

Unità didattica 5.1

Proprietà del carbonio e reattività dei composti organici, idrocarburi, alogenuri alchilici, idrocarburi aromatici e derivati

- Proprietà e ibridazione del carbonio.
- Regole generali di nomenclatura IUPAC
- Rappresentazione dei composti carboniosi
- Stereochimica: enantiomeri. Cenni sulle regole di priorità e convenzione R/S. Potere ottico rotatorio specifico. Convenzione destogira/levogira
Convenzione di Fischer. Miscele racemiche
- Rottura omolitica del legame chimico e reazioni radicaliche
- Rottura eterolitica del legame chimico
- Carbocationi e carboanioni e loro stabilità
- Effetto induttivo: elettrone-donatore, elettrone-attrattore
- Nucleofili ed elettrofili biologicamente rilevanti



Figura 11.1 Il chimico Friedrich Wöhler (1800-1882).

1828: il chimico tedesco Friedrich Wöhler riuscì a sintetizzare in laboratorio l'**urea**

il prodotto della degradazione delle proteine nell'essere umano e in numerosi altri animali partendo da un composto inorganico, il *cianato d'ammonio*

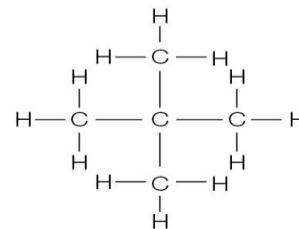
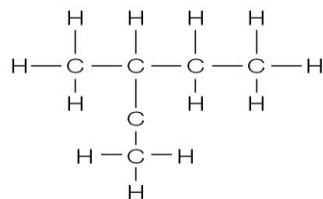
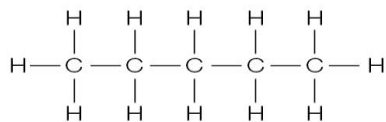


Figura 11.2 Sintesi dell'urea dal cianato d'ammonio.

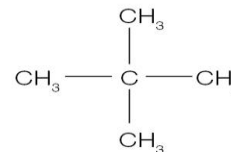
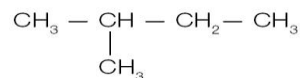
Rappresentazione dei composti del carbonio: le formule di struttura

- Il carbonio presenta la capacità di formare legami carbonio-carbonio molto stabili,
- Il carbonio possiede un valore medio di elettronegatività e quindi tende a condividere elettroni in legami covalenti omopolari molto stabili,
- ha un piccolo raggio atomico, cioè dimensioni modeste, per cui riesce a formare anche legami multipli senza problemi di ingombro e tende alla concatenazione con altri atomi di carbonio, in catene aperte o chiuse ad anello.

Figura 11.3 Formule di struttura dei tre diversi composti organici aventi la stessa formula molecolare C_5H_{12} : **(a)** formule di Lewis; **(b)** formule razionali; **(c)** formule condensate; **(d)** formule topologiche.



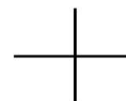
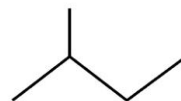
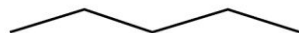
(a) Formule di Lewis



(b) Formule razionali



(c) Formule condensate



(d) Formule topologiche

le formule molecolari risultano insufficienti a identificare correttamente le molecole organiche, dato che riportano la sola composizione elementare dei composti.

Le **formule di struttura**, invece, rappresentano tutti i legami tra i diversi atomi e ci permettono di distinguere, come ad esempio per il C_5H_{12} , tre diversi composti corrispondenti alla medesima formula molecolare e aventi catena lineare oppure con ramificazioni.

IBRIDAZIONE DEGLI ORBITALI DEL CARBONIO

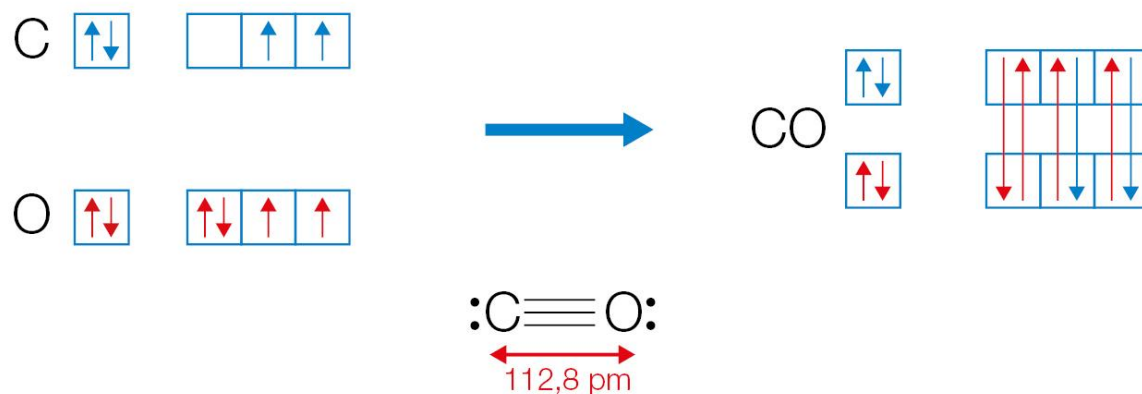


Figura 11.4 Struttura del monossido di carbonio CO. I tre orbitali p del carbonio e i tre orbitali p dell'ossigeno formano tre legami in cui vanno a collocarsi i sei elettroni, due del carbonio e quattro dell'ossigeno, formando due legami covalenti e un legame dativo.

*In tutti gli altri composti, compreso il diossido di carbonio (CO_2), comunemente noto come anidride carbonica, **il carbonio forma sempre quattro legami covalenti**, incompatibili con la sua struttura elettronica a meno di ipotizzare l'ibridazione degli orbitali.*

IBRIDAZIONE sp^3

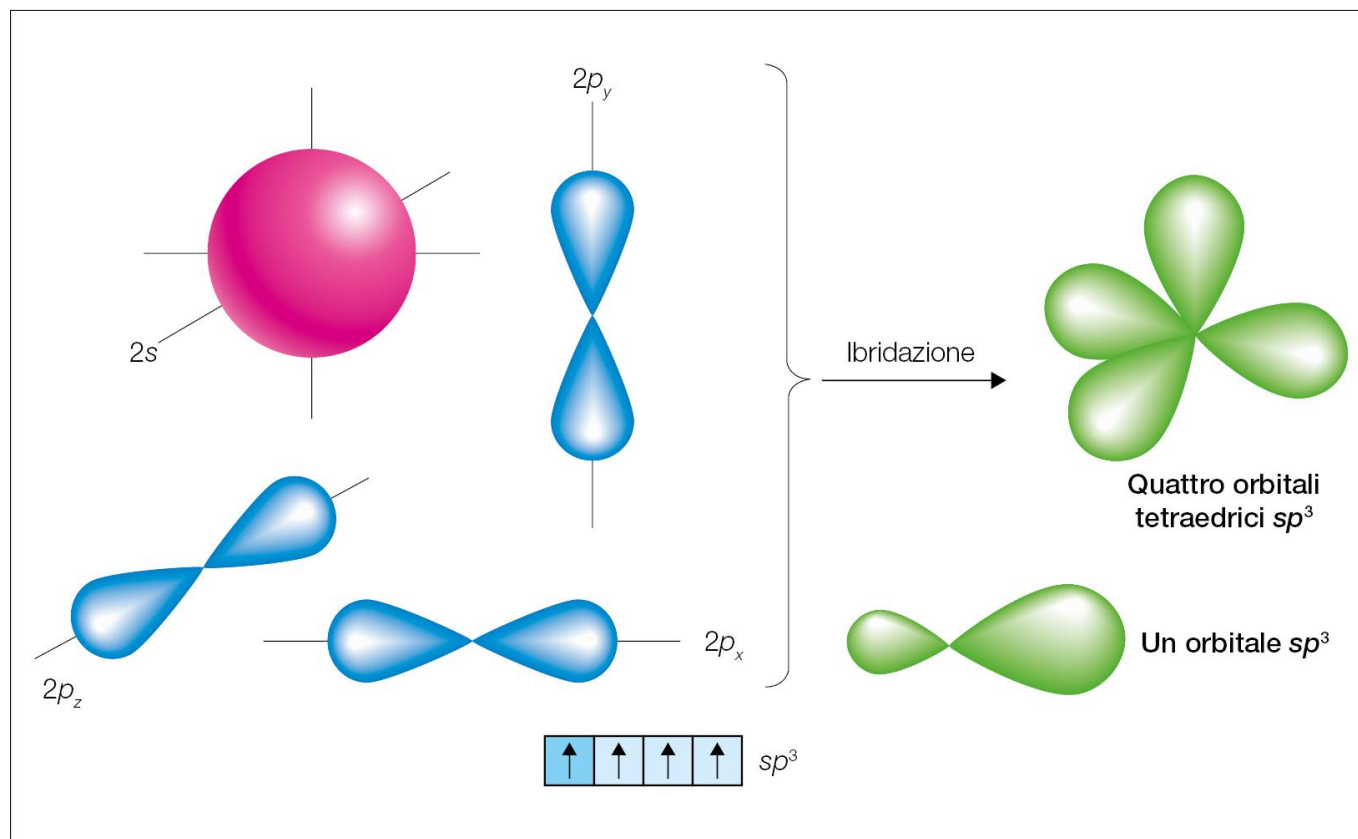


Figura 11.5 Formazione degli orbitali ibridi sp^3 e disposizione degli elettroni. L'orbitale s , sferico, e i tre orbitali p si combinano per formare quattro orbitali isoenergetici sp^3 .

