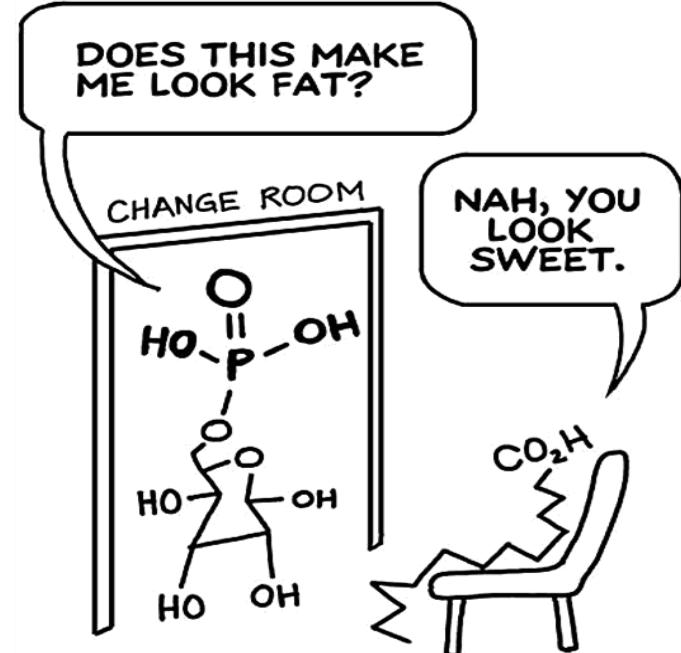


Corso di CHIMICA

Lezione 20

Le straordinarie proprietà
dell'atomo di carbonio:
la chimica organica

info: claudio.gerbaldi@polito.it



Copyright©2009 Debbie Ridpath Ohi & Kevin Duffy.





Sommario della lezione

Nel corso di questa lezione viene affrontata la complessa chimica dell'elemento carbonio, che va sotto il nome di **chimica organica**. Lo scopo è quello di **introdurre i rudimenti di questo vastissimo settore e di evidenziare alcuni concetti fondamentali**. Introdurremo la classe di composti definiti **idrocarburi**, formati esclusivamente da carbonio e idrogeno (pochissimo rispetto all'immenso mondo della chimica organica). In questo modo potremo familiarizzare con alcuni concetti di portata generale: le **catene di atomi di carbonio**, i **legami nelle catene organiche** (singoli, doppi, tripli), l'**aromaticità** e alcuni tipi di **isomeria**.

Questi concetti sono fondamentali per tutta la chimica organica e la loro assimilazione consente di gettare uno sguardo sulla molitudine di composti del carbonio e di razionalizzarne le straordinarie proprietà.

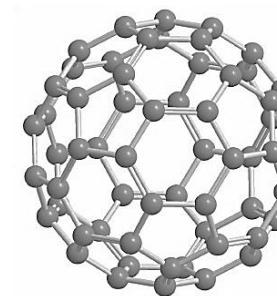
Infine, verrà introdotto il concetto fondamentale di **gruppo funzionale**, un piccolo raggruppamento di atomi che, inserito in una catena idrocarburica o su un anello aromatico, ne condiziona in modo decisivo le proprietà. Elencheremo quindi i principali gruppi funzionali e le **famiglie di sostanze** cui essi danno origine.

1. CHIMICA ORGANICA = CHIMICA DEI COMPOSTI DEL CARBONIO

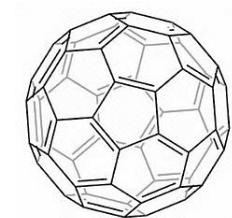
2. GLI IDROCARBURI

3. PRINCIPALI GRUPPI FUNZIONALI

4. POLIMERI (cenni)



C_{60}
fullerene



buckyball



I composti del carbonio e il significato della Chimica Organica

In passato, i composti chimici erano suddivisi nettamente in **due gruppi, inorganici e organici, in base alla loro origine.**

Con il termine **organico** si indicavano le **sostanze prodotte dagli organismi viventi**, mentre si classificavano come **inorganiche tutte le altre sostanze**.

Già dalla **fine del '700**, le tecniche analitiche avevano mostrato che **le sostanze definite organiche contenevano costantemente carbonio e idrogeno e spesso anche ossigeno, azoto e fosforo**; tutte erano caratterizzate da una **discreta complessità di composizione** e da **particolari proprietà**, quale ad es. la **combustibilità**. Si riteneva inoltre *che i composti organici obbedissero a leggi diverse da quelle della chimica inorganica* e, soprattutto, che fossero *prodotti esclusivamente sotto l'influenza della cosiddetta forza vitale e non potessero quindi essere preparati artificialmente*.

Nella **prima metà del '800**, il susseguirsi delle prime **sintesi artificiali** di composti considerati di esclusiva origine animale (la prima di esse fu storicamente quella dell'urea) fece **cadere la distinzione fra le due classi** che fu tuttavia mantenuta pur perdendo il significato originale.





I composti del carbonio e il significato della Chimica Organica

La **CHIMICA ORGANICA** diventava così la **CHIMICA DEI COMPOSTI DEL CARBONIO**, definizione che è tuttora valida.

I composti organici contengono tutti **C**, **H** ed eventualmente **O**, **N**, **S**, **P**, **X** (**X** = alogeni).

Il mantenimento della distinzione era ed è giustificato dal fatto che tutti i cosiddetti composti organici contengono il carbonio, che i composti del carbonio sono molto più numerosi (alcuni milioni) dei composti di tutti gli altri elementi messi insieme e che il carbonio ha reattività e caratteristiche del tutto particolari, in virtù della propria configurazione elettronica.

TRANNE RARISSIME ECCEZIONI (es. CO), IL **CARBONIO FORMA SEMPRE 4 LEGAMI**.

Abbiamo già dato una giustificazione della tetravalenza del carbonio e abbiamo descritto i tipi di ibridazione che caratterizzano gli idrocarburi.

RIPASSARE: legame covalente, risonanza e struttura del benzene, idridizzazione (o ibridazione) del carbonio, gli orbitali molecolari e i due tipi di legame covalente (σ e π).



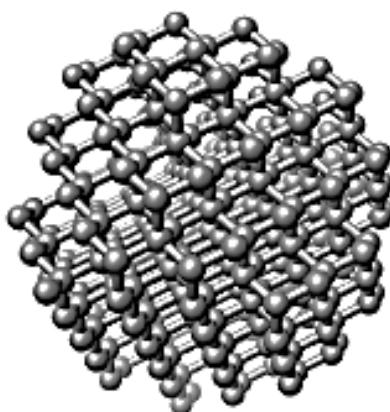
Il carbonio: il “LEGO” atomico

Il C può formare lunghe catene covalenti dando origine a moltissimi composti diversi

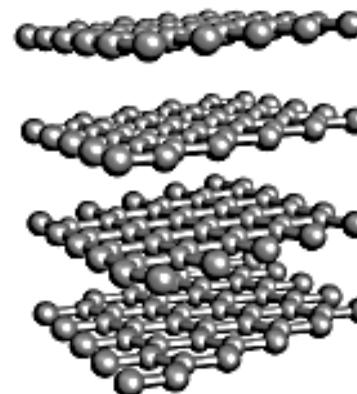
Il C può formare legami singoli, doppi e tripli

Il C forma legami covalenti forti con H, O, N, S, P e con gli alogeni

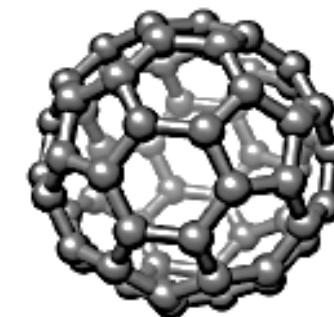
forme allotropiche del carbonio



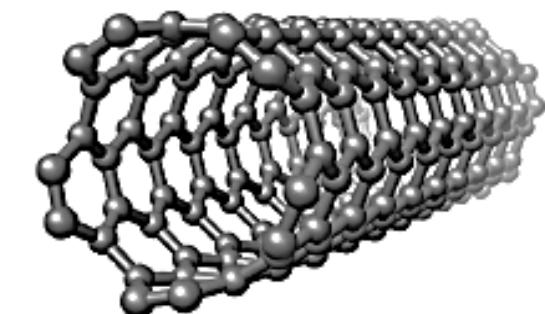
diamante



grafite



fullerene



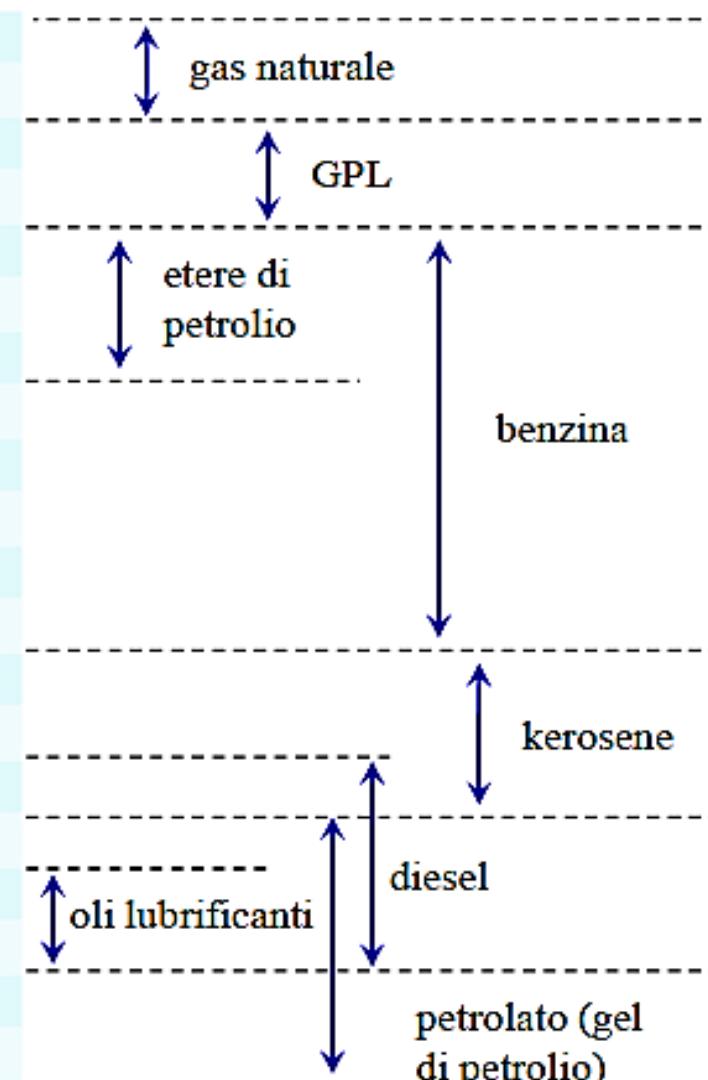
nanotubo



Derivati del petrolio e loro composizione



metano	CH_4
etano	C_2H_6
propano	C_3H_8
butano	C_4H_{10}
pentano	C_5H_{12}
esano	C_6H_{14}
eptano	C_7H_{16}
ottano	C_8H_{18}
nonano	C_9H_{20}
decano	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$
undecano	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$
dodecano	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$
tridecano	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$
tetradecano	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$
pentadecano	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$
esadecano	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$
eptadecano	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$
ottadecano	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$
nonadecano	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$
eicosano	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$



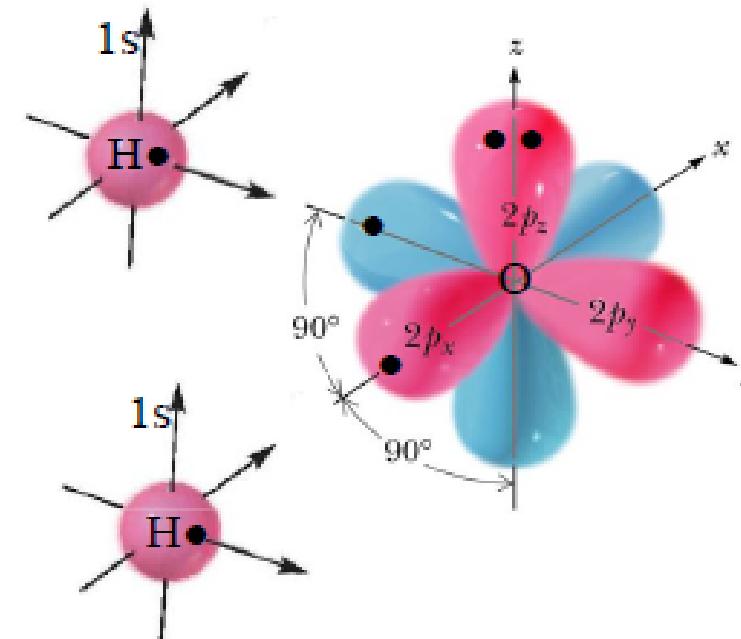
Ripasso: orbitali ibridi

Il problema

- nelle molecole organiche, i legami chimici formati utilizzando gli orbitali atomici 2s e 2p, produrrebbero angoli di legame di circa 90°
- si osservano, invece, angoli di legame di circa 109.5° , 120° e 180°

O ($Z=8$) [$1s^2$ **$2s^2$** $2p^4$]
H ($Z=1$) [$1s^1$]

L'angolo di legame H-O-H
sarebbe di 90° . Angolo
osservato: 104.5°



l'orbitale 2s
non è mostrato

La soluzione

- la formazione di orbitali atomici ibridi
- tutti i composti della chimica organica (ma anche inorganica) utilizzano gli orbitali atomici ibridi sp^3 , sp^2 e sp per formare legami chimici

+ teoria VSEPR !

Ripasso: orbitali ibridi

L'ibridizzazione degli orbitali (L. Pauling) prevede

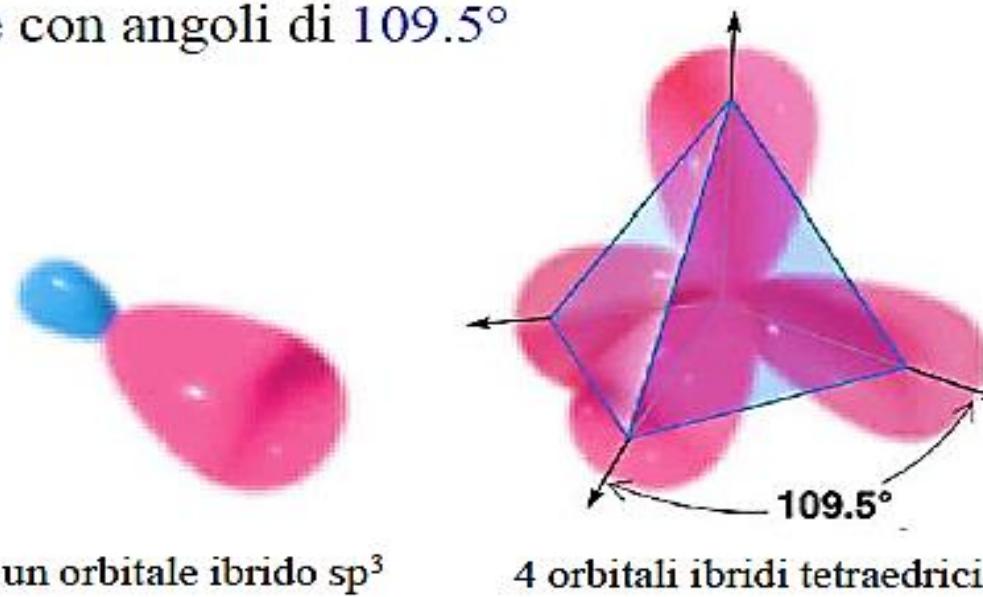
- 3 tipi di orbitali ibridi:
 - sp^3 (1 orbitale s + 3 orbitali p)
 - sp^2 (1 orbitale s + 2 orbitali p)
 - sp (1 orbitale s + 1 orbitali p)
- la sovrapposizione di orbitali ibridi produce 2 tipi di legame a seconda della geometria della sovrapposizione:
 - legami σ che si formano per sovrapposizione coassiale
 - legami π che si formano per sovrapposizione laterale



Ripasso: orbitali ibridi

Orbitali ibridi sp^3 (presenti in tutti gli alcani)

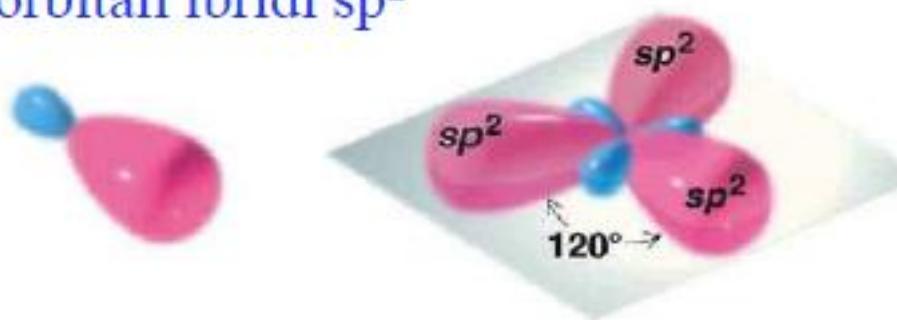
- 1 orbitale 2s e 3 orbitali 2p si mescolano per dare 4 orbitali sp^3
- ogni orbitale ibrido sp^3 ha 2 lobi di dimensione diversa
- il segno della funzione d'onda è positiva in un lobo, negativa nell'altro ed è nulla al nucleo
- i 4 orbitali ibridi sp^3 sono diretti ai vertici di un tetraedro regolare con angoli di 109.5°



Ripasso: orbitali ibridi

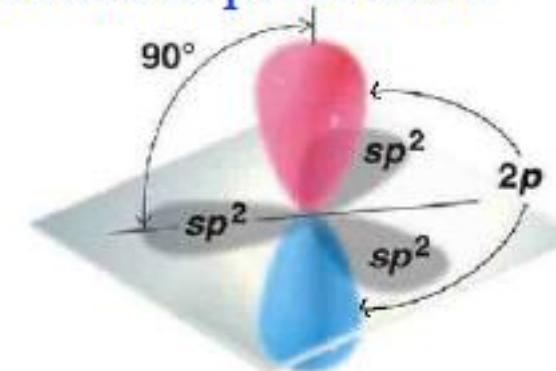
Orbitali ibridi sp^2 (presenti in tutti gli alcheni e areni)

- 1 orbitale 2s e 2 orbitali 2p si mescolano per dare 3 orbitali sp^2 , e **rimane 1 orbitale 2p non ibridizzato**
- ogni orbitale ibrido sp^2 ha 2 lobi di dimensione diversa
- gli assi dei 3 orbitali ibridi sp^2 giacciono su di un **piano** e sono direzionati ai vertici di un triangolo equilatero con angoli di **120°**
- l'orbitale 2p non ibridizzato è perpendicolare al piano dei 3 orbitali ibridi sp^2



un orbitale ibrido sp^2

3 orbitali ibridi
trigonali planari sp^2



3 orbitali sp^2 e 1 orbitale
2p non ibridizzato



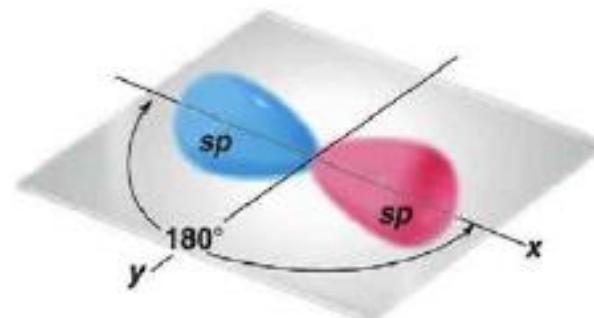
Ripasso: orbitali ibridi

Orbitali ibridi sp (presenti in tutti gli alchini)

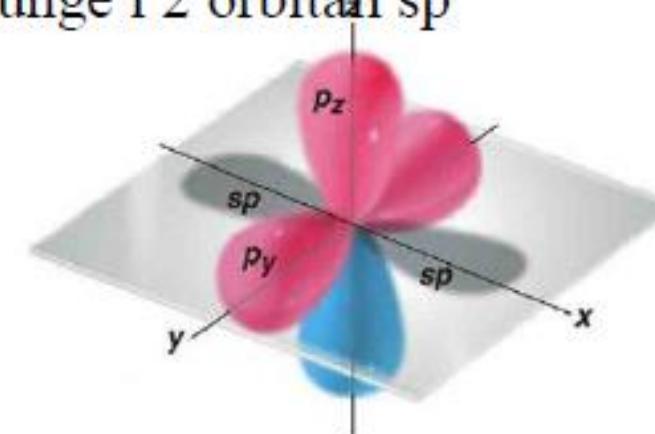
- 1 orbitale 2s e 1 orbitale 2p si mescolano per dare 2 orbitali sp, e rimangono **2 orbitali 2p non ibridizzati**
- ogni orbitale ibrido sp ha 2 lobi di dimensione diversa
- i 2 orbitali sp sono coassiali (angolo di 180°)
- i 2 orbitali 2p non ibridizzati sono fra loro perpendicolari e perpendicolari all'asse che congiunge i 2 orbitali sp



un orbitale
ibrido sp



2 orbitali
ibridi sp

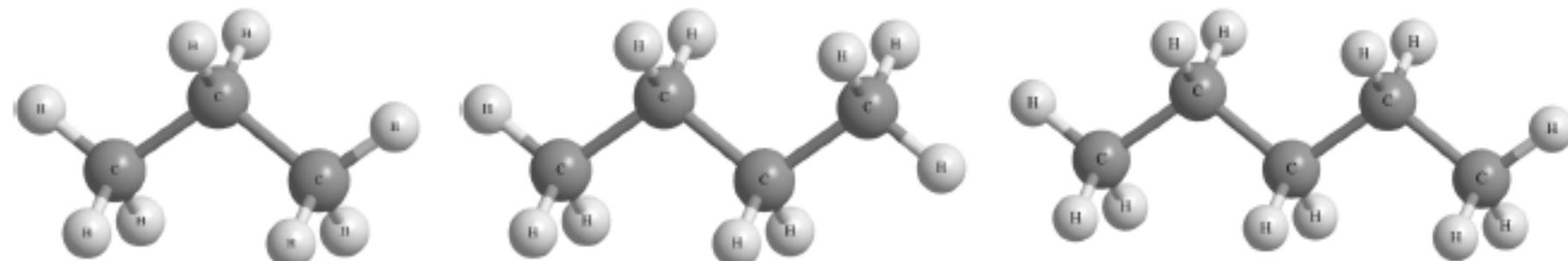


2 orbitali sp e 2 orbitali 2p
non ibridizzati



Modi di rappresentare le molecole organiche

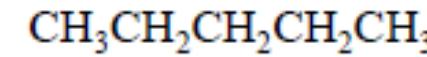
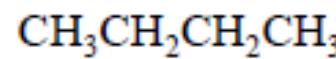
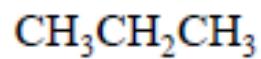
modello a sfere e bastoncini



formula a linee ed angoli



formula di struttura abbreviata



propano (C_3H_8)

butano (C_4H_{10})

pentano (C_5H_{12})





Idrocarburi

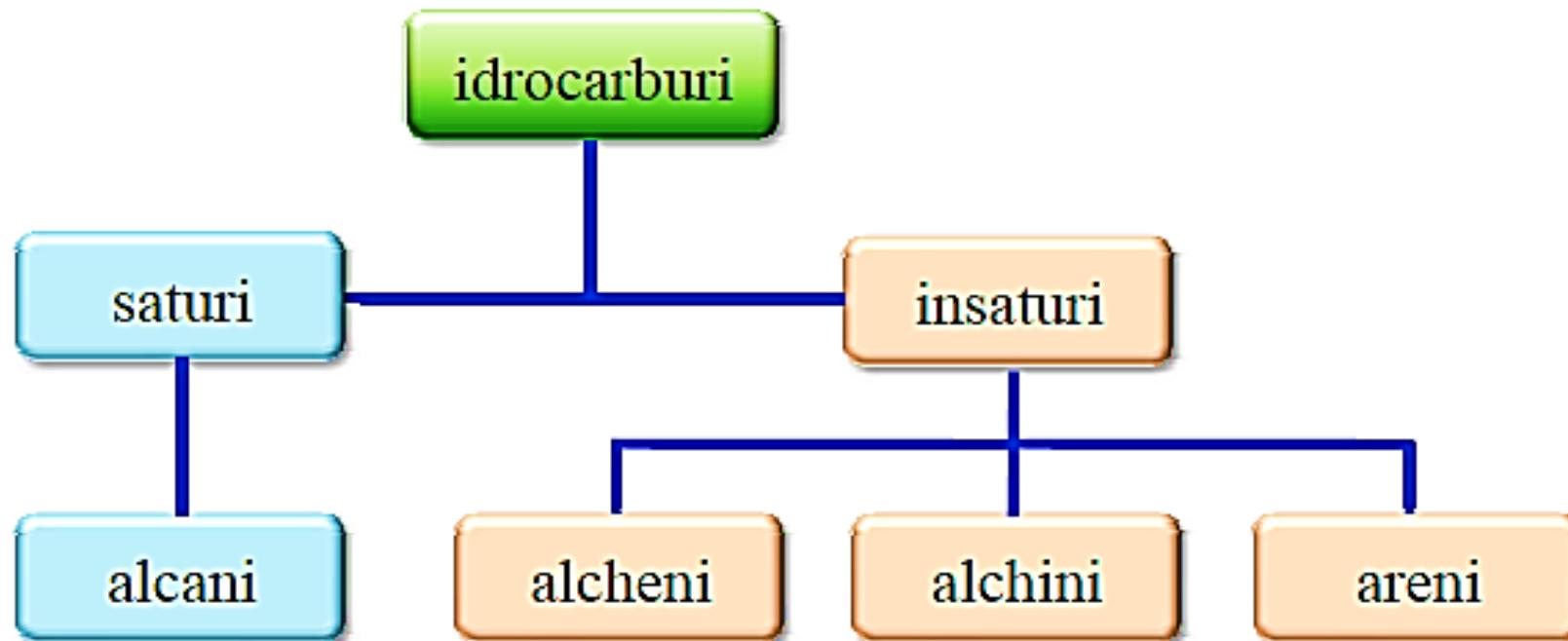
Gli idrocarburi sono i più semplici composti del carbonio con l'idrogeno. Sono le molecole di base della chimica organica poiché, oltre ad essere molto numerosi, tutti gli altri composti si possono considerare come derivati da essi per sostituzione di (almeno) un atomo di idrogeno con un cosiddetto **gruppo funzionale**, quel gruppo chimico, cioè, che conferisce al composto proprietà caratteristiche, diverse da quelle dell'idrocarburo di origine e peculiari di una classe di composti.

