

CHIMICA ORGANICA I

Organizzazione

8 CFU / 64 ore

Docenti:

- Prof.ssa Fulvia Felluga, 7 CFU
 - stanza 349, III piano Edificio C11
 - E-mail: ffelluga@units.it
 - Ricevimento: per appuntamento (e-mail)

- Dr. Jacopo Dosso, 1 CFU
 - E-mail: jacopo.dosso@units.it

Lezioni frontali (teoria) ed esercizi

Lezioni slides/lavagna

Materiale didattico su Moodle

Raccomandato seguire in presenza, prendere appunti e usare un libro!

Libri di testo

John McMurry
Chimica Organica
PICCIN-NUOVA LIBRARIA

Janice Gorzynski Smith
Organic Chemistry
McGraw-Hill

Brown W.H.; Foote, C.S.; Iverson, B.L.
Chimica Organica
EdiSES

D'Auria M.V.; Taglialatela Scafati O.;
Zampella A.

Guida ragionata allo svolgimento di
esercizi di chimica organica

LOGHIA

Vollhardt K. Peter; Schore Neil E.
Chimica organica
Zanichelli

Solomons T.W. Graham;
Fryhle Craig B.
Chimica organica
Zanichelli

Seyhan N. Ege
Chimica Organica: Struttura e
reattività
Idelson-Gnocchi

Modalità di esame

Prerequisiti

- aver superato l'esame di Chimica Generale ed Inorganica

Scritto:

- 2 verifiche in itinere o prova scritta in appello ufficiale.
- Prima prova in itinere solo se si è già superato l'esame di Chimica Generale.
- Seconda prova in itinere solo se si è superata la prima.
- Il voto della prova scritta resta valido per tutto l'anno accademico (fino alla sessione straordinaria di marzo).

Orale:

- negli appelli ufficiali.

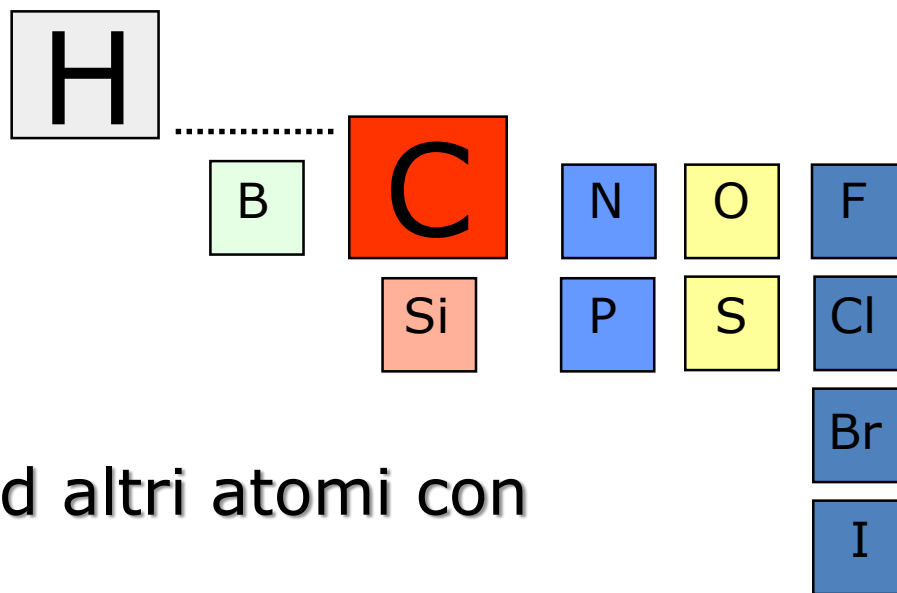
Contenuti

Acquisire le conoscenze di base su:

- struttura e il legame di molecole organiche semplici
- proprietà stereochimiche delle molecole organiche e chiralità

- reattività dei principali gruppi funzionali
- meccanismi delle principali reazioni organiche
- sintesi delle principali classi di composti organici

CHIMICA ORGANICA = Chimica dei Composti COVALENTI del Carbonio



- Il Carbonio si lega ad altri atomi con legami **covalenti**

H

B N O Si P S F Cl Br I Eteroatomi

I composti organici sono ubiquitari

- Biomolecole: *carboidrati, lipidi, proteine e acidi nucleici.*
- Materiali naturali: *cotone, carta, legno, pelle, seta, lana, benzina, oli minerali.*
- Molecole e materiali sintetici *farmaci, plastiche, vernici, coloranti, fibre artificiali, fertilizzanti, aromi, cosmetici, detergenti, profumi, dolcificanti, etc.*

Esistono più di 60.000.000 di molecole organiche e il loro numero è in costante aumento.

L'atomo di carbonio

- Numero Atomico: 6
- 2 Isotopi
 - ^{12}C (98,9%): 6 protoni, 6 neutroni
 - ^{13}C (1,1%): 6 protoni, 7 neutroni
- Configurazione elettronica: $1s^2 2s^2 2p^2$

1. Il Carbonio forma legami covalenti con altri elementi

1 H Hydrogen 1.0																	2 He Helium 4.0
3 Li Lithium 6.9	4 Be Beryllium 9.0											5 B Boron 10.8	6 C Carbon 12.0	7 N Nitrogen 14.0	8 O Oxygen 16.0	9 F Fluorine 19.0	10 Ne Neon 20.2
11 Na Sodium 23.0	12 Mg Magnesium 24.3											13 Al Aluminum 27.0	14 Si Silicon 28.1	15 P Phosphorus 31.0	16 S Sulfur 32.1	17 Cl Chlorine 35.5	18 Ar Argon 40.0
19 K Potassium 39.1	20 Ca Calcium 40.2	21 Sc Scandium 45.0	22 Ti Titanium 47.9	23 V Vanadium 50.9	24 Cr Chromium 52.0	25 Mn Manganese 54.9	26 Fe Iron 55.9	27 Co Cobalt 58.9	28 Ni Nickel 58.7	29 Cu Copper 63.5	30 Zn Zinc 65.4	31 Ga Gallium 69.7	32 Ge Germanium 72.6	33 As Arsenic 74.9	34 Se Selenium 79.0	35 Br Bromine 79.9	36 Kr Krypton 83.8
37 Rb Rubidium 85.5	38 Sr Strontium 87.6	39 Y Yttrium 88.9	40 Zr Zirconium 91.2	41 Nb Niobium 92.9	42 Mo Molybdenum 95.9	43 Tc Technetium 99	44 Ru Ruthenium 101.0	45 Rh Rhodium 102.9	46 Pd Palladium 106.4	47 Ag Silver 107.9	48 Cd Cadmium 112.4	49 In Indium 114.8	50 Sn Tin 118.7	51 Sb Antimony 121.8	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.9	54 Xe Xenon 131.3
55 Cs Caesium 132.9	56 Ba Barium 137.4	57-71	72 Hf Hafnium 178.5	73 Ta Tantalum 181.0	74 W Tungsten 183.9	75 Re Rhenium 186.2	76 Os Osmium 190.2	77 Ir Iridium 192.2	78 Pt Platinum 195.1	79 Au Gold 197.0	80 Hg Mercury 200.6	81 Tl Thallium 204.4	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 209.0	84 Po Polonium 210.0	85 At Astatine 210.0	86 Rn Radon 222.0
87 Fr Francium 223.0	88 Ra Radium 226.0	89-103	104 Rf Rutherfordium 261	105 Db Dubnium 262	106 Sg Seaborgium 263	107 Bh Bohrium 262	108 Hs Hassium 265	109 Mt Meitnerium 266	110 Uun Ununnilium 272								

57 La Lanthanum 138.9	58 Ce Cerium 140.1	59 Pr Praseodymium 140.9	60 Nd Neodymium 144.2	61 Pm Promethium 147.0	62 Sm Samarium 150.4	63 Eu Europium 152.0	64 Gd Gadolinium 157.3	65 Tb Terbium 158.9	66 Dy Dysprosium 162.5	67 Ho Holmium 164.9	68 Er Erbium 167.3	69 Tm Thulium 168.9	70 Yb Ytterbium 173.0	71 Lu Lutetium 175.0
89 Ac Actinium 132.9	90 Th Thorium 232.0	91 Pa Protactinium 231.0	92 U Uranium 238.0	93 Np Neptunium 237.0	94 Pu Plutonium 242.0	95 Am Americium 243.0	96 Cm Curium 247.0	97 Bk Berkelium 247.0	98 Cf Californium 251.0	99 Es Einsteinium 254.0	100 Fm Fermium 253.0	101 Md Mendelevium 256.0	102 No Nobelium 254.0	103 Lr Lawrencium 257.0

Nella maggior parte delle molecole organiche il carbonio è combinato con relativamente pochi elementi.

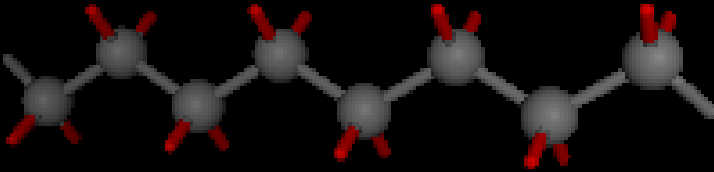
3. Il Carbonio forma legami molto forti

Legame	Energia di dissociazione (kJ/M)
C—C	360
C—H	400-550
C—O	350-400
C—N	360
N—N	250
O—O	180

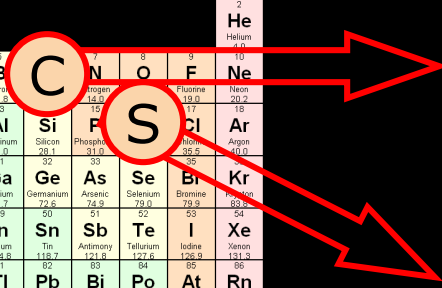
4 Il Carbonio forma catene

Energia (kJ/mol)

C-C 360
 N-N 230-280
 O-O 160-200



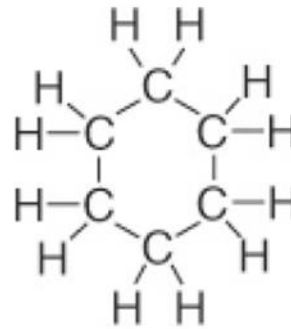
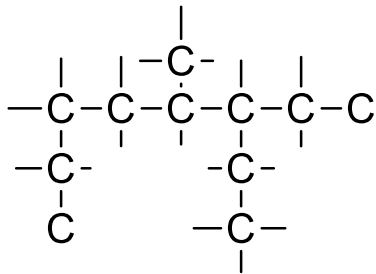
3		4		5		6		7		8		9		10																																																
Li	Be											Ne																																																		
Na	Mg											Ar																																																		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																													
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																													
Cs	Ba															Rn																																														
Fr	Ra																																																													
<table border="1"> <tr> <td>57</td><td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td> </tr> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																																
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																



$2s^2 2p^2$

$3s^2 3p^4$

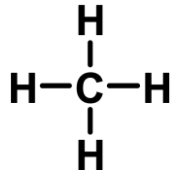
5. Il carbonio forma catene ramificate e cicli



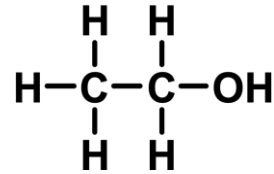
6. Il carbonio forma legami multipli

Legame	Energia di dissociazione (kJ/M)
$\text{C}—\text{C}$	360
$\text{C}=\text{C}$	700
$\text{C}\equiv\text{C}$	950
$\text{C}—\text{O}$	400
$\text{C}=\text{O}$	750
$\text{C}—\text{N}$	360
$\text{C}=\text{N}$	700
$\text{C}\equiv\text{N}$	950

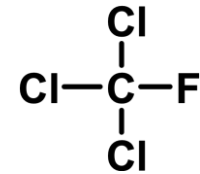
Composti Organici



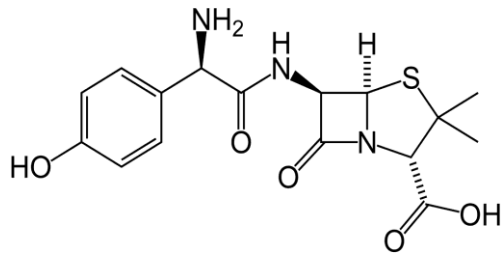
Metano



Etanolo

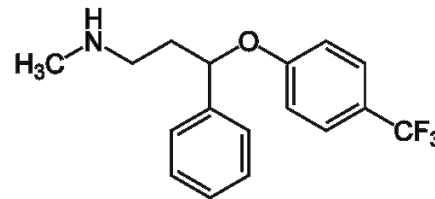


Triclorofluorometano



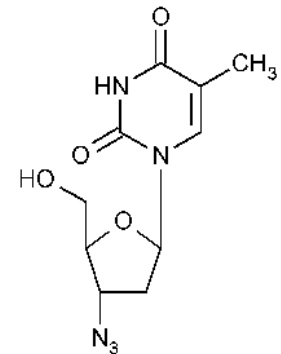
Amoxicillina

(2*S*,5*R*,6*R*)-6-(2-amino-2-(4-hidroxyphenyl)acetamido)-3,3-dimehyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo[3.2.0]heptane-2-carboxylic acid



Fluoxetina
Prozac

N-methyl-3-phenyl-3-[4-(trifluoromethyl)phenoxy]propan-1-amine



AZT

3'-azido-3'-deoxythymidine

Chimica Organica

- Struttura
- Reattività
- *Struttura e reattività* sono correlate

STRUTTURA



REATTIVITA'

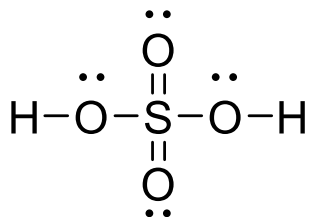
Obiettivi

- Assegnare struttura e nome ai composti organici.
- Predire:
 - La struttura tridimensionale
 - Gli effetti sulla reattività (velocità di reazione e costanti di equilibrio)
- Progettare semplici vie sintetiche.
- Comunicare con un linguaggio appropriato.

Disegnare molecole

Formule Molecolari

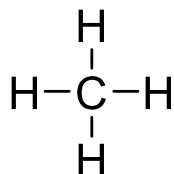
strutturali



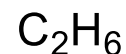
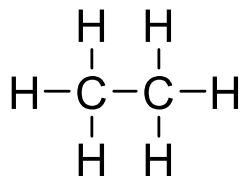
empiriche



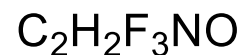
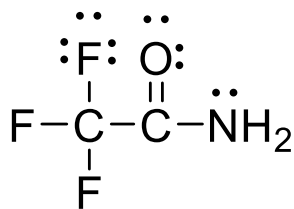
Acido solforico



Metano



Etano

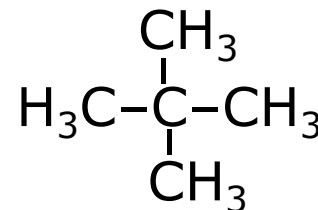
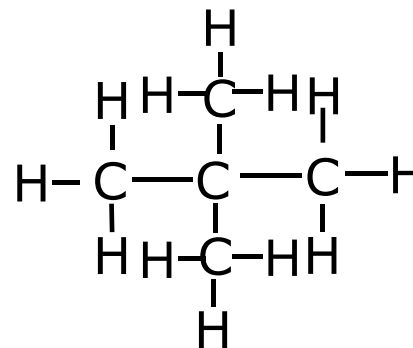
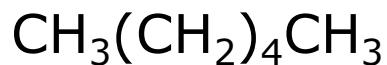
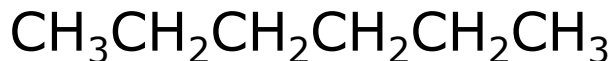
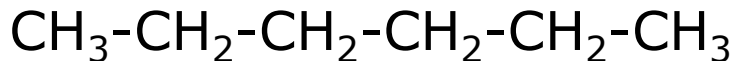
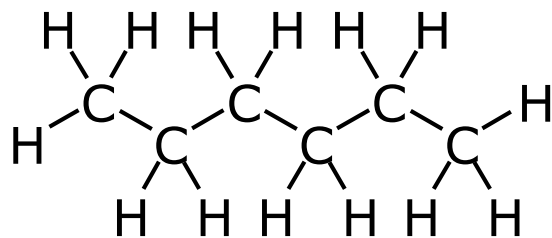


Trifluoroacetamide

Generica formula empirica di composti organici: $\text{C}_C\text{H}_H\text{Br}_{\text{Br}}\text{Cl}_{\text{Cl}}\text{F}_{\text{F}}\text{I}_{\text{I}}\text{N}_{\text{N}}\text{O}_{\text{O}}$

Formule condensate

- Diversi gradi di condensazione



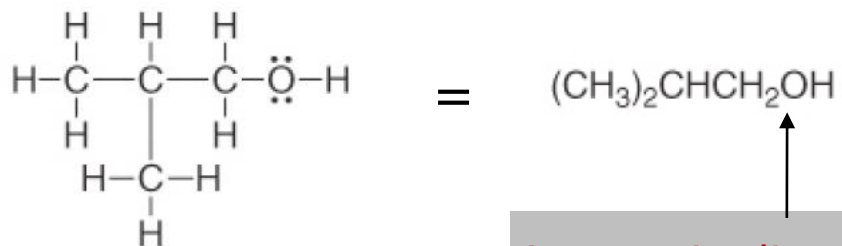
Alcuni legami sono mantenuti



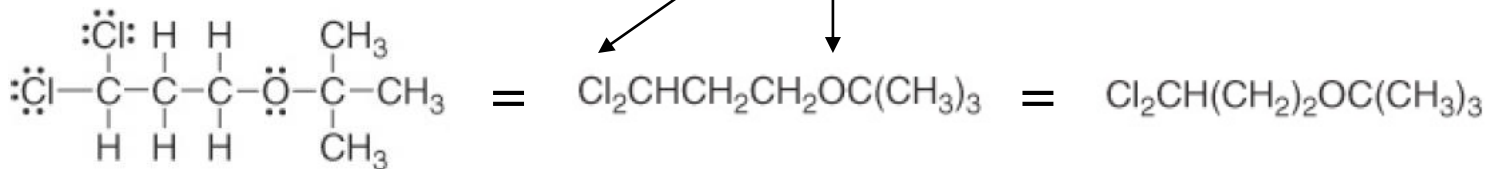
Formule condensate



Il doppio legame è mantenuto

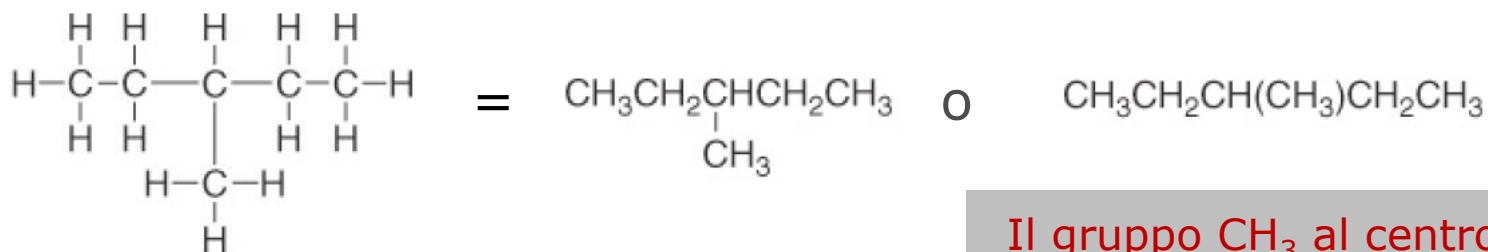


Le coppie di non legame sono omesse

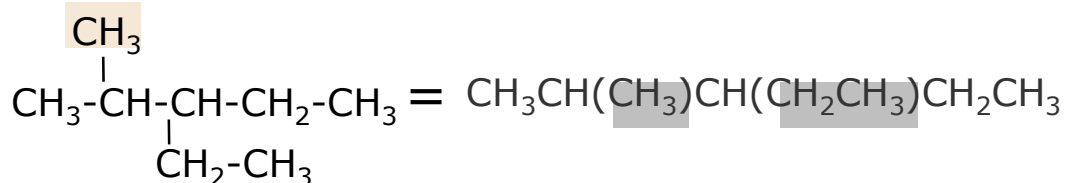


Formule condensate

- Strutture complesse possono essere scritte su una sola linea usando le parentesi.



