

# Chimica Organica

In passato, i composti chimici erano suddivisi in due grandi gruppi, inorganici e organici, in base alla loro origine. La chimica organica diveniva così la chimica dei composti del carbonio.

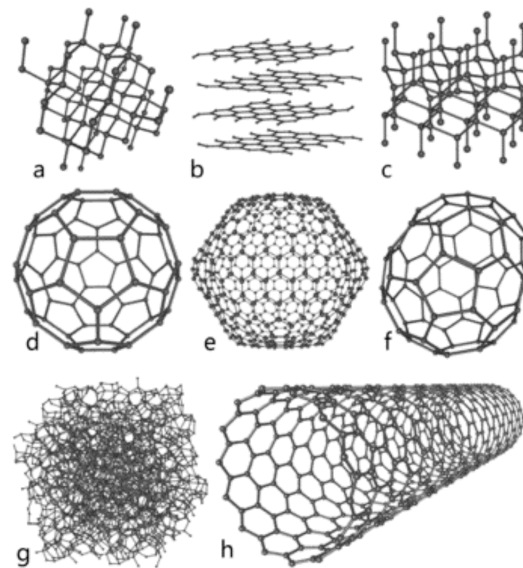
Il mantenimento della distinzione era ed è giustificato:

- tutti i cosiddetti composti organici contengono il carbonio
- i composti del carbonio sono molto più numerosi dei composti di tutti gli altri elementi messi insieme
- il carbonio ha reattività particolari grazie alla sua configurazione elettronica.

## Il carbonio: il "lego" atomico.

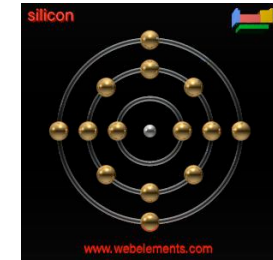
1. Il C può formare lunghe catene covalenti dando origine a moltissimi composti diversi.
2. Il C può formare legami singoli, doppi e tripli.
3. Il C può formare legami covalenti forti con: H, O, S, P, N e con gli alogeni.

Composti allotropici del carbonio





## Vita al carbonio vs vita al silicio

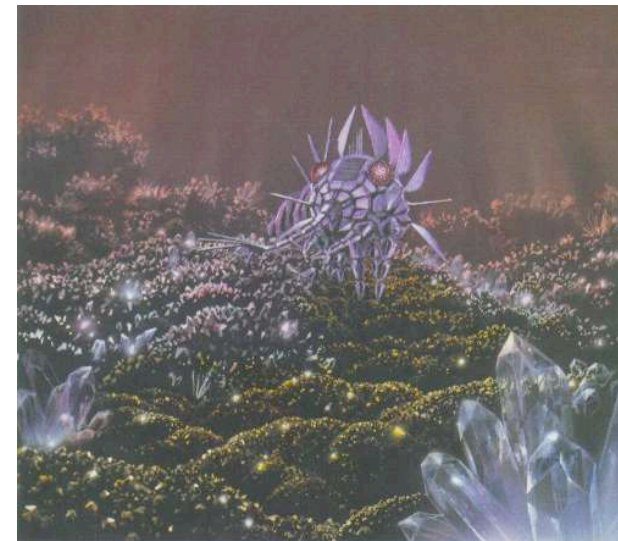


- Il carbonio forma legami C-C più stabili di quelli Si-Si (356 kJ/mol vs 230 kJ/mol)
- Il prodotto di ossidazione del silicio  $\text{SiO}_2$  è un solido, mentre la  $\text{CO}_2$  è gassosa.
- Il carbonio forma composti chirali cosa che non accade con il silicio.



### Vita al silicio, "A Martian Odyssey" (S. Weisbaum)

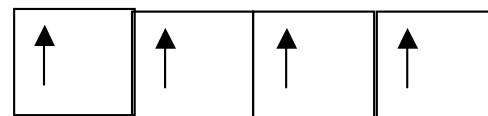
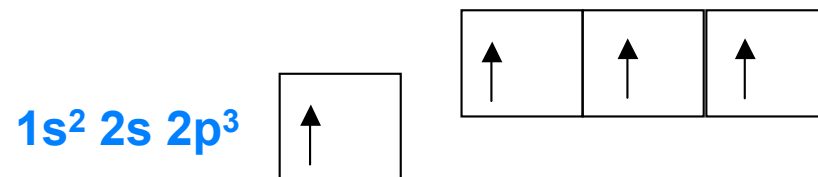
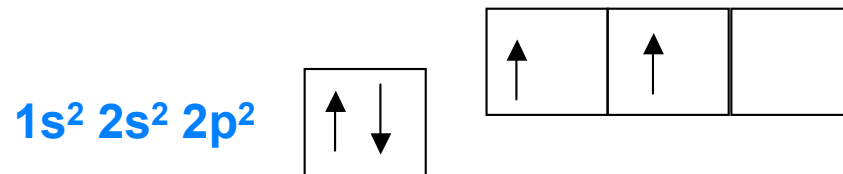
Those bricks were its waste matter... We're carbon, and our waste is carbon dioxide, and this thing is silicon, and its waste is silicon dioxide-silica. But silica is a solid, hence the bricks. And it build itself in, and when it is covered, it moves over to a fresh place to start over.





In realtà, tranne pochissime eccezioni (ad esempio, CO), il carbonio forma sempre 4 legami.

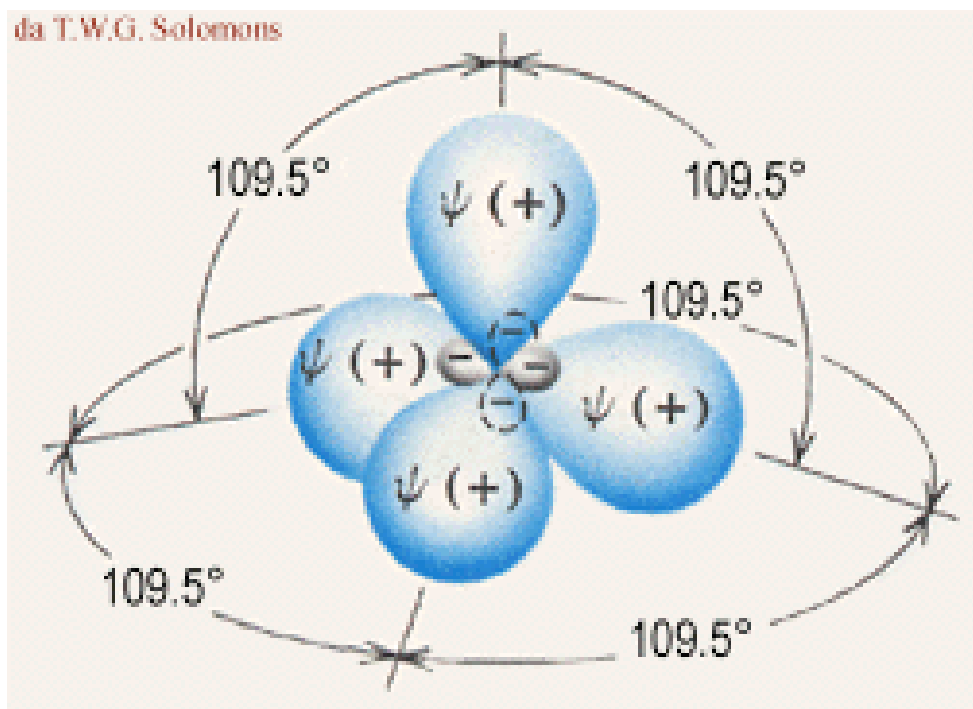
**Ibridazione:** con poca spesa di energia (compensata dalla possibilità di formare 4 legami covalenti anziché 2) il carbonio può disaccoppiare gli elettroni dell'orbitale 2s e promuoverne uno nell'orbitale vuoto  $2p_z$ , assumendo una configurazione elettronica di tipo:  $1s^2 2s 2p^3$ .



