

Corso di **Chimica Organica**

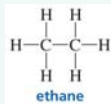
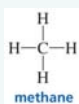
Dott. Marco Chiarini

Orario di ricevimento:

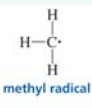
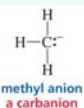
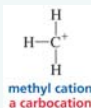
Su appuntamento
E.Mail: mchiarini@unite.it

1

Neutral Carbon Forms Four Bonds

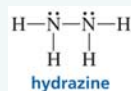


if carbon does **not** form **four** bonds, it has a charge
(or it is a radical)



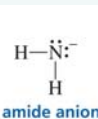
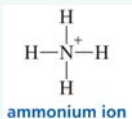
© 2014 Pearson Education, Inc.

Neutral Nitrogen Forms Three Bonds



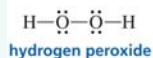
Nitrogen has **one** lone pair.

If nitrogen does **not** form **three** bonds, it is charged.



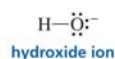
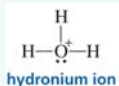
© 2014 Pearson Education, Inc.

Neutral Oxygen Forms Two Bonds



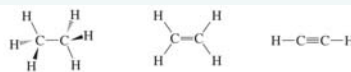
Oxygen has **two** lone pairs.

If oxygen does **not** form **two** bonds, it is charged.



© 2014 Pearson Education, Inc.

Summary of Hybridization



number of atoms C is bonded to:
hybridization of C:
bond angles:
molecular geometry of C:

4
 sp^3
 109.5°
tetrahedral

3
 sp^2
 120°
trigonal planar

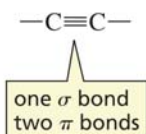
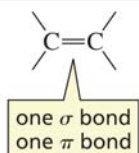
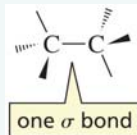
2
 sp
 180°
linear

orbitals used in bond formation determine the bond angle

© 2014 Pearson Education, Inc.

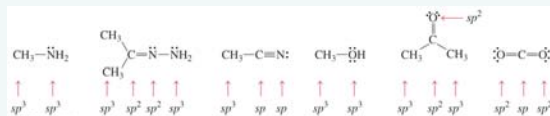
Single Bond: 1σ Double bond: $1 \sigma + 1 \pi$

Triple Bond: $1 \sigma + 2 \pi$



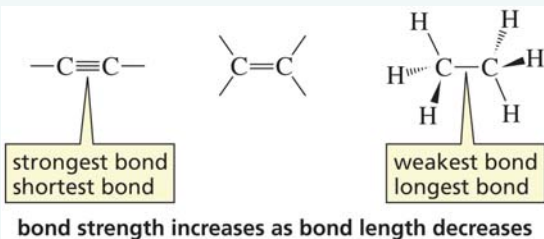
© 2014 Pearson Education, Inc.

Hybridization of C, N, and O



© 2014 Pearson Education, Inc.

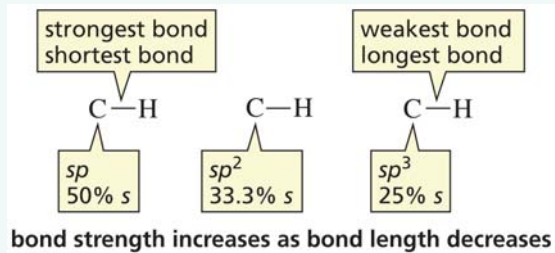
Bond Strength and Bond Length



The shorter the bond, the stronger it is.

© 2014 Pearson Education, Inc.

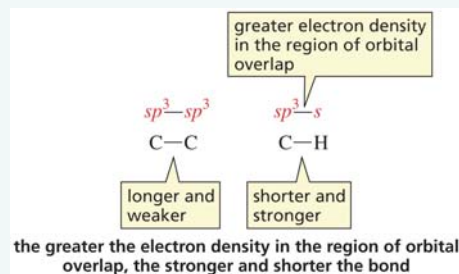
s Character



The shorter the bond, the stronger it is.

© 2014 Pearson Education, Inc.

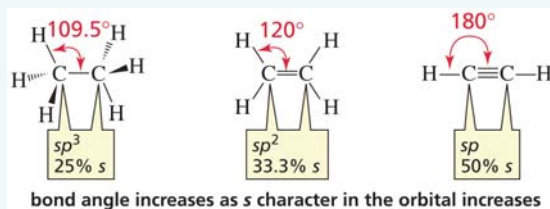
The More s Character in the Orbital, the Shorter and Stronger the Bond



The more s character, the shorter and stronger the bond.

© 2014 Pearson Education, Inc.

The More s Character in the Orbital, the Greater the Bond Angle






The more s character, the greater the bond angle.

© 2014 Pearson Education, Inc.

Hybridization, Bond Angle, Bond Length, Bond Strength

Table 1.7 Comparison of the Bond Angles and the Lengths and Strengths of the Carbon-Carbon and Carbon-Hydrogen Bonds in Ethane, Ethene, and Ethyne

Molecule	Hybridization of carbon	Bond angles	Length of C—C bond (Å)	Strength of C—C bond (kcal/mol) (kJ/mol)	Length of C—H bond (Å)	Strength of C—H bond (kcal/mol) (kJ/mol)
 ethane	sp^3	109.5°	1.54	90.2 377	1.10	101.1 423
 ethene	sp^2	120°	1.33	174.5 730	1.08	110.7 463
 ethyne	sp	180°	1.20	230.4 964	1.06	133.3 558

© 2014 Pearson Education, Inc.

La Chimica Organica

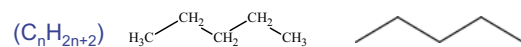
- La chimica organica studia i composti contenenti il carbonio
- La chimica organica è importante in molti campi.
 - È noto un un grandissimo numero di composti organici.
 - La maggior parte del progresso nello sviluppo dei farmaci è basato sulla chimica organica.
 - La vita, così come la conosciamo, è fondata sulla chimica organica.

- I composti organici vengono classificati e chiamati in base al tipo di gruppo funzionale che contengono.
 - Il gruppo funzionale che può essere un atomo o gruppo di atomi influenzano il comportamento chimico e fisico di un composto organico
 - Il centro reattivo di una molecola organica è il gruppo funzionale.

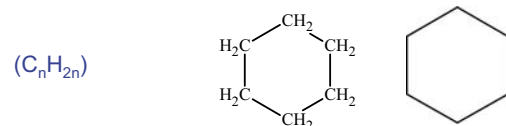
Idrocarburi



Alcani: legami singoli, carboni sp^3



Cicloalcani: i carboni formano un anello

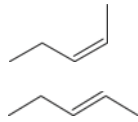
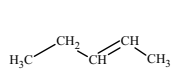


Idrocarburi



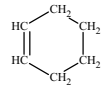
- Alcheni: doppio legame, carboni sp^2

(C_nH_{2n})



- Cicloalcheni: doppio legame in anello

(C_nH_{2n-2})

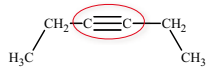


Idrocarburi

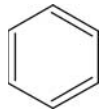
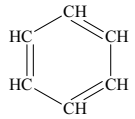


- Alchini: triplo legame, carboni sp

(C_nH_{2n-2})



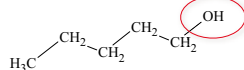
- Aromatici: contengono un anello benzenico



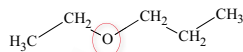
Composti Contendenti Ossigeno



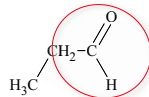
Alcoli: $R-OH$



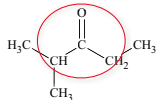
Eteri: $R-O-R'$



Aldeidi: $RCHO$



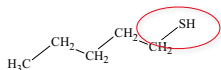
Chetoni: $RCOR'$



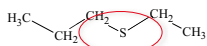
Composti Contendenti zolfo



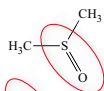
• Tioalcoli: R-SH



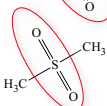
• Tioeteri: R-S-R'



