



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

SCUOLA DI INGEGNERIA

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

CHIMICA ORGANICA E BIOCHIMICA PER LE TECNOLOGIE

Anno Accademico 2023/2024

II PROVA PARZIALE canale B

17 Giugno 2024

Cognome:

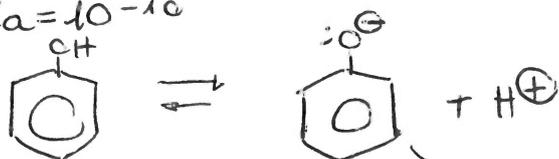
Nome:

Matricola:

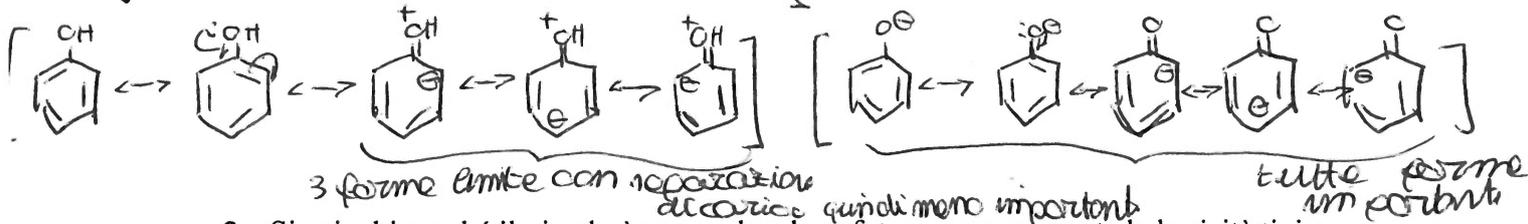
QUIZ Quiz

1. Si spieghi l'insolita acidità del fenolo utilizzando le forme limite di risonanza del fenolo e del fenato.

$K_a = 10^{-10}$



eg. gferit. oo a dx
il fenolo risulta molto più acido degli acidi alifatici in quanto il fenato ha tutte le forme limite importanti e quindi risulta più stabile

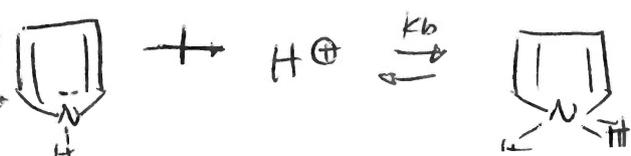


2. Si spieghi perché il pirrolo è una molecola anfotera e non presenta la basicità tipica delle ammine secondarie alifatiche.



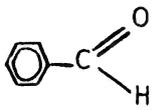
Il pirrolo è una molecola anfotera ($K_b = 10^{-14}$) perché il prodotto che si forma nella sua protonazione non è più aromatico e di conseguenza è meno stabile. Questo comporta una minor basicità del pirrolo.

e fa zona Hückel aromatica

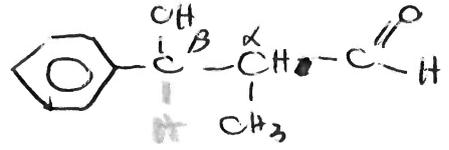
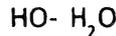
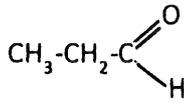


3. Si completi la seguente reazione:

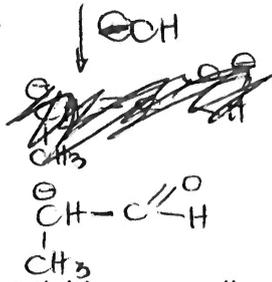
condensazione aldolica mista



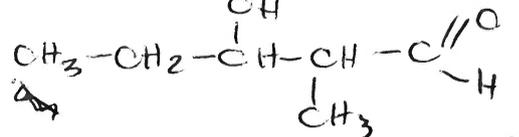
+



non ha H in α quindi non può deprotonarsi

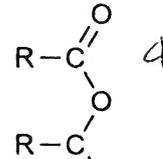
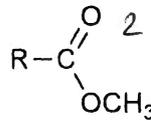
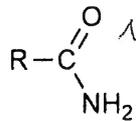
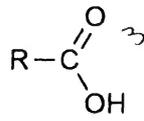


oppure



β -idrossiacetidi

4. Il corretto ordine di reattività crescente di questi composti con nucleofili è:



a)

b)

c) ✓

d)