**Orbitale ibrido  $sp^3$**

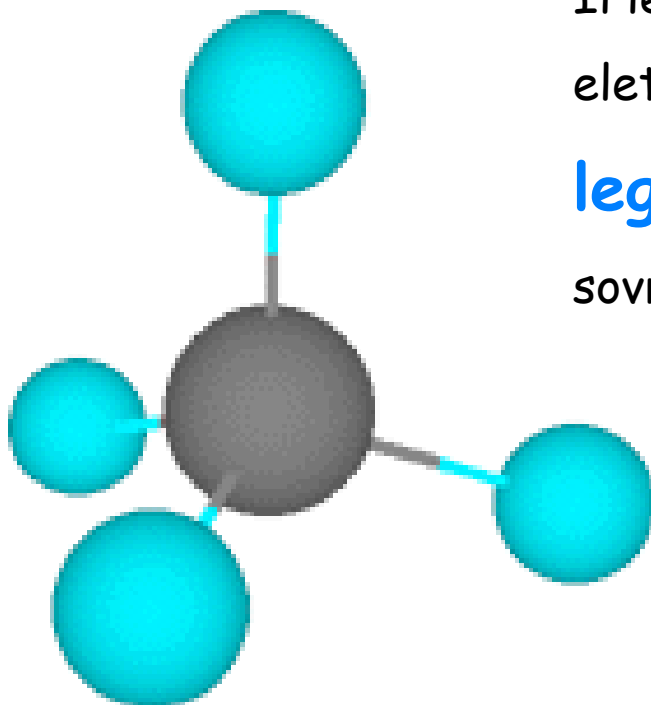
4 orbitali  
energeticamente  
equivalenti

I 4 orbitali ibridi  $sp^3$  si dispongono nello spazio in modo da risultare il più lontano possibile tra di loro, sono quindi orientati verso i vertici di un **tetraedro** regolare e formano angoli di  $109^\circ 28'$

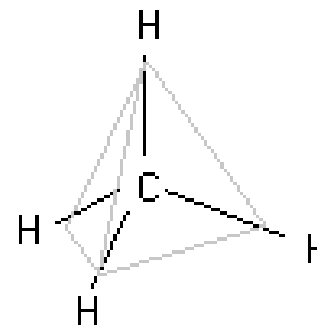
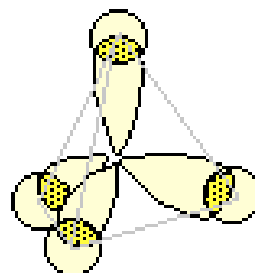


Ibridazione  $sp^3$

## Metano: CH<sub>4</sub>

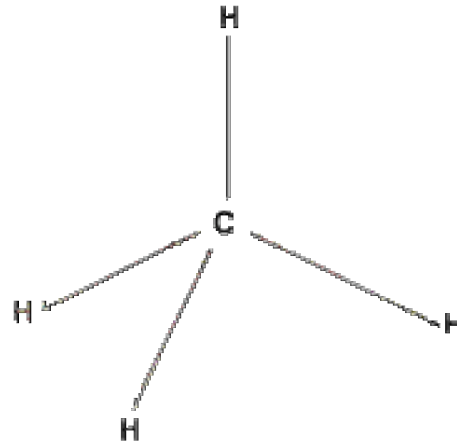


Il legame che risulta dalla combinazione di un elettrone  $sp^3$  e l'elettrone  $1s$  dell'idrogeno è un **legame  $\sigma$**  (legame direzionale e di massima sovrapposizione degli orbitali atomici coinvolti)

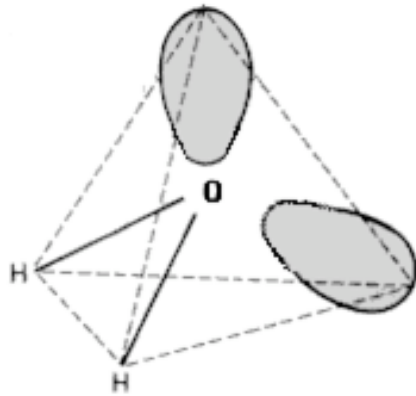


Questa situazione caratterizza gli **ALCANI**, in cui il carbonio forma 4 legami di tipo  $\sigma$ , *disposti nello spazio con geometria tetraedrica.*

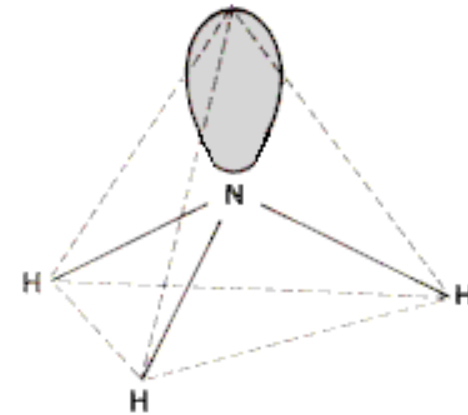
## Strutture tetraedriche a confronto: ibridazione $sp^3$



