

LA CHIMICA ORGANICA

Per **chimica organica** si intende la chimica dei composti che contengono il carbonio, e viene quindi chiamata anche **chimica del carbonio**. I composti organici hanno uno scheletro che è formato da atomi di carbonio. La chimica organica studia tutti composti che contengono gli atomi di carbonio all'interno delle loro molecole. Il **chimico organico** invece è la persona che studia i composti organici, analizza le possibili reazioni e studia le strutture di tali composti. Gli **atomi di carbonio** sono in grado di legarsi tra di loro, in modo da formare delle lunghe catene. Per questo viene definita anche la chimica dei composti con **legami carbonio-carbonio**. Dai composti del carbonio è iniziata **l'evoluzione della vita**. Per tale motivo, le molecole organiche svolgono un ruolo molto importante per coloro che studiano la materia vivente. Dato che esistono moltissimi composti organici, la chimica organica viene utilizzata in settori diversi. Per prima cosa, ha un'importanza rilevante nello studio dei **sistemi viventi** che sono composti soprattutto da molecole organiche. Quindi, grazie a questa scienza, è stato possibile studiare e comprendere i vari **processi biologici**. Essa ha anche permesso di sintetizzare i farmaci. Particolare attenzione è data ai composti del carbonio ottenuti dal petrolio che sono molto importanti per il riscaldamento, l'illuminazione, il trasporto e altre necessità corrispondenti al fabbisogno energetico di tutti noi. Inoltre, la chimica organica viene applicata nella sintesi delle materie plastiche.

IBRIDAZIONE DEL CARBONIO

Il C, elemento del quarto gruppo e del secondo periodo, possiede 6 protoni e 6 elettroni disposti negli orbitali nel seguente modo:

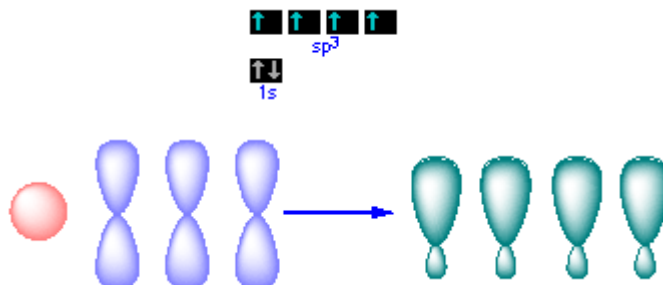


ha cioè 2 elettroni spaiati nel livello più esterno. Poiché nei composti organici il C forma 4 legami covalenti, significa che un elettrone dell'orbitale 2s è promosso nell'orbitale 2p e poi si verifica l'ibridazione.

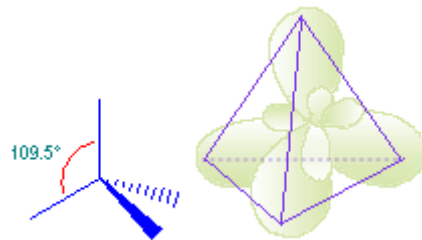


Ibridazione sp^3

Si ottiene dal rimescolamento dell'orbitale s con 3 orbitali p.



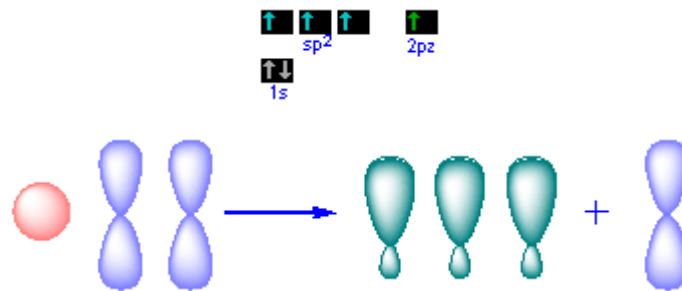
I 4 orbitali ibridi si dispongono ai vertici di un tetraedro, con angoli di 109.5° .



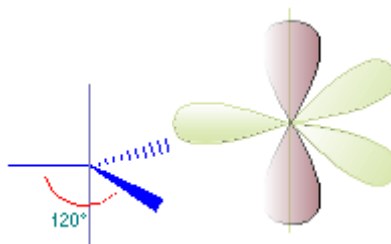
I legami che formano con gli altri elementi sono di tipo σ , perciò molto forti.

