

4

# CHIMICA ORGANICA



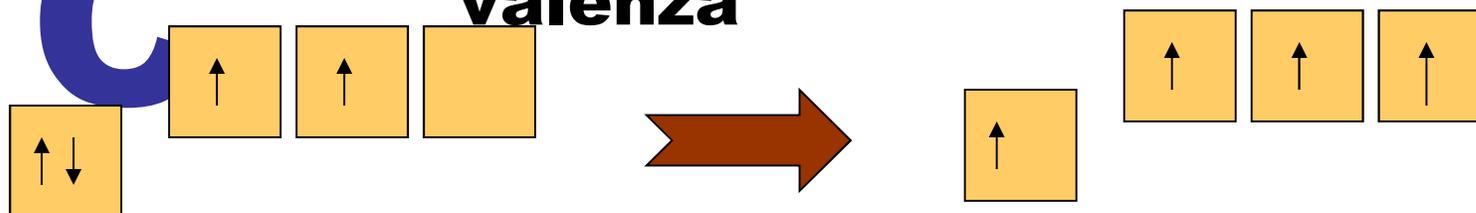
**6**

**IV gruppo**

**6 elettroni totali**

**C**

**4 elettroni di  
valenza**



**SEMPRE 4 LEGAMI**

**(di cui max 2 di tipo  $\pi$ )**

**FORMA FORTI LEGAMI CON SE  
STESSO (CATENE, ANELLI)**



# Forze di legame medie in kJ / mol

C-C	350	S-S	251
C=C	611	C-F	440
C≡C	837	C-Cl	330
C-H	410	F-F	155
C-O	360	Cl-Cl	243
C=O	740	N-N	163
C-N	306	O-O	197
C=N	615	Si-Si	180
O-H	464	Si-O	370

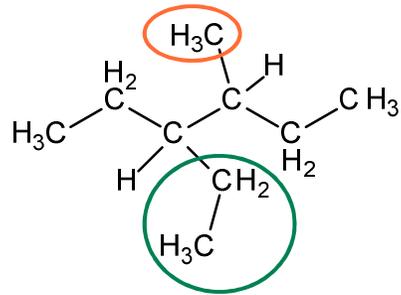


## GLI ALCANI LINEARI ( $C_nH_{2n+2}$ )

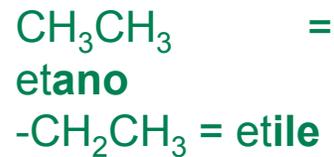
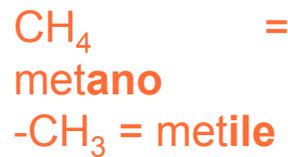
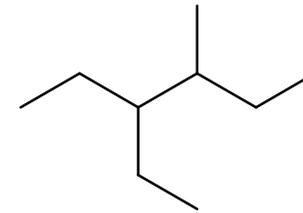
FORMULA DI STRUTTURA	FORMULA	NOME	T. eb. (°C)
CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	metano	- 164°
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	etano	- 89°
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	propano	- 42°
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	butano	- 0,5 °
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	pentano	+ 36°
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	esano	+ 69°
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	eptano	+ 98°
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	ottano	+ 126°
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	nonano	+ 151°
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	decano	+ 183°



Nella nomenclatura degli alcani ramificati, va dato il nome alla catena lineare più lunga possibile e poi indicato il nome e la posizione dei sostituenti laterali:



anche rappresentabile come:

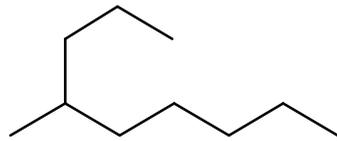
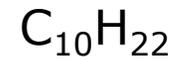


3-etil-4-metilesano

# RAPPRESENTAZIONE E NOMENCLATURA

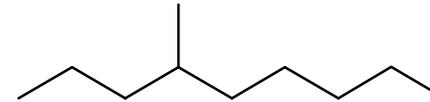


rappresentazione schematica del decano



2-propileptano ?

**NO**



4-metilnonano

REGOLA GENERALE: si sceglie la catena più lunga possibile, e si numerano i sostituenti (ramificazioni, col suffisso -ile) con i numeri più piccoli possibile, in ordine alfabetico.



## ISOMERI

quando il numero di atomi di carbonio aumenta, il numero di possibili isomeri con la stessa formula bruta si moltiplica rapidamente.

$C_nH_{2n+2}$	numero di isomeri
$n = 4$	2
$n = 6$	5
$n = 8$	18
$n = 10$	75
$n = 20$	366319

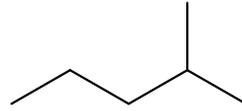
gli isomeri ramificati hanno forze intermolecolari minori e quindi un punto di ebollizione più basso rispetto agli isomeri lineari.



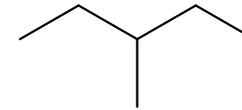
PROBLEMA: disegnare e nominare tutti i 5 possibili isomeri dell'esano ( $C_6H_{14}$ ).



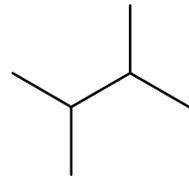
esano  
*n*-esano  
(*normal*-esano)



2-metilpentano



3-metilpentano



2,3-dimetilbutano



2,2-dimetilbutano

## CICLOALCANI, $C_nH_{2n}$

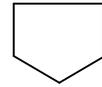
angoli interni di un poligono regolare:  $180^\circ - 360^\circ/n$



$60^\circ$



$90^\circ$



$108^\circ$



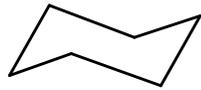
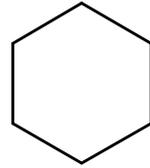
$120^\circ$



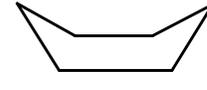
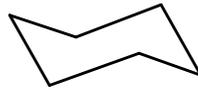
$\sim 129^\circ$



## CICLOESANO



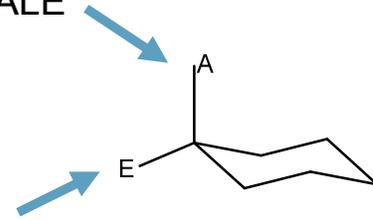
a sedia



a barca

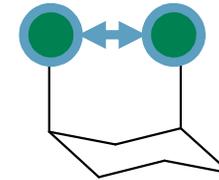
Non è planare; a temperatura ambiente c'è continua interconversione fra i diversi conformeri, fra cui però quelli "a sedia", più stabili, prevalgono: la molecola passa più tempo in quelle conformazioni che nelle altre.

sostituente ASSIALE

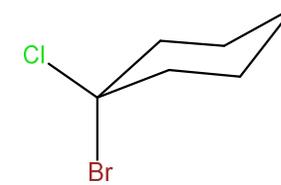
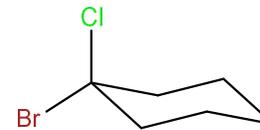


sostituente EQUATORIALE

il sostituente equatoriale, che punta verso l'esterno della molecola, è in generale più stabile di quello assiale



ribaltando la conformazione a sedia, il sostituente equatoriale (Br), che punta verso il basso, diventa assiale, ma punta sempre verso il basso. Lo stesso vale per quello assiale (Cl), che diventa equatoriale ma continua a puntare verso l'alto.