Possono essere suddivisi in 3(o 2) GRANDI GRUPPI:

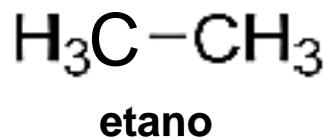
- **ALIFATICI** a catena aperta, lineare o ramificata, satura o insatura
- **CICLICI** composti chiusi ad anello
- **AROMATICI** contengono almeno un anello benzenico



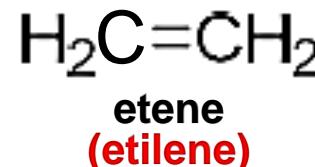
Classificazione degli idrocarburi



solo legami
carbonio-carbonio
semplici



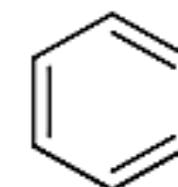
un legame
carbonio-carbonio
doppio



un legame carbonio-
carbonio triplo



uno o più anelli
di tipo benzenico



benzene

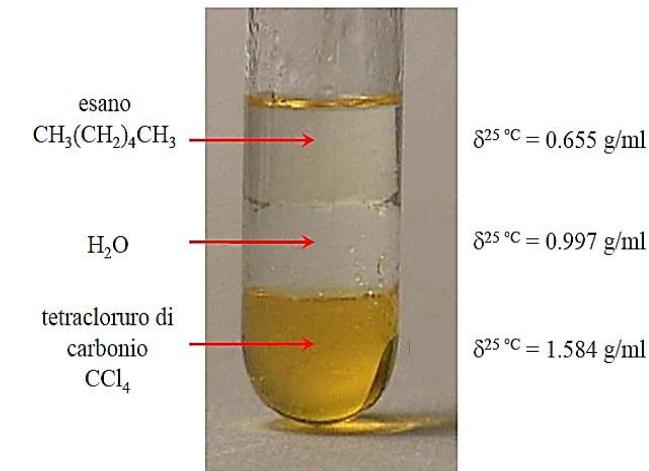
Alcani: proprietà fisiche e chimiche (reattività)

Gli alcani sono **composti apolari** in quanto contengono **solo legami puramente (o quasi) covalenti (C-C e C-H)**, disposti in modo simmetrico.

Poiché le **attrazioni intermolecolari** sono **dovute unicamente a deboli forze di van der Waals (dispersione London)**, tanto più forti quanto più grande è la molecola, i loro **punti di fusione e di ebollizione** sono **piuttosto bassi ed aumentano con le dimensioni della molecola**.

I primi quattro termini della serie (**C₁-C₄**) sono **tutti gassosi a temperatura ambiente**. Non potendo formare legami a idrogeno, gli alcani **non sono solubili in acqua**, mentre **lo sono nei solventi apolari** (e.g., benzene, etere, etc...)

(Il simile scioglie il simile!)



nome	formula di struttura abbreviata	punto di fusione (°C)	punto di ebollizione (°C)	densità (g/ml a 0 °C)
metano	CH ₄	-182	-164	(gas)
etano	CH ₃ CH ₃	-183	-88	(gas)
propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-190	-42	(gas)
butano	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	-138	0	(gas)
pentano	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	-130	36	0.626
esano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	-95	69	0.659
eptano	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	-90	98	0.684
ottano	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	-57	126	0.703
nonano	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	-51	151	0.718
decano	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	-30	174	0.730

Gli alcani sono **chimicamente inerti verso la maggior parte dei reagenti** (reagiscono solo in condizioni drastiche). Poiché negli alcani sono presenti legami covalenti pressoché apolari, essi **non danno reazioni di tipo ionico**. Danno invece **REAZIONI RADICALICHE**, che procedono con meccanismi a catena di radicali liberi e sono esplosive se l'alcano è di basso peso molecolare.

Un esempio è l'**alogenazione**: in presenza di luce o alte temperature (250 – 400° C) gli alcani reagiscono con gli alogeni allo stato gassoso per formare miscele di prodotti a vari livelli di sostituzione. Dalla reazione del metano con il cloro si ottiene, ad es., cloruro di metile, dicloruro di metilene, cloroformio e tetracloruro di carbonio.

Alcani: proprietà fisiche e chimiche (reattività)

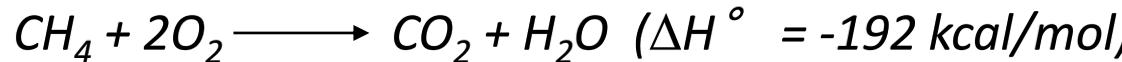
Il **principale meccanismo** delle **REAZIONI DI SOSTITUZIONE** è **radicalico**: passa cioè attraverso la **formazione di radicali liberi** (atomi o composti che presentano un elettrone spaiato, molto reattivi). I **meccanismi radicalici** hanno **elevate energie di attivazione iniziali** (cioè è difficile iniziare la reazione e produrre il primo radicale; questo richiede spesso **irraggiamento X o UV**); però una volta che questo si è formato la **reazione si automantiene** perché altri radicali vengono formati dalla reazione del primo.

Un esempio di sostituzione radicalica è dato dall'**alogenazione degli alcani**, come nello schema a destra, in cui le frecce indicano la separazione degli elettroni di legame.



Gli alcani sono **poco solubili in acqua** e la loro **combustione con l'ossigeno** è una delle reazioni più importanti della chimica organica:

Reazione di combustione



Alcani più lunghi danno reazioni sempre più esotermiche.



Alcani (C_nH_{2n+2}) : nomi e formule

Nomi, formule molecolari e formule di struttura abbreviate dei primi 20 alcani lineari (C_nH_{2n+2})

nome	formula molecolare	formula di struttura abbreviata	nome	formula molecolare
metano	CH_4	CH_4	undecano	$C_{11}H_{24}$
etano	C_2H_6	CH_3CH_3	dodecano	$C_{12}H_{26}$
propano	C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$	tridecano	$C_{13}H_{28}$
butano	C_4H_{10}	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	tetradecano	$C_{14}H_{30}$
pentano	C_5H_{12}	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	pentadecano	$C_{15}H_{32}$
esano	C_6H_{14}	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	esadecano	$C_{16}H_{34}$
eptano	C_7H_{16}	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	eptadecano	$C_{17}H_{36}$
ottano	C_8H_{18}	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	ottadecano	$C_{18}H_{38}$
nonano	C_9H_{20}	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	nonadecano	$C_{19}H_{40}$
decano	$C_{10}H_{22}$	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	eicosano	$C_{20}H_{42}$

Formula molecolare	Nome	Formula di struttura di Lewis
CH_4	metano	<pre> H H - C - H H </pre>
C_2H_6	etano	<pre> H H H - C - C - H H H </pre>
C_3H_8	propano	<pre> H H H H - C - C - C - H H H H </pre>
C_4H_{10}	butano	<pre> H H H H H - C - C - C - C - H H H H H </pre>

Nomenclatura IUPAC degli alcani: schematicamente

1. si sceglie come struttura base la catena lineare più lunga possibile.
2. si considera il composto come derivato da questa struttura per sostituzione di atomi di idrogeno con gruppi alchilici.
3. si numerano gli atomi di carbonio della catena principale cominciando dall'estremità che permette di usare i numeri più bassi per indicare i sostituenti.
4. se lo stesso gruppo compare più di una volta come catena laterale, si aggiunge il prefisso *di-*, *tri-*, *tetra-*, etc.
5. se vi sono gruppi alchilici diversi legati alla catena principale si elencano in ordine alfabetico.





Nomenclatura IUPAC degli alcani

1) Individuare la più lunga catena ininterrotta di atomi di carbonio nella struttura; tale catena costituirà la base del nome in funzione del numero di atomi di carbonio che possiede.

N.B. i primi quattro elementi della serie hanno nomi propri dovuti a ragioni storiche, proseguendo invece si fa riferimento ai numeri greci per indicare la lunghezza della catena.

Se sono presenti più catene di uguale lunghezza si consideri quella con più sostituenti

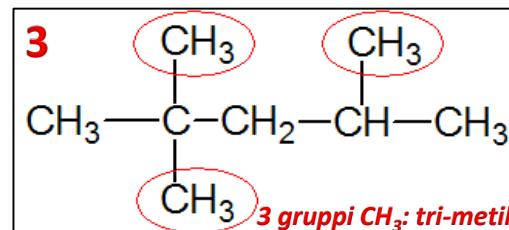
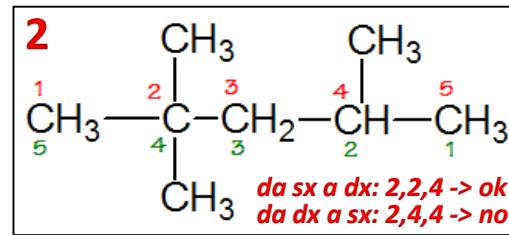
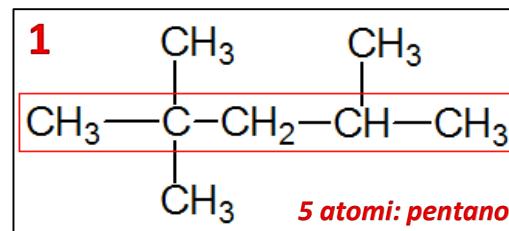
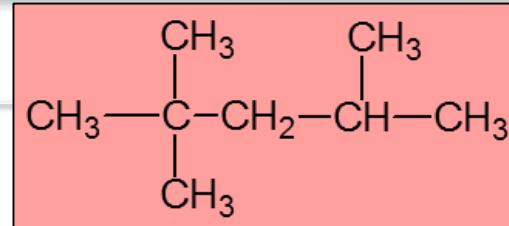
2) Numerare gli atomi della catena sequenzialmente partendo da una delle estremità; verrà scelta l'estremità facente sì che gli atomi che recano ramificazioni (uno o più legami con altri atomi di carbonio) abbiano i numeri più bassi possibile. Se sono presenti ramificazioni a distanza uguale dagli atomi agli estremi si consideri la seconda ramificazione più vicina

3) Nominare le **ramificazioni** in modo analogo alla catena principale, **sostituendo però il suffisso *-ano* con il suffisso *-il*** (pertanto 1: metil, 2: etil, 3: propil, etc...)

raggruppare le **ramificazioni** scrivendole in **ordine alfabetico** (es. 3-metil-4-propil e non 4-propil-3-metil) e, qualora ne compaia più di una dello stesso tipo nella formula, indicarne la molteplicità tramite l'opportuno prefisso (di-, tri-, tetra-, etc...)

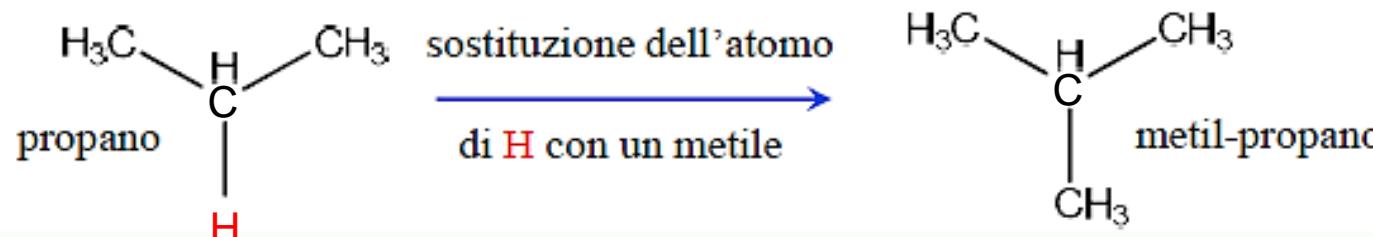
4) Il nome è costituito dall'elenco delle ramificazioni precedute dal numero di ogni atomo della catena principale che le ospita, seguito dal nome della catena principale. Il nome va scritto come un'unica parola e si ricordi che i prefissi *di-*, *tri-* ecc. non concorrono all'ordine alfabetico dei sostituenti.

4 → Nome: **2,2,4-trimetilpentano**



Nomenclatura IUPAC degli alcani

Gli alcani ramificati, si possono considerare come derivati da un alcano lineare per sostituzione di un atomo di idrogeno con un **gruppo alchilico**



Nomi dei più comuni gruppi alchilici

Nome	Formula di struttura abbreviata	Nome	Formula di struttura abbreviata
metile	—CH ₃	isobutile	—CH ₂ CH(CH ₃) ₂
etile	—CH ₂ CH ₃	sec-butilo	—CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃
propile	—CH ₂ CH ₂ CH ₃		
isopropile	—CH(CH ₃) ₂		
butile	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	terz-butilo	—C(CH ₃) ₃

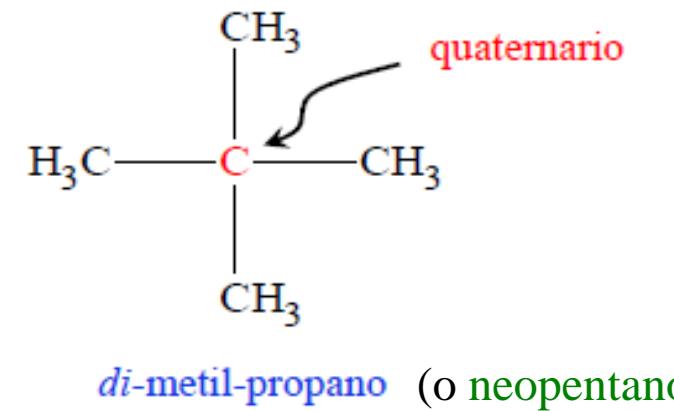
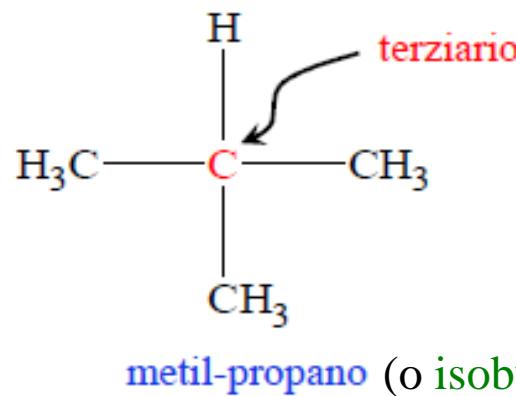
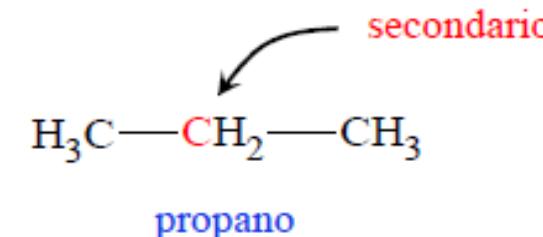
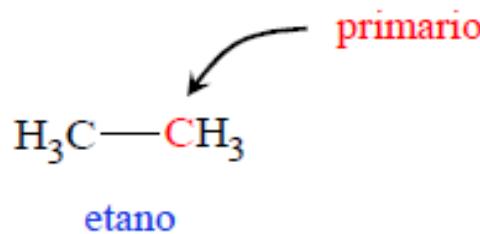
Si dicono **ALCHILICI** quei **gruppi che contengono un idrogeno in meno del relativo alcano**. Un generico gruppo alchilico si indica comunemente con una **R**. Il nome di questi gruppi si ottiene semplicemente sostituendo con **-ile/-il** il suffisso **-ano** dell'alcano corrispondente



Nomenclatura IUPAC degli alcani

Classificazione degli atomi di carbonio

Un atomo di carbonio potrà essere: **primario**, **secondario**, **terziario** o **quaternario**, a seconda che leghi 1, 2, 3 o 4 altri atomi di carbonio.

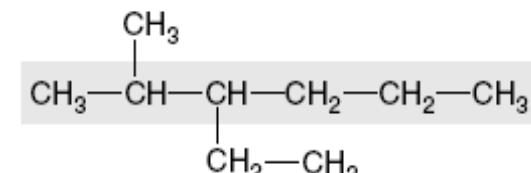


Nomenclatura IUPAC degli alcani: esempio

1. Determinazione del nome della catena più lunga (radice)
 - (a) Trovare la catena *continua* più lunga di atomi di C.
 - (b) Scegliere la radice che corrisponde al numero di atomi di C in questa catena.

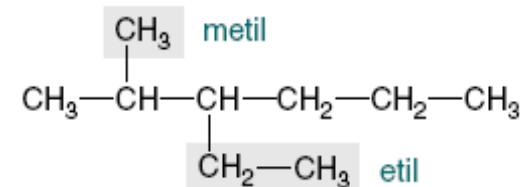
2. Determinazione del nome del tipo di composto (suffisso)
 - (a) Per gli alcani, aggiungere il suffisso **-ano** alla radice della catena.
(Altri suffissi sono indicati nella tabella 15.5 con il gruppo funzionale e il tipo di composto).
 - (b) Se la catena forma un anello, il nome è preceduto da *ciclo*.

3. Determinazione del nome dei rami (prefisso)
 - (a) Il nome di ciascun ramo è costituito da una sottoradice (numero di atomi di C) e dalla desinenza *-il* per indicare che non fa parte della catena principale.
 - (b) I nomi dei rami precedono il nome della catena.
Quando sono presenti due o più rami, denominarli in ordine *alfabetico*.
 - (c) Per specificare la posizione del ramo lungo la catena, numerare consecutivamente gli atomi di C della catena principale, partendo dall'estremità *più vicina* a un ramo, per ottenere il numero *più basso* per i rami.
Prestare al nome di ciascun ramo il numero dell'atomo di C della catena a cui quel ramo è connesso.
 - (d) Se il composto è privo di rami, il nome è costituito dalla radice e dal suffisso.

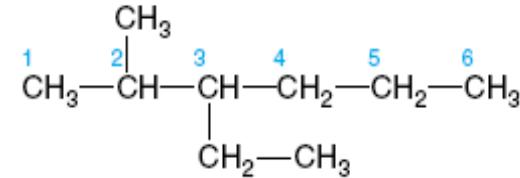


6 atomi di C \Rightarrow es-

es- + **-ano** \Rightarrow esano



etilmelilesano

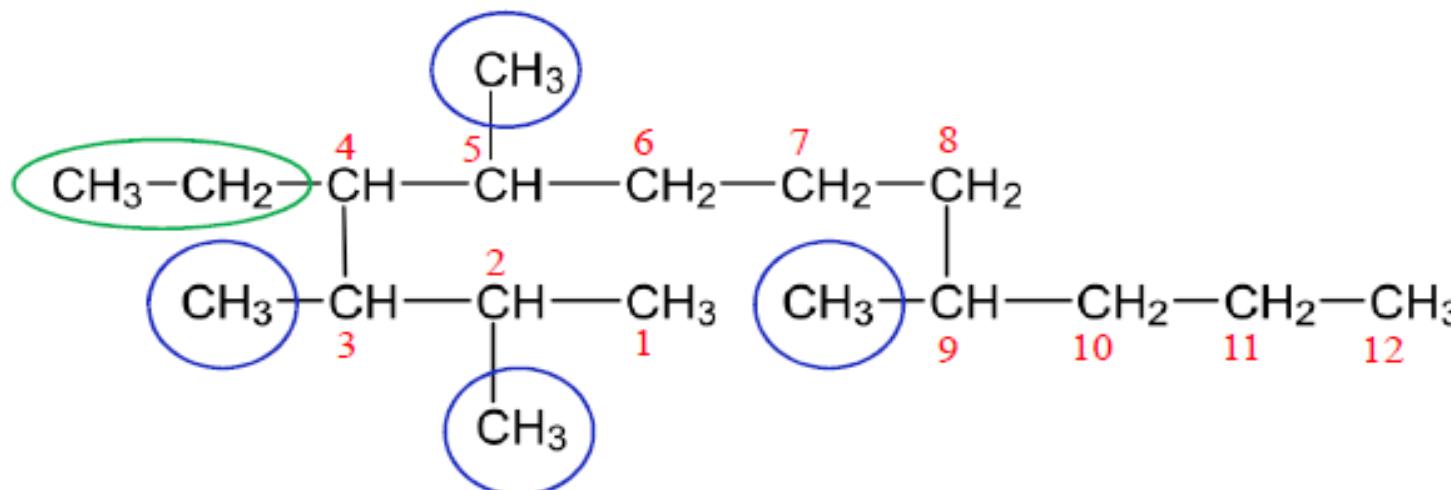


3-ethyl-2-melilesano



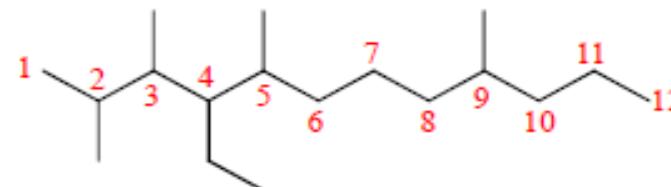
Nomenclatura IUPAC degli alcani: esempi

Esempio: Quale è il nome sistematico del seguente idrocarburo?



- l' alcano lineare più lungo contiene 12 atomi di carbonio → **dodecano**
- vi è 1 **gruppo etilico** in posizione 4
- vi sono 4 **gruppi metilici** nelle posizioni 2, 3, 5 e 9

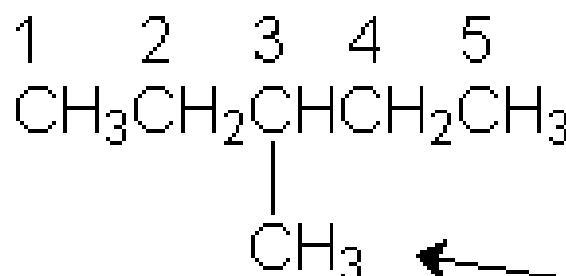
L' alcano è dunque il 4-ethyl-2,3,5,9-tetrametildodecano.



Nomenclatura IUPAC degli alcani: esempi

SUFFISSO -ANO

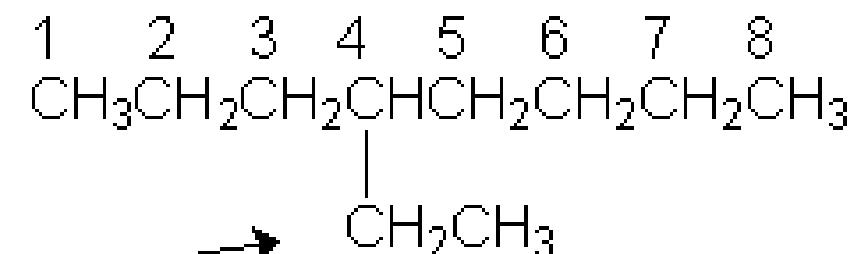
Pentano



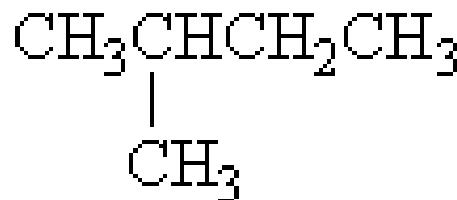
3-metilpentano

Catena laterale

ottano

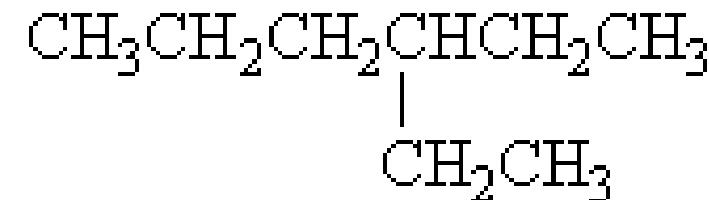


4-etilottano



2-metilbutano

NON 3-metilbutano



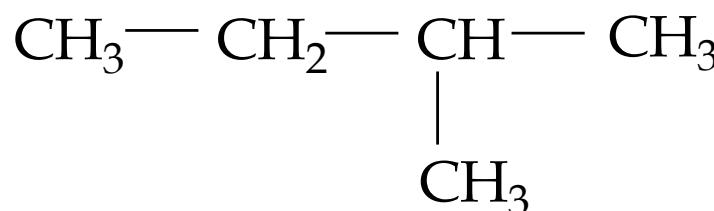
3-etilesano

NON 4-etilesano

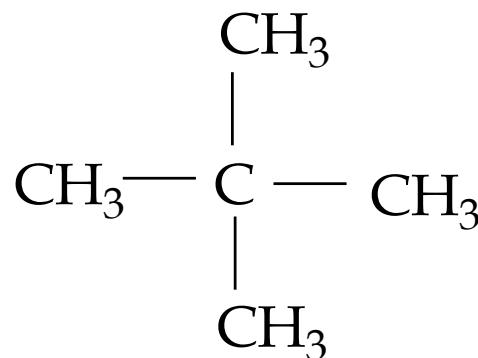


Nomenclatura IUPAC degli alcani: esempi

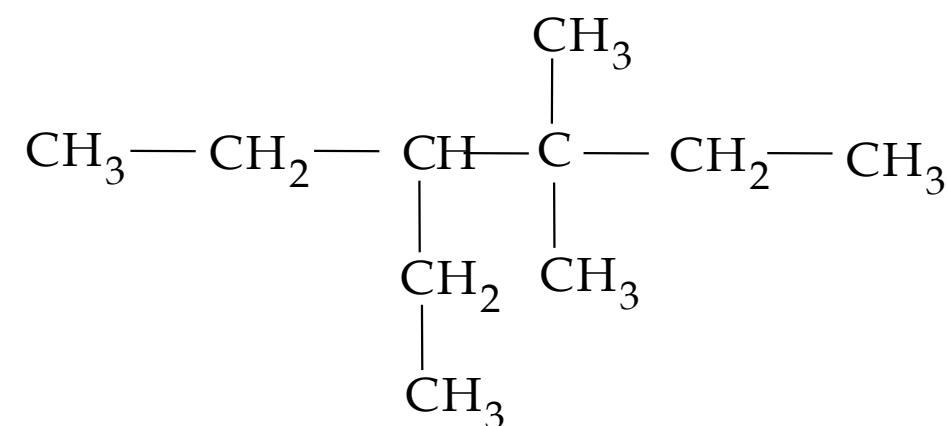
2-metilbutano (o isopentano)



n-pentano



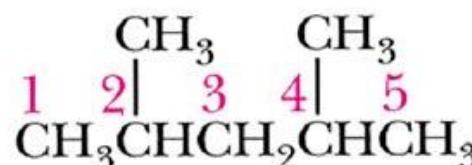
2,2-dimetilpropano
(neopentano)