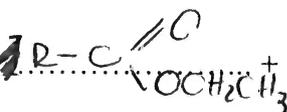
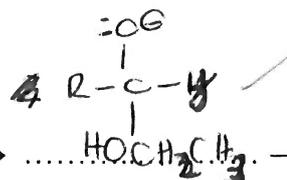
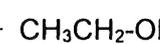
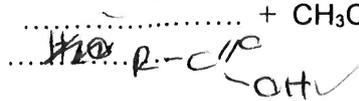
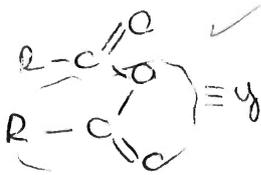
b < a < c < d

d < a < c < b

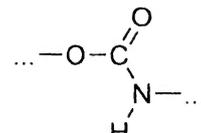
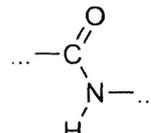
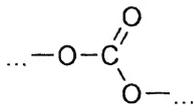
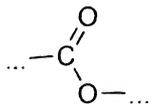
b < c < a < d

b < d < a < c

Si completi la seguente reazione condotta sul derivato più reattivo, scrivendo le formule mancanti ed indicando quali siano l'intermedio ed i prodotti di reazione.

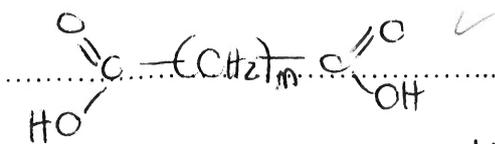


5. Indicare il gruppo funzionale caratteristico di un Nylon:



Scrivere la formula di struttura del/dei monomero/i utilizzati nella sua sintesi:

Il Nylon si ottiene per reazione di un acido dicarbossilico (a catena estere alifatica) e una diammina. Quindi



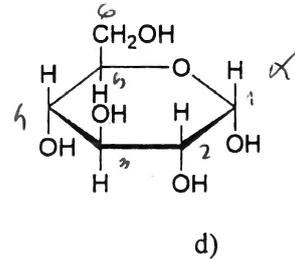
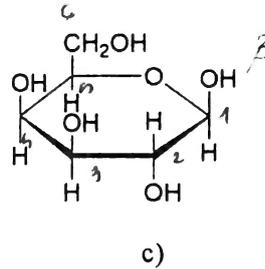
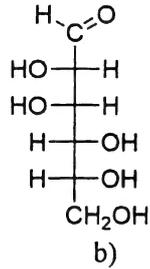
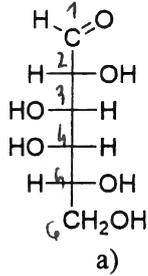
acido adipico
 $HOOC-(CH_2)_4-COOH$

1,6-esidiammina
 $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$

il Nylon 6,6 si utilizza

Il Nylon è un POLIAMMIDE ed appartiene alla categoria dei polimeri di CONDENSAZIONE

6. Si considerino le seguenti formule di monosaccaridi:



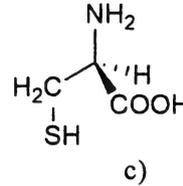
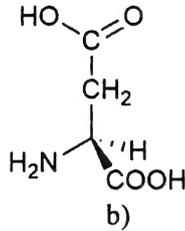
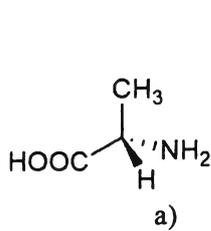
Quali rappresentano lo stesso monosaccaride?

- a-c a-d b-c b-d

Sia a) che b) sono epimeri del glucosio? si no

Il nome corretto di c) è: BETA GALATTOSIO

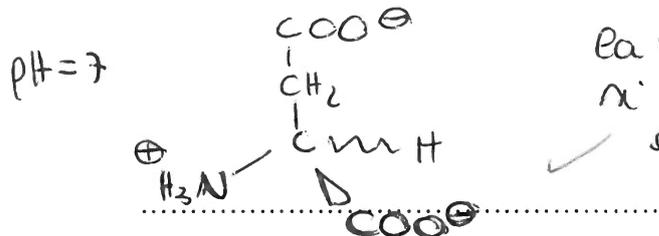
7. Le formule seguenti:



rappresentano gli aminoacidi a) ALANINA, b) acido aspartico e c) CISTEINA

Tra di essi vi sono aminoacidi D? si e sono a, b, c no

Rappresentare b) nella forma ionica principale a pH = 7, sapendo che pKa1 = 1.99 (COOH legato al Cα), pKa2 = 3.90 (COOH in catena laterale) e pKa3 = 9.90 (NH2):