Ibridazione sp^2

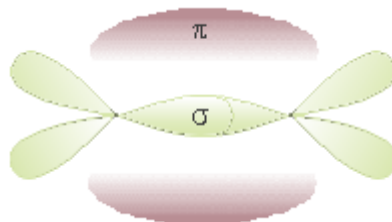
Dopo la promozione dell'elettrone, un orbitale s si ibrida con 2 orbitali p.



I 3 orbitali ibridi si dispongono sullo stesso piano con angoli di 120° , mentre l'orbitale p non ibridato si pone perpendicolarmente agli altri 3.



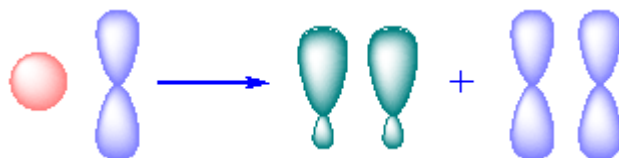
Quando si sovrappone un orbitale p non ibridato di un C con quello di un altro C si ha un legame π , più debole del legame σ ; quindi, tra due atomi di C si ha un doppio legame: uno σ e uno π .



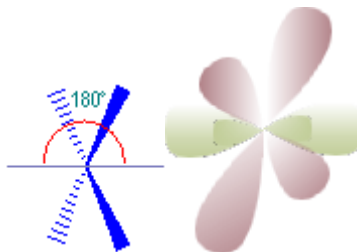
Ibridazione sp

Si ha quando un orbitale s si sovrappone ad un solo orbitale p.

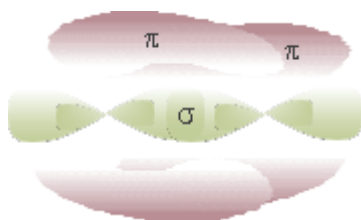




I 2 orbitali ibridi ottenuti si dispongono lungo un asse con un angolo di 180° . Gli orbitali p non ibridati si pongono perpendicolari tra loro e agli orbitali ibridi.



Gli orbitali ibridi formano due legami σ con altri elementi, mentre tra i due C si ha un triplo legame: uno σ e due π .



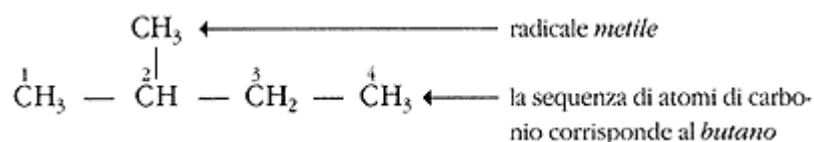
GLI IDROCARBURI

Gli Idrocarburi costituiscono una vasta classe di composti organici binari contenenti **atomi di carbonio (C)** e **idrogeno (H)**. Dagli idrocarburi derivano formalmente, per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con gruppi funzionali, le varie classi di composti organici. Gli idrocarburi sono suddivisi in due grandi gruppi: **idrocarburi alifatici** e **idrocarburi aromatici**. Gli **idrocarburi alifatici** comprendono tutti i composti che non contengono nella propria molecola anelli benzenici. Negli idrocarburi a **catena aperta** gli atomi di carboni sono legati tra di loro in catene lineari o ramificate; negli idrocarburi **ciclici** le catene sono chiuse ad anello. Gli idrocarburi sono inoltre distinti in **saturo** o **insaturo** a seconda che contengano, rispettivamente, solo *legami semplici*, oppure anche *doppi* o *tripli legami*. Ciascuna famiglia di idrocarburi alifatici (alcani, alcheni, alchini, cicloalcani, cicloalcheni) è rappresentabile da una stessa formula generale (costituisce una **serie omologa**). Gli **idrocarburi aromatici** o **areni** si distinguono a seconda che contengano un solo anello benzenico o più anelli benzenici condensati in **monociclici** e **policiclici**. Una proprietà comune degli idrocarburi è quella di essere **insolubili in solventi polari** (come l'acqua) e di essere **molto solubili in solventi apolari** (etere, tetracloruro di carbonio). Il loro punto di ebollizione aumenta all'aumentare del numero di atomi di carbonio (e del grado di ramificazione). Gli idrocarburi contenenti fino a 3-4 atomi di carbonio sono *gas*, quelli fino a 15-16 atomi di carbonio sono *liquidi*, quelli con un numero maggiore di atomi di carbonio sono *solidi*. Gli idrocarburi

