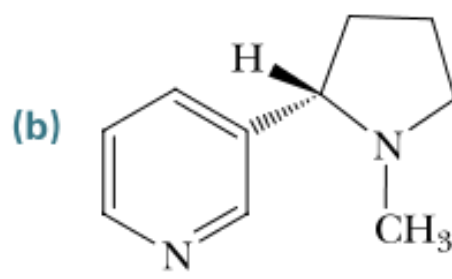
# Ammine

Ammine, parte funzionale degli **alcaloidi**:

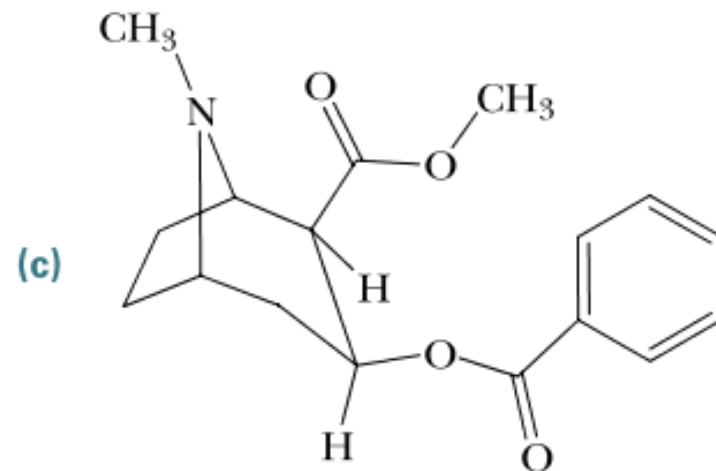
*composti basici di origine vegetale molti dei quali sono fisiologicamente attivi quando somministrati all'uomo.*



(S)-Coniina



(S)-Nicotina

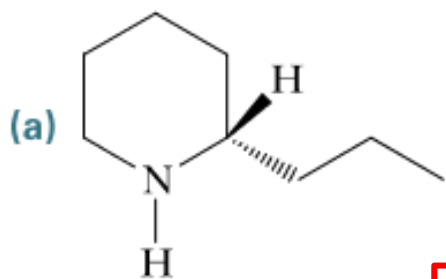


Cocaina

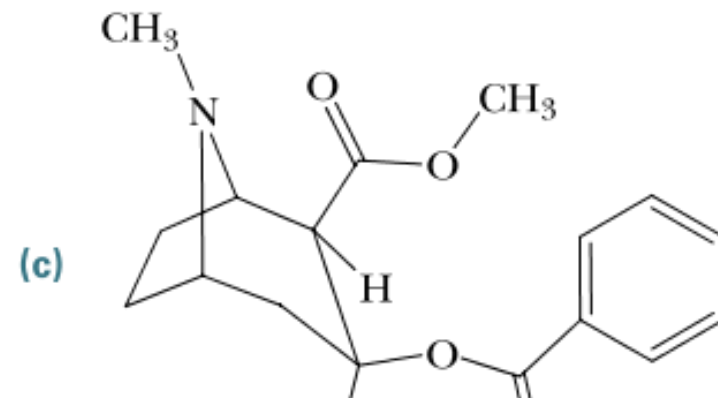
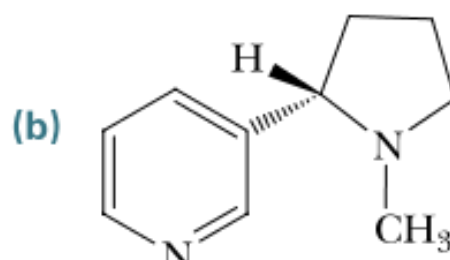
# Ammine

Ammine, parte funzionale degli **alcaloidi**:

*composti basici di origine vegetale molti dei quali sono fisiologicamente attivi quando somministrati all'uomo.*