Esempio: metano CH_4

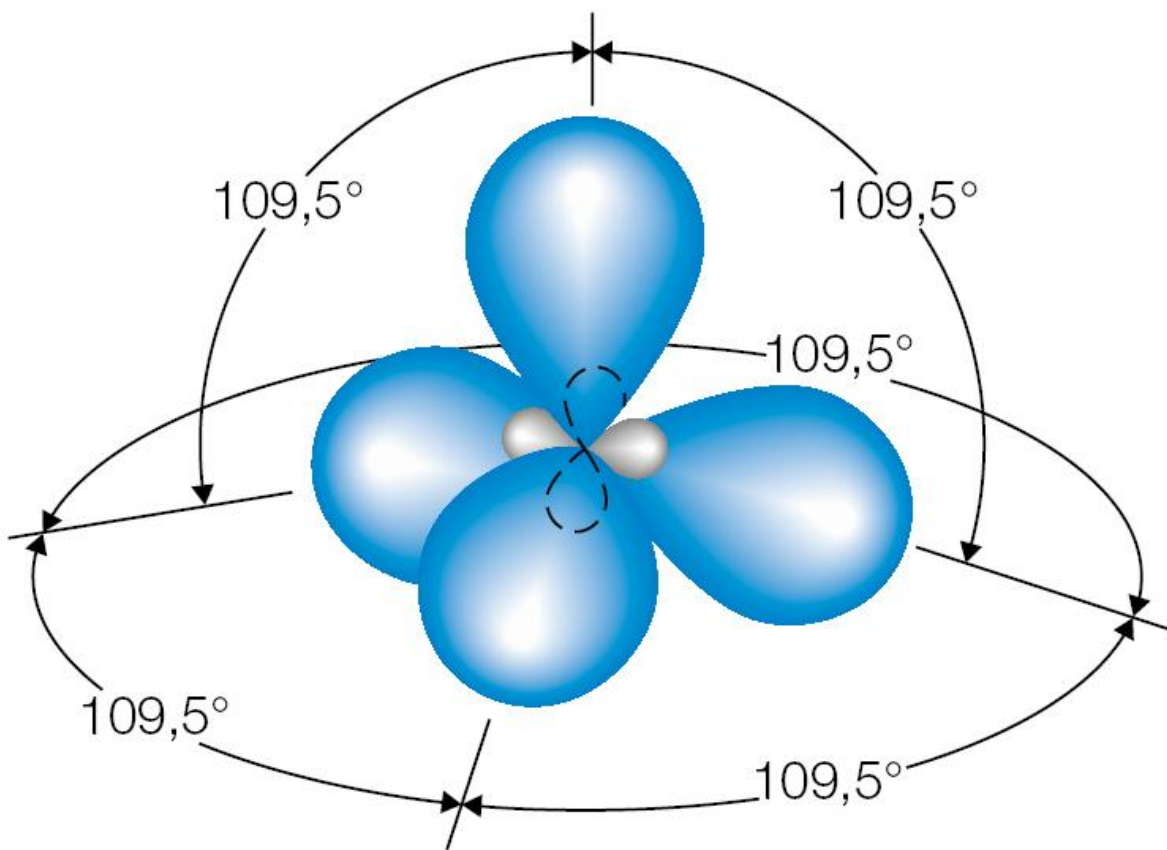


Figura 11.6 Struttura tetraedrica nell'ibridazione sp^3 . Gli orbitali sp^3 sono disposti a $109,5^\circ$ l'uno dall'altro formando una struttura tetraedrica (tetraedro: piramide a base triangolare in cui la base e le facce della piramide sono triangoli equilateri uguali tra loro).

IBRIDAZIONE sp^2

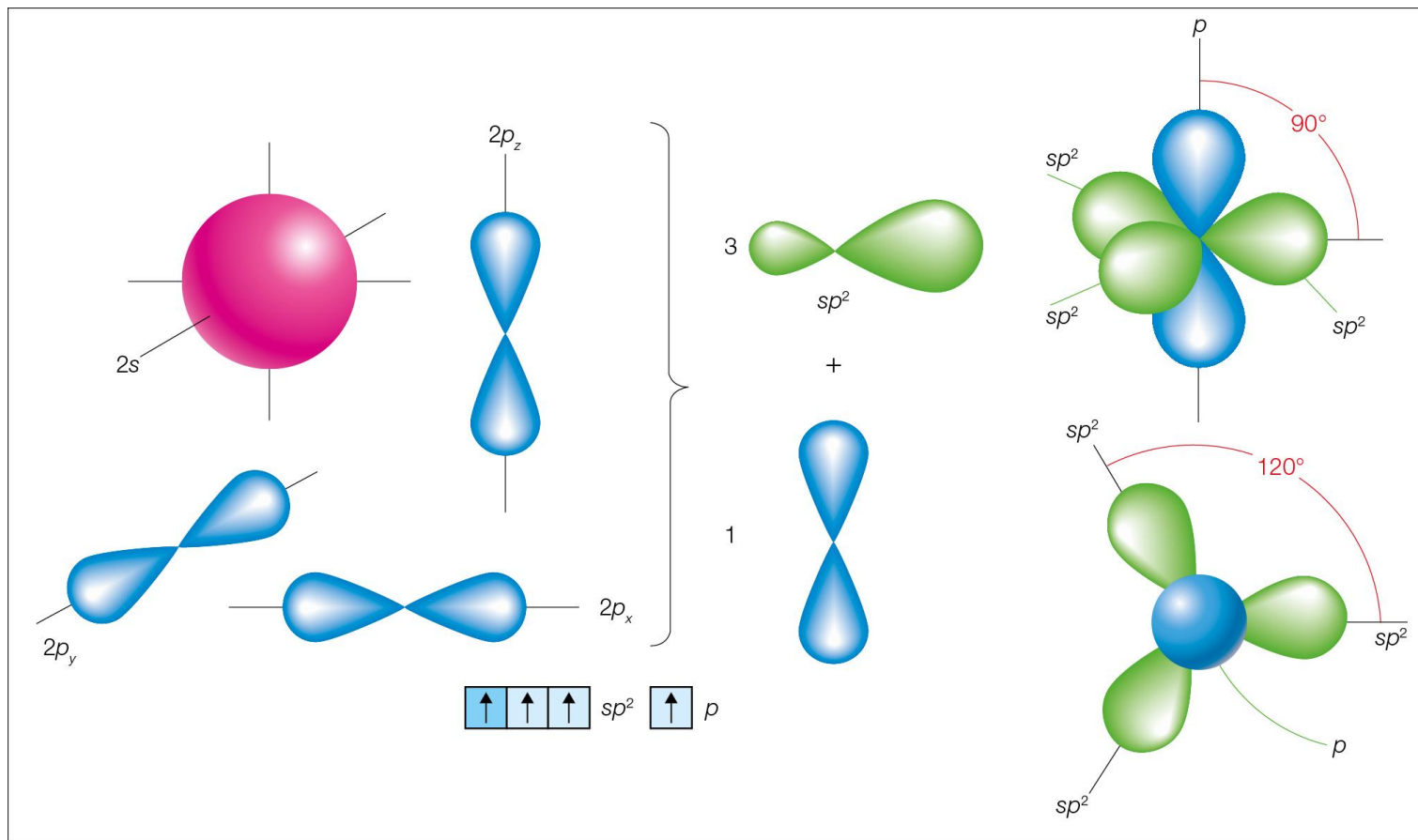


Figura 11.7 Formazione degli orbitali ibridi sp^2 . L'orbitale s , sferico, e due orbitali p si combinano per formare tre orbitali isoenergetici sp^2 disposti su un piano a 120° l'uno dall'altro, mentre il terzo orbitale p rimane tal quale ed è perpendicolare agli orbitali ibridi.

Esempio: etene C_2H_4

IBRIDAZIONE sp

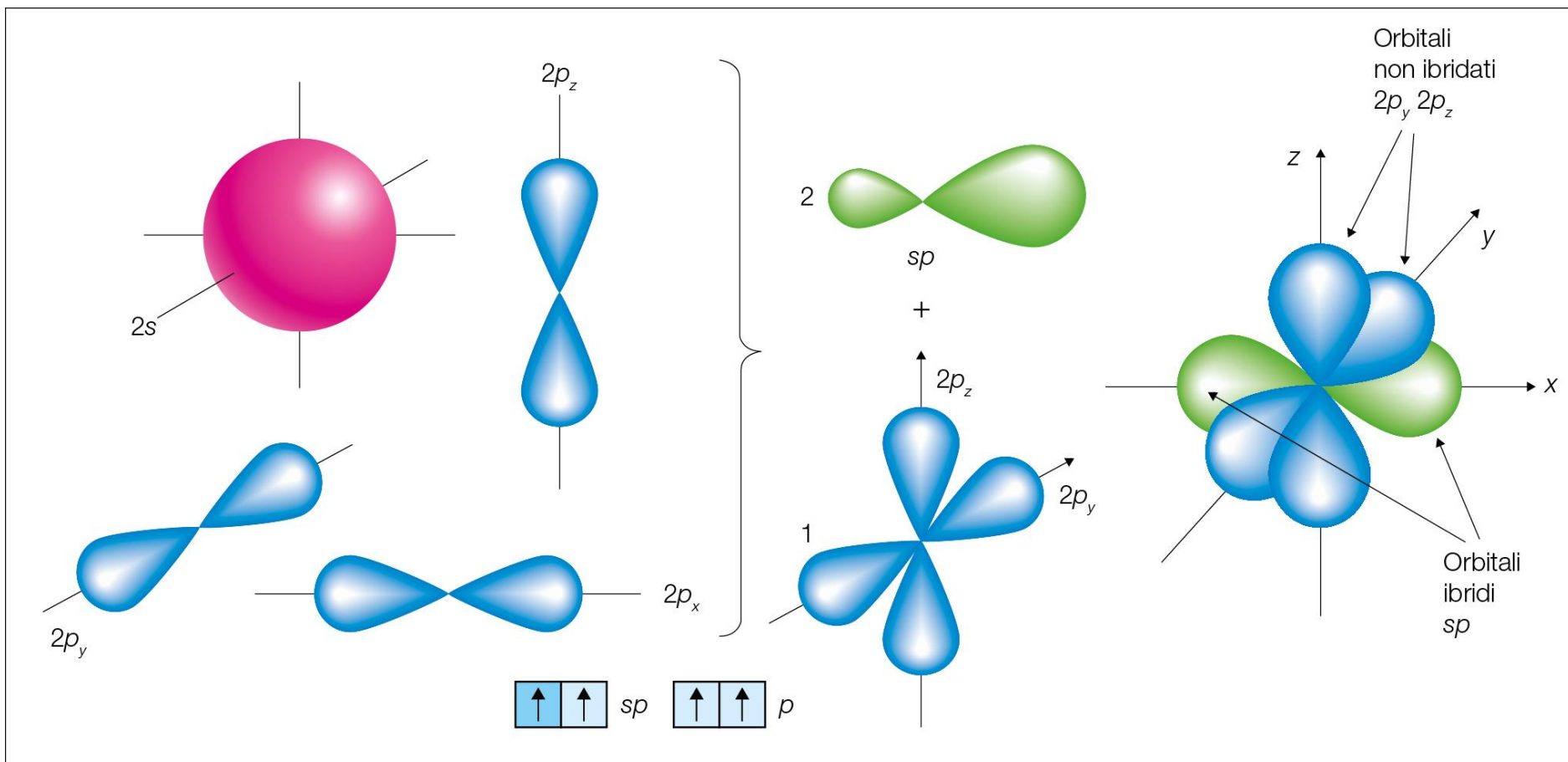


Figura 11.8 Formazione degli orbitali ibridi sp . L'orbitale s , sferico, e un orbitale p si combinano per formare due orbitali isoenergetici sp disposti su una retta a 180° l'uno dall'altro, mentre i due orbitali p non ibridi sono perpendicolari tra loro e perpendicolari agli orbitali ibridi.

