

ZANICHELLI

Valitutti, Taddei, Maga, Macario

Carbonio, metabolismo, biotech

**Chimica organica,
biochimica e biotecnologie**

ZANICHELLI

Capitolo A1

Dal carbonio agli idrocarburi

ZANICHELLI

Sommario

1. I composti organici
2. L'isomeria
3. Le proprietà fisiche dei composti organici
4. La reattività delle molecole organiche
5. Le reazioni chimiche
6. Gli idrocarburi saturi: alcani e cicloalcani
7. La nomenclatura degli idrocarburi saturi
8. Proprietà fisiche e chimiche degli idrocarburi saturi
9. Gli idrocarburi insaturi: alcheni e alchini
10. Gli idrocarburi aromatici

I composti organici

La **chimica organica** si occupa di indagare la composizione e l'organizzazione della materia vivente. Tutti i composti contenenti carbonio sono, con poche eccezioni, da considerarsi composti organici.

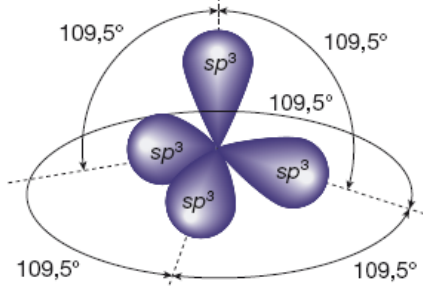
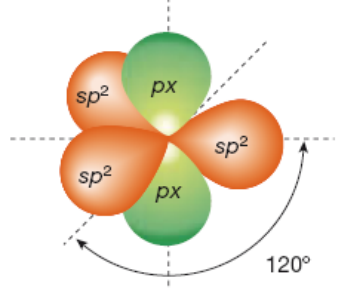
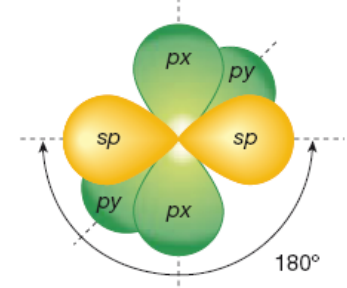
Tutte le molecole organiche contengono, oltre al carbonio, pochi altri elementi, tra cui idrogeno, ossigeno e azoto, seguiti poi da zolfo, fosforo e pochi altri ancora.

I composti organici

Il carbonio origina una grande varietà di composti organici:

- il valore intermedio di **elettronegatività** (2,5) permette all'atomo di formare legami covalenti forti e stabili
- il carbonio presenta diversi tipi di **ibridazione**

L'atomo con ibridazione sp^3 è detto *carbonio saturo*.

	sp^3	sp^2	sp
Ibridazioni del carbonio			
Presente in	alcani	alcheni	alchini
Legame C—C	1σ	$1\sigma + 1\pi$	$1\sigma + 2\pi$
Geometria	tetraedrica	trigonale	lineare

I composti organici

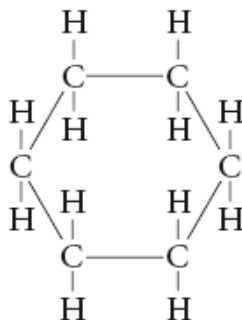
Il carbonio forma delle **concatenazioni** di atomi C. La struttura di una molecola organica è lo *scheletro carbonioso*.

Le catene che il carbonio tende per natura a costituire sono:

- lineare aperta; $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

- ramificata aperta; $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$

- ciclica o chiusa.