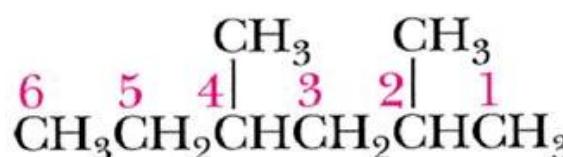
4-etil-3,3-dimetilesano
NON 3-etil-4,4-dimetilesano



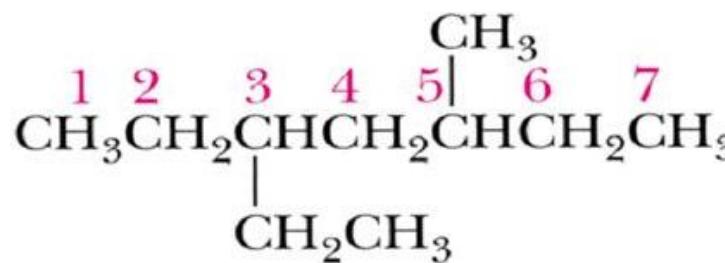
Nomenclatura IUPAC degli alcani: esempi



2,4-dimetilpentano

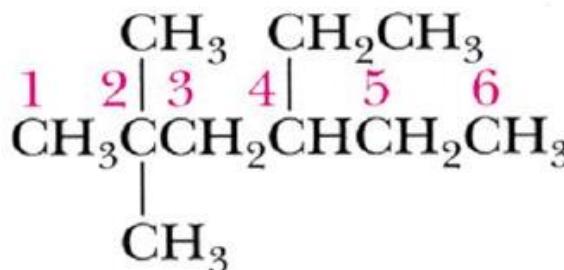


2,4-dimetilesano



3-etil-5-metileptano

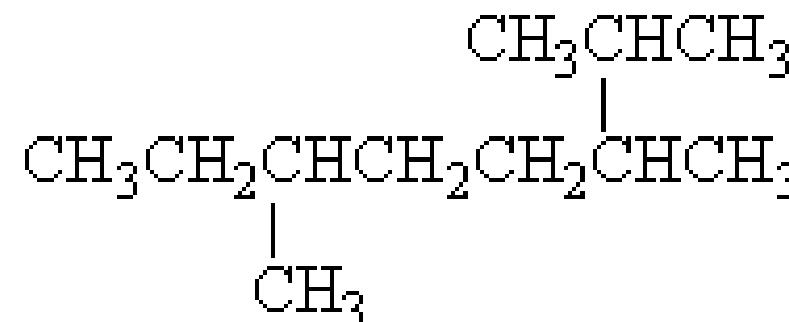
NON 5-etil-3-metileptano



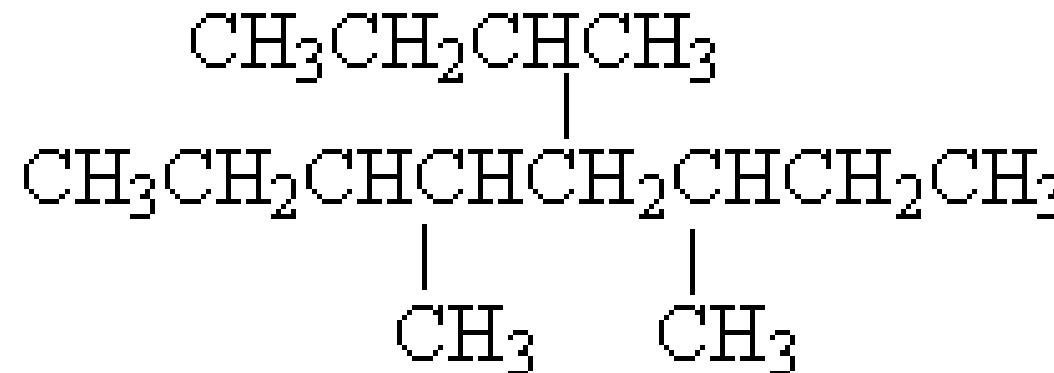
4-etil-2,2-dimetilesano



Nomenclatura IUPAC degli alcani: esempi



2,3,6-trimetilottano

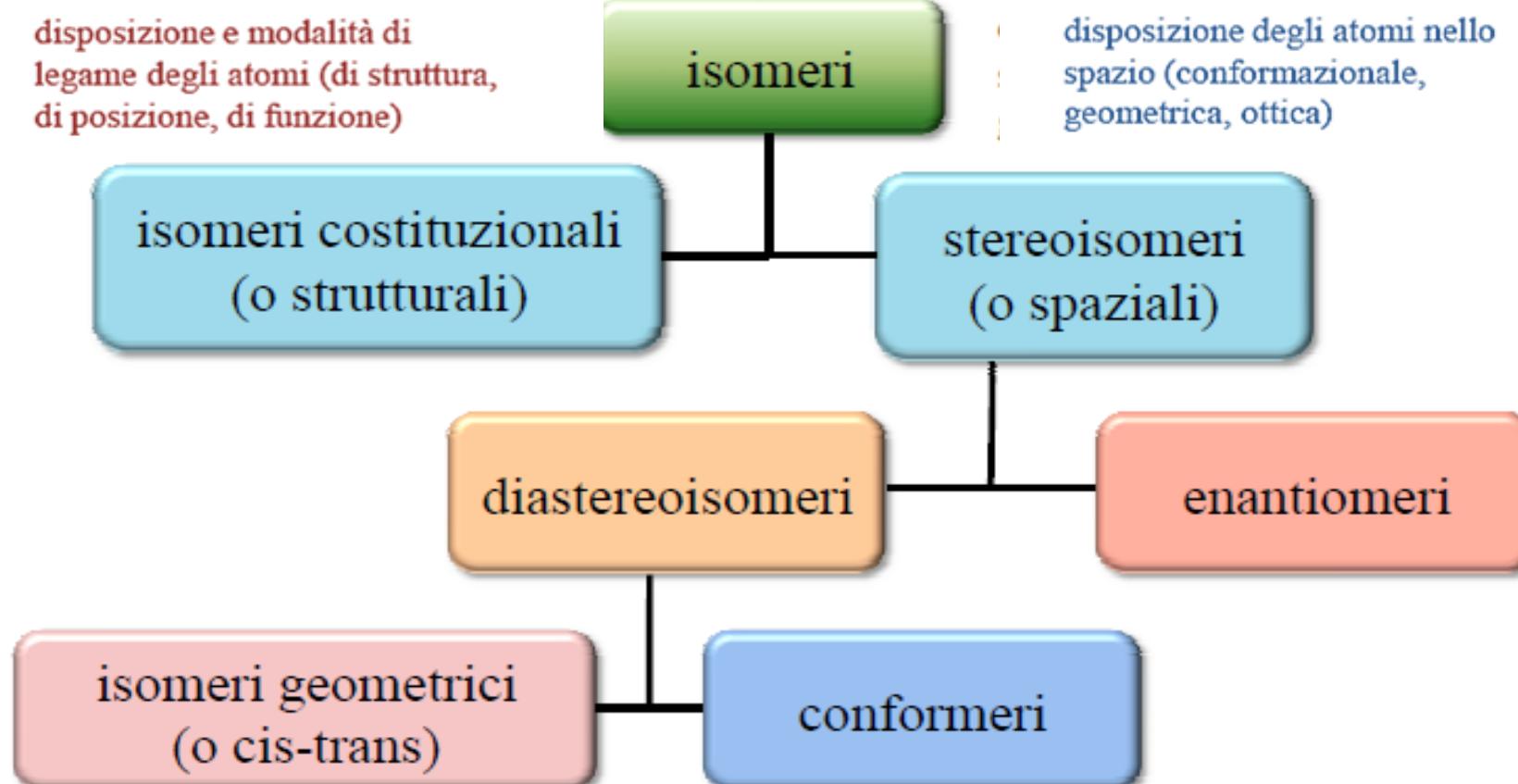


4-butil-3,5-dimetilottano



Isomeria

L'isomeria (dal greco $\nu\sigmaο\sigma$, uguale, $\mu\varepsilonρο\sigma$, parte) si ha quando **sostanze diverse** per **proprietà fisiche** e spesso anche per **comportamento chimico** hanno la stessa **formula bruta**, cioè stessa massa molecolare e stessa composizione percentuale. Quindi gli isomeri si differenziano **nel modo in cui gli atomi sono collegati**.

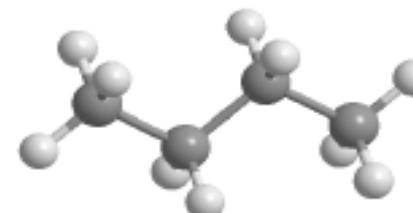


Isomeria

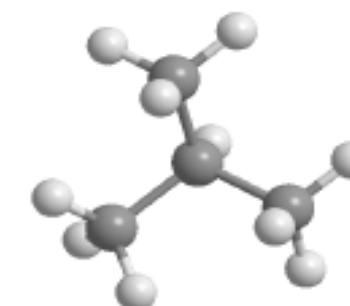
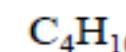
Gli isomeri costituzionali hanno proprietà fisiche (e spesso chimiche) diverse

Isomeri costituzionali: disposizione e modalità di legame degli atomi (di struttura, di posizione, di funzione)

Strutturali: scheletro carbonioso diverso
 C_4H_{10}

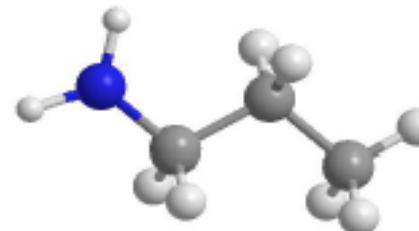


butano

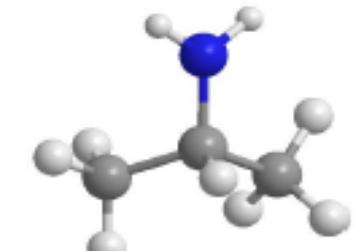
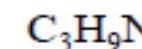


metilpropano

Posizionali: posizione diversa dei gruppi funzionali
 C_3H_9N



1-ammino-propano

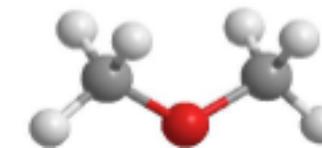
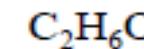


2-ammino-propano

Funzionali: diversi gruppi funzionali
 C_2H_6O



etanolo



dimetiletere



Isomeria

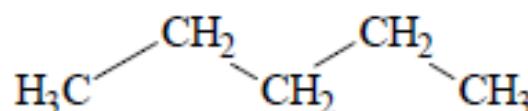
Non vi sono isomeri costituzionali per il metano, etano e propano. Questi aumentano rapidamente all'aumentare del numero di atomi carbonio

formula molecolare	numero di possibili isomeri costituzionali
C ₄ H ₁₀	2
C ₅ H ₁₂	3
C ₆ H ₁₄	5
C ₇ H ₁₆	9
C ₈ H ₁₈	18
C ₉ H ₂₀	35
C ₁₀ H ₂₂	75
C ₁₅ H ₃₂	4347
C ₂₀ H ₄₂ (eicosano)	366 319
C ₃₀ H ₆₂ (triacontano)	4 111 846 763
C ₄₀ H ₈₂ (tetracontano)	62 481 401 147 341

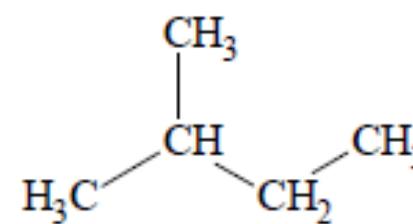


Isomeria

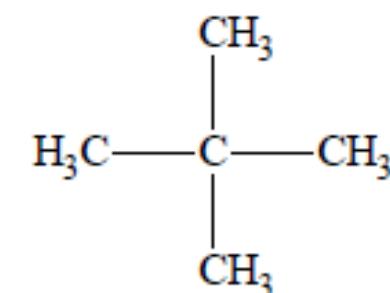
Esempio: Quanti isomeri sono possibili per il pentano (C_5H_{12})?



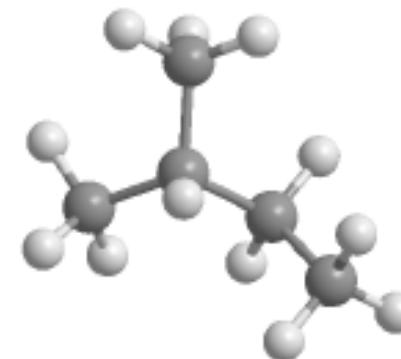
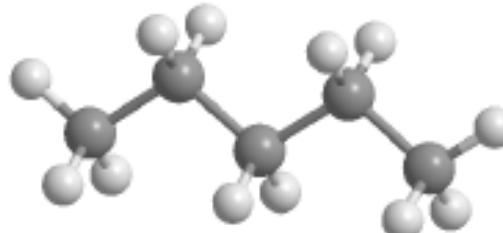
pentano



2-metil-butano



dimetil-propano
(neopentano)

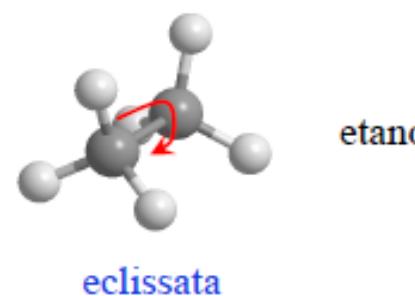


Isomeria

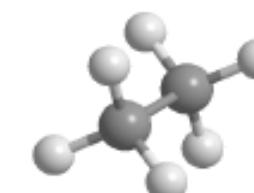
Stereoisomeri: disposizione degli atomi nello spazio
(conformazionale, geometrica, ottica)

Conformazionale:

rotazione attorno
ad un legame σ
 C_2H_6



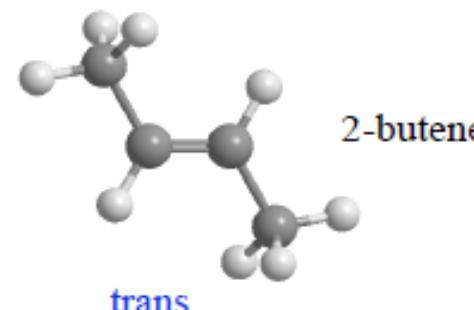
etano



← **conformeri**

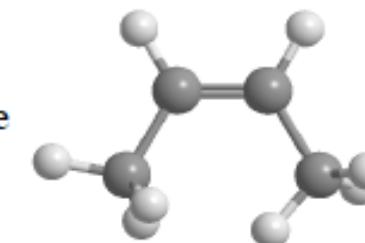
eclissata

Geometrica: impedimento
alla rotazione per la
presenza di un doppio
legame o anello
 C_4H_8



2-butene

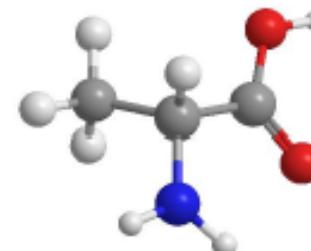
trans



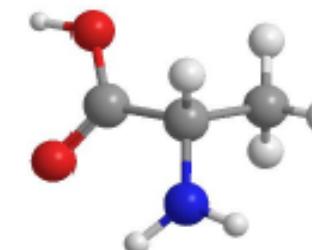
cis

← **isomeri geometrici**

Ottica: presenza di
centri chirali
 $C_3H_7NO_2$



R oppure D



S oppure L

← **enantiomeri**



La conformazione di una molecola

La conformazione di una molecola è la disposizione spaziale che gli atomi di una molecola assumono in seguito alla rotazione attorno ai legami semplici (σ). Ciascuna conformazione che la molecola può assumere è anche detta isomero conformazionale, conformero (rotamero).

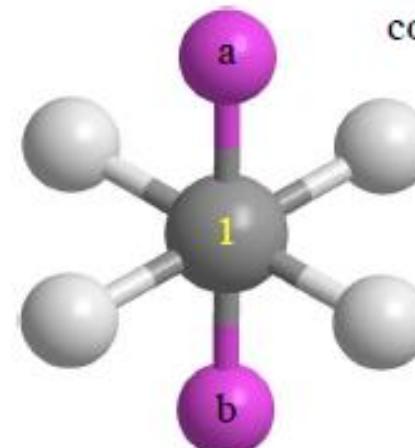
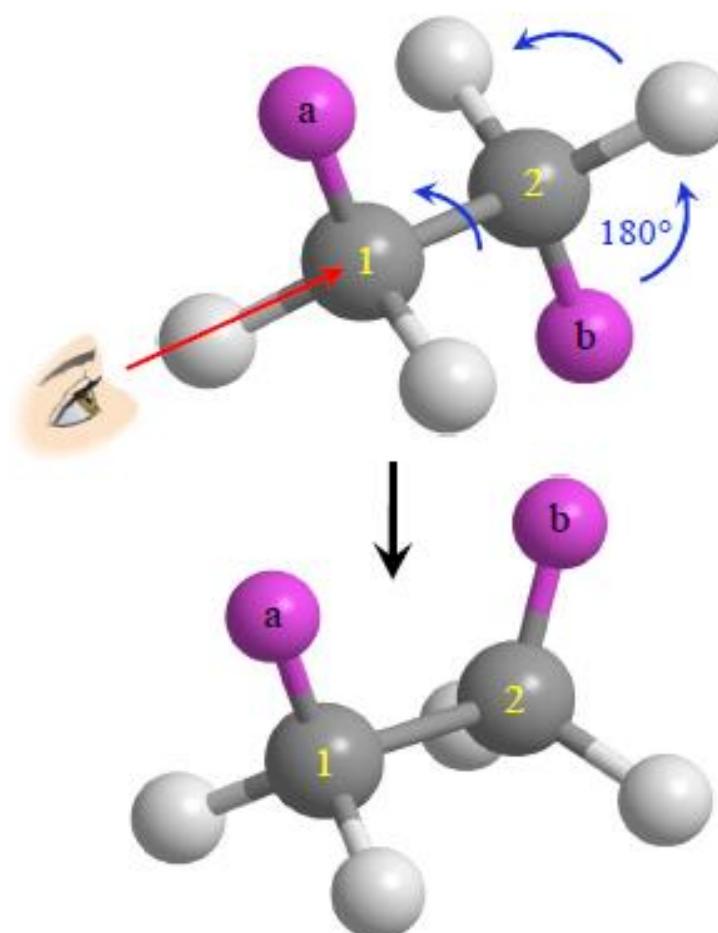
Nella grande maggioranza dei casi, a temperatura ambiente le conformazioni si interconvertono rapidamente l'una nell'altra e non è possibile isolare un unico conformero, tuttavia possono esservi casi in cui l'ingombro sterico è tale da bloccare la molecola in una delle conformazioni possibili.

I cambiamenti conformazionali sono di fondamentale importanza in biologia:

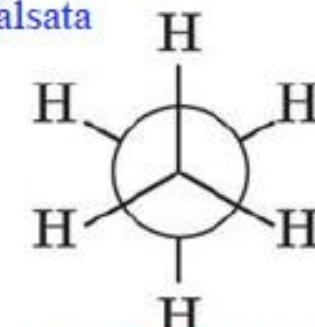
- il folding (ripiegamento delle proteine) è un processo conformazionale complesso
- durante il ciclo catalitico moltissimi enzimi necessariamente cambiano conformazione
- il DNA può assumere conformazioni diverse
- proteine allosteriche (emoglobina)



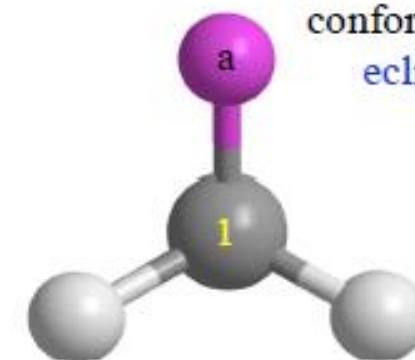
Le conformazioni dell'etano (C_2H_6)



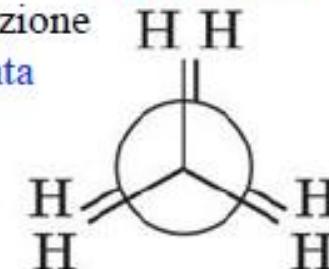
conformazione sfalsata



proiezioni di Newman

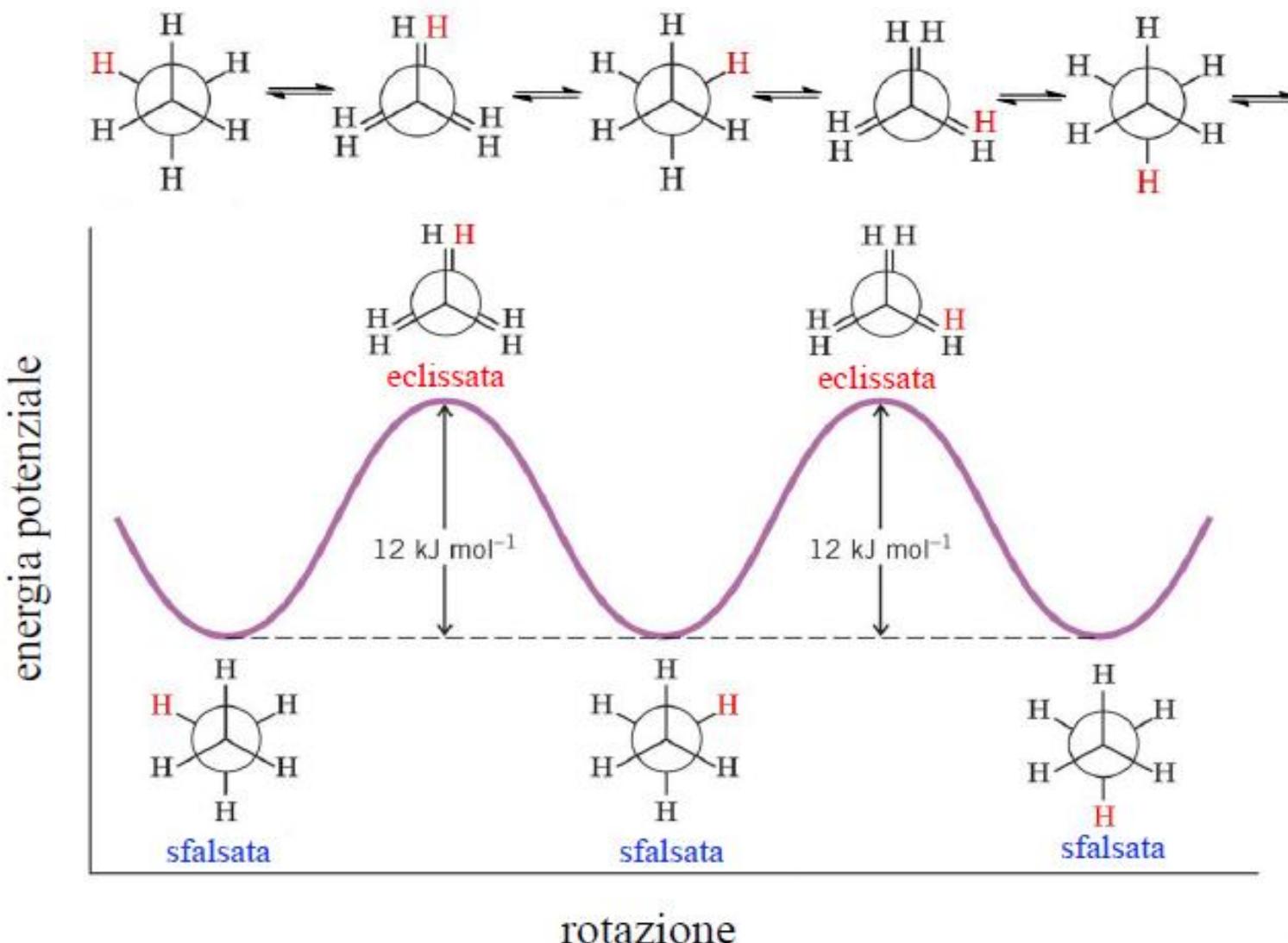


conformazione eclissata



Per via della repulsione elettrostatica reciproca tra gli elettroni, l'etano tende ad assumere preferibilmente una **conformazione sfalsata**

Le conformazioni dell'etano (C_2H_6)



I cicloalcani (C_nH_{2n})

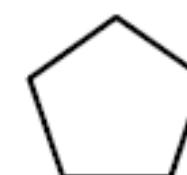
I cicloalcani sono idrocarburi saturi ciclici



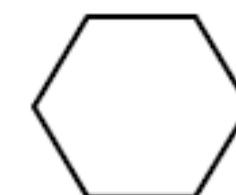
ciclopropano



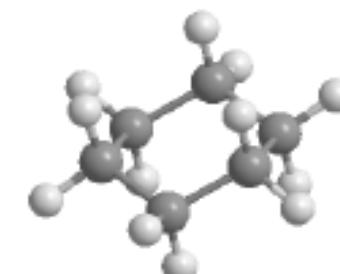
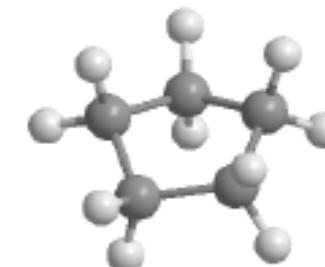
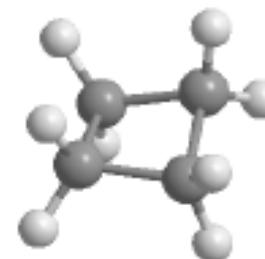
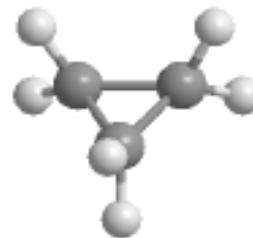
ciclobutano



ciclopentano



cicloesano

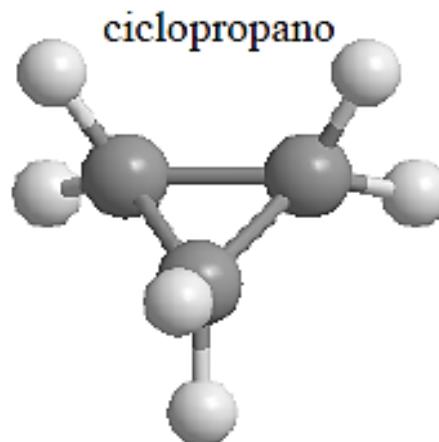


Possono dare **reazioni di addizione** che provocano la rottura dell'anello e la formazione di composti a catena aperta. Il **fatto insolito** che un alcano dia reazioni di addizione è possibile in quanto i cicloalcani hanno una cosiddetta **tensione di anello**.