Metano:  $CH_4$



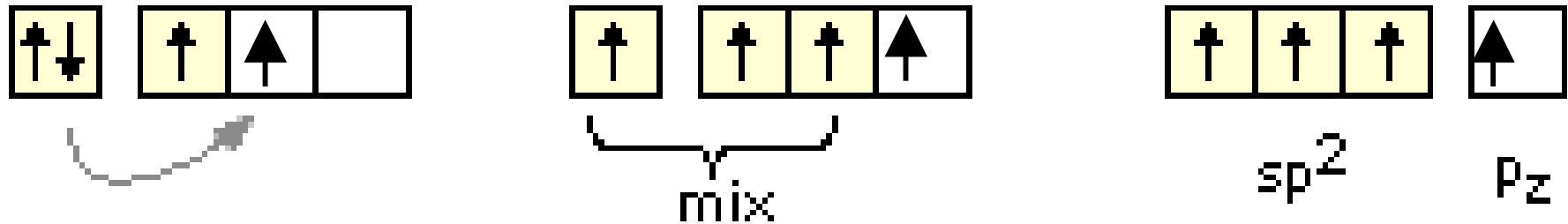
Acqua  $H_2O$



Ammoniaca  $NH_3$

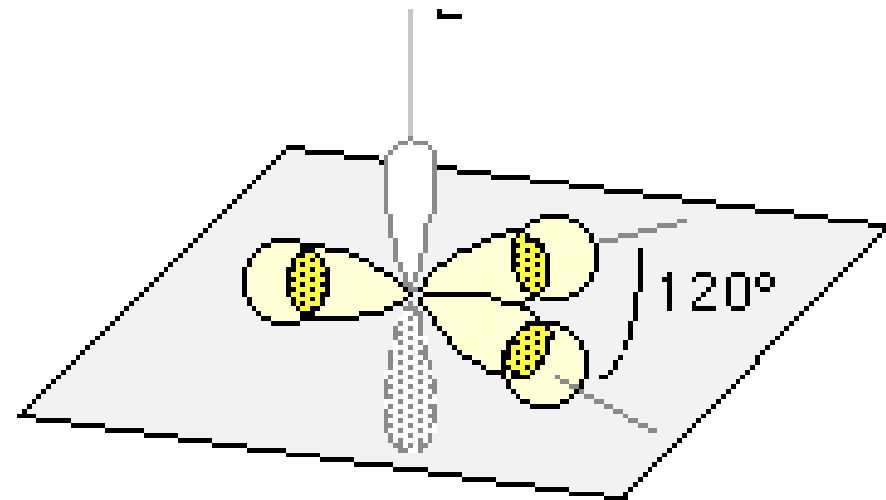
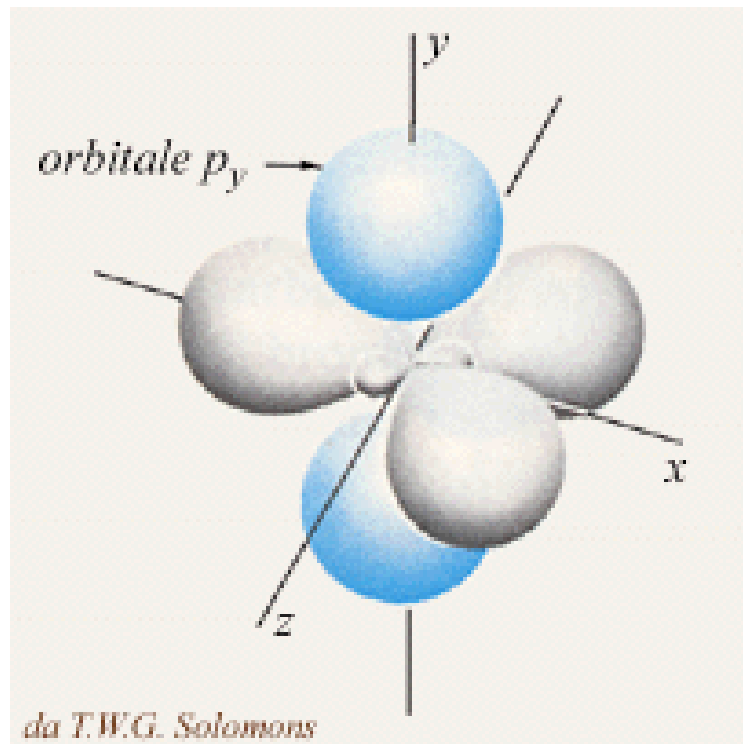


Nell' ibridazione  $sp^2$ , sono ibridati gli orbitali  $2s$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$  in modo da formare 3 orbitali equivalenti



Gli orbitali ibridi si dispongono su un piano con angoli di  $120^\circ$  l'uno dall'altro. La geometria è quindi **planare-triangolare**.

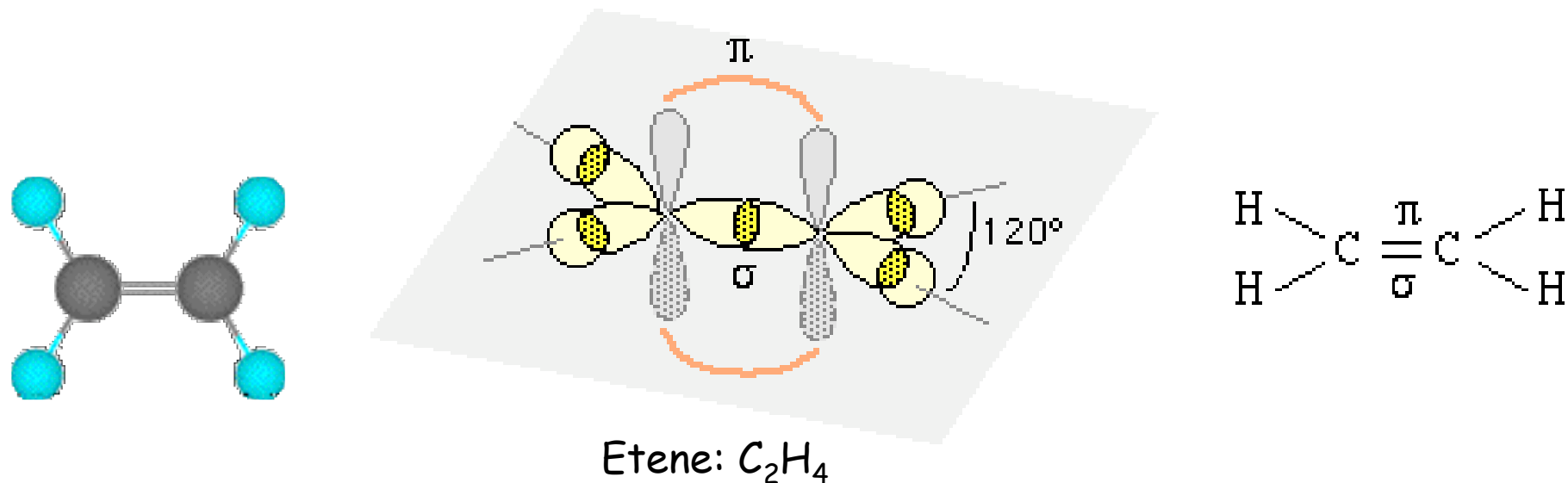
L'orbitale  $2p_z$  che non partecipa all'ibridazione è disposto perpendicolarmente al piano sul quale giacciono gli orbitali ibridi.



Ibridazione  $sp^2$

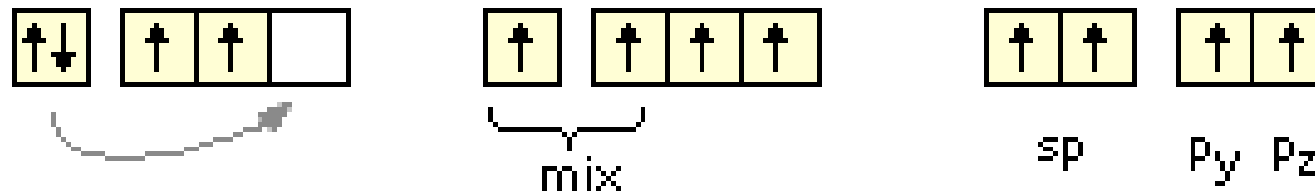
I 3 orbitali complanari formano legami  $\sigma$ , mentre l'orbitale  $2p_z$  forma un cosiddetto **legame  $\pi$** .

Tra due atomi legati da un doppio legame **non si può avere libera rotazione**, che è invece possibile attorno al legame semplice  $\sigma$ .