• Solfossidi: RR'SO



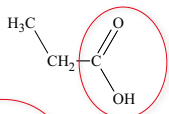
• Solfoni: RR'SO₂



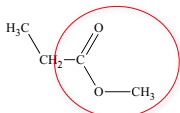
Acidi Carbossilici e Derivati



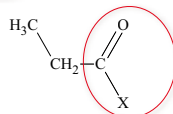
Acidi Carbossilici : RCOOH



Esteri: RCOOR'



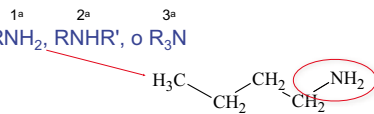
Alogenuri acilici: RCOX



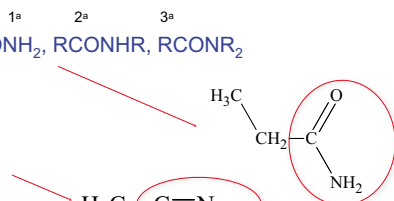
Composti Contendenti Azoto



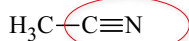
Ammine: RNH₂, RNHR', o R₃N

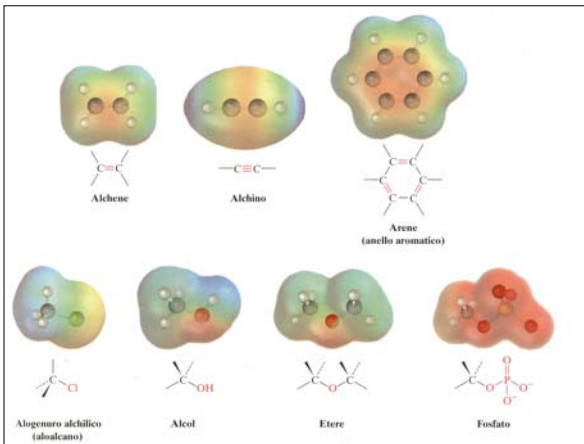


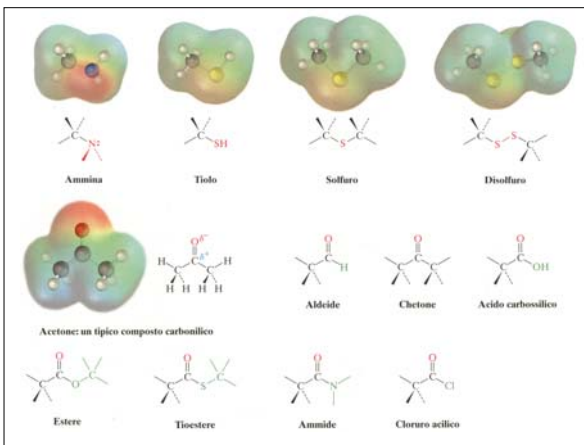
Ammidi: RCONH₂, RCONHR, RCONR₂



Nitrili: RCN



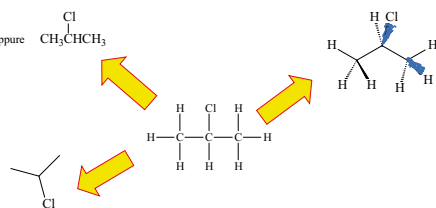
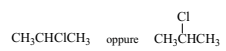




Per rappresentare le molecole si fa uso di più tipi di disegni



- Formule di kekulè
- Formule condensate
- Formule a linea di legame
- Formule a cuneo e tratteggio



Nomenclatura sistematica secondo le raccomandazioni IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

ALCANI

I primi quattro termini della serie di idrocarburi saturi non ramificati sono chiamati **metano**, **etano**, **propano** e **butano**. Il nome dei termini successivi si costituisce aggiungendo al **prefisso numerico** senza la "a" finale la desinenza **"-ano"**. Il nome generico di questi idrocarburi (sia lineari sia ramificati) è **alcano**.

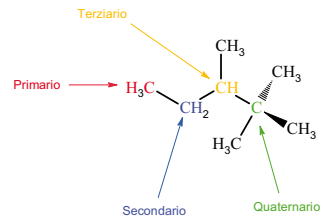
N° C	Nome	N° C	Nome	N° C	Nome
1	Metano	15	Pentadecano	29	Nonacosano
2	Etano	16	Esadecano	30	triacontano
3	Propano	17	Eptadecano	31	Entriacontano
4	Butano	18	Ottadecano	32	Dotriacontano
5	Pentano	19	Nonadecano	33	Tritriacontano
6	Esano	20	Icosano	40	Tetracontano
7	Eptano	21	Enicosano	50	Pentacontano
8	Ottano	22	Docosano	60	Esacantano
9	Nonano	23	Tricosano	70	Eptacontano
10	Decano	24	Tetracosano	80	Ottacantano
11	Undecano	25	Pentacosano	90	Nonacontano
12	Dodecano	26	Esacosano	100	Ettano
13	Tridecano	27	Eptacosano	132	Dotriacontettano
14	Tetradecano	28	Ottacosano		

Proprietà Fisiche

Table 3.1 Nomenclature and Physical Properties of Straight-Chain Alkanes

Number of carbons	Molecular formula	Name	Condensed structure	Boiling point (°C)	Melting point (°C)	Density* (g/mL)
1	CH ₄	methane	CH ₄	-167.7	-182.5	
2	C ₂ H ₆	ethane	CH ₃ CH ₃	-88.6	-183.3	
3	C ₃ H ₈	propane	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-42.1	-187.7	
4	C ₄ H ₁₀	butane	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-0.5	-138.3	
5	C ₅ H ₁₂	pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	36.1	-129.8	0.5572
6	C ₆ H ₁₄	hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	68.7	-95.3	0.6603
7	C ₇ H ₁₆	heptane	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	98.4	-90.6	0.6837
8	C ₈ H ₁₈	octane	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	125.7	-56.8	0.7026
9	C ₉ H ₂₀	nonane	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	150.8	-53.5	0.7177
10	C ₁₀ H ₂₂	decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	174.0	-29.7	0.7299
11	C ₁₁ H ₂₄	undecane	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	195.8	-25.6	0.7402
12	C ₁₂ H ₂₆	dodecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	216.3	-9.6	0.7487
13	C ₁₃ H ₂₈	tridecane	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	235.4	-5.5	0.7546
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
20	C ₂₀ H ₄₂	icosane	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	343.0	36.8	0.7886
21	C ₂₁ H ₄₄	heneicosane	CH ₃ (CH ₂) ₁₉ CH ₃	356.5	40.5	0.7917
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
30	C ₃₀ H ₆₂	triacontane	CH ₃ (CH ₂) ₂₈ CH ₃	449.7	65.8	0.8097

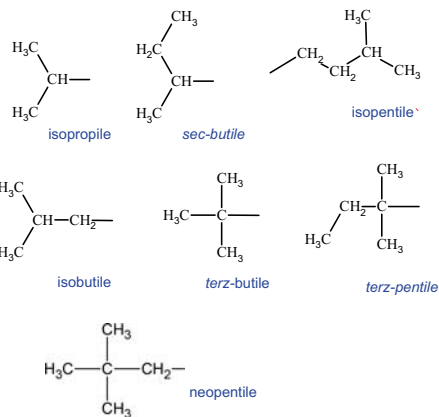
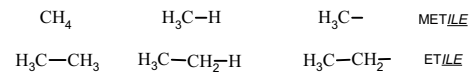
*Density is temperature dependent. The densities given are those determined at 20 °C (at 20°).