L'isomeria

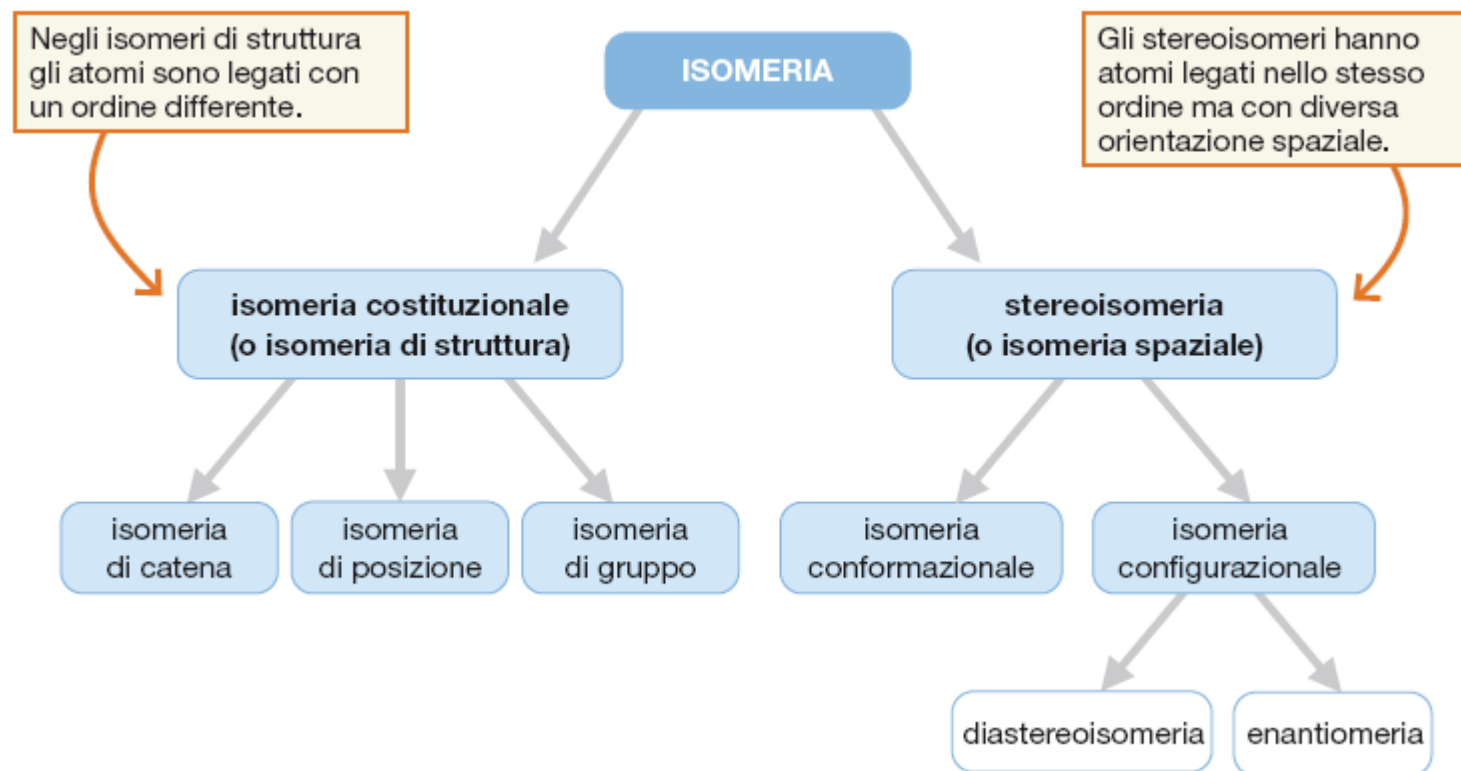
Gli **isomeri** sono composti che, pur presentando la stessa formula bruta, mostrano una formula di struttura diversa o una diversa disposizione degli atomi nello spazio; possiedono in genere specifiche proprietà chimico-fisiche.

Si possono individuare due tipi fondamentali di isomeria:

- l'**isomeria di struttura** (o isomeria costituzionale), in cui gli atomi si trovano concatenati in modo differente
- la **stereoisomeria** (o isomeria spaziale), in cui cambia l'organizzazione spaziale complessiva

L'isomeria

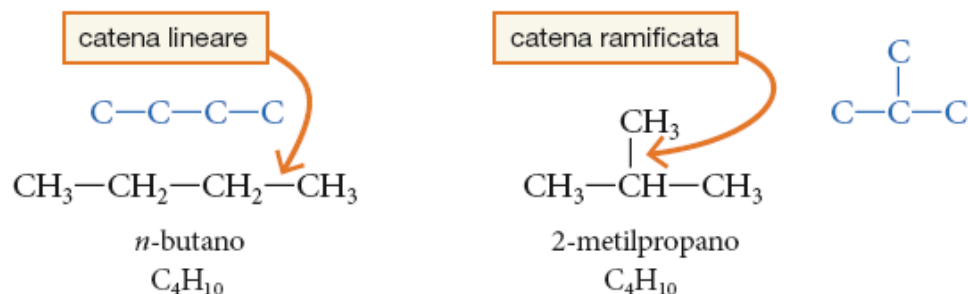
Schema complessivo delle principali forme di isomeria.



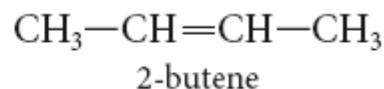
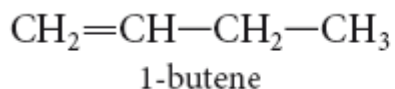
L'isomeria

L'isomeria di struttura si suddivide in:

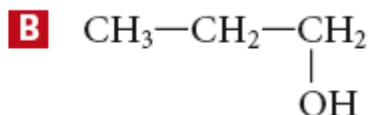
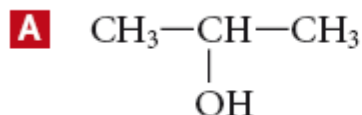
- isomeria di catena



- isomeria di posizione



Per il composto $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, si ha:



- isomeria di gruppo funzionale **C**

L'isomeria

La **stereoisomeria** si suddivide in:

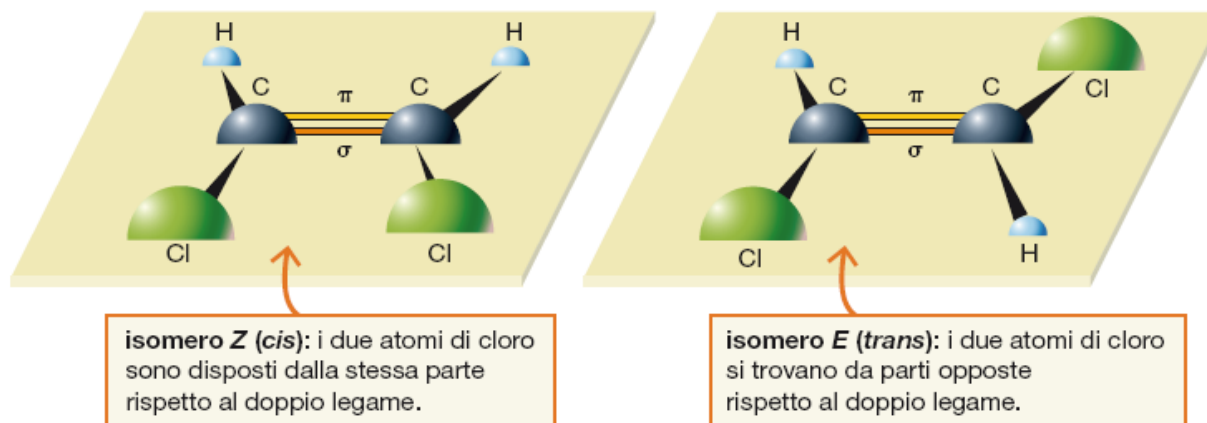
- **isomeria conformazionale**, in cui gli isomeri sono interconvertibili per rotazione attorno a legami semplici
- **isomeria configurazionale**, in cui ciò non è possibile ed è necessario rompere legami

L'**isomeria configurazionale** si suddivide, a sua volta, in:

- **enantiomeria**, quando i due isomeri sono uno l'immagine speculare dell'altro
- **diastereoisomeria** quando invece non lo sono

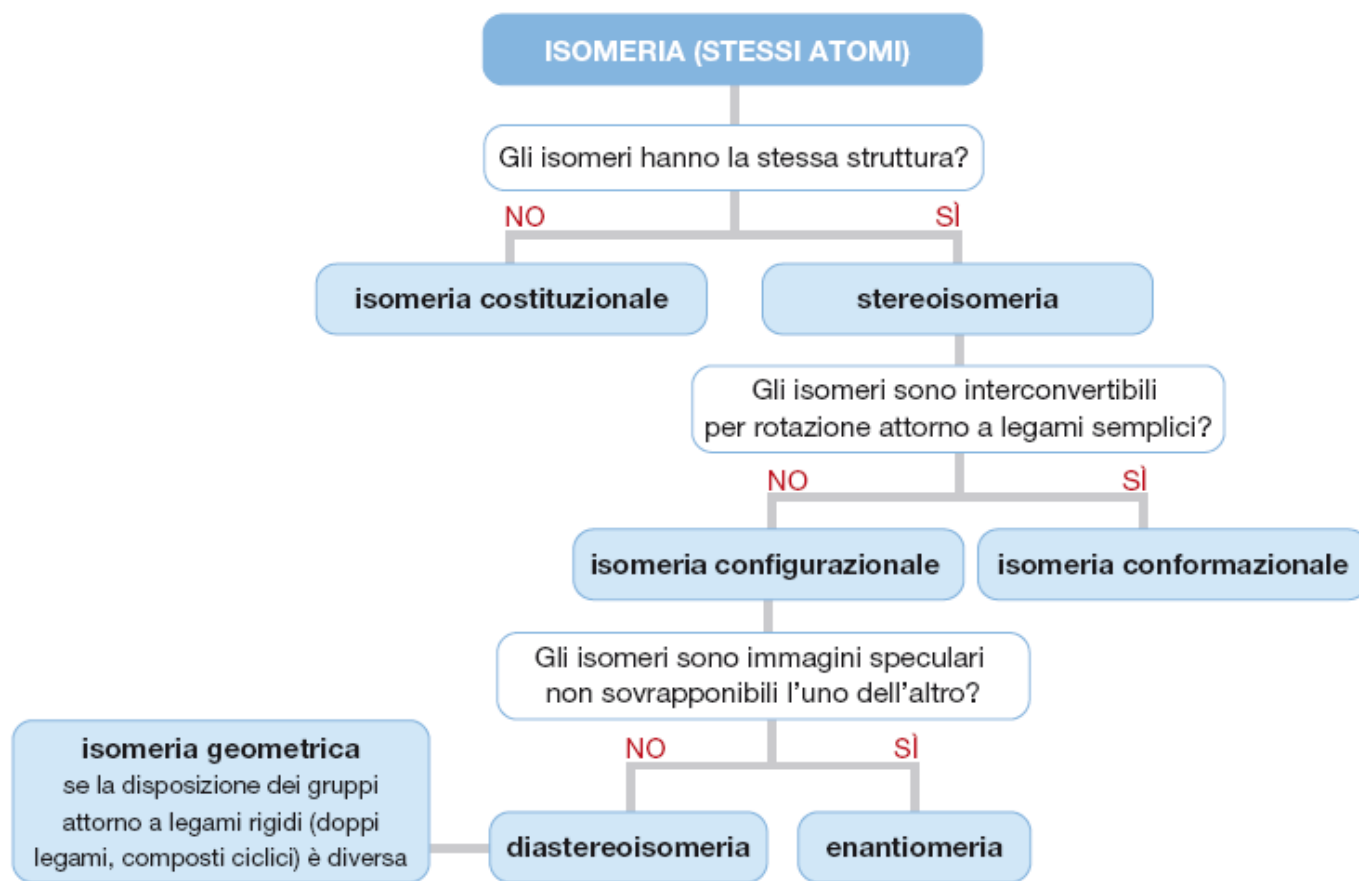
L'isomeria

L'**isomeria geometrica** (o «isomeria *Z-E*») è un particolare tipo di isomeria configurazionale in cui gli isomeri differiscono per la posizione di sostituenti rispetto a legami rigidi, come doppi legami o legami semplici all'interno di composti ciclici.