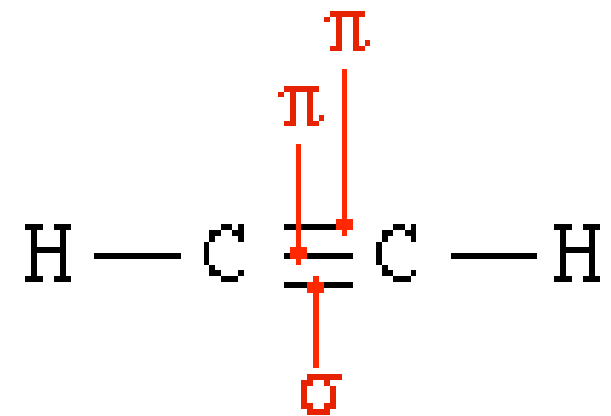
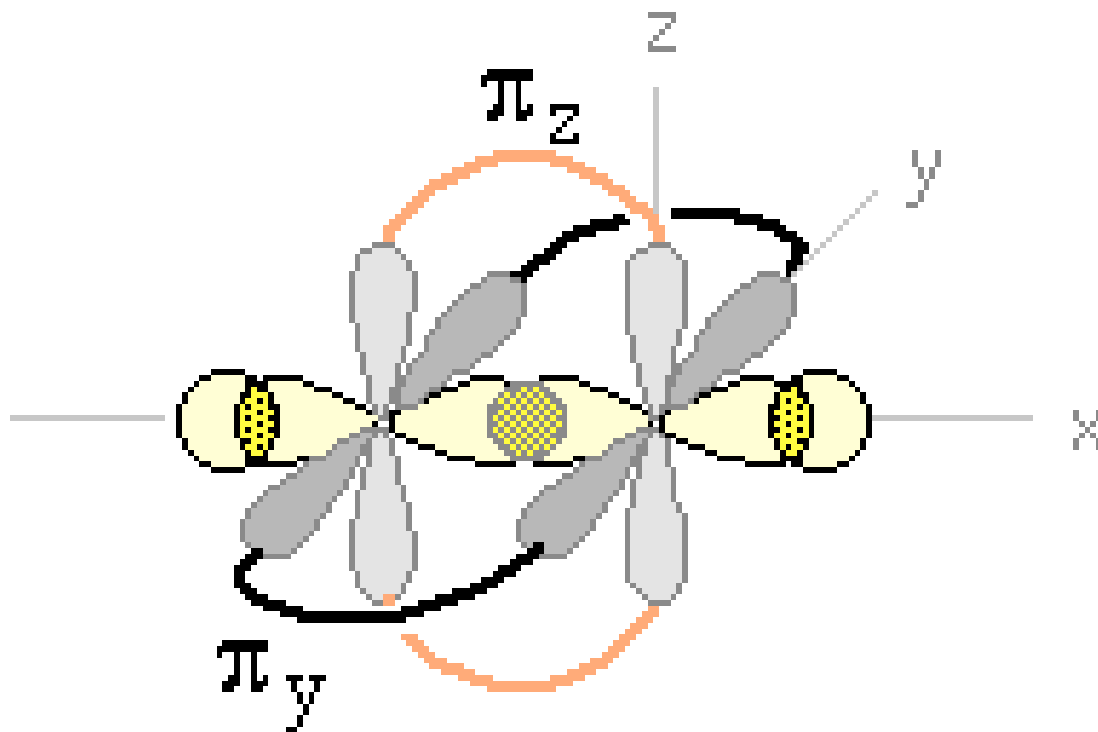


Questa situazione caratterizza gli **ALCHENI**, gli idrocarburi che contengono un doppio legame Carbonio-Carbonio.

Nella **ibridazione sp**, solo gli elettroni  $2s$  e  $2p_x$  sono ibridati, generando 2 orbitali lineari equivalenti; gli elettroni  $2p_y$  e  $2p_z$  rimangono indisturbati. Gli orbitali ibridi  $sp$  formano un legame  $\sigma$ , orientati in direzione opposta lungo una linea retta (geometria *lineare*, angolo di  $180^\circ$ ), mentre ciascuno degli orbitali puri forma un legame di tipo  $\pi$ .



L'ibridazione  $sp$  si trova nei composti che contengono un triplo legame C-C (**ALCHINI**).



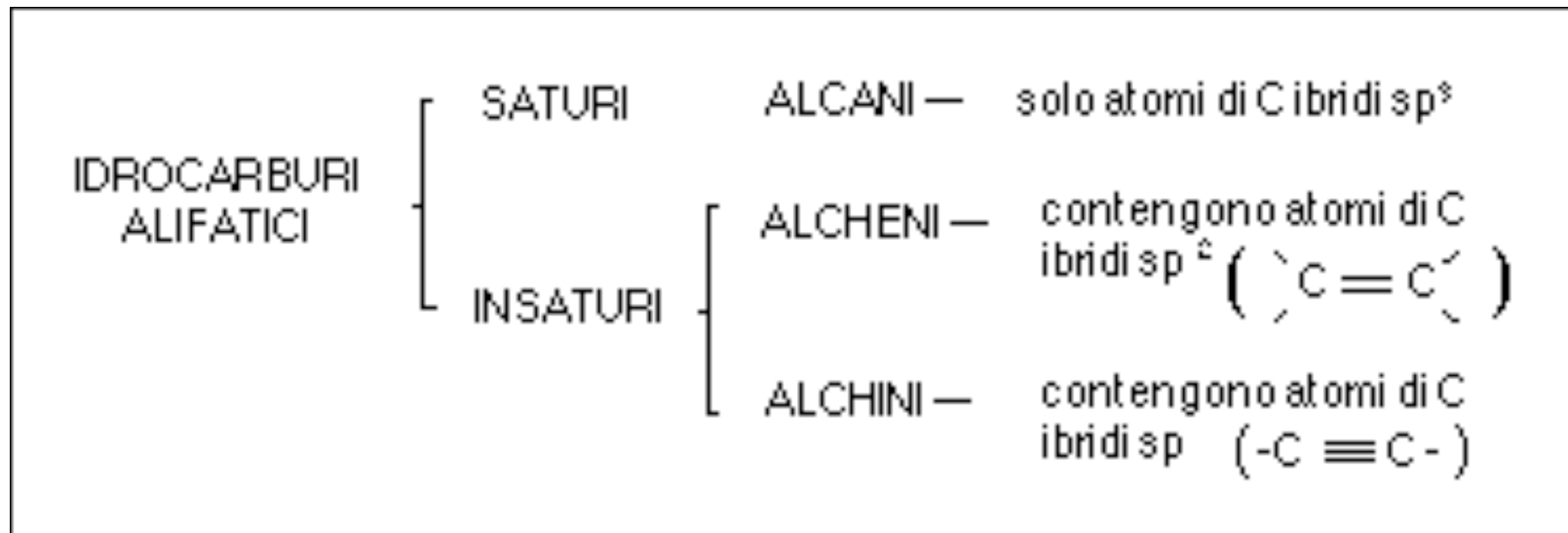
Etino:  $C_2H_2$

# Idrocarburi

Composti del carbonio con l'idrogeno.

Possono essere suddivisi in quattro grandi gruppi:

- 1 **Alifatici** a catena aperta
- 2 **Ciclici** composti chiusi ad anello
- 3 **Aromatici** contengono almeno un anello benzenico
- 4 **Eterociclici** contenenti nell'anello atomi diversi dal carbonio.



## Idrocarburi

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 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.