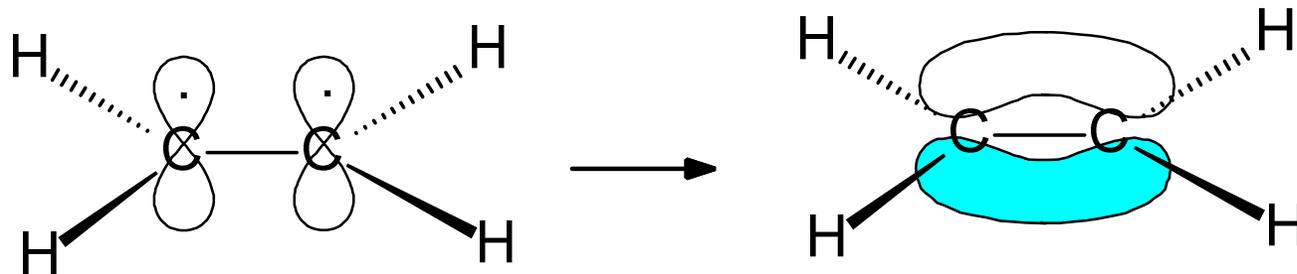


ALCHENI



DESINENZA -ENE

### UN LEGAME $\pi$



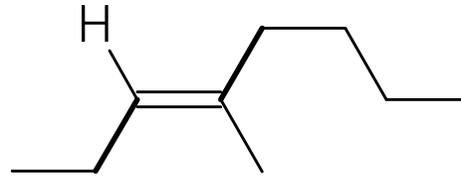
C-C    350 kJ mol<sup>-1</sup>  
1,532 Å

C=C    610 kJ mol<sup>-1</sup>  
1,330 Å

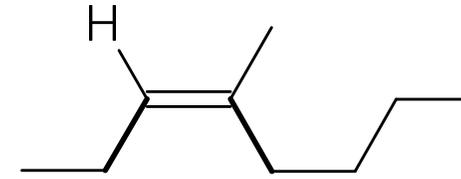
**Il legame  $\pi$  rappresenta il punto debole della molecola.**



# ISOMERIA GEOMETRICA



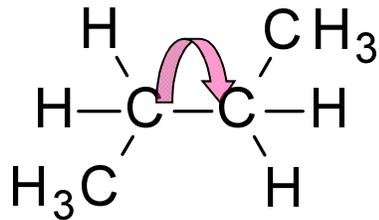
**trans (E)**



**cis (Z)**

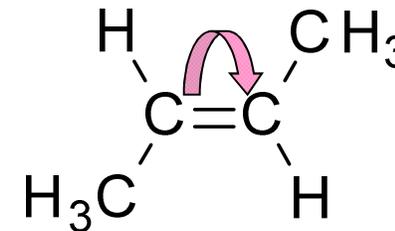
**4-metil-3-ottene**

**E' un fenomeno dovuto ad impedimento nella libera rotazione intorno ad un legame.**



barriera energetica alla  
rotazione

13,8 kJ mol<sup>-1</sup>

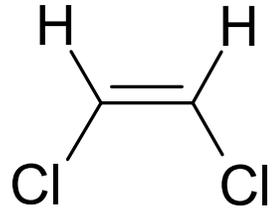


barriera energetica  
alla rotazione

272 kJ mol<sup>-1</sup>



Due isomeri geometrici sono INDIVIDUI CHIMICI DIVERSI, con caratteristiche fisiche e chimiche diverse, benché spesso, ovviamente, simili.

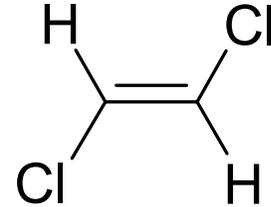


Z-1,2-dicloroetilene

[156-59-2]

T.eb. 60-61°C

d 1,282 g mL<sup>-1</sup>



E-1,2-dicloroetilene

[156-60-5]

T.eb. 47-49°C

d 1,252 g mL<sup>-1</sup>

CAS  
number



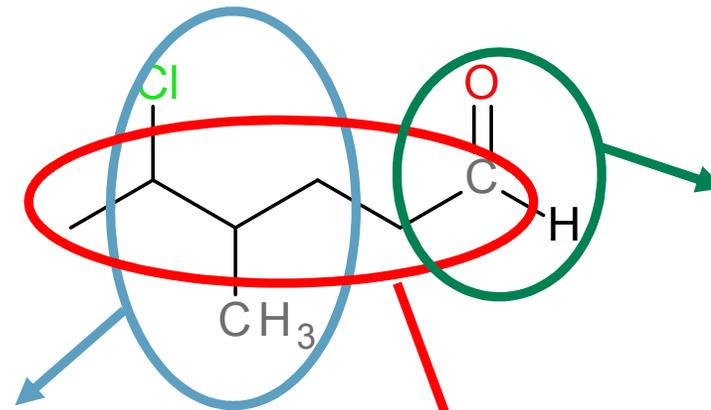
L'isomero E ha maggiore simmetria: in questo caso il **momento dipolare** netto della molecola è nullo, mentre non lo è per l'isomero Z.



# NOMENCLATURA

I composti organici si raggruppano in **serie omologhe**, caratterizzate da una **catena** di atomi di carbonio di varia lunghezza e da un **gruppo funzionale**, che può comprendere anche legami  $\pi$  e atomi diversi da C e H, come O e N.

Il **nome sistematico** (nomenclatura IUPAC) di un composto è costituito da:



Un **prefisso** che indica quali sono i sostituenti e dove si trovano lungo la catena

5-cloro-4-metil-

Un **suffisso** che indica il gruppo funzionale

-ale

**5-cloro-4-metilesanale**

Il nome della **catena base** di atomi di carbonio, la più lunga possibile

-esan-



6 elettroni esterni  
elettronegatività 3,5

C-O	360	C-C	350
C=O	740	C=C	611
O-H	465	C-H	410
O-O	197		

### Gruppi funzionali:

-OH      alcoli, fenoli

-O-      eteri

C=O      aldeidi, chetoni

composti acilici

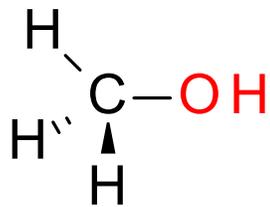


## ALCOOLI

Sono caratterizzati dalla presenza del gruppo **-OH** (ossidrile) legato ad una catena.

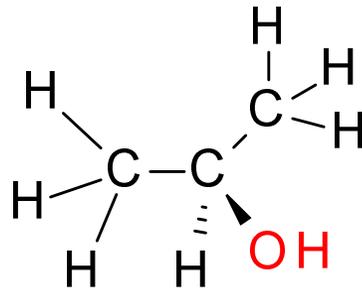
I loro nomi sono analoghi a quelli degli alcani corrispondenti, con la desinenza **-OLO** e l'indicazione del numero dell'atomo di carbonio a cui è legato il gruppo alcolico.

Sono solubili in acqua se la catena è corta.

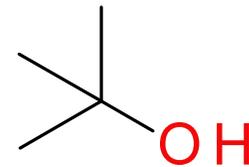


metanolo

Teb  
65°C



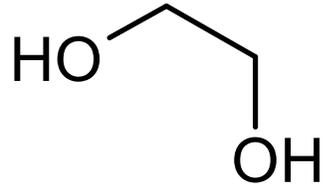
2-propanolo  
(*iso*-propanolo)  
un alcool secondario



2-metil-2-propanolo  
(*tert*-butanolo)  
un alcool terziario

## POLIOLI (GLICOLI)

Sono gli alcoli poliossidrilati (= con più gruppi -OH).



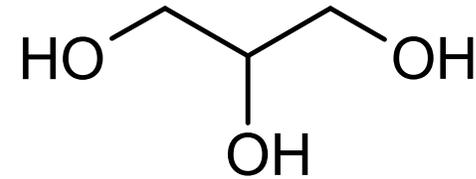
### glicol etilenico

(1,2-etandiolo)

Tfus -13°C

Teb 198°C (dec)

solubilità in acqua completa



### glicerina

(1,2,3-propantriolo)

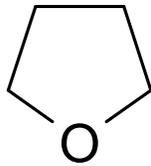
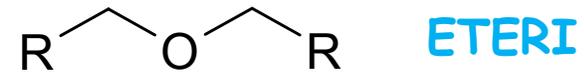
Tfus 18°C

Teb > 290°C (dec)

solubilità in acqua completa

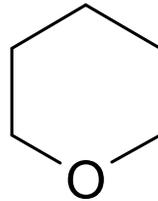


poco polari, poco solubili in acqua se lineari, poco reattivi. Usati come solventi.