Alchile

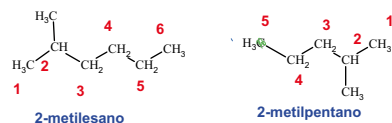
I gruppi che derivano dagli idrocarburi saturi per distacco di un atomo di idrogeno sono detti **gruppi alchilici**.

Il nome del gruppo alchilico si costituisce sostituendo la desinenza "**-ano**" dell'idrocarburo genitore con la desinenza "**-ile**".

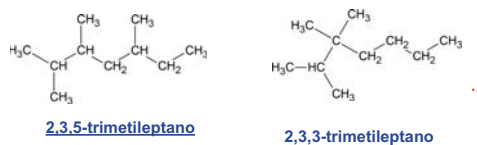


ALCANI RAMIFICATI

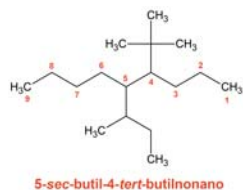
- Un **alcano ramificato** viene chiamato facendo precedere il **nome della catena più lunga** presente nella formula dai nomi delle catene laterali.
- La posizione delle catene laterali viene indicata con un numero.
- La numerazione della catena più lunga viene effettuata a partire **dall'estremità più vicina alla prima ramificazione**.



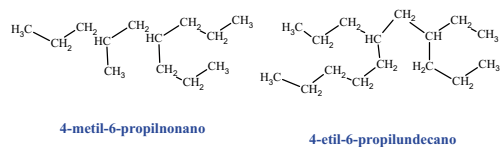
- Quando ci sono **più ramificazioni**, la numerazione della catena più lunga deve partire dall'estremità che permette di dare il **numero più basso** in corrispondenza della prima differenza
- Se sono presenti **più gruppi alchilici uguali**, il gruppo alchilico si **nomina una sola volta**, preceduto da un **prefisso moltiplicativo**, che indica il numero dei gruppi alchilici presenti



- Se sono presenti **gruppi alchilici diversi**, si elencano in **ordine alfabetico**.
- Eventuali prefissi moltiplicativi e *sec-*, *terz-*, *neo-* non sono considerati nell'ordine alfabetico.
- Il prefisso *iso-* fa parte a tutti gli effetti **del nome** e pertanto va considerato quando si stabilisce l'ordine alfabetico.
- Qualora non si riuscisse a dare un ordine alfabetico con i nomi vengono presi in considerazione i prefissi *sec-*, *terz-*, *neo-*

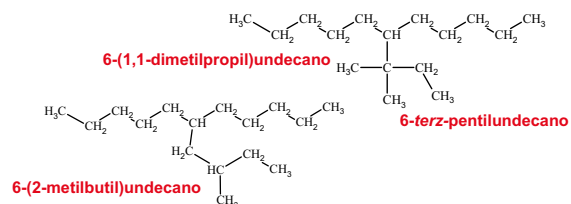


- A parità di numerazione, il numero più basso spetta al primo gruppo in ordine alfabetico.

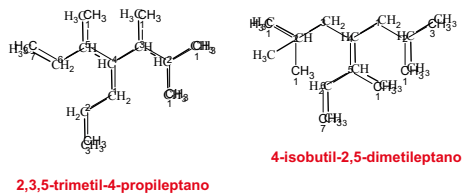


GRUPPI ALCHILICI RAMIFICATI

- Gruppi **alchilici ramificati** vengono chiamati dando la desinenza **ILE** alla catena più lunga, preceduta dai nomi delle ramificazioni, secondo le regole già date.
- Al carbonio con la **valenza libera spetta il numero 1**.

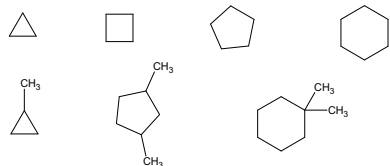


- Se nella molecola ci sono più catene della stessa lunghezza, la scelta della catena principale viene fatta seguendo, nell'ordine, i seguenti criteri:
 1. La catena con il maggior numero di catene laterali.
 2. La catena con i numeri più bassi per le catene laterali.

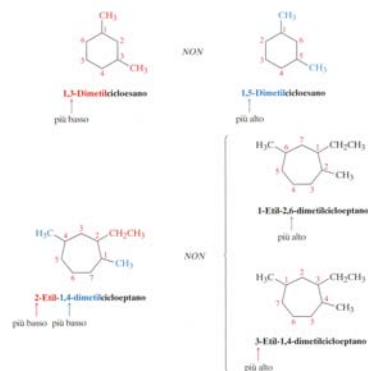


CICLOALCANI

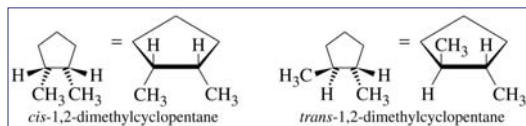
Il nome dei cicloalcani che contengono un solo anello si ottiene premettendo il termine **ciclo** al nome dell'alcano che contiene lo stesso numero di atomi di carbonio. Se il ciclo è un sostituito prenderà il nome di **cicloalchile**.



CICLOALCANI



Isomeria Cis-Trans

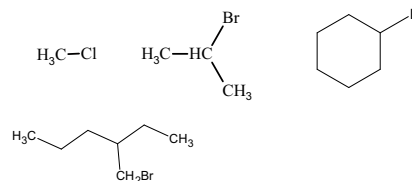


- **Cis**: i gruppi si proiettano dalla stessa parte dell'anello
- **Trans**: i gruppi si proiettano da parti opposte dell'anello

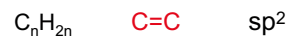
Gli isomeri *cis* e *trans* sono **stereoisomeri** cioè composti che hanno la stessa sequenza di legami ma differiscono per la disposizione spaziale degli atomi

ALOGENURI ALCHILICI

- Gli **alogeni** (F, Cl, Br, I) vengono citati come **sostituenti**, prima del nome dell'idrocarburo corrispondente. Se necessario si aggiungono i prefissi moltiplicativi ed i numeri delle posizioni sulla catena principale.
- Con molecole semplici in alternativa essi possono essere chiamati **alogenuri di alchile**.



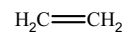
ALCHENI



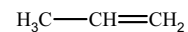
L'alchene prende il nome dell'alcano con ugual numero di atomi di carbonio, sostituendo la desinenza **-ano** con la desinenza **-ene**.

La posizione del doppio legame viene indicata con il **più basso dei numeri degli atomi di C** impegnati nel legame stesso.

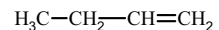
La numerazione della catena di atomi di C va fatta in modo da dare al doppio legame il **numero più basso possibile**



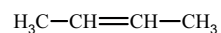
ETENE



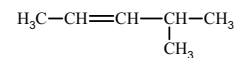
PROPENE



1-BUTENE



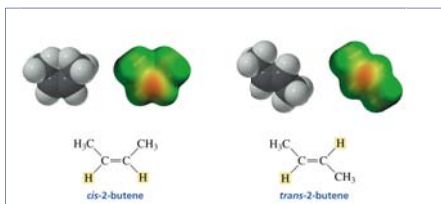
2-BUTENE



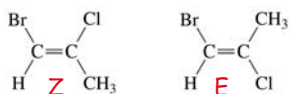
2,2-DIMETILPROPENE

Isomeria *cis-trans*

- Gruppi simili dalla stessa parte del doppio legame \Rightarrow alchene *cis*.
- Gruppi simili dal parti opposte del doppio legame \Rightarrow alchene *trans*.



Nomenclatura *E-Z*



- Assegnare la priorità ai gruppi legati agli atomi di C impegnati nel doppio legame.
- Se i gruppi a priorità più alta sono dalla stessa parte, l'isomero è *Z*.
- Se i gruppi a priorità più alta sono da parti opposte, l'isomero è *E*.