**TABELLA 3.1** Nomi, formule molecolari e formule di struttura abbreviate dei primi 20 alcani con catene non ramificate

Nome	Formula molecolare	Formula di struttura abbreviata	Nome	Formula molecolare	Formula di struttura abbreviata
metano	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	undecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>
etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>
propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	tridecano	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>
butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> CH <sub>3</sub>
pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	pentadecano	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub>
esano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	esadecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>3</sub>
eptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	eptadecano	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> CH <sub>3</sub>
ottano	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	ottadecano	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CH <sub>3</sub>
nonano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	nonadecano	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>
decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	eicosano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> CH <sub>3</sub>




# Derivati del petrolio e loro composizione.

Hydrocarbon name	Petroleum products
Methane	Natural gas
Ethane	
Propane	LPG
Butane	
Pentane	Petroleum ether
Hexane	
Heptane	Gasoline
Octane	
Nonane	
Decane	
Undecane	
Dodecane	
Tridecane	Kerosene
Tetradecane	
Pentadecane	Diesel fuel
Hexadecane	
Heptadecane	Lube oils
Octadecane	
Nonadecane	Petrolatum
Eicosane	

## Proprietà fisiche degli alcani

La molecola degli alcani è *apolare* in quanto comprende solo legami covalenti, disposti in modo del tutto simmetrico.

✓ *Solubilità ?*  *Insolubili in acqua.*

Le attrazioni intermolecolari sono dovute a deboli forze di Van der Waals, tanto più forti quanto più grande è la molecola.

**TABELLA 3.4 Proprietà fisiche di alcuni alcani non ramificati**

Nome	Formula di struttura abbreviata	Punto di fusione (°C)	Punto di ebollizione (°C)	*Densità del liquido (g/mL a 0°C)
metano	CH <sub>4</sub>	-182	-164	(gas)
etano	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-183	-88	(gas)
propano	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-190	-42	(gas)
butano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-138	0	(gas)
pentano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-130	36	0.626
esano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	-95	69	0.659
eptano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	-90	98	0.684
ottano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	-57	126	0.703
nonano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	-51	151	0.718
decano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	-30	174	0.730

\* Per confronto, la densità di H<sub>2</sub>O è 1 g/mL a 0°C.

## Nomenclatura IUPAC degli Alcani

1. Si sceglie come struttura base la catena più lunga possibile.
2. Si considera il composto come derivato da questa struttura per sostituzione degli atomi di idrogeno con gruppi alchilici.

[alchilici: gruppi che contengono un idrogeno in meno del relativo alcano.

$\text{CH}_3-$ , metile;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2-$ , etile;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ , propile; ecc.]

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-*, ecc.
5. Se vi sono gruppi alchilici diversi legati alla catena principale si elencano in ordine di grandezza crescente (prima i metili, poi gli etili, i propili, i butili, ecc.).

**TABELLA 3.3 Nomi dei più comuni gruppi alchilici**

Nome	Formula di struttura abbreviata	Nome	Formula di struttura abbreviata
metile	$\text{—CH}_3$	isobutile	$\text{—CH}_2\text{CHCH}_3$   $\text{CH}_3$
etile	$\text{—CH}_2\text{CH}_3$	<i>sec</i> -butile	$\text{—CHCH}_2\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$
propile	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<i>terz</i> -butile	$\text{—CCH}_3$   $\text{CH}_3$
isopropile	$\text{—CHCH}_3$   $\text{CH}_3$		
butile	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		

## Classificazione degli atomi di carbonio

Un atomo di carbonio potrà essere: **primario**, **secondario**, **terziario** o **quaternario**, a seconda che leghi uno, due, tre o quattro altri atomi di carbonio.

$\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \\   \ \   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \ \   \\ \text{H} \ \text{H} \end{array}$	<p>Each C is attached to <u>one</u> other C atom; therefore, each is a <u>primary</u> C.</p>
$\begin{array}{c} \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \\   \ \   \ \   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \ \   \ \   \\ \text{H} \ \text{H} \ \text{H} \end{array}$	<p>The middle C (C#2) is attached to <u>two</u> other C atoms; therefore, it is a <u>secondary</u> C. (The end C's -- #1 &amp; #3 -- are primary.)</p>
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<p>The top middle C is attached to <u>three</u> other C atoms; therefore, it is a <u>tertiary</u> C. (The three end C's are all primary.)</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<p>The middle C is attached to <u>four</u> other C atoms; therefore, it is a <u>quaternary</u> C. (The four end C's are all primary.)</p>

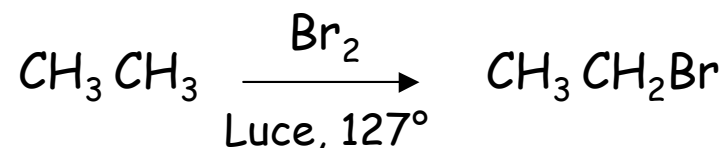
Metil-propano

Di-metil-propano

## Reazioni degli alcani

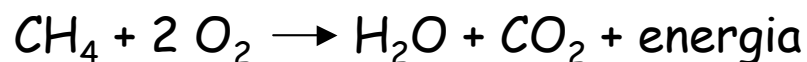
Gli alcani sono **inerti** verso la maggior parte dei reagenti e danno solo poche reazioni che avvengono in condizioni drastiche

### Alogenazione



### Ossidazione

Gli alcani si ossidano quindi piuttosto difficilmente e, quando lo fanno, vanno automaticamente al massimo grado di ossidazione ( $\text{CO}_2$ ):



