

Struttura composti organici

Composti organici: scheletro idrocarburico + gruppi funzionali

Reattività chimica composti organici dipende soprattutto da gruppi funzionali

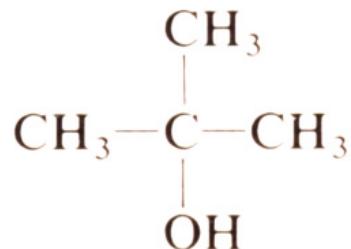
Proprietà fisiche dipendono anche da scheletro idrocarburico, poco reattivo chimicamente.

Esempi:

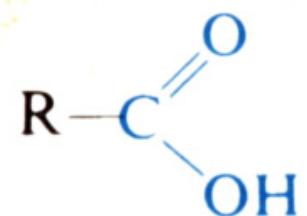


Acido acetico

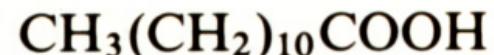
Acido
etanoico



2-Metil-2-propanolo
Alcool *terz*-butilico

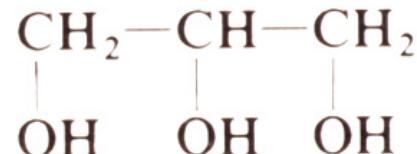


Gruppo funzionale
carbossilico

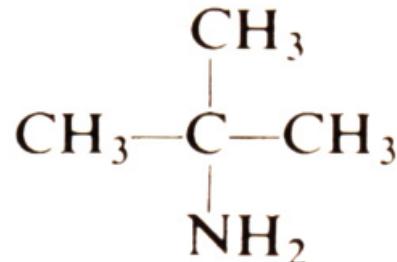


Acido laurico

Acido dodecanoico



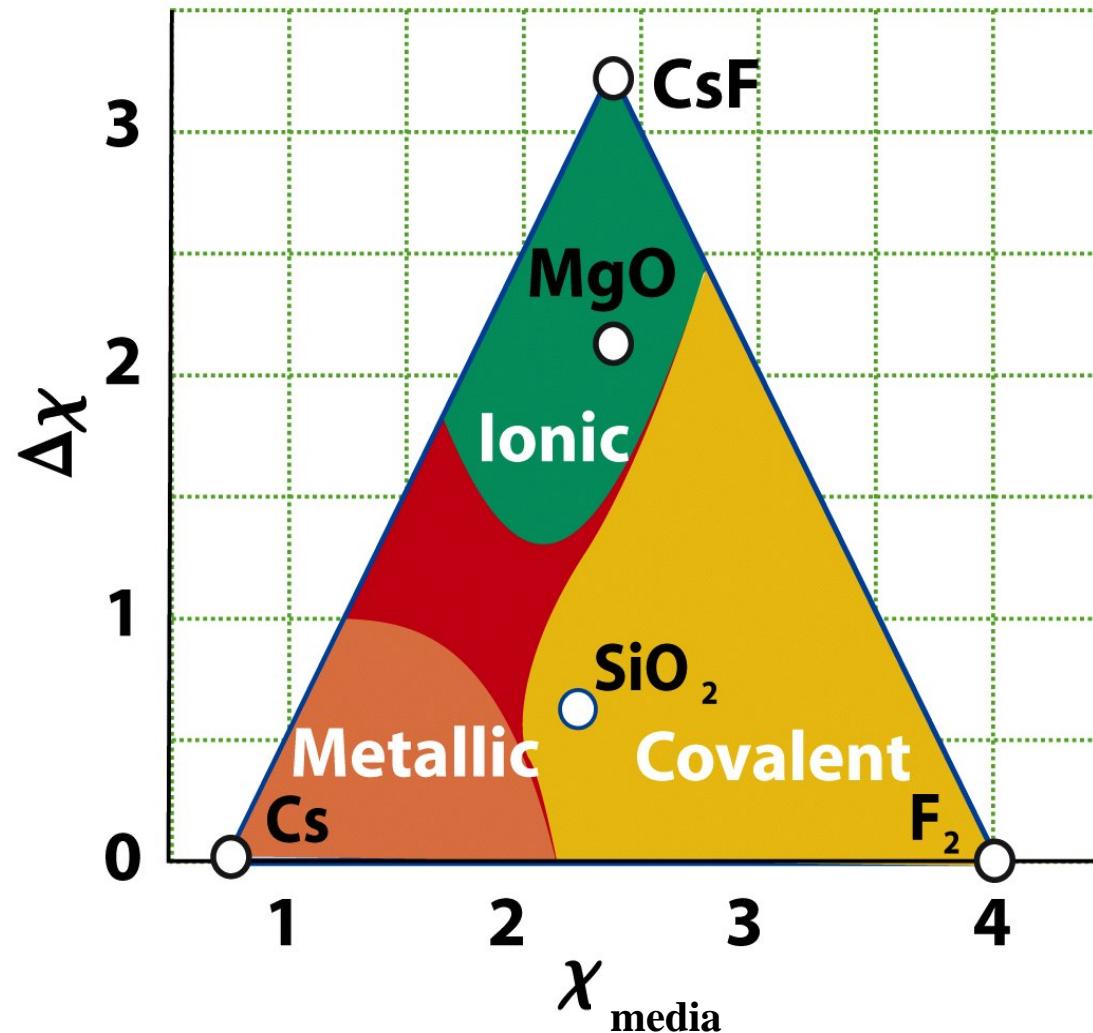
1,2,3-Propantriolo
Glicerolo



terz-Butilammina

Elettronegatività e tipo di legame chimico

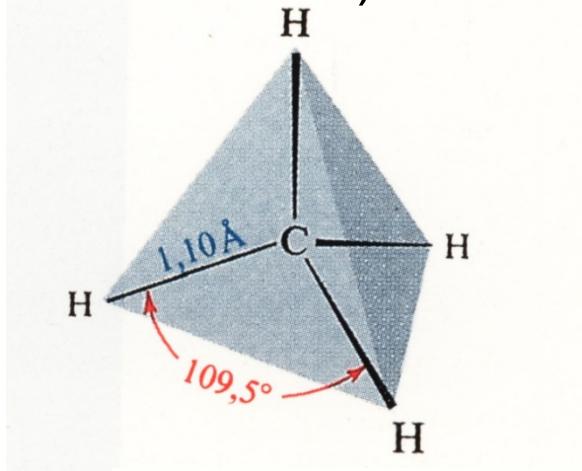
Composti organici caratterizzati da legami covalenti.



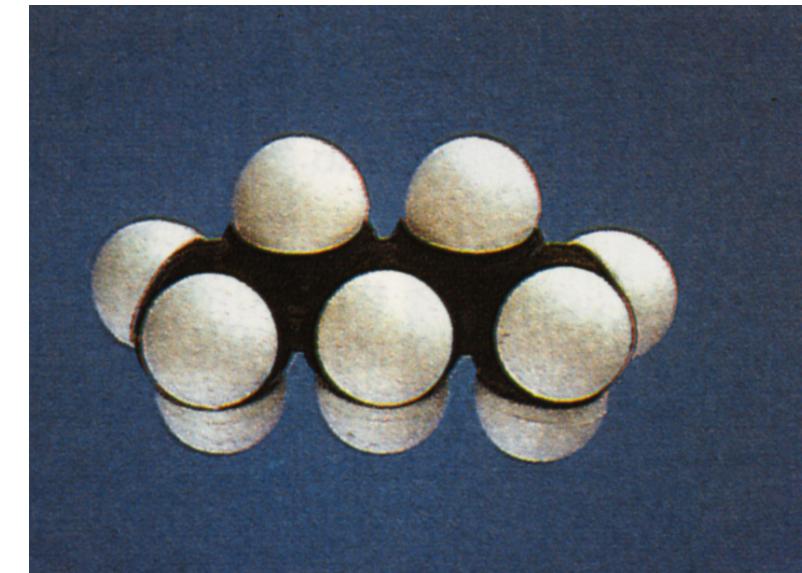
Triangolo di Ketelaar per composti binari A_nB_m