I cicloalcani (C_nH_{2n})

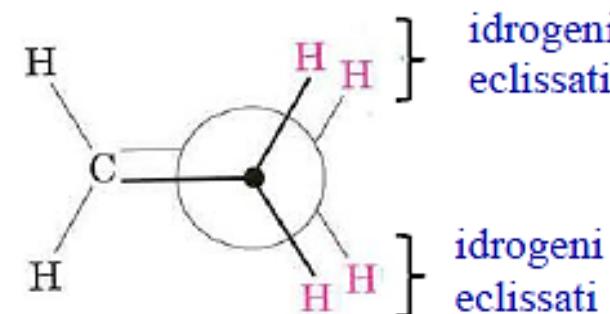
- Per un carbonio sp^3 , ogni deviazione da un angolo tetraedrico è accompagnata da una **tensione angolare**.
- Ogni coppia di atomi di carbonio sp^3 tende a "disporre" e "mantenere" i propri legami **sfalsati** l'uno rispetto all'altro: qualsiasi deviazione da una tale disposizione comporta una **tensione torsionale**.
- A queste tensioni si aggiunge anche una **tensione sterica** dovuto all'imgombro sterico fra gruppi vicini



un'unica conformazione: planare

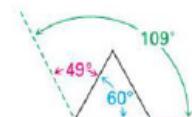
Nel ciclopropano gli angoli di legame di 60° causano una **grandissima tensione angolare**

In questa conformazione vi sono 6 coppie di interazioni dovute a legami C-H eclissati

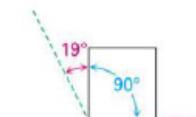


I cicloalcani (C_nH_{2n})

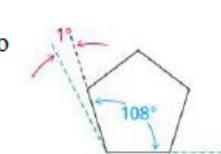
Tensione angolare: la tensione che si origina dall'**espansione** o dalla **compressione** degli angoli di legame.



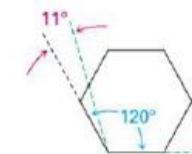
ciclopropano



ciclobutano



ciclopentano



cicloesano

Tensione torsionale: la tensione causata dall'**eclissamento** di legami su atomi adiacenti.

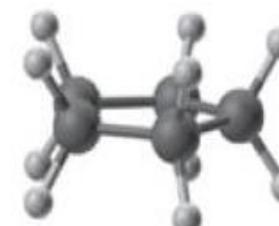
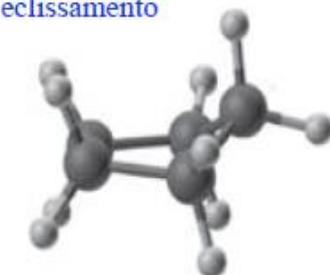
Tensione sterica: la tensione causata dall'**interazione repulsiva** tra atomi che vengono a trovarsi troppo vicini tra loro

I cicloalcani risolvono parzialmente il problema della tensione anulare adottando **conformazioni non planari**

Nel ciclopentano in conformazione planare vi sono ben 10 coppie di interazioni dovute a legami C-H eclissati



ciclopentano

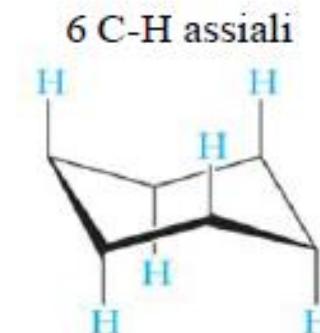
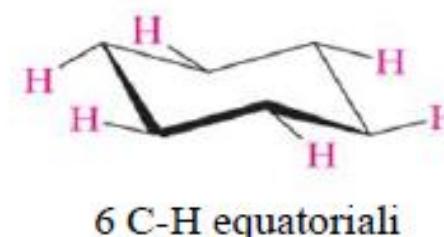
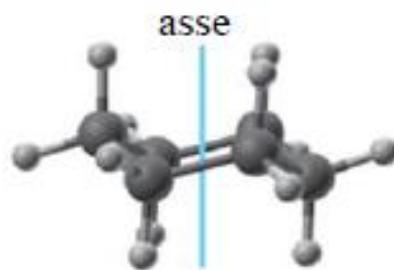
conformazione
planareconformazione
ripiiegata a busta

Il ripiegamento elimina in parte la tensione torsionale dovuta all'**eclissamento**

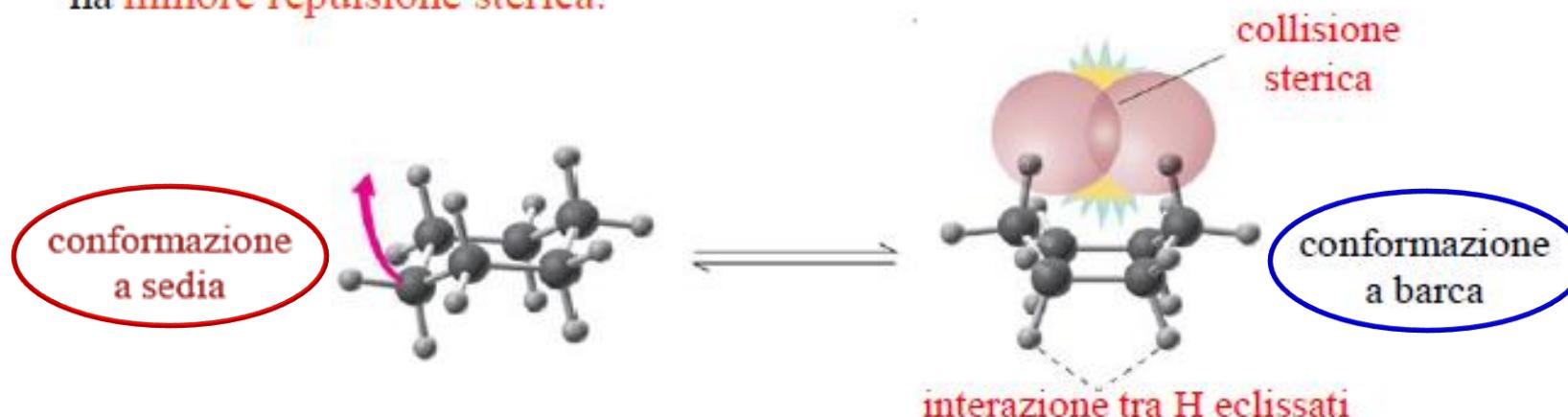


I cicloalcani (C_nH_{2n})

Nel cicloesano la tensione anulare è ridotta grazie alla formazione di una conformazione detta a sedia.

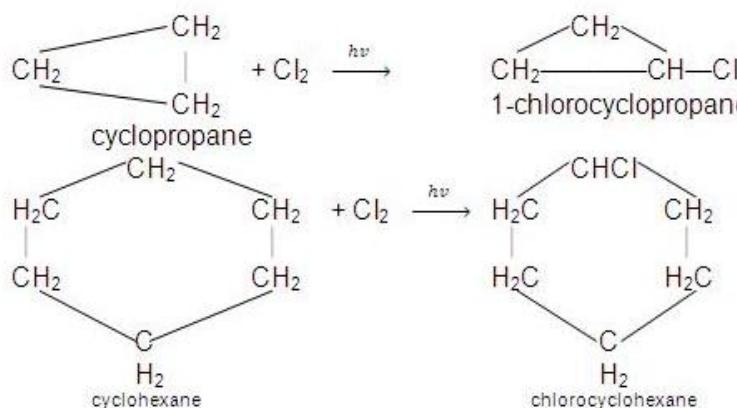


La forma a sedia è la più stabile perché è **priva di tensioni torsionali** date dalla disposizione sfalsata dei legami di ogni coppia carbonio-carbonio ed ha **minore repulsione sterica**.



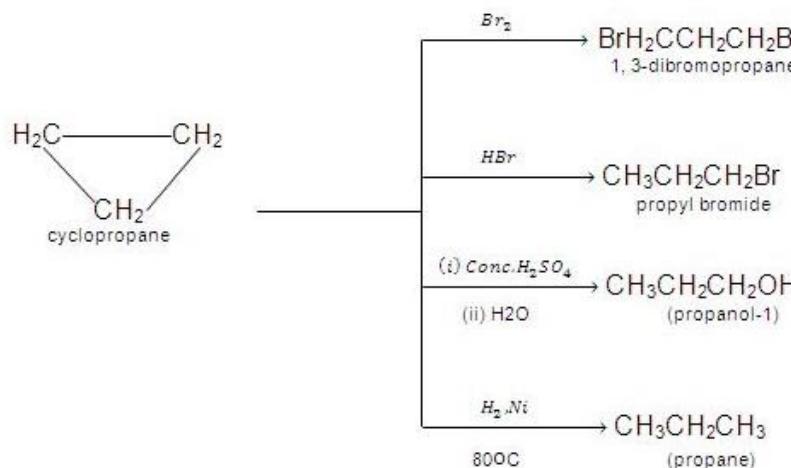
I cicloalcani (C_nH_{2n}): esempi di reazioni tipiche

Sostituzione radicalica: i cicloalcani possono essere alogenati in presenza di luce UV come gli alcani

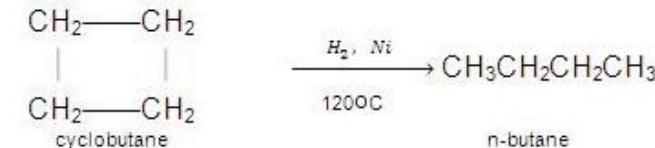


Più corta è la catena più è instabile (oppure più è instabile la conformazione del ciclo), più probabile è la reazione di addizione che porta all'apertura dell'anello.

Addizione: il ciclopropano, l'anello più instabile e più reattivo subisce reazioni di addizione come gli alcheni (vedi dopo)



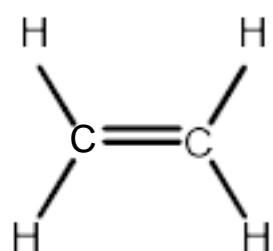
Il ciclobutano, essendo relativamente meno instabile e reattivo non subisce reazioni di addizione in condizioni normali, servono condizioni più drastiche:



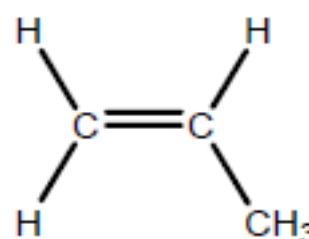
Alcheni (C_nH_{2n})

Gli alcheni sono gli idrocarburi caratterizzati dalla presenza di un doppio legame carbonio-carbonio ($\sigma + \pi$). Il suffisso distintivo della serie è **-ene**

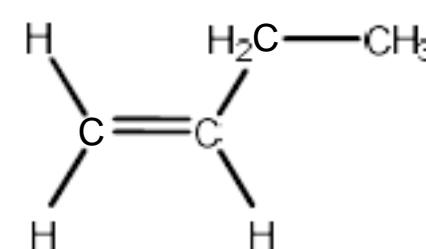
(almeno)



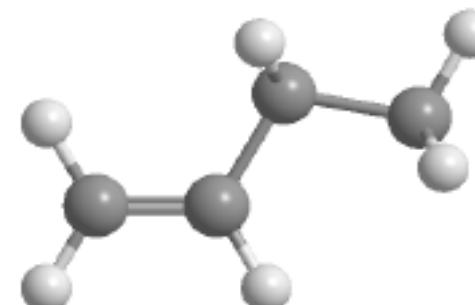
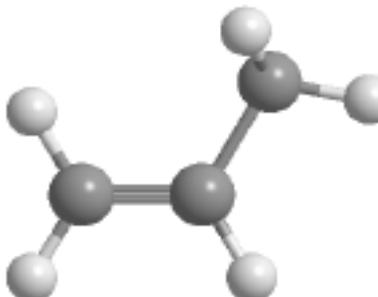
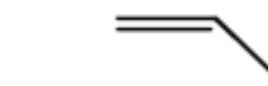
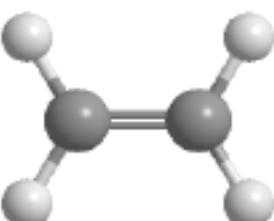
etene (ETILENE)



propene



but-1-ene (1-butene)



Gli **ALCHENI** fanno parte della classe delle **OLEFINE**, alla quale appartengono anche i cicloalcheni e i polieni, ovvero tutti i composti organici caratterizzati dalla presenza di almeno un doppio legame C=C.

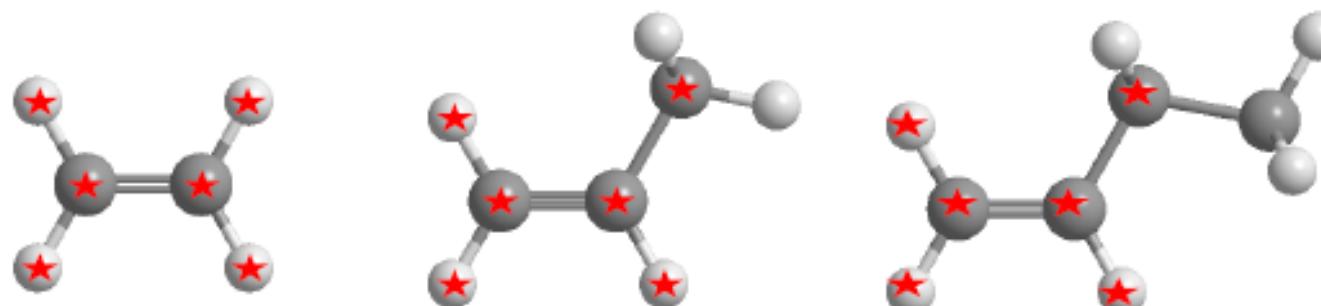


Alcheni (C_nH_{2n})

Il **doppio legame** carbonio-carbonio è formato da un **legame σ** (energia di legame ca. 347 kJ/mol), derivante dalla sovrapposizione di due orbitali sp^2 dei due atomi di carbonio e da un **legame π** (energia di legame ca. 260 kJ/mol), dato dalla sovrapposizione dei due orbitali **p**.

Il doppio legame è quindi più forte di un legame semplice (607 contro 350 kJ/mol) e la distanza di legame risulta inferiore (1.34 contro 1.53 Å).

Nella porzione della molecola che contiene il doppio legame, **6 atomi giacciono sullo stesso piano** (★)





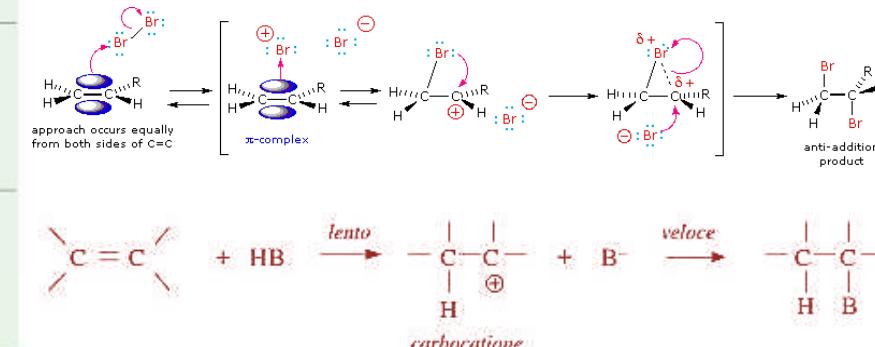
Alcheni (C_nH_{2n}): alcune proprietà

Le **proprietà chimico-fisiche** degli alcheni (punti di fusione e di ebollizione, solubilità) sono molto simili a quelle dei corrispondenti alcani, mentre la loro **reattività** è molto diversa.

Per il fatto di contenere un doppio legame carbonio-carbonio e quindi un gruppo insaturo, gli **alcheni sono molto reattivi e danno reazioni tipiche che impegnano il doppio legame**. Una reazione caratteristica del gruppo funzionale C=C è la **reazione di addizione**, che porta alla formazione di composti saturi.

Formula molecolare	Nome	Formula di struttura di Lewis	Formula di struttura semplificata	Temperatura di fusione, T_f (°C)	Temperatura di ebollizione, T_e (°C)
C_2H_4	etene o etilene		$CH_2=CH_2$	-169	-104
C_3H_6	propene o propilene		$CH_2=CHCH_3$	-185	-48
C_4H_8	1-butene		$CH_2=CHCH_2CH_3$	-185	-6
	2-buteno		$CH_3CH=CHCO$	-130	4

Abbiamo visto che il doppio legame è formato da un forte legame σ e da un legame π più debole. È logico allora aspettarsi che la **reazione di addizione** provochi la **rottura del legame π** . Ciò in effetti è quanto si verifica e avviene con la **rottura generalmente eterolitica del legame**.



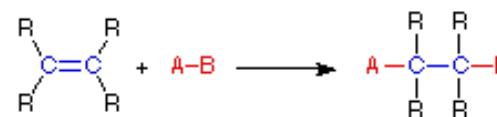
Breve classificazione delle reazioni in chimica organica

Classificazione in base a variazioni strutturali

Si identificano qui 4 principali classi di reazioni basate solamente sulla **variazione strutturale** che avviene nelle molecole reagenti. Questa classificazione non richiede conoscenze o congetture concernenti i percorsi o i meccanismi di reazione.

La lettera **R** è largamente utilizzata nelle illustrazioni seguenti quale simbolo di gruppo generico. Esso può indicare dei semplici sostituenti come H– o CH₃–, oppure gruppi complessi formati da molti atomi di carbonio ed altri elementi.

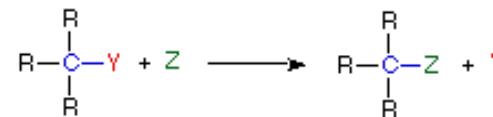
Addizione



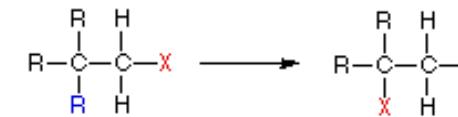
Eliminazione



Sostituzione



Riordinamento



In una reazione di addizione il numero di legami σ nella molecola substrato aumenta, generalmente a spese di uno o più legami π . E' vero anche l'inverso nelle reazioni di eliminazione, ad es. il numero di legami σ nel substrato diminuisce e spesso si formano nuovi legami π . Le reazioni di sostituzione, come il nome suggerisce, sono caratterizzate dal rimpiazzamento di un atomo o di un gruppo (Y) da un altro atomo o gruppo (Z). A parte questi gruppi, il numero di legami non cambia. Una reazione di riordinamento genera un isomero, ed ancora il numero di legami normalmente non cambia.

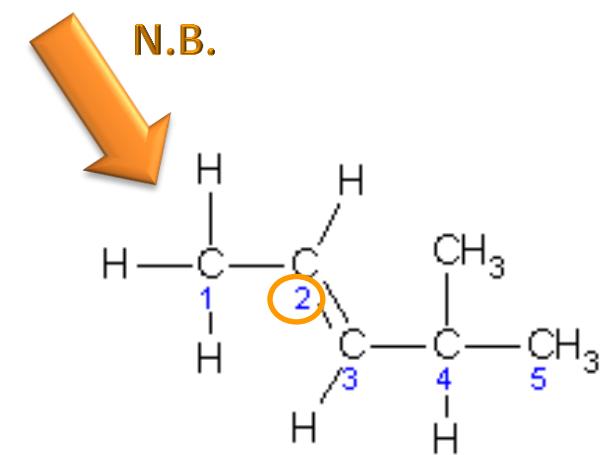
Gli esempi illustrati sopra implicano semplici sistemi di alchili ed alcheni, ma queste reazioni tipo sono generiche per la maggior parte dei gruppi funzionali, che includono doppi legami carbonio-ossigeno e doppi e tripli legami carbonio-azoto.



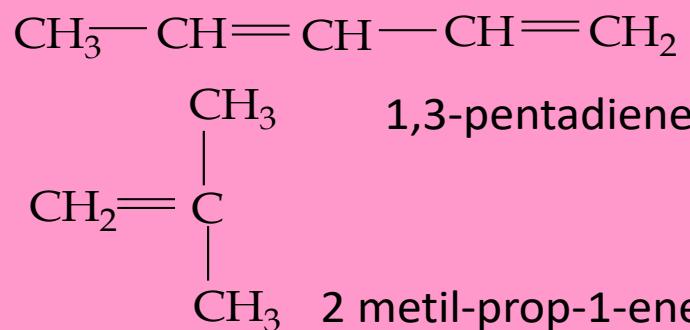
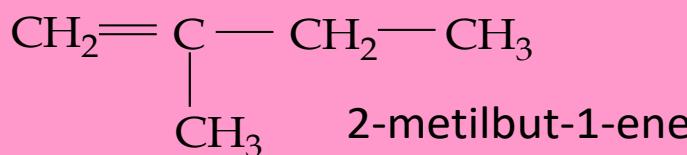
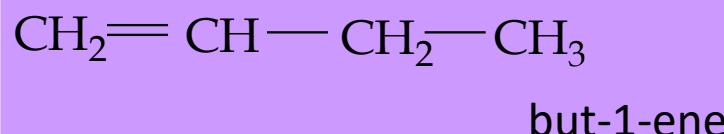
Alcheni (C_nH_{2n}): nomenclatura

Le regole di nomenclatura seguono lo schema già indicato per gli alcani.

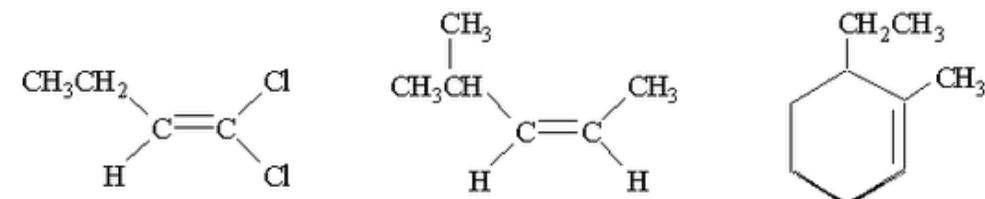
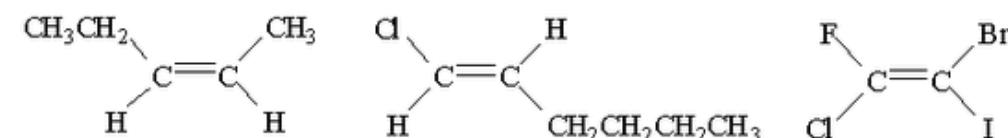
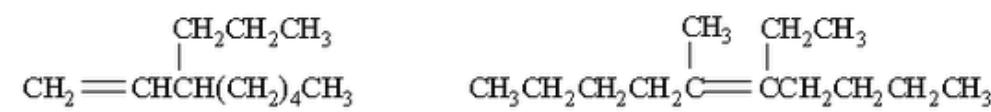
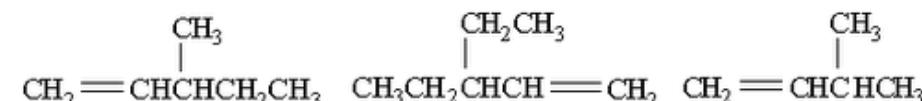
1. Gli alcheni prendono il loro nome dai corrispondenti alcani di pari numero di atomi di carbonio: è sufficiente sostituire la desinenza **-ano** con **-ene**.
2. La **numerazione della catena idrocarburica** è in questo caso **imposta dalla posizione del doppio legame** (il gruppo funzionale degli alcheni): si deve infatti numerare la catena in modo che il primo carbonio impegnato nel doppio legame abbia il numero più basso possibile.
3. Alcuni gruppi alchenilici caratteristici, **vinile** ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) e **allile** ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$) hanno nomi correnti, non derivati dai corrispondenti alcani e dovrebbero pertanto essere ricordati poiché sono spesso usati nella nomenclatura di alcuni alcheni derivati (vedi ad esempio l'alcol vinilico).



Alcheni (C_nH_{2n}): nomenclatura

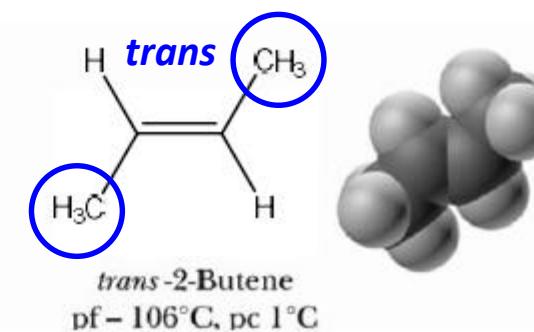
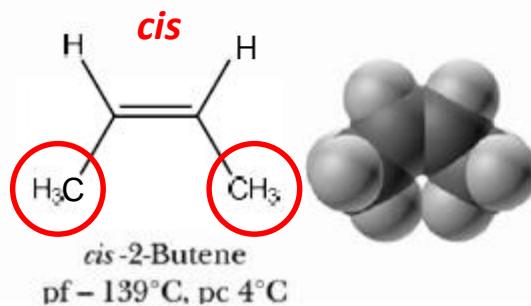


Assegnare i nomi IUPAC ai seguenti alcheni:



Alcheni (C_nH_{2n}): isomeria geometrica

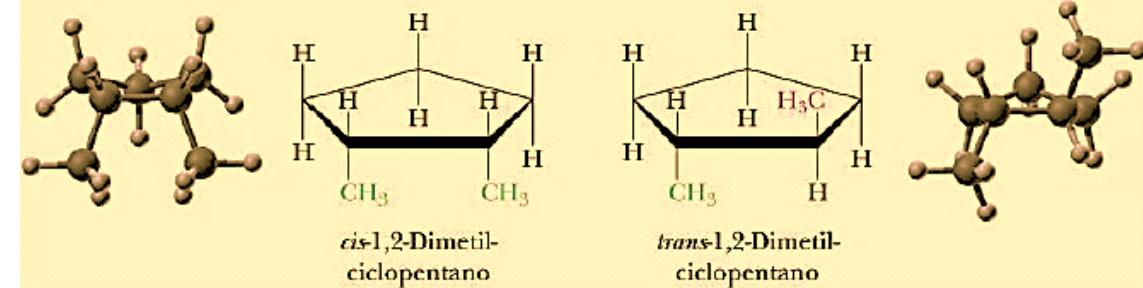
A seconda della posizione del doppio legame, il butene può esistere come **1-butene** o **2-butene**; il 2-butene può a sua volta avere **due** strutture diverse:



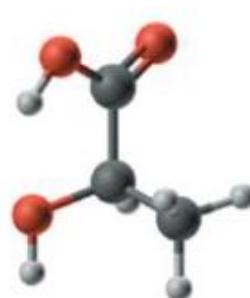
Stereoisomeri: differiscono **soltanto** per la disposizione nello spazio degli atomi.