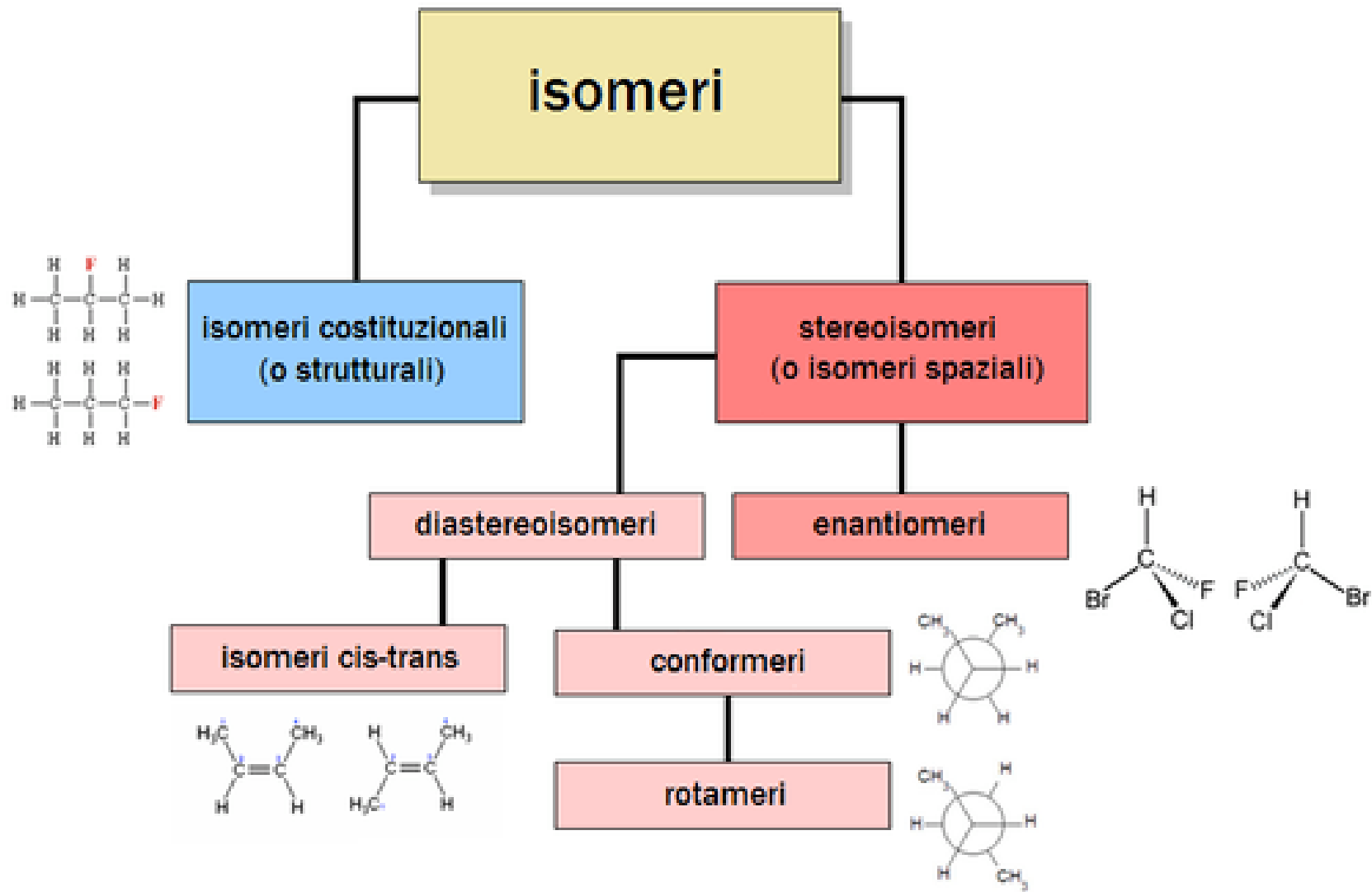
# ISOMERIA

L'**isomeria** è quel fenomeno per il quale sostanze diverse per proprietà fisiche e spesso anche per comportamento chimico hanno la stessa formula bruta, cioè stesso peso molecolare e stessa composizione percentuale.

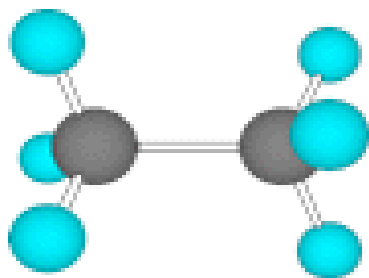
**Isomeri costituzionali**: disposizione e modalità di legame degli atomi  
(di struttura, di posizione, di funzione)

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

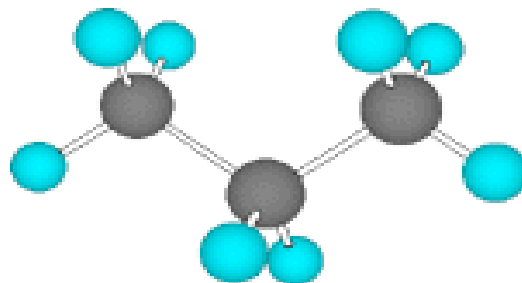




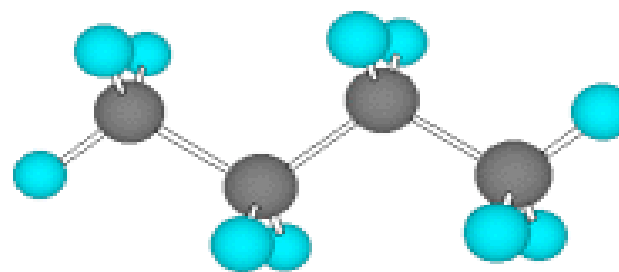
# ALCANI



etano ( $C_2H_6$ )



propano ( $C_3H_8$ )



butano ( $C_4H_{10}$ ).

A partire dal butano si incontra negli alcani il fenomeno della **isomeria**. Si ha **isomeria** quando *due molecole che hanno la stessa formula bruta, hanno struttura diversa*.

Il **butano** ha due isomeri: il *normal*/butano (*n*-butano) e l'*isobutano* (o metilpropano).

All'aumentare del numero di atomi di C aumenta il numero di isomeri possibili:

$C_4H_{10}$  → 2 isomeri

$C_5H_{12}$  → 3 isomeri

$C_6H_{14}$  → 5 isomeri

$C_7H_{16}$  → 9 isomeri

$C_8H_{18}$  → 18 isomeri

$C_9H_{20}$  → 35 isomeri

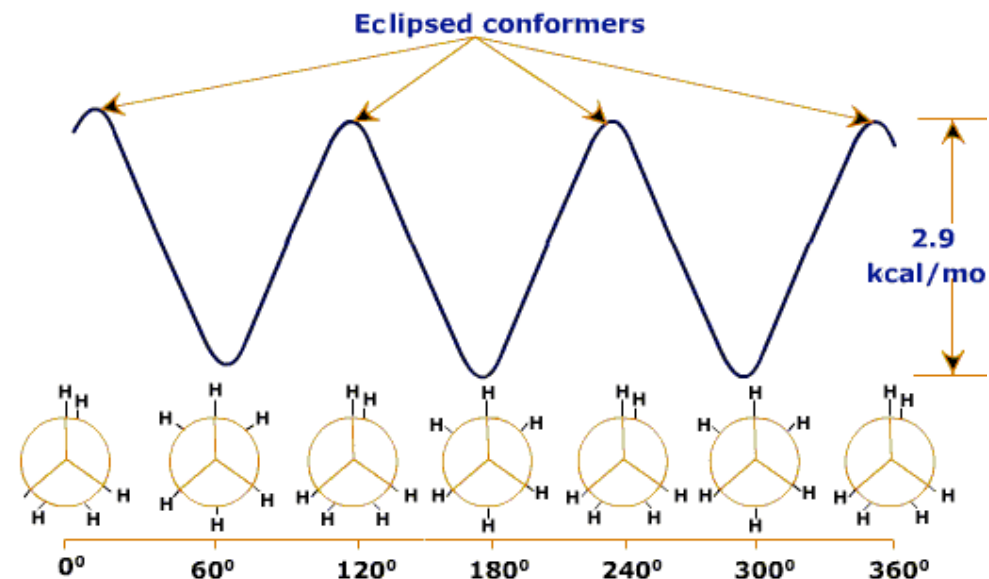
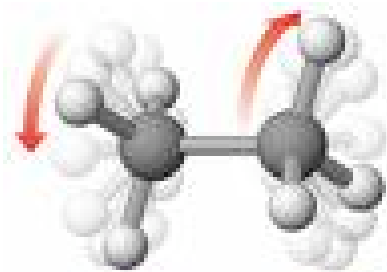
.....

$C_{40}H_{82}$  → 62.491.178.805.831 isomeri

## Stereoisomeria

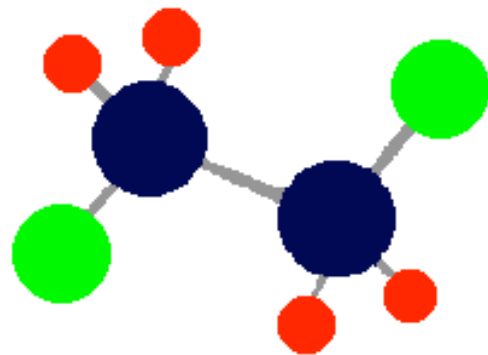
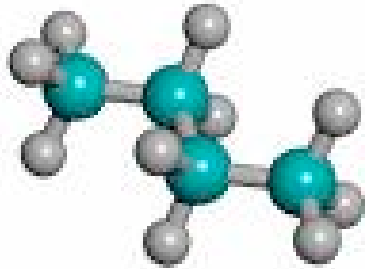
**Isomeria di conformazione:** strutture molecolari che possono essere convertite l'una nell'altra senza rottura di legami covalenti.