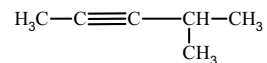
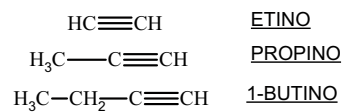
ALCHINI



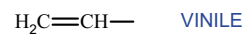
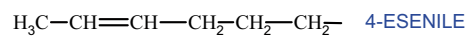
L'alchino prende il nome dell'alcano con ugual numero di atomi di carbonio, sostituendo la desinenza **-ano** con la desinenza **-ino**.

La posizione del triplo legame viene indicata con il **più basso dei numeri degli atomi di C** impegnati nel legame stesso.

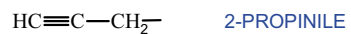
La numerazione della catena di atomi di C va fatta in modo da dare al triplo legame il **numero più basso possibile**.



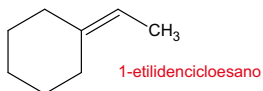
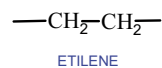
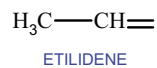
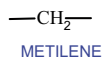
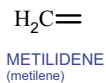
- Se un sostituito contiene un doppio legame, il gruppo prende la desinenza **ENILE**



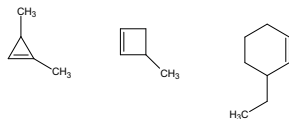
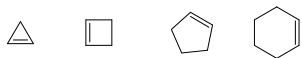
- Se un sostituito contiene un triplo legame, il gruppo prende la desinenza **INILE**



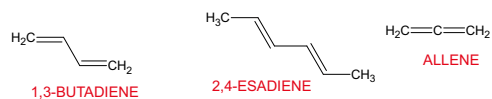
- I gruppi bivalenti con le due valenze sullo stesso carbonio prendono la desinenza **-ILIDENE**



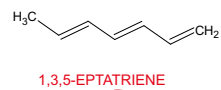
CICLOALCHENI



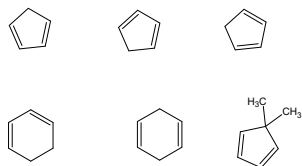
ALCADIENI



ALCATRIENI

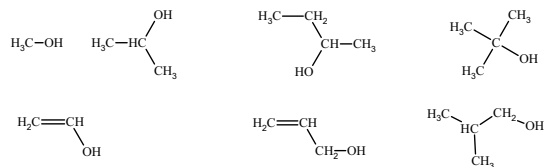


CICLOALCADIENI



ALCOLI

- Quando **-OH** è il gruppo funzionale principale, il nome viene dato aggiungendo la desinenza **-olo** al nome del composto genitore.
- Con molecole semplici, in alternativa, gli alcoli si possono chiamare con la parola **alcol** e con la desinenza **-ico** aggiunta al nome del gruppo alchilico.



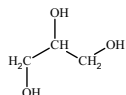
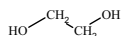
Primario



Secondario

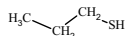


Terziario



TIOLI

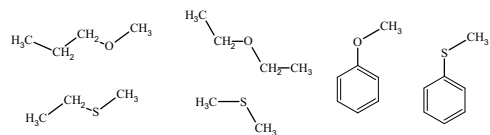
- Quando **-SH** è il gruppo funzionale principale, il nome viene dato aggiungendo la desinenza **-TIOLO** al nome del composto genitore.



- Quando **-OH** o **-SH** non sono i gruppi funzionali principali, vengono indicati con i prefissi **IDROSSI** o **MERCAPTO** rispettivamente.

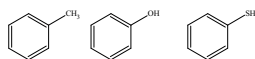
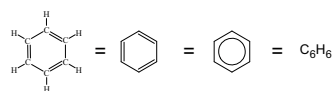
ETERI

- Gli eteri vengono chiamati con la parola **ETERE (TIOETERE)** se al posto di O c'è lo S) preceduta dai gruppi legati all'ossigeno (zolfo), scritti come parole separate, in ordine alfabetico.

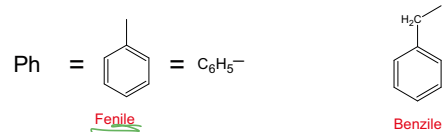


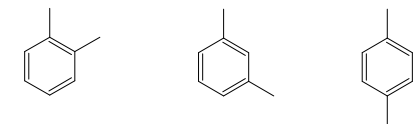
- Quando **-OR** o **-SR** non sono i gruppi funzionali principali, vengono indicati con i prefissi **ALCHILOSSI** o **ALCHILTIO** rispettivamente.

IDROCARBURI AROMATICI



Anello aromatico come sostituito

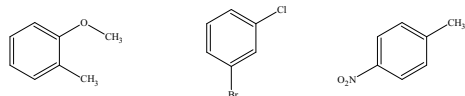


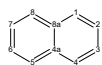


1,2
orto-
o-

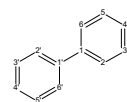
1,3
meta-
m-

1,4
para-
p-

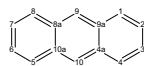




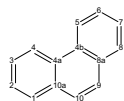
naftalene



bifenile



antracene



fenantrene

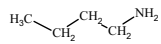
AMMINE

- Le **monoammine primarie** vengono chiamate

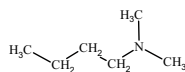
a) aggiungendo la desinenza **-ammina** al nome dell'idrocarburo genitore senza **-o**

b) Usando la parola **ammina** preceduta dal nome del gruppo **alchilico**

Per **ammine secondarie e terziarie** si introduce la lettera N per indicare i sostituenti legati all'azoto, utilizzando come nome base quello dell'ammina primaria.



Butanammina
Butilammina

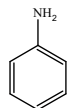


N,N-dimetilbutanammina

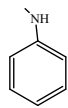
- Quando i gruppi **NHR** o **NR₂** sono sostituenti, vengono indicati con il prefisso: **ALCHILAMMINO-**

amminometil-
—CH₂—NH₂

metilammino-
H₃C—NH—



anilina



Fenilammino-



indolo



Pirimidina



purina



chinolina



piridina

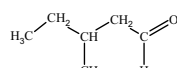
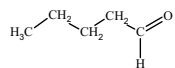


isochinolina

GRUPPI FUNZIONALI CONTENENTI CARBONIO

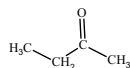
• ALDEIDI

- Le aldeidi prendono il nome aggiungendo la desinenza **-ALE** al nome dell'idrocarburo corrispondente
- In alternativa, il nome si costituisce con la parola **ALDEIDE** seguita dal nome dell'idrocarburo corrispondente, con la desinenza **-OICA**

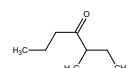


• CHETONI

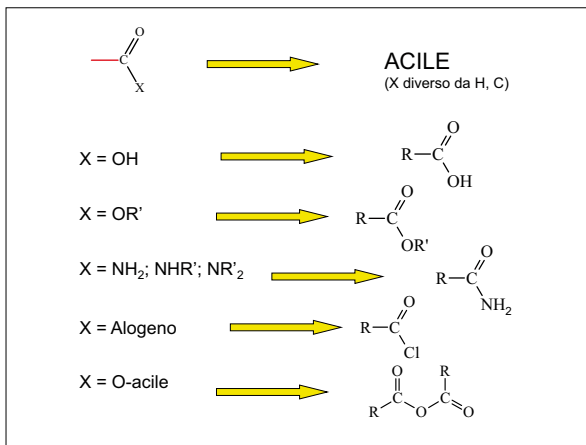
- I chetoni prendono il nome aggiungendo la desinenza **-ONE** al nome dell'idrocarburo corrispondente.
- In alternativa il nome si costituisce con la parola **CHETONE** preceduta dal nome dei gruppi alchilici legati al C=O, in ordine alfabetico.