Classi di composti organici: Idrocarburi(1) - alcani C_nH_{2n+2}

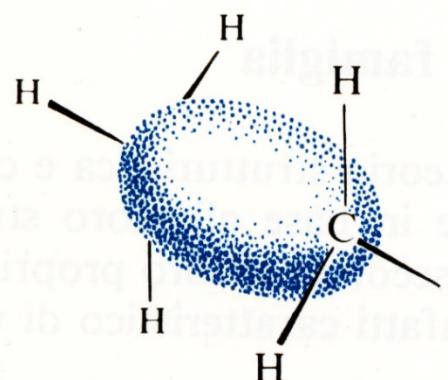
- Virtualmente apolari ($\chi_C = 2.5$, $\chi_H = 2.1$)
- Solo legami semplici C-C e C-H: forti (~ 400kJ/mol): tutti i C ibrid. sp^3
- reattività molto bassa (solo reazioni radicaliche a T elevata)



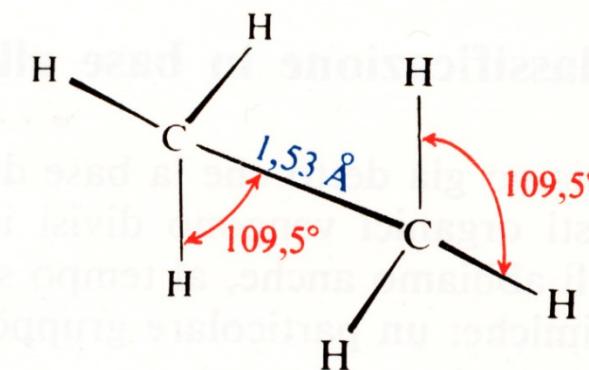
Metano



n-pentano CPK



Etano



Alcani C_nH_{2n+2} : isomeri (e un po' di nomenclatura)

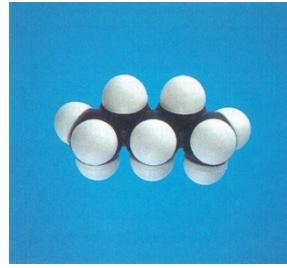
Composti che hanno la medesima formula molecolare, ma differente connettività tra gli atomi = **isomeri costituzionali**. Esempi:

butano C_4H_{10} - ha due isomeri:

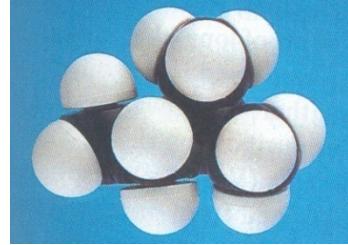
formula	nome	geometria
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	normal-butano	lineare
$(CH_3)_2CH-CH_3$	iso-butano	ramificato

pentano C_5H_{12} ha tre isomeri:

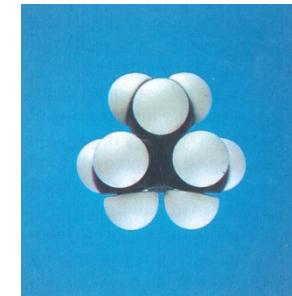
a)



b)

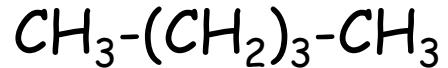


c)



a)

formula



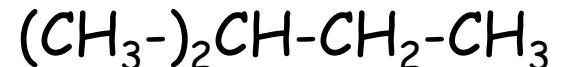
nome

normal-pentano

geometria

lineare

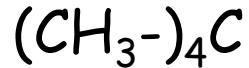
b)



iso-pentano (2-metilbutano)

ramificato

c)



neo-pentano (2,2-dimetilpropano)

ramificato

Proprietà fisiche alcani non ciclici:

Forze intermolecolari (polarizzabilità) crescono con dimensioni molecolari.
Ramificazione influisce riducendole perché aumenta compattezza.

Nome	Formula	P.f. °C	P.eb. °C
Metano	CH_4	—183	—162
Etano	CH_3CH_3	—172	— 88,5
Propano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	—187	— 42
<i>n</i> -Butano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	—138	0
<i>n</i> -Pentano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	—130	36
<i>n</i> -Esano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	— 95	69
<i>n</i> -Eptano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	— 90,5	98
<i>n</i> -Ottano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	— 57	126
Isobutano	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$	—159	— 12
Isopentano	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	—160	28
Neopentano	$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	— 17	9,5
Isoesano	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	—154	60
3-Metilpentano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	—118	63
2,2-Dimetilbutano	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$	— 98	50

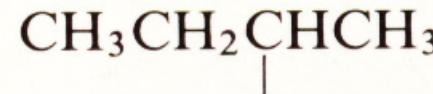
Nomenclatura radicali alchilici

Radicale alchilico: alcano a cui è stato sottratto un H· indicato con il simbolo R- (o R)

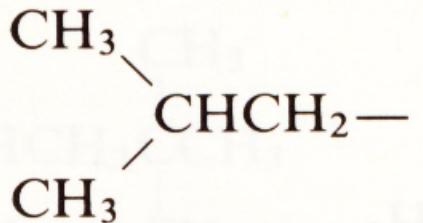
R-(alcano)	formula	radicale
Me-	CH_3- (o $\text{CH}_3\cdot$)	metile
Et-	$\text{CH}_3\text{-CH}_2-$	etile
<i>n</i> -Pr-	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$	normal-propile
<i>i</i> -Pr-	$(\text{CH}_3\text{-})_2\text{CH-}$	iso-propile



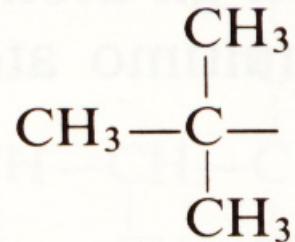
n-Butile



sec-Butile

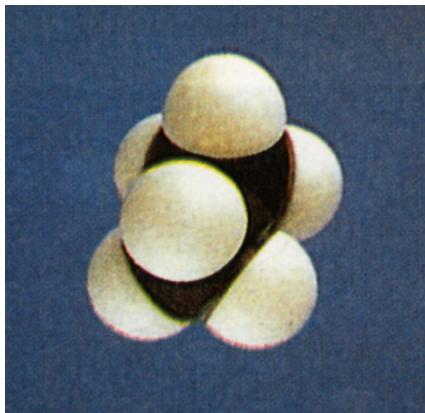
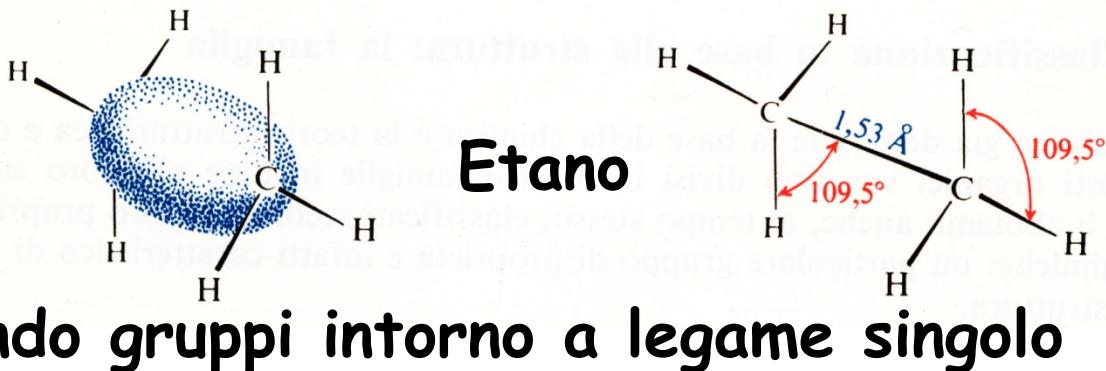


Isobutile

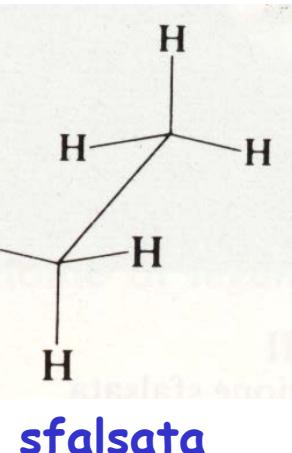
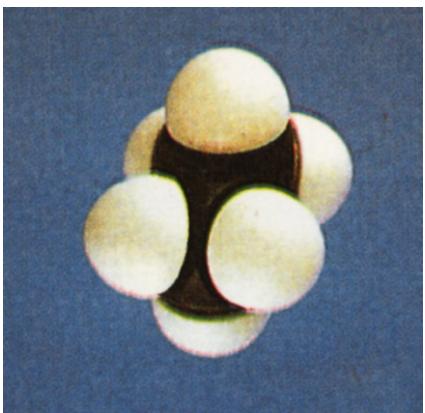
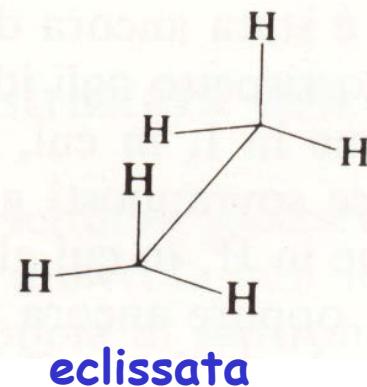


terz-Butile

Proprietà alcani: Conformazioni = Strutture ottenute ruotando gruppi intorno a legame singolo