L'isomeria

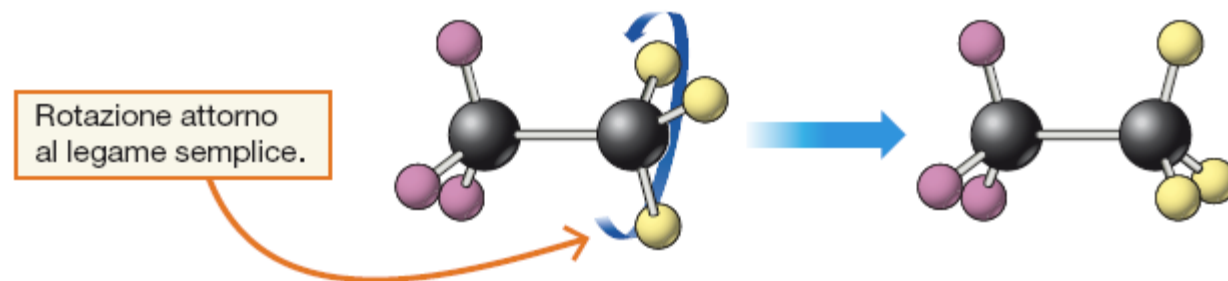
Diagramma di flusso con le principali tipologie di isomeria.



L'isomeria

I **conformeri** o **isomeri conformazionali** sono isomeri che non solo differiscono per l'orientazione reciproca degli atomi o dei gruppi chimici, ma che possono liberamente passare da una forma all'altra senza rompere alcun legame chimico.

Conformeri dell'etano.



I conformeri sono caratterizzati da una notevole facilità di interconversione e non è quasi mai possibile separarli.

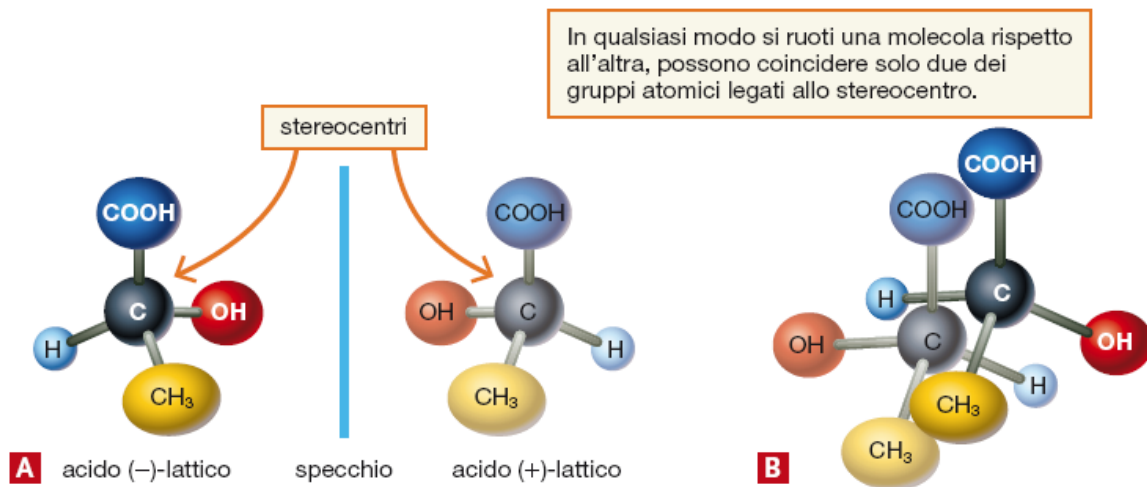
L'isomeria

L'**enantiomeria**, o **isomeria ottica**, è tipica dei composti saturi chirali a ibridazione sp^3 in cui il carbonio presenta legami con quattro diversi atomi o gruppi.

Gli oggetti che mancano di un piano di simmetria sono **chirali**.

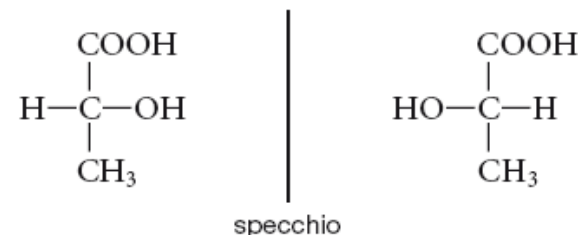
Gli oggetti che hanno un piano di simmetria sono **achirali**.

L'atomo di carbonio è uno stereocentro. I due isomeri non sono sovrapponibili.



L'isomeria

Per rappresentare il modello tetraedrico si usano spesso le **proiezioni di Fischer**.