(S)-Coniina

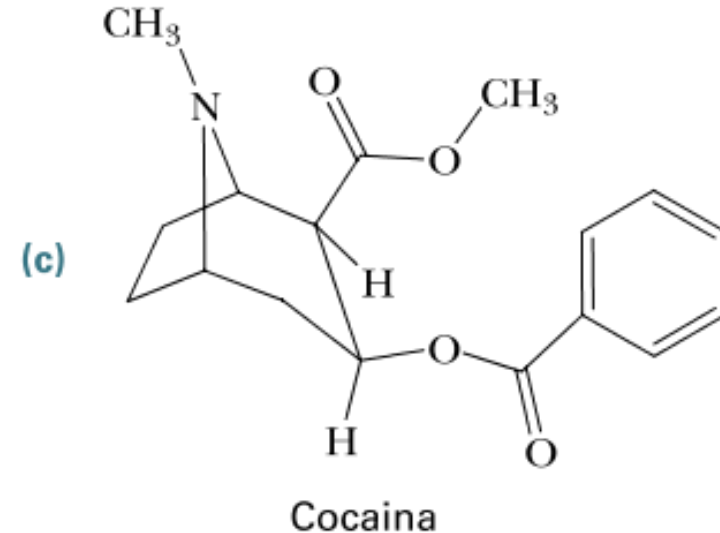
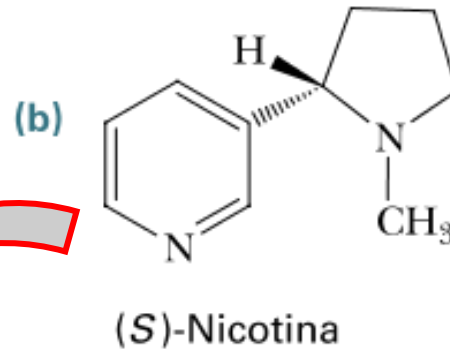
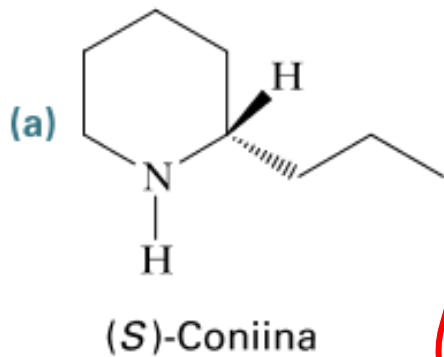


Isolata dalla cicuta acquatica, è altamente tossica.  
causa astenia, difficoltà respiratoria, paralisi ed, eventualmente, la morte.  
"veleno della cicuta" che causò la morte di Socrate.

# Ammine

Ammine, parte funzionale degli **alcaloidi**:

*composti basici di origine vegetale molti dei quali sono fisiologicamente attivi quando somministrati all'uomo.*

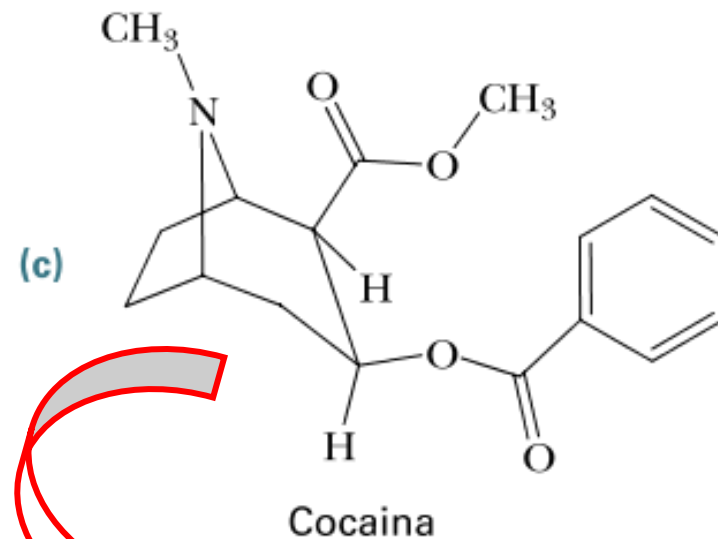
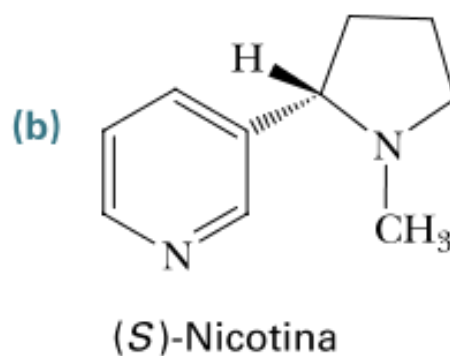
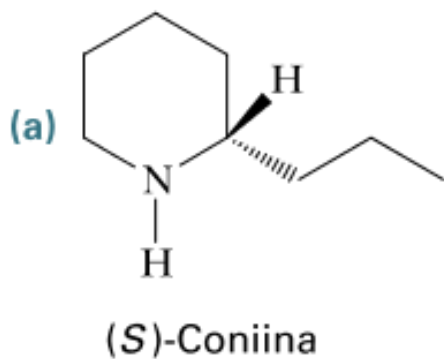


in piccole dosi: stimolante (dà dipendenza).  
dosi maggiori: nausea depressione, nausea e vomito.  
dosi consistenti: veleno mortale.  
Soluzioni acquose di nicotina sono usate come insetticidi.