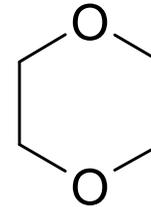
tetraidrofurano (THF)

Teb 66°C



tetraidropirano

Teb 88°C



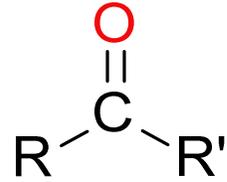
1,4-diossano

Teb 101°C

### ETERI CICLICI

## COMPOSTI CARBONILICI

R e R' sono atomi o gruppi di atomi a elettronegatività minore o uguale di C

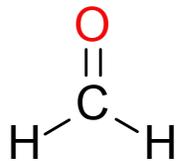
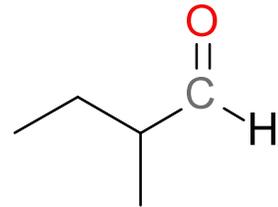
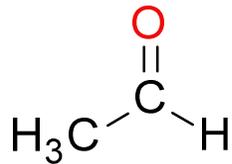


R, R' = alchile      CHETONI

R = alchile; R' = H    ALDEIDI

**ALDEIDI:** etanale (acetaldeide)

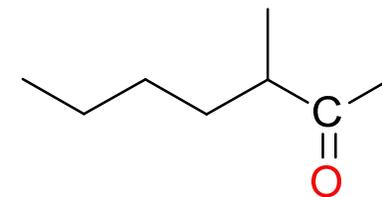
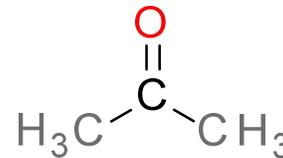
2-metilbutanale



formaldeid  
e  
(metanale)

**CHETONI:** propanone (acetone)

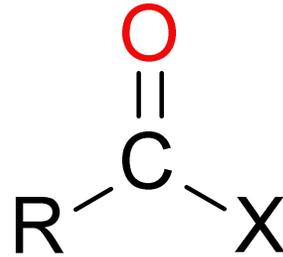
3-metil-2-eptanone



solubili in acqua i termini più piccoli (acetaldeide, acetone) perché molto polari.



# COMPOSTI ACILICI



X più elettronegativo di C

X =

-OH

acidi carbossilici

-OR

esteri

-NR<sub>2</sub>

ammidi

-X

alogenuri acilici

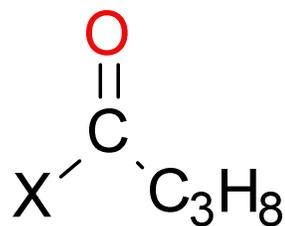
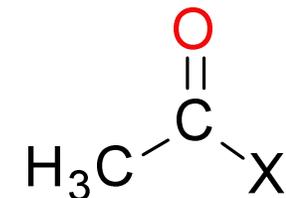
-OCOR

anidridi



## DERIVATI ACILICI

X	nome	T <sub>eb</sub> (°C)
OH	acido acetico	118
Cl	cloruro di acetile	51
NH <sub>2</sub>	acetammide	221
OCH <sub>3</sub>	acetato di metile	57
OCOCH <sub>3</sub>	anidride acetica	140

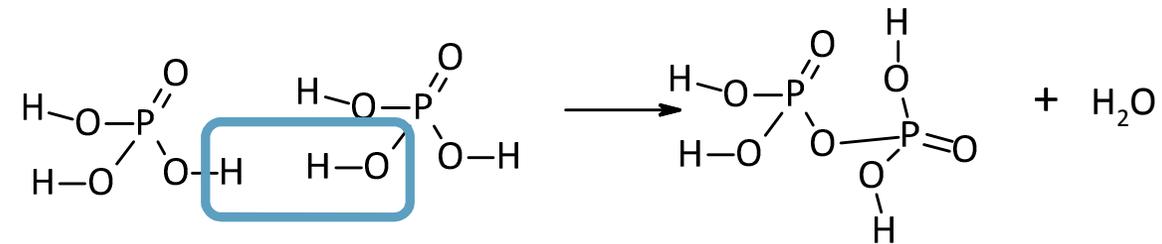
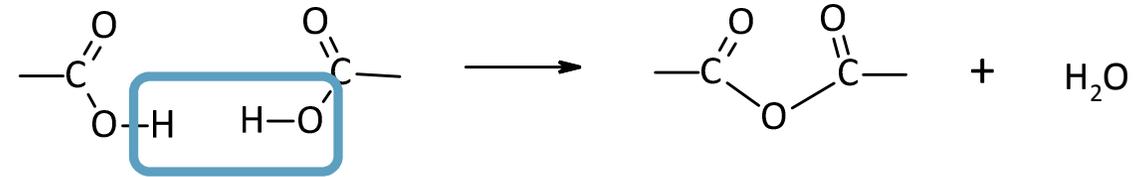


X	nome	T <sub>eb</sub> (°C)
OH	acido butanoico	164
Cl	cloruro di butanoile	102
NH <sub>2</sub>	butanammide	216
OCH <sub>3</sub>	butanoato di etile	121
OCOC <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	anidride butanoica	198



## LE ANIDRIDI

sono chiamate così perché risultano dalla condensazione di due molecole di acido con perdita di acqua



l'acido può essere un acido carbossilico o un acido inorganico come l'acido fosforico

# N

5 elettroni esterni  
elettronegatività 3

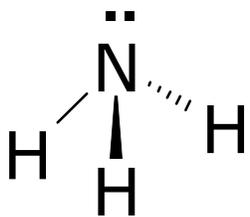
C-N	306	C-C	350
C=N	615	C=C	611
N-H	389	C-H	410
N-N	163		

## Gruppi funzionali:

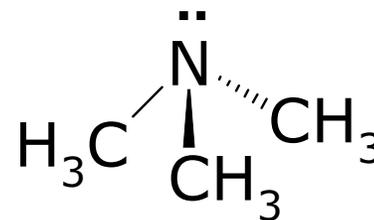
-NHx ammine primarie,  
secondarie, terziarie

-C≡N nitrili



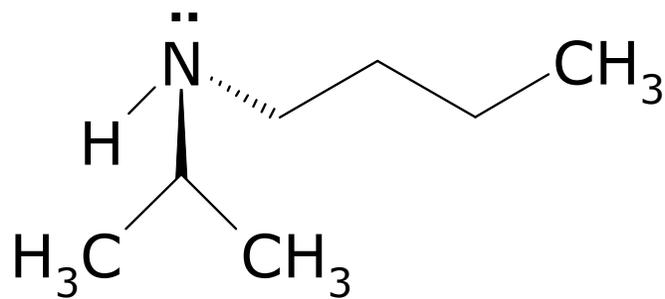


ammoniaca



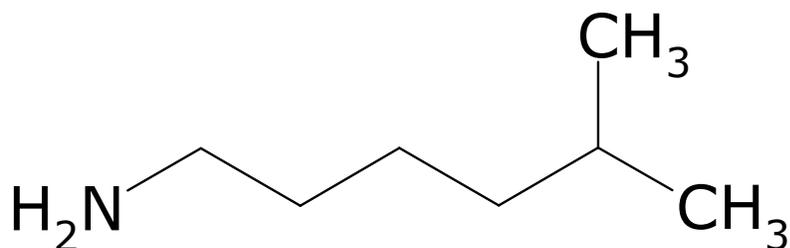
trimetilammina

un'ammina terziaria



*n*-butil-*iso*-propilammina

un'ammina secondaria



5-metilesilammina

un'ammina primaria

## PROPRIETÀ FISICHE

Le ammine primarie bollono a T maggiore rispetto alle secondarie **di ugual massa** a causa del maggior numero di legami idrogeno.

### AMMINE PRIMARIE, R-NH<sub>2</sub>

R	T <sub>eb</sub> (°C)	M (g/mol)
CH <sub>3</sub>	-6,3	31
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	16,6	45
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	47,8	59
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	77,8	73

### AMMINE SECONDARIE, R<sub>2</sub>NH

R	T <sub>eb</sub> (°C)	M (g/mol)
CH <sub>3</sub>	7,4	45
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	56,3	73
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	110	101
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	159	129

### AMMINE TERZIARIE, R<sub>3</sub>N

R	T <sub>eb</sub> (°C)	M (g/mol)
CH <sub>3</sub>	2,9	59
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	89,3	101
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	155	143
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	213	185

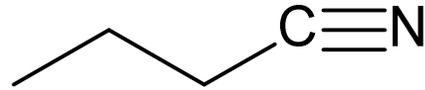
Le ammine terziarie non possono formare legami idrogeno e hanno quindi punti di ebollizione inferiori



# NITRILI

Il gruppo -CN è anche detto **ciano**.