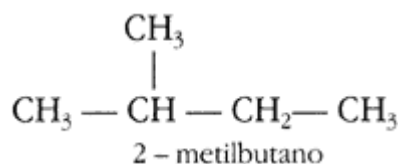
insaturi sono più reattivi di quelli saturi. Gli idrocarburi aromatici si caratterizzano per l'elevata stabilità chimica dell'anello benzenico, per cui risulta molto difficile spezzarlo, mentre è più facile sostituire gli atomi di idrogeno all'anello con altri atomi o gruppi di atomi. Le fonti principali degli idrocarburi sono il **carbone fossile**, il **gas naturale** (costituito per circa il 99% da metano) e soprattutto il **petrolio**. Gli idrocarburi presenti nel petrolio sono alcune centinaia, mediamente rappresentati, per l'80%, da idrocarburi alifatici e, per il 20%, da idrocarburi aromatici. Il sistema di nomenclatura IUPAC, valido per gli idrocarburi e per qualsiasi composto organico, assegna i nomi ai composti in base alle seguenti regole.

1. Si numera la **sequenza più lunga di atomi di carbonio** e si dà il nome in base al numero di atomi di carbonio; si inizia la numerazione in modo che la posizione dei sostituenti (radicali alchilici, gruppi funzionali, catene laterali) siano indicati con i numeri più bassi possibile; per esempio:

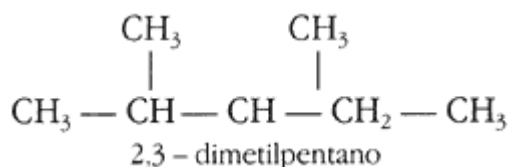
metano	CH ₄
etano	CH ₃ -CH ₃
propano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃
butano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
pentano	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
etc	



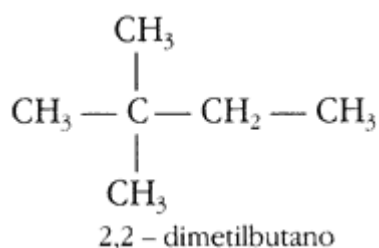
2. I **radicali presenti nella catena** vanno nominati in ordine crescente alla loro complessità e per ogni radicale va specificata la posizione del carbonio al quale si trova legato; per esempio:



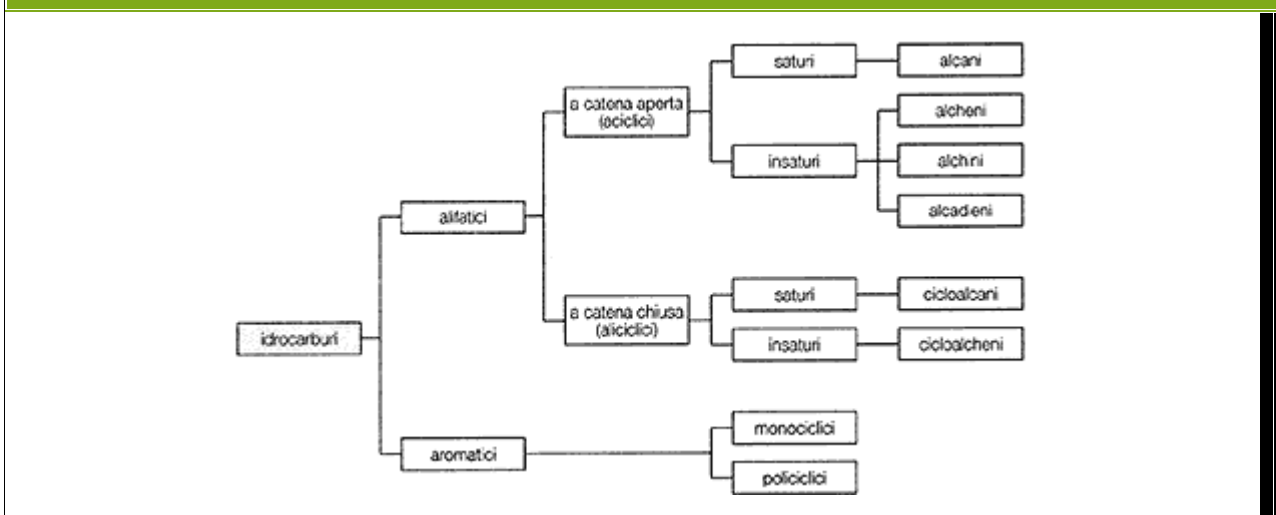
3. Se un **radicale si ripete più volte**, si indicano le rispettive posizioni e si antepone al suo nome il prefisso di-, tri-, tetra- ecc.; per esempio:



4. Se lo **stesso radicale compare due volte** legato a uno stesso atomo di carbonio, il numero di posizione va ripetuto; per esempio:



SCHEMA DI SUDDIVISIONE DEGLI IDROCARBURI



Gli idrocarburi a catena aperta

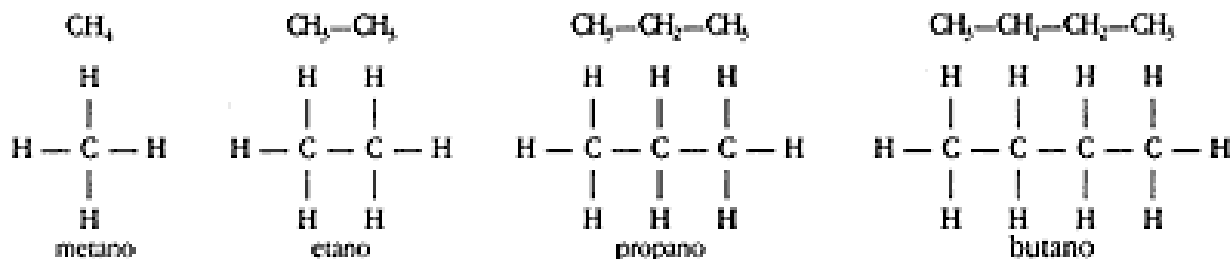
Gli idrocarburi a catena aperta si distinguono in quattro gruppi di composti: gli *alcani*, o *paraffine*, che sono idrocarburi saturi; gli *alcheni*, od *olefine*, che sono idrocarburi insaturi per la presenza di un doppio legame; gli *alchini*, che sono idrocarburi insaturi per la presenza di un triplo legame; gli *alcadieni*, o *dieni*, caratterizzati dalla presenza di due doppi legami.

Alcani (paraffine)

Possiedono tutti gli atomi di carbonio (C) nello stato di ibridazione sp^3 e quindi sono **idrocarburi saturi** in quanto in essi si stabiliscono **legami semplici di tipo σ** , C — C e C — H. Hanno formula generale $C_n H_{2n+2}$. In base alle norme IUPAC, i nomi degli alcani hanno desinenza **-ano** e (a parte i primi quattro termini che hanno conservato la denominazione tradizionale) un prefisso che deriva dalla numerazione greca o latina (*pent-*, *es-*, *ept-* ecc.). Ciascun alcano con più di 3 atomi di carbonio presenta un numero di isomeri tanto maggiore, quanto maggiore è il numero di atomi di carbonio della catena. Per assegnare il nome a questi isomeri (tutti a catena ramificata) occorre definire il significato di *radicale alchilico* e seguire le norme IUPAC. Un **radicale alchilico** è il residuo della molecola di un alcano privata di un atomo di idrogeno (viene indicato con **R**): prende il nome dell'alcano dal quale deriva sostituendo alla desinenza **-ano** la desinenza **-ile**, e possiede un

elettrone spaiato. Per esempio, il *radicale metile* è $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, il *radicale etile* è $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, il *radicale butile* è $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$.

a) Alcani

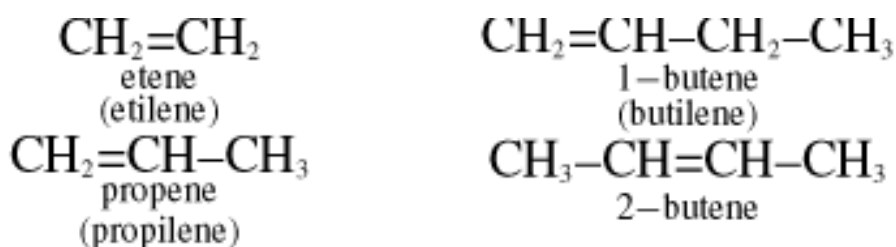


b) Radicali alchilici



Alcheni (olefine)