L'**attività ottica** è la capacità di far ruotare il piano della luce polarizzata; per due enantiomeri è in direzione opposta.

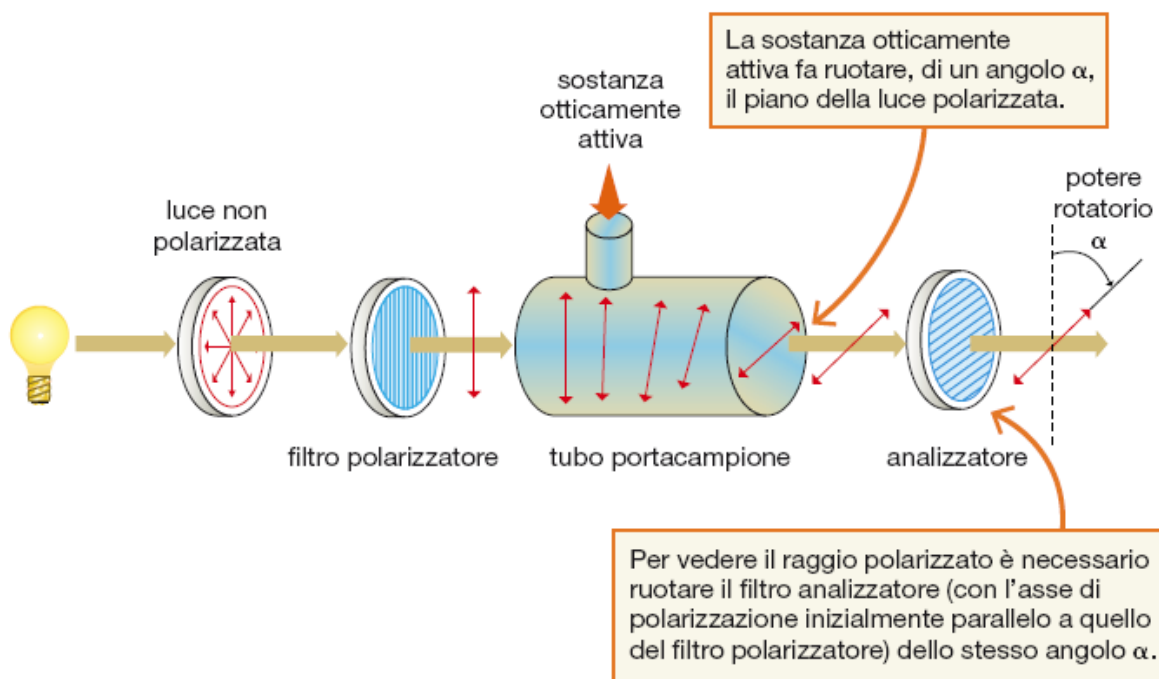
Una sostanza otticamente attiva ruota di un certo angolo il piano della luce polarizzata; se la rotazione è verso destra, la sostanza è **destrogira (+)**, se verso sinistra, è **levogira (-)**.

L'isomeria

Lo strumento che serve a studiare l'attività ottica delle sostanze chimiche è il **polarimetro**.

Il miscuglio al 50% di due enantiomeri è detto **racemo** e non è otticamente attivo.

Spesso i due enantiomeri hanno proprietà biologiche diverse.



Le proprietà fisiche dei composti organici

Nei composti organici i legami sono in genere debolmente polari: le **interazioni** tra molecole sono del tipo **dipolo-dipolo**.

I **punti di fusione** e di **ebollizione** dei composti organici sono generalmente bassi, aumentano con l'allungamento della catena carboniosa.

La **solubilità in acqua** delle molecole organiche è determinata dalla polarità della struttura e dalla presenza di gruppi **idrofilici** o **idrofobici**.

La reattività delle molecole organiche

In merito alla **reattività**, vi sono vari fattori da considerare.

- Il **grado di insaturazione del carbonio**. I legami singoli di tipo σ sono forti e stabili. I legami doppi o tripli rendono la molecola via via più reattiva
- La **polarità dei legami**. I legami covalenti puri o con bassa differenza di elettronegatività, rendono i composti poco reattivi. La presenza di atomi a elevata elettronegatività cambia la stabilità dei legami, che ne risultano indeboliti
- L'**affinità tra cariche opposte**. Un *elettrofilo* tende a reagire con un *nucleofilo* e viceversa

La reattività delle molecole organiche

- Un **elettrofilo** è un atomo o ione che presenta una parziale o totale carica elettrica positiva che lo rende in grado di accettare doppietti elettronici
- Un **nucleofilo** è un qualsiasi atomo o ione che presenta una parziale o totale carica negativa che lo rende in grado di attrarre cariche positive

L'effetto induttivo. Lungo una catena carboniosa può essere di tipo attrattivo quando viene esercitato da un atomo più elettronegativo del carbonio, mentre è di tipo repulsivo se un atomo è meno elettronegativo del carbonio.

Le reazioni chimiche

Le principali reazioni nel mondo organico si verificano mediante i meccanismi omolitico ed eterolitico.