**HCN** (acido cianidrico) è un acido molto debole ( $K_a \sim 10^{-10}$ )



butanonitrile



2-etilpentanonitrile

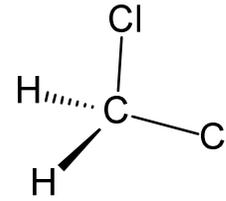


acetonitrile  
(etanonitrile)  
Teb = 82°C

Sono composti piuttosto polari  
I termini più piccoli sono miscibili con acqua



# ALOGENURI ALCHILICI



diclorometano  
(cloruro di metilene)

Gli alogenuri alchilici hanno una **massa** molare molto maggiore dei corrispondenti alcani. Scendendo lungo il gruppo, la **polarità** (forze di Van der Waals) del legame C-X diminuisce mentre aumenta la **dimensione** (forze di London).

I composti del fluoro hanno forze di London minime.

Cl

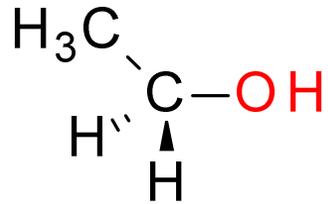
Br

I

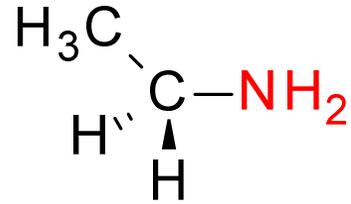
composto	$T_{eb}$ (°C)	d (g/mL)	$T_{eb}$ (°C)	d (g/mL)	$T_{eb}$ (°C)	d (g/mL)
CH <sub>3</sub> X	- 24	g	5	g	43	2,28
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> X	12,5	g	38	1,44	72	1,93
CH <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	40	1,34	99	2,49	180 <sup>d</sup>	3,33
CHX <sub>3</sub>	61	1,49	151	2,89	subl	4,01
CX <sub>4</sub>	77	1,60	190	3,42	subl	4,32



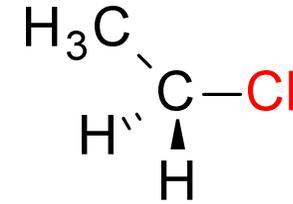
## NUMERI DI OSSIDAZIONE



alcool

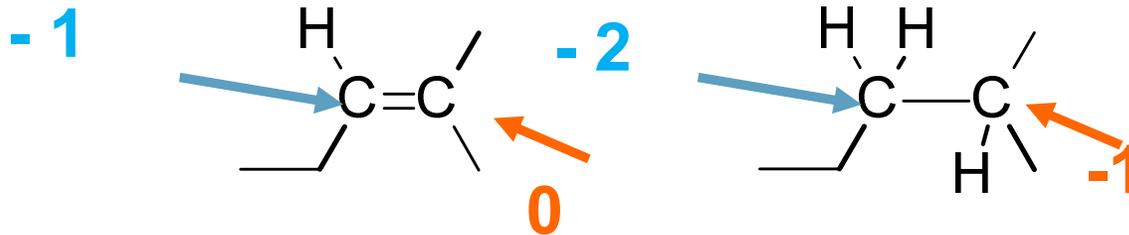


ammina

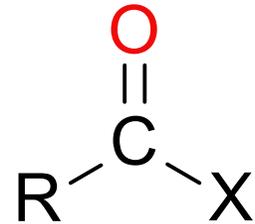


alogenuro alchilico

il numero di ossidazione del C legato al gruppo funzionale è **-1**

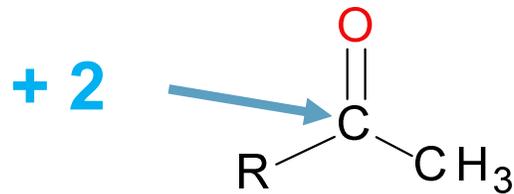


## NUMERI DI OSSIDAZIONE

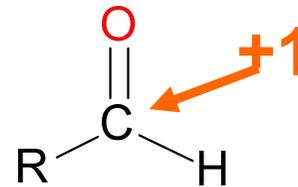


composti acilici  
X più elettronegativo di C

il numero di ossidazione del C facente parte del gruppo acilico è **+ 3**



chetoni



aldeidi

composti carbonilici

## DIENI; CONIUGAZIONE

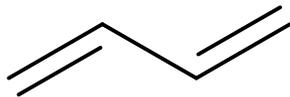
I doppi legami separati da uno o più atomi di C ibridizzati  $sp^3$  reagiscono in modo più o meno indipendente.



Due doppi legami **isolati**

tra i due doppi legami c'è almeno un C  $sp^3$  (con 4 legami  $\sigma$ )

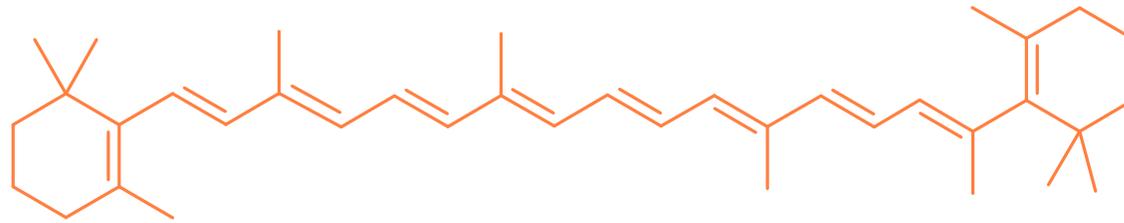
Quando invece i doppi legami sono contigui si ha stabilizzazione



1,3-butadiene



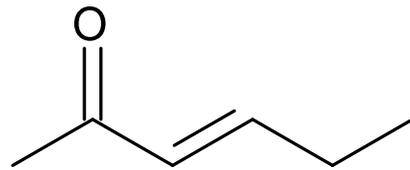
Si possono avere sistemi coniugati anche più estesi:



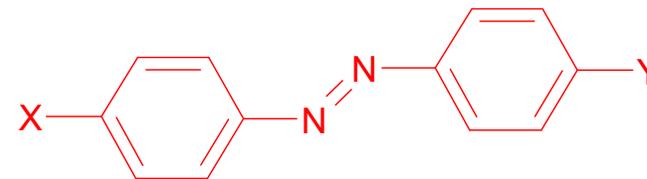
**$\beta$ -carotene**



e anche comprendenti atomi diversi da C:

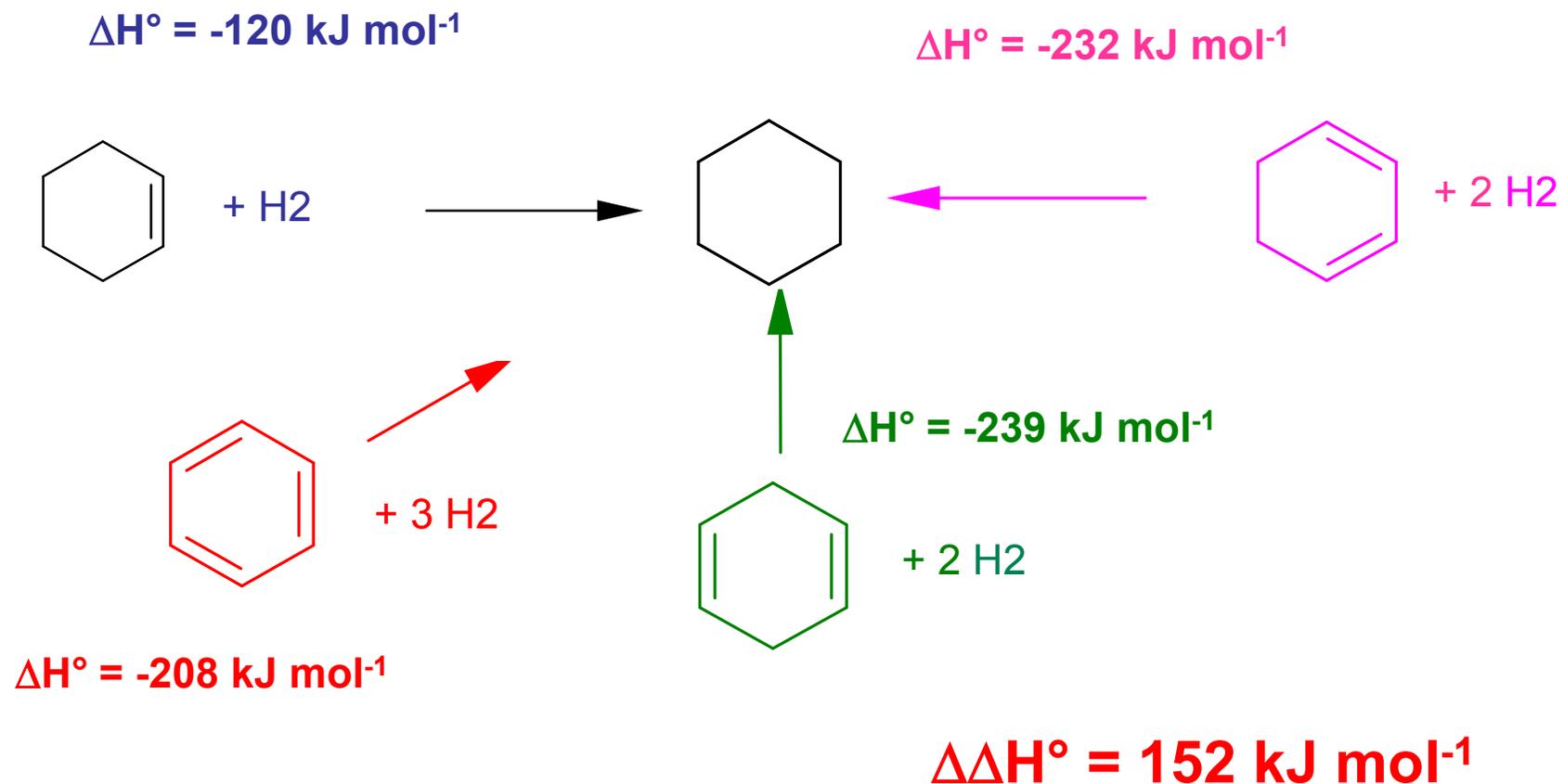


un chetone  $\alpha,\beta$ -insaturo



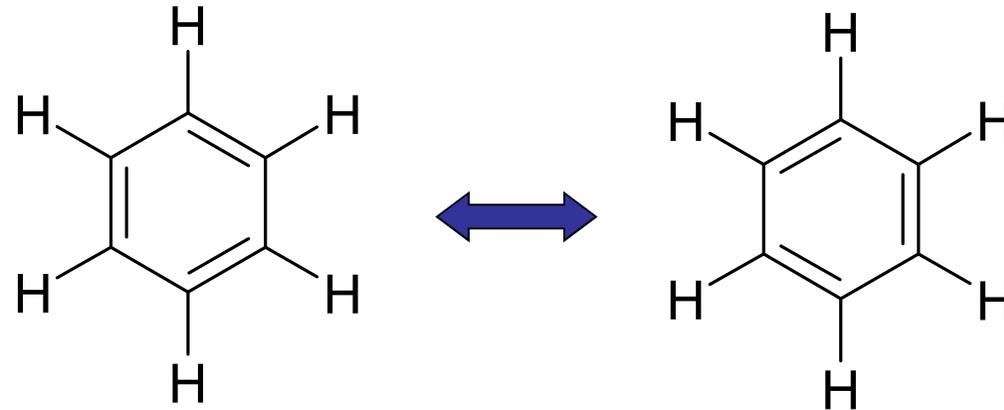
**un colorante  
azoico**

La coniugazione fra più sistemi di elettroni  $\pi$  porta ad una stabilizzazione della molecola. L'effetto è esaltato in alcuni sistemi ciclici:



# BENZENE: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

UN SISTEMA  
AROMATICO



PROPRIETA'

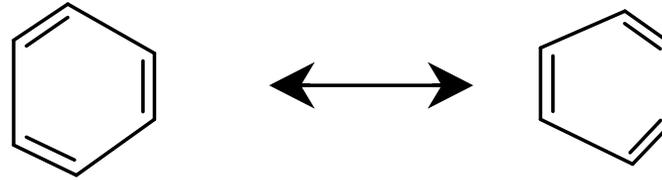
legami tutti uguali, lunghezza 1,40 Å

(legame singolo 1,54 Å, legame doppio 1,33 Å)

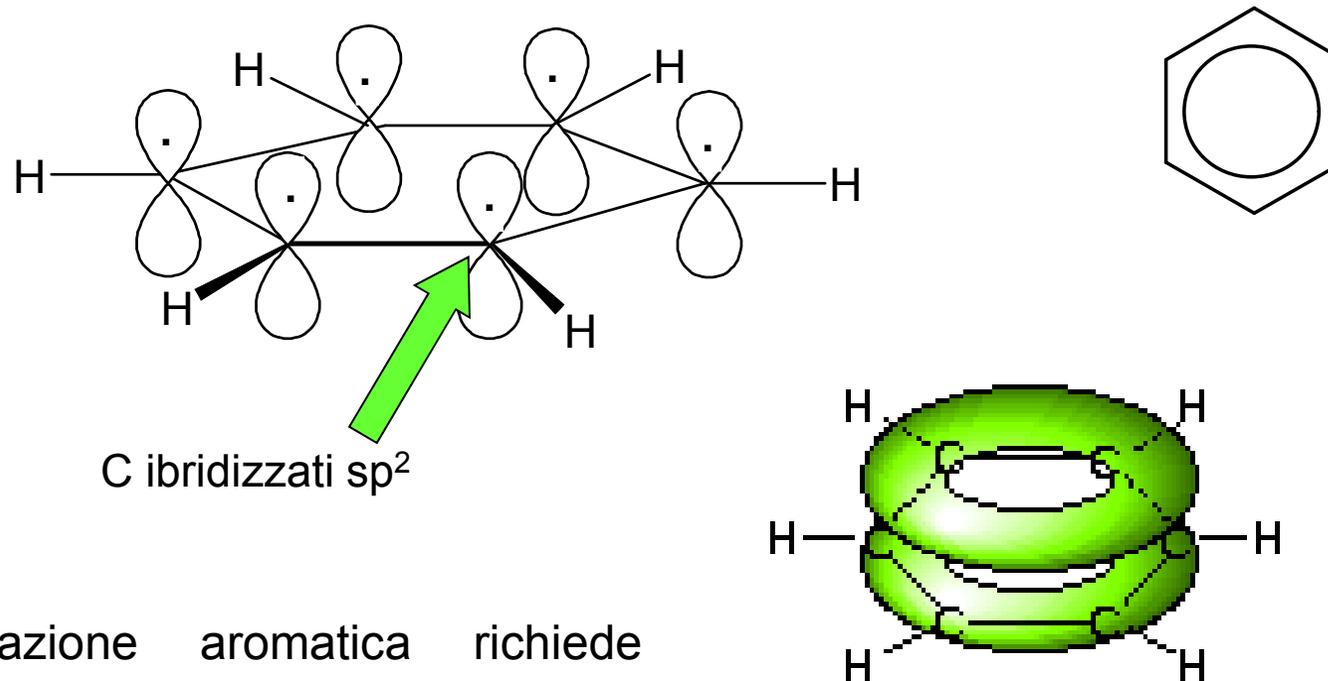
angoli interni all'anello tutti uguali, 120°



Risonanza:



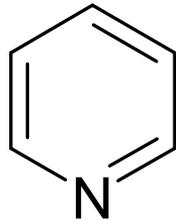
Delocalizzazione:



la stabilizzazione aromatica richiede sistemi di  $4n + 2$  elettroni.

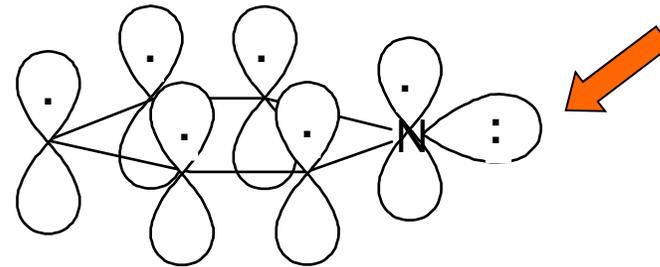


Sistemi aromatici si possono costruire anche sostituendo nell'anello altri atomi al posto del carbonio.