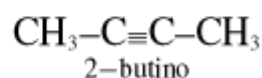
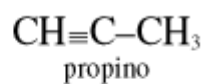
Sono **idrocarburi insaturi** per la presenza di un **doppio legame** tra due atomi di carbonio nello stato di ibridazione sp^2 . Il doppio legame alchenico, $\text{C}=\text{C}$, è formato quindi da **un legame σ** e da **un legame π** . Gli alcheni hanno formula generale C_nH_{2n} . Oltre a quanto detto per gli alcani, si assegna la desinenza **-ene** (in sostituzione di **-ano** del corrispondente alcano) al nome dell'idrocarburo, identificando con un numero il primo atomo di carbonio interessato dal doppio legame:



Gli alcheni possono presentare isomeria *cis-trans* quando possiedono sostituenti uguali legati a ciascun atomo di carbonio del doppio legame. Gli alcheni si ottengono generalmente con una reazione di eliminazione, a partire da composti saturi.

Alchini

Sono **idrocarburi insaturi** per la presenza di un **triplo legame** tra due atomi di carbonio nello stato di ibridazione sp . Il *triplo legame alchinico* è formato quindi da **un legame σ** e da **due legami π** . Gli alchini hanno formula generale $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. I loro nomi si ottengono aggiungendo al nome dei corrispondenti alcani la desinenza **-ino**:



La preparazione degli alchini avviene mediante reazioni di eliminazione analoghe a quelle degli alcheni. Gli alchini danno *reazioni di addizione al triplo legame*.

PROPRIETÀ DEI PRIMI DIECI ALCANI LINEARI

<i>nome</i>	<i>formula</i>	<i>punto di ebollizione (°C)</i>
<i>metano</i>	CH ₄	-161,5
<i>etano</i>	C ₂ H ₆	-88,6
<i>propano</i>	C ₃ H ₈	-42,1
<i>butano</i>	C ₄ H ₁₀	-0,5
<i>pentano</i>	C ₅ H ₁₂	36,1
<i>esano</i>	C ₆ H ₁₄	68,7
<i>eptano</i>	C ₇ H ₁₆	98,4
<i>ottano</i>	C ₈ H ₁₈	125,7
<i>nonano</i>	C ₉ H ₂₀	150,8
<i>decano</i>	C ₁₀ H ₂₂	174,1

Idrocarburi ciclici

Sono idrocarburi alifatici aventi una **catena chiusa ad anello** di atomi di carbonio, il cui nome deriva da quello del corrispondente idrocarburo a catena aperta preceduto dal prefisso *-ciclo* (per esempio, ciclopropano, ciclobutene, cicloesene, ciclopentino). Si distinguono in:

cicloalcani, aventi formula C_nH_{2n} ;

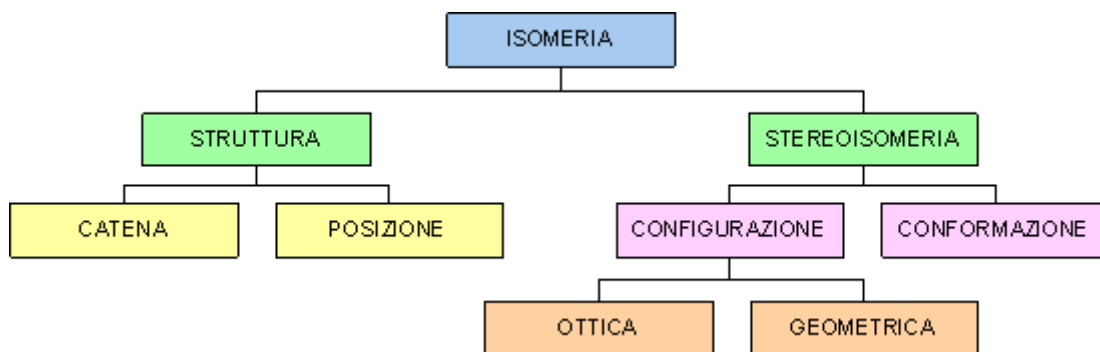
cicloalcheni, aventi formula $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$;

cicloalchini, aventi formula $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$.