Si formano due radicali liberi

Si chiama **radicale** (o sostituente) una qualsiasi specie chimica, generalmente neutra, costituita da un singolo atomo o da un gruppo di atomi, che presenti un elettrone spaiato.

Le reazioni chimiche

La rottura omolitica avviene con più o meno facilità a seconda della stabilità del radicale.

Stabilità	Radicale	Formula
massima	Terziario: l'atomo di carbonio con l'elettrone spaiato è legato ad altri 3 atomi di carbonio.	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\dot{\text{C}}-\text{C} \end{array}$
↑	Secondario: l'atomo di carbonio con elettrone spaiato è legato ad altri 2 atomi di carbonio.	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\dot{\text{C}}-\text{H} \end{array}$
	Primario: l'atomo di carbonio con l'elettrone spaiato è legato a 1 atomo di carbonio	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{H}-\dot{\text{C}}-\text{H} \end{array}$
minima		

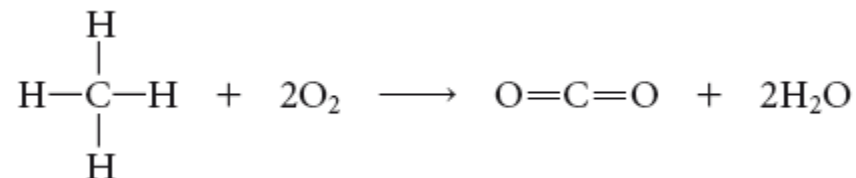
- Rottura eterolitica: $\text{A}-\text{B} \longrightarrow \text{A}^+ + \text{B}^-$

Nei composti organici è frequente la formazione di anioni che hanno la carica negativa, **carbanioni**, o cationi con carica positiva, **carbocationi**.

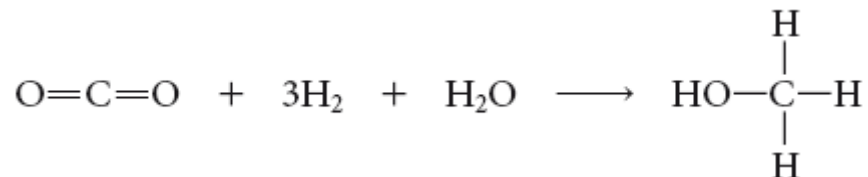
Le reazioni chimiche

- Reazioni di **ossidoriduzione**

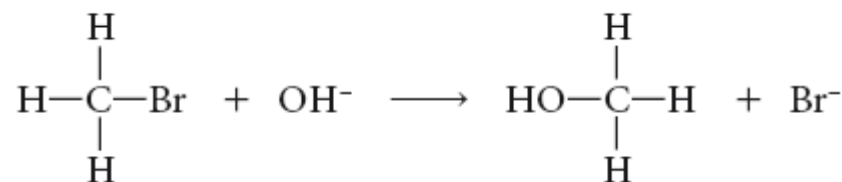
ossidazione:



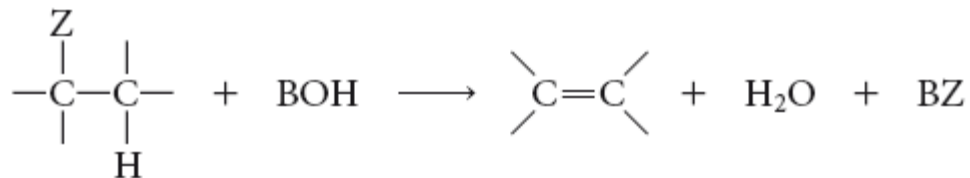
riduzione:



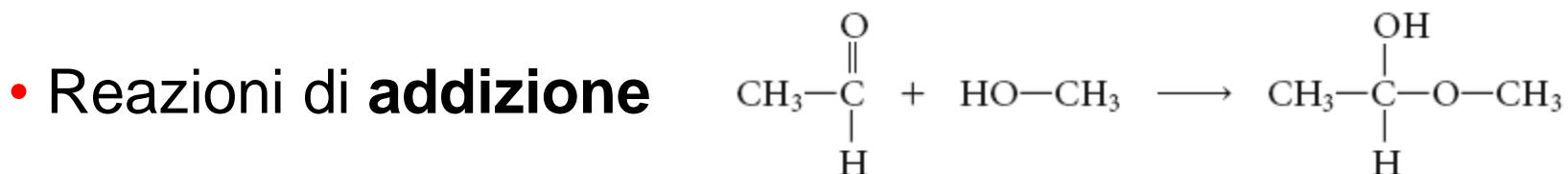
- Reazioni di **sostituzione**



- Reazioni di **eliminazione**



Le reazioni chimiche



- Reazioni di **polimerizzazione**

Un **polimero** è un composto costituito da una serie ripetuta di unità strutturali, dette **monomeri**. Le reazioni di polimerizzazione avvengono spesso tramite il meccanismo dell'**addizione**, con la trasformazione dei legami doppi in legami semplici; un meccanismo alternativo è la **condensazione**, in cui i monomeri si uniscono liberando molecole d'acqua.