carbonile

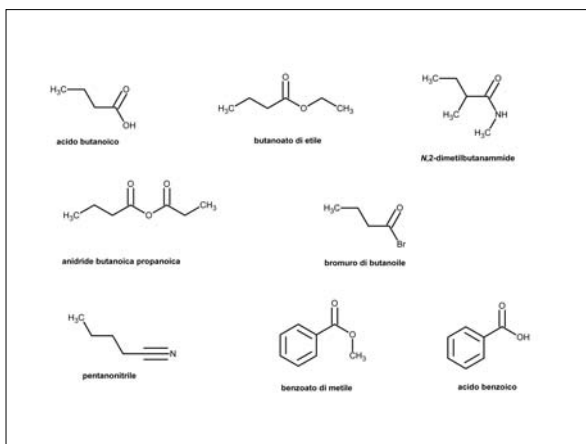


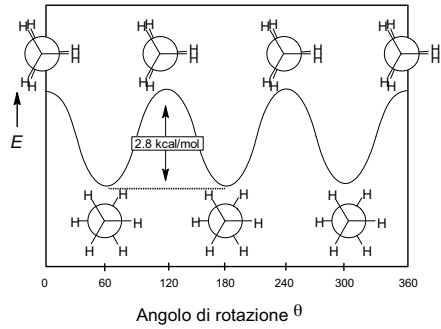
acetile



Il nome viene costituito aggiungendo la desinenza specifica del gruppo funzionale al nome dell'idrocarburo corrispondente.

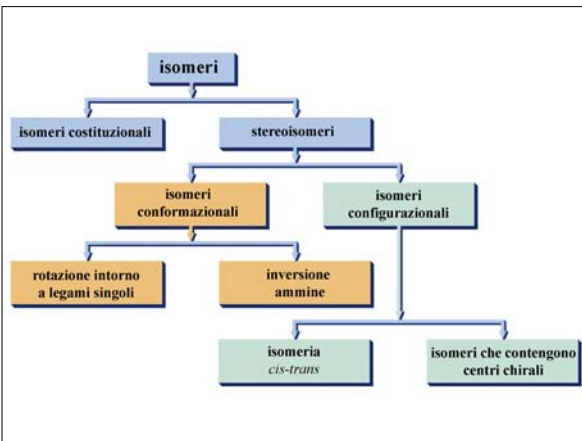
CLASSE	GRUPPO FUNZIONALE	DESINENZA	PREFISSO
Acido carbossilico		Acido -ico	carbossi-
Etere		-oato di alchile	alcossicarbonil-
Alogenuro acilico		Alogenuro di -oile	alogenoformil-
Anidride		Anidride -oica	
Ammide		-ammide	carbammoil-
Nitrile	$-\text{C}\equiv\text{N}$	-nitrile	ciano-

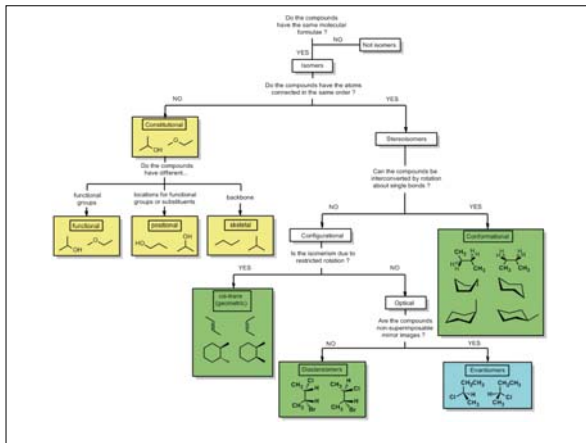




Le formule di struttura

- La chimica è innanzitutto una scienza della molecola!
- Di fronte ad un problema un chimico si chiede subito: **Qual'è la struttura del composto?**
- Le strutture molecolari forniscono un numero notevole di informazioni se le si sa interpretare. Esse forniscono ad esempio una base per capire le proprietà osservate, per prevederne delle nuove.
- L'importanza della struttura è facilmente intuibile dall'enorme tempo speso dai chimici e biochimici per determinarla e per sviluppare sempre nuove metodiche volte a migliorare questa tecnica.





stereocentro

Immagini speculari non sovrapponibili

Il caso più comune di chiralità nelle molecole organiche è un atomo di carbonio legato a quattro atomi o gruppi di atomi differenti.

GLI ENANTIOMERI

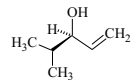
- Sistema di nomenclatura R S

- Proiezione di Fischer e nomenclatura D, L

Le regole CIP (Cahn-Ingold-Prelog)

- 1) Identificazione degli stereocentri
- 2) Determinazione della priorità dei leganti in base a regole di sequenza
- 3) Attribuzione di un descrittore facendo riferimento ad uno standard esterno

Come esempio si consideri questo enantiomero del 4-metil-1-penten-3-olo:



Le regole della priorità

- Ad ogni atomo legato allo stereocentro è assegnata una priorità in base ai seguenti criteri in ordine di importanza
 - Se due atomi legati allo stesso atomo di carbonio sono diversi, la priorità si basa sul **numero atomico** del singolo atomo direttamente legato al carbonio dello stereocentro: numero atomico maggiore significa priorità maggiore!
 - Se sono presenti due isotopi dello stesso elemento ha priorità maggiore l'isotopo di massa maggiore
 - Se i due atomi sono identici, per l'assegnazione della priorità si usano i numeri atomici degli atomi successivi.
 - Per la determinazione della priorità, atomi legati a doppi o tripli legami si considerano legati con un numero equivalente di legami singoli.

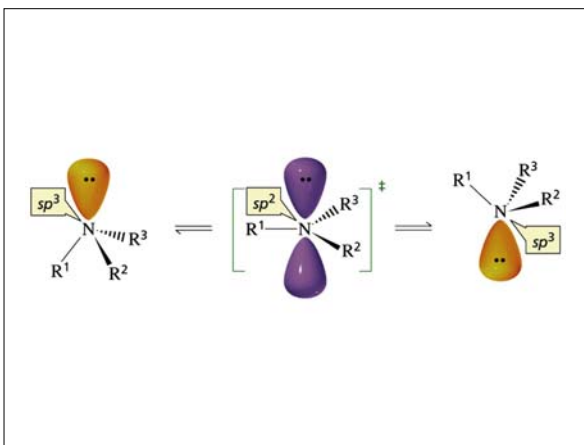
Struttura

Equivalente

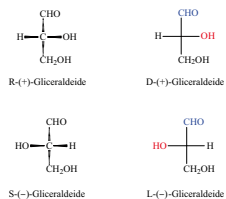


Per attribuire la notazione R, S

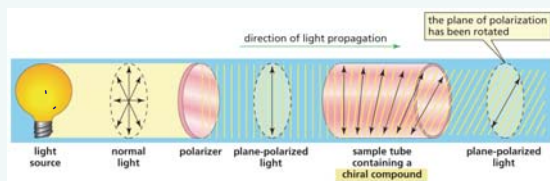
1. Si elencano i quattro gruppi (o atomi) legati allo stesso stereocentro (C chirale), in ordine di priorità
2. Si orienta la molecola in modo da guardarla dalla parte opposta rispetto al gruppo a priorità più bassa
3. Partendo dal gruppo a priorità più alta disegnare una freccia curva in direzione del gruppo successivo in ordine di priorità
4. Se la freccia è in senso orario (cioè se si va dal primo gruppo al secondo ed al terzo in senso orario) la configurazione è R, se la freccia è in senso antiorario la configurazione è S.



Proiezioni di Fischer



Un composto chirale è otticamente attivo



Un composto chirale ruota il piano di polarizzazione della luce

Se la rotazione del piano è in senso orario = (+)

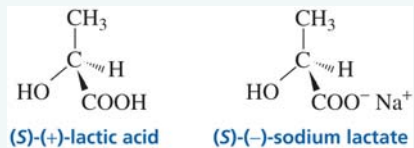
Se la rotazione del piano è in senso anti orario = (-)

© 2014 Pearson Education, Inc.