Il gruppo CH₃ al centro è scritto al di fuori della catena evidenziando un legame

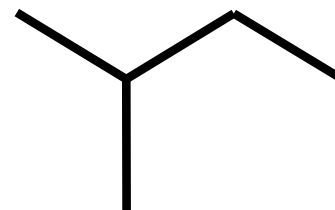


Alcani ramificati

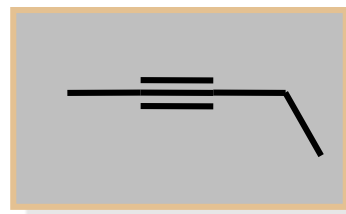
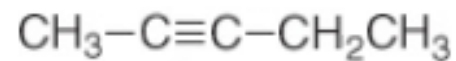
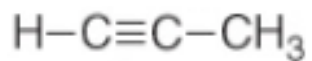
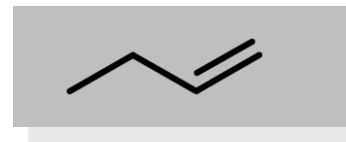
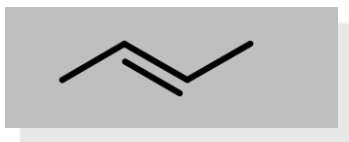
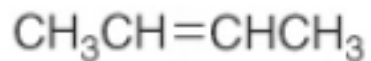
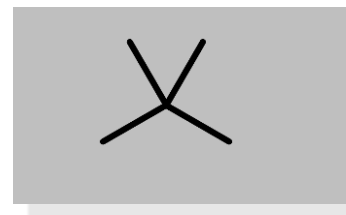
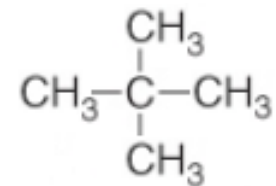
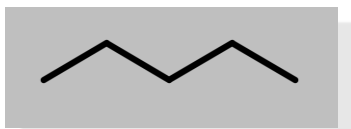
Formule lineari (a zig-zag)

Informazioni minimali, non ambigue.

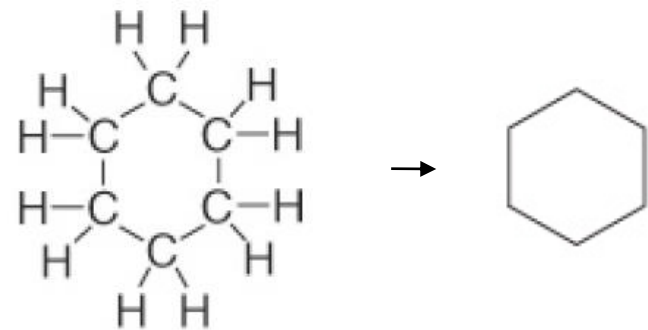
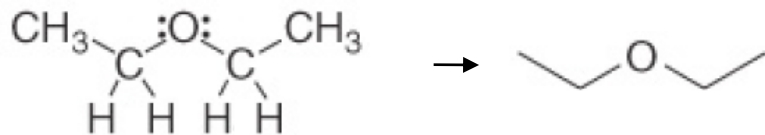
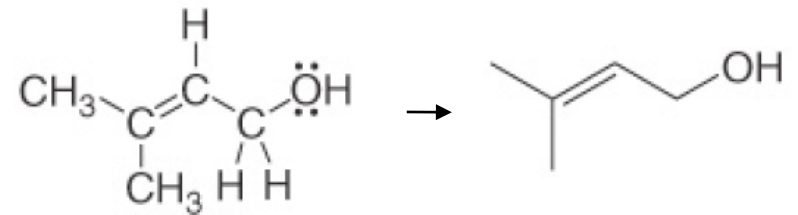
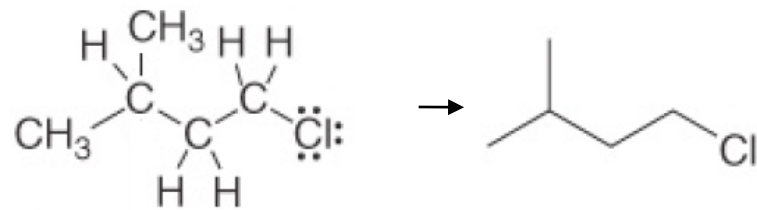
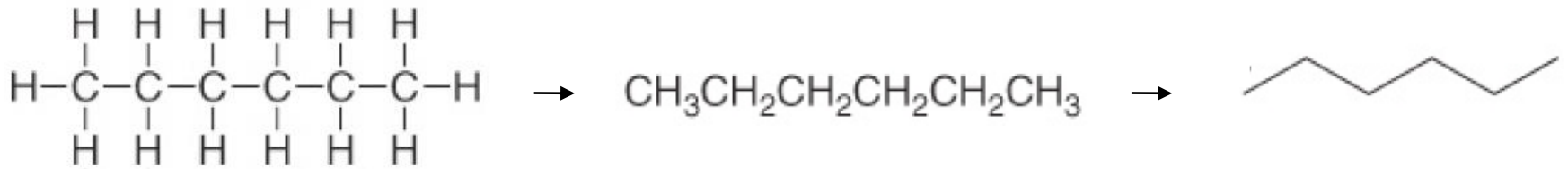
- Gli atomi di carbonio sono omessi. Essi si trovano ai punti di incontro di segmenti e alla fine delle catene.
- Gli atomi di idrogeno sono omessi. Ogni valenza libera del C è saturata da idrogeni.
- Eteroatomi non vengono omessi.



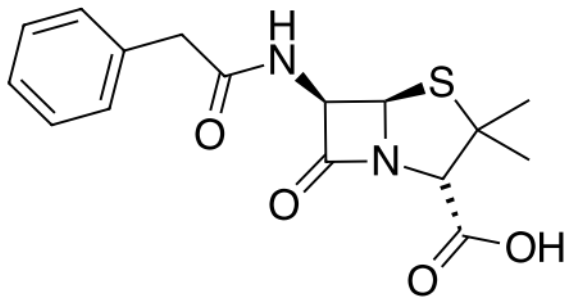
Formule lineari (a zig-zag)



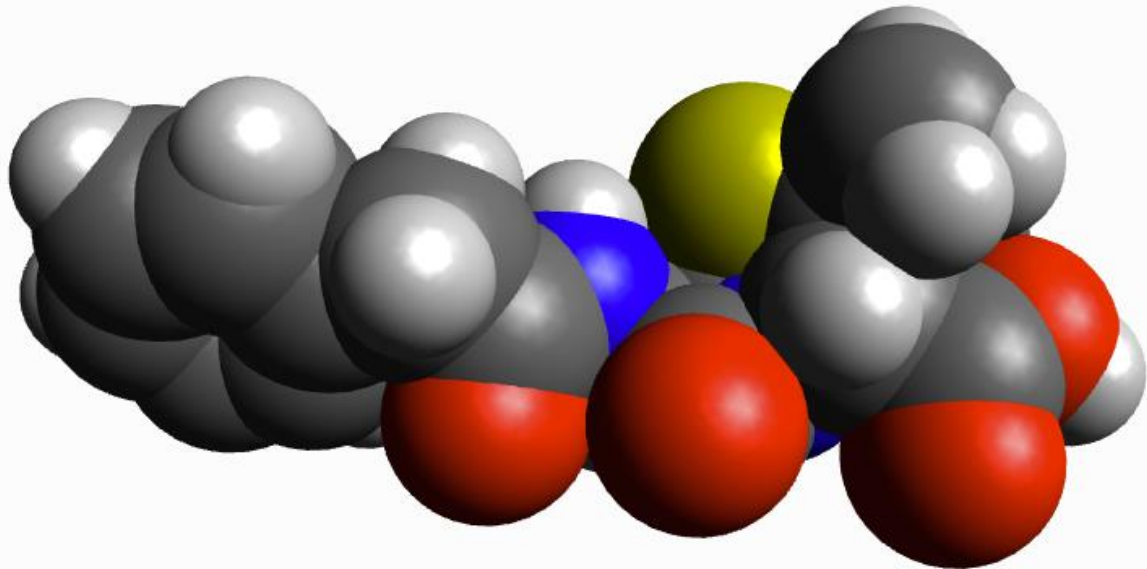
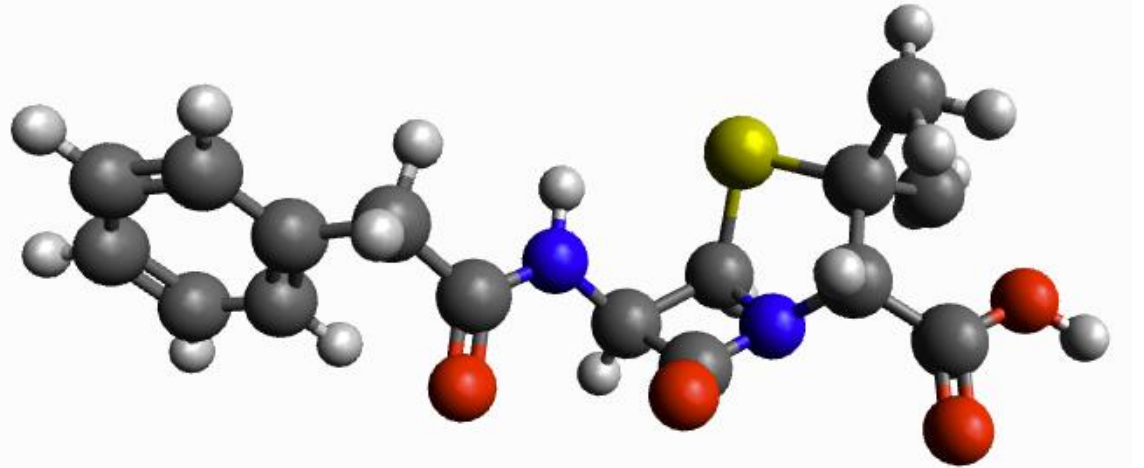
Esempi



Modelli molecolari



Benzilpenicillina
(penicillina G)



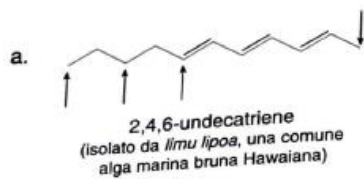
Schema di colore degli elementi

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	L*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	A*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

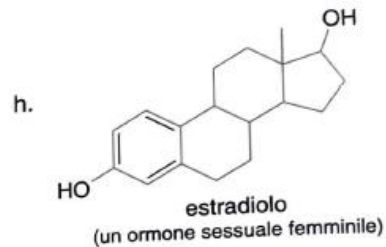
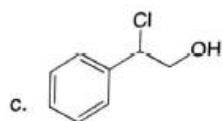
(L:)	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
(A:)	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Rappresentazione delle molecole organiche

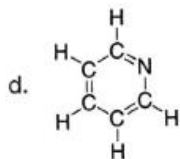
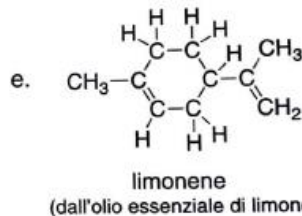
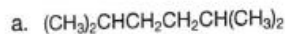
1.54 Quanti idrogeni sono presenti attorno a ciascun atomo indicato?



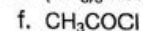
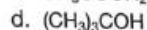
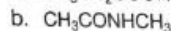
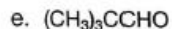
1.55 Inserisci tutti gli atomi di carbonio e di idrogeno in ciascuna molecola.



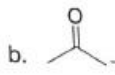
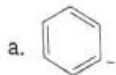
1.56 Converti ogni molecola in una struttura segmentata.



1.57 Converti le seguenti formule condensate in strutture di Lewis.



1.58 Inserisci in ogni ione tutti gli atomi di idrogeno e le coppie elettroniche non di legame.



Struttura atomica e legami

Capitolo 1
Chimica Organica, *8^a Edizione*
John McMurry

Elementi comuni

Gruppi →

Prima riga →

Seconda riga →

Gruppi	1A	2A		3A	4A	5A	6A	7A	8A
Prima riga	H								
Seconda riga	Li		//	B	C	N	O	F	
	Na	Mg	//		Si	P	S	Cl	
	K							Br	
								I	

Colonne

Nella maggior parte delle molecole organiche il carbonio è combinato con relativamente pochi elementi.

Modelli di Lewis

- I legami sono coppie elettroniche localizzate.
- Gli elettroni sono rappresentati da punti
- Tre regole generali:
 - Si considerano solo elettroni di valenza.
 - Se possibile, ogni elemento della 2^a riga deve avere 8 elettroni (regola dell'ottetto)
 - Ogni atomo di H ha due elettroni (duetto di elettroni)

2 elettroni (He)

8 elettroni (Ne)



Struttura di Lewis

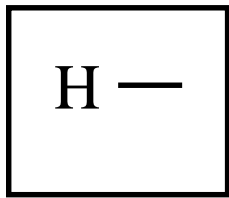


Struttura di Kekulé

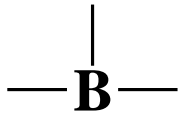
Simboli di Lewis di elementi comuni

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H·							He
Li·	·Be·	·B·	·C·	·N·	:O:	:F:	:Ne:
Na·	·Mg·	·Al·	·Si·	·P·	:S:	:Cl:	:Ar:
K·	·Ca·		·Ge·	·As·	:Se:	:Br:	:Kr:
			·Sn·	·Sb·	:Te:	:I:	:Xe:

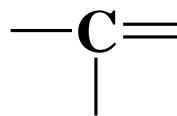
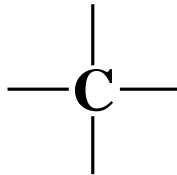
Patterns di legame per elementi comuni neutri



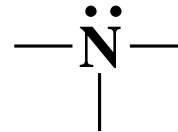
Monovalente
senza coppie



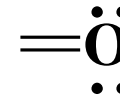
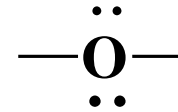
Trivalente
senza coppie



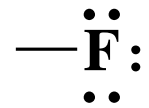
Tetravalente
senza coppie



Trivalente
una coppia



Bivalente
due coppie

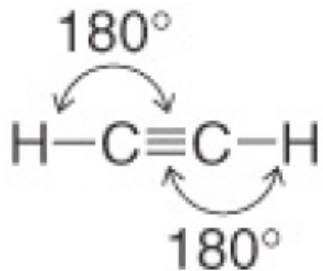


Monovalente
tre coppie

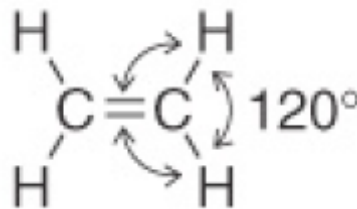
Geometria – Teoria VSEPR

Valence Shell Electron Pairs Repulsion

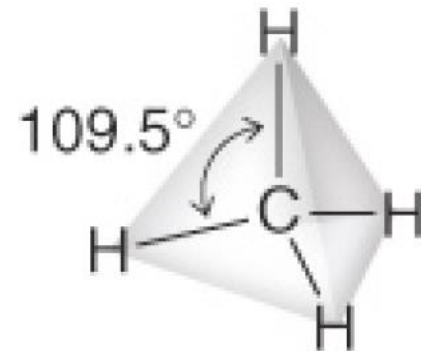
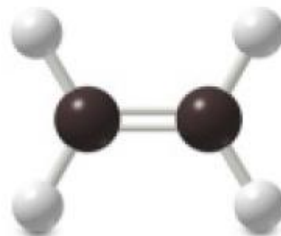
Numero di gruppi	Geometria	Angoli
2	lineare	180°
3	trigonale planare	120°
4	tetraedrica	109.5°



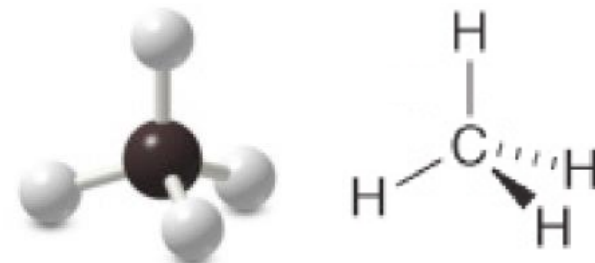
acetilene



etilene



metano



Energie di legami multipli

Legame	Energia di dissociazione (kJ/M)
C—C	360
C=C	700
C≡C	950
C—O	400
C=O	750
C—N	360
C=N	700
C≡N	950

Il modello di Lewis non è adeguato!