Gli idrocarburi saturi: alcani e cicloalcani

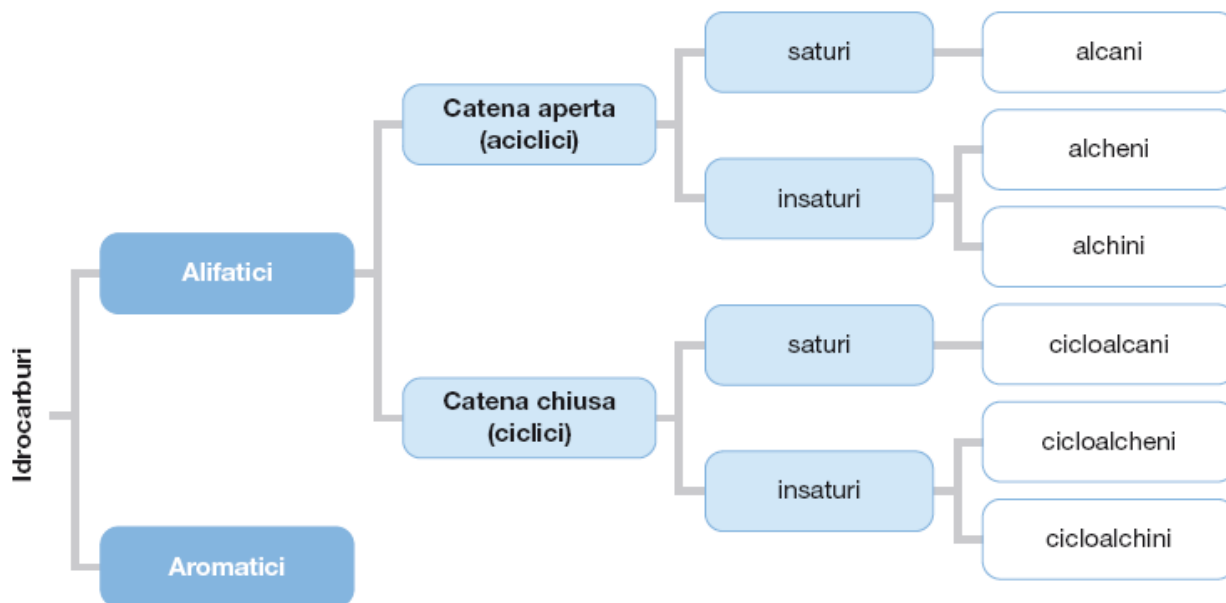
Gli idrocarburi

sono composti

binari formati

solo da carbonio

e idrogeno.



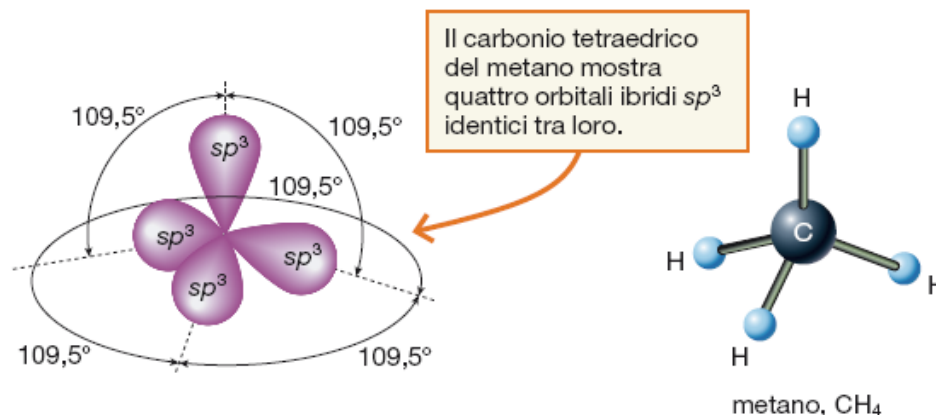
Gli idrocarburi **saturi** sono costituiti da catene di atomi di carbonio uniti soltanto da legami semplici; gli idrocarburi **insaturi** presentano catene di atomi di carbonio contenenti legami multipli.

Gli idrocarburi saturi: alcani e cicloalcani

Una **serie omologa** è una serie di composti in cui ciascun termine differisce dal precedente di una unità costante (CH_2).

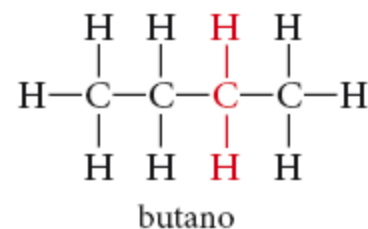
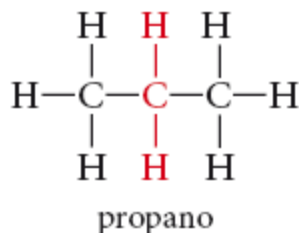
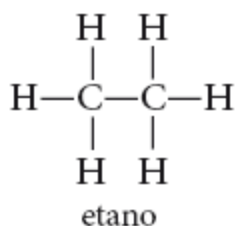
La formula generale della serie omologa degli **alcani** è $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, dove n rappresenta un numero intero.

Il più semplice degli alcani è il metano, CH_4 .