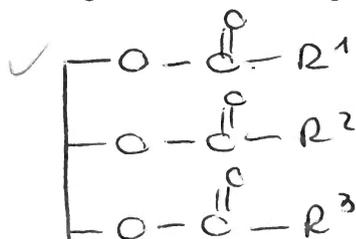


La forma zwitterionica si trova tra pH 1,99 e pH 3,90

8. Tra i lipidi con funzione strutturale vi sono:

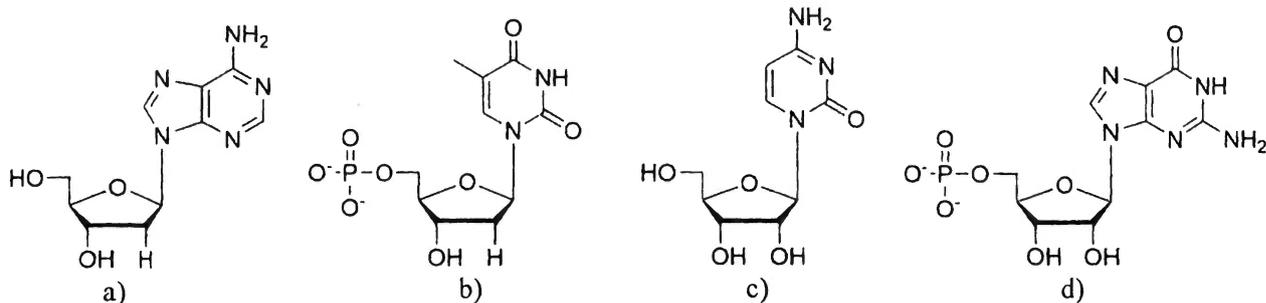
- le cere i glicerofosfolipidi i triacilgliceroli gli steroidi

Scrivere la formula generale di un triacilglicerolo:



triestere del glicerolo
R1, R2, R3 catene acide di grandi
lunga. Di solito uno dei
gruppi R è imaturato

9. Si considerino le seguenti formule di struttura (alcuni atomi di H non sono rappresentati per chiarezza):



Indicare:

- quali sono nucleosidi: *a, c* e quali nucleotidi: *b, d*

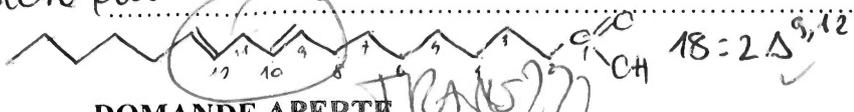
- quali si trovano nel RNA: *a, b, c, d* e quali nel DNA: *a, b* (denominazione in posizione 2)

Considerando soltanto le basi azotate, quali daranno la coppia con interazione di legame più debole e quali sono i rispettivi nomi?

Le interazioni di legame più deboli saranno tra uracile e adenina in quanto formano 2 legami a H, mentre la citosina e guanina 3

10 Pur avendo uguale numero di atomi di carbonio gli acidi oleico, stearico e linoleico hanno temperature di fusione molto diverse. Rappresentare la formula di struttura di quello con la T di fusione più bassa e scriverne il nome compatto (ricordando che gli acidi oleico e linoleico hanno entrambi un'insaturazione in posizione 9 e quello linoleico anche in posizione 12).

Gli acidi con più insaturazioni hanno la T di fusione più bassa, in quanto a causa dei doppi legami formano meno interazioni deboli tra catene. Infatti quello con la T di fusione più bassa è l'acido linoleico.