R and S Versus (+) and (-)

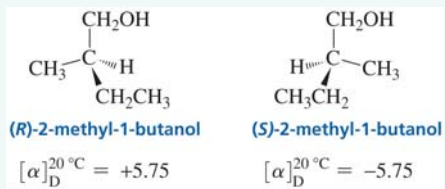
Alcuni enantiomeri *R* sono (+) e alcuni sono (-).

Alcuni enantiomeri *S* sono (+) e alcuni sono (-).



© 2014 Pearson Education, Inc.

Se un enantiomero è (+), l'altro sarà (-)



© 2014 Pearson Education, Inc.

COMPOSTI CON PIÙ CENTRI CHIRALI

FIGURA 4.4

I quattro stereoisomeri del 2,3,4-triidrossibutanale, un composto con due stereocentri.

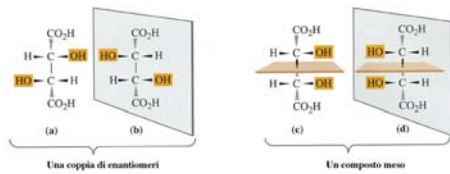
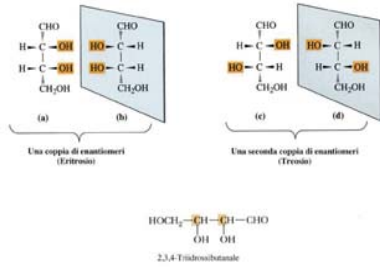


FIGURA 4.5

Stereoisomeri dell'acido tartarico. Una coppia di enantiomeri ed un composto meso.

Conseguenze della chiralità molecolare

La più importante conseguenza della chiralità di una molecola è l'esistenza di tale molecola in due forme enantiomorfe. Un'altra conseguenza notevole è la possibilità che una molecola chirale mostri "attività ottica", cioè la capacità di ruotare un piano di luce circolarmente polarizzata. La chiralità è condizione necessaria perché una molecola possa avere attività ottica, ma non è sufficiente. Va anche ricordato che solo enantiomeri puri o miscele non equimolecolari di enantiomeri possono manifestare attività ottica.

Un breve esame della natura fisica della luce piano polarizzata e della natura stereochimica dell'interazione tra il raggio e la molecola spiega perché.

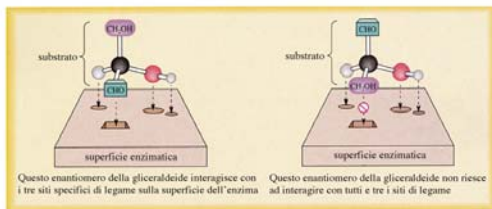
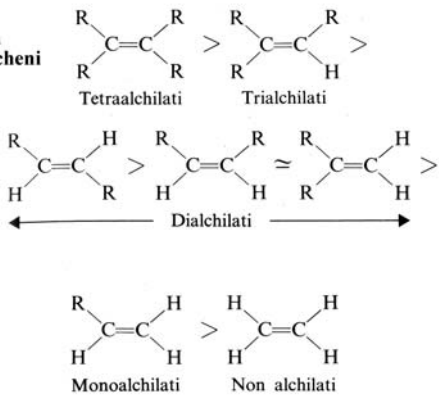
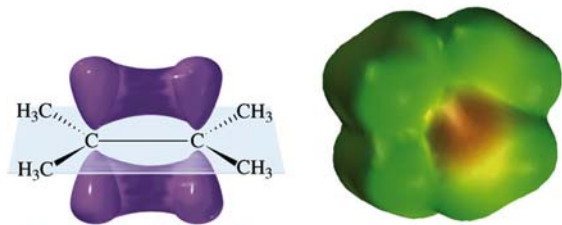


FIGURA 4.10
 Diagramma schematico della superficie di un enzima che è in grado di interagire con la (R)-(+)-gliceraldeide in tre siti di legame, ma solo in due di questi siti con la (S)-(-)-gliceraldeide.

Scala di stabilità degli alcheni





Reazioni di addizione agli alcheni

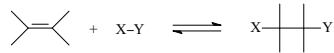


TABELLA Comuni reagenti elettrofilii


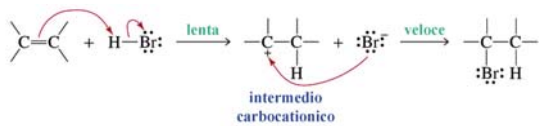
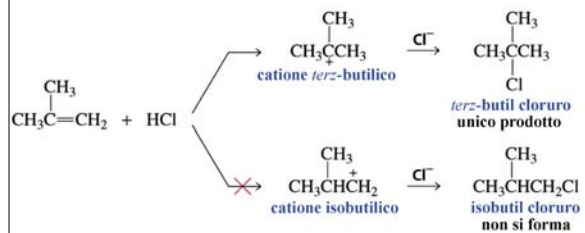
Reagente	Elettrofilo	Nucleofilo
Acidi forti H-Y (o D-Y)	H ⁺ (o D ⁺)	Y ⁻
H-Cl	H ⁺	Cl ⁻
H-Br (al buio)	H ⁺	Br ⁻
H ₂ O ⁺	H ⁺	H ₂ O
H-O-SO ₃ H (acido solforico)	H ⁺	OSO ₃ H ⁻
Agenti alogenanti X-Y (X = alogeno)		
I ₂	I ⁺	I ⁻
Br ₂	Br ⁺	Br ⁻
Cl ₂	Cl ⁺	Cl ⁻
Br-Cl	Br ⁺	Cl ⁻
BrOH ₂ ⁺ (HOBr + H ⁺)	Br ⁺	H ₂ O
ClOH ₂ ⁺ (HOCl + H ⁺)	Cl ⁺	H ₂ O
 (in solventi polari, SOH)	Br ⁺	SOH
Sali di mercurio (II) Hg(OCOCH ₃) ₂	Hg ²⁺ (OCOCH ₃)	CH ₃ CO ₂ ⁻

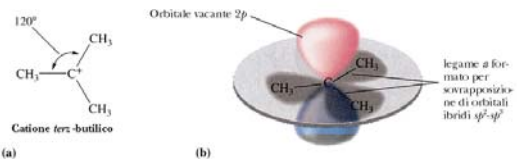
TABELLA 6.1 REAZIONI DI ADDIZIONE CARATTERISTICHE DEGLI ALCHENI

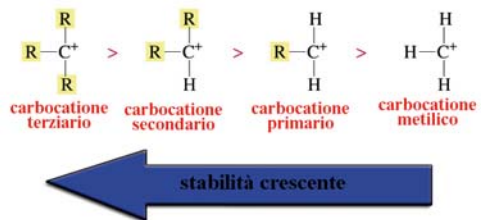
Reazioni	Nome(i) che descrive la reazione
$\text{C}=\text{C} + \text{HCl} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{X} \end{array}$ (HX)	Idroclorurazione (idroalogenazione)
$\text{C}=\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	Idratazione
$\text{C}=\text{C} + \text{Br}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{X} \quad \text{Br} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Br} \end{array}$ (X) Br Br (X)	Bromurazione (alogenazione)
$\text{C}=\text{C} + \text{BH}_3 \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{BH}_2 \\ \quad \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{BH}_2 \end{array}$	Idroborsazione
$\text{C}=\text{C} + \text{OsO}_4 \rightarrow \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	Idrossilazione (ossidazione)
$\text{C}=\text{C} + \text{H}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Idrogenazione (riduzione)