Modelli di legame chimico

- Teoria del legame di valenza

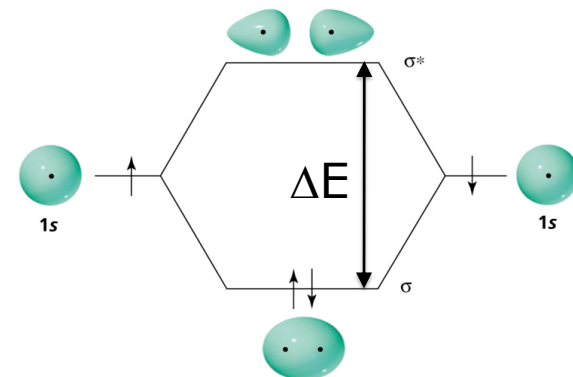
- Un legame covalente è formato dalla sovrapposizione di due orbitali atomici e la coppia di elettroni è condivisa fra i due atomi.
- Un legame di valenza è localizzato fra due atomi.

Molecola di H₂



- Teoria degli orbitali molecolari.

- **n orbitali atomici** si combinano per dare un nuovo set di **n orbitali molecolari** (leganti e non leganti).
- Gli orbitali molecolari sono delocalizzati su tutta la molecola.



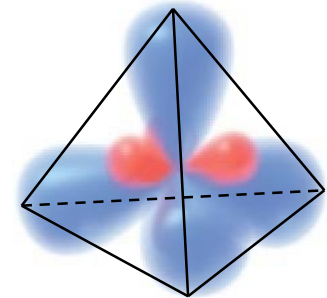
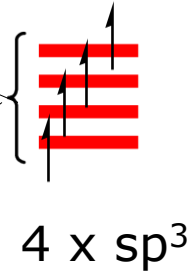
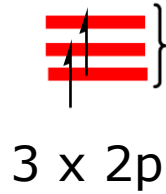
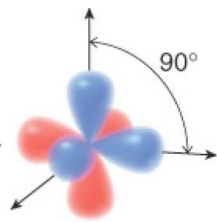
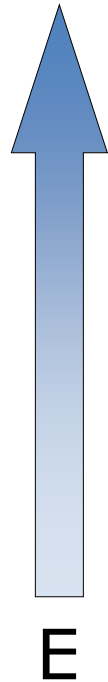
orbitali molecolari

Orbitali di valenza

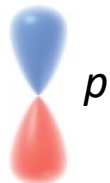
- L'idrogeno H usa l'orbitale atomico 1s per formare legami σ
- Il carbonio e gli atomi della 2^a riga usano orbitali atomici ibridi (sp^3 , sp^2 , sp) per formare legami σ .
- Il carbonio e gli atomi della 2^a riga usano orbitali atomici p per formare legami π che hanno un piano nodale.
- Gli orbitali atomici sovrappongono meglio nei legami σ (sovrapposizione co-lineare, lungo l'asse di legame) che nei legami π (sovrapposizione in parallelo).

Ibridi sp^3

^{12}C $1s^2, 2s^2, 2p^2$



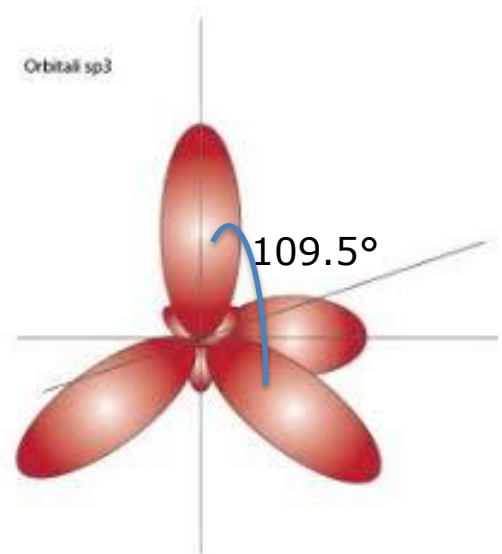
Geometria tetraedrica (come VSEPR)
Angoli di 109.5°



p

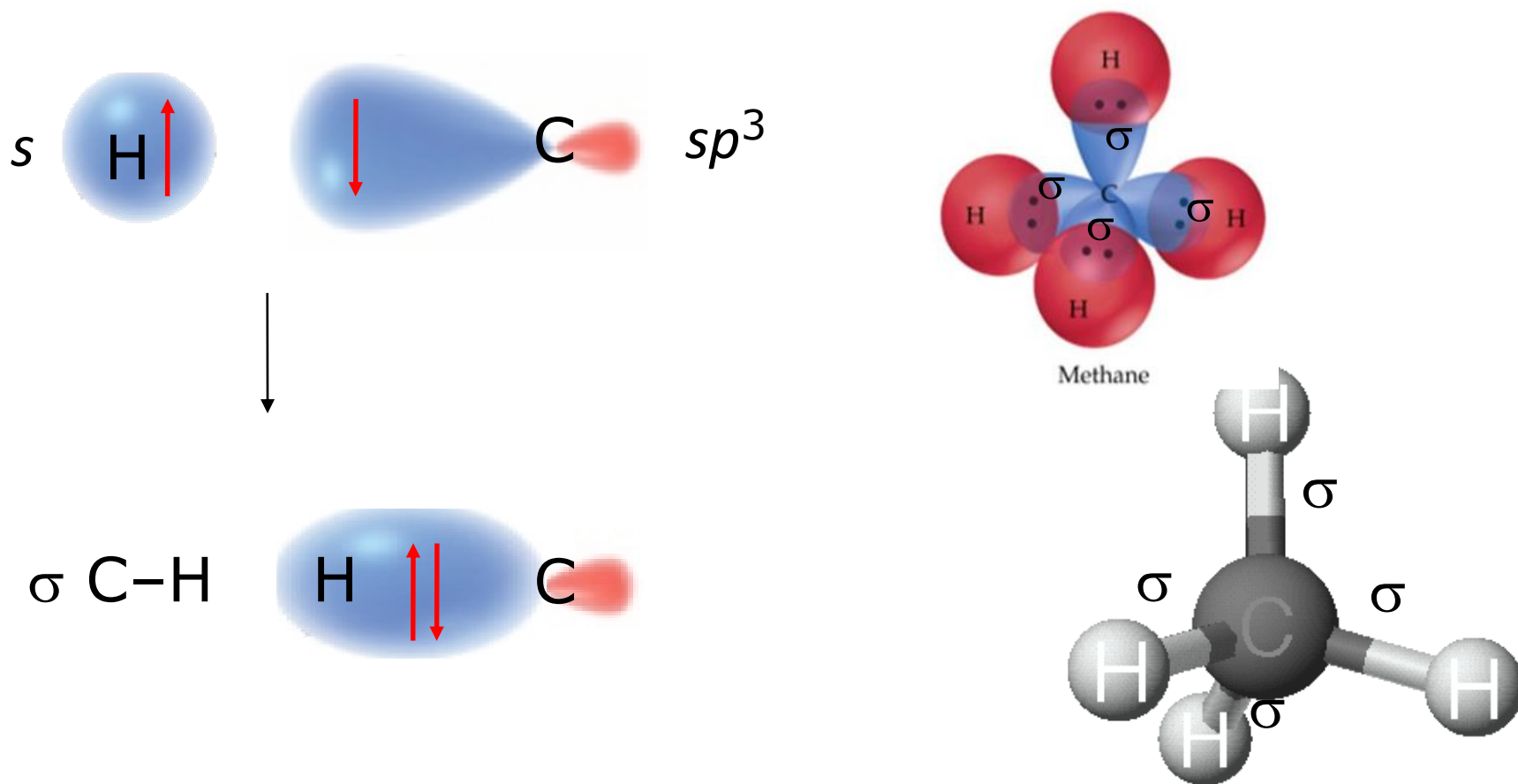


sp^3

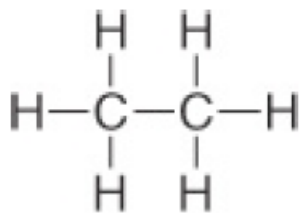


Metano

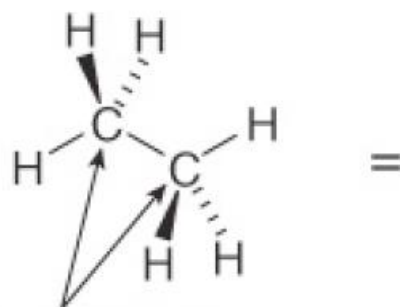
La sovrapposizione di un orbitale $1s$ dell'idrogeno ($1 e^-$) con un orbitale sp^3 del carbonio ($1 e^-$) forma un orbitale σ



Etano



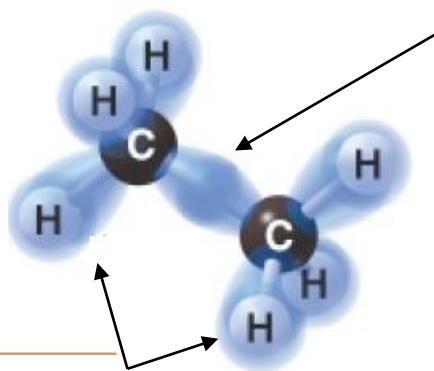
etano



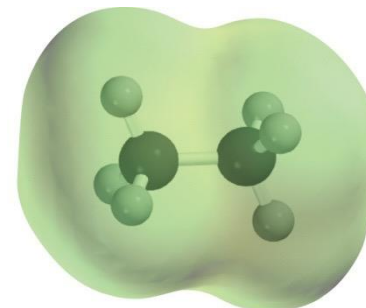
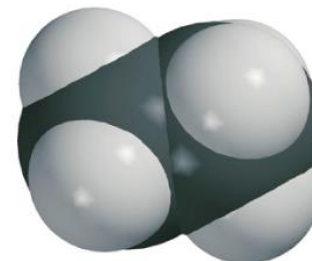
Orbitali sp^3 C
Geometria tetraedrica



Due ibridi sp^3
sovrappengono per dare
un legame σ C-C

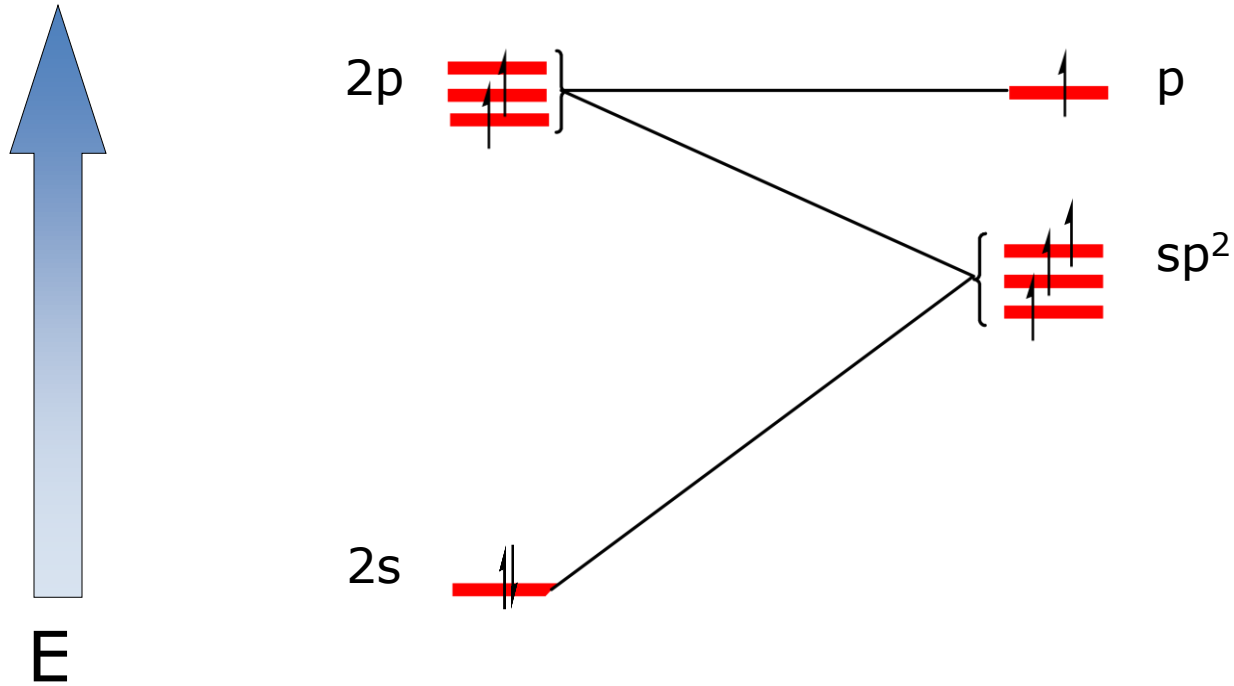


Gli ibridi sp^3 del C
sovrappengono con gli
orbitali atomici $1s$ dell' H
per dare i legami σ C-H.

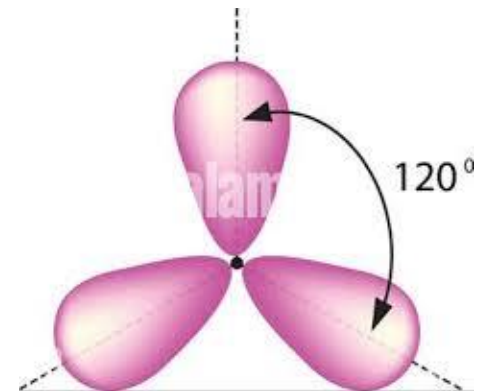


Ibridi sp^2

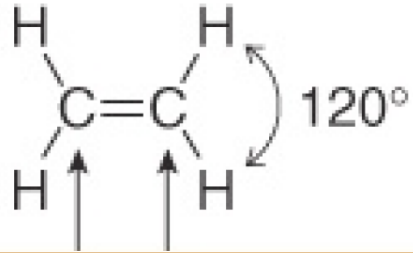
^{12}C $1s^2, 2s^2, 2p^2$



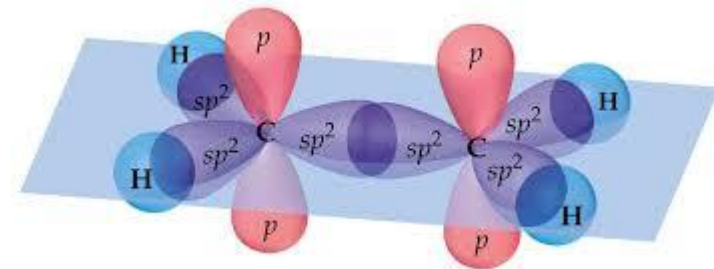
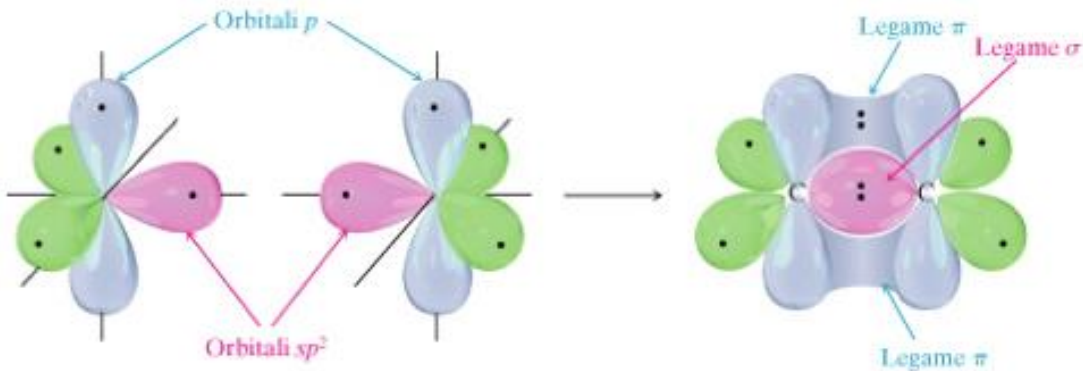
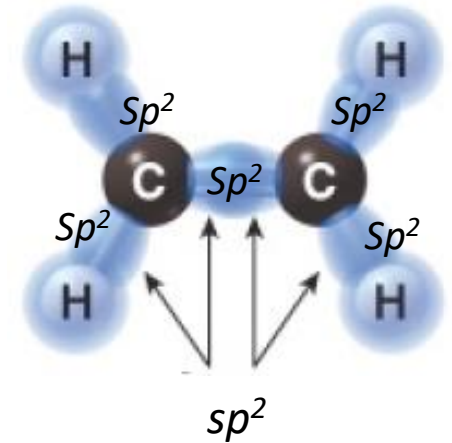
Geometria trigonale planare (come VSEPR)
angoli di 120°