*acid. oleico: 16:1 Δ^9
acido stearico: 18:0*

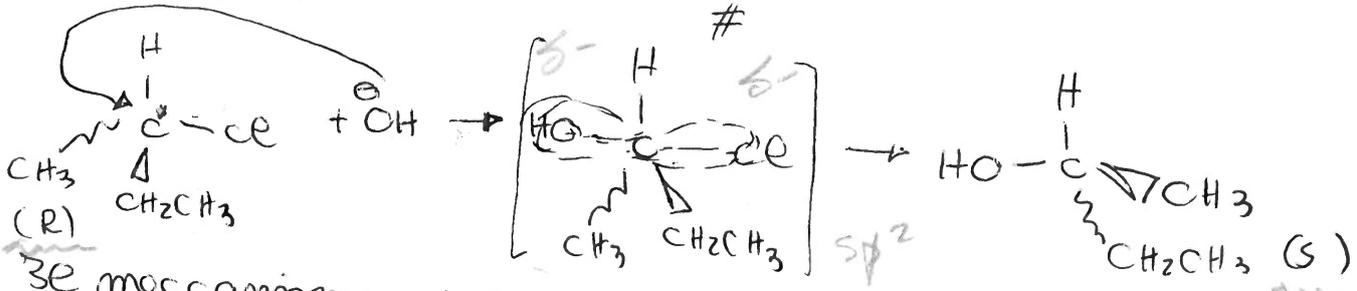
DOMANDE APERTE

1. Si completi la seguente tabella

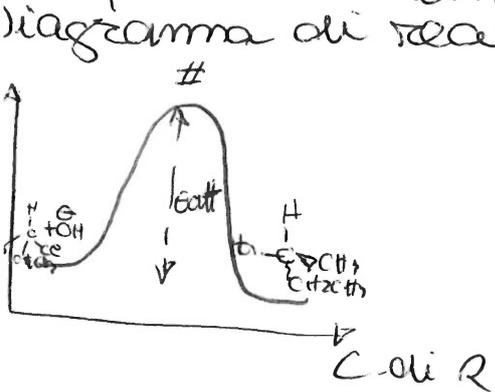
Meccanismo	Substrato preferito	Nucleofilo/Base preferito	Solvente preferito	Temperatura	Legge cinetica
SN2	METILICO O PRIMARIO	NUCLEOFILO FORTE	POLARE APOPTICO	ALTA BASSA	$V = k[A][B]$
E2	TERZIARIO	BASE FORTE	POLARE APOPTICO	ALTA	$V = k[A][B]$
SN1/E1	TERZIARIO	NUCLEOFILO/BASE DEBOLI (INFERIORI)	APOPTICO / PROTICO	BASSA SN1 / ALTA E1	$V = k[A]$

Si descriva in dettaglio il meccanismo della sostituzione nucleofila bimolecolare monostadio utilizzando come substrato un alogenuro alchilico chirale. Cosa si intende per inversione di Walden? Si illustri il diagramma di reazione per la sostituzione nucleofila bimolecolare monostadio. Infine si scrivano i prodotti della reazione qualora il nucleofilo sia OH-, CH₃O-, CN-, CH₃MgBr, HC≡C-

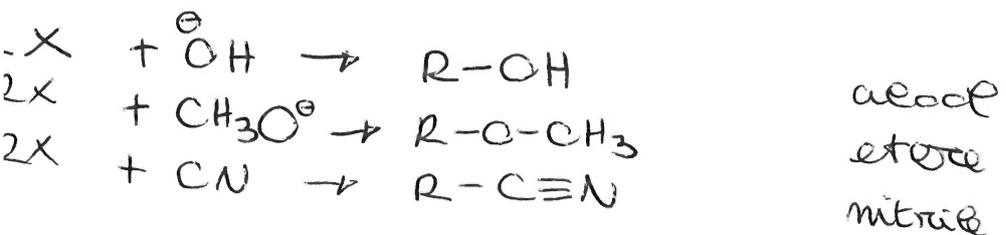
Sostituzione nucleofila monostadio bromoacetato (S_N2):
 Meccanismo:



Il meccanismo della sostituzione nucleofila bromoacetato monostadio avviene in un unico stadio (come indica il nome stesso) passando per uno stato di transizione. Prima di tutto avviene l'attacco del nucleofilo (in questo caso OH⁻) da parte opposta rispetto al Br. Poi si passa dallo stato di transizione # in cui il carbonio non è più ibridato sp³, ma sp² con le orbitale p che media tra l'entrata del nucleofilo e l'uscita del cloro. Alla fine il prodotto risulta avere di nuovo il C sp³, ma con un'inversione di configurazione. Per convenzione di Walden si intende lo spostamento dei gruppi legati al carbonio prima a sinistra, poi al centro (#) e successivamente a destra. Questo accade perché il nucleofilo si lega dalla parte opposta rispetto al cloro e comporta un'inversione di configurazione (in questo caso da R a S).
 Questa reazione ha una cinetica del secondo ordine in quanto essa avviene in un unico stadio e quindi sono fondamentali le concentrazioni dei due reagenti. Inoltre avviene a temperatura bassa e con un solvente aprotico per evitare di captare il nucleofilo. Il substrato preferito è il primario o metilico perché con si limita il problema ingombrato sterico e si favorisce l'entrata del nucleofilo.



Come si può notare dal diagramma l'energia di attivazione è unica in quanto la reazione avviene in uno stadio solo.