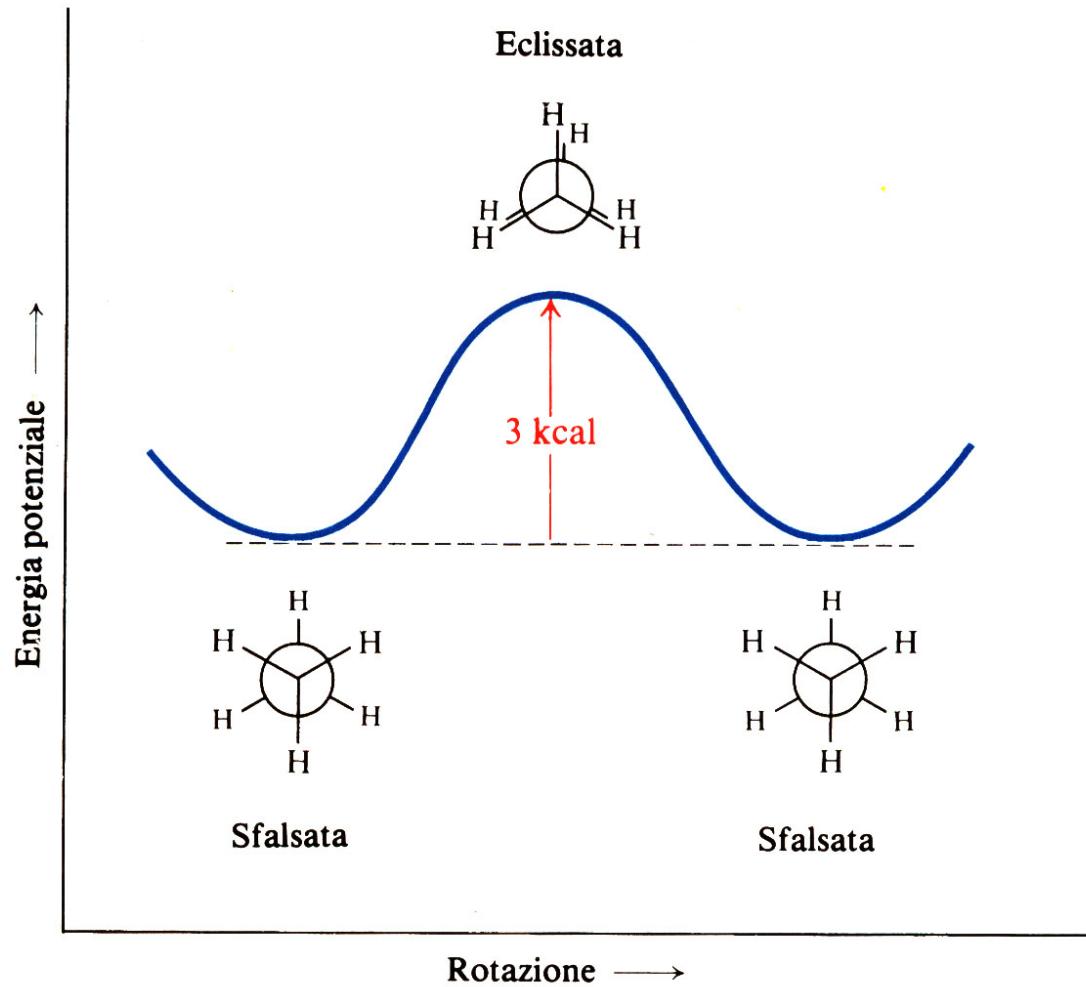
Conformazioni etano



intorno al legame $C-C$ singolo si ha, a T_{amb} , rotazione quasi libera. Sono più stabili e popolate le conformazioni sfalsate.

L'orbitale molecolare σ che descrive il legame semplice $C-C$ ha simmetria cilindrica, quindi la rotazione quasi "libera" non è sorprendente

Conformazioni etano: barriera rotazionale



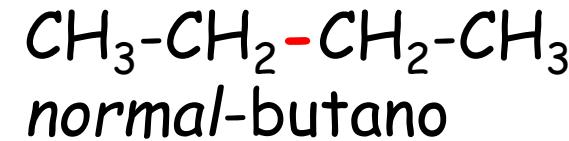
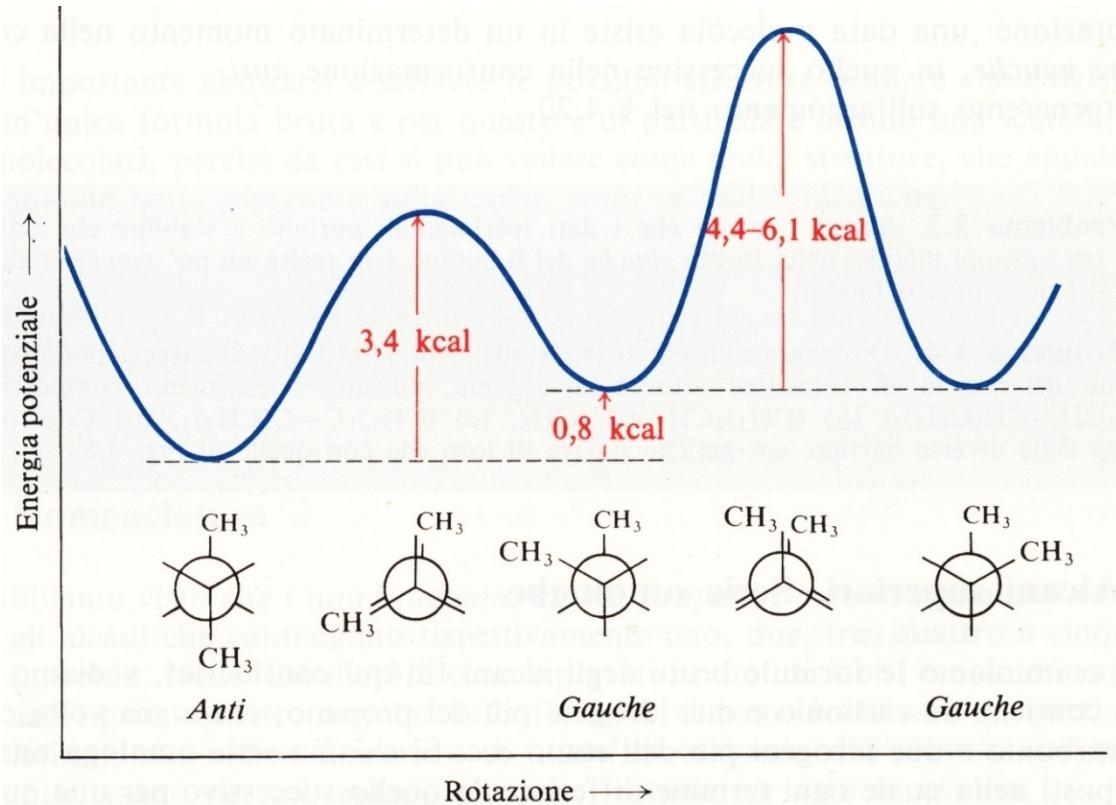
Sono popolati quasi solo gli stati nelle zone dei minimi = conformazioni sfalsate della curva di E_{pot} .

Molecole a T_{amb} passano continuamente da una conformazione sfalsata alle altre.

Le barriere rotazionali sono confrontabili con RT (a $298\text{K} \approx 0.6 \text{ kcal mol}^{-1} \approx 2 \text{ kJ mol}^{-1}$) Dovute ad effetti quantistici ~ razionalizzabili con la VSEPR.

Energia trasferita in urti delle molecole a T_{amb} sufficiente a superare barriera.

Conformazioni butano: barriera rotazionale



Barriere rotazionali basse ⇒ molecole organiche sono flessibili: hanno forme variabili.

Le barriere rotazionali un po' più elevate che nell'etano sono dovute ad effetti "sterici", cioè ai requisiti di spazio dei metili che nelle conformazioni eclissate con altri metili o con H, interferiscono per il loro ingombro.