Intorno al legame  $\sigma$  vi è libera rotazione  $\rightarrow$  la struttura dell'etano può assumere tutte le possibili posizioni, intermedie tra due conformazioni limite: la *sfasata* e la *eclissata*.

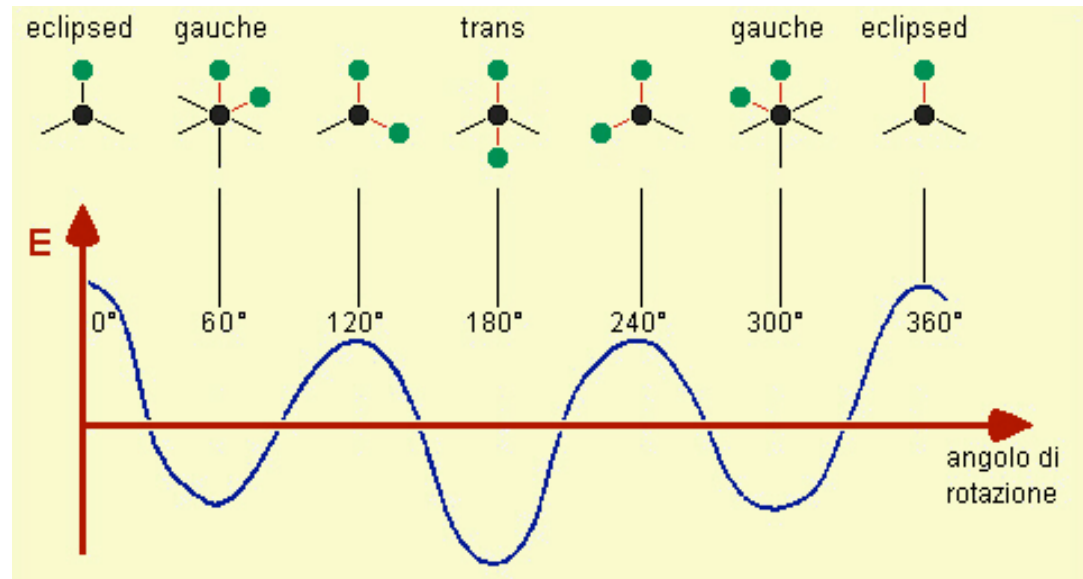


La conformazione sfasata è più stabile (ha una energia potenziale inferiore alla eclissata di 2.9 kcal/mole)

Nel caso di molecole come il 1,2-dicloro etano o del butano esistono massimi e minimi relativi.

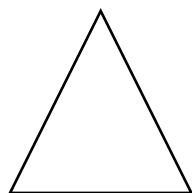


1,2-dichloroethane



## CICLOALCANI

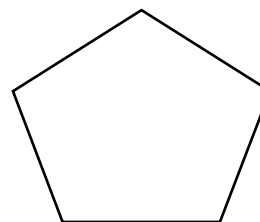
I cicloalcani sono idrocarburi saturi che presentano una catena ciclica di atomi di C.



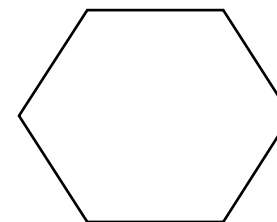
ciclopropano



ciclobutano



ciclopentano

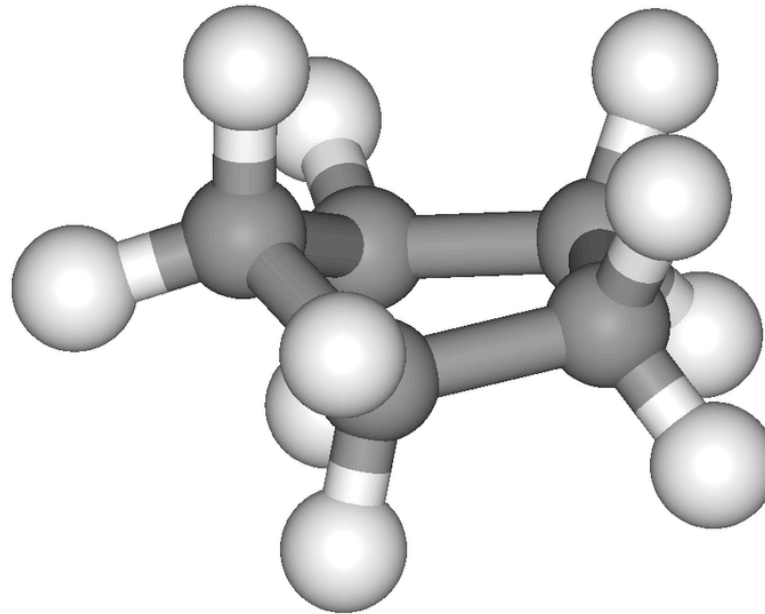


cicloesano

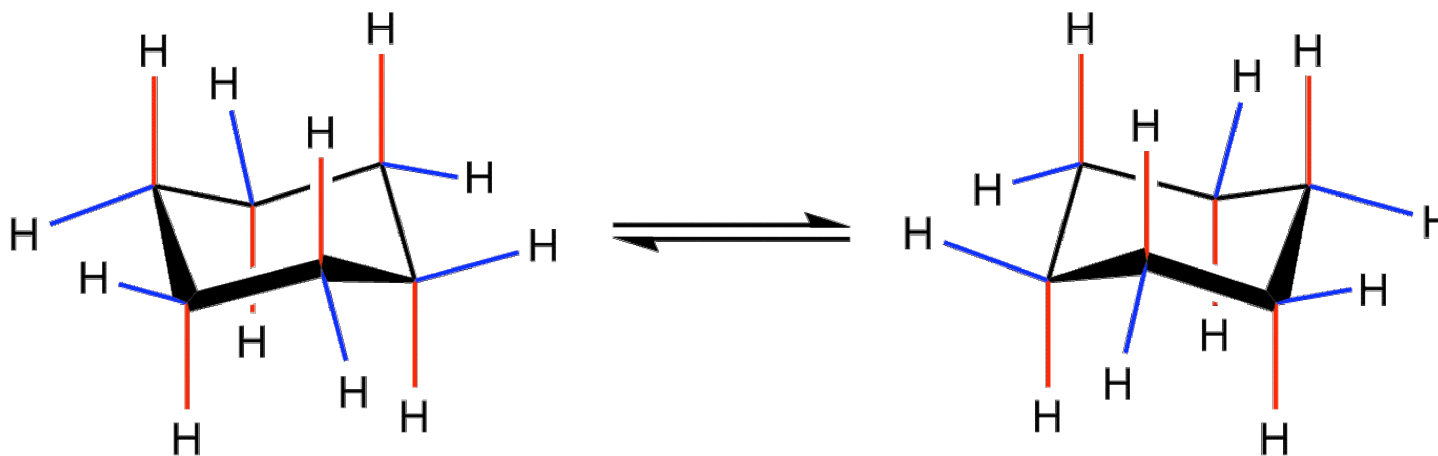
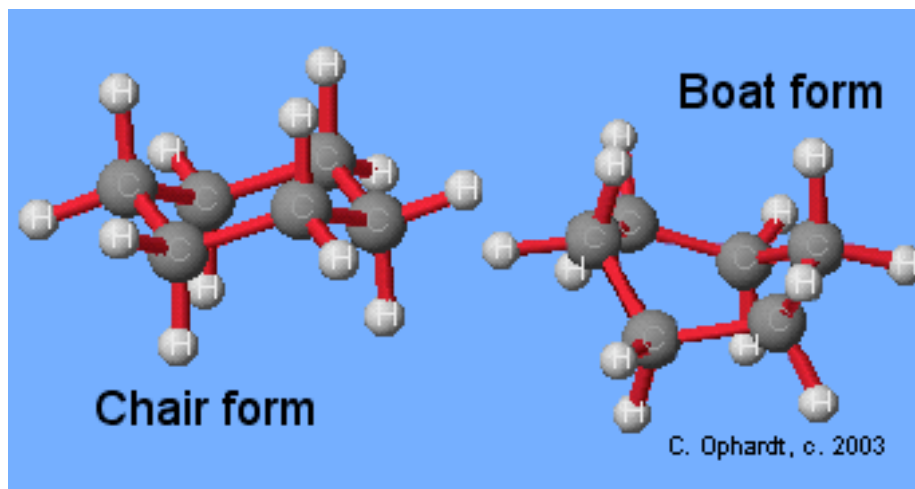
Possono dare *reazioni di addizione* che provocano la rottura dell'anello e la formazione di composti a catena aperta.