Più precisamente sono **diastereoisomeri** perché **non sono** l'uno l'immagine speculare dell'altro (non sono enantiomeri).

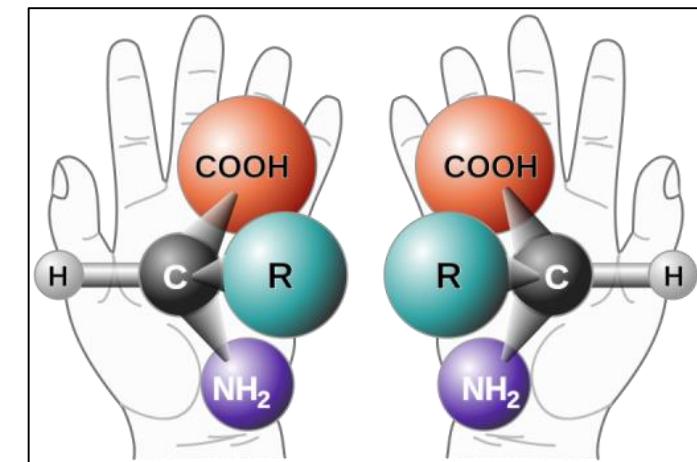
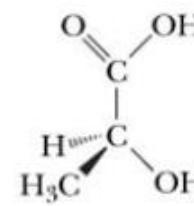
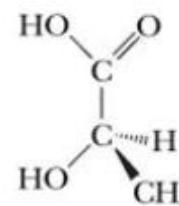
L'isomeria geometrica (*cis-trans*) è presente se un legame semplice C-C non può ruotare, quindi anche negli idrocarburi ciclici.



Isomeria ottica e chiralità

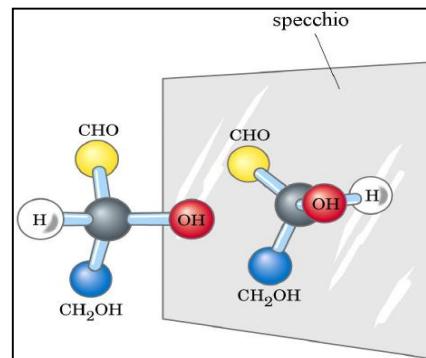


acido lattico



- queste due molecole differiscono solamente per il fatto di essere l'una **l'immagine speculare non sovrapponibile** dell'altra
- due stereoisomeri che sono l'uno l'immagine speculare non sovrapponibile dell'altro si dicono **enantiomeri**. Questa proprietà è detta **chiralità**
- gli enantiomeri presentano le stesse identiche **proprietà fisiche e chimiche** tranne una particolare proprietà ottica: il verso di **rotazione del piano della luce polarizzata**

In chimica è detta **chirale** (dal greco *χειρ*, "mano") una molecola le cui due forme a immagine speculare non sono sovrapponibili in tre dimensioni. Al contrario, una molecola le cui due forme a immagine speculare sono sovrapponibili in tre dimensioni è detta **achirale**.



Chirality



Isomeria ottica e chiralità

Esempi macroscopici di oggetti chirali sono una **mano** (che può essere destra o sinistra) o una **vite**, che può avere un filetto che ruota in senso orario o antiorario. Un **chiodo**, invece, possedendo infiniti piani di simmetria lungo la propria lunghezza, è identico e sovrapponibile alla propria immagine speculare, quindi non è chirale.

È frequentissimo commettere l'errore di descrivere la chiralità come proprietà puntuale: **non esiste un atomo (o un punto) che sia chirale, bensì la chiralità è una proprietà appartenente alla molecola (o ad un oggetto in generale)**.

Una molecola è chirale se tra i suoi elementi di simmetria non vi è alcun asse di rotazione improprio. Due molecole identiche in tutto, salvo l'essere una l'immagine speculare dell'altra tra loro non sovrapponibili, sono dette **enantiomeri**. Possono essere un esempio di molecole chirali quelle che contengono un **atomo di carbonio (ibridato sp^3) legato a quattro sostituenti diversi**.

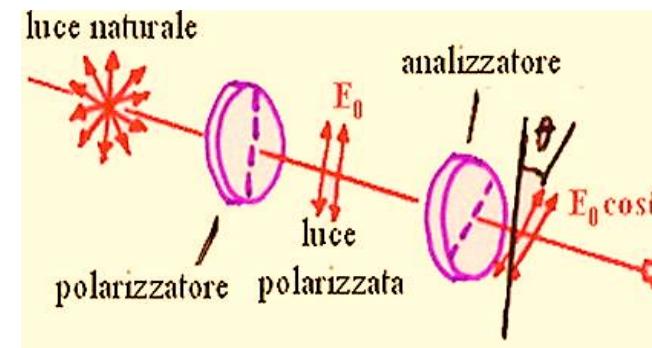
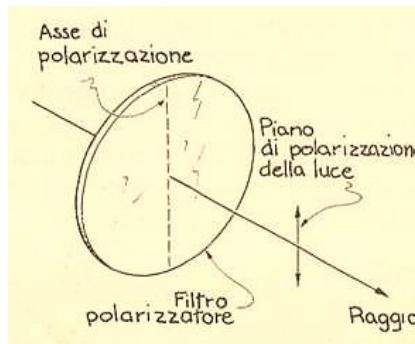
Due molecole tra di loro enantiomere possiedono le medesime proprietà fisiche tranne il **POTERE ROTATORIO** (identico per intensità ma opposto di segno per ognuna di esse) e mostrano lo **stesso comportamento chimico nei confronti di sostanze non chirali**. **Diversa** è invece la loro **interazione chimica nei confronti delle altre molecole chirali** (esattamente come una mano destra, stringendo un'altra mano riesce a distinguere una mano destra da una sinistra).

Una miscela 1:1 di due enantiomeri viene detta **RACEMO**. La miscela dei due enantiomeri non ha le stesse proprietà dell'enantiomero puro, ad esempio varia il punto di fusione che raggiunge il minimo o, a volte, il massimo, in corrispondenza del racemo. Questo deriva dalla diversa organizzazione delle molecole nel cristallo e può essere ricondotto all'esempio in cui una mano, stringendone un'altra riconosce se è la destra o la sinistra.



Isomeria ottica e chiralità

La luce ordinaria, in base alla teoria ondulatoria, è costituita da onde elettromagnetiche che vibrano in tutte le direzioni perpendicolari alla direzione secondo cui essa viaggia, cioè, si propaga sotto forma di onde che si sviluppano su diversi piani lungo la linea di propagazione. Quando la luce ordinaria passa attraverso un prisma di Nicol (cristalli di calcite) o particolari filtri, detti polarizzatori, che sono in grado di far passare solo le onde che oscillano su di un piano ben preciso (filtri polarizzatori Polaroid usati in fotografia per eliminare i riflessi), la **luce** emergente è **polarizzata** linearmente ovvero il vettore elettrico vibra solo su uno degli infiniti piani prima interessati.



Quando la luce polarizzata, ovvero la luce naturale dopo l'interazione col polarizzatore, interagisce con un mezzo chirale, il suo piano di polarizzazione varia la sua orientazione rispetto alla direzione di propagazione: tale distorsione è nota come rotazione ottica, per cui l'attività ottica è la capacità di una sostanza, detta otticamente attiva, di far ruotare il piano della luce polarizzata.

Lo strumento usato per misurare la grandezza della rotazione ottica è il **polarimetro**. Sia il polarizzatore che l'analizzatore sono due prismi di Nicol, posti ad angolo retto l'uno rispetto all'altro, che daranno la condizione di "oscurità". La luce polarizzata viene analizzata mediante una seconda lamina polaroid fissata ad un goniometro, che può ruotare attorno all'asse ottico dello strumento. Il goniometro consente la misura degli angoli. Si usa una sorgente di luce monocromatica, ovvero con determinata lunghezza d'onda (e.g., lampada al sodio). Tra il polarizzatore e l'analizzatore è posta la cella porta-campione con la soluzione di un materiale otticamente attivo, che indurrà la rotazione ottica, di cui si vuol misurare l'ampiezza.

La rotazione osservata è una proprietà fisica propria di ogni composto otticamente attivo, al pari del punto di ebollizione o di fusione. L'angolo individuato è funzione della struttura del composto e della sua concentrazione, ma anche della lunghezza della cella porta-campione, della temperatura della soluzione, della lunghezza d'onda utilizzata: mantenendo costanti questi ultimi parametri, le tecniche polarimetriche sono utilizzate per determinazione analitiche quali-quantitative e per studiare meccanismo e cinetica di reazioni che coinvolgono composti otticamente attivi.

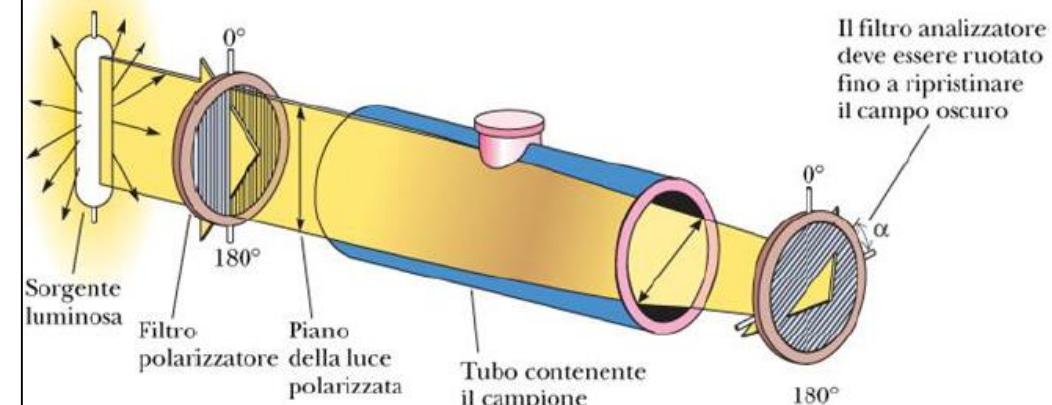
Isomeria ottica e chiralità

Filtro polarizzatore in fotografia



Il filtro montato sulla macchina fotografica può essere ruotato fino ad eliminare il riflesso e vedere all'interno.

Rappresentazione schematica di un polarimetro contenente una soluzione di un composto otticamente attivo.



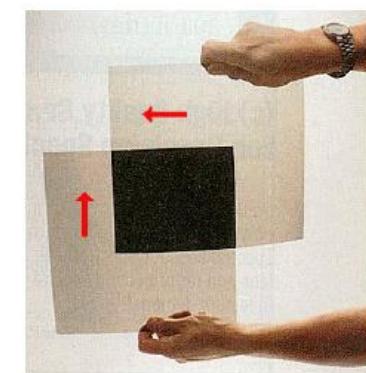
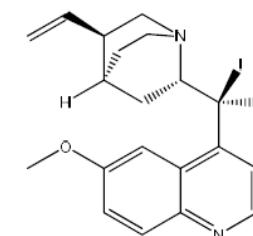
I composti chirali ruotano il piano della luce polarizzata

Polarizzatori

- Cristalli di calcite
- Polaroid

serie di microscopici cristalli di **iodiochinina solfato** immersi in un film polimerico trasparente di nitrocellulosa.

Durante il processo di fabbricazione i **cristalli aghiformi sono allineati mediante l'applicazione di un campo magnetico**. Tale foglio è dicroico: tende ad assorbire la luce polarizzata perpendicolarmente alla direzione di allineamento dei cristalli, lasciando passare la luce parallela ad essi.

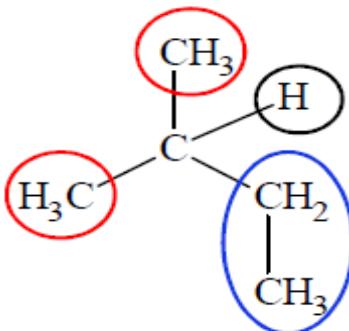


Isomeria ottica e chiralità

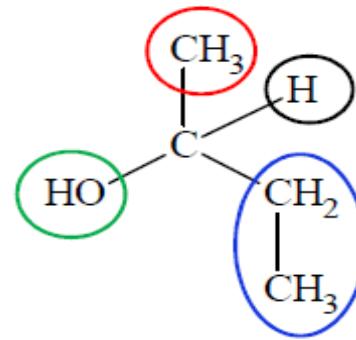
Come si riconosce una sostanza otticamente attiva?

Se un composto contiene un atomo di carbonio (sp^3) con 4 sostituenti diversi, allora il composto sarà otticamente attivo. Tale carbonio è detto carbonio asimmetrico.

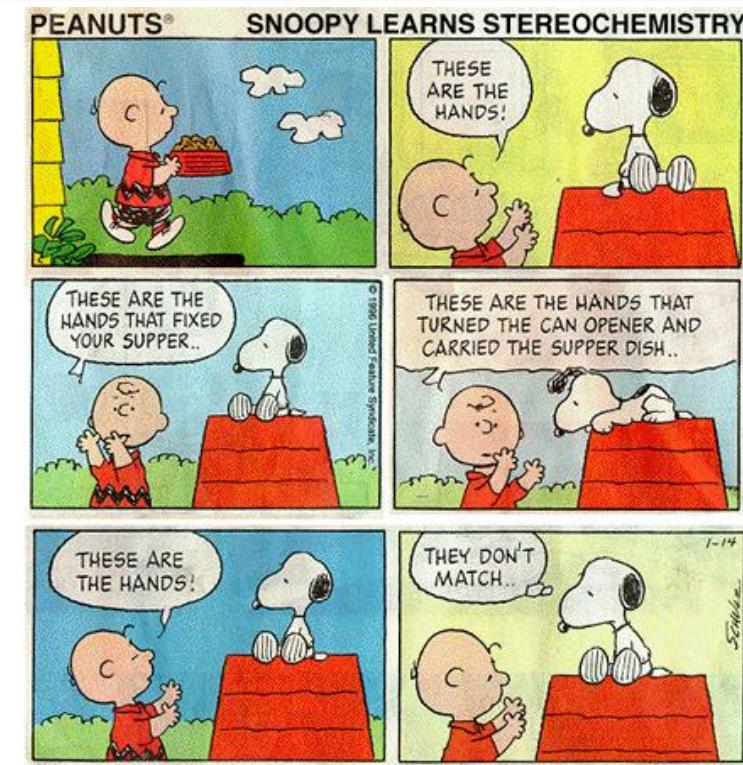
Quale di questi due composti è chirale?



2-metil-butano



2-idrossi-butano
è chirale



Una sostanza capace di ruotare il piano di vibrazione della luce polarizzata in senso orario (da sinistra a destra) è detta **destrogiro** (o **destrorotatoria**) mentre una sostanza in grado di ruotare tale piano in senso antiorario (da destra a sinistra) è detta **levogiro** (o **levorotatoria**).

Un composto destrogiro viene evidenziato anteponendo alla sua denominazione comune o ufficiale il segno + (nella vecchia letteratura veniva utilizzata la lettera minuscola *d*), mentre un composto levogiro verrà preceduto dal segno - (*l*, in disuso). Una coppia di enantiomeri possiede medesimo valore di potere rotatorio, in valore assoluto, ma differente verso di rotazione che si traduce in una differenza di segni.

Molti composti contengono più di un centro chirale

Alchini (C_nH_{2n-2}) o acetileni

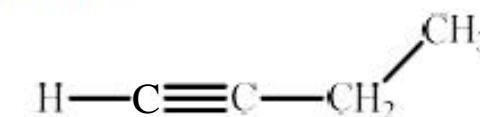
Negli alchini (C_nH_{2n-2}) sono presenti 2 legami π



etino (ACETILENE)



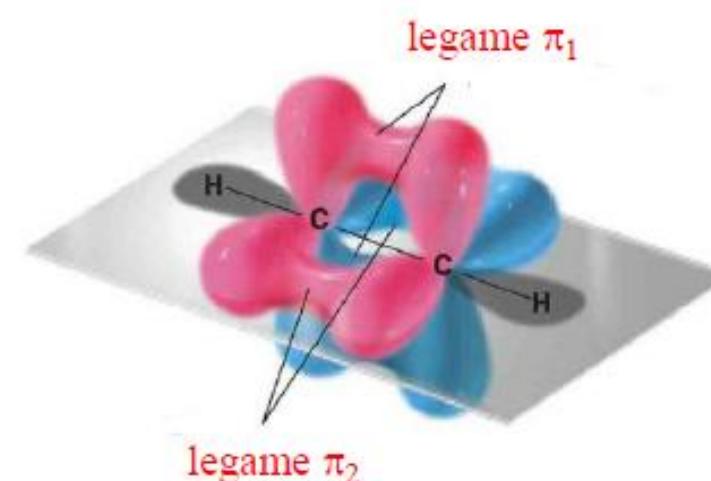
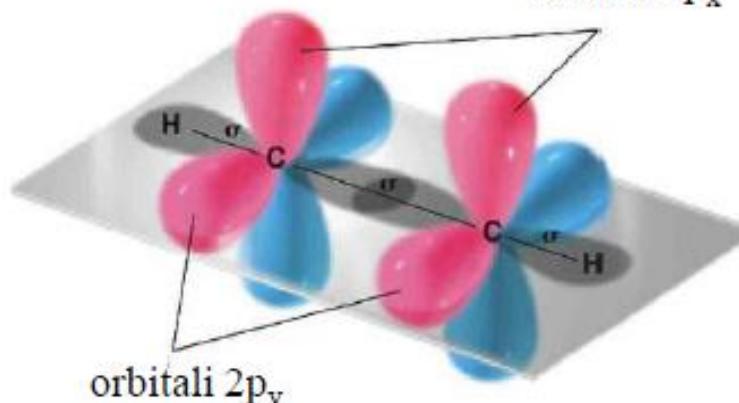
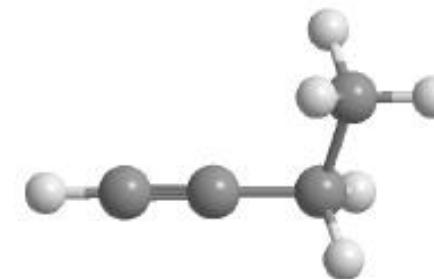
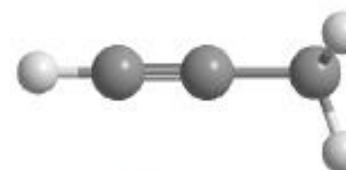
propino



but-1-ino (1-butino)



ACETILENE





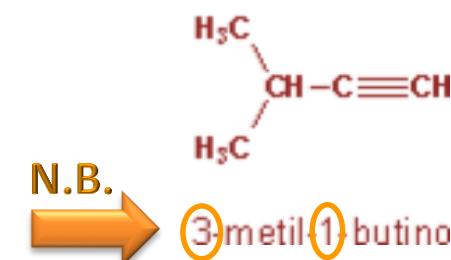
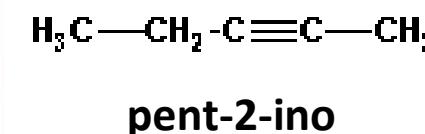
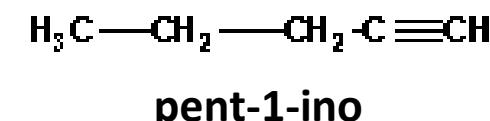
Alchini (C_nH_{2n-2}) o acetileni

Gli alchini sono gli idrocarburi caratterizzati dal **triplo legame carbonio-carbonio**. A differenza del doppio legame che si incontra in numerose molecole di interesse biologico, il triplo legame è assai raro nel regno vivente.

Il primo termine della serie è l'**acetilene** o *etino*, $H-C\equiv C-H$.

Per quel che riguarda la **nomenclatura**, si fa riferimento al corrispondente alchene di pari numero di atomi di carbonio, cui si sostituisce la desinenza **-ene** con **-ino**.

Formula molecolare	Nome	Formula di struttura di Lewis	Formula di struttura semplificata	T_f (°C)	T_c (°C)
C_2H_2	etino o acetilene	$H-C\equiv C-H$	$CH\equiv CH$	-81	-75
C_3H_4	propino o metilacetilene	$H-C\equiv C-C(H)H$	$CH\equiv CCH_3$	-102	-23
C_4H_6	1-butino	$H-C\equiv C-C(H)CH_2H$	$CH\equiv CCH_2CH_3$	-126	8
	2-butino	$H-C(H)C\equiv C-C(H)H$	$CH_3C\equiv CCH_3$	-32	27



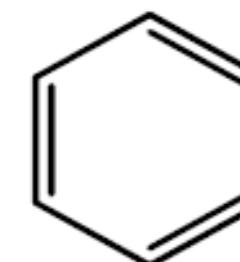
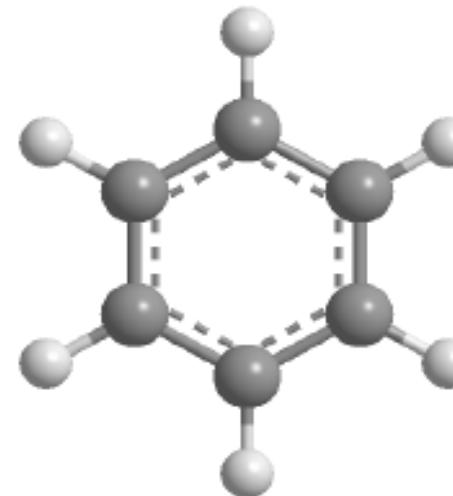
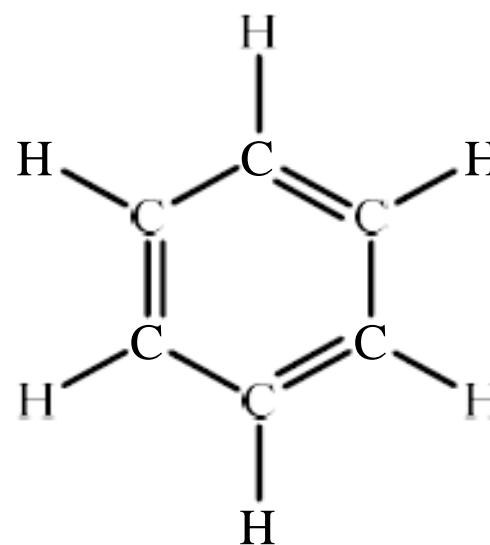
Idrocarburi aromatici

La chimica degli idrocarburi aromatici è la chimica del benzene

- fu isolato nel 1825 da M. Faraday (proprio lui) dimostrando che il rapporto C:H era di 1:1
- nel 1834 E. Mitscherlich determina la formula bruta: C_6H_6
- contrariamente alla forte reattività degli alcheni il benzene è poco reattivo
- composti simili con basso rapporto C:H avevano un odore piacevole e furono, quindi, classificati come **aromatici** (Kekulé, Couper, Boutlerov)
- nel 1866 Kekulé propose questa struttura



Michael Faraday
(1791 –1867)



Friedrich A. Kekulé
von Stradonitz
(1829 –1896)



Idrocarburi aromatici

Kekulé subito propose (sbagliando) la presenza di isomeri nel benzene, e che vi fosse un equilibrio chimico fra questi

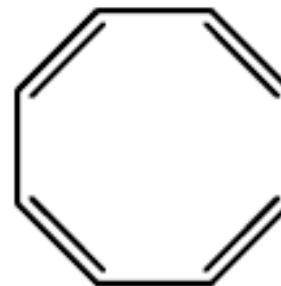


In realtà queste 2 strutture sono la stessa cosa, e sono dette **formule limite di risonanza** (L. Pauling)

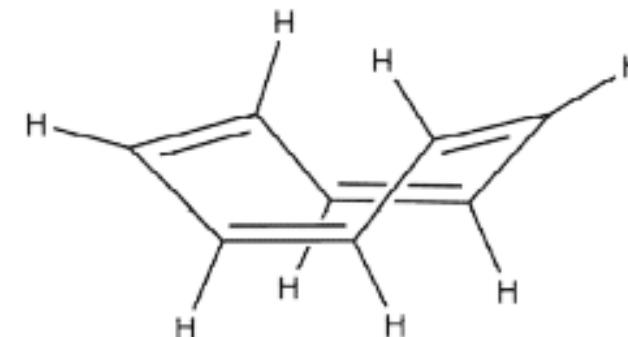
Si riteneva che l'aromaticità fosse dovuta alla presenza di **doppi legami alternati**

Il **cicloottatetraene** possiede 4 doppi legami alternati e si propose che fosse aromatico. Tuttavia, e contrariamente al benzene, esso presenta una certa reattività chimica e successivamente si dimostrò che ha una struttura non planare, con legami singoli più lunghi (ca. 1.5Å) di quelli doppi (ca. 1.3Å).

8 elettroni π

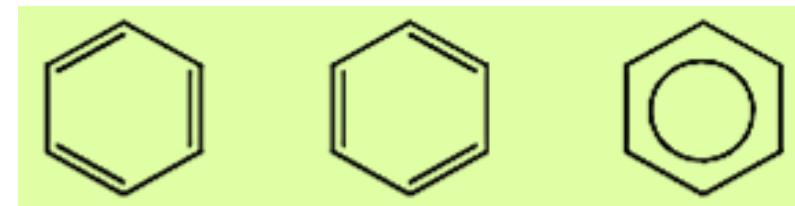


cicloottatetraene

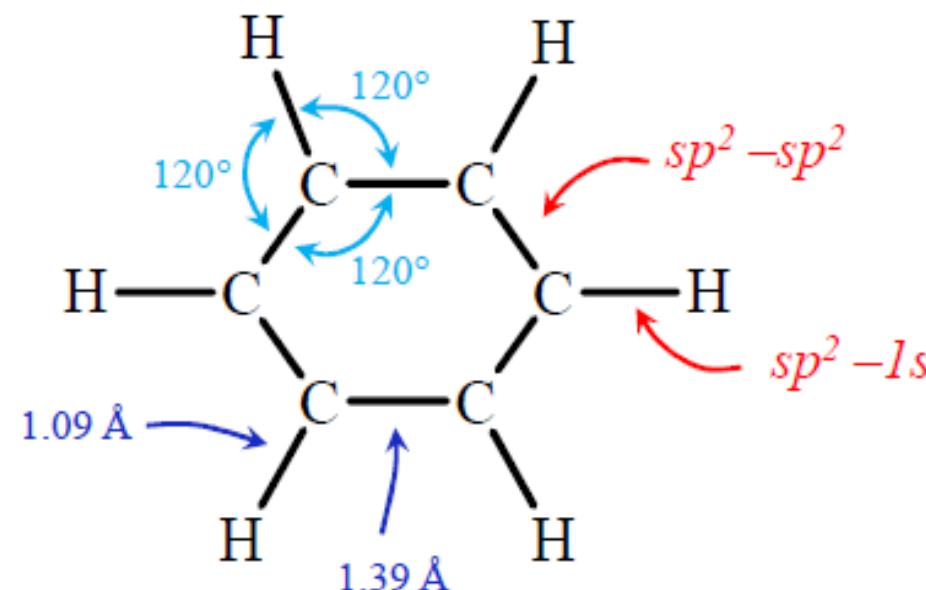


Non basta un ciclo e dei doppi legami alternati per avere aromaticità !