Il butano gauche e anti sono isomeri conformazionali. Nel caso degli alcani, isomeri conformazionali differenti interconvertono a T amb.: la barriera che li separa è poco maggiore di $RT \approx$ energia termica molecolare (a $T=300\text{K}$, $RT \approx 0.6 \text{ kcal mol}^{-1} \approx 2 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Riconoscere se strutture di Lewis differenti rappresentano lo stesso isomero:

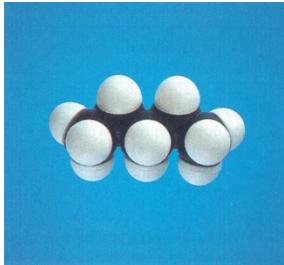
Sono la stessa unica sostanza, strutture che, per rotazione nello spazio (senza rompere legami σ), anche ruotando intorno a legami σ , risultano sovrapponibili.

• A parte gli isomeri conformazionali, che interconvertono, due isomeri sono sostanze diverse, in linea di principio separabili.

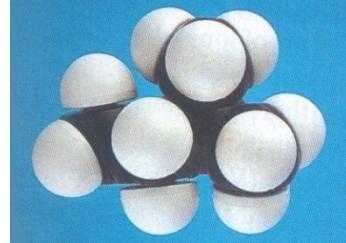
* Se due strutture di Lewis sono «forme di risonanza» diverse della stessa sostanza, non sono isomeri ma forme mesomere

Pentano : C_5H_{12} ha tre isomeri, con tre architetture differenti:

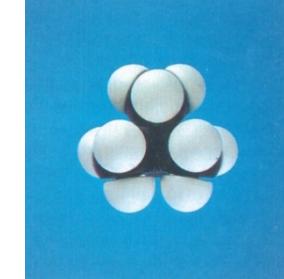
a)



b)



c)



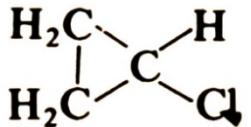
a) $CH_3-(CH_2)_3-CH_3$ e c) $(CH_3)_4C$ sono distinti e unici

b) $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_3$ e $CH_3-CH_2-CH(-CH_3)_2$ sono la stesso isomero:
sono sovrapponibili riorientandole

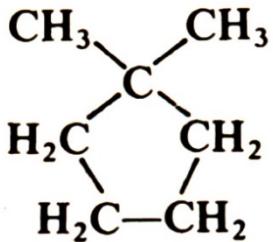
Isomeri che a $\approx T_{amb.}$ non interconvertono sono sostanze diverse

Cicloalcani: C_nH_{2n}

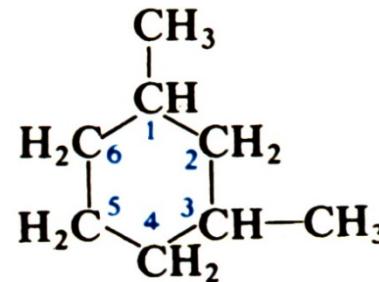
Idrocarburi saturi ciclici con solo legami C-H e C-C singoli



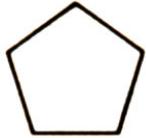
Clorociclopropano



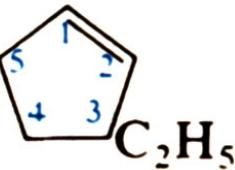
1,1-Dimetilciclopentano



1,3-Dimetilcicloesano



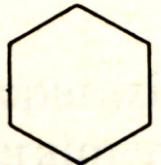
Ciclopentano



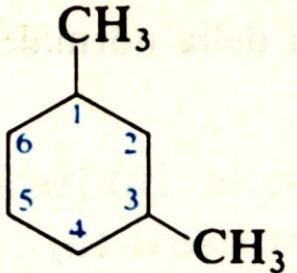
3-Etilciclopentene



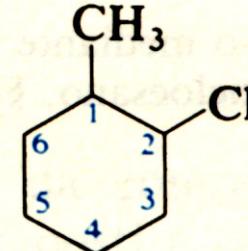
1,3-Ciclopentadiene



Cicloesano



1,3-Dimetilcicloesano

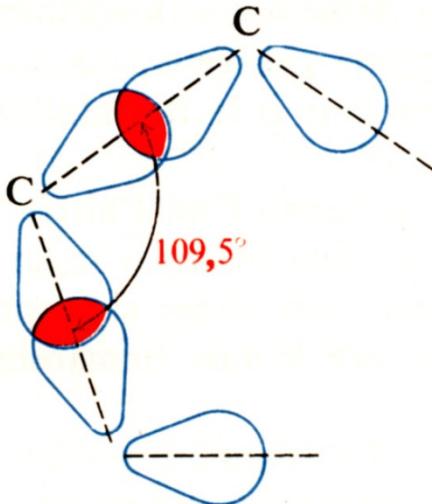


2-Chloro-1-metilcicloesano

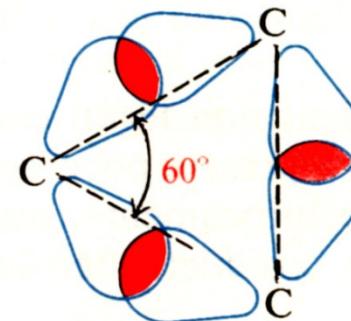
Proprietà fisiche cicloalcani (e cicloalcheni)

Nome	P.f. °C	P.eb. °C	Densità a 20 °C
Ciclopropano	—127	— 33	
Ciclobutano	— 80	13	
Ciclopentano	— 94	49	0,746
Cicloesano	6,5	81	,778
Cicloheptano	— 12	118	,810
Cicloottano	14	149	,830
Metilciclopentano	—142	72	,749
<i>cis</i> -1,2-Dimetilciclopentano	— 62	99	,772
<i>trans</i> -1,2-Dimetilciclopentano	—120	92	,750
Metilcicloesano	—126	100	,769
Ciclopentene	— 93	46	,774
1,3-Ciclopentadiene	— 85	42	,798
Cicloesene	—104	83	,810
1,3-Cicloesadiene	— 98	80,5	,840
1,4-Cicloesadiene	— 49	87	,847

“Strain” = Tensione d'anello cicloalcanico

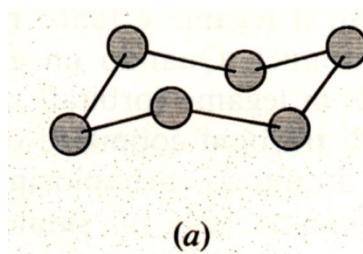


(a)

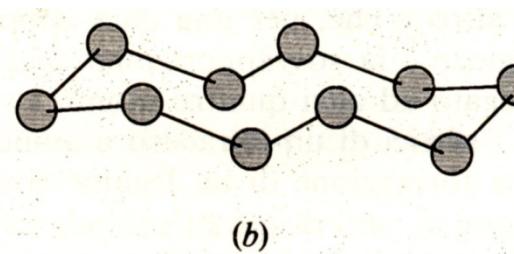


(b)

1. Perturbazione ibridazione sp^3 (effetto elettronico)
2. Interazioni steriche sfavorevoli (ingombro spaziale, conformazioni eclissate)
3. Cicloalcani in generale non sono planari (angolo sp^3 109.5°)
4. Il cicloesano non ha tensioni, né steriche né elettroniche, mentre i cicli più grandi (fino a C11) hanno di nuovo tensioni.



cicloesano



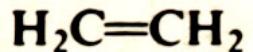
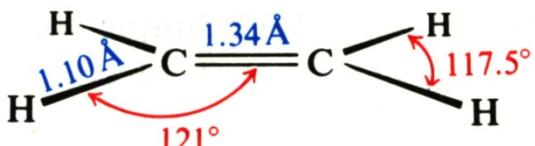
ciclodecano

(a)

(b)

Classi di molecole organiche: alcheni e alchini

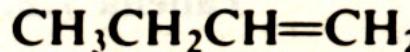
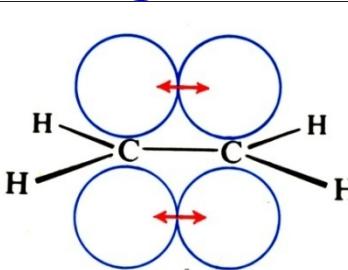
Alcheni = idrocarburi con legami C-C doppi