Le loro proprietà non si discostano da quelle dei corrispondenti idrocarburi a catena aperta.

ISOMERIA

Si definiscono isomeri i composti che hanno la stessa formula grezza ma diversa formula di struttura. L'isomeria di struttura è connessa al diverso modo in cui gli atomi di due o più composti si legano tra loro in sequenza. Ci sono due forme: isomeria di posizione e isomeria di catena. La stereoisomeria riguarda la differente configurazione spaziale di composti che hanno la stessa formula di struttura; si può avere isomeria di conformazione e isomeria di configurazione, comprendente a sua volta l'isomeria ottica e l'isomeria geometrica.



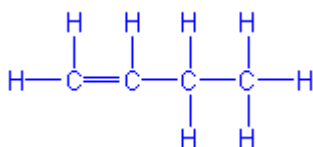
Isomeria di catena

Si ha quando i composti si differenziano per il diverso modo in cui sono legati gli atomi di C: a catena lineare, ramificata o ciclica.

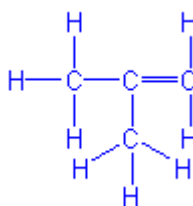
Al composto:



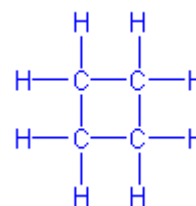
corrispondono 3 diversi isomeri:



n-1-butene



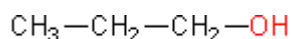
iso-1-butene



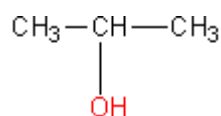
ciclobutano

Isomeria di posizione

Gli isomeri differiscono per la posizione diversa che occupa un sostituito oppure per la posizione del doppio legame.



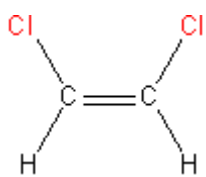
1-propanolo



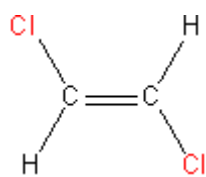
2-propanolo

Isomeria geometrica

È possibile con doppi e tripli legami tra atomi di C che impediscono la rotazione dei carboni; se due sostituenti uguali si pongono dallo stesso lato rispetto al doppio legame si ha l'isomeria cis; è trans invece quando i sostituenti sono su lati opposti.



cis



trans

I due composti, che costituiscono una coppia di diastereoisomeri, hanno proprietà fisiche diverse e chimiche simili, ma non uguali.

Isomeria ottica (non va fatta)

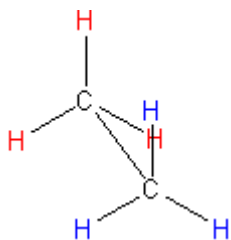
Si ha quando è presente un carbonio chirale (asimmetrico), cioè con 4 sostituenti diversi.



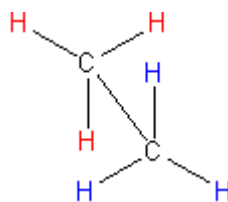
Queste due molecole sono una l'immagine speculare dell'altra (enantiomeri) in quanto hanno una diversa disposizione dei sostituenti nello spazio. Gli enantiomeri hanno le medesime proprietà fisiche ma sono in grado di ruotare il piano della luce polarizzata in senso orario o antiorario, sono cioè otticamente attivi. In particolare, l'enantiomero che fa ruotare a destra il piano della luce polarizzata è chiamato destrogiro (+), mentre l'altro è levogiro (-). Una miscela che contiene un'uguale quantità dei due enantiomeri è una miscela racemica e il potere rotatorio viene annullato.

Isomeria di conformazione (non va studiata)

La rotazione attorno ad un legame singolo C-C può generare due conformazioni, una eclissata e una sfalsata (la forma più stabile).