Etilene C₂H₄

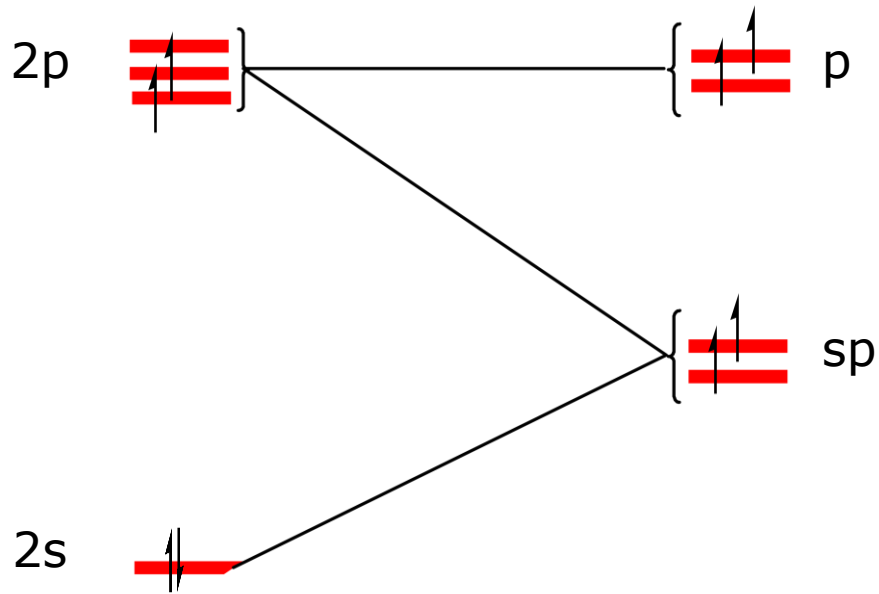
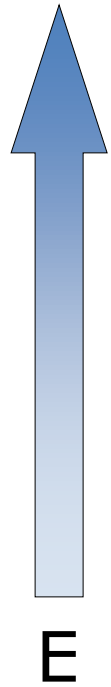


3 gruppi intorno al C
Gli atomi di C sono ibridati sp^2

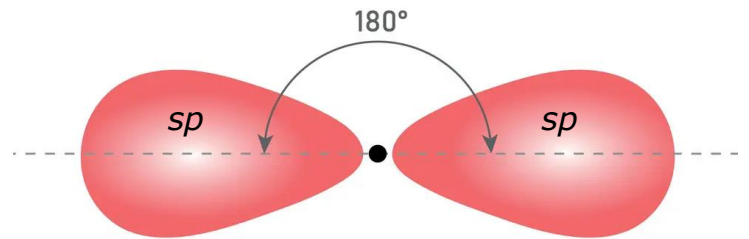


Doppio legame C=C
1 legame σ
1 legame π

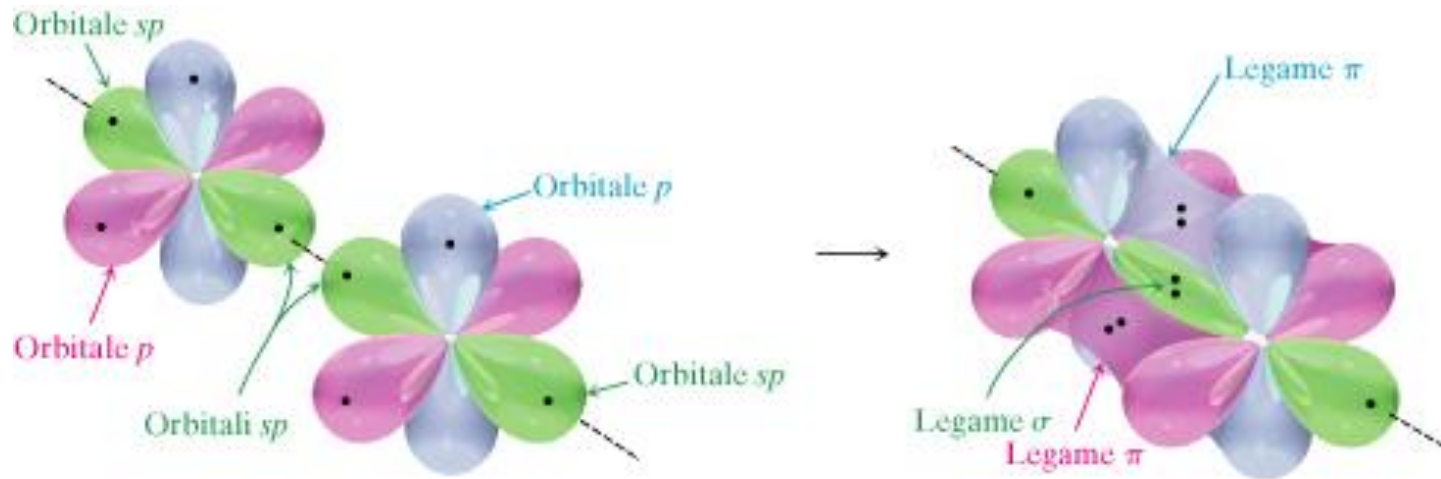
Ibridi sp



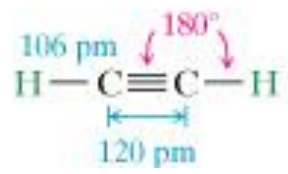
Geometria lineare (come VSEPR)
angoli di 180°



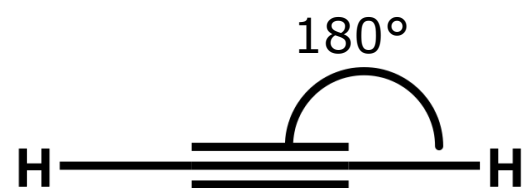
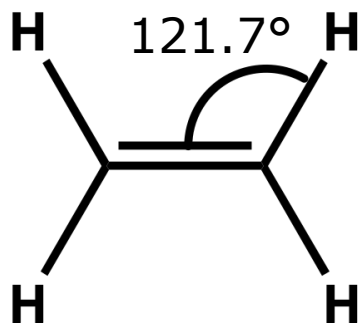
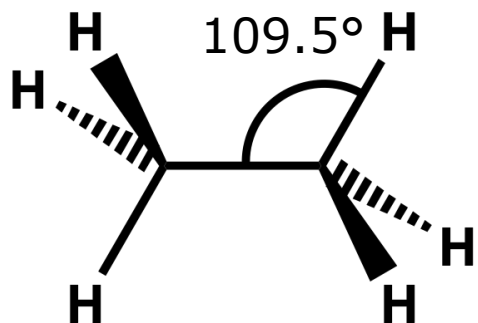
Acetilene C_2H_2



legame triplo $C\equiv C$



Strutture di C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2



d_{C-C} (pm): 154
 d_{C-H} (pm): 110
 E_{C-C} (kJ/M): 376

133
107.6
611

120
106
835

Legami Polari

Interazioni Intermolecolari

Legami Delocalizzati

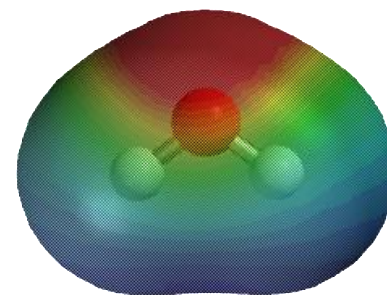
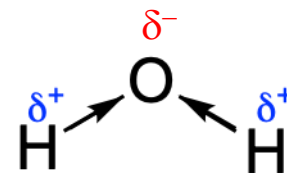
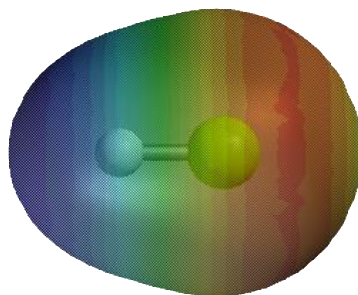
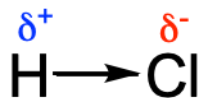
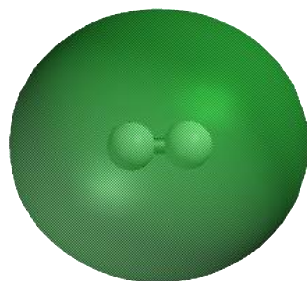
Capitolo 2

Chimica Organica, *8^a Edizione*

John E. McMurry

Legami Covalenti Polari

- Nei legami polari, gli elettroni di legame sono attratti dall'atomo più elettronegativo.

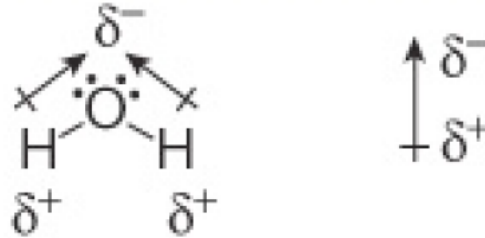


- Maggiore è la differenza di elettronegatività ΔX , maggiore è la polarità del legame covalente
 - $\Delta X > 1.9 \Rightarrow$ legame ionico
 - $\Delta X < 0.5 \Rightarrow$ legame covalente apolare (es.: C-H, C-C)
 - $\Delta X = 0.5 - 1.9 \Rightarrow$ legame covalente polare (O-H, N-H, C-O, C-F..)

Polarità delle molecole

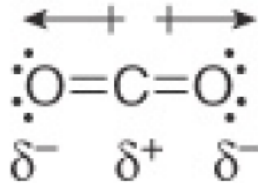
- Molecole polari hanno uno o più legami polari.

Es. H_2O

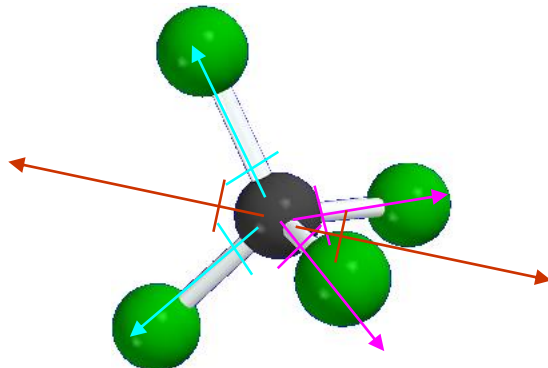


- Molecole apolari o non hanno legami polari o hanno legami polari i cui dipoli si annullano

- ES.: CO_2

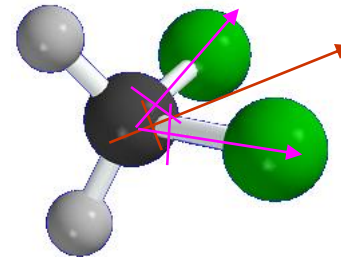


$\text{CCl}_4 \mu = 0 \text{ D}$



I dipoli si annullano

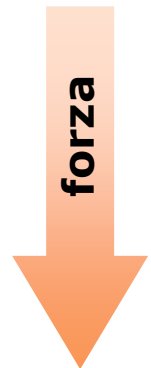
$\text{CH}_2\text{Cl}_2 \mu = 1.62 \text{ D}$



I dipoli si sommano

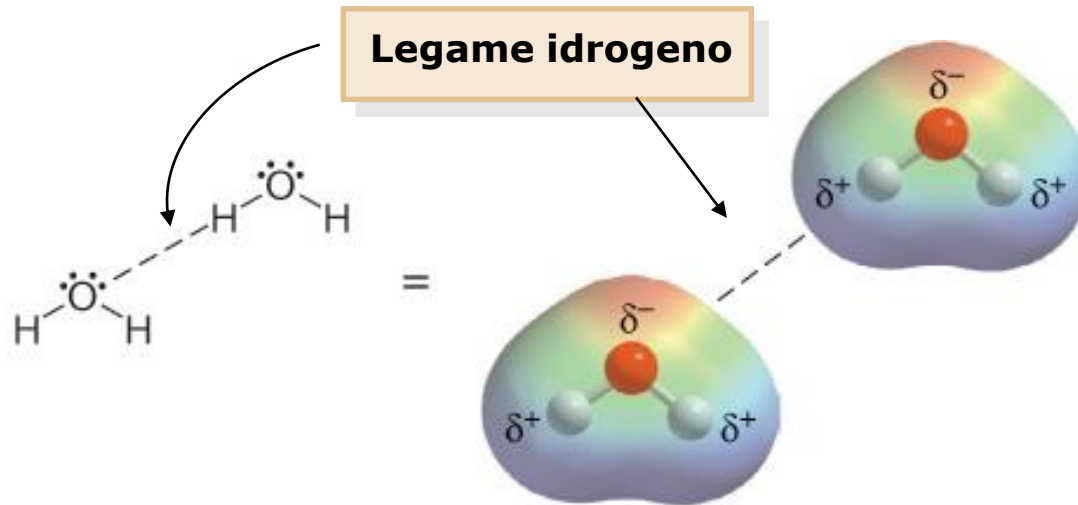
Interazioni Intermolecolari

- ❑ Interazioni intermolecolari sono anche chiamate interazioni non-covalenti o di non-legame
- ❑ Interazioni intermolecolari dipendono dal tipo e dal numero di gruppi funzionali
- ❑ Nelle molecole neutre ci sono tre tipi principali di interazioni intermolecolari.
 - Interazioni di Van der Waals (Forze di London) – VDW
 - Interazioni dipolo-dipole – DD
 - Legami idrogeno – HB



Il Legame Idrogeno

- Il legame idrogeno è un'interazione elettrostatica fra un gruppo O-H o N-H e un lone pair su un O o su un N.

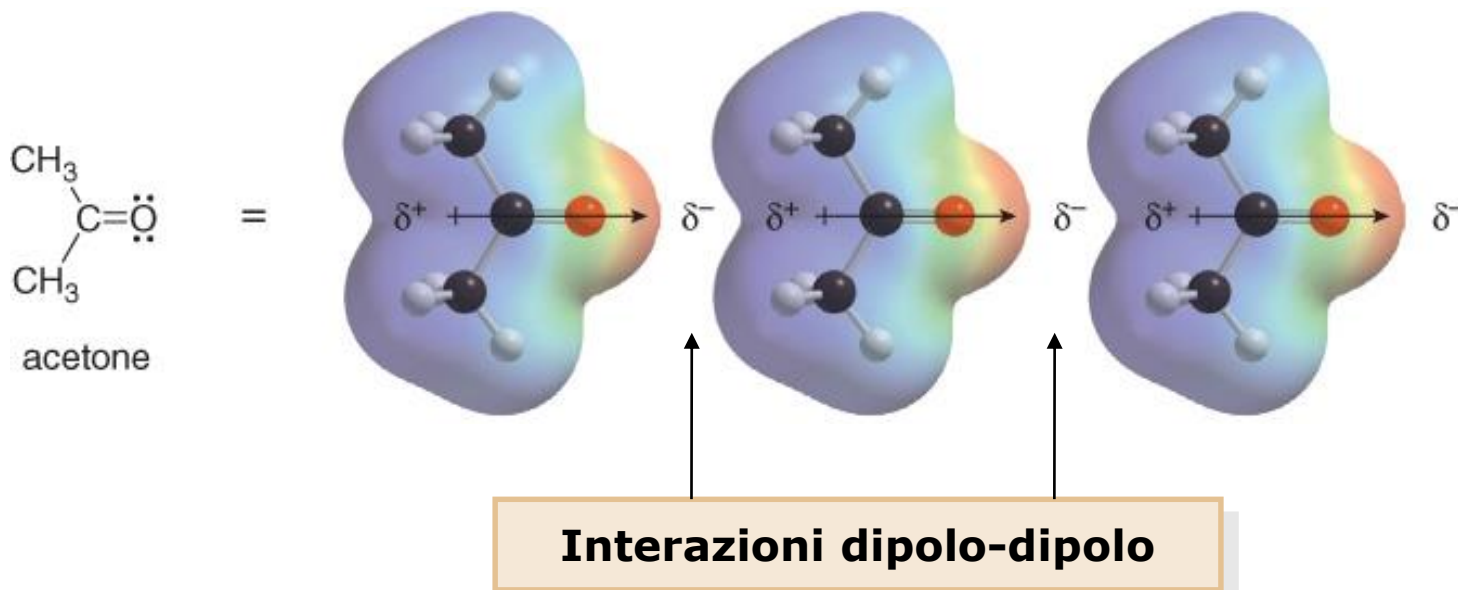


Il Legame Idrogeno

	<i>MW</i>	<i>b.p. (°C)</i>	<i>H-bond</i>
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	30	-89	none
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	31	-6	weak
$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	32	65	strong

Interazioni Dipolo-Dipolo

- Interazioni dipolo-dipolo sono forze di attrazione fra i dipoli permanenti di due molecole.

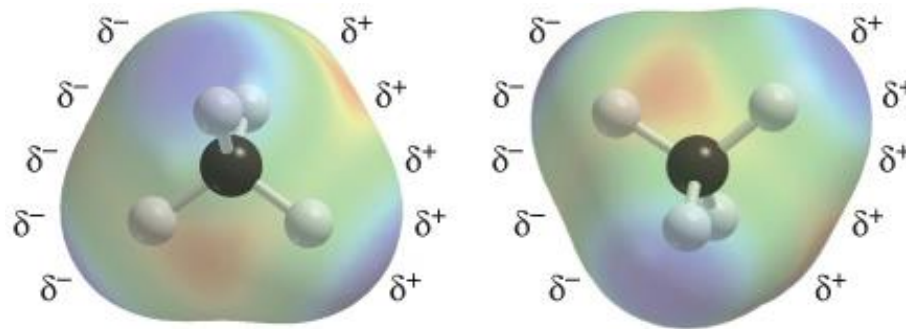


	<i>MW</i>	<i>b.p.</i> (°C)
	56	-5
	58	56

Forze di Van der Waals (London)

- ❑ Forze di VdW sono interazioni deboli che si originano da variazioni momentanee della distribuzione di densità elettronica.
- ❑ Sono le uniche forze di attrazione in molecole apolari.