Esempio: etino (Acetilene) C_2H_2

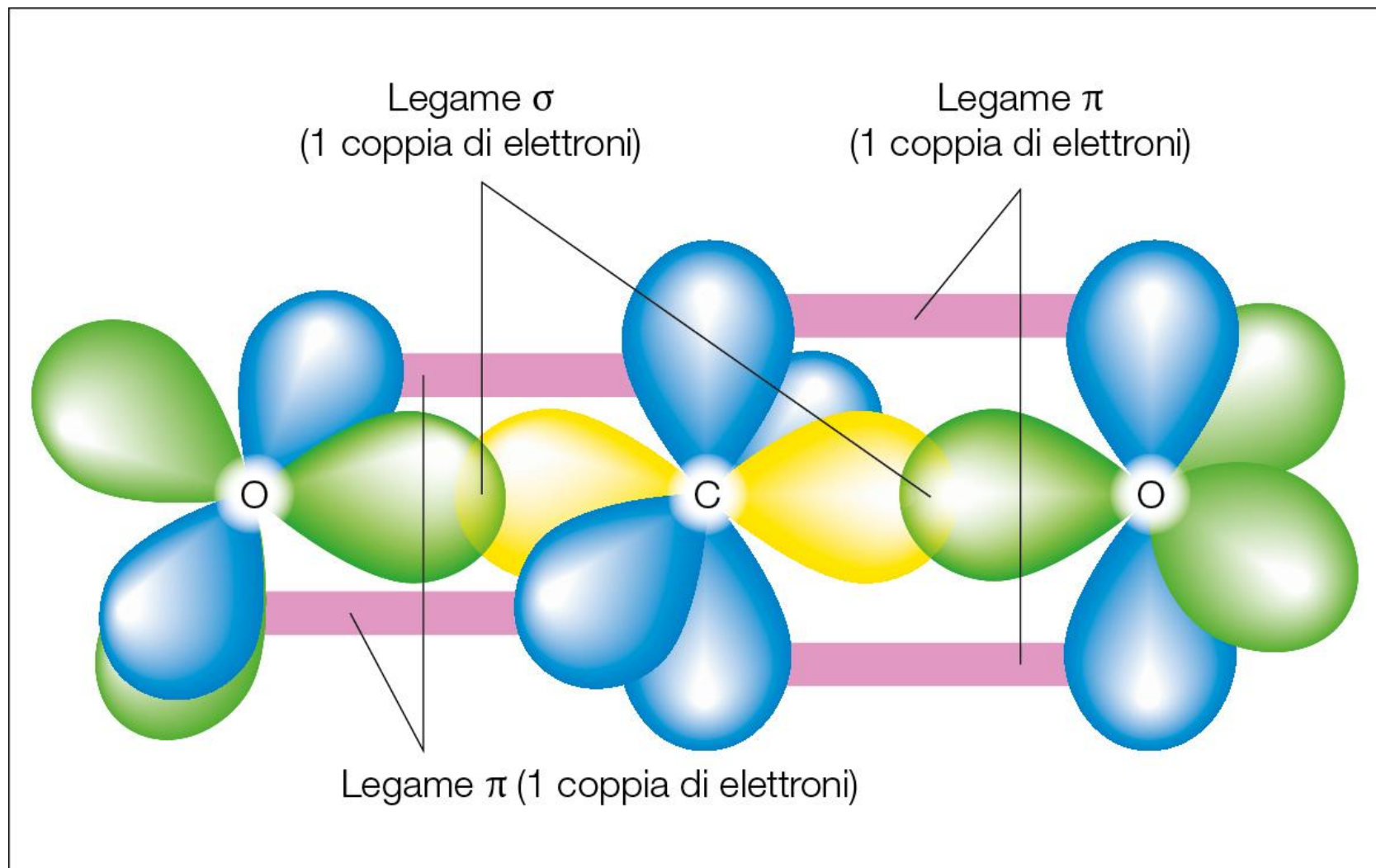


Figura 11.9 Ibridazione sp del carbonio nella molecola di CO_2 . Il carbonio (al centro) lega i due atomi di ossigeno con legame σ (orbitali ibridi in giallo), mentre i due orbitali p non ibridi (blu) sono utilizzati per formare due legami π perpendicolari tra loro.

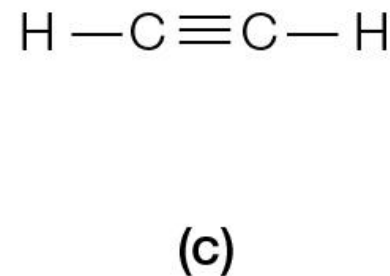
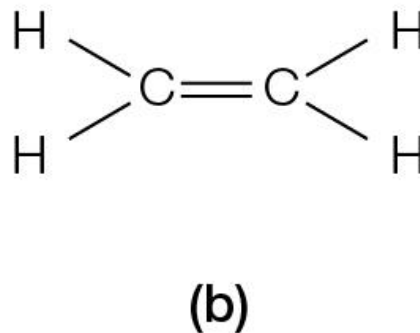
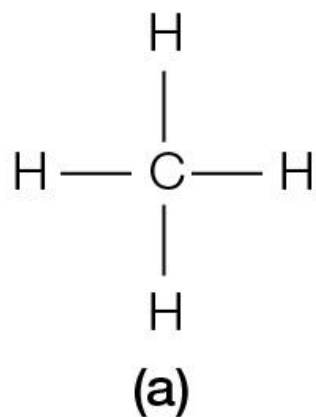


Figura 11.10 Esempi di composti con i diversi tipi di ibridazione del carbonio. Struttura **(a)** del metano, ibridazione sp^3 ; **(b)** dell'etene, ibridazione sp^2 ; **(c)** dell'etino, ibridazione sp .

Riassumendo, il carbonio forma sempre quattro legami covalenti che possono essere:

- ☐ quattro legami σ con ibridazione sp^3 (metano, CH_4);
- ☐ tre legami σ e uno π con ibridazione sp^2 (etene, C_2H_4);
- ☐ due legami σ e due π con ibridazione sp (etino, C_2H_2).

REGOLE GENERALI DI NOMENCLATURA IUPAC

R-X

FORMULA GENERALE

dove R è la parte della molecola che non interviene nella reazione, mentre X rappresenta un particolare gruppo di atomi o una combinazione di legami che conferisce proprietà chimiche (e fisiche) distintive. Questo particolare gruppo di atomi che controlla la reattività complessiva della molecola è detto **gruppo funzionale**.

Tabella 11.1 Principali gruppi funzionali.

Gruppo funzionale	Desinenza	Classe di composti	Esempio
C=C	-ene	Alcheni	CH ₂ =CH ₂ etene
—OH	-olo	Alcoli	CH ₃ —CH ₂ —OH etanolo
—O—	etossi/etere	Eteri	CH ₃ —O—CH ₃ dimetil etere (metossimetano)
—CH=O	-ale	Aldeidi	CH ₃ —CH=O etanale
—C=O	-one	Chetoni	CH ₃ —CO—CH ₃ propan-2-one
—COOH	-oico	Acidi carbossilici	CH ₃ —COOH acido etanoico
—NH ₂	-ammina	Ammine	CH ₃ —NH ₂ metilammina

La desinenza identifica il gruppo funzionale e quindi la classe di appartenenza

RAPPRESENTAZIONE TRIDIMENSIONALE DEI COMPOSTI ORGANICI

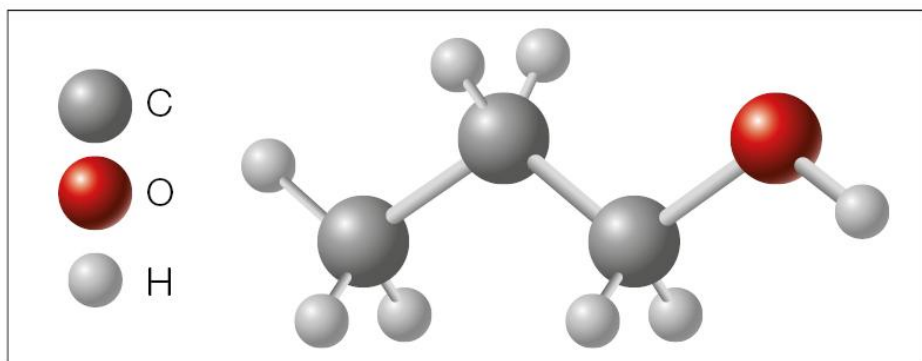


Figura 11.11 Il modellino a sfere e bastoncini del composto 1-propanolo ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$). Sono indicati i colori convenzionali per gli elementi che lo costituiscono.