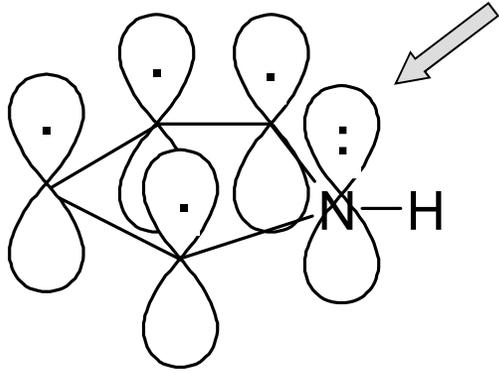


PIRIDINA

N ha un elettrone in più rispetto a C



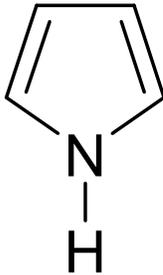
Il doppietto su N (che non è legato ad atomi H) non prende parte al sistema aromatico.



Il doppietto prende parte al sistema aromatico, quindi **non è disponibile** per essere ceduto ad un acido

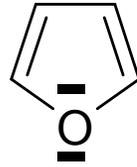


composto non basico

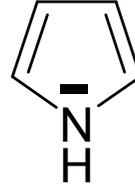


PIRROLO

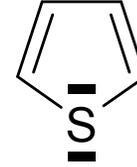
alcuni eterocicli aromatici



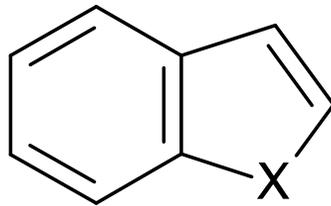
FURANO



PIRROLO



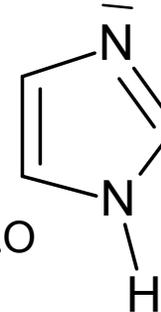
TIOFENE



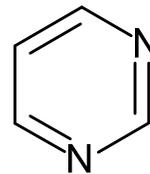
X = O    BENZOFURANO

X = N    INDOLO

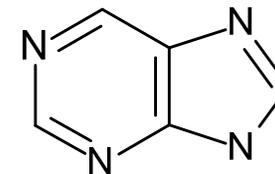
X = S    BENZOTIOFENE



IMIDAZOLO



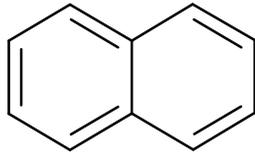
PIRIMIDINA



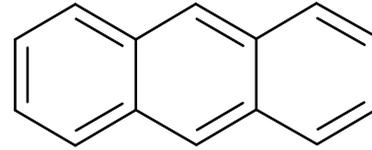
PURINA



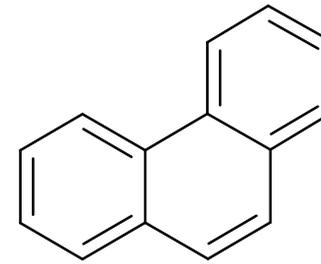
# AROMATICI POLINUCLEARI



naftalene

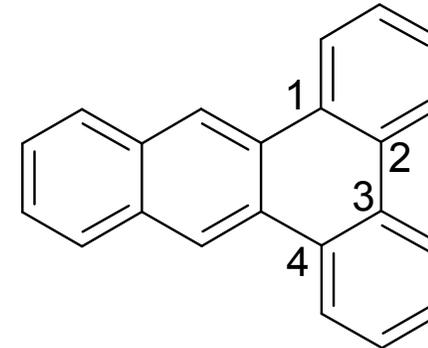


antracene

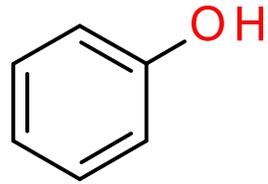


fenantrene

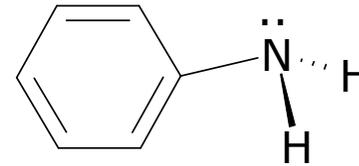
1,2,3,4-dibenzantracene  
cancerogeno



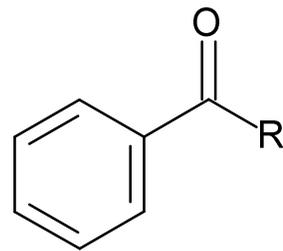
# NOMI DI ALCUNI COMPOSTI AROMATICI



FENOLO



ANILINA

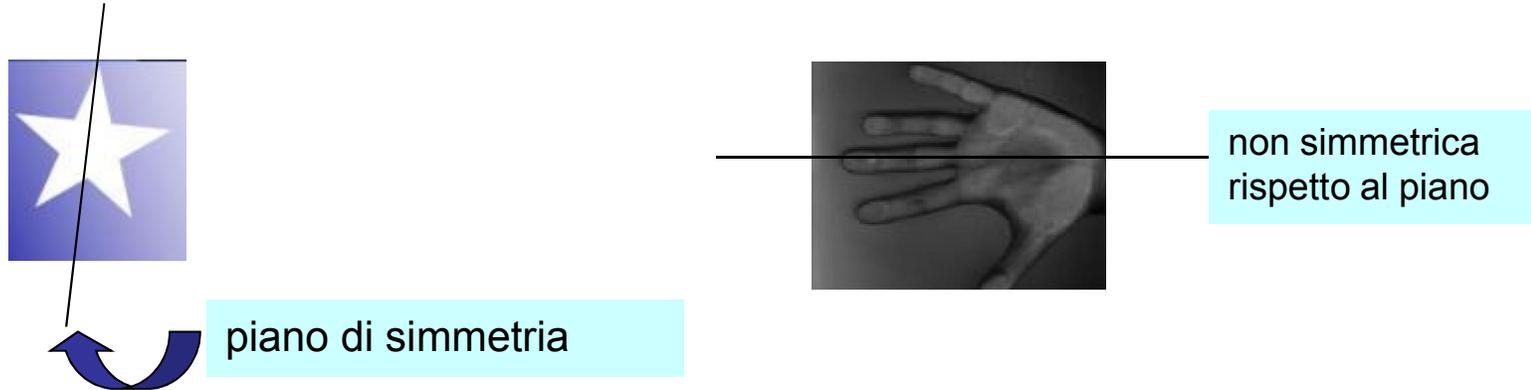


R = H  
CH<sub>3</sub>  
OH  
benzoico  
NH<sub>2</sub>

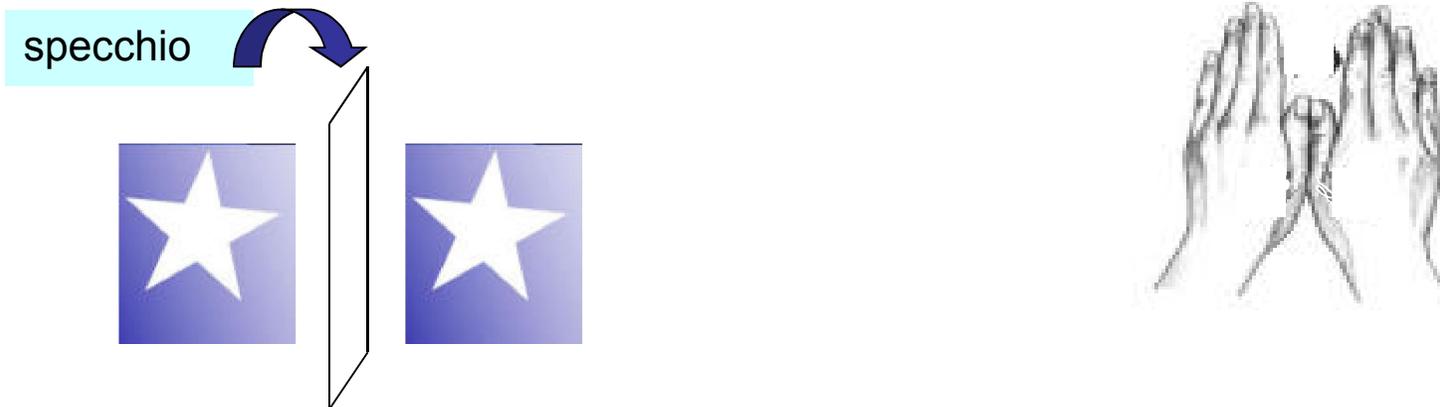
benzaldeide  
acetofenone  
acido  
  
benzammide

# CHIRALITA'

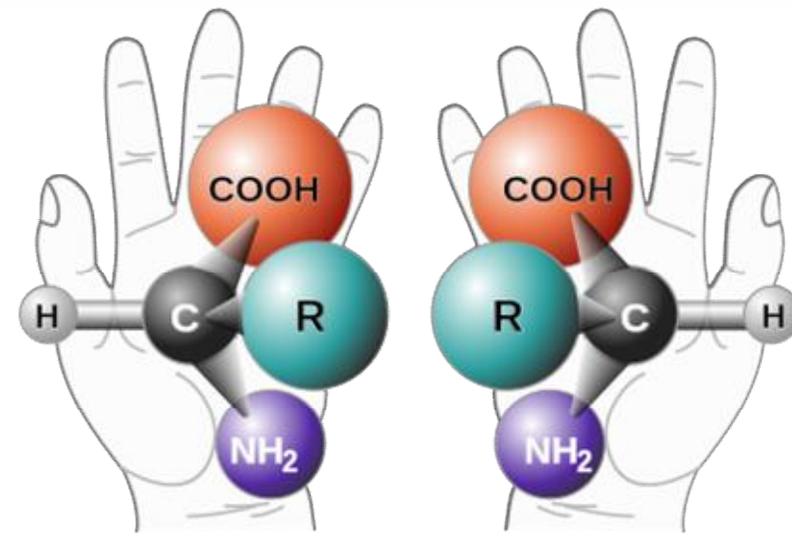
E' una proprietà relativa ad oggetti PRIVI DI UN PIANO DI SIMMETRIA.



La mano destra non è sovrapponibile alla mano sinistra: ne è invece l'immagine speculare.



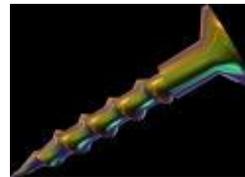