Interazioni di Van der Waals fra due molecole di CH_4

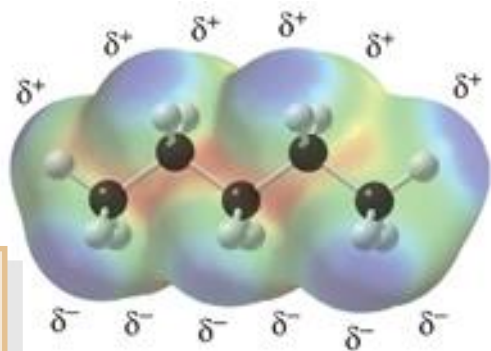


I dipoli si generano da una asimmetria istantanea della densità elettronica

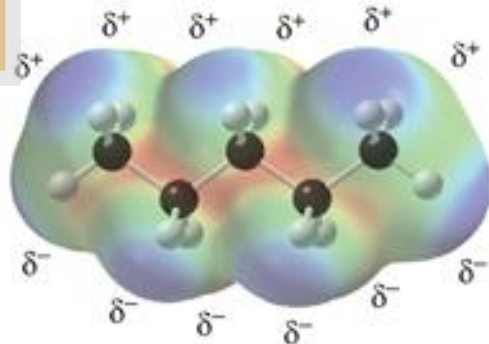
Forze di Van der Waals (London)

- Le interazioni di Van der Waals sono presenti in tutte le molecole.
- Più grande è l'area superficiale, più numerose sono le interazioni fra due molecole e più forti sono le forze intermolecolari.

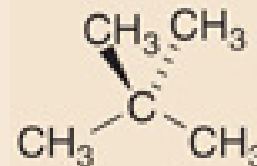
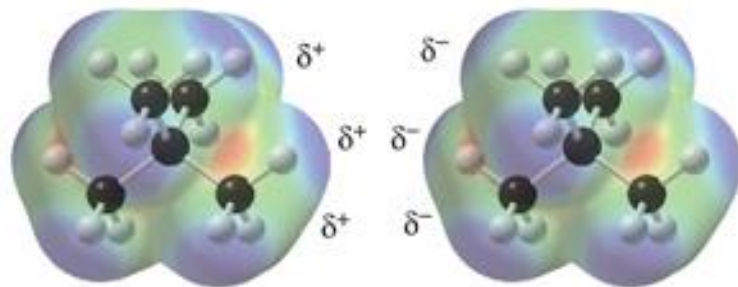
Molecole lineari, cilindriche:
Interazioni più forti



CH3CH2CH2CH2CH3
n-pentano
***b.p.* 36 °C**



Molecole sferiche, compatte:
Interazioni più deboli



neopentano
***b.p.* 10 °C**


Sommario

Interazioni	Forza relativa	Presenti in	Esempi
Van der Waals VDW	Molto deboli	Tutte le molecole	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Dipole-dipole DD	Deboli	Dipoli Permanenti	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Hydrogen bond HB	Forti	Molecole con OH, NH, gruppi funzionali	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
ionic	Molto forti	Composti ionici	NaCl, LiF

Molecole polari interagiscono più fortemente di quelle apolari

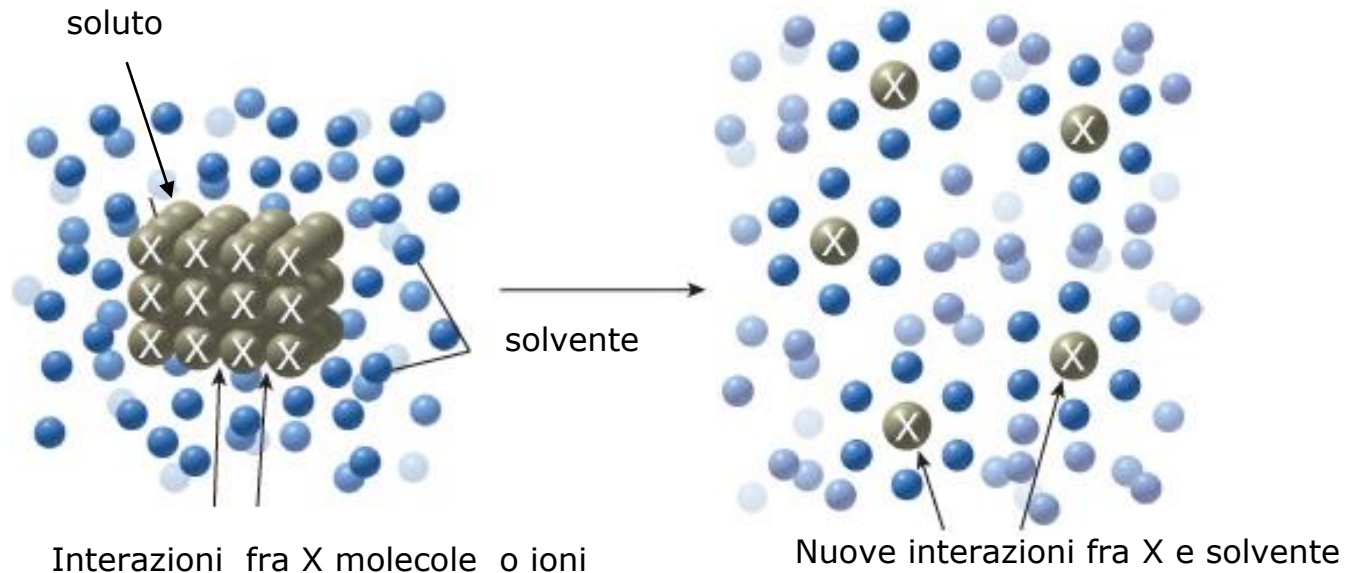
Punti di ebollizione e di fusione (B.p. e M.p.)

- ❑ Il punto di ebollizione è la temperatura a cui la pressione di vapore di un liquido è uguale alla pressione esterna.
- ❑ Il punto di fusione è la temperatura a cui si ha il passaggio da solido a liquido
- ❑ E' richiesta energia per rompere le interazioni intermolecolari.
- ❑ Più intense le interazioni intermolecolari, più elevati i b.p.
- ❑ Composti con M.W. simili:

Van der Waals	Dipolo-dipolo	Legame idrogeno
Punto di ebollizione e di fusione 		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
pentano (m.w. 72)	butanale (m.w. 72)	1-butanolo (m.w. 74)
bp = 36 °C	bp = 76 °C	bp = 118 °C
mp = -130 °C	mp = -96 °C	mp = -90 °C

Solubilità'

- La solubilità è la misura del grado in cui un composto (soluti) si scioglie in un liquido (solvente).
- Interazioni fra ioni o molecole sono sostituite da interazioni con il solvente.

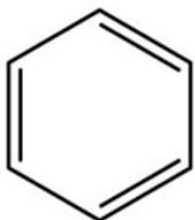


- Composti si sciolgono nei solventi con cui interagiscono più efficientemente
- "Il simile scioglie il suo simile."
- Composti polari si sciolgono in solventi polari, composti apolari o debolmente polari si sciolgono in solventi apolari/debolmente polari.

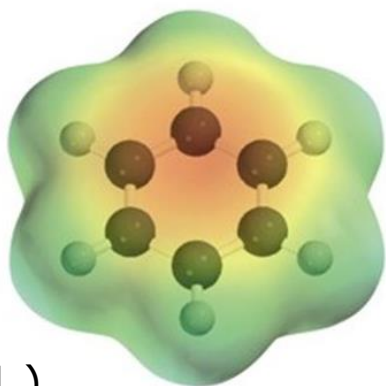
Elettroni e legami π delocalizzati. Risonanza

- Ci sono alcune molecole la cui struttura e proprietà non possono essere spiegate dal modello degli orbitali di valenza con elettroni localizzati (= da una singola struttura di Lewis)
- In questo caso, una singola struttura di Lewis è sostituita da un set di strutture di Lewis chiamate STRUTTURE LIMITE DI RISONANZA, nessuna delle quali rappresenta la molecola reale.
- Le strutture limite di risonanza hanno la stessa disposizione dei atomi ma una diversa distribuzione di elettroni (elettroni π e coppie di non legame).
- La molecola reale è un IBRIDO DI RISONANZA di queste strutture, cioè una struttura che ha le caratteristiche di tutte le forme limite.

Risonanza – Legami delocalizzati



Benzene (C₆H₆)



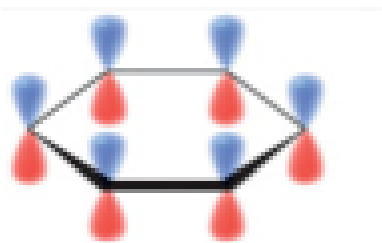
Caratteristiche:

Stabilità

Struttura simmetrica

6 legami C-C identici

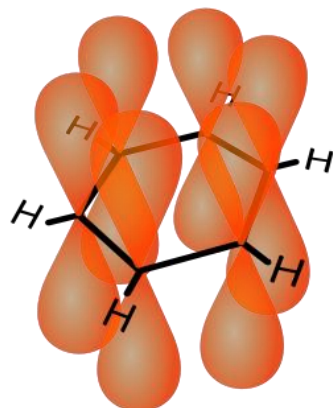
Equidistribuzione della densità elettronica



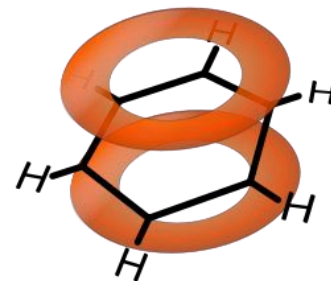
Benzene

E' un composto ciclico

Ogni atomo di C è ibridato sp²



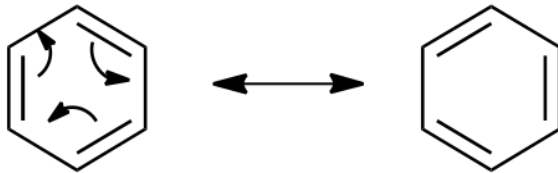
6 orbitali p non ibridati paralleli
Ogni orbitale p sovrappone con
i due p adiacenti



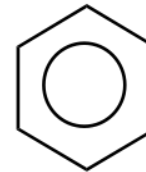
Nube π delocalizzata

Risonanza

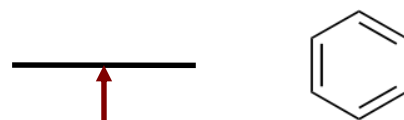
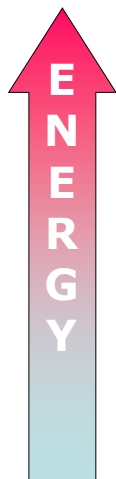
Strutture di risonanza
di Kekulé



Ibrido di
risonanza

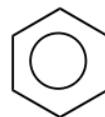


Stabilità:



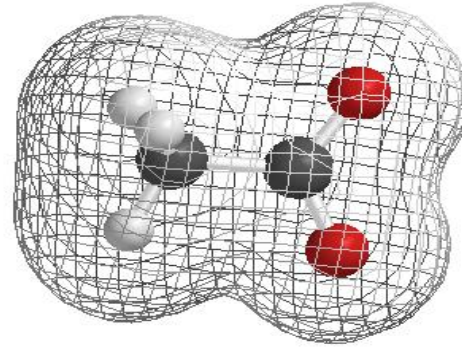
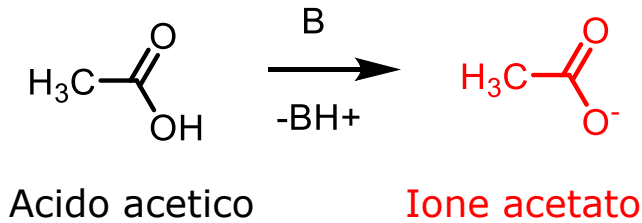
$$E_r = 150.7 \text{ kJ/mol} \\ (36 \text{ kcal/mol})$$

6 elettroni
 π localizzati

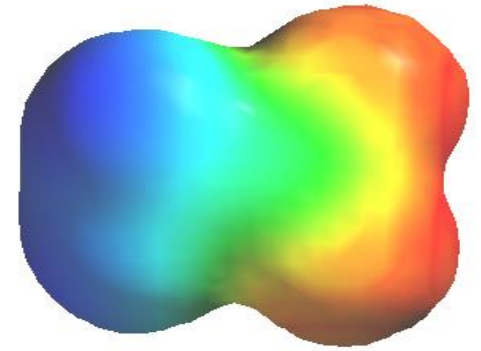


6 elettroni
 π delocalizzati

Esempio: ione acetato

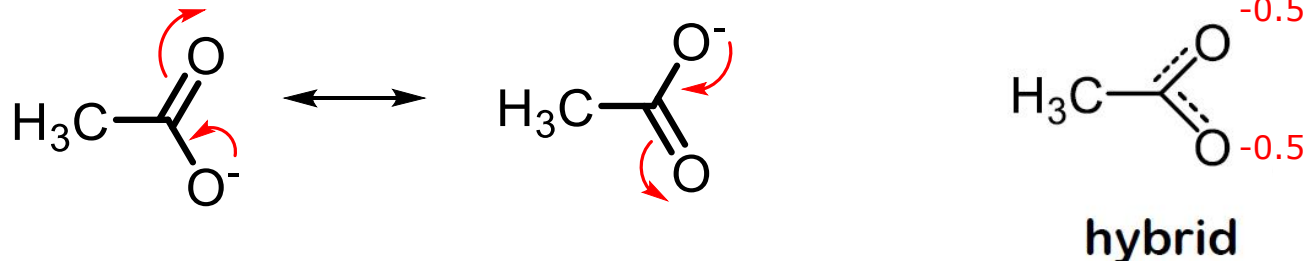


Superficie di van der Waals



Mappa di densità elettronica

I due legami C-O sono identici, di lunghezza intermedia fra singolo e doppio
La carica negativa è ugualmente distribuita sui due atomi di ossigeno
La molecola è completamente SIMMETRICA
E' rappresentata compiutamente dall'ibrido di risonanza fra due forme limite:



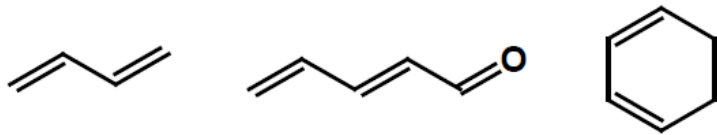
Risonanza

1. Strutture di risonanza **non sono reali**. Nessuna singola struttura di risonanza può rappresentare adeguatamente la struttura reale di una specie con elettroni delocalizzati.
2. Strutture di risonanza **non sono isomeri**. Esse differiscono solo per la distribuzione degli elettroni, non per la disposizione dei nuclei.
3. Strutture di risonanza **non sono in equilibrio**.

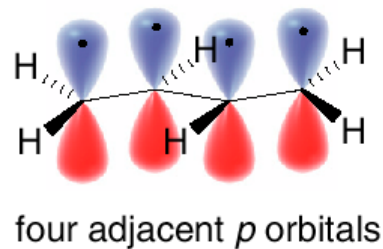
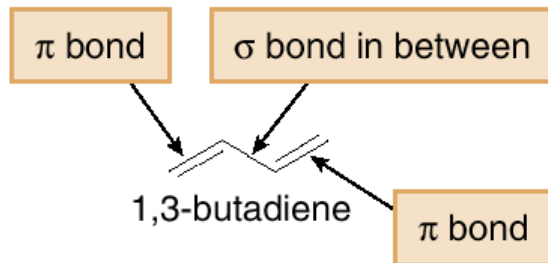
Coniugazione e risonanza

La delocalizzazione degli elettroni è tipica dei sistemi CONIUGATI
I sistemi coniugati hanno almeno tre orbitali p adiacenti paralleli

1. Sistemi con doppi legami coniugati



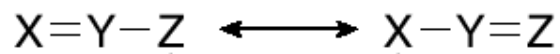
Vedi il capitolo:
Dieni coniugati



Each C is sp^2 hybridized and has a p orbital containing one electron.

Coniugazione e risonanza

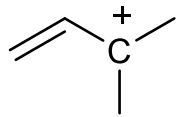
2. Sistemi allilici



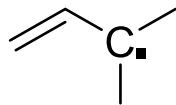
0, 1, or 2 electrons



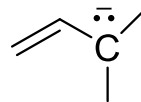
Esempi



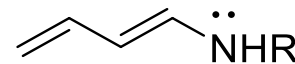
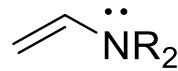
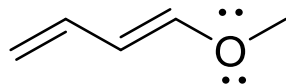
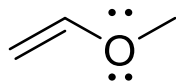
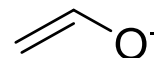
0 elettroni
(catione)



1 elettrone
(radicale)



2 elettroni
(anioni)

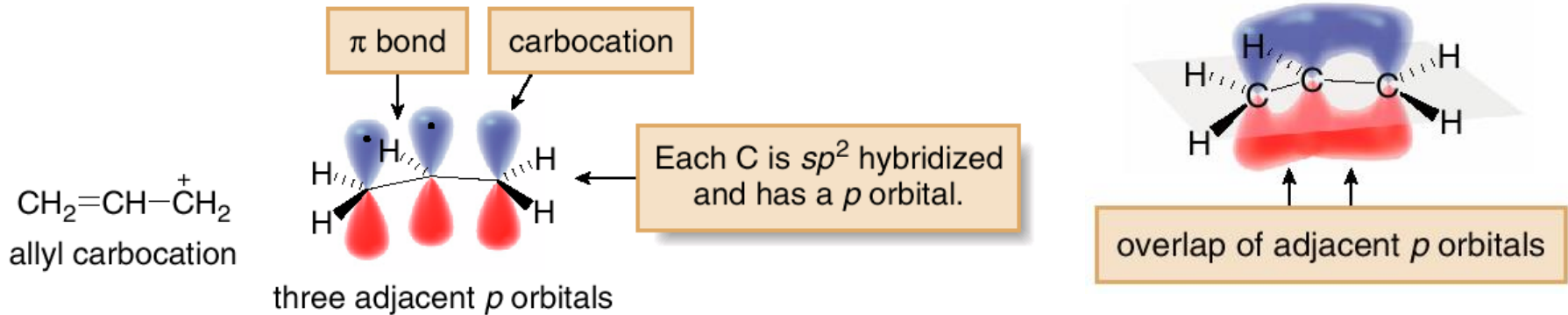


2 elettroni (Speci neutre)

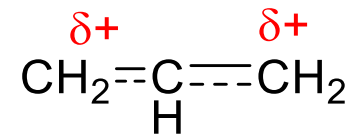
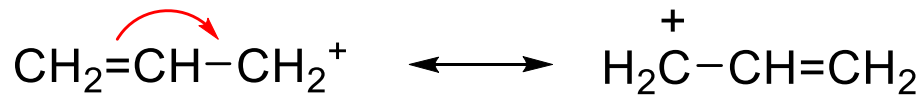
Coniugazione e risonanza

1. Cationi adiacenti a un legame π

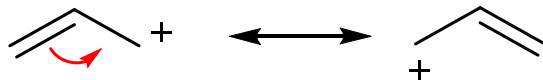
- Il carbocatione allilico è un esempio di **sistema coniugato**



Come si rappresenta?