# Ammine

Ammine, parte funzionale degli **alcaloidi**:

*composti basici di origine vegetale molti dei quali sono fisiologicamente attivi quando somministrati all'uomo.*

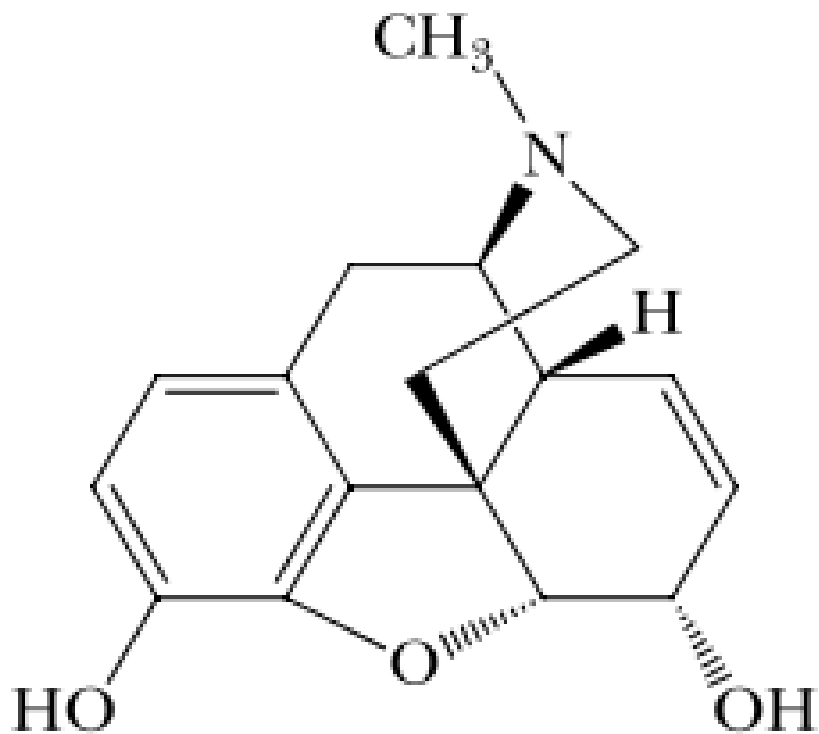


uno stimolante del sistema nervoso centrale che si ottiene dalle foglie della pianta di coca.

# Ammine

Ammine, parte funzionale degli **alcaloidi**:

*Alcaloidi da Papaver somniferum*



Morfina

Potentissimo  
antidolorifico

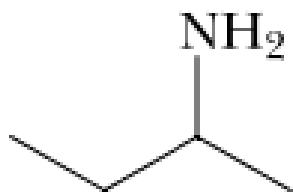
Proprietà analgesiche,  
soporifere ed  
euforizzanti

Problemi: dipendenza

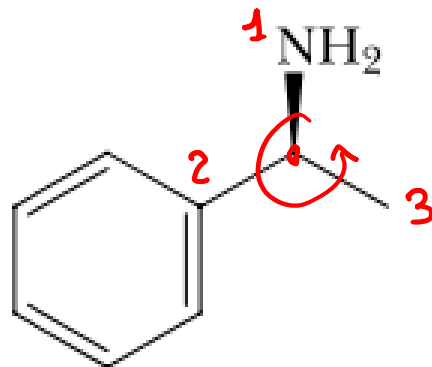
# nomenclatura delle ammine

**Ammine primarie:** nomi derivati come per gli alcoli.

Il suffisso *-o* dell'alcano è sostituito da *-ammina*



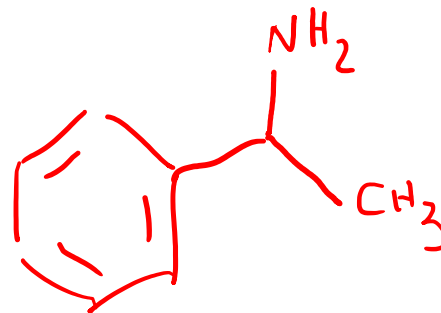
2-Butanammina



(S)-1-Feniletanammina



1,6-Esandiammina



# nomenclatura delle ammine

**Ammine primarie:** nomi derivati come per gli alcoli.

Il suffisso *-o* dell'alcano è sostituito da *-ammina*

N.B.: La nomenclatura IUPAC mantiene molti dei nomi comuni

**anilina** per  $C_6H_5NH_2$ , la più semplice ammina aromatica.

Derivati dell'anilina: dizione *o-*, *m-* e *p-*, oppure i numeri per localizzare i sostituenti.