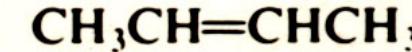
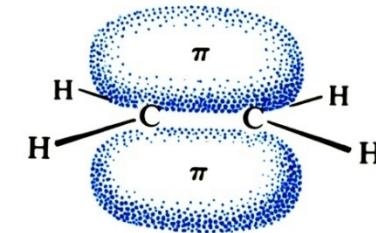
Etene



Propene

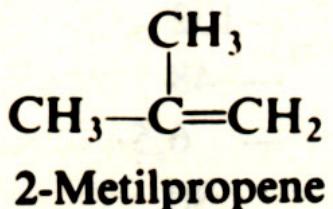


1-Butene

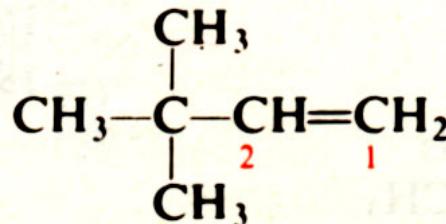


2-Butene
(cis- o trans-)

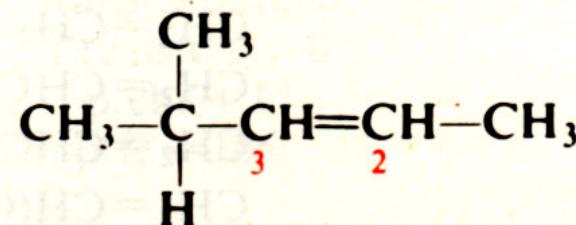
in genere C coinvolti in doppi legami ibrid. sp^2



2-Metilpropene

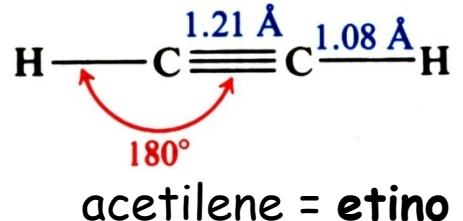


3,3-Dimetil-1-butene

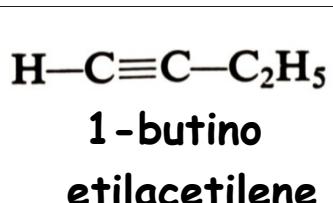


4-Metil-2-pentene
(cis- o trans-)

Alchini = idrocarburi con legami C-C tripli C_nH_{2n-2} (C ibrid. sp)

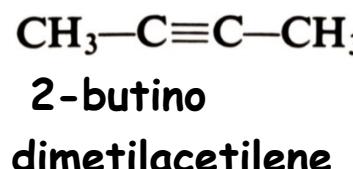


acetilene = etino



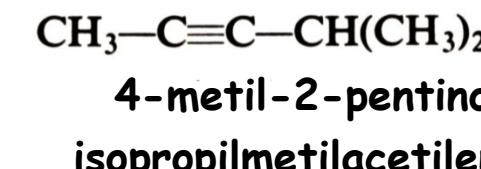
1-butino

etilacetilene



2-butino

dimetilacetilene

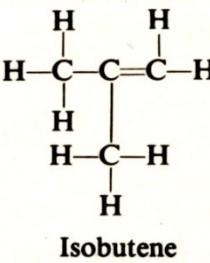
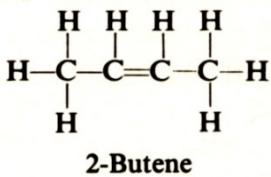
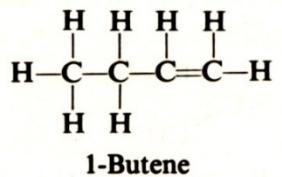


4-metil-2-pentino

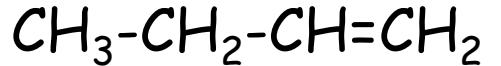
isopropilmetilacetilene

Isomeria negli alcheni: C_nH_{2n}

Gli alcheni presentano isomeria costituzionale come gli alcani. Ad esempio il **butene**, C_4H_8 ha tre isomeri di questo tipo:

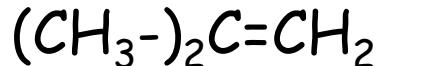


formula



nome

1-butene



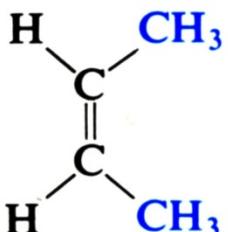
iso-butene



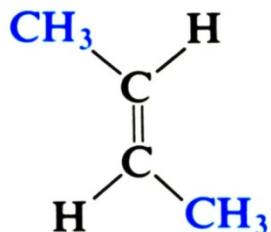
2-butene

Possono presentare un **nuovo tipo di isomeria**, legato al fatto che **intorno al legame doppio non si ha rotazione libera** perchè sarebbe necessario rompere il legame π , con una barriera $\approx 200 \text{ kJ mol}^{-1}$.

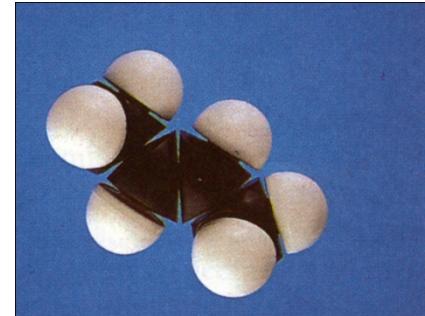
Isomeria geometrica: **trans = E** e **cis = Z (E + stabile di Z)**



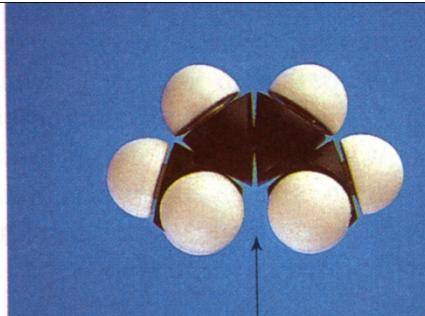
b.p. $+4^\circ\text{C}$



b.p. $+1^\circ\text{C}$



E: trans 2-
butene



Z: Interazione
repulsiva metili

Alcheni: proprietà fisiche

Nome	Formula	P.f., °C	P.eb., °C	Densità (a 20°C)
Etilene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	—169	—102	
Propilene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	—185	— 48	
1-Butene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$		— 6,5	
1-Pentene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		30	0,643
1-Esene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	—138	63,5	,675
1-Eptene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	—119	93	,698
1-Ottene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	—104	122,5	,716
1-Nonene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$		146	,731
1-Decene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	— 87	171	,743
<i>cis</i> -2-Butene	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	—139	4	
<i>trans</i> -2-Butene	<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	—106	1	
Isobutene	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	—141	—7	
<i>cis</i> -2-Pentene	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	—151	37	,665
<i>trans</i> -2-Pentene	<i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$		36	,647
3-Metil-1-butene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	—135	25	,648
2-Metil-2-butene	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	—123	39	,660
2,3-Dimetil-2-butene	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	— 74	73	,705

Principali gruppi funzionali organici:

Definiscono classi di molecole organiche non solo idrocarburiche. Sono normalmente il punto più polare e reattivo delle molecole organiche.

-OH	alcol, fenolo
-N\ /	ammina
-CHO	aldeide
-CO-	chitone
-COOH	acido carbossilico
-COOR	estere
-CO-N\ /	ammide
-O-	etere
-X	alogenuro (X = F, Cl, Br o I)

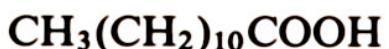
Nomenclatura acidi carbossilici



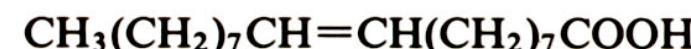
Acido formico
Acido metanoico



Acido acetico
Acido etanoico



Acido laurico
Acido dodecanoico



Acido oleico
(Acido *cis*-9-ottadecenoico)



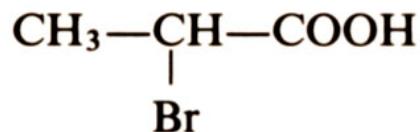
Acido benzoico



Acido *p*-nitrobenzoico



Acido fenilacetico



Acido α -bromopropionico
Acido 2-bromopropanoico



Acido cicloesancarbossilico



Acido acrilico
Acido propenoico

Proprietà fisiche acidi carbossilici: forte influenza legame H

Nome	Formula	P.f. °C	P.eb. °C	Solub. g/100 g H ₂ O
Formico	HCOOH	8	100,5	∞
Acetico	CH ₃ COOH	16,6	118	∞
Propionico	CH ₃ CH ₂ COOH	— 22	141	∞
Butirrico	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	— 6	164	∞
Valerianico	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	— 34	187	3,7
Capronico	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	— 3	205	1,0
Caprilico	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	16	239	0,7
Caprinico	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	31	269	0,2
Laurico	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44	225 ¹⁰⁰	i.
Miristico	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	54	251 ¹⁰⁰	i.
Palmitico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	63	269 ¹⁰⁰	i.
Stearico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	70	287 ¹⁰⁰	i.
Oleico	cis-9-ottadecenoico	16	223 ¹⁰	i.
Linoleico	cis,cis-9,12-ottadecadienoico	— 5	230 ¹⁶	i.
Linolenico	cis,cis,cis-9,12,15-ottadecatrienoico	— 11	232 ¹⁷	i.
Cicloesancarbossilico	ciclo-C ₆ H ₁₁ COOH	31	233	0,20
Fenilacetico	C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	77	266	1,66
Benzoico	C ₆ H ₅ COOH	122	250	0,34
<i>o</i> -Toluico	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	106	259	0,12

Confronto tra proprietà fisiche di alcoli, alogenuri, alcani, aldeidi, eteri, etc.