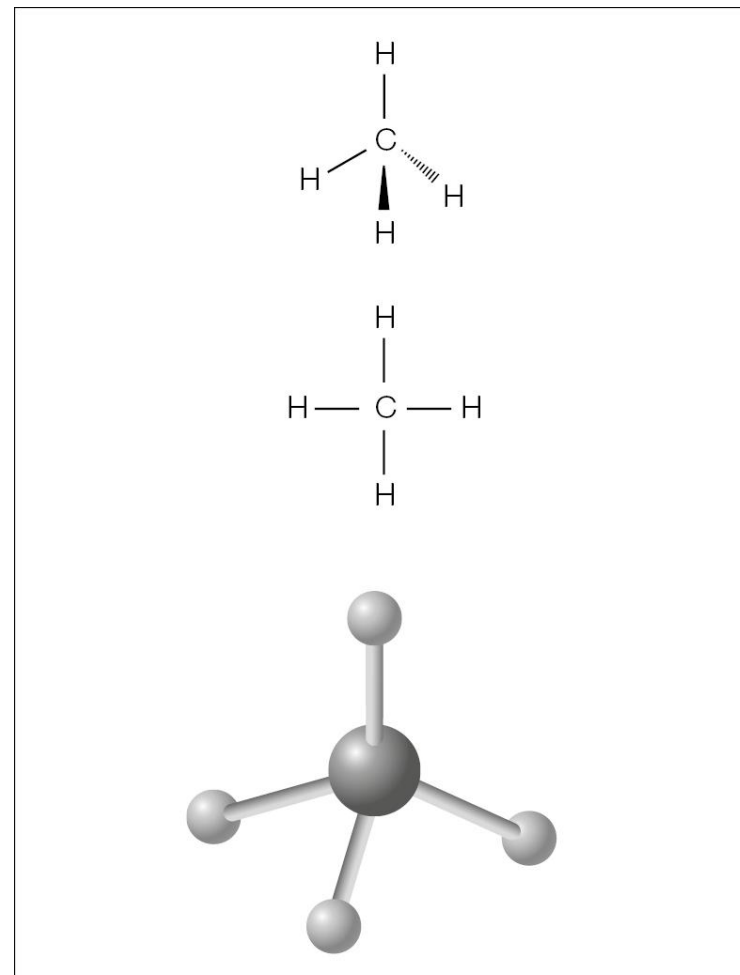
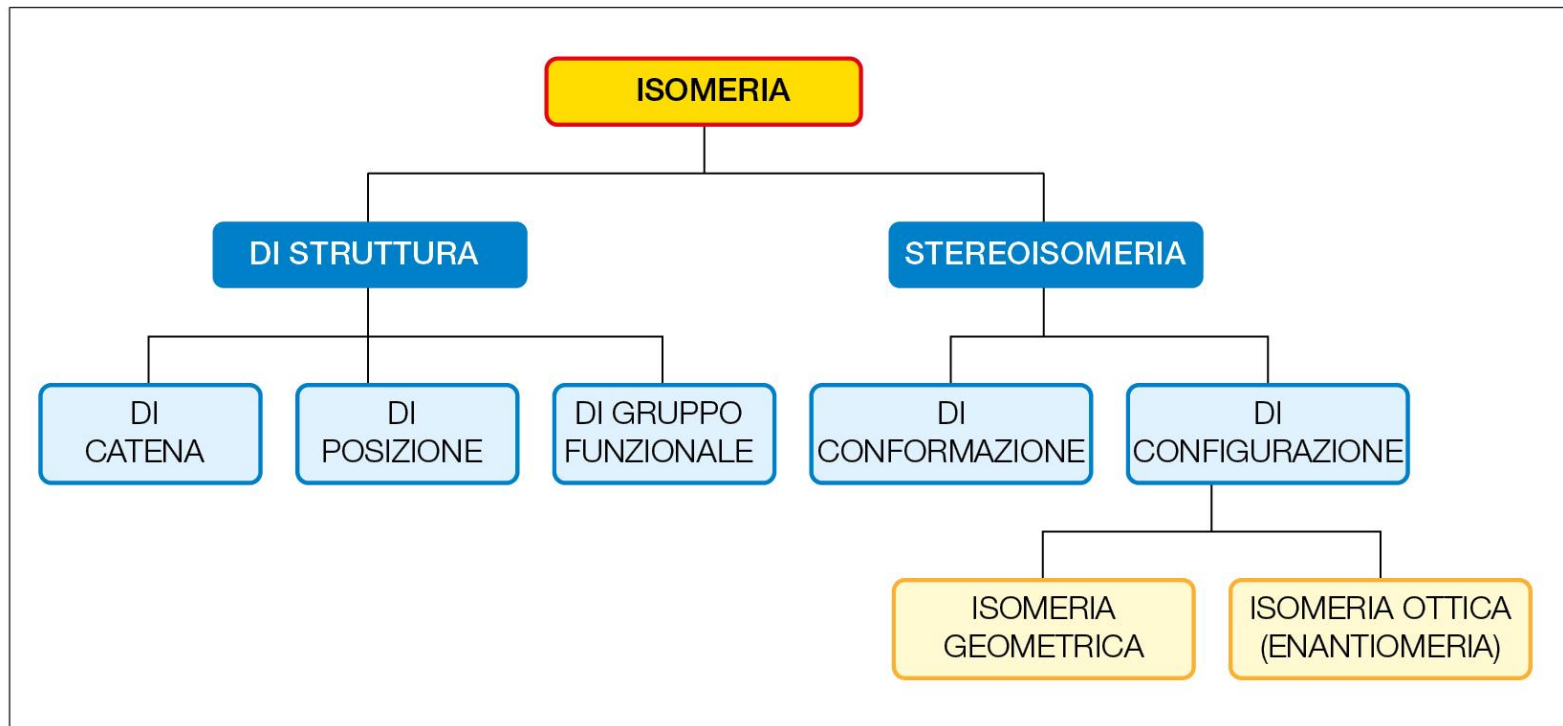


Figura 11.12 Il metano, CH_4 , rappresentato con una formula prospettica (in alto), con una formula di struttura (al centro) e con un modellino a sfere e bastoncini (in basso).



GLI ISOMERI SONO COMPOSTI CHE, PUR AVENDO LA STESSA FORMULA MOLECOLARE, HANNO DIVERSA FORMULA DI STRUTTURA

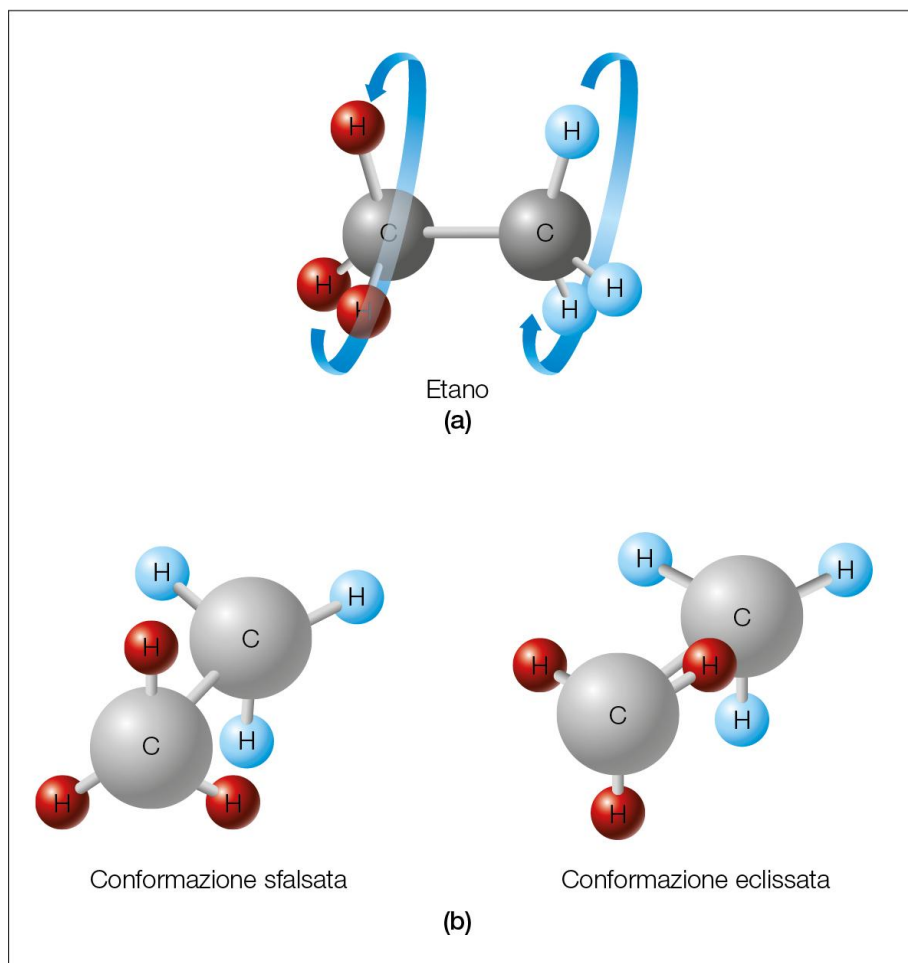
➔ nell'isomeria di catena i composti differiscono per l'ordine diverso con cui gli atomi di C sono legati nella catena carboniosa.

➔ nell'isomeria di gruppo funzionale i composti presentano gruppi funzionali diversi.

➔ nell'isomeria di posizione la catena carboniosa è la stessa, ma i composti differiscono per la posizione di gruppi atomici, di atomi o di legami multipli.

➔ nella stereoisomeria, atomi (o gruppi atomici) di due composti sono legati tra loro nella stessa sequenza, ma con diversa disposizione spaziale.

Figura 11.14 Conformazioni dell'etano. **(a)** I due gruppi —CH_3 sono liberi di ruotare intorno al legame σ , generando conformeri diversi. **(b)** Le due conformazioni limite dell'etano: sfalsata ed eclissata.



ISOMERI CONFORMAZIONALI

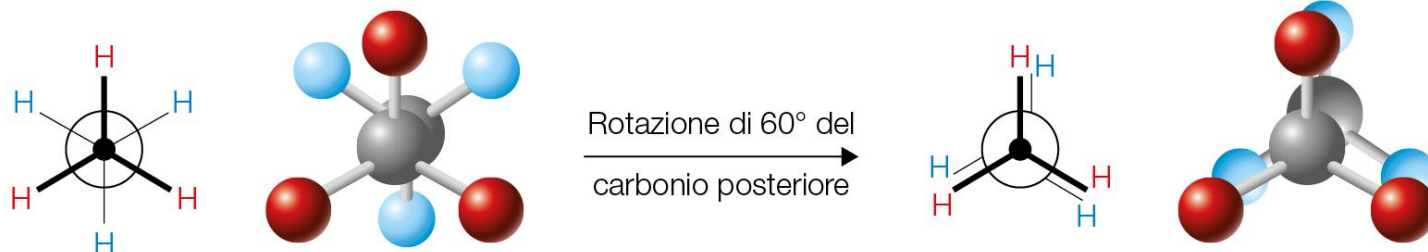


Figura 11.15 Proiezioni di Newman dei conformeri dell'etano.

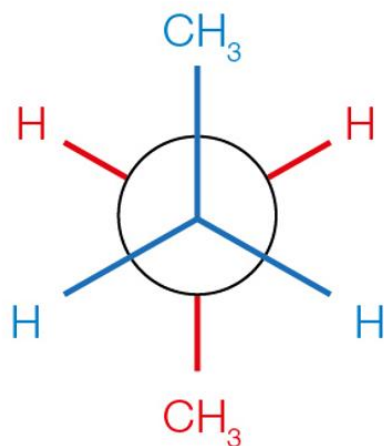
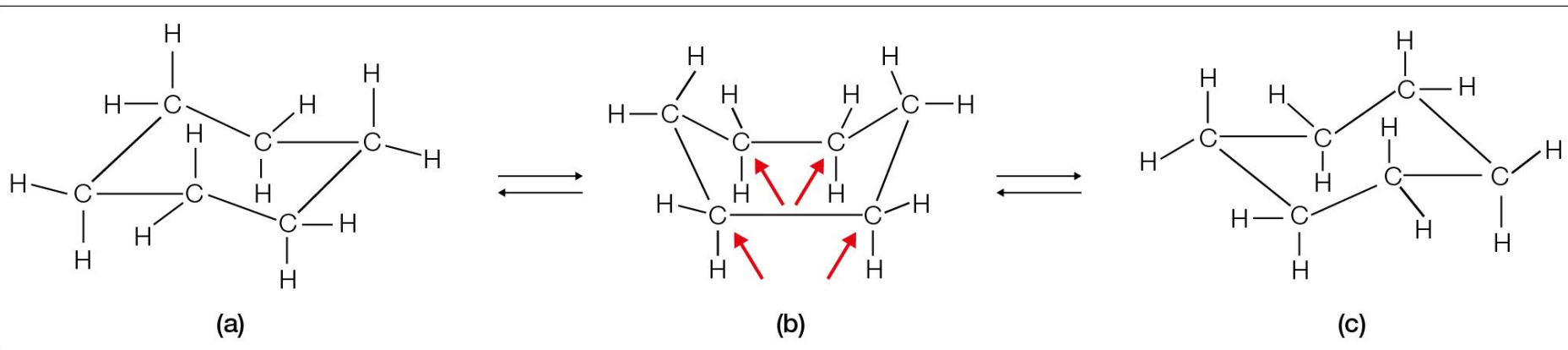


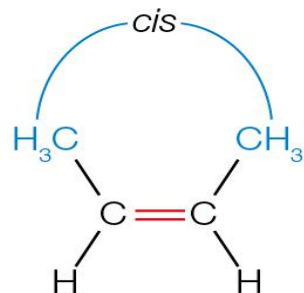
Figura 11.16 Conformazione sfalsata *anti* del butano. Questa conformazione garantisce la massima distanza tra i due gruppi CH_3 e quindi il minimo ingombro sterico.