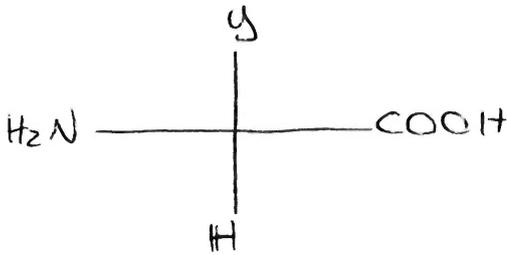




95

2. Descrivere la struttura generale degli α amminoacidi, ponendo in rilievo le loro caratteristiche chimiche. Quali sono le proprietà del legame peptidico tra amminoacidi? Indicare in modo schematico le principali caratteristiche delle strutture secondarie più comuni, evidenziando la posizione che le catene laterali assumono in esse.

α amminoacido:

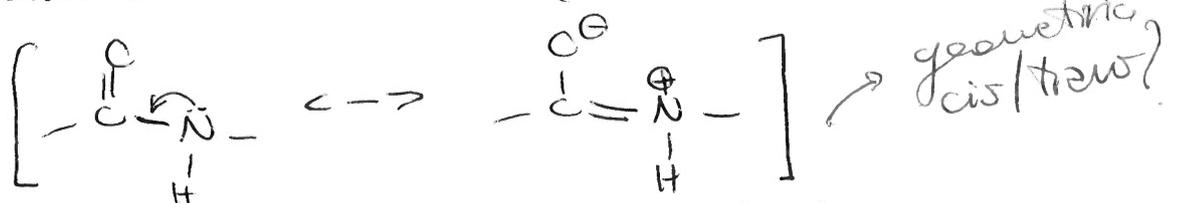


Gli amminoacidi hanno una struttura molto simile tra loro e ciò che li differenzia è il gruppo Y. Nella struttura è presente a sinistra un gruppo amminico che dà carattere basico all'amminoacido.

A destra è presente un gruppo carbonilico che dà proprietà acide. NH_2 ha una pK di circa 10 e COOH di 2,5; per questo a un pH fortemente acido ($< 2,5$) troviamo l'amminoacido in forma cationica (NH_3^+ $\begin{array}{c} \text{Y} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ COOH), a $\text{pH} > 10$ quindi basico in forma anionica (NH_2 $\begin{array}{c} \text{Y} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ COO^-), mentre tra 2,5 e 10 lo troviamo nella forma neutra, detta anche forma zwitterionica (NH_3^+ $\begin{array}{c} \text{Y} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ COO^-).

In generale le proprietà di un amminoacido dipendono dal gruppo Y, infatti abbiamo quelli alifatici, carbonilici, alicicli, aromatici, amminici, alicicli, azomatici. Ad esempio gli amminoacidi alifatici come la serina sono in grado di formare legami a H e quindi risultano idrofili e a contatto polare, mentre quelli alifatici risultano apolari e idrofobi.

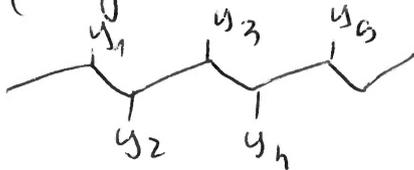
Il legame peptidico è il legame (ammidico) che lega due amminoacidi e presenta due forme limite



Il legame peptidico è un ibrido di risonanza e per questo risulta essere molto stabile e rigido.

La struttura secondaria è un ripiegamento a piccolo raggio della struttura del peptide tramite legami a idrogeno tra i gruppi peptidici. Distinguiamo due principali strutture: α elica e β -foglietto.

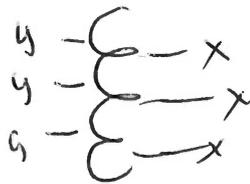
La β -foglietto consiste in un appaiamento laterale (faccia-faccia) di ^{vicine} catene peptidiche, infatti questo determina una struttura estesa e lineare che conferisce una grande resistenza alla trazione meccanica. In questa struttura le catene laterali e i gruppi H sporgono a sopra e sotto la catena



mentre il legame peptidico costituisce la "spina" del filamento. L'appaiamento è antiparallelo in quanto consente delle interazioni dirette.

distorse

L' α -elica consiste in una struttura elicoidale (con interazioni a H molto più ravvicinate tra loro (ogni amino 3,6 amminoacidi)). Proprio per questo si parla di α -elica 3,6₁₃ (cioè di 13 atomi). L'andamento dell' α -elica è molto più allungato del β -foglietto e per questo risulta difficile generare interazioni tra parti lontane della catena. La struttura si sviluppa lungo una direzione precisa e le catene laterali e quindi i gruppi H puntano fuori dalla catena. Talvolta essi si dispongono in modo alternato ~~per~~ seconda dell'idrofilità o idrofobicità.



* questo le conferisce maggiore elasticità