Nome	Struttura	Peso molecolare	Momento dipolare, D	P.eb. °C
<i>n</i> -Pentano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	72	0	36
Etere etilico	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	74	1,18	35
Cloruro di <i>n</i> -propile	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	79	2,10	47
Aldeide <i>n</i> -butirrica	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	72	2,72	76
Alcool <i>n</i> -butilico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	74	1,63	118

A parità di peso molecolare il pt. di ebollizione è razionalizzabile tenendo conto, a polarizzabilità \approx , della polarità e della possibilità di formare legami a idrogeno

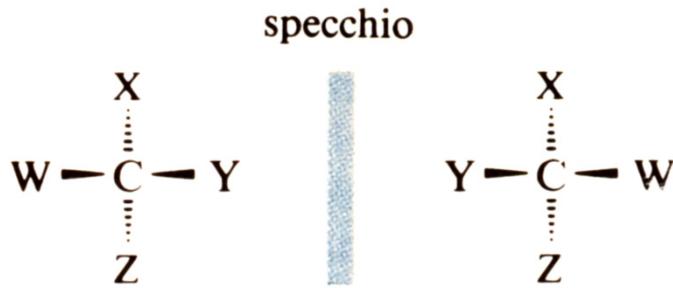
Stereoisomeri

stessa connettività, ma differente disposizione
nello spazio degli atomi.

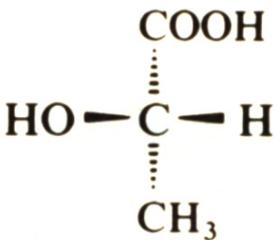
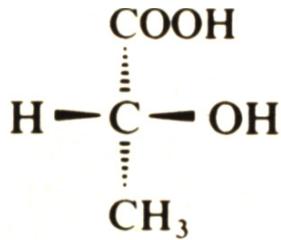
Esempi:

- isomeri Z-E o cis-trans (= isomeri geometrici)
- enantiomeri (= isomeri ottici)
- diastereoisomeri (più centri di stereoisomeria)
-
- (anche gli isomeri conformazionali, normalmente non considerati perché interconvertono)

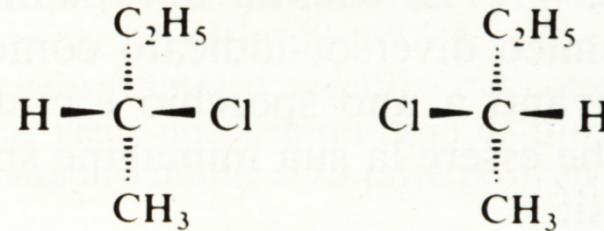
Enantiomeri e chiralità



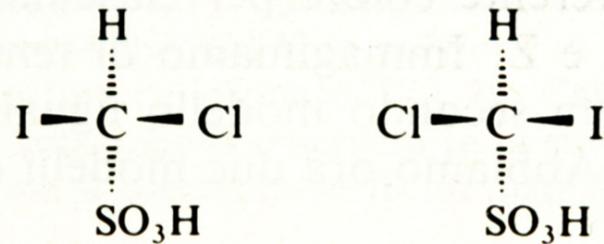
Non sovrapponibili: isomeri



Acido lattico



Cloruro di sec-butile

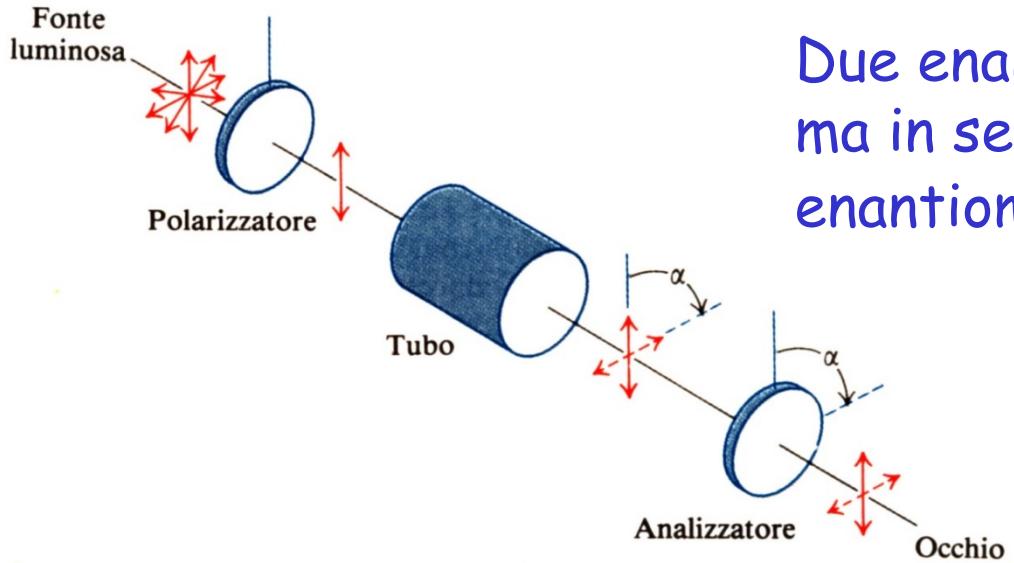


Acido cloroiodometansolfonico

- è chirale un oggetto non sovrapponibile alla sua immagine speculare (*eSEMPIO: mano destra/ mano sinistra*)
- isomeri non sovrapponibili, che sono uno l'immagine speculare dell'altro, detti **isomeri ottici o enantiomeri** e hanno ~ identiche proprietà fisiche e reattività (salvo con speci chirali)
- spesso l'isomeria ottica è determinata dalla presenza di un **C** con **4 sostituenti diversi**: parliamo di **C asimmetrici o di stereocentro**
- miscele 50:50 di enantiomeri sono dette miscele raceme e si comportano + o - come sostanze non «otticamente attive».

Attività ottica - rotazione del piano di polarizzazione della luce polarizzata

Se inserendo una sostanza tra il polarizzatore l'analizzatore il piano di polarizzazione della luce ruota, allora la sostanza è chirale o otticamente attiva.



Due enantiomeri ruotano il piano ugualmente ma in senso opposto. Miscele raceme (di due enantiomeri) sono otticamente inattive.