Gli **isomeri conformazionali** sono la stessa molecola in disposizioni geometriche diverse, alcune delle quali sono energeticamente più favorite di altre (*conformeri più stabili*).

Figura 11.17 Isomeria conformazionale del cicloesano. Il cicloesano e tutti i composti con anello a sei atomi ibridati sp^3 presentano due conformazioni particolarmente stabili, dette conformazioni a sedia, **(a)** e **(c)**, corrispondenti a una conformazione sfalsata, mentre la conformazione a barca **(b)** corrisponde a una conformazione eclissata. Si può passare da una conformazione all'altra facendo ruotare i legami degli atomi indicati dalle frecce rosse.

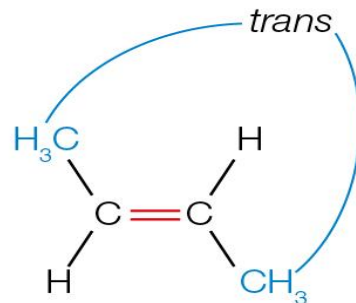


Stesso lato
del doppio legame



cis-2-butene

Lati opposti
del doppio legame



trans-2-butene

Figura 11.18 Isomeri *cis* e *trans* del 2-butene.

Nell'isomeria geometrica due composti differiscono per la disposizione spaziale di atomi o gruppi di atomi rispetto a un doppio legame carbonio-carbonio o rispetto al piano individuato da un anello carbonioso.

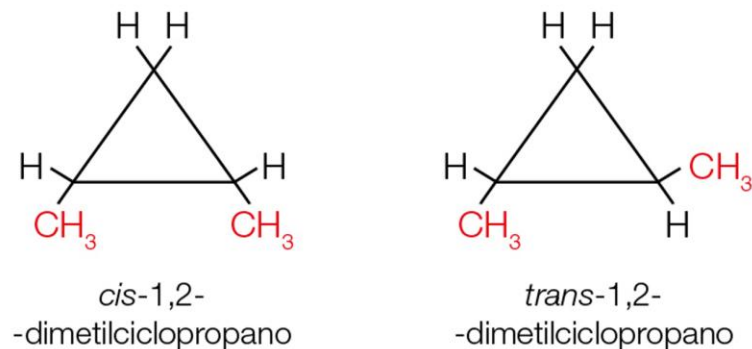


Figura 11.19 L'isomeria *cis-trans* si applica anche ai composti con catena chiusa ad anello: su due C adiacenti devono essere presenti due sostituenti diversi.

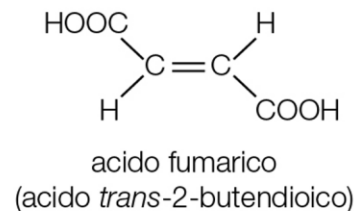
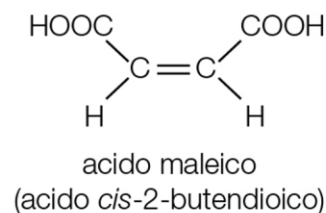


Figura 11.20 Struttura dell'acido maleico e dell'acido fumarico, rispettivamente isomeri *cis* e *trans*.

ISOMERIA OTTICA O ENANTIOMERIA

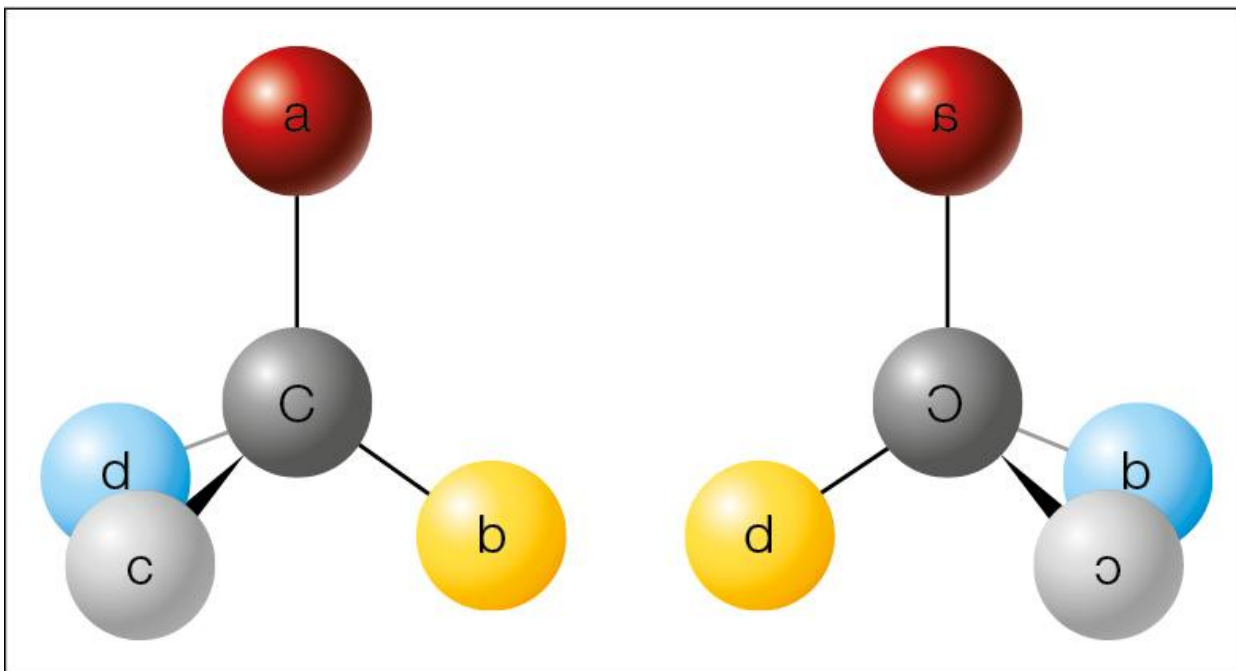
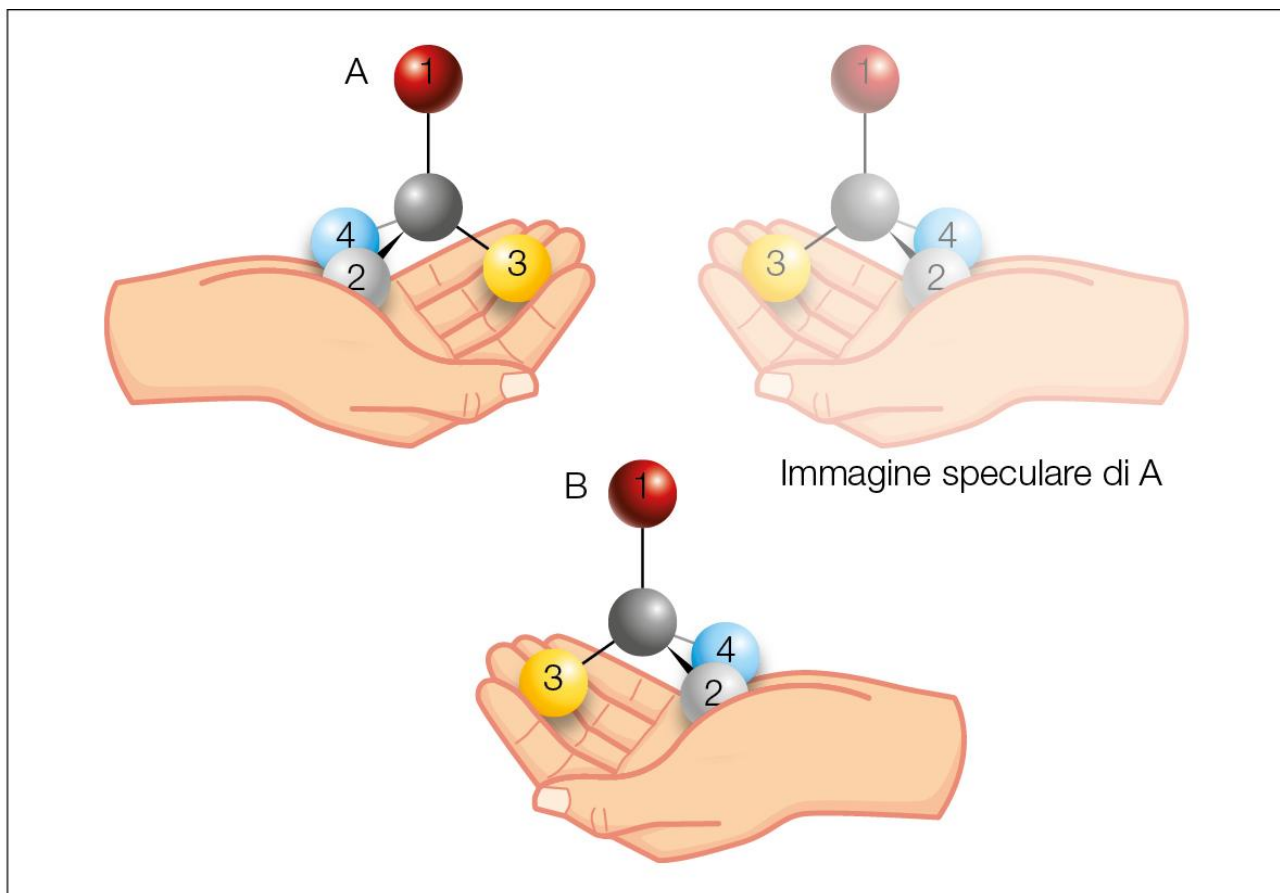


Figura 11.21 L'atomo di carbonio asimmetrico. Quando un atomo di carbonio ibridato sp^3 è legato a quattro atomi o gruppi di atomi diversi, la molecola diventa asimmetrica, ed esiste un'altra molecola che è esattamente la sua immagine speculare.