Struttura del benzene

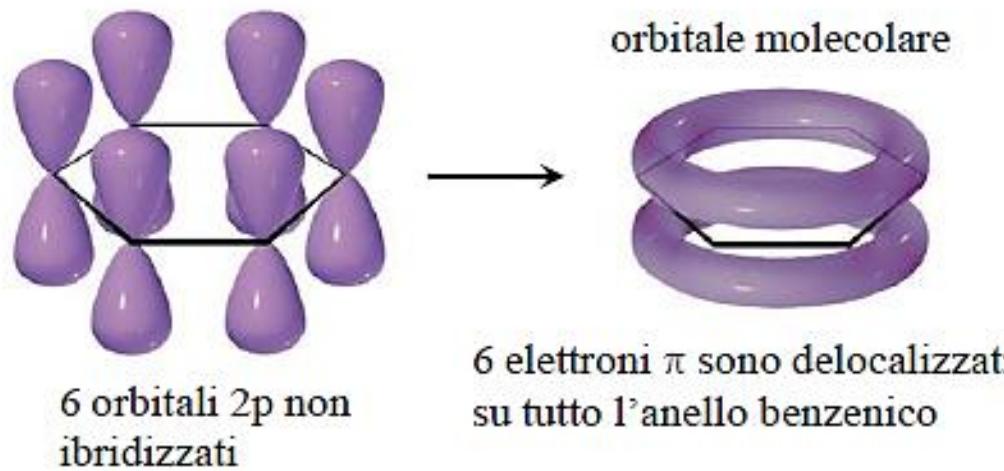


La struttura di Kekulé implica la presenza di legami singoli e doppi alternati di diversa lunghezza. Nel benzene tutti i legami C–C sono **equivalenti** ed hanno una **lunghezza** ed una **energia** intermedia tra quella di un legame semplice e quella di un legame doppio ($\sim 1.39 \text{ \AA}$).

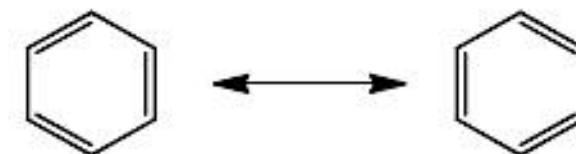
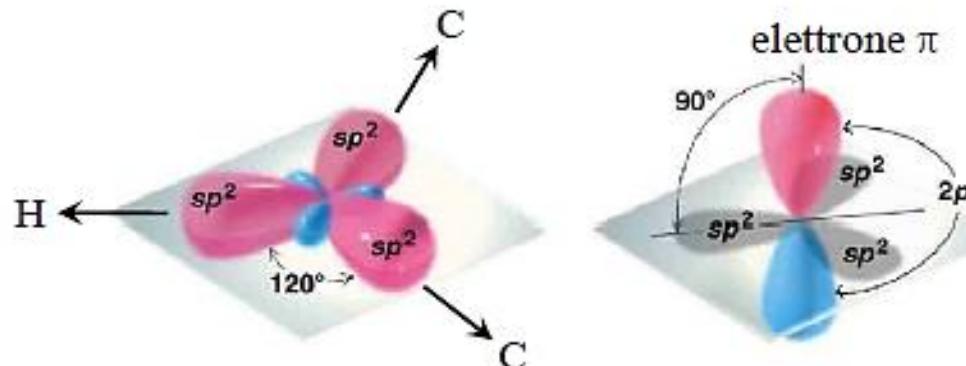


Struttura del benzene

Nel benzene i 6 elettroni π (**sestetto aromatico**) degli orbitali non ibridizzati 2p si trovano su di un **unico orbitale molecolare** localizzato al di sopra ed al di sotto del piano della molecola.



Per definire la reale struttura del benzene si usa invocare il **concetto di risonanza**, considerando il benzene come un **ibrido di risonanza tra due formule limite**:

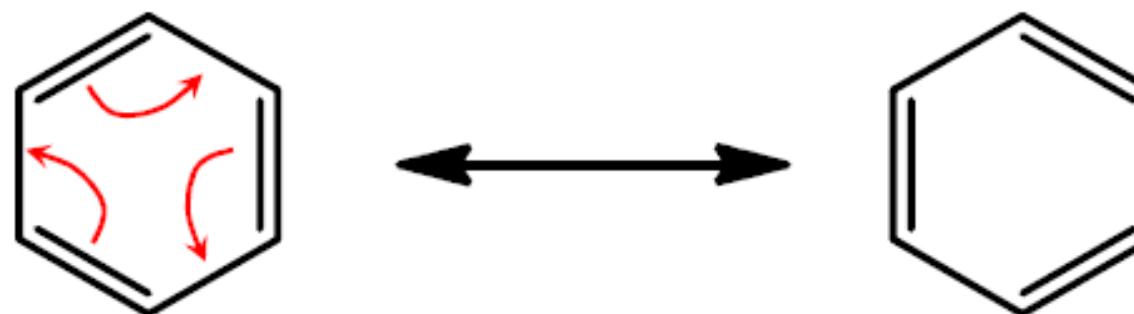


La freccia con 2 punti indica la risonanza



Struttura del benzene

Come si passa da una struttura limite di risonanza all'altra?



Si spostano coppie di elettroni π da un legame doppio ad uno singolo utilizzando delle **frecce curve**





...una storiella divertente: dibattito sulla struttura molecolare del benzene

Dopo la scoperta del composto (1825) e in seguito alla determinazione della sua formula bruta, ci furono varie ipotesi sulla sua struttura, ma nessuna di quelle proposte ne spiegava adeguatamente la reattività che, a giudicare dalla composizione elementare (C_6H_6), avrebbe dovuto essere simile a quella di alcheni e alchini, ossia esplicarsi principalmente tramite reazioni di addizione ai doppi/tripli legami, mentre nella realtà sperimentale **il benzene predilige le reazioni di sostituzione**.

Una proposta in grado di conciliare la forma bruta con l'apparente assenza di doppi e tripli legami fu quella di A. Ladenburg, in cui i sei atomi di carbonio sono disposti ai vertici di un prisma a base triangolare; tale struttura (presentata nel 1869) fu però smentita dall'osservazione sperimentale, secondo cui la molecola del benzene è planare (cioè con i sei atomi di carbonio disposti sullo stesso piano). Una molecola del genere comunque esiste ed oggi viene chiamata "benzene di Ladenburg" o prismano.

La prima forma strutturale corretta fu proposta nel 1861 da J.J. Loschmidt, che diede una base alla corretta interpretazione del modello molecolare del chimico tedesco Friedrich August Kekulé von Stradonitz nel 1865.

L'IPOTESI DI KEKULE': Kekulé avanzò l'ipotesi che i sei atomi di carbonio fossero disposti ai vertici di un esagono regolare, con un atomo di idrogeno legato a ciascun atomo di carbonio. Affinché ogni atomo di carbonio fosse tetravalente, egli postulò un'alternanza di legami semplici e di legami doppi, che cambiano continuamente posizione lungo l'anello.

Lo scienziato non volle rivelare come fosse arrivato a tale conclusione. Solo nel 1890, durante una festa in suo onore a Berlino chiamata Benzolfest, Kekulé raccontò che nell'inverno 1861-62, mentre risiedeva a Gand, in Belgio, in una buia stanzetta da scapolo, si era addormentato davanti al fuoco e nel sonno aveva visto un serpente che si mordeva la coda:

"Ero seduto intento a scrivere, ma il lavoro non progrediva; i miei pensieri erano altrove. Girai la sedia verso il camino e mi appisolai. Dì nuovo gli atomi giocavano di fronte ai miei occhi (...). Il mio occhio mentale, reso più acuto da questa ripetuta visione, era ora in grado di distinguere strutture più grandi di multiforme conformazione; lunghe file talvolta sistemate più strettamente, tutte sinuose e ricurve come il moto di un serpente. Ma guarda! Che cos'è? Uno dei serpenti aveva afferrato la sua stessa coda, e la forma girava beffardamente davanti ai miei occhi. Come per un lampo improvviso mi risvegliai e passai il resto della notte a elaborare la mia ipotesi."





...una storiella divertente: dibattito sulla struttura molecolare del benzene

Curiosamente una simile rappresentazione della struttura del benzene era comparsa nel 1886 nel *Berichte der Durstigen Chemischen Gesellschaft* (Giornale dell'Assetata Società di Chimica), una parodia del *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, con la sola differenza che il testo umoristico parlava, invece che di un serpente, di scimmie che si afferrano a vicenda formando un cerchio. Alcuni hanno ipotizzato che la parodia fosse una satira dell'aneddoto del serpente, che doveva circolare oralmente già prima del racconto in una sede ufficiale. Altri hanno addirittura pensato che Kekulé nel 1890 abbia voluto a sua volta prendersi gioco della burla delle scimmie, per cui il sogno del serpente sarebbe una mera invenzione. Altri ancora non escludono che lo stesso Kekulè fosse tra i buontemponi del finto giornale.

A complicare le cose esiste il racconto di un altro sogno, fatto nella stessa festosa occasione da Kekulé, secondo il quale la danza di atomi e molecole che gli avrebbe ispirato la precedente scoperta dei legami tra gli atomi di C nelle catene di alcheni e alchini, sarebbe stata vista in un dormiveglia durante un viaggio su un omnibus a cavalli a Londra, nel 1853:

"Durante il mio soggiorno a Londra abitavo in Clapham Road. (...) Spesso passavo le serate con il mio amico Hugo Mueller (...) Parlavamo di molte cose, ma soprattutto della nostra amata chimica. Una sera di fine estate [mentre] tornavo a casa con l'ultimo omnibus (...) caddi in una reverie e, ecco, gli atomi serpeggiavano davanti ai miei occhi. Tutte le volte fino ad allora in cui questi minuscoli esseri mi erano apparsi, erano sempre stati in movimento. Ora, invece, vedeva come, spesso, due atomi più piccoli si univano a formare una coppia; come una coppia più grande abbracciasse i due più piccoli; come alcune ancor più grandi afferrassero tre o anche quattro dei più piccoli; come il tutto continuasse a girare in una danza vertiginosa. (...) Il grido del conduttore "Clapham Road!" mi risvegliò dal sogno, ma passai una parte della notte a mettere su carta i primi abbozzi di queste forme viste in sogno".

A questo punto si potrebbe pensare che il chimico tedesco fosse o un gran bugiardo o un gran burlone, senza escludere che fosse entrambi contemporaneamente. Ma non è finita qui. Nel 1984 i biochimici americani Wotiz e Rudofsky vollero indagare il motivo che aveva spinto Kekulé a un così lungo silenzio sulla circostanza del sogno. Negli archivi di Kekulé, i due studiosi trovarono una lettera scritta nel 1854 ad un editore tedesco, in cui lo scienziato proponeva la pubblicazione del testo *Methode de Chemie* del chimico francese A. Laurent, comparso postumo nel 1854. Trovarono inoltre una pubblicazione del 1858 in cui Kekulé citava di nuovo il saggio di Laurent, e in particolare la sua pagina 408. In effetti, alla pagina 408, il chimico francese proponeva per il cloruro di benzoile una formula di struttura esagonale.

Insomma, quando Kekulé rese pubblica la formula, in realtà già la conosceva da almeno 11 anni.

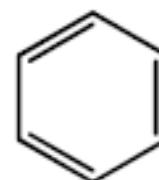


Condizione di aromaticità: $(4n+2)$ elettroni π

Per essere aromatico un composto con n anelli deve avere nuvole elettroniche cicliche contenenti $4n+2$ elettroni π delocalizzati (regola di Hückel, derivata da considerazioni quantomeccaniche). La delocalizzazione non è quindi condizione sufficiente per l'aromaticità, ma occorre un determinato numero (6, 10, 14, etc.) di elettroni π .

Ad esempio, un composto come il cicloottatetraene, avendo 8 elettroni π , non può essere aromatico e i dati sperimentali confermano questa ipotesi (legami C-C lunghi e corti).

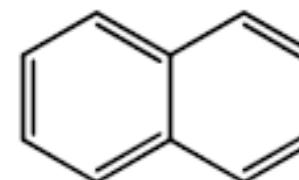
benzene $n=1$



elettroni π

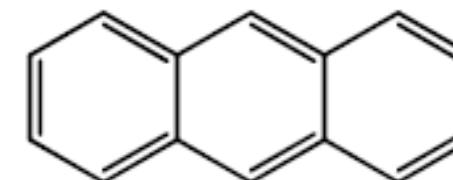
6

naftalene $n=2$



10

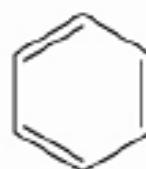
antracene $n=3$



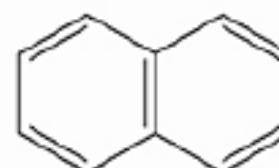
14

Derivati del benzene ad anelli condensati

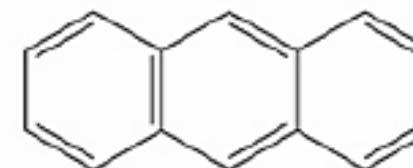
benzene



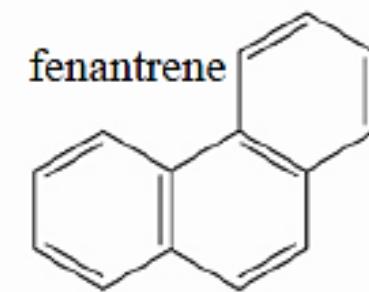
naftalene



antracene



fenantrene



energia di
risonanza
(kJ/mol)

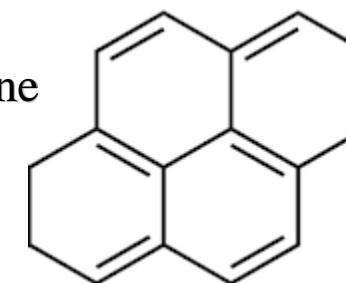
152

255

347

381

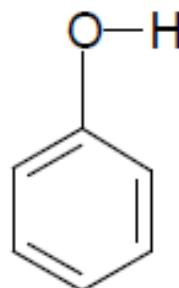
pirene



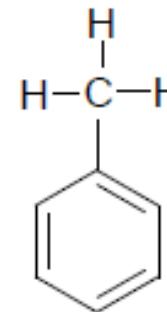
Hanno struttura planare e presentano delocalizzazione elettronica sull'intera molecola. Vengono prodotti dalla combustione di oli combustibili, carbone, tabacco e materiali organici. Sono agenti **intercalanti** sul DNA e possono avere effetti **mutageni**.



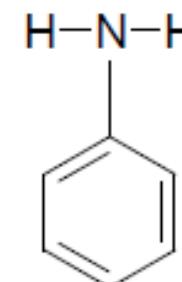
Alcuni derivati del benzene sostituiti



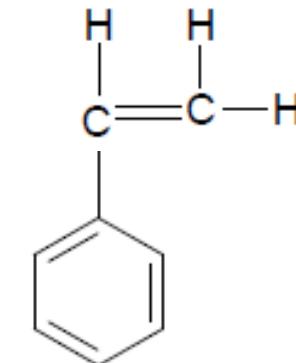
fenolo



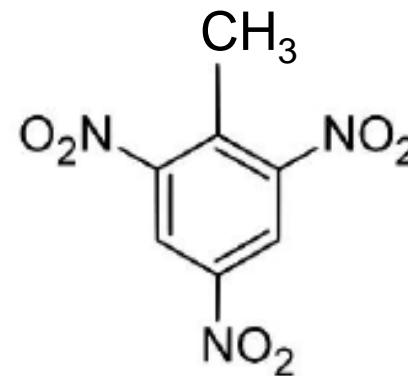
toluene
(metilbenzene)



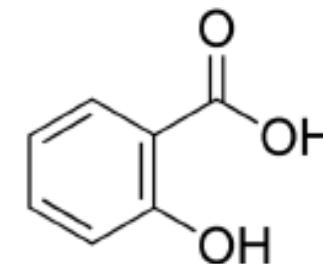
anilina
(amminobenzene)



stirene



**trinitrotoluene
(tritolo)**



acido salicilico





Idrocarburi condensati aromatici: inquinanti!

Gli **idrocarburi policiclici aromatici (IPA)** sono una classe numerosa di composti organici molto variabili tra loro, che si formano normalmente nel corso della combustione di prodotti organici. Molti vengono utilizzati nella produzione di coloranti, plastiche e pesticidi.

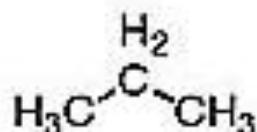
Gli IPA, dunque, secondo le direttive del ministero della salute, vengono classificati come **inquinanti ambientali**, di cui **vari cancerogeni**. In particolare viene evidenziata come sorgente di inquinamento principale l'**emissione autoveicolare**. La maggior parte di questi dati scientifici sulla pericolosità degli IPA vengono dai numerosi studi di laboratorio, ed hanno permesso di evidenziare **quantità di IPA superiore nei soggetti maggiormente esposti al traffico veicolare** (e.g., vigili urbani, edicolanti, tassisti, rappresentanti, abitanti dei grandi centri urbani).

La documentazione scientifica a livello mondiale conferma che l'**esposizione a queste sostanze comporta vari danni a livello ematico, immunodepressione e danni al sistema polmonare**. L'**effetto principale sulla salute** associato all'esposizione è il **cancro**: per inalazione (ai polmoni), per ingestione (allo stomaco) e per contatto dermico (alla pelle).

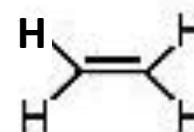
Secondo uno studio dell'IARC (**International Agency for Research on Cancer**), membro dell'OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità), **7 IPA** vengono classificati come **probabili cancerogeni**, anche se esistono diversi altri tipi di IPA imputati nel causare danni alla salute di uomini ed animali e inquinamento ambientale.



I GRUPPI FUNZIONALI



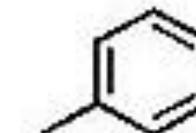
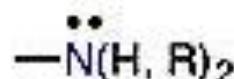
alcano



alchene



alchino

anello benzenico
(fenile)

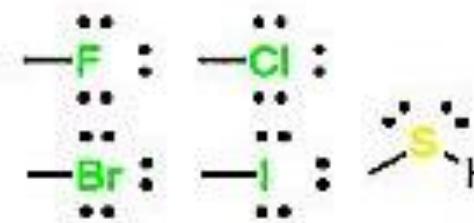
ammina



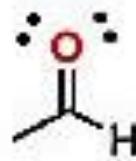
alcool



etero

alogenuro
alchilico

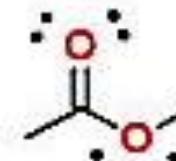
tiolo



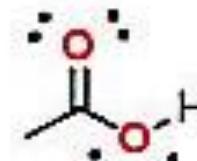
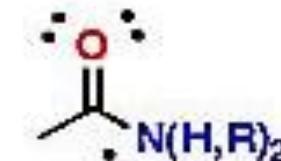
aldeide



chetone



estere

acido
carbossilico

ammide



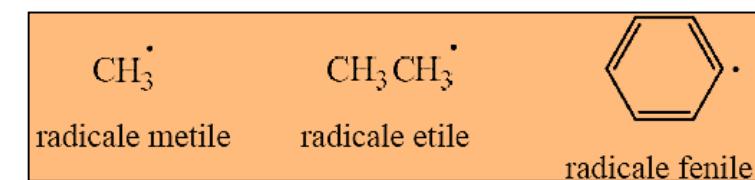
Residuo e gruppo funzionale

I composti del carbonio sono numerosissimi: per descriverli e classificarli si ricorre al seguente artificio: si immagina che questi composti siano costituiti unendo il RESIDUO di un idrocarburo ad un GRUPPO FUNZIONALE (può contenere o no il carbonio).

Sia il residuo che il gruppo funzionale sono **radicali**, cioè composti che presentano un **elettrone spaiato**, necessario per legarsi tra loro, e non esistono come tali in natura.

Si definisce RESIDUO (R⁻) un composto immaginario, corrispondente ad un idrocarburo al quale sia stato sottratto un atomo di idrogeno.

Il residuo non esiste stabilmente in natura da solo, esiste solo in forma combinata con altri atomi o gruppi di atomi, se esistesse avrebbe un elettrone spaiato (sarebbe cioè un radicale). Il residuo è un'astrazione utile per descrivere i composti più complessi, come formati da vari residui o gruppi legati fra loro.



Si definisce GRUPPO FUNZIONALE una parte della struttura di una molecola caratterizzata da specifici elementi e da una struttura ben precisa, che conferisce al composto una reattività tipica e simile a quella di altri composti contenenti lo stesso gruppo.

In pratica, il **gruppo funzionale** costituisce il “centro della reattività chimica della molecola”.





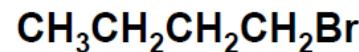
Classi di composti e gruppi funzionali

GRUPPO FUNZIONALE	CLASSE DI COMPOSTI	
= C	doppio legame C–C	
≡ C	triplo legame C–C	
– X	un alogeno qualsiasi	
– OH	ossidrile	<ul style="list-style-type: none"> • Alcoli • Enoli • Fenoli <ul style="list-style-type: none"> • quando è legato ad un C sp^3 • quando è legato ad un C sp^2 • quando è legato ad un anello aromatico
– O –	etossilico	Eteri
$\begin{matrix} & \text{O} \\ -\text{C} & \diagdown \\ & \text{H} \end{matrix}$	aldeidico	Aldeidi
$\begin{matrix} & \text{O} \\ \diagup & \diagdown \\ \text{C} & = \end{matrix}$	carbonilico	Chetoni
$\begin{matrix} & \text{O} \\ \diagup & \diagdown \\ \text{C} & = \end{matrix}$	carbossilico estereo	Acidi carbossilici <p style="text-align: right;">Esteri</p> 
$\begin{matrix} & \text{O} \\ \diagup & \diagdown \\ \text{N} & \text{H}_2 \\ \diagdown & \diagup \\ -\text{C} & = \end{matrix}$	amminico	<ul style="list-style-type: none"> • Ammine primarie alifatiche • Ammine aromatiche primarie • Ammidi <ul style="list-style-type: none"> • quando sostituisce un H in un alcano • quando è legato ad un anello aromatico • quando sostituisce un OH in un ac. carbossilico

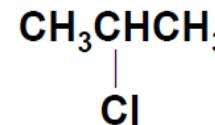


Alogenuri organici $-X$ ($X = F, Cl, Br, I$)

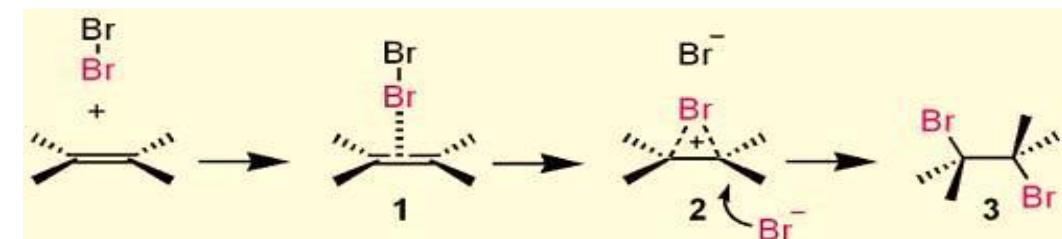
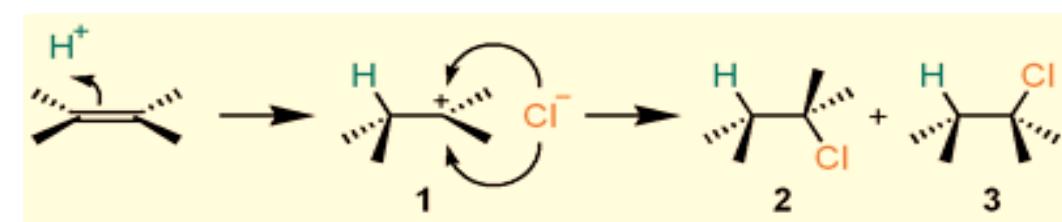
- Si ottiene per sostituzione di uno o più atomi di H di un composto alifatico (ALOGENURO ALCHILICO) o aromatico (ALOGENURO ARILICO) con atomi di alogeni
- NOMENCLATURA:
- Al nome dell'cano (o altro alifatico) si aggiunge il suffisso con il nome dell'halogeno (fluoro- cloro- bromo- ..)
- La nomenclatura tradizionale invece li indica anche come alogenuri del radicale corrispondente



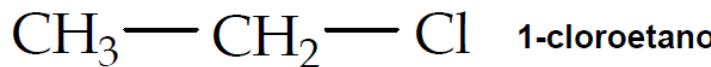
Bromuro di n-butile
1-bromobutano (IUPAC)



Cloruro di isopropile
2-cloropropano (IUPAC)



Alogenuri organici: nomenclatura



Si aggiunge al nome dell'idrocarburo
il/i prefisso/i indicante/i il/gli
alogeno/i.