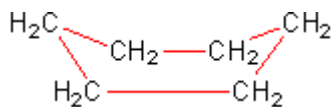


eclissata

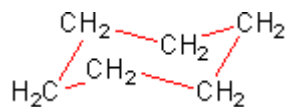


sfalsata

Nelle strutture chiuse possiamo avere la conformazione a barca o a sedia (più stabile).



barca



sedia

REAZIONI DEGLI ALCENI

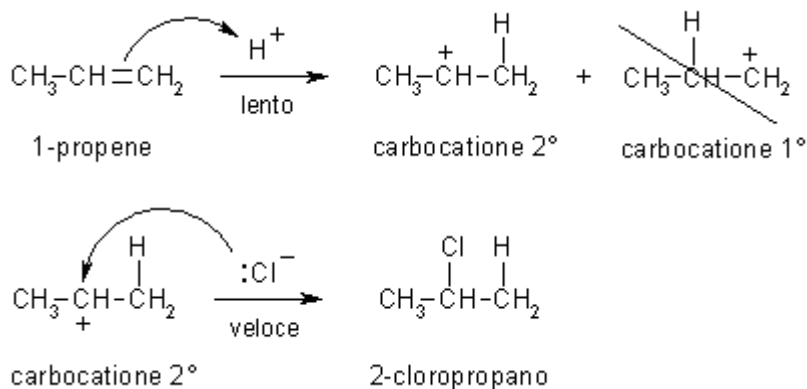
Gli alcheni sono più reattivi dei rispettivi alcani e le loro reazioni tipiche avvengono proprio per rottura del legame π e formazione di due legami σ , con aggiunta di atomi o gruppi di atomi al doppio legame. In questo modo si hanno reazioni di:

- (1) addizione elettrofila;
- (2) polimerizzazione;
- (3) ossidoriduzione.

Durante l'addizione elettrofila la coppia elettronica π del doppio legame viene attratta da un elettrofilo (specie chimica positiva), con la formazione momentanea di un carbocatione (specie chimica con un atomo di C caricato positivamente). A esso si lega un nucleofilo (specie chimica negativa), completando la reazione. Gli alcheni addizionano acidi alogenidrici formando **alogenuri alchilici**. La reazione avviene in due stadi :

- Stadio lento : attacco elettrofilo del protone con formazione del carbocatione
- Stadio veloce attacco nucleofilo dell'alogenuro.

Nel caso di alcheni simmetrici, ovvero alcheni che hanno lo stesso numero di atomi di carbonio rispetto al doppio legame avremo un solo prodotto di reazione. Ad esempio 3-esene da come prodotto di reazione il 3-alogenoalcano. Nel caso di alcheni asimmetrici si possono formare due carbocationi di cui uno è più stabile dell'altro. Il prodotto di reazione sarà determinato dal carbocatione formatosi. Così nel caso del propene si formerà in prevalenza il carbocatione secondario rispetto a quello primario e pertanto il prodotto di reazione sarà il 2-cloropropano.



L'addizione di acidi alogenidrici ad un alchene asimmetrico può essere prevista utilizzando la regola di **Markovnikov**:

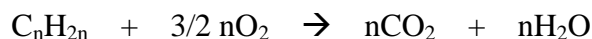
“quando un acido alogenidrico si somma ad un doppio legame, l'idrogeno si lega al carbonio più idrogenato e l'alogeno si attacca al carbonio meno idrogenato”.

La **polimerizzazione** è l'unione di più molecole (**monomeri**) dello stesso tipo o di tipo diverso per formare un composto a lunga catena (**polimero**) di peso molecolare assai elevato (**macromolecola**). Se i monomeri sono tutti uguali si parla di **omopolimero**, se se sono diversi abbiamo un **copolimero** *alternato* o *irregolare*. Molte materie plastiche sono prodotte attraverso reazioni di polimerizzazione degli alcheni (**poliaddizione**). L'etilene, ad esempio, in presenza di un catalizzatore polimerizza formando lunghissime catene derivate da decine di migliaia di monomeri, il polietilene.



Il propene per poliaddizione forma il polipropilene (moplen), con elevato punto di rammollimento e molto resistente alla deformazione.

Quanto alle reazioni di ossidoriduzione, un alchene può essere facilmente ridotto ad alcano perché il doppio legame, in presenza di un metallo finemente suddiviso come catalizzatore (nichel, platino o palladio), addiziona idrogeno. Infine, anche la combustione degli alcheni può essere considerata una reazione di ossidazione, con produzione di anidride carbonica e acqua.



Prof. Nunzio Perreca