➔ **gli isomeri ottici sono due molecole con diversa disposizione spaziale e che sono l'una l'immagine speculare dell'altra, ma non sono sovrapponibili.**

Per questa analogia con la relazione intercorrente tra le due mani, una molecola che forma due enantiomeri è definita **chirale** (dal greco *cheir* = mano):

➔ **una molecola è chirale quando non è sovrapponibile alla sua immagine speculare.**

MISURA DELL'ATTIVITA' OTTICA

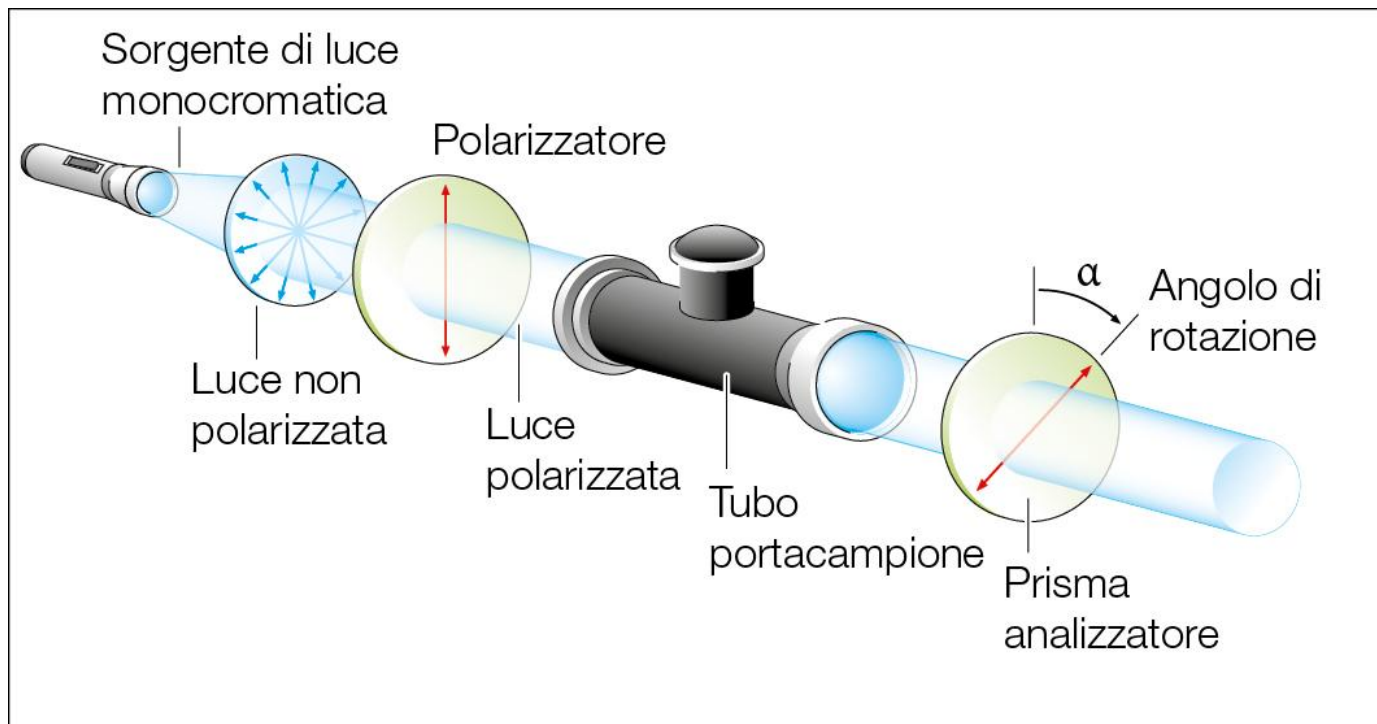
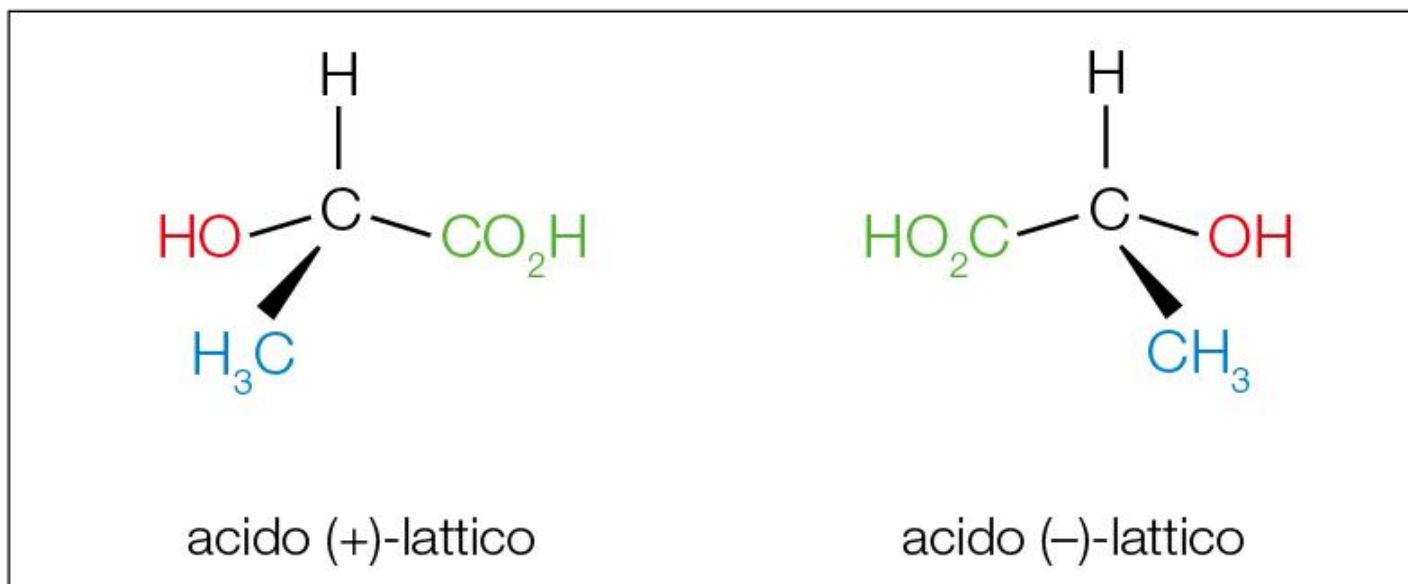


Figura 11.23 Schema di un polarimetro.

POTERE OTTICO SPECIFICO: indica la rotazione della luce polarizzata normalizzata rispetto alla lunghezza del cammino ottico (in decimetri) e alla concentrazione della soluzione (per soluzioni) oppure alla densità (per liquidi puri). Si indica con $[\alpha]$ e si esprime con la formula:

α è l'angolo di rotazione osservato (in gradi);
 l è la lunghezza del tubo del polarimetro (in dm);
 c è la concentrazione o la densità (g/mL per soluzioni).

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$



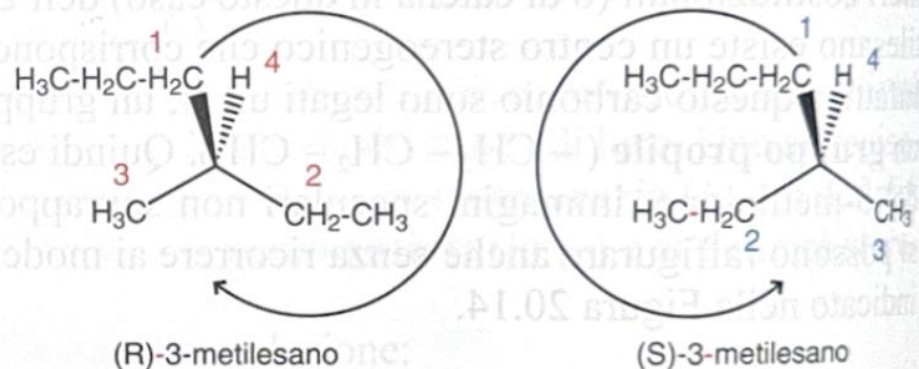
➔ Una molecola planare non può essere asimmetrica, perché il piano della molecola è anche un piano di simmetria; possiamo infatti concludere che:

➔ **il requisito perché una molecola sia chirale, oltre alla presenza di uno stereocentro, è la mancanza di un piano di simmetria.**

CONFIGURAZIONI R e S

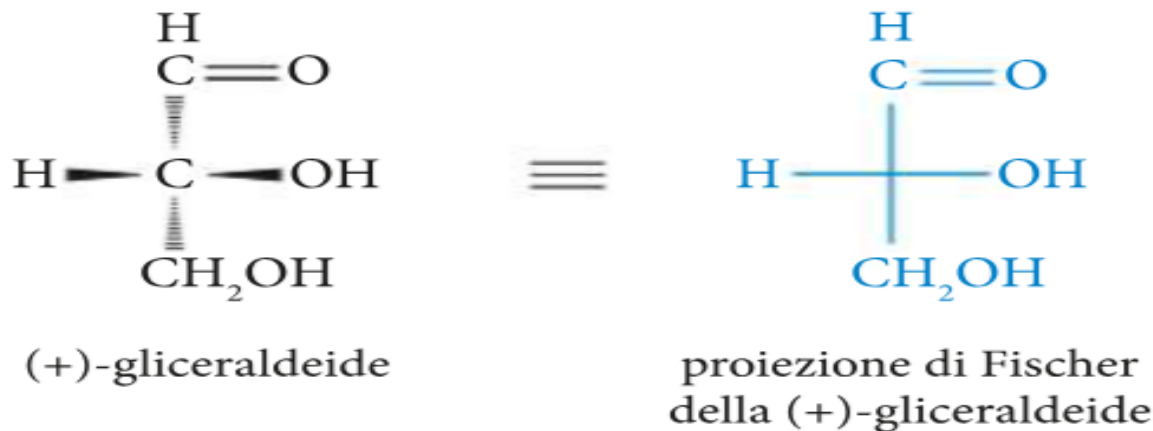
Regole proposte dai chimici Ingold e Prelog: i gruppi legati al centro stereogenico ordinati secondo regole di «priorità», generalmente in base alla massa atomica o molecolare

Figura 20.15 ► Configurazione dei due enantiomeri del 3-metilesano secondo la convenzione di Cahn, Ingold e Prelog.