Levogira (-): rotazione piano di polarizzazione in senso antiorario

Destrogira (+): rotazione piano di polarizzazione in senso antiorario

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times d}$$

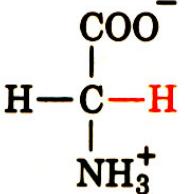
$$[\alpha]_D^{20} = -5,90^\circ$$

$[\alpha]$ = potere rotatorio specifico; d = densità sostanza pura o concentrazione soluzione

α -amminoacidi - qualche esempio

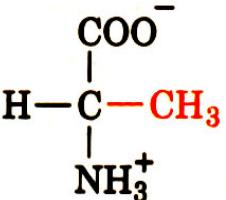
Glicina

Gly G



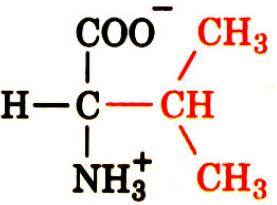
Alanina

Ala A



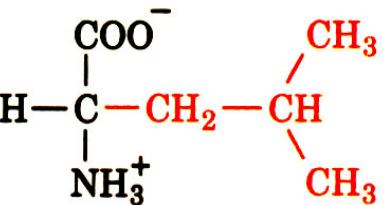
Valina

Val V



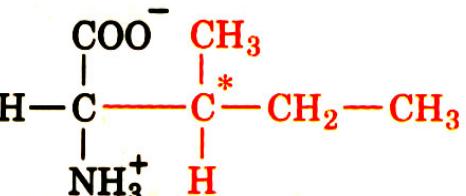
Leucina

Leu L



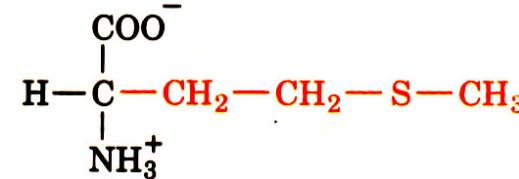
Isoleucina

Ile I



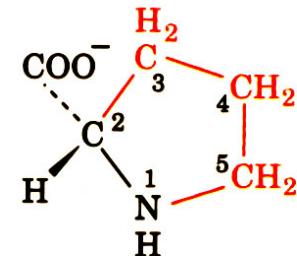
Metionina

Met M



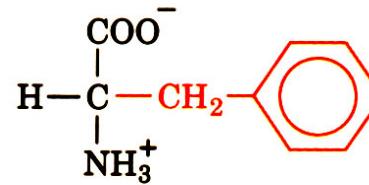
Prolina

Pro P



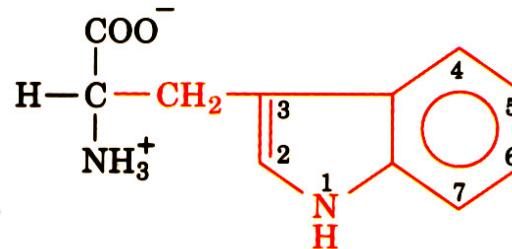
Fenilalanina

Phe F



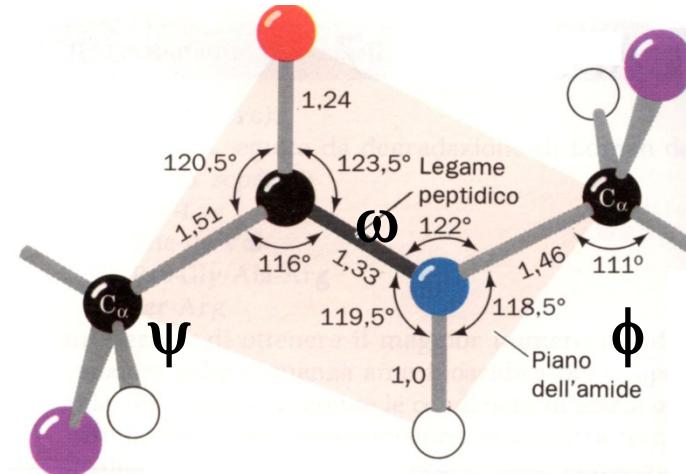
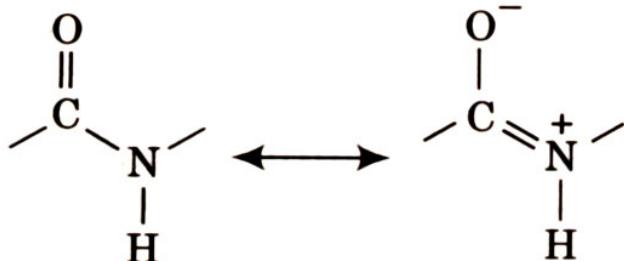
Triptofano

Trp W



tutti chirali, salvo la
glicina

il gruppo ammidico e il legame peptidico:

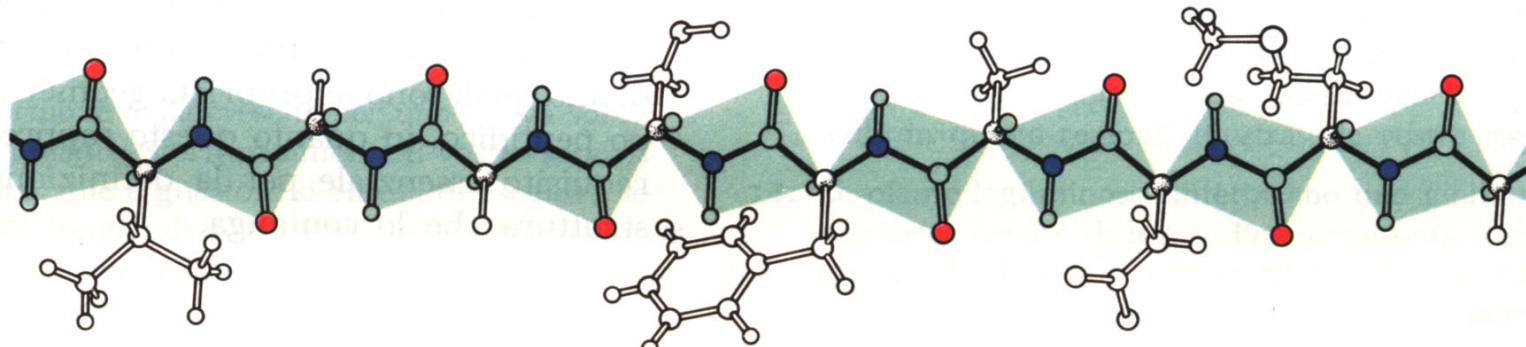


Le ammidi si ottengono per condensazione (perdita di una molecola di H_2O) tra un acido carbossilico ed un'ammina

hanno conformazione planare (energia di risonanza ca. 85 kJ/mol)
distanza C-N più corta del valore atteso; distanza C-O più lunga

Polipeptidi: catene in cui il gruppo ammide si ripete molte volte.

Le proteine sono macromolecole polipeptidiche.



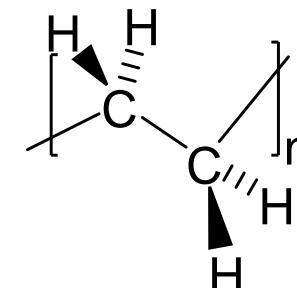
catena polipeptidica

Polimeri lineari: macromolecole

costituite da monomeri che si ripetono

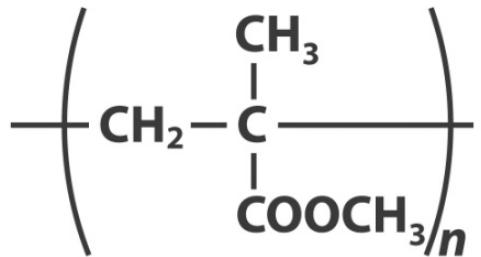


Polimero (omopolimero)

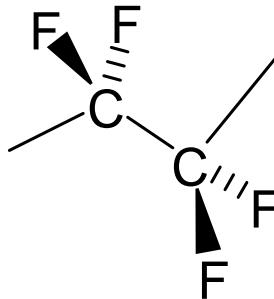


Polietilene

Sono solidi o fusi viscosi



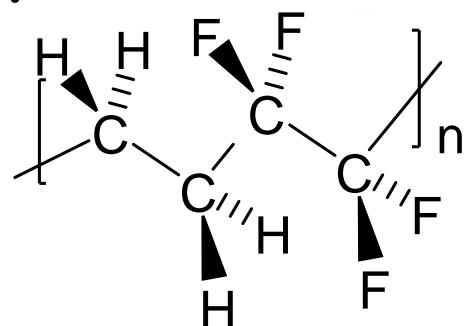
Polimetilmetacrilato



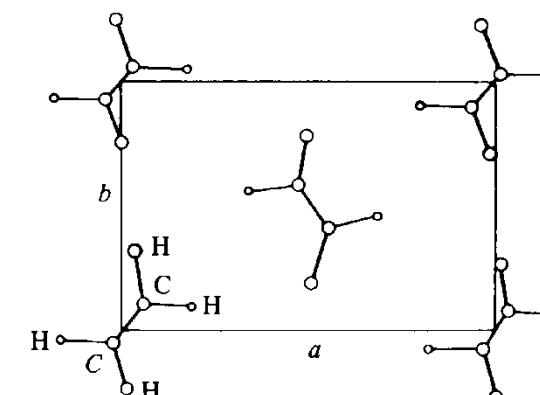
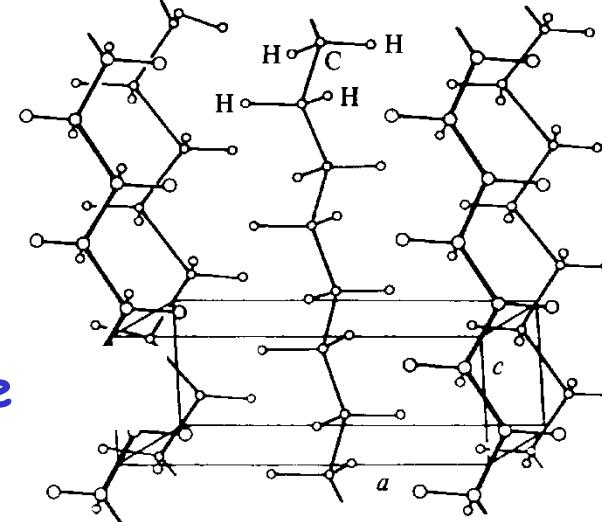
Politetrafluoretilene