Alcuni derivati dell'anilina hanno nomi comuni, esempio

**Toluidina:** un'anilina metil-sostituita

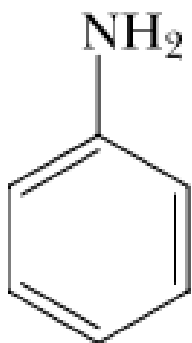
**Anisidina:** un'anilina metossi-sostituita:

# nomenclatura delle ammine

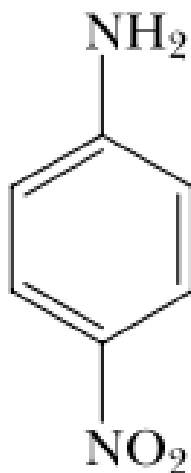
**Ammine primarie:** nomi derivati come per gli alcoli.

Il suffisso *-o* dell'alcano è sostituito da *-ammina*

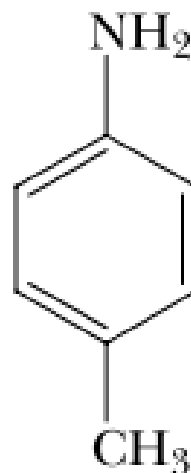
N.B.: La nomenclatura IUPAC mantiene molti dei nomi comuni



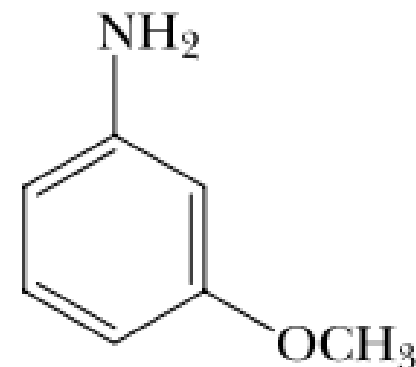
Anilina



4-Nitroanilina  
(*p*-Nitroanilina)



4-Metilanilina  
(*p*-Toluidina)



3-Metossianilina  
(*m*-Anisidina)

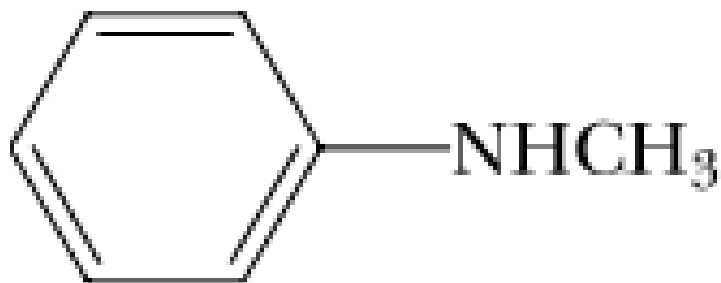
# nomenclatura delle ammine

## Ammine secondarie e terziarie

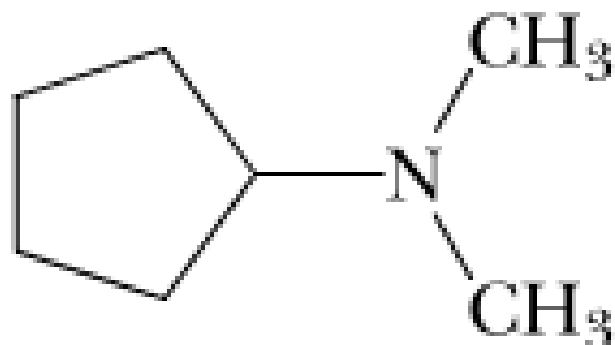
Denominate come **ammine primarie** *N*-sostituite.