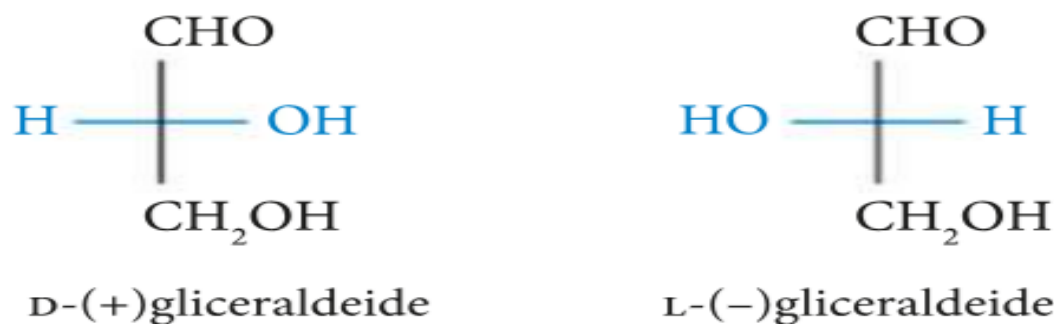


- ❑ Nel modello tridimensionale di due enantiomeri si orienta dalla parte opposta dell'osservatore il sostituito a priorità minore (atomo di H) e il legame C-H viene indicato con una linea tratteggiata.
- ❑ **L'isomero R (Rectus)**, per andare dal gruppo a priorità 1 a quello a priorità 3 (passando per quello a priorità 2) si segue la direzione oraria; nell'**isomero S (Sinister)** per procedere dal gruppo 1 al gruppo 3 si procederà in direzione antioraria

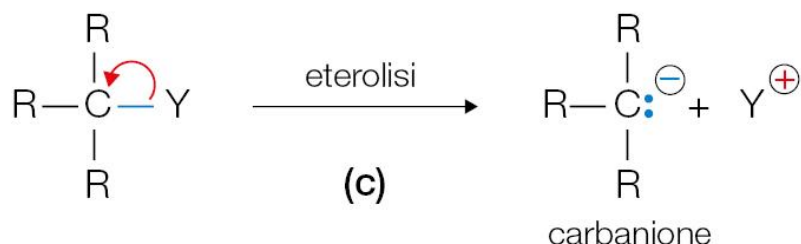
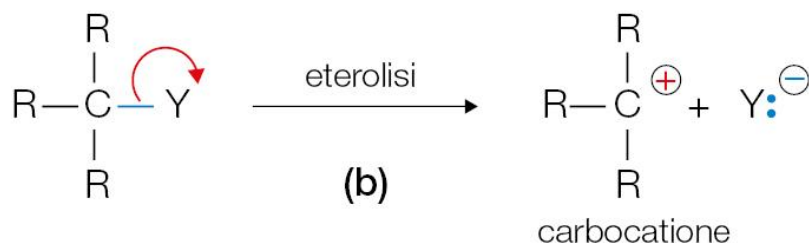
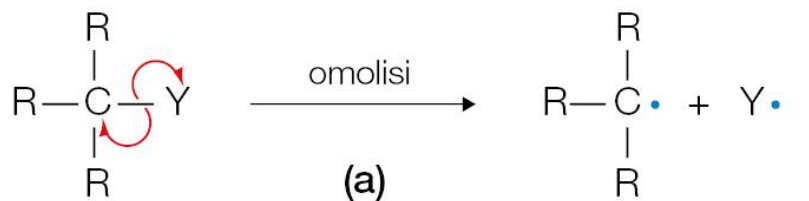
CONVENZIONE DI FISCHER



Fischer introdusse anche una nomenclatura stereochimica che viene tuttora utilizzata per gli zuccheri e gli amminoacidi: egli assegnò la lettera maiuscola D alla configurazione della (+) gliceraldeide, perché risultava scritta con il gruppo —OH *a destra*, e la lettera L al suo enantiomero, (–) gliceraldeide, con il gruppo *a sinistra*:

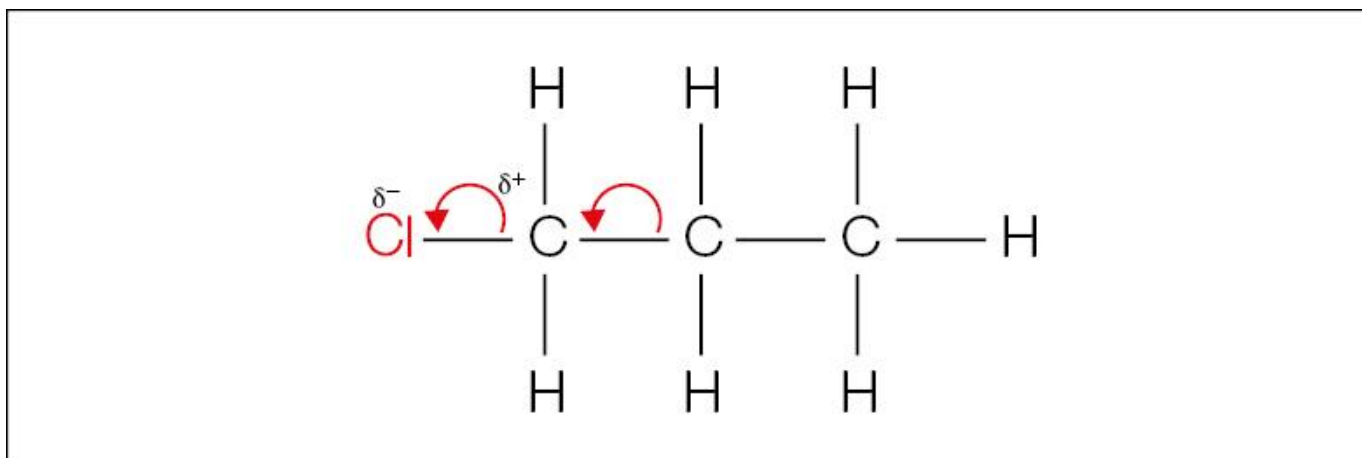


ROTTURA OMOLITICA E ETEROLITICA DEL LEGAME CHIMICO



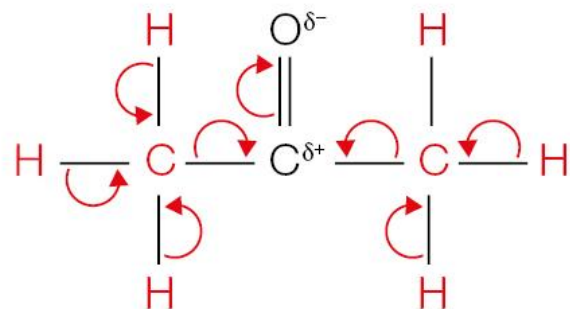
- Nella **rottura omolitica** ciascun frammento della molecola mantiene uno dei due elettroni che costituivano il legame, formando un radicale libero, cioè una specie chimica con un elettrone spaiato, estremamente reattivo;
- Nell'**eterolisi** si ha invece lo spostamento di una coppia di elettroni, da una rottura eterolitica sul carbonio può rimanere sull'atomo C una carica positiva, con formazione di un **carbocatione** o una carica negativa, con formazione di un **carbanione**;
- La rottura eterolitica è il meccanismo preferenziale delle reazioni a carico dei composti organici in cui siano presenti gruppi funzionali.

EFFETTO INDUTTIVO: ELETTRON DONATORE, ELETTRON ATTRATTORE

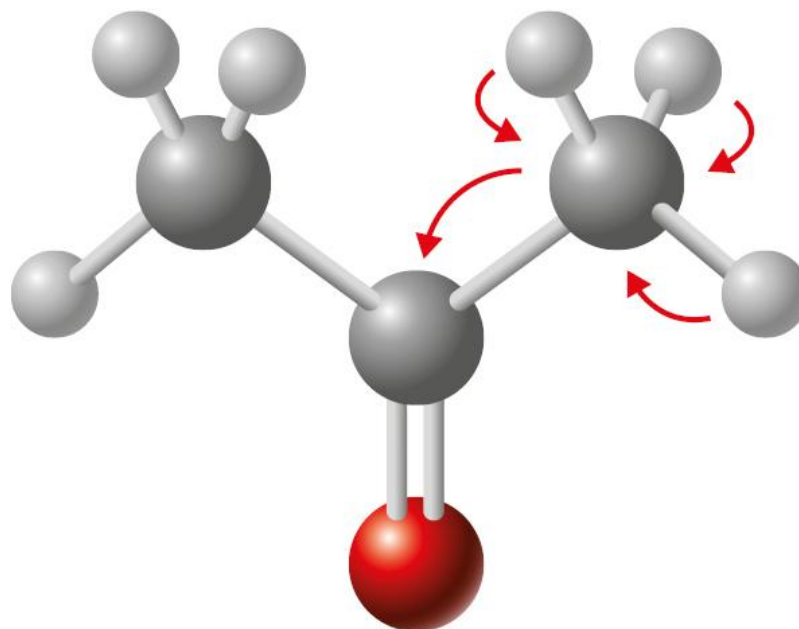


L'effetto **elettron-attrattore** può essere generato dalla presenza di un atomo elettronegativo, come l'ossigeno, l'azoto o un alogeno: per esempio, nell'1-cloropropano, l'atomo di cloro (notevolmente più elettronegativo di C) attira verso di sé gli elettroni di legame. La parziale carenza di elettroni creatasi sull'atomo di carbonio provoca uno spostamento di elettroni dall'atomo adiacente, che *modifica* la reattività della molecola

EFFETTO ELETTRON ATTRATTORE



Il gruppo metile $-\text{CH}_3$ sposta gli elettroni di legame sul carbonio con parziale carica positiva



propanone (acetone)

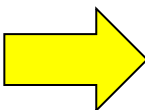
La polarizzazione della molecola diminuisce

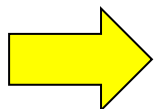
Figura 11.28 Effetto induttivo elettron-donatore nell'acetone. I gruppi responsabili dell'effetto elettron-donatore sono i gruppi alchilici, cioè i gruppi formati da un carbonio ibridato sp^3 legato ad atomi di idrogeno.

NUCELOFILI ED ELETTROFILI

Tabella 11.2 Reagenti elettrofili e nucleofili.

Reagenti elettrofili	Reagenti nucleofili
$-\text{COOH}$ >CO NO_2^+ H^+ $^+\text{CH}_3$ $^+\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ AlCl_3 BF_3	$-\text{COOH}$ >CO OH^- RO^- Cl^- I^- $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C}^-$ NH_3 H_2O >NH $-\text{NH}_2$

 gli elettrofili sono specie chimiche con carica positiva parziale o totale, o con l'ottetto incompleto, che tendono a reagire con atomi o gruppi atomici con carica negativa.

 i nucleofili sono specie chimiche con carica negativa parziale o totale, o con un doppietto elettronico disponibile, che tendono a reagire con atomi o gruppi atomici con carica positiva.