Bromuro di metile

metanolo

- Questa è una reazione di sostituzione: il gruppo –OH sostituisce il –Br
- È un eterolisi: lo ione bromuro acquista i 2 elettroni che condivideva con il C, mentre lo ione ossidrilico porta con sè la coppia di elettroni necessaria per legarsi al C



Alogenuri organici: caratteristiche

- R-X: alogenuro alchilico
- In questo caso l'atomo X (alogeno) che contraddistingue la struttura di una data famiglia di composti organici e ne determina le proprietà si chiama gruppo funzionale.
- A causa dell'elevato peso molecolare, gli alogenuri alchilici hanno **punti di ebollizione superiori a quelli degli alcani** con lo stesso numero di atomi di C
- Per uno stesso gruppo R il punto di ebollizione aumenta con l'aumentare del peso atomico dell'alogeno, cioè il fluoruro ha un punto di ebollizione più basso e lo ioduro più alto
- Per un dato alogeno il punto di ebollizione aumenta all'aumentare del numero di C in R e come per gli alcani il punto di ebollizione aumenta di 20-30°C per ogni atomo di C in più
- Sono insolubili in acqua (anche se sono un po' polari) e non formano legami ad idrogeno

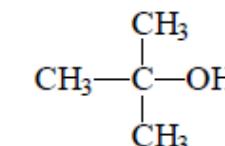
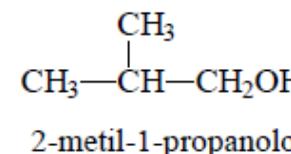


Alcoli e fenoli $-OH$

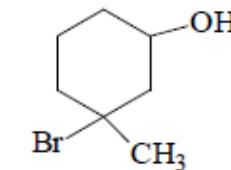
I gruppi funzionali dell'ossigeno sono numerosi e importanti.
Il più semplice è

l'ossidrile: $-OH$ presente negli alcoli e fenoli

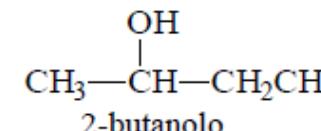
- Alcani:** $C_nH_{(2n+2)}$
- Alcoli:** $C_nH_{(2n+1)}OH$
- I più leggeri sono miscibili con acqua (quelli fino a 4 atomi di C per ogni atomo di O nella loro struttura)
- Danno legami ad idrogeno
- Metanolo (CH_3OH) ed etanolo (CH_3CH_2OH) sono gli alcoli più semplici



2-methyl-2-propanolo

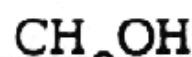


3-bromo-3-metilcicloesanol



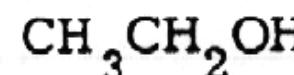
Alcoli e fenoli – OH : nomenclatura

- Il nome che viene dato alla catena principale (R) è simile a quanto previsto per l'idrocarburo corrispondente con la perdita dell'ultima vocale e l'aggiunta del suffisso **-olo**
- Quando numerate la catena principale dovete dare la numerazione più bassa al C che è legato al gruppo -OH
- Se il gruppo –OH è un sostituente allora si chiama “idrossi-”



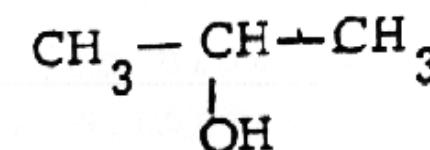
metan-olo

o alcol metilico



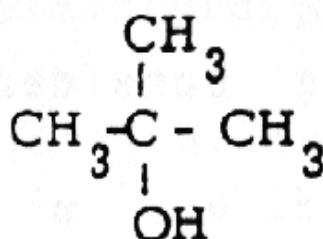
etan-olo

o alcol etilico (1°)



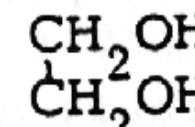
2-propan-olo

o alcol isopropilico (2°)



2-metil, 2-propan-olo

alcol butilico terziario (3°)



etan-di-olo

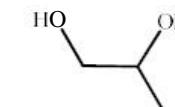
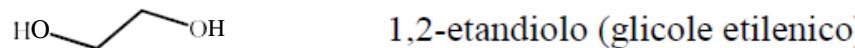
o glicol etilenico

(alcol bivalente due volte primario)

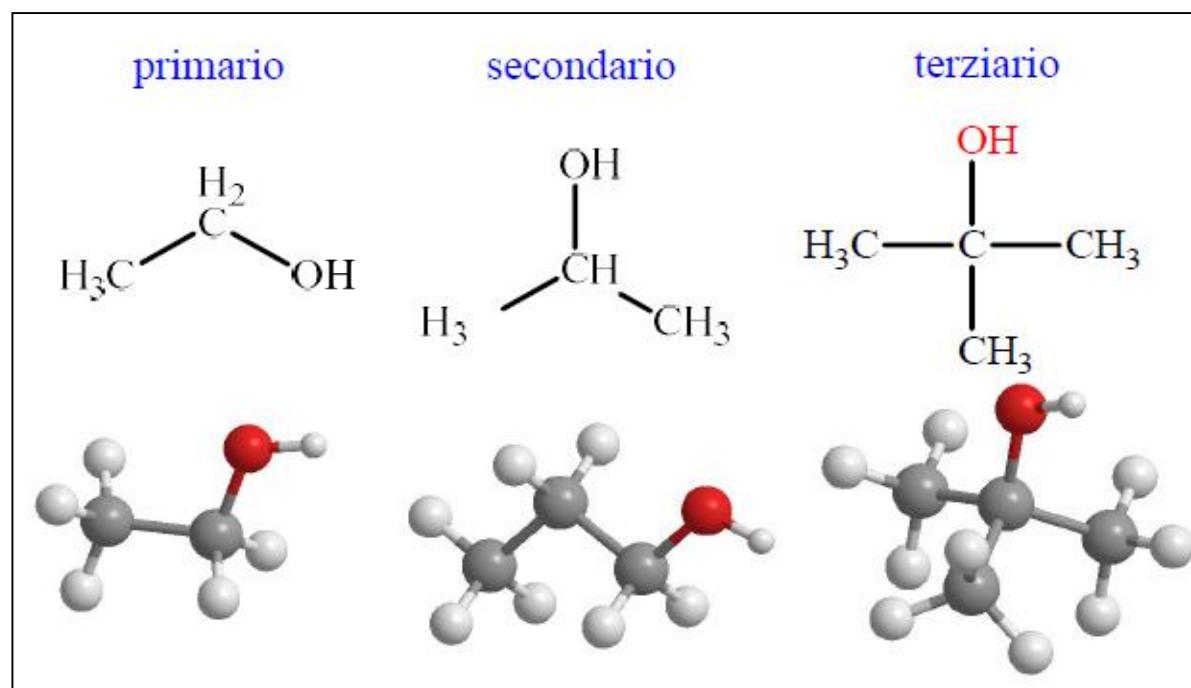
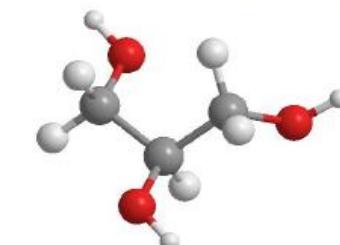


Alcoli e fenoli – OH : nomenclatura

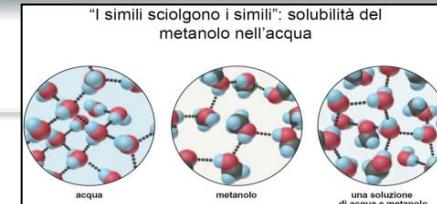
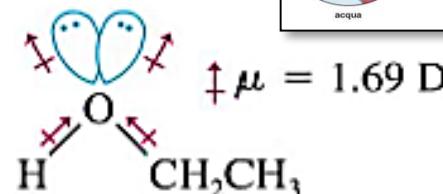
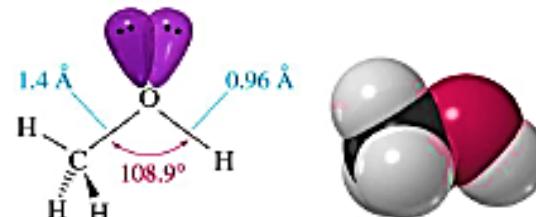
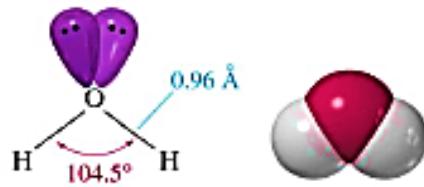
Composti che contengono 2 (3) gruppi OH: dioli (trioli)



1,2-propanidiolo (glicole propilenico)



Alcoli e fenoli $-OH$: solubilità



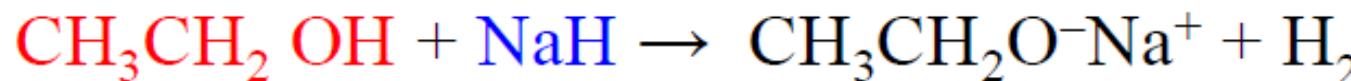
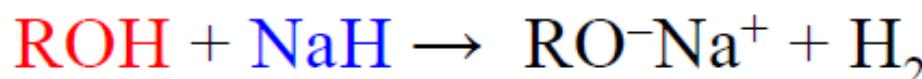
La presenza del gruppo OH rende gli alcoli polari, quindi solubili in acqua e ne alza il punto di ebollizione rispetto agli alcani corrispondenti.

alcano	T_{eb} (°C)	alcol	T_{eb} (°C)
CH_4	-161.6	CH_3OH	64.8
CH_3CH_3	-89.0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78.3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-42.1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	97.1

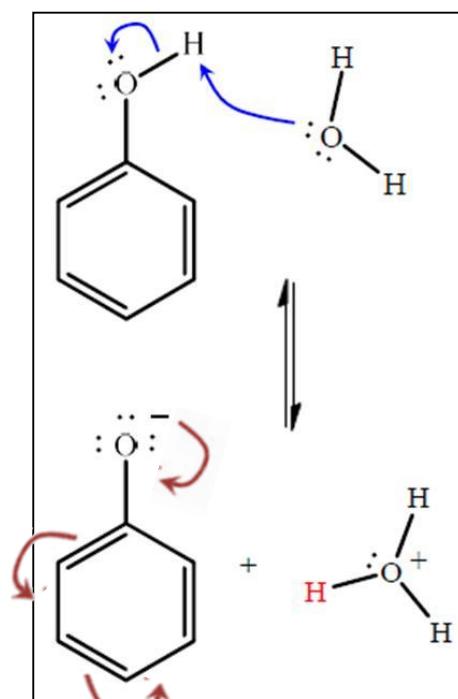
alcol	solubilità in acqua a 25 °C
metanolo	miscibile
etanolo	miscibile
1-propanolo	miscibile
2-metil-2-propanolo	miscibile
2-metil-1-propanolo	10%
1-butanolo	9.1%
1-pentanolo	2.7%
cicloesanolo	3.6%
1-esanolo	0.6%
fenolo	9.3%

Alcoli e fenoli – OH : caratteristiche

Gli alcoli hanno carattere solo **debolmente acido** (metanolo ed etanolo circa come l'acqua, altri a catena più lunga ancora meno) e non reagiscono con le basi deboli. È necessario quindi utilizzare basi molto forti (es. sodio idruro)



Benché posseggano un gruppo ossidrile ($-\text{OH}$), i **fenoli** non si comportano come gli alcoli. A differenza di questi ultimi sono acidi, perché la carica negativa dell'anione che si forma per dissociazione dell'idrogeno del gruppo ossidrile viene **stabilizzata per risonanza**, che disperde la carica elettrica su tutto l'anello aromatico.



Etanolo ($K_a \approx 10^{-16}$)

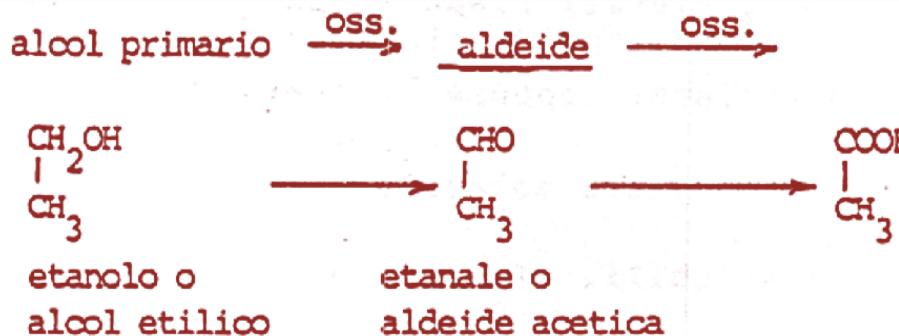
Fenolo ($K_a \approx 10^{-10}$)

Gli alcoli alifatici **non si comportano né da acidi né da basi**; questo equivale a dire che la molecola non dissocia né H^+ né OH^- , o che il **legame C-O** ed il **legame O-H** sono soltanto debolmente polarizzati.

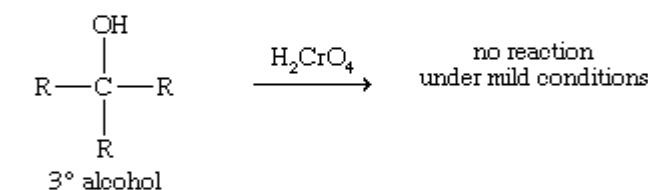
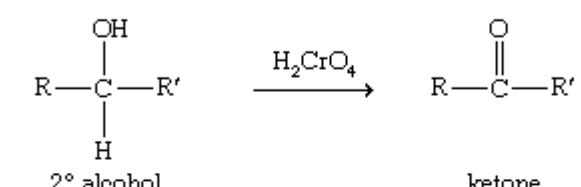
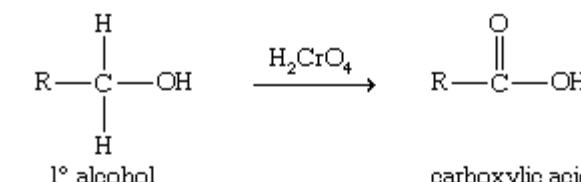
Reazioni degli alcoli: ossidazione

A seconda della posizione del gruppo $-OH$, si parla di **alcool primario**, **secondario** o **terziario**.

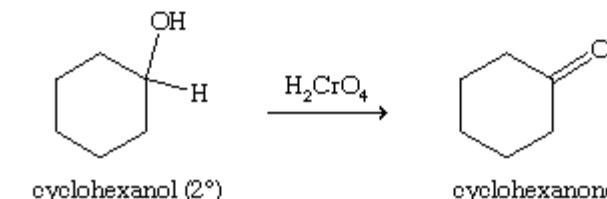
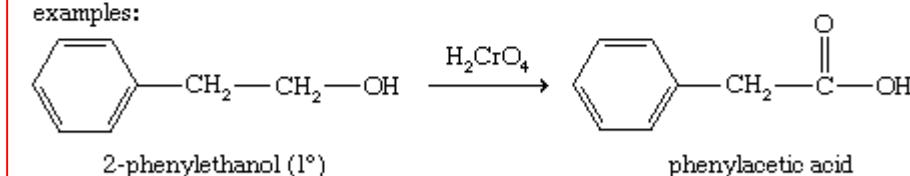
Ossidando un **alcool primario** (ad es. con acido cromico) si ottiene un'**aldeide**, ossidando un **alcol secondario** si ottiene un **chitone**, (il terziario non si ossida se non in condizioni drastiche).



chromic acid oxidations:

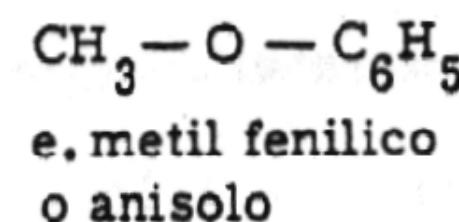
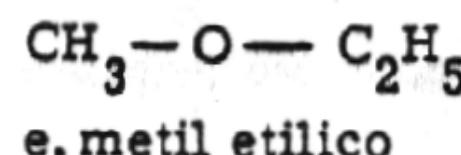
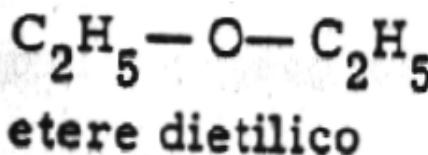


examples:



Eteri $-O-$

- La formula generale degli eteri è R-O-R, Ar-O-R (dove Ar= gruppo aromatico, ad es il fenile)
- Nomenclatura: il nome viene formato facendo precedere la parola **etere** ai nomi dei due radicali (R) legati all'atomo di ossigeno



Usato come anestetico, è infiammabile e volatile



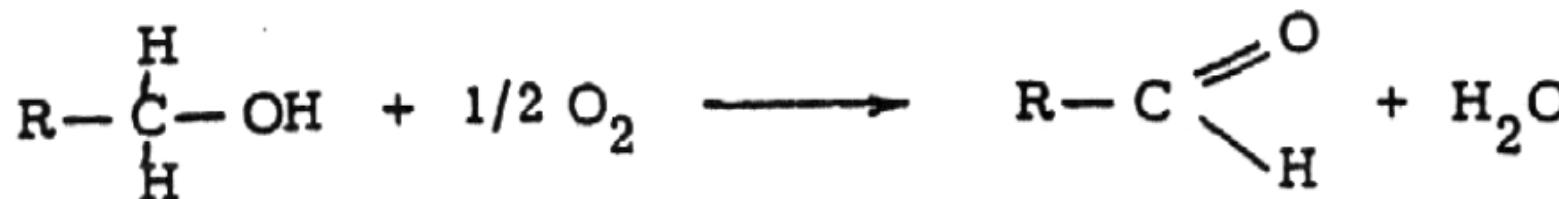
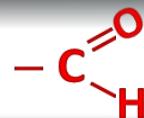
Eteri $-O-$

Composto	Formula	Peso Mol.	Punto Eb.
dimetil etere	CH_3OCH_3	46	-24 °C
etanolo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46	78 °C

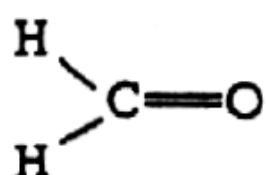
- Eteri : composti debolmente polari (la molecola non è lineare)**
- La polarità non ha effetto sul punto di ebollizione che è simile a quello degli alcani a peso molecolare analogo.**
- Il legame ad idrogeno (che tiene unite le molecole di alcol) è da escludersi nelle molecole di etere, dato che gli H sono tutti legati al C**
- Eteri: spesso vengono usati come solventi, perché sono scarsamente reattivi**



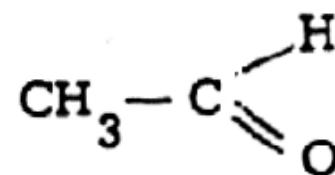
Aldeidi



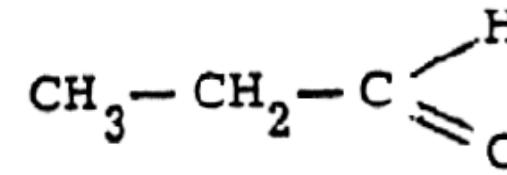
- Si formano per **ossidazione** di un alcol primario
- Nella struttura delle aldeidi è **SEMPRE** presente il gruppo funzionale -CHO
- Il gruppo C=O viene chiamato **CARBONILE**
- La loro formula di struttura è $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$



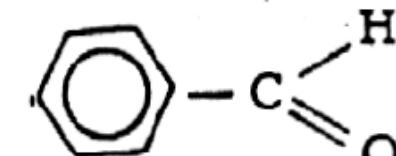
metanale
formaldeide
al. formica



etanale
acetaleide
al. acetica



propanale
propionaldeide
al. propionica

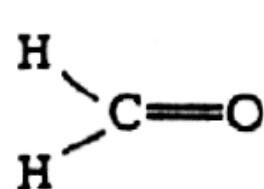


benzaldeide



Aldeidi $-\text{C}=\text{O}_\text{H}$: nomenclatura

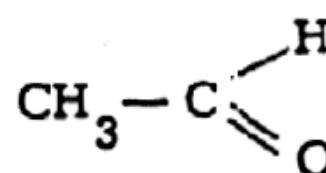
- La numerazione della catena principale parte da $-\text{CHO}$
- Il nome che viene dato alla catena principale si ottiene dall'idrocarburo corrispondente, togliendo l'ultima vocale e aggiungendo il suffisso **-ale**
- Se $-\text{CHO}$ è un sostituente si chiama **formil**



metanale

formaldeide

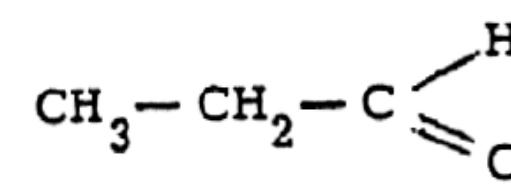
al. formica



etanale

acetaldeide

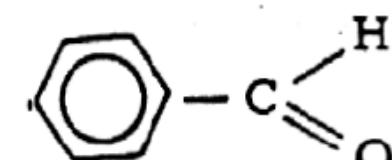
al. acetica



propanale

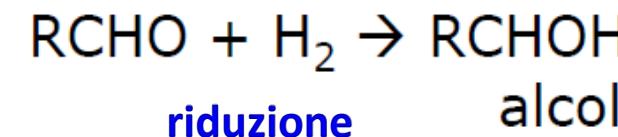
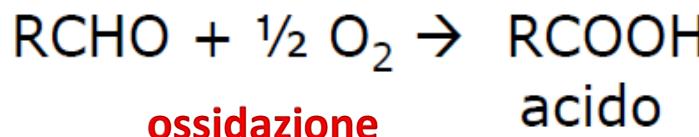
propionaldeide

al. propionica



benzaldeide

REAZIONI:



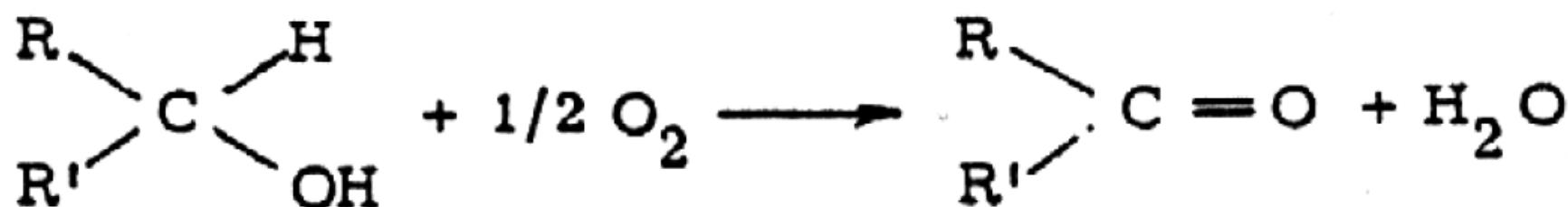
Aldeidi --C=O : caratteristiche

- **IL GRUPPO CARBONILICO $-\text{C=O}$ E' POLARE**
- I punti di ebollizione delle aldeidi sono più alti di quelli di composti apolari con peso molecolare analogo

- Non danno legami ad idrogeno (tutti gli H sono legati a C) per cui i punti di ebollizione delle aldeidi sono più bassi di quelli dei corrispondenti alcoli e acidi carbossilici
- Il composto principale è la formaldeide (HCOH) che è un GAS e si adopera in soluzione acquosa (formalina) sia sotto forma di polimero solido : paraformaldeide



Chetoni >C=O



- Si formano per **ossidazione** di un alcol **SECONDARIO**
- Nella struttura dei chetoni è **SEMPRE** presente il gruppo funzionale **-C=O**
- Il gruppo **C=O** viene chiamato **CARBONILE**

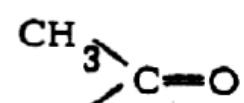


Chetoni >C=O : nomenclatura e caratteristiche

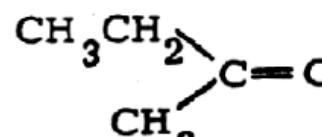
l'atomo di carbonio che contiene il gruppo C=O si considera appartenente alla catena principale;

la catena viene numerata in modo da assegnare all'atomo di carbonio del gruppo C=O il numero più basso possibile;

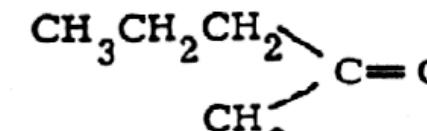
Il nome che viene dato alla catena principale si ottiene dall'idrocarburo corrispondente, togliendo l'ultima vocale, e aggiungendo il suffisso -one



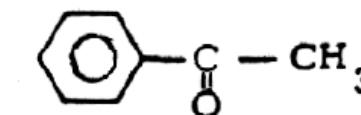
dimetilchetone
o propanone
o acetone



metil-etyl chetone
o butanone



metil-n-propil
chetone o
2-pentanone

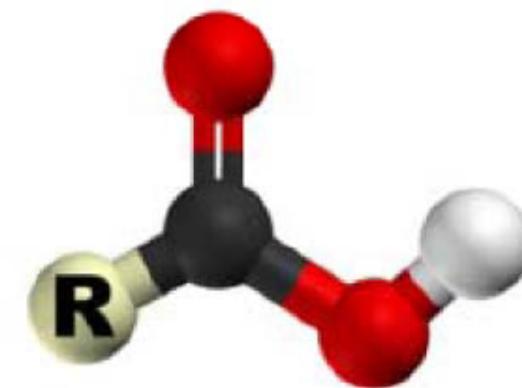
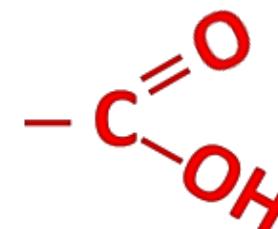
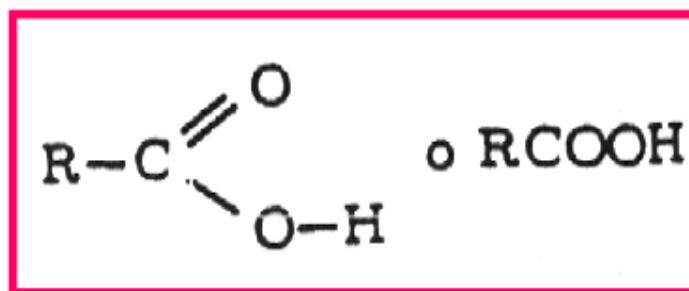


metil-fenilchitone
o acetofenone

- Hanno proprietà fisiche simili alle aldeidi per la presenza del gruppo carbonile
- Le aldeidi e i chetoni inferiori sono altamente solubili in acqua, l'insolubilità inizia quando la catena ha 5 o più atomi di C



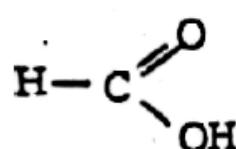
Acidi carbossilici (o acidi organici)