Copolimero (alternato) =

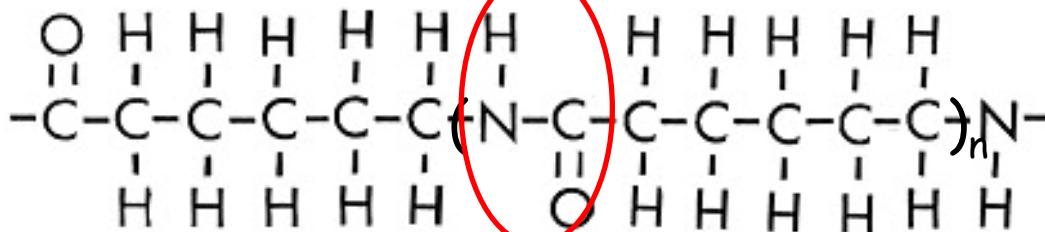


più monomeri che si ripetono



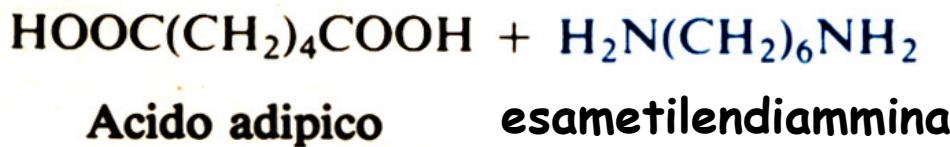
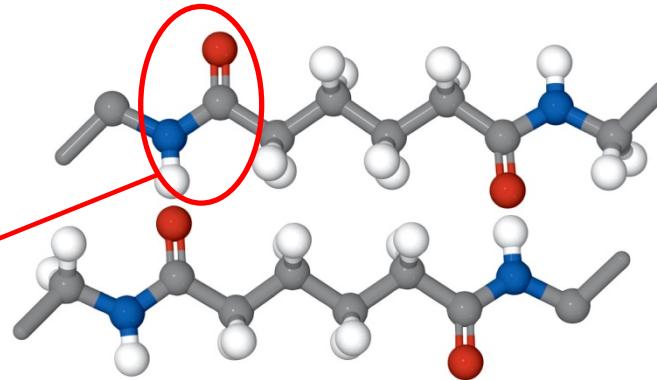
I polimeri hanno proprietà "intermedie" tra solidi covalenti e solidi molecolari. Altri esempi:

i Nylons, polimeri con legami idrogeno:



Nylon 6,6

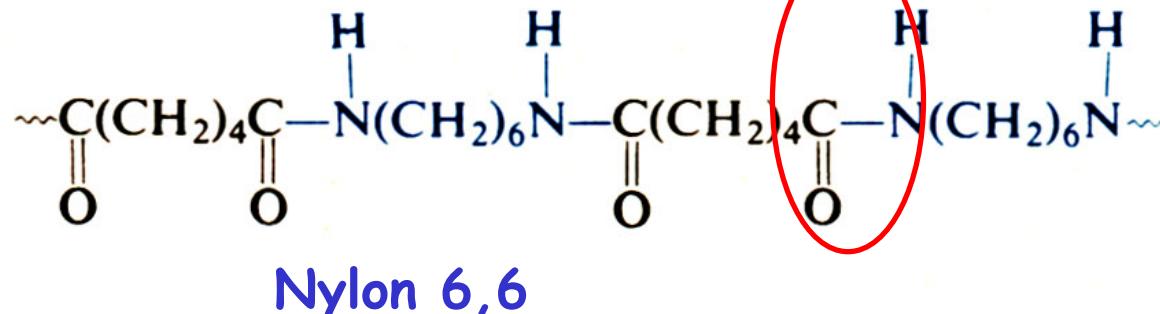
gruppo ammidico



Sale

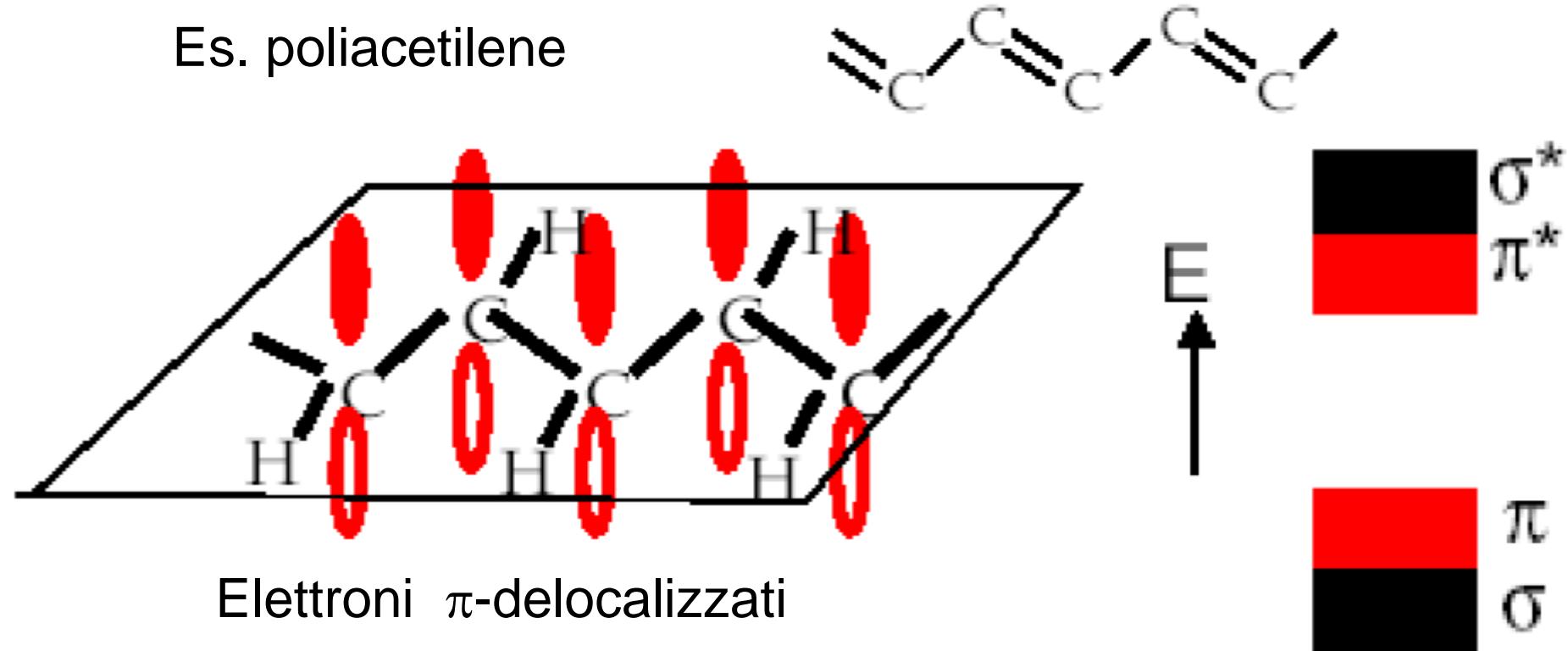
calore, $-\text{H}_2\text{O}$

Il gruppo ammidico
caratterizza
anche le proteine



Nylon 6,6

Sistemi policoniugati: alternanza legami singoli-multipli (doppi o tripli). Alta mobilità elettroni π (semiconduttori, proprietà molecolari (spettrali, conducibilità ...) inusuali.



Polimeri organici conduttori (o semiconduttori) !