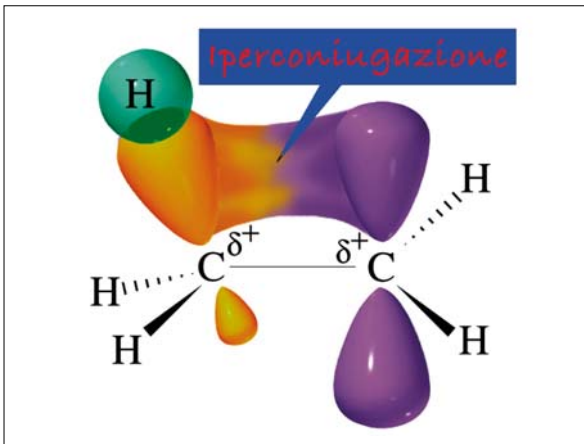


Addizione secondo **Markovnikov**
di acidi alogenidrici







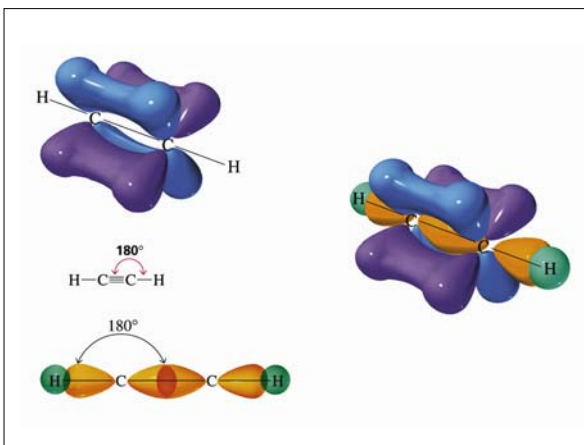


Idrogenazione Catalitica

- Alchene + H₂ → Alcano
- Catalizzatore: generalmente Pt, Pd o Ni.
- Catalisi eterogenea
- Addizione syn

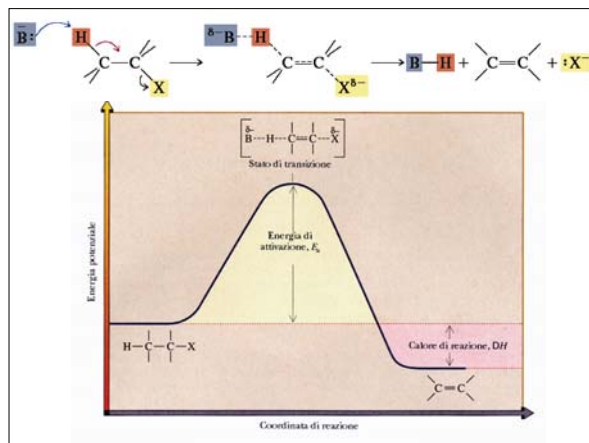
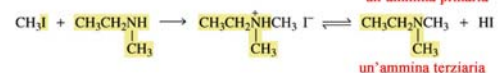
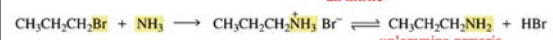
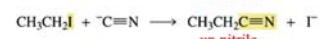
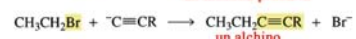
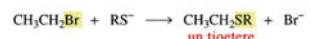
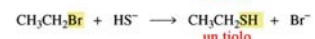
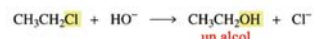
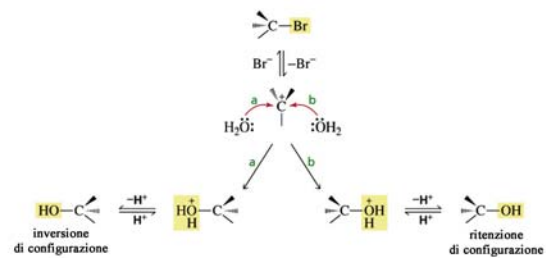
catalyst with hydrogen adsorbed
catalyst with hydrogen and alkene adsorbed
hydrogen inserted into C=C
alkane product released from catalyst

32

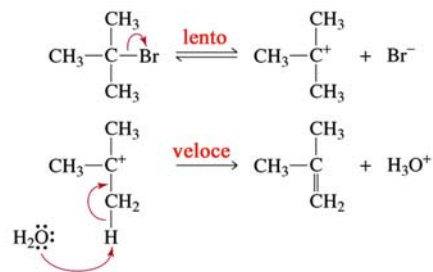


Sostituzione nucleofila monomolecolare

Andamento stereochimico di una S_N1



meccanismo della reazione E1



Composti Aromatici il Benzene

110

Calore di idrogenazione ($\Delta H_{\text{idrog}}^0$) è il calore che si libera quando il composto viene idrogenato. Gli alcheni monosostituiti hanno $\Delta H_{\text{idrog}}^0$ di circa 30 Kcal mol⁻¹. L'1,4-pentadiene ha un $\Delta H_{\text{idrog}}^0$ che è circa il doppio mentre l'1,3-butadiene ha un $\Delta H_{\text{idrog}}^0$ circa 3,5 Kcal mol⁻¹ più basso del previsto

Alchene	Prodotto	$\Delta H_{\text{idrog}}^0$	
		kcal/mol	kJ/mol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1-Butene	$\xrightarrow{-\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	30,3	127
CH_3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 2-Metil-1-butene	$\xrightarrow{-\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	28,9	113
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 1,3-Butadiene	$\xrightarrow{-\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	26,7	112
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 1,3-Butadiene	$\xrightarrow{-2\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	57,1	239
CH_3 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}=\text{CH}_2$ 2-Metil-1,3-butadiene	$\xrightarrow{-2\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	53,4	223
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,4-Pentadiene	$\xrightarrow{-2\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	60,8	254
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,3-Essadiene	$\xrightarrow{-2\text{H}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	60,5	253

111

Calori di Idrogenazione

per dare cicloesano (kJ/mol)



120



231



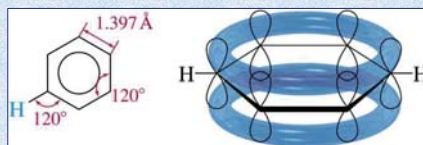
208

Il calore di idrogenazione del benzene è 152 kJ/mol minore di quanto atteso (3 volte il calore di idrogenazione del cicloesene)

112

Benzene: Risonanza

Ogni C ibridizzato sp^2 ha un orbitale p perpendicolare all'anello che si sovrappone con gli altri.



113

Composti Eterociclici Aromatici



piridina



pirrolo



furano



tiofene

Un composto eterociclico è un composto ciclico in cui uno (o più) degli atomi dell'anello è un atomo diverso dal carbonio

114

Esempi di Composti Eterociclici Aromatici



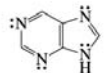
chinolina



indolo



imidazolo



purina



pirimidina

115

ALCOLI

Composto	Formula di struttura	pK _a
Acido cloridrico	HCl	-7
Acido acetico	CH ₃ COOH	4.8
Etantiolo	CH ₃ CH ₂ SH	8.5
Metanolo	CH ₃ OH	15.2
Acqua	H ₂ O	15.7
Etanolo	CH ₃ CH ₂ OH	15.9
2-metil-2-propanolo	(CH ₃) ₃ COH	18

Reazioni degli alcoli







- ROH + M ①
- ROH + HX
- Disidratazione
- Ossidazione

Ammine

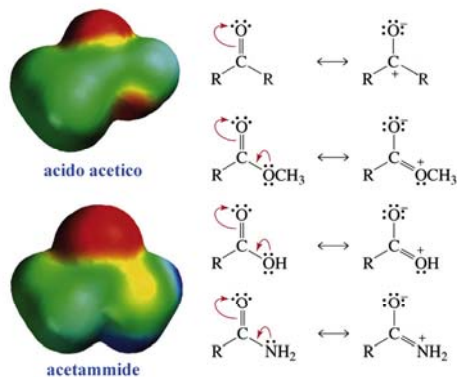
TABELLA 10.1 Proprietà fisiche di alcune ammine