IBRIDO DI RISONANZA



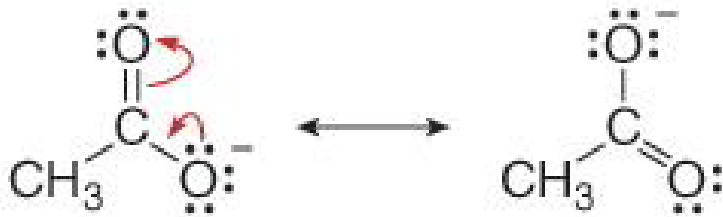
- La coniugazione stabilizza il carbocatione allilico
- Il carbocatione allilico è stabilizzato per risonanza

Scrivere strutture di risonanza

2. Atomi con un lone pair adiacente a un legame π : anioni



Esercizio: scrivere gli ibridi di risonanza

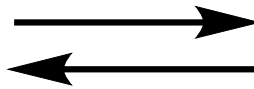


Freccia di risonanza

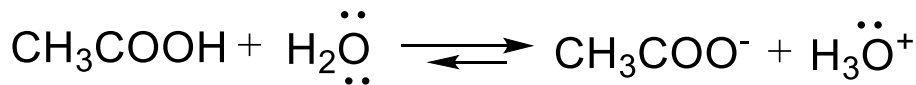
Per correlare le strutture limite di risonanza si usa il simbolo della freccia a doppia punta



Da non confondere con la doppia freccia delle reazioni di equilibrio:



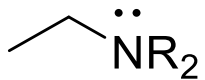
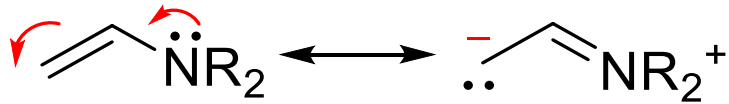
risonanza



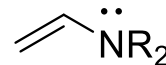
equilibrio

Scrivere strutture di risonanza

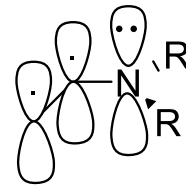
3. Atomi con una coppia adiacente a un legame π in molecole neutre



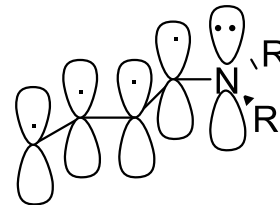
No legami π :
Coppia elettronica localizzata
in orbitale sp^3



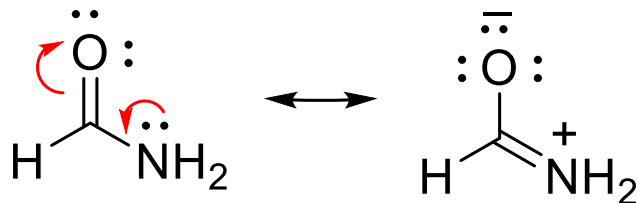
Coppia elettronica delocalizzata
in orbitale sp^2



Azoto trigonale sp^3



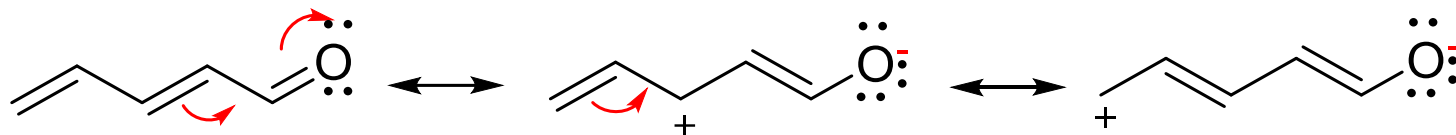
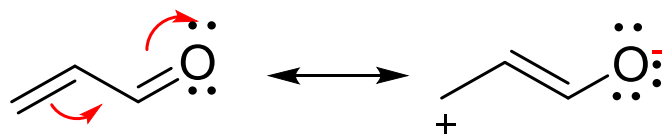
Azoto trigonale sp^2



Esercizio: scrivere l'ibrido di
risonanza

Scrivere strutture di risonanza

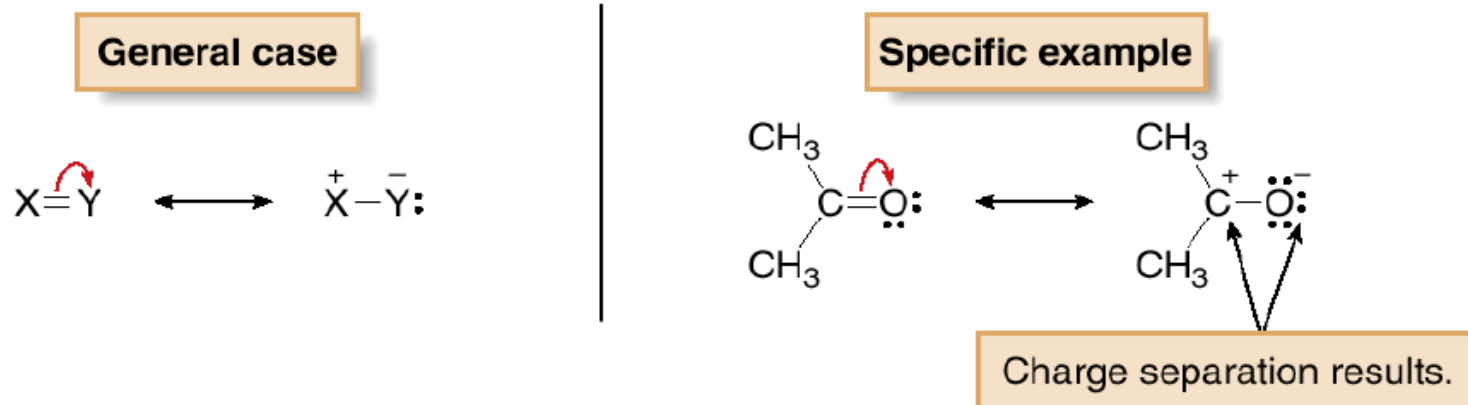
4. Doppi legami coniugati



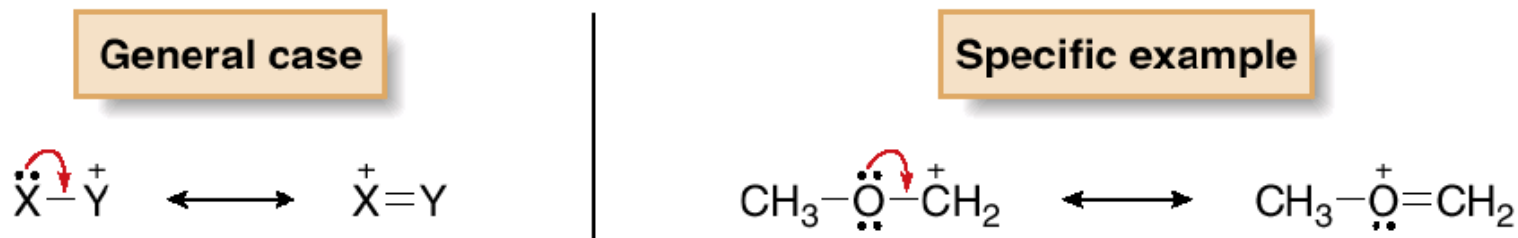
Esercizio: scrivere gli ibridi di risonanza

Altri sistemi descritti da forme di risonanza

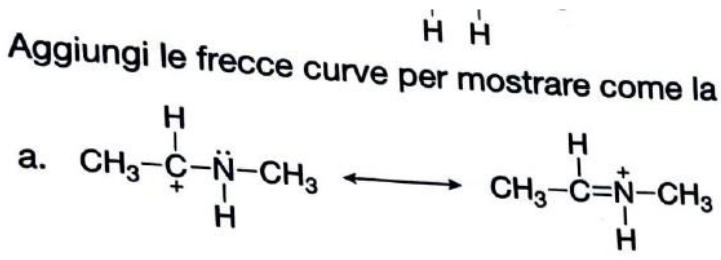
3. Doppi legami polari



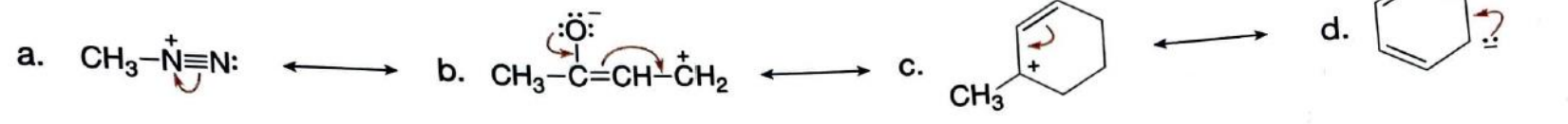
4. Coppia elettronica adiacente a una carica positiva



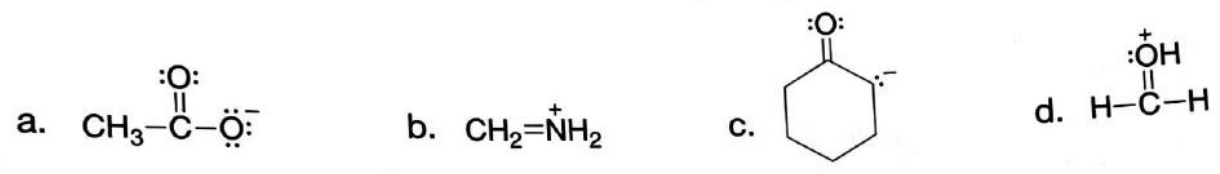
1.43 Aggiungi le frecce curve per mostrare come la prima struttura di risonanza può essere convertita nella seconda.



1.44 Segui le frecce curve per disegnare la seconda struttura di risonanza di ciascuna specie.



1.45 Disegna una seconda struttura di risonanza per ogni ione.



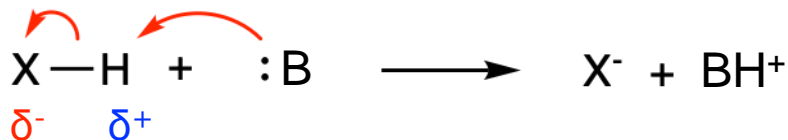
1.46 Per ciascuno ione del Problema 1.45 disegna l'ibrido di risonanza.

Acidi e Basi
Elettrofili e Nucleofili
Meccanismi delle reazioni
organiche

Capitoli 2 & 6
Chimica Organica, 8^a Edizione
John E. McMurry

Acidi e Basi di Brønsted-Lowry

- Una reazione acido-base è una reazione di trasferimento di un protone



- Acidi donano protoni a un accettore

Tutti gli acidi di Brønsted-Lowry contengono un protone ionizzabile, derivante da un legame X-H polare (X = O, alogeno)

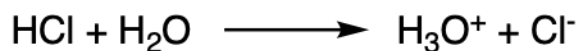
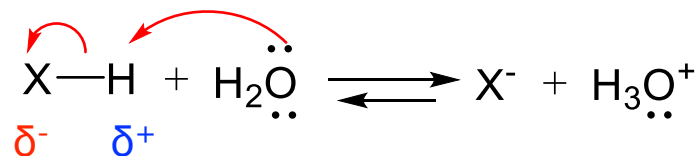
- Le basi accettano un protone da un donatore

Tutte le basi di Brønsted-Lowry contengono un lone pair o un legame π .

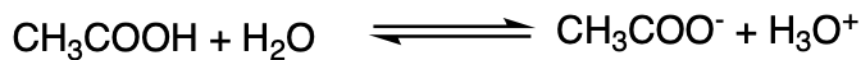
Acidi di Brønsted-Lowry HA		Basi di Brønsted-Lowry B:	
Inorganici	Organici	Inorganiche	Organiche
HCl	CH ₃ CO ₂ H	H ₂ Ö:	CH ₃ NH ₂
H ₂ SO ₄	Acido acetico	:NH ₃	metilammina
HSO ₄ ⁻			CH ₃ Ö: ⁻
H ₂ O			Ione metossido
H ₃ O ⁺	$\text{HO}_2\text{CCH}_2-\underset{\text{COOH}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	ÖH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\ddot{\text{O}} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	Acido citrico	ÖH	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
			etilene

Acidi e Basi di Brønsted-Lowry (BL)

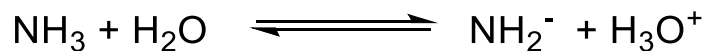
In H₂O:



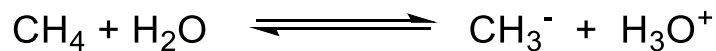
strong acid -7



weak acid 5



very weak acid 34



very weak acid 50

pKa

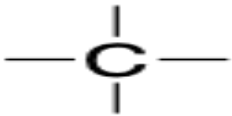



Acidi organici

Elemento	Elettronegatività	Legame	Acidità
H	2.1		
C	2.5	C-H	NO
N	3.0	N-H	NO
O	3.5	O-H	SI'

Formula	Nome	K_a	pK_a	Acidità
R-OH	Alcoli	$< 10^{-15}$	> 15	Minore dell'H ₂ O
Ar-OH	Fenoli	10^{-9}	9	Debolmente dissociati
R-COOH	Acidi carbossilici	$> 10^{-5}$	> 5	Più dissociati

Ar = Arene = gruppo aromatico (benzene e derivati)

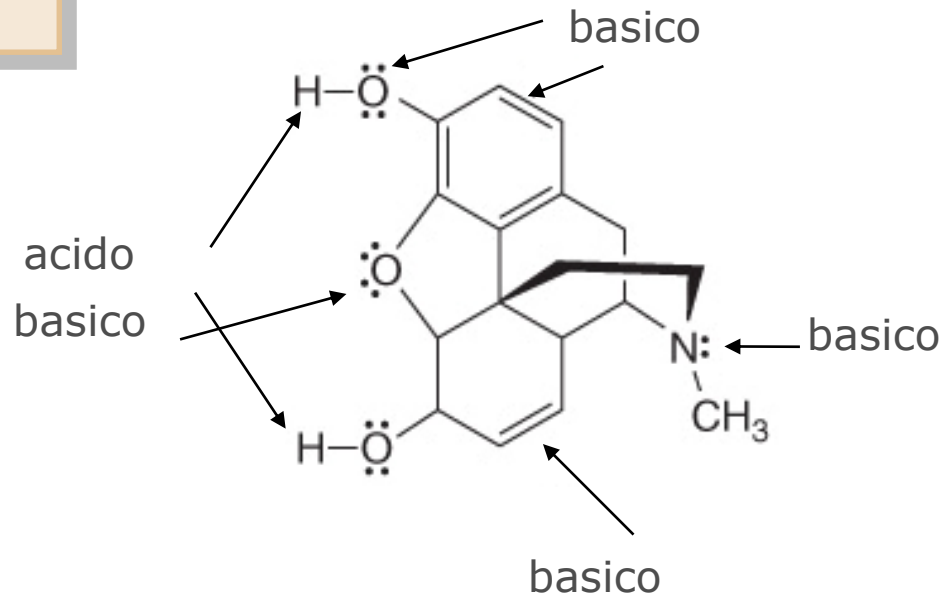
Basi Organiche

Gruppo	Coppia elettronica	Elettronegatività	Basicità
	NO	-	NO
	1	3.0	SI
	2	3.5	DEBOLE
	ALMENO 1		FORTE

Acidi e Basi di Brønsted-Lowry Acids

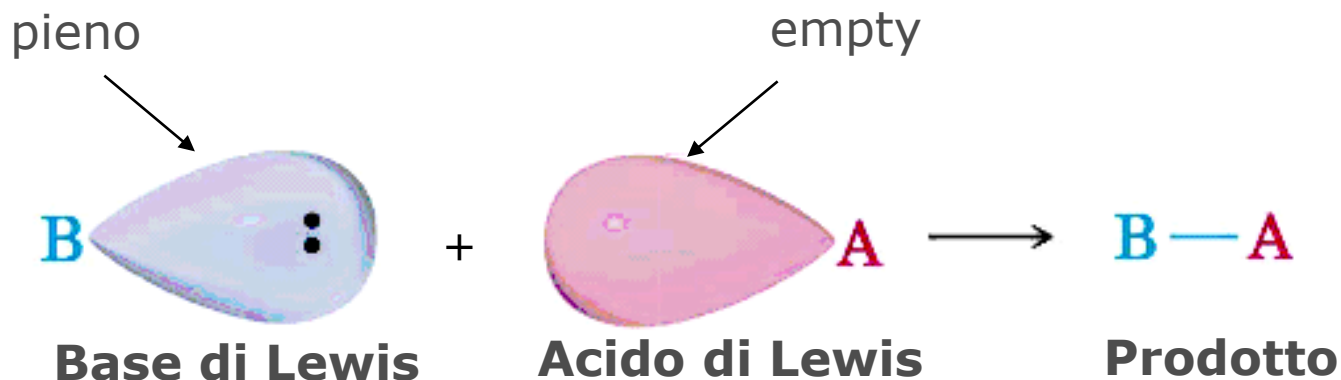
- ❑ Certe molecole possono comportarsi da acidi e da basi

Morfina



Acidi e Basi di Lewis

- Un acido di Lewis accetta una coppia elettronica da un donatore. Gli acidi di Lewis hanno un orbitale vuoto a bassa energia.
- Una base di Lewis dona una coppia elettronica a un accettore. Le basi di Lewis hanno un orbitale pieno ad alta energia (= lone pair o orbitale π)



Acidi e Basi di Lewis

- Tutti gli acidi di Brønsted-Lowry sono anche acidi di Lewis. Non tutti gli acidi di Lewis sono acidi di Brønsted-Lowry.
- Solo speci con protoni ionizzabili sono acidi di BL mentre ogni accettore di elettroni è un acido di Lewis.