Nel caso in cui un atomo di carbonio ibridizzato  $sp^3$  porti 4 sostituenti tutti diversi fra loro, la molecola viene ad essere priva di un centro o di un piano di simmetria, l'atomo di carbonio si dice ASIMMETRICO ed è un CENTRO CHIRALE.



Le due molecole speculari fra loro sono i due ENANTIOMERI della sostanza considerata, e sono **chimicamente identici** tranne che nel caso in cui debbano interagire con mezzi a loro volta chirali.



non chirale

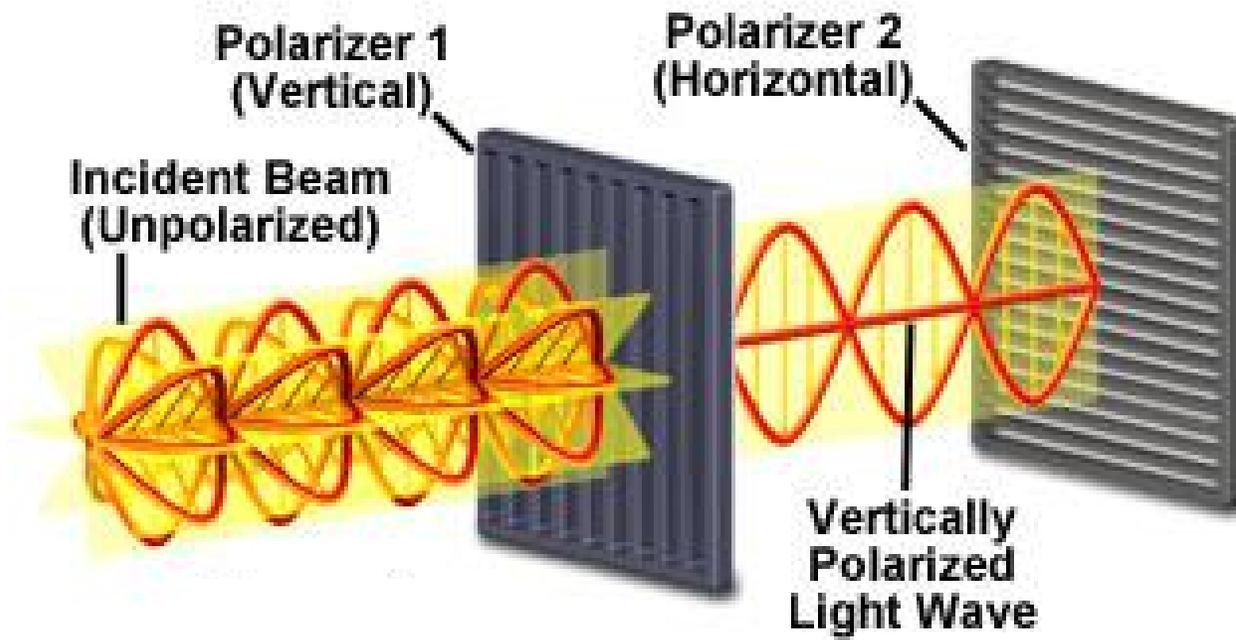


chirale

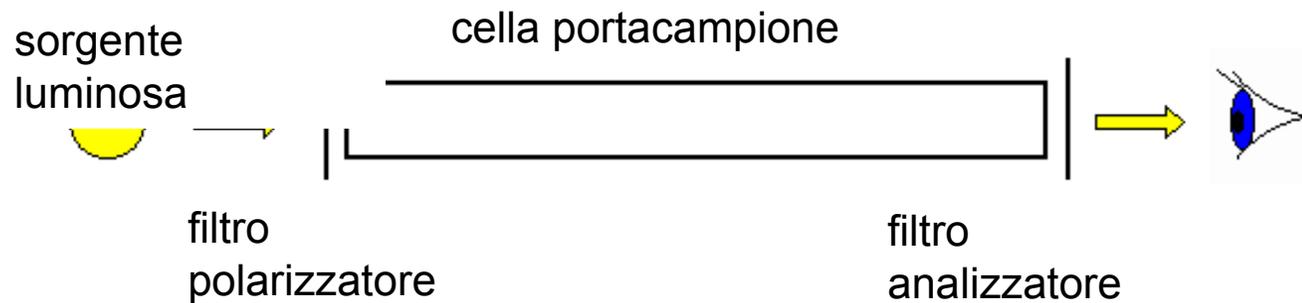


chirale

## Polarization of Light Waves



Quando un raggio di luce polarizzata attraversa un mezzo chirale (ad esempio una sostanza chirale cristallina, oppure una soluzione di una sostanza chirale) si ha una differenza fra gli indici di rifrazione delle due componenti e come risultato il piano di propagazione della luce viene ruotato di un angolo  $\alpha$ .

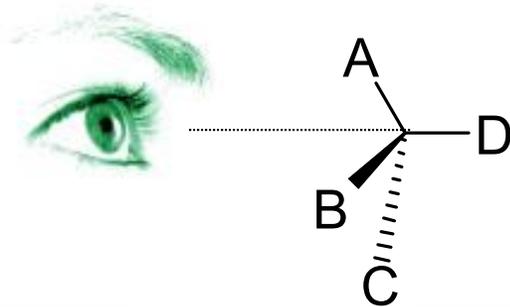


Se un enantiomero ruota il piano di un certo angolo verso destra, l'altro lo ruota dello stesso angolo verso sinistra.

## NOMENCLATURA DEGLI ENANTIOMERI

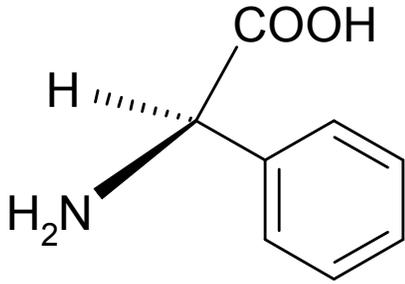
La **configurazione assoluta** dell'enantiomero viene specificata attraverso la nomenclatura **R-S**.

- identificare i quattro diversi gruppi legati al carbonio chirale
- numerarli in ordine decrescente di priorità secondo le regole di sequenza
- orientare la molecola in modo da guardarla lungo la direzione che va dal C asimmetrico al sostituito con priorità minore.
- stabilire se gli altri tre sostituenti sono disposti in ordine decrescente in senso orario (enantiomero R, rectus) oppure antiorario (enantiomero S, sinister).