Ammine non simmetriche:

- Il gruppo più grande è considerato per il nome base
- I gruppi più piccoli sono considerati sostituenti e ciò è indicato dal prefisso *N*



*N*-Metilaniolina

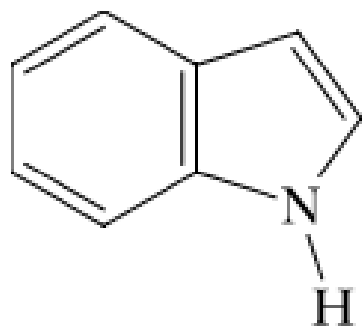


*N,N*-Dimetil-  
ciclopentanamina <sup>69</sup>

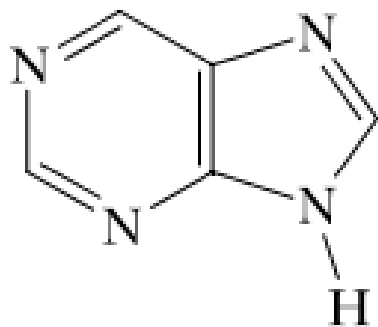
# nomenclatura delle ammine

## Ammine secondarie e terziarie

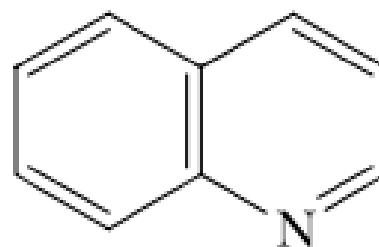
Nomenclatura IUPAC conserva i nomi delle ammine aromatiche eterocicliche



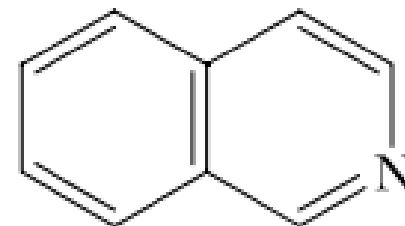
Indolo



Purina



Chinolina

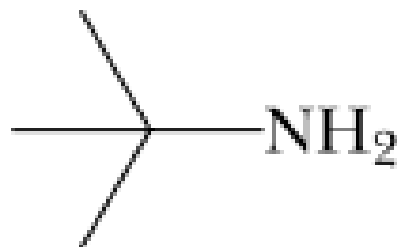


Isochinolina

# nomenclatura delle ammine

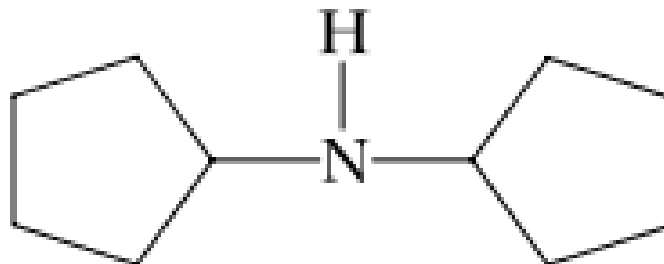
## Nomi comuni

Elencare i gruppi alchilici legati all'azoto in ordine alfabetico, e aggiungere il suffisso *-ammina*

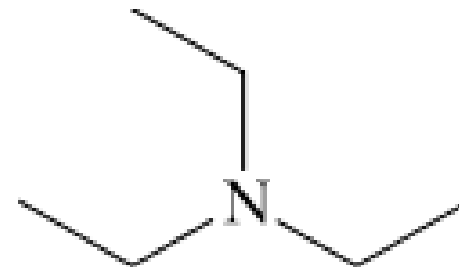


Metilammina

*terz*-Butilammina



Diciclopentilammina



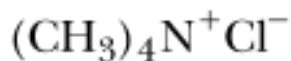
Trietilammina

# nomenclatura delle ammine

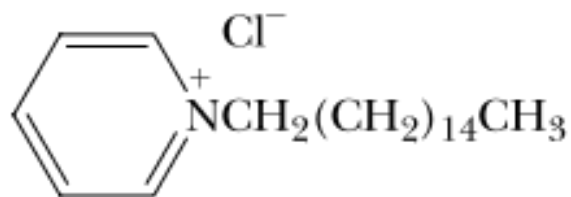
Sali di ammonio:  
composti salini e solubili in acqua

L'azoto forma 4 legami

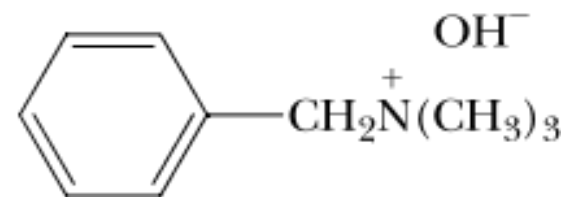
Il suffisso *-ammina* (o anilina o piridina, ecc.) è sostituito da *-ammonio* (o *anilinio* o *piridinio*, ecc.) e si premette il nome dell'anione (cloruro, acetato, etc).



Cloruro di  
tetrametilammonio



Cloruro di esadecilpiridinio  
(Cloruro di cetilpiridinio)



Idrossido di  
benziltrimetilammonio