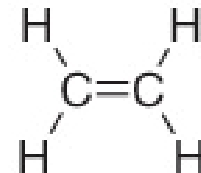
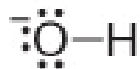


Brønsted-Lowry and
Lewis acids



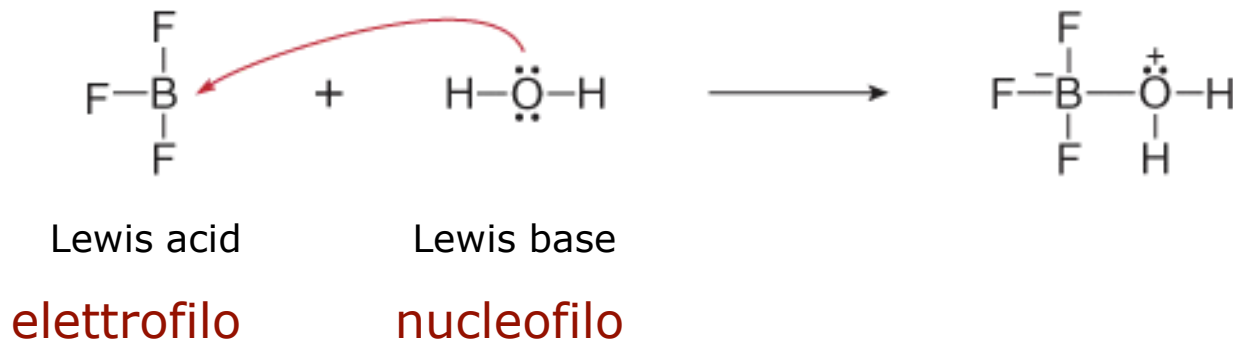
Lewis acids

- Tutte le basi di Brønsted-Lowry sono anche basi di Lewis. Esse devono avere un lone pair o un legame π .

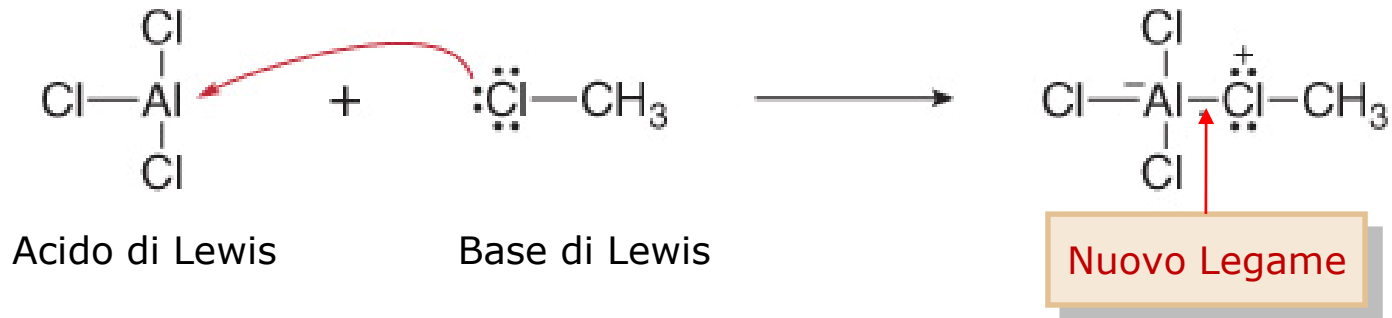
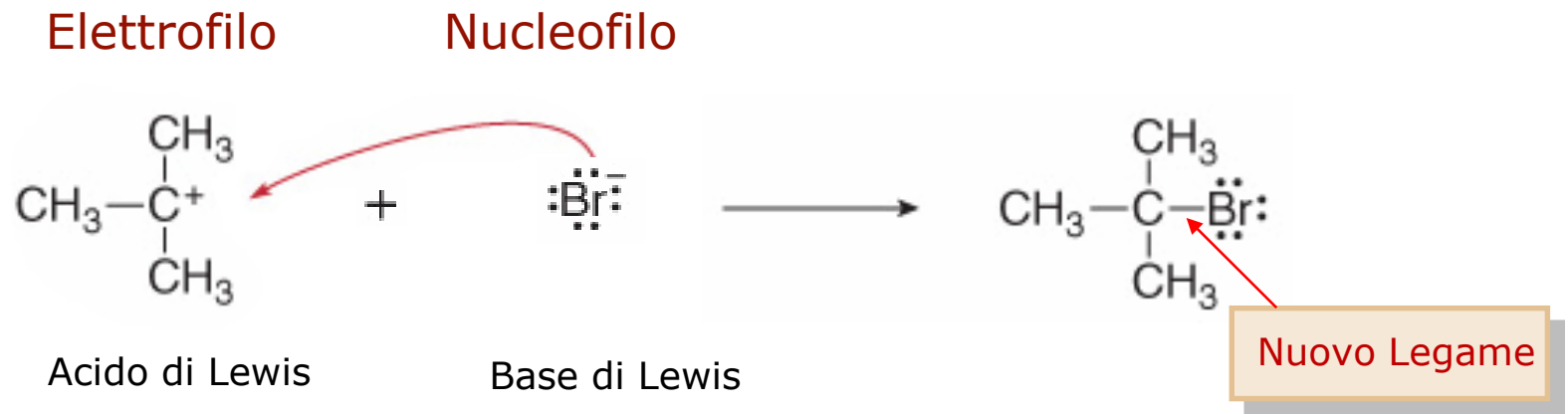


Reazioni fra Acidi e Basi di Lewis

- Le reazioni organiche possono essere descritte, nella maggior parte dei casi, come reazioni fra una specie povera di elettroni (acido di Lewis) e una specie ricca di elettroni (base di Lewis acids)
- La specie elettronepovera (acido di Lewis) è chiamata **elettrofilo**.
- La specie elettrone ricca (base di Lewis) è chiamata **nucleofilo**.
- Il movimento di elettroni è indicato con **freccie recurve**.

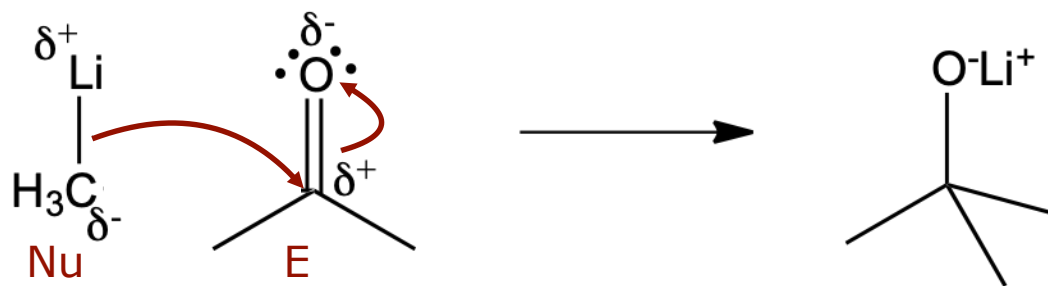
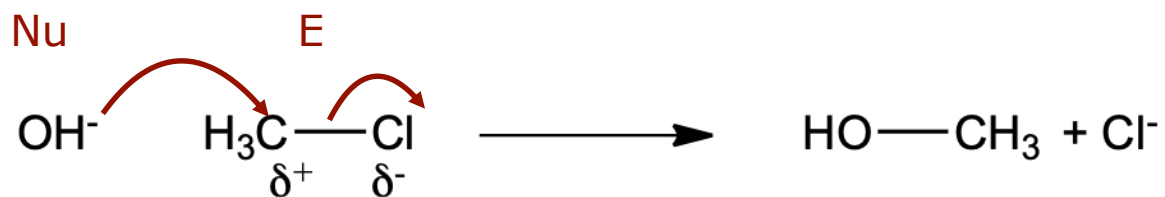


Elettrofili e Nucleofili



Elettrofili e Nucleofili

- Nucleofili ed elettrofili possono anche contenere legami polari



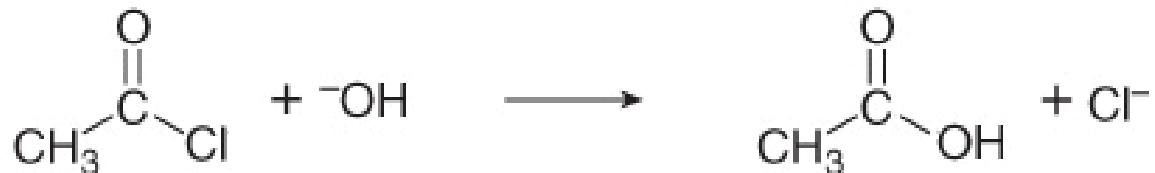
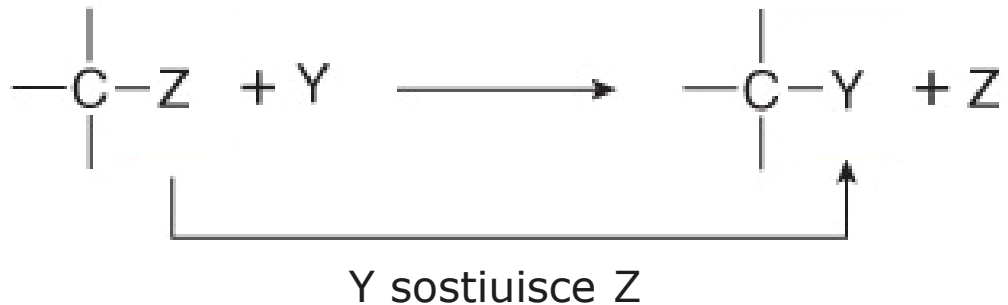
Reazioni Organiche

- Tipo di reazione (= rottura e formazione di legame)
 - sostituzione
 - addizione
 - eliminazione
 - riarrangiamento/trasposizione

- Meccanismo (= movimento di elettroni)
 - ionico (polare)
 - radicalico
 - periciclico

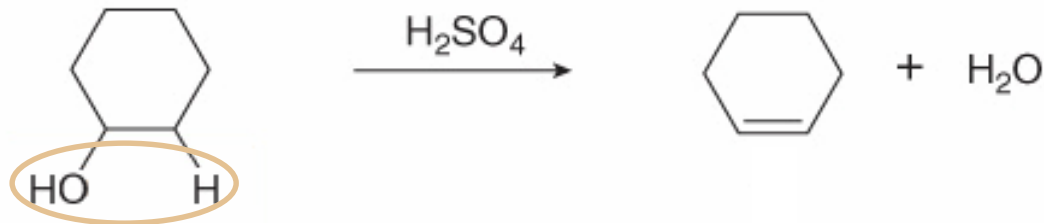
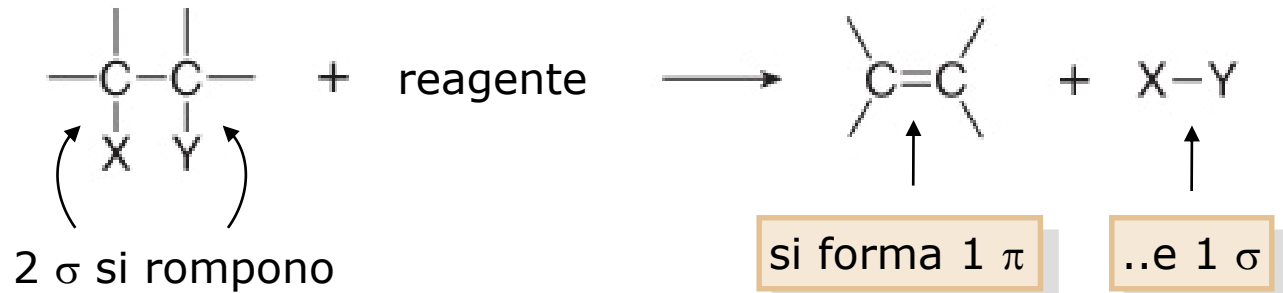
Sostituzioni

- In una reazione di **sostituzione**, un atomo o gruppo Y sostituisce un atomo o gruppo Z legati a un atomo di carbonio.
- Le sostituzioni coinvolgono rottura e formazione di legami σ .



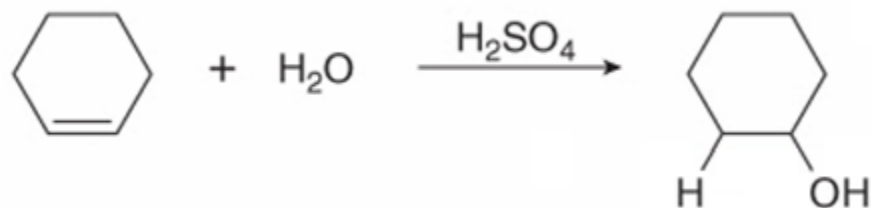
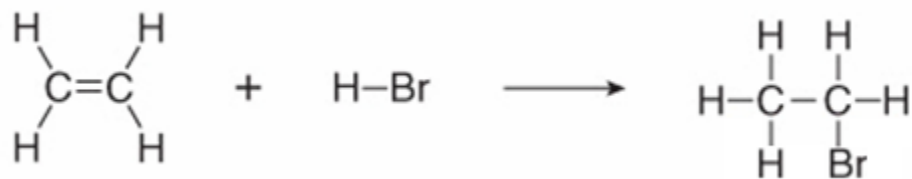
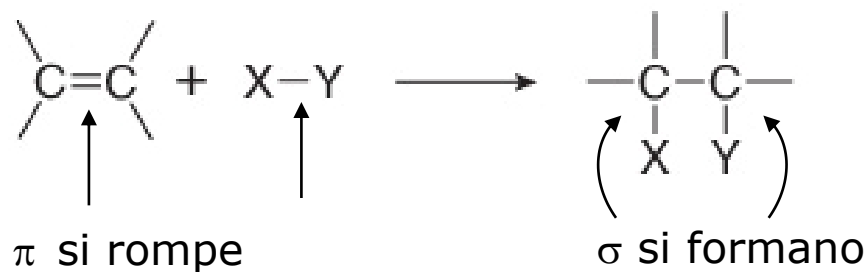
Eliminazioni

- In una reazione di **eliminazione**, due legami σ si rompono e si forma un legame π (e uno σ).



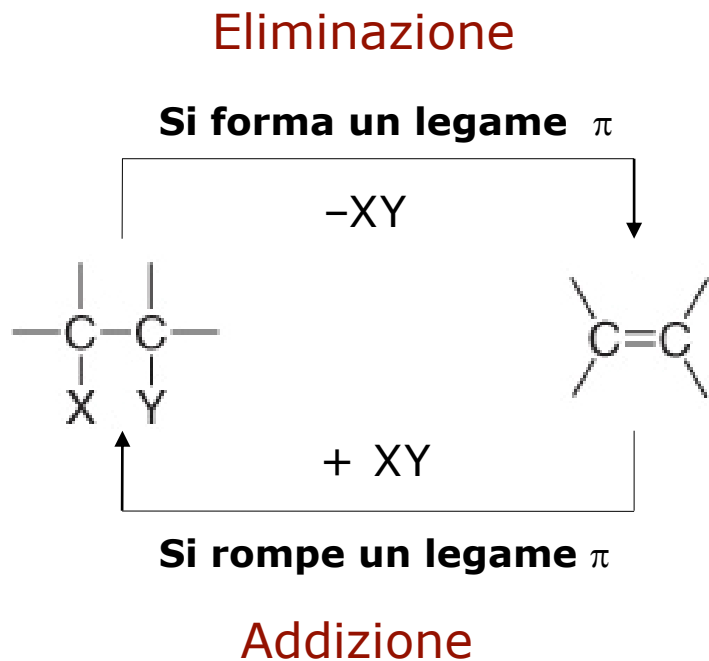
Addizioni

- In una reazione di **addizione** si rompe un legame π e si formano due nuovi legami σ .



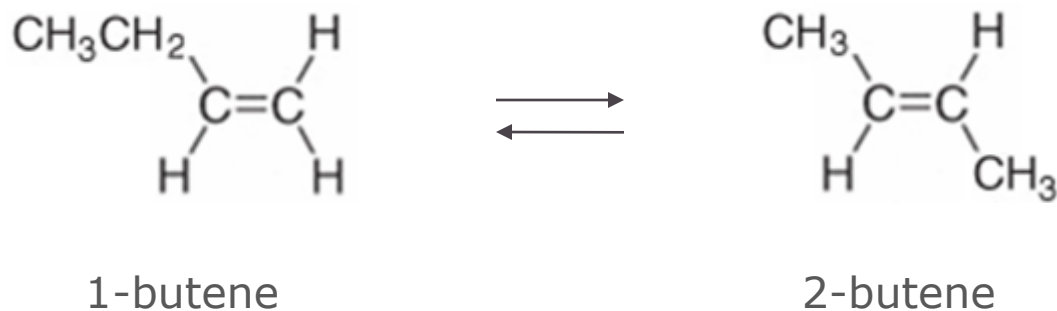
Addizioni ed Eliminazioni

- Le eliminazioni sono l'inverso delle addizioni. Un legame π si forma nelle eliminazioni e un legame π si rompe nelle addizioni.



Riarrangiamenti o Trasposizioni

- In un riarrangiamento o trasposizione un reagente si trasforma in un suo isomero strutturale cambiando lo schema dei legami.



Rottura dei legami

Omolisi



Radicale

Si formano radicali
**Reazioni radicaliche
(omolitiche)**

Eterolisi



Carbocatione

Si formano ioni
**Reazioni polari o
ioniche**



Carbanione

Formazione di legami

- Un nuovo legame si può formare in due modi:
 - Da due **radicali** ognuno dei quali contribuisce con un elettrone.