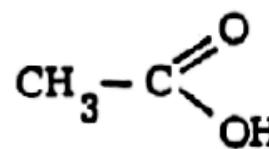
- Gli acidi carbossilici recano nella loro struttura il gruppo carbossile in posizione **terminale**
- Sono tutti acidi deboli con $k_a < 10^{-4}$
- Acidi carbossilici sono molecole polari per cui formano legami ad idrogeno
- Solubilità degli acidi alifatici è simile a quella degli alcoli: fino a 4 atomi di C sono solubili in acqua, poi da 5 atomi di C in su la solubilità inizia a diminuire
- Gli acidi aromatici (acido benzoico) hanno troppi atomi di C per essere solubili in acqua

Acidi carbossilici: nomenclatura e caratteristiche

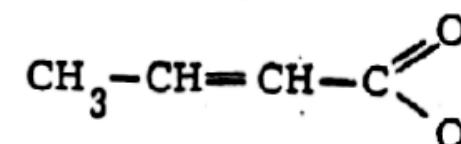
- Segue le regole generali: si prende come base il nome del corrispondente alcano e si sostituisce la desinenza -o con -oico, premettendo la parola acido



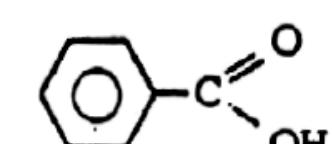
a. metanoico
a. formico



a. etanoico
a. acetico

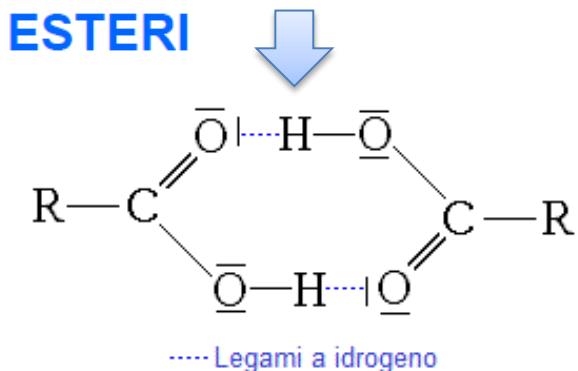
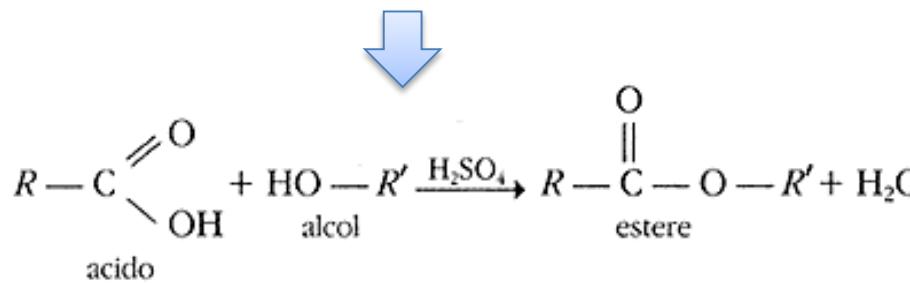


a. 2-butenoico



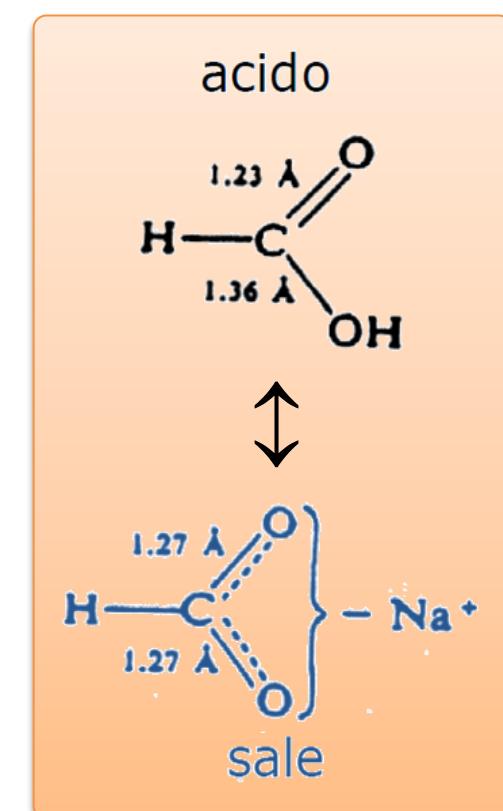
a. fenil-metanoico
a. benzoico

- Hanno punti di ebollizione più alti degli alcoli che si spiegano con il fatto che due molecole di acido carbossilico vengono a trovarsi unite da due legami ad idrogeno per formare un **dimero**
- REAGISCONO CON GLI ALCOLI PER DARE GLI ESTERI**



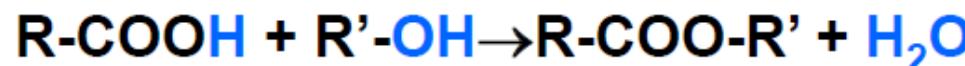
Acidi carbossilici: alcuni esempi

Formula	Nome comune	Nome IUPAC	
HCOOH		Acido formico (presente nelle formiche!)	Acido metanoico
CH ₃ COOH		Acido acetico (presente nell'aceto!)	Acido etanoico
CH ₃ CH ₂ COOH		Acido propionico	Acido propanoico
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH		Acido butirrico (burro irrancidito)	Acido butanoico
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH		Acido valerianico (estratto di valeriana)	Acido pentanoico



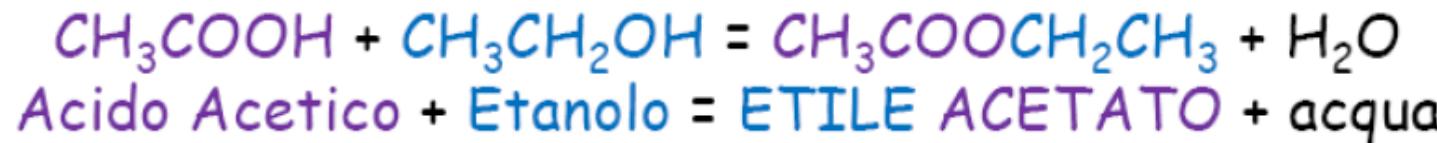
Esteri: generalità e nomenclatura

- Formula generale: R-COO-R'
- Si ottengono dalla reazione tra acido carbossilico e alcool (esterificazione)



NOMENCLATURA

- Il nome deriva dal radicale alchilico dell'alcol seguito dallo ione carbossilato dell'acido



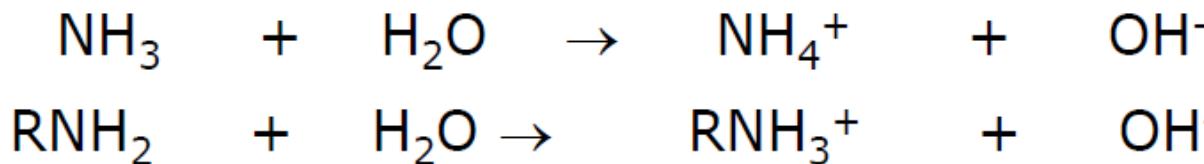
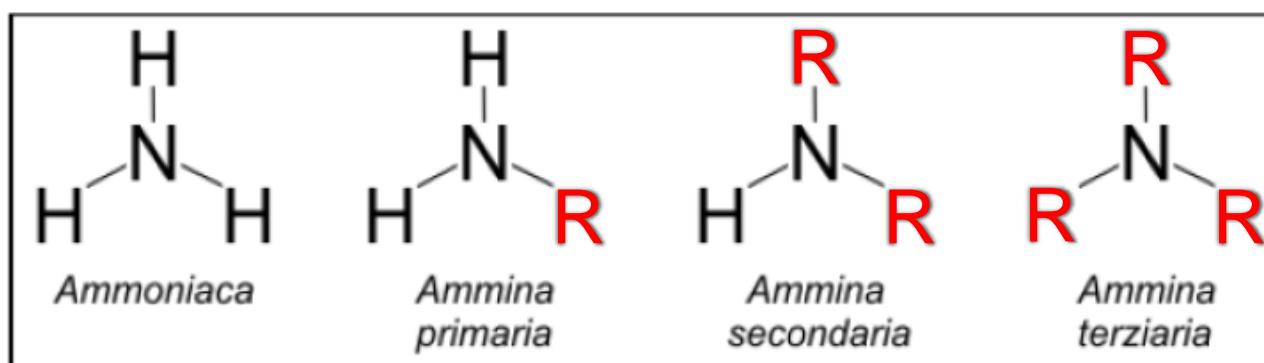
Esteri

Formula	Nome	Odore di...
$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	Acetato isoamilico	banane
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	Butirrato etilico	ananas
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	Butirrato amilico	albicocche
$\text{CH}_3\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	Acetato ottileico	arance
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	Isovalerato isoamilico	mele



Ammine

- Si possono pensare come composti che derivano da NH_3 per sostituzione di 1, 2 o 3 atomi di H con gruppi alchilici (ammime alifatiche) o gruppi arilici (ammime aromatiche)

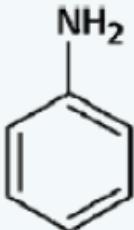


- Sono delle basi (deboli) come l'ammoniaca e quindi caratterizzate da una K_b . Le ammine alifatiche sono basi più forti di quelle aromatiche



Ammine: nomenclatura

- Se l'ammino gruppo è un sostituente allora viene identificato dal prefisso **ammino**, se è il gruppo principale della molecola, si usa il suffisso **ammina**

Formula	Nome	Tipo di Ammina	K_b a 25°C
CH_3NH_2	metilammina	Alifatica primaria	5.0×10^{-4}
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	dimetilammina	Alifatica secondaria	7.4×10^{-4}
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	trimetilammina	Alifatica terziaria	5.0×10^{-5}
	anilina (fenilammina, amminobenzene)	Aromatica primaria	4.2×10^{-10}



Ammine: proprietà fisiche

Possono formare legami ad idrogeno intermolecolari quindi possono essere solubili in acqua fino a 5-6 atomi di carbonio:

- metilammina ed etilammina sono gas
- le ammine primarie con tre o più atomi di C sono liquidi
- Hanno punti di fusione più alti degli alcani, ma più bassi degli alcooli. Ciò è dovuto ai ponti N-H....N, che sono più deboli dei ponti OH---O

L'ODORE nelle ammine volatili è forte e sgradevole:
etilammina e trimetilammina
hanno odore di pesce stantio.

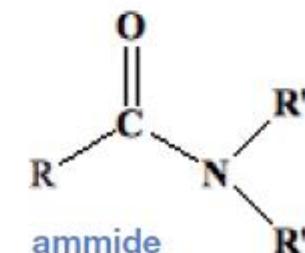
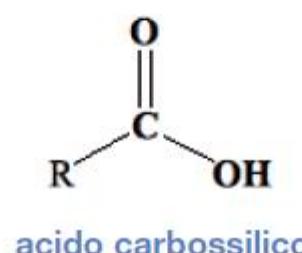


L'aggiunta di limone a piatti di pesce, grazie alla presenza di acido citrico (acido carbossilico debole), neutralizza l'odore delle ammine.

La carne putrefatta deve il suo odore alle diammine $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ (putrescina) e $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$ (cadaverina).

Le ammidi

I composti appartenenti a questa classe presentano una struttura che deriva da quella degli acidi carbossilici in cui, al posto dell' $-\text{OH}$ del gruppo carbossilico, è legato un gruppo $-\text{NR}'_2$



Il gruppo ammidico, contenente carbonio ed azoto, lega un residuo alifatico $-\text{R}$ (a catena lineare) o aromatico $-\text{Ar}$ (ad anello).

Si distinguono le ammidi in base al numero di radicali legati all'azoto amminico in:

- 1. ammidi primarie** (RCONH_2), quando l'azoto si lega a due atomi di idrogeno (es. formammide HCONH_2);
- 2. ammidi secondarie** (RCONHR), quando l'azoto lega un idrogeno e un sostitutente $-\text{R}$;
- 3. ammidi terziarie** (RCONRR'), quando l'azoto lega due sostituenti $-\text{R}$ e $-\text{R}'$.

Le ammidi: nomenclatura e proprietà

Secondo la IUPAC, il nome dell'ammide si ottiene sostituendo il **suffisso -ammide** al **suffisso -ico** o **-oico** dell'acido carbossilico corrispondente. Se all'N risultano legati sostituenti diversi dall'H, si fa precedere al nome dell'ammide **N-** o **N,N-**, a seconda che abbia uno o due sostituenti, seguito dal nome dei diversi sostituenti (e.g., N-metiletanammide $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$).

Composto	Formula	Tipi di ammide
formammide	HCONH_2	ammide primaria
etanammide (acetammide)	CH_3CONH_2	ammide primaria
propanammide	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$	ammide primaria
N-metil etanammide	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$	ammide secondaria
N-metil,N-etil etanammide	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	ammide terziaria
benzammide	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$	ammide aromatica

Fra i derivati degli acidi carbossilici, le ammidi sono quelli meno reattivi. Le ammidi sono largamente diffuse in natura, le più importanti sono le **proteine** (e.g., **urea**, diammide dell'acido carbonico $\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$).

L'ammide più semplice, la formammide, è liquida in condizioni standard, mentre tutte le altre ammidi primarie sono solide. Essendo composti molto polari e, perciò, in grado di formare legami a idrogeno molto forti, hanno punti di fusione ed ebollizione elevati.





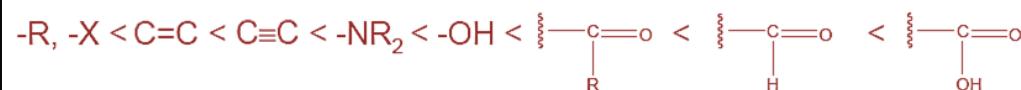
Gruppi Funzionali principali e priorità decrescente

Priorità	Classe	Struttura Gruppo funzionale	Suffisso	Prefisso (Sostituente)
N° 1	Acidi carbossilici	CO ₂ H	acido ...-oico	Carbossi
2	Acidi Solfonici	SO ₃ H	acido ...-sulfonico	Solfo
3	Acidi Solfinici	SO ₂ H	acido ...-solfinico	Solfino
4	Acidi Fosfonici	PO(OH) ₂	acido ...-fosfonico	Fosfono
5	Anidridi	-CO-O-CO-	anidride...oica	Alcanoilossi...ossoalchil
6	Esteri	-CO-OR	-oato di alchile	Alcossicarbonil; alcossi-osso
7	Alogenuri acilici	-COX	Alogenuro di ...-anoile	Alogenocarbonil; alogenooosso
8	Ammidi	-CONR ₂	-ammide	carbamoil; amminocarbonil; osso-ammino
10	Immidi	-CONHCO-	immide	Alcanoil-carbamoil; osso-alcanoamido
11	Nitrili	-CN	nitrile	ciano
12	Aldeidi	CHO	ale	formil
13	Tioaldeidi	CHS	tiale	Tiossio; tioformil
14	Chetoni	CO	one	Osso (oxo); alcanoil
15	Tiochenoni	CS	tione	Tiossio; alcanotioil
16	Fenoli	Ar-OH	olo	idrossi
17	Alcoli	-OH	olo	idrossi
18	Tioli	-SH	tiolo	mercaptio
19	Ammine	-NR ₂	ammina	ammino
20	Immine	C=NR	immina	immino
21	Idrossilammime	NHOH	idrossilammino	idrossiammino
22	Idrazine	NHNH ₂	idrazina	idrazinil
24	Eteri	-O-	Etere...ilico	alcossi
25	Tioeteri (Solfuri)	-S-	Solfano	alchiltio
26	Disolfuri	-S-S-	alchildisolfano	alchilditio
27	Solfoni	-SO ₂ -	dialchil...solfone	alchilsolfonil
28	Sofossidi	-SO-	dialchil...solfossido	Alchil....solfinil
29	Alogenuri Alchilici	-X	aloalcano	Aloeno...alchile

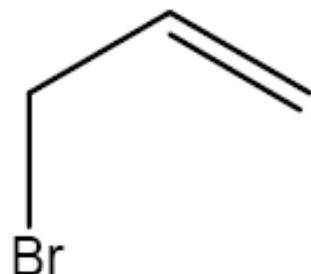
1. Atomi con più alto numero atomico hanno priorità maggiore rispetto ad altri con minor numero atomico (per identificare gli isomeri)



2. I gruppi funzionali hanno priorità (per la nomenclatura)

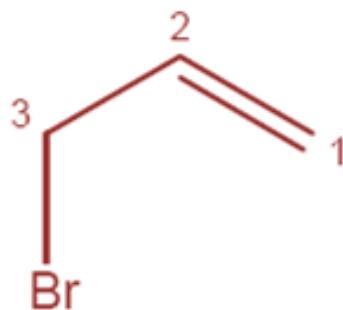


Nomenclatura di composti con più gruppi funzionali



1-bromo-2-propene oppure
3-bromo-1-propene?

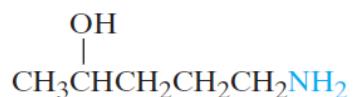
Sulla base di quanto indicato nella pagina precedente, il doppio legame ha la priorità sul sostituente alchilico, di conseguenza:



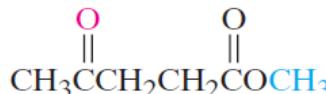
3-bromo-1-propene

Dare una formula bruta
e chiedere di scrivere
almeno 3 isomeri
strutturali: C_3H_8O ,
 $C_4H_{10}O$, $C_5H_{10}O_3$

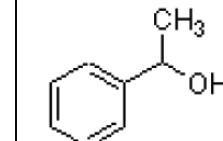
Nomenclatura di composti con più gruppi funzionali



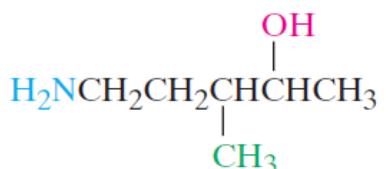
2. **5-Amminopentan-2-olo**
(un alcol con un gruppo amminico)



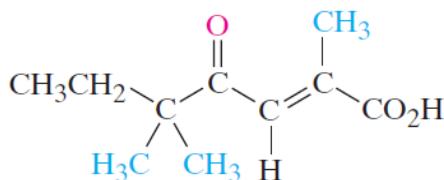
1. **4-Oxopentanoato di metile**
(un estere con un gruppo chetonico)



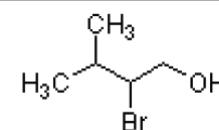
1-fenil-etanolo



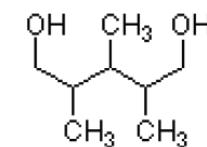
13. **5-Ammino-3-metilpentan-2-olo**



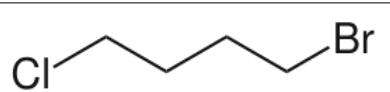
12. **Acido (E)-2,5,5-trimetil-4-oxoepht-2-enoico**



2-bromo-3-metil-1-butanolo



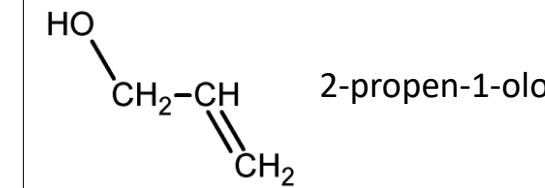
2,3,4-trimethyl-1,5-pentan-diolo



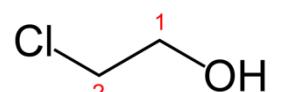
1-bromo-4-clorobutano



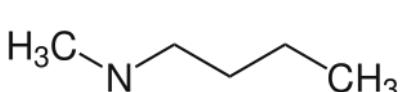
1-chloro-4-iodobutano



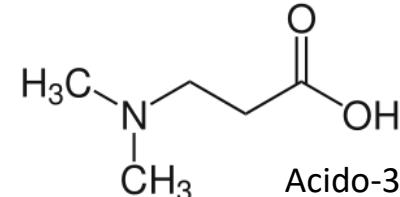
2-propen-1-olo



2-cloroetan-1-olo



N,N-dimetilbutanamina



Acido-3-(dimetilamino)-propanoico



I POLIMERI

Un **POLIMERO** (dal greco "che ha molte parti") è una **macromolecola**, ovvero una molecola dall'elevato peso molecolare, costituita da un gran numero di gruppi molecolari (detti **unità ripetitive**) uguali (negli omopolimeri) o diversi (nei copolimeri), uniti "a catena" mediante la ripetizione dello stesso tipo di legame (covalente).

I termini "**UNITÀ RIPETITIVA**" e "**MONOMERO**" non sono sinonimi: infatti un'**unità ripetitiva** è una parte di una molecola o macromolecola, mentre un **monomero** è una molecola composta da un'unica unità ripetitiva. Col termine di "monomeri" si intendono dunque i **reagenti da cui si forma il polimero attraverso la reazione di polimerizzazione**, mentre con il termine "**unità ripetitive**" si intendono i **gruppi molecolari che costituiscono il polimero** (che è il prodotto della reazione di polimerizzazione).

Per definire un polimero bisogna conoscere:

- la natura dell'unità ripetente;
- la natura dei gruppi terminali;
- la presenza di ramificazioni e/o reticolazioni;

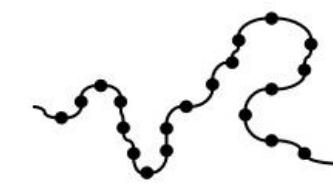
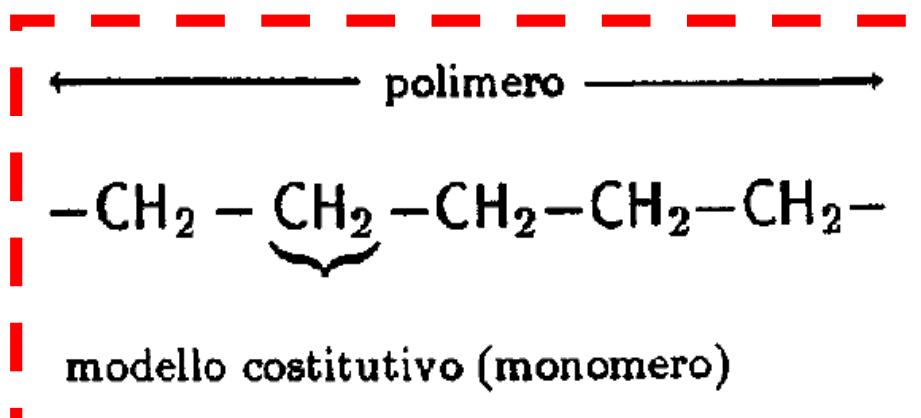
gli eventuali difetti nella sequenza strutturale che possono alterare le caratteristiche meccaniche del polimero.



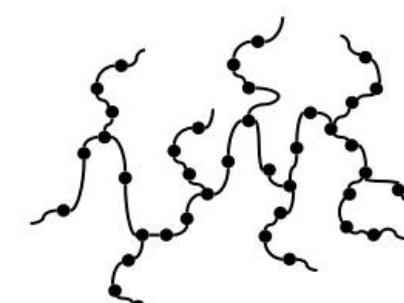
I POLIMERI

I polimeri organici sono costituiti dalla ripetizione di moduli costitutivi elementari, chiamati unità ripetitive. Nel caso del polietilene PE il modulo costitutivo è il radicale metilene ($-\text{CH}_2-$), un gruppo di atomi divalenti, o difunzionali, in quanto possono legarsi a due atomi o a due gruppi di atomi.

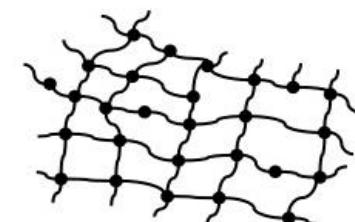
Ogni gruppo metilene è pertanto legato a due gruppi metilene ad esso vicini, per mezzo di legami covalenti:



Polimero lineare



Polimero ramificato



Polimero reticolato



I POLIMERI

La reazione di polimerizzazione si può propagare con meccanismo radicalico o ionico.

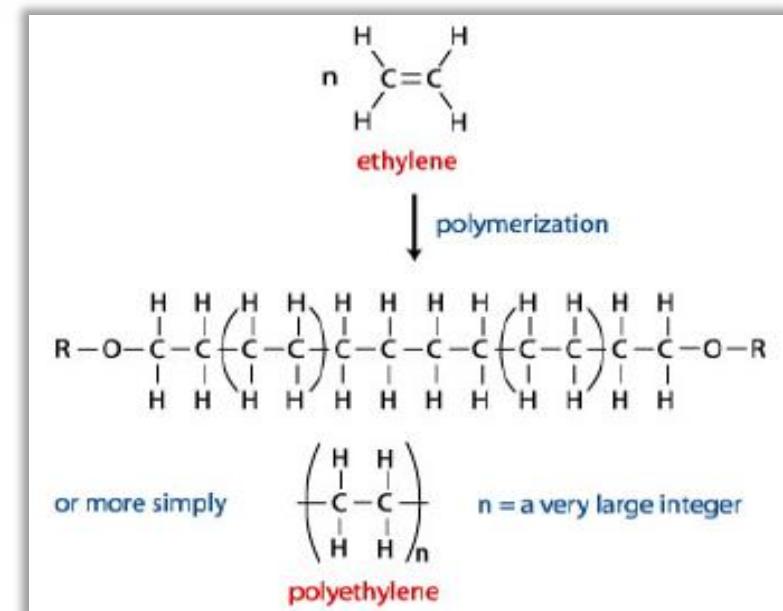
I più importanti dal punto di vista delle loro applicazioni sono:

Polietilene (PE), per polimerizzazione dell'etilene

Polipropilene (PP), per polimerizzazione del propilene

Polimeri di condensazione: poliammidi, poliesteri

Polimeri naturali: amido, cellulosa sono polimeri del glucosio
proteine sono polimeri degli amminoacidi



Benché a rigore anche le macromolecole tipiche dei sistemi viventi (proteine, acidi nucleici, polisaccaridi) siano polimeri, nel campo della chimica industriale col termine "polimeri" si intendono comunemente le macromolecole di origine sintetica: materie plastiche, gomme sintetiche e fibre tessili (ad es. il nylon), ma anche polimeri sintetici biocompatibili largamente usati nelle industrie farmaceutiche, cosmetiche ed alimentari, tra cui i polietilenglicoli (PEG), i poliacrilati ed i poliamminoacidi sintetici.

I **polimeri inorganici** più importanti sono a base di silicio (silice colloide, siliconi, polisilani).