ACIDITA' E BASICITA' DI COMPOSTI ORGANICI

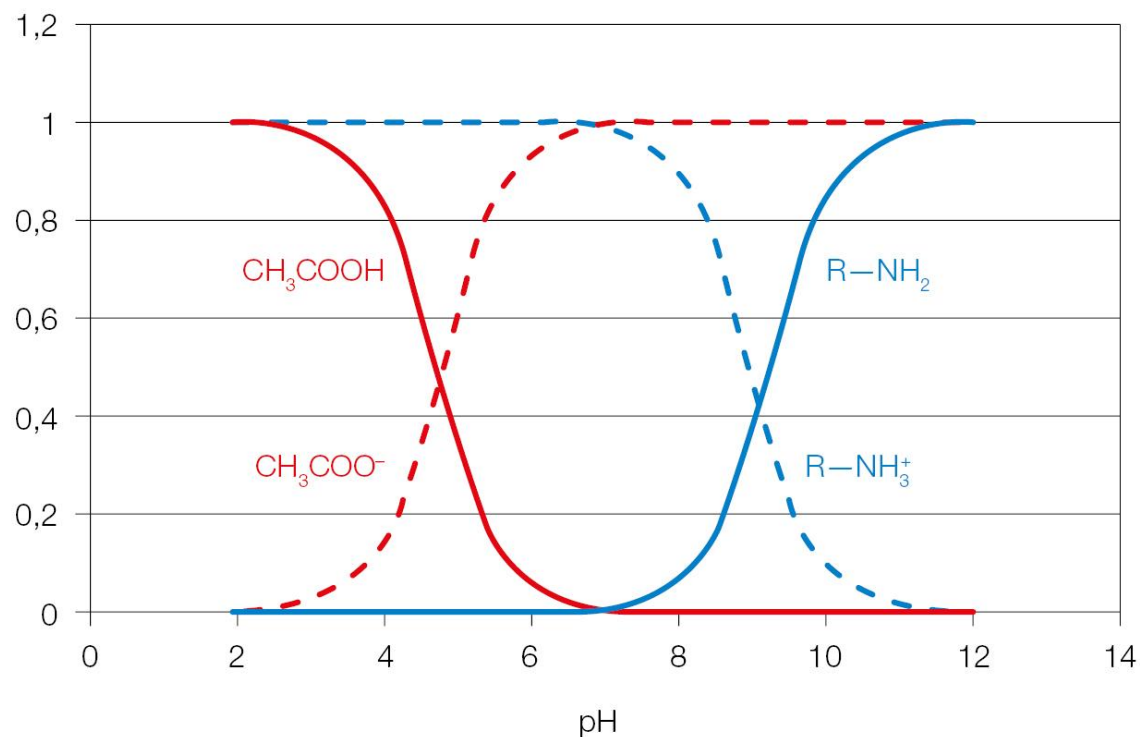


Figura 11.29 Curve di dissociazione dell'acido acetico e di una ammina (R-NH_2) in funzione del pH. La curva rossa continua rappresenta la frazione di acido indissociato, quella tratteggiata la frazione di ione acetato. La curva blu continua rappresenta la frazione di ammina non protonata, quella tratteggiata la frazione di ammina protonata.

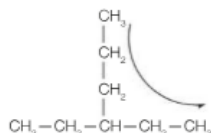
Nomenclatura IUPAC dei composti organici

SYLLABUS UD5

Regole generali di nomenclatura IUPAC
Alcani e cicloalcani: nomenclatura IUPAC
Alcheni: nomenclatura IUPAC

Le regole di nomenclatura IUPAC hanno lo scopo di creare una precisa corrispondenza tra struttura e nome, valida nelle due direzioni: data la formula di struttura di un composto, è possibile assegnare univocamente il nome; viceversa, a partire dal nome IUPAC, la struttura risulta definita in modo non ambiguo. Le regole per l'assegnazione dei nomi agli **alcani** sono le seguenti.

1. Il nome dell'alcano è quello a cui corrisponde la **catena più lunga**, quindi il composto:



è un esano.

2. Le catene laterali (dette anche **sostituenti**, **Figura 1**) prendono il nome dall'alcano corrispondente, modificando la desinenza **-ano** in **-ile**. Pertanto, CH_3 è detto metile, CH_3CH_2 – etile, e così via: questi gruppi di atomi sono denominati in modo generico **radicali alchilici**.
3. La posizione della catena laterale viene indicata numerando gli atomi di carbonio della catena principale in modo tale che la posizione 1 sia quella che produce i valori minori dei sostituenti alchilici; il nome del radicale alchilico è preceduto dal numero che ne indica la posizione, separato da un trattino:

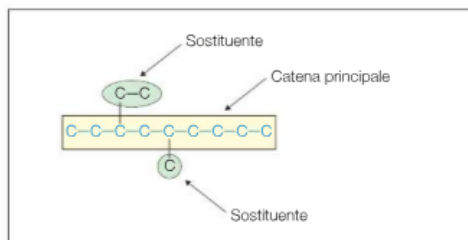
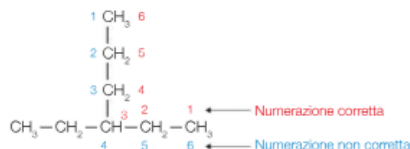
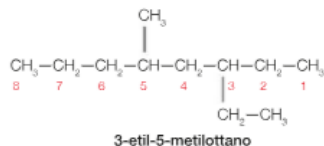


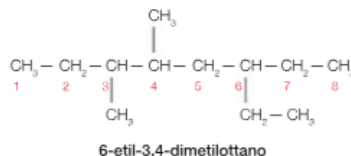
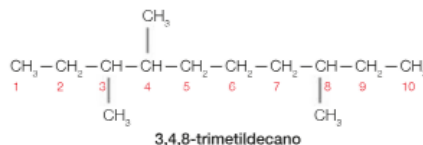
Figura 1 I sostituenti sulla catena principale prendono il nome dall'alcano corrispondente.

Con la numerazione scritta in rosso, corretta, il composto è il **3-etil esano**. Se si fosse adottata la numerazione scritta in blu, non corretta, il composto sarebbe stato denominato 4-etil esano.

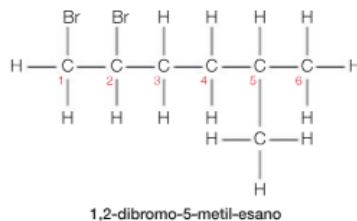
4. Se sono presenti più sostituenti, vengono riportati *in ordine alfabetico*, ciascuno preceduto dal numero che indica la posizione, separato da un trattino:



5. Nel caso in cui lo stesso sostituente sia presente più volte, il nome del radicale alchilico è preceduto da un **prefisso moltiplicativo** (di, tri, tetra, ...) che non si considera ai fini dell'ordine alfabetico (quindi, per esempio, etile precede metile, dimetile *non* precede etile). Se lo stesso sostituente è presente più volte nella stessa posizione, il numero deve essere ripetuto, separato da virgole:



Oltre ai radicali alchilici, anche gli alogeni possono fungere da sostituenti sulla catena carboniosa, per esempio:



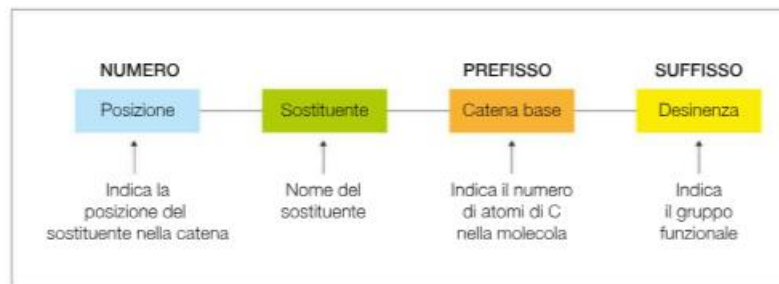
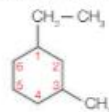


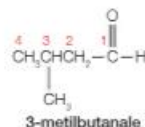
Figura 2 Schema della struttura generale di un nome IUPAC di un composto organico.

La nomenclatura dei **cicloalcani** segue le stesse regole adottate per gli alcani. Si premette il prefisso *ciclo-* e l'anello viene numerato in modo da avere i numeri più bassi per i sostituenti. La formula di struttura del cicloalcano 1-etil-3-metilcicloesano è:

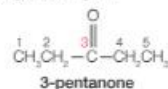


Lo schema generale per la costruzione di un nome IUPAC è mostrato nella **Figura 2**.

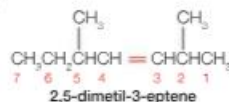
Le regole appena descritte per gli alcani possono essere estese alla nomenclatura delle diverse classi di composti. In generale, il prefisso indica il numero di atomi di carbonio della catena carboniosa principale; la desinenza (suffisso) identifica il gruppo funzionale e quindi la classe di appartenenza. Per esempio, *-ale* è il suffisso delle aldeidi, contenenti un gruppo $C=O$ sul carbonio 1 della catena:



Quando il composto contiene un gruppo funzionale su un carbonio che non sia il primo della catena, la posizione del gruppo deve essere indicata, per esempio:



(la desinenza *-one* è caratteristica dei chetoni, contenenti il gruppo $C=O$)



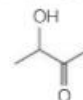
(la desinenza *-ene* è caratteristica degli alcheni, contenenti il gruppo $C=C$).

Quando sono presenti più gruppi funzionali, il suffisso deve essere scelto tenendo conto della priorità tra gruppi (**Figura 3**). Il

Gruppo funzionale	Suffisso se la priorità è più alta	Suffisso se la priorità è più bassa
$-\text{CHO}$	-ale	
$>\text{C}=\text{O}$	-one	osso-
$-\text{OH}$	-olo	idrossi-
$-\text{NH}_2$	-ammina	ammino-

Figura 3 Scala di priorità tra alcuni gruppi funzionali.

gruppo a priorità minore viene trattato come un sostituente e inserito come prefisso. Per esempio, il composto:



è denominato **3-idrossi-2-butanone** (e non 3-osso-2-butanolo), perché il gruppo $C=O$ (*-one*) è prioritario rispetto al gruppo $-\text{OH}$ (*idrossi-*).

Alcune ulteriori regole di nomenclatura, valide per le singole classi di composti, verranno espone nei paragrafi specifici.

Si deve inoltre tener presente che, accanto alla nomenclatura IUPAC, sono ancora largamente utilizzati numerosi *nomi tradizionali* (al punto che in taluni casi la stessa IUPAC ne ha ammesso ufficialmente l'uso); per esempio, l'etanolo è comunemente chiamato *alcol etilico*, mentre il triclorometano è più noto come *cloroformio*:



Nella nomenclatura, per chiarire meglio la reattività di un composto, viene definito **carbonio α (alfa)** il primo atomo di carbonio direttamente legato a un **gruppo funzionale**, solitamente un carbonile ($C=O$) o un gruppo carbossilico (COOH). In tal caso il carbonio alfa è identificato come negli esempi:



I carboni successivi nella catena vengono nominati seguendo l'alfabeto greco, ovvero carbonio β , carbonio γ e così via (paragrafo 14.4).