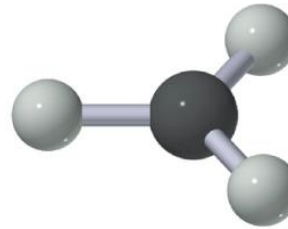
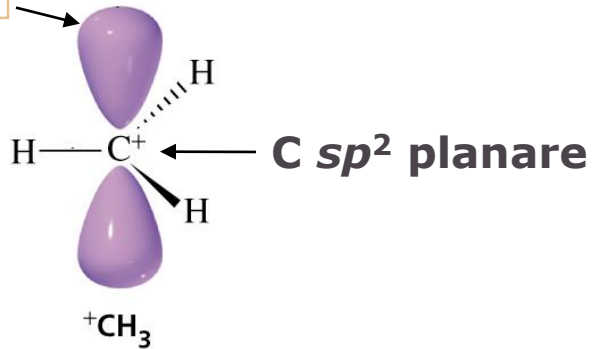
- Da un **nucleofilo** che contribuisce con una coppia di elettroni e un **elettrofilo** che accetta la coppia di elettroni. **Nu ed E** possono essere ioni o molecole neutre.



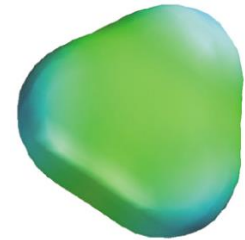
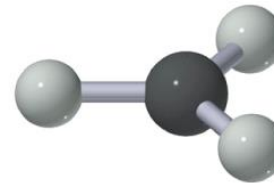
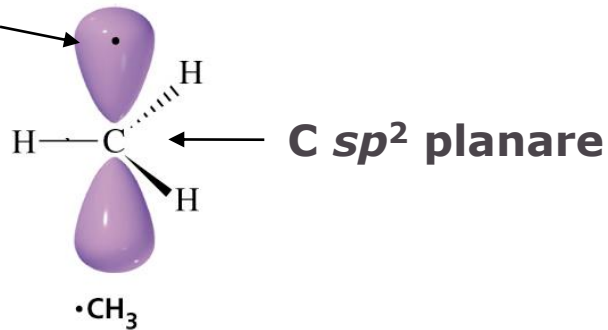
Nella formazione di un legame viene rilasciata energia

Carbocationi, Carbanioni, Radicali

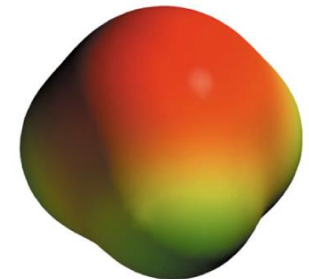
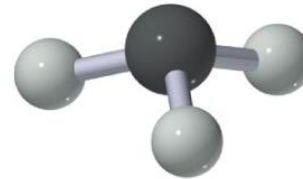
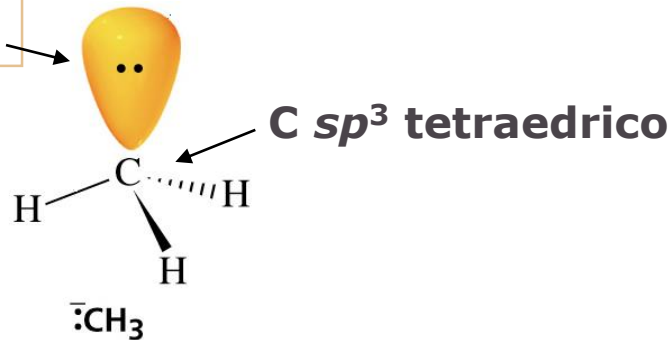
orbitale p vuoto



Orbitale p
singolarmente
occupato

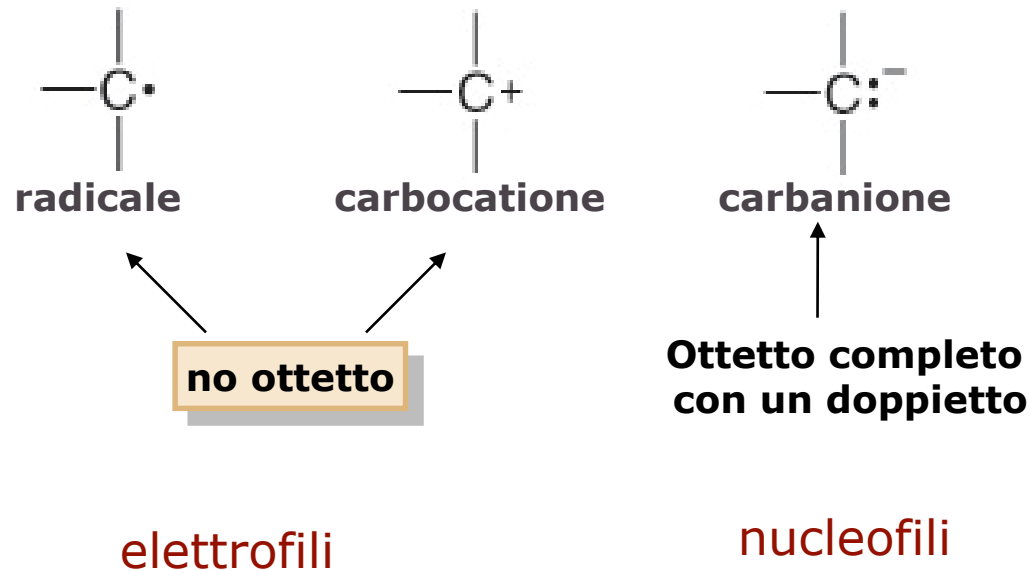


Coppia in un
Orbitale sp^3



Carbocationi, Carbanioni, Radicali

- ❑ Radicali and carbocationi sono **elettrofili** perchè l'atomo di carbonio centrale non ha l'ottetto.
- ❑ Carbanioni sono **nucleofili** perchè l'atomo di carbonio centrale ha un doppietto.



Un Meccanismo di Reazione.....

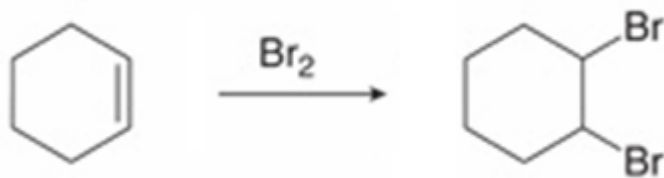
- Descrive in che ordine si rompono e si formano i legami e le velocità dei singoli step.
- In una **reazione concertata** i reagenti si convertono direttamente nei prodotti in un solo step



- Una **reazione multistep** coinvolge la formazione di uno o più intermedi reattivi.

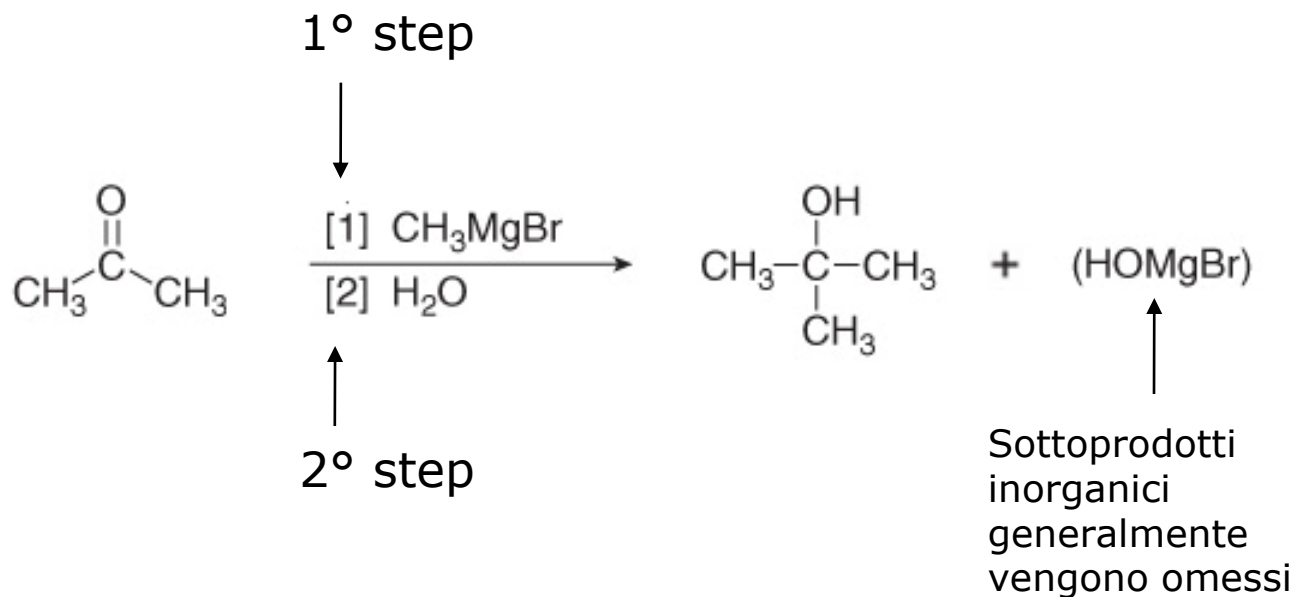


Come scrivere una reazione organica



Come scrivere una reazione organica

- In una sequenza, ogni step va numerato.



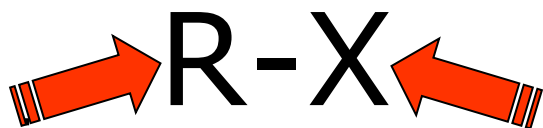
Gruppi Funzionali

Capitolo 3.1

Chimica Organica, 8^a Edizione

John E. McMurry

Gruppi Funzionali



Residuo Organico
(Catena idrocarbonica)

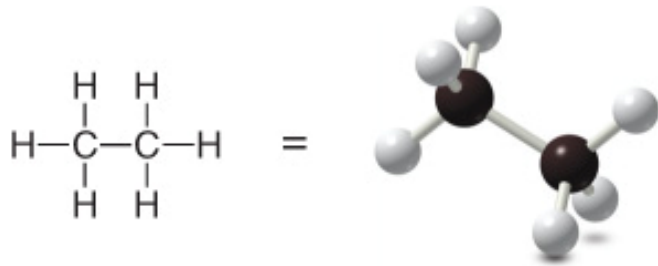
(da un idrocarburo)

Gruppo Funzionale

(eteroatomo o gruppo di atomi che
contiene uno o più eteroatomi)

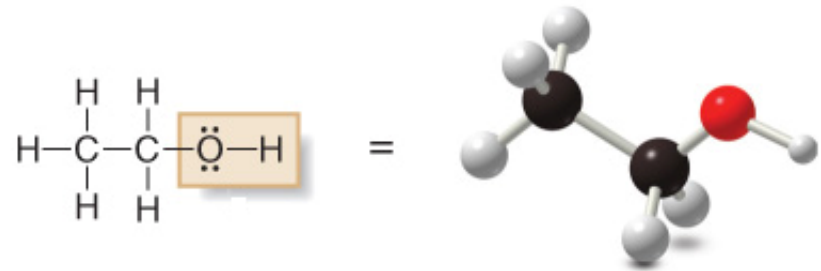
Un gruppo funzionale è un atomo o un gruppo di atomi in parte o interamente diversi dal C che hanno specifiche e ben definite proprietà chimico-fisiche.

Gruppi Funzionali



- Solo legami C—C e C—H
- Nessun gruppo funzionale

- Non possiede legami polari e legami π : non reattivo (inerte).
- Gas a NTP
- Insolubile in acqua



- OH gruppo funzionale

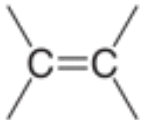
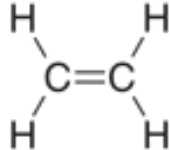
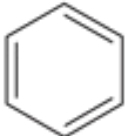
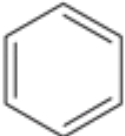
- Legami polari C-O e O-H
- Lone pair su O
- Reagisce con elettrofili
- Reagisce con basi forti
- Liquido a NTP
- Solubile in acqua

Gruppi Funzionali


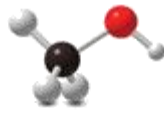
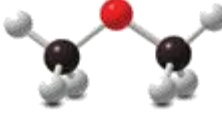



1. Definiscono una classe di composti
 - Composti che appartengono alla stessa classe hanno **proprietà e reattività simili**.
2. Frequentemente essi costituiscono **sito di reazione**.
 - Definiscono la **reattività** di una molecola.
3. Determinano il nome
 - Per esempio tutti i chetoni hanno suffisso **-one**:
 - » acetone
 - » ciclopropanone
 - » cortisone

Idrocarburi

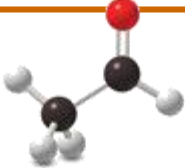
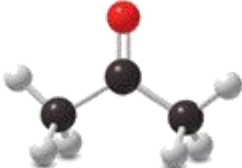
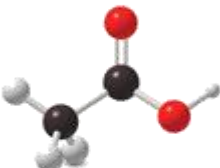
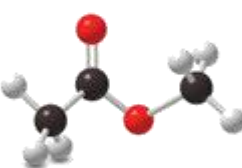
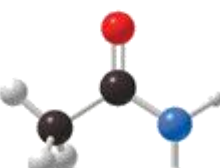
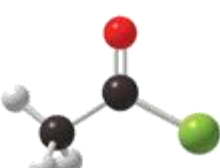
- Solo atomi di C e di H
- **Alifatici** (alcani, alcheni, alchini) e **aromatici**.

Idrocarburo	Struttura Generale	Esempio	Gruppo Funzionale
Alcani	$R-H$	CH_3CH_3	-----
Alcheni			Doppio legame
Alchini	$-C\equiv C-$	$H-C\equiv C-H$	Legame Triplo
Aromatici			Anello aromatico

Gruppi Funzionali contenenti legami σ C–Y

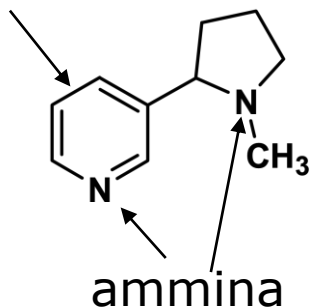
Nome della classe	Struttura	Esempio	Struttura 3D	Gruppo Funzionale
Alogenuri alchilici	$R-\ddot{X}:$ (X=F, Cl, Br, I)	$CH_3-\ddot{Br}:$		-X alogeno
Alcoli	$R-\ddot{O}H$	$CH_3-\ddot{O}H$		-OH idrossi
Eteri	$R-\ddot{O}-R$	$CH_3-\ddot{O}-CH_3$		-OR alcossi
Ammine	$R-\ddot{N}H_2$ o $R_2\ddot{N}H$ or $R_3\ddot{N}$	$CH_3-\ddot{N}H_2$		-NH ₂ ammino
Tioli	$R-\ddot{S}H$	$CH_3-\ddot{S}H$		-SH mercapto
Solfuri	$R-\ddot{S}-R$	$CH_3-\ddot{S}-CH_3$		-SR alchiltio

Gruppi Funzionali contenenti legami il legame C=O

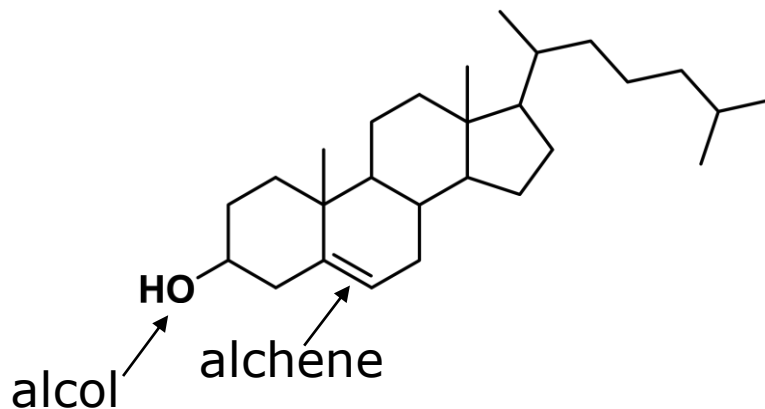
Nome della classe	Struttura	Esempio	Struttura 3D	Gruppo Funzionale
Aldeidi	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$		H-C=O formile
Chetoni	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$		C=O carbonile
Acidi carbossilici	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H} \end{array}$		-COOH carbossile
Esteri	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{CH}_3 \end{array}$		-COOR
Amidi	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{N}} \begin{array}{l} \text{H (o R)} \\ \text{H (o R)} \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \end{array}$		-CONH ₂ -CONHR -CONR ₂
Cloruri Acilici	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{Cl}} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{Cl}} \end{array}$		-COCl

Molecole Polifunzionali

aromatico

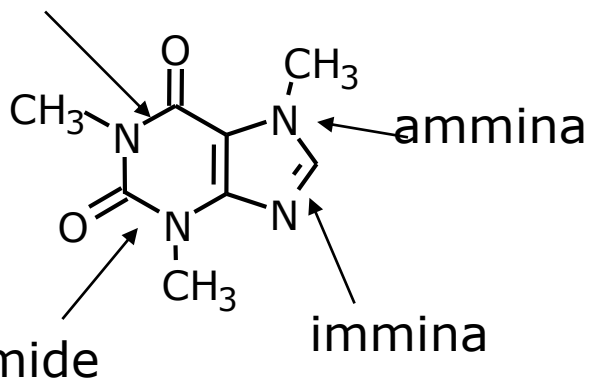


nicotina

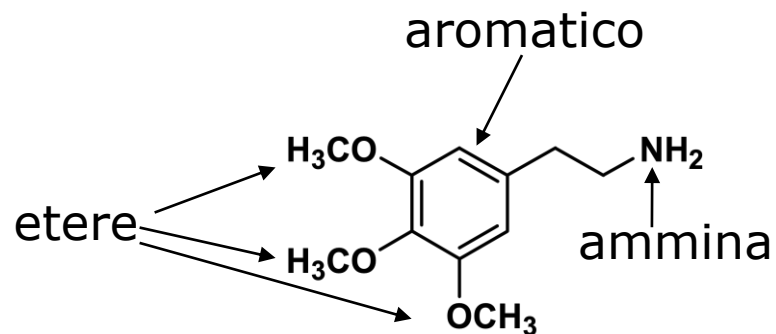


colesterolo

ammide



caffeina



mescalina