Il fatto insolito che un alcano dia reazioni di addizione è possibile in quanto i cicloalcani hanno una cosiddetta *tensione di anello* o *tensione angolare*.

- 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**.



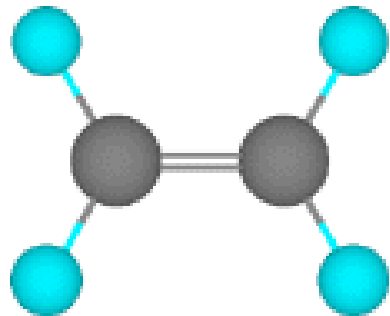
La forma *a sedia* è la più stabile perché è *priva di tensioni torsionali* date dalladisposizione sfalsata dei legami di ogni coppia carbonio-carbonio ed ha *minore repulsione sterica*.



## Idrocarburi insaturi: **ALCHENI**

Gli alcheni sono gli idrocarburi caratterizzati dalla presenza di un *doppio legame* carbonio-carbonio.

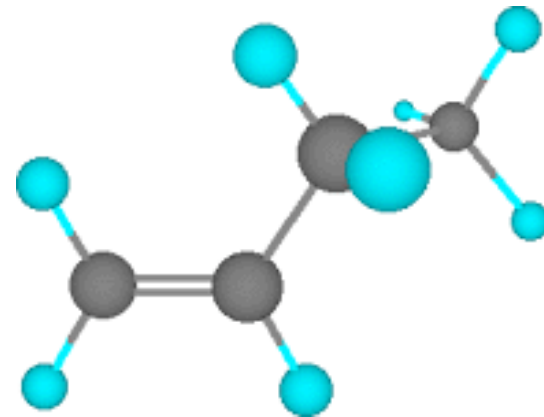
Il suffisso distintivo della serie è **-ene**



Etene  
 $C_2H_4$



Propene  
 $(C_3H_6)$



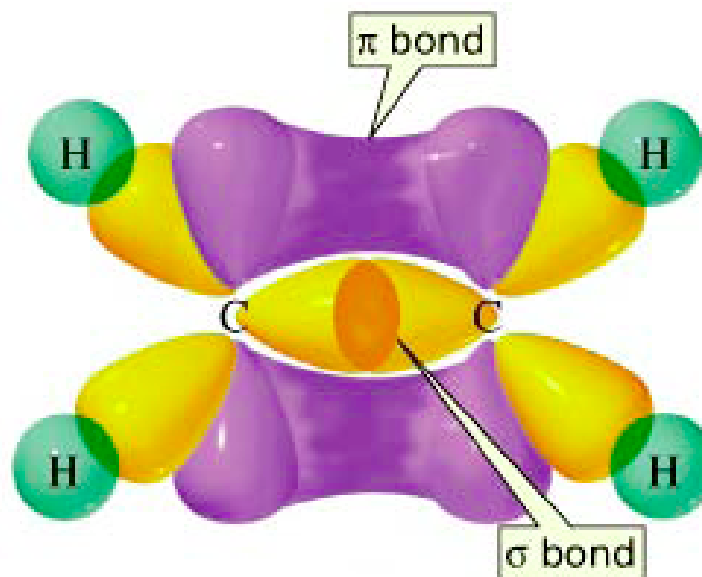
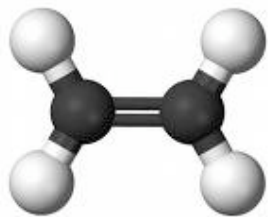
butene  
 $(C_4H_8)$ .



Il **doppio legame** carbonio-carbonio è formato da un **legame  $\sigma$**  (energia di legame ca. 83 kcal/mole), derivante dalla sovrapposizione di due orbitali  $sp^2$  dei due atomi di carbonio e da un **legame  $\pi$**  (energia di legame ca. 62 kcal/mole), dato dalla parziale sovrapposizione dei due orbitali p.

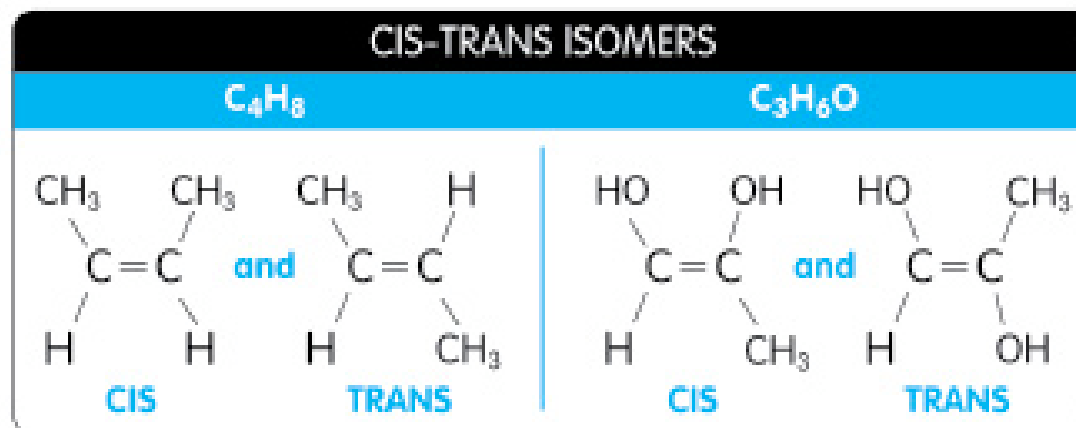
Il **doppio legame** è quindi più forte di un **legame semplice** (145 contro 83 kcal/mole) e la distanza di legame risulta inferiore (1,34 contro 1,53 Å).

La molecole è planare.



## 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 C-C non può ruotare, quindi anche negli idrocarburi ciclici.