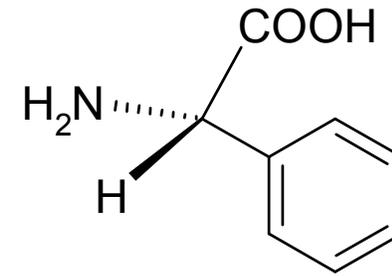
In questo esempio, l'enantiomero è R perché la sequenza A, B, C si determina in senso orario.





(R)-(-)- $\alpha$ -fenilglicina

[875-74-1]



(S)-(+)- $\alpha$ -fenilglicina

[2935-35-5]

( $\pm$ )- $\alpha$ -fenilglicina

miscela **racema**

[2835-06-5]

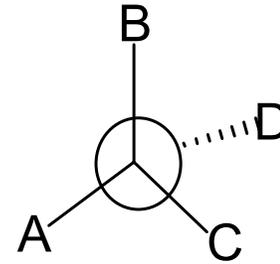
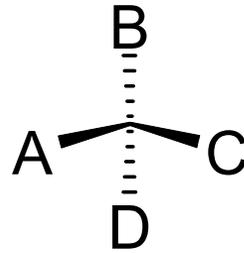
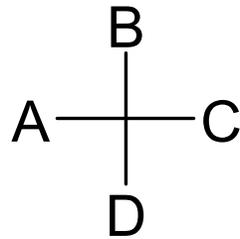
Un racemo è una miscela dei due enantiomeri in quantità uguali, e non è chirale, perché tutti gli effetti di ciascun enantiomero sono esattamente compensati dall'altro.

Le proprietà fisiche di un racemo non sono le stesse degli enantiomeri puri, dato che un campione composto di sole molecole destre non avrà le stesse interazioni molecolari di un campione contenente la stessa quantità di molecole destre e sinistre.



## PROIEZIONI DI FISCHER

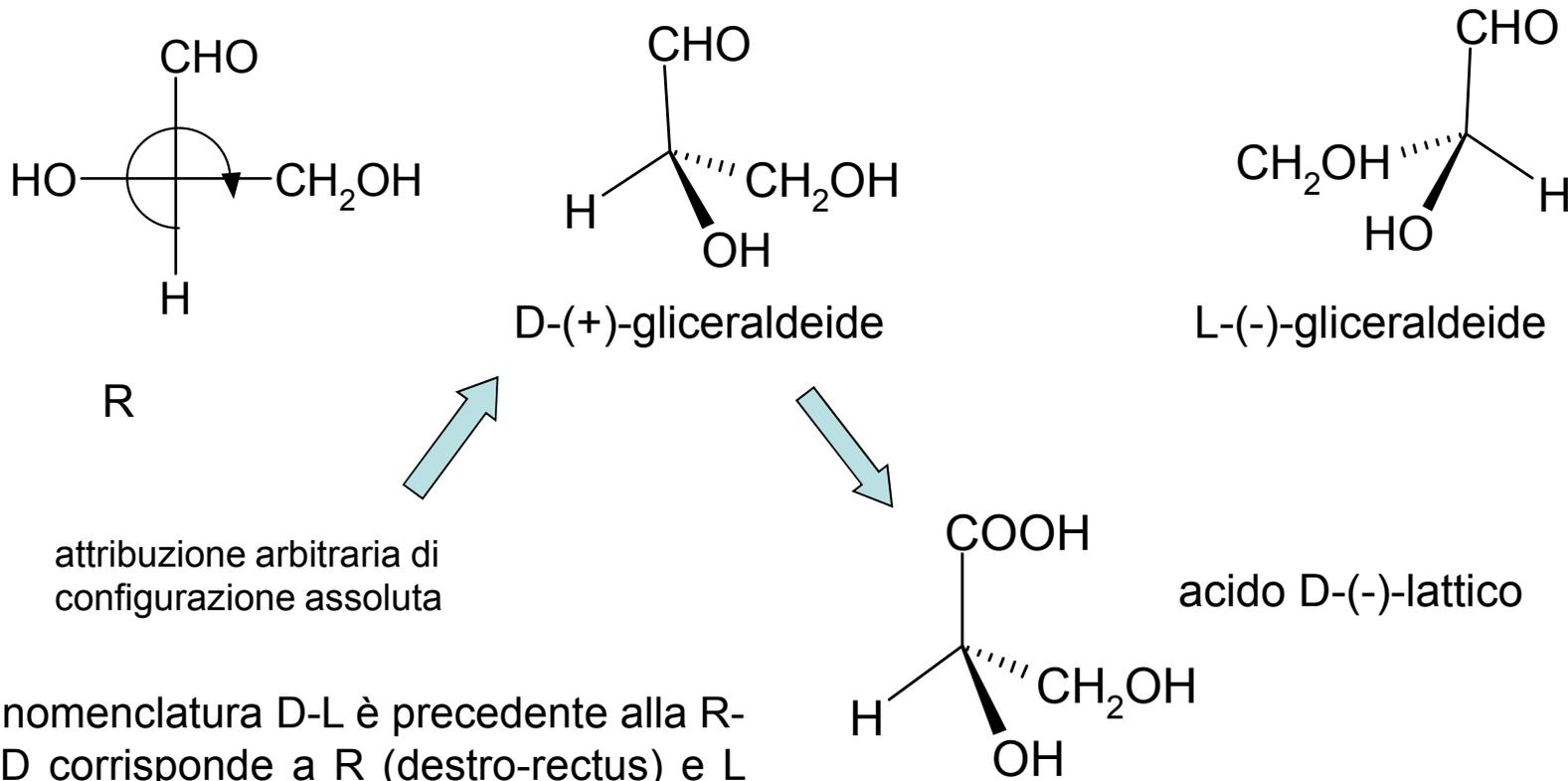
Sono un metodo convenzionale per la rappresentazione di molecole chirali: in esse le linee orizzontali rappresentano legami diretti verso l'osservatore e quelle verticali legami diretti lontano dall'osservatore.



In questo caso, se la priorità segue l'ordine alfabetico, l'enantiomero rappresentato è quello R.



Non c'è alcuna relazione semplice fra il segno di  $\alpha$  e la configurazione assoluta dell'enantiomero. Quest'ultima si può determinare solo attraverso l'uso di tecniche a raggi x.



La nomenclatura D-L è precedente alla R-S; D corrisponde a R (destro-rectus) e L corrisponde a S (levo – sinister)

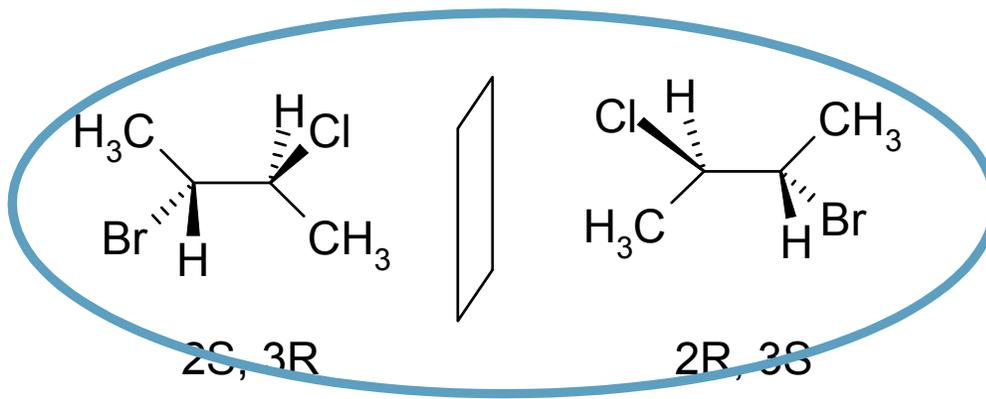


## DIASTEREOISOMERI

Una molecola può avere più di un atomo asimmetrico.

Nel caso in cui ne abbia due:

2-bromo-3-clorobutano



le molecole possono essere fra loro **enantiomere** (i due centri chirali sono entrambi speculari) oppure **diastereoisomere** (uno dei due è speculare e l'altro è uguale)