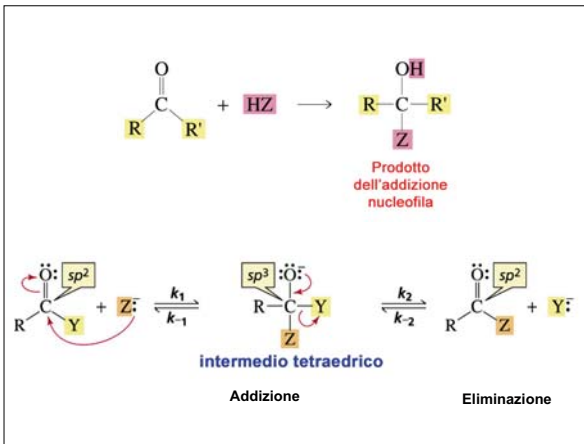
Nome	Formula di struttura	p.f. (°C)	p.e. (°C)	Solubilità in acqua
Ammoniaca	NH ₃	-78	-33	Molto solubile
Ammine primarie				
Metilammina	CH ₃ NH ₂	-95	-6	Molto solubile
Etilammina	CH ₃ CH ₂ NH ₂	-81	17	Molto solubile
Propilammina	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	-83	48	Molto solubile
Isopropilammina	(CH ₃) ₂ CHNH ₂	-95	32	Molto solubile
Butilammina	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	-49	78	Molto solubile
Benzilammina	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	—	185	Molto solubile
Cicloesilammina	C ₆ H ₁₁ NH ₂	-17	135	Poco solubile
Ammine secondarie				
Dimetilammina	(CH ₃) ₂ NH	-93	7	Molto solubile
Dietilammina	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	-48	56	Molto solubile
Ammine terziarie				
Trimetilammina	(CH ₃) ₃ N	-117	3	Molto solubile
Trietilammina	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	-114	89	Poco solubile
Ammine aromatiche				
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	-6	184	Poco solubile
Ammine eterocicliche aromatiche				
Piridina	C ₅ H ₅ N	-42	116	Molto solubile

TABELLA 10.2 Forza basica di alcune ammine e forza acida dei loro acidi coniugati*

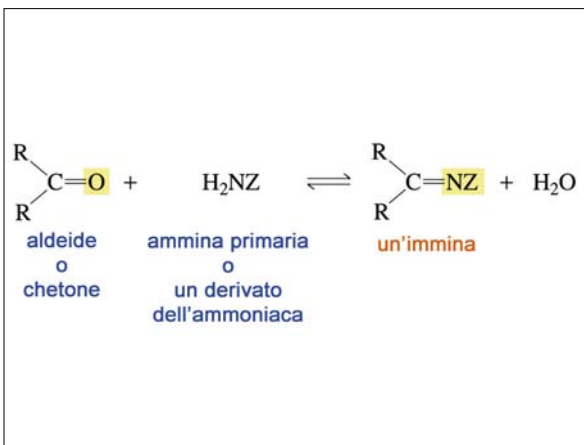
Ammine	Struttura	pK _a	pK _b
Ammoniaca	NH ₃	9.24	9.26
Ammine primarie			
Metilammina	CH ₃ NH ₂	10.64	10.64
Etilammina	CH ₃ CH ₂ NH ₂	10.61	10.61
Cicloesilammina	C ₆ H ₁₁ NH ₂	10.66	10.66
Ammine secondarie			
Dimetilammina	(CH ₃) ₂ NH	10.73	10.73
Dietilammina	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	10.98	10.98
Ammine terziarie			
Trimetilammina	(CH ₃) ₃ N	9.81	9.81
Trietilammina	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	10.75	10.75
Ammine aromatiche			
Anilina		4.63	9.37
4-Metilammina		5.08	8.92
4-Cloroammina		4.15	9.85
4-Nitroammina		1.0	13.0
Ammine eterocicliche aromatiche			
Piridina		5.25	8.75
Indacolo		6.95	7.05

Risonanza del gruppo carbonilico

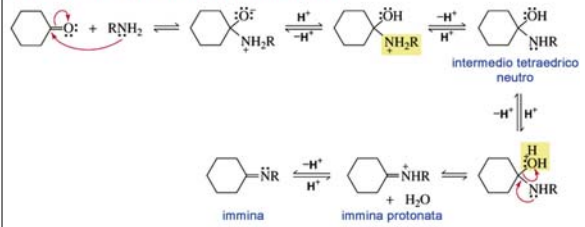




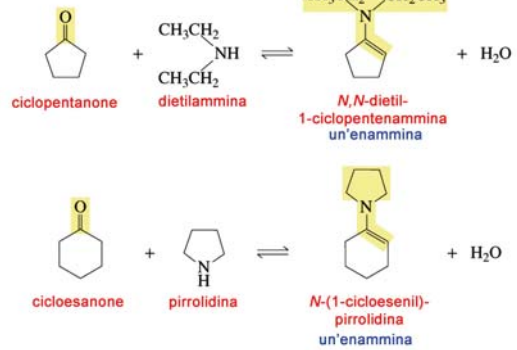
pKa degli acidi coniugati dei gruppi uscenti in derivati carbonilici			
Composto carbonilico	Gruppo uscente	Acido coniugato del gruppo uscente	pKa
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Br}$	Br^-	HBr	-9
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$	Cl^-	HCl	-7
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	^-OCR	RCOOH	-3-5
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}'$	$^-\text{OR}'$	$\text{R}'\text{OH}$	-15-16
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	^-OH	H_2O	15.7
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	$^-\text{NH}_2$	NH_3	36
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	R^-	RH	-50
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	H^-	H_2	molto grande

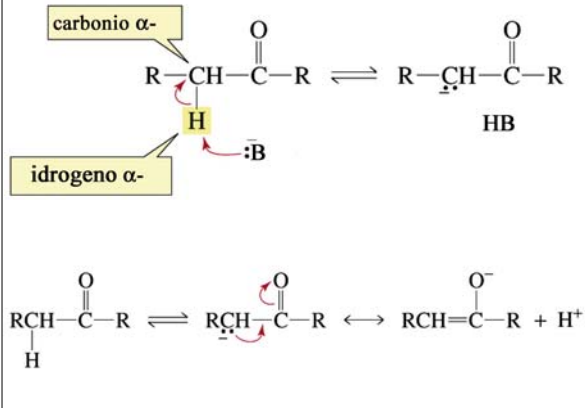


meccanismo per la formazione di un'immina



1

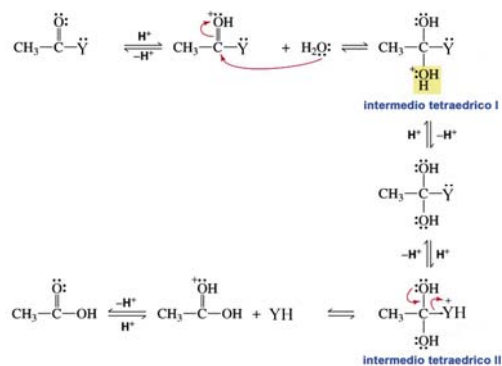




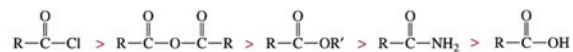
Le reazioni caratteristiche dei derivati degli acidi carbossilici sono le reazioni di addizione-eliminazione al carbonio carbonilico



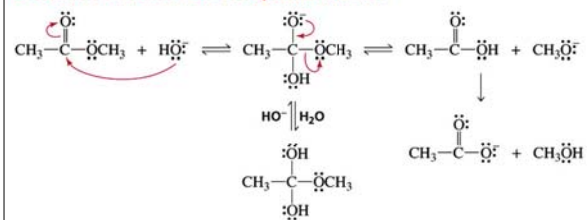
Reazione di idrolisi



Scala di reattività



meccanismo di idrolisi di un estere promossa da basi



Reazione di saponificazione di un estere