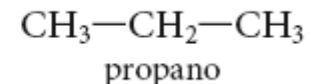
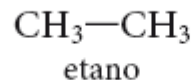
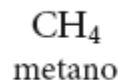


Gli idrocarburi saturi: alcani e cicloalcani

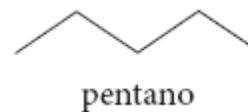
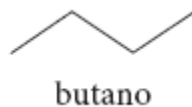
Seguono etano, propano e butano.



Una rappresentazione schematica degli idrocarburi si ha con le **formule condensate**:



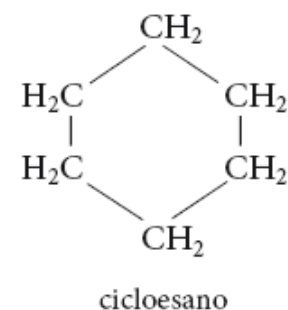
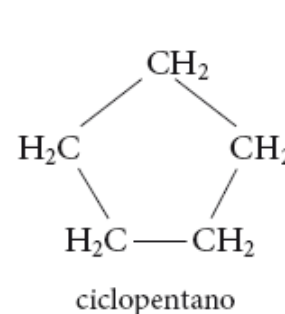
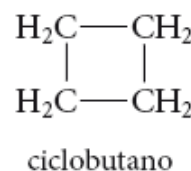
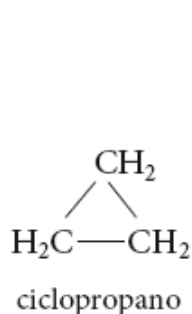
Le formule condensate possono essere ulteriormente semplificate con le **formule topologiche**:



Gli idrocarburi saturi: alcani e cicloalcani

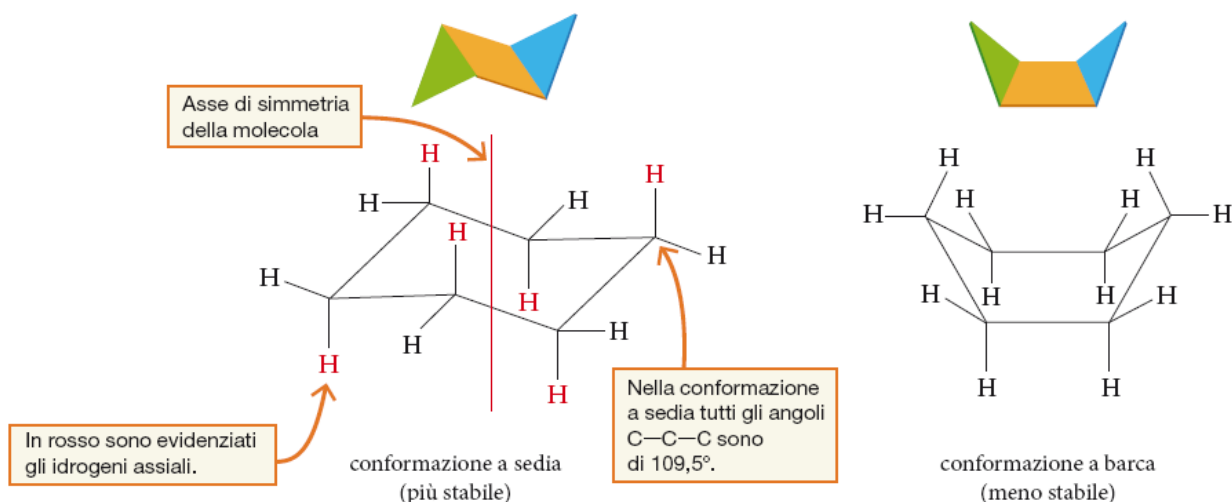
La formula generale dei **cicloalcani**

corrisponde a **C_nH_{2n}** .



A parte il ciclopropano, i cicloalcani non sono planari ma hanno conformazioni ripiegate.

Il cicloesano ha due importanti conformazioni, **a sedia** e **a barca**.



La nomenclatura degli idrocarburi saturi

Nella nomenclatura IUPAC, a parte i primi quattro termini, il **nome** degli **alcani** è costituito da un prefisso numerico seguito dal suffisso **-ano**.

Per assegnare il nome a un alcano ramificato:

1. si trova l'idrocarburo corrispondente
2. si numerano gli atomi della catena principale
3. si identificano e si numerano i sostituenti
4. si scrive il nome seguendo le regole della punteggiatura

La nomenclatura degli idrocarburi saturi

Gli atomi di carbonio sono classificati in *primari*, *secondari*, *terziari* o *quaternari*.

I sostituenti saturi che presentano solo atomi di carbonio e idrogeno vengono chiamati **radicali alchilici** e indicati, in genere, con il simbolo R— . Il loro nome si ottiene sostituendo il suffisso *-ano* con **-ile**.

Per la nomenclatura dei **cicloalcani**, si seguono le stesse regole generali enunciate per gli alcani.

Proprietà fisiche e chimiche degli idrocarburi saturi

Il **punto di ebollizione** degli alcani a catena lineare cresce regolarmente all'aumentare della massa molecolare. I composti ramificati hanno punti di ebollizione inferiori a quelli dei corrispondenti isomeri lineari.

I **punti di fusione** degli isomeri ramificati risultano talvolta più elevati di quelli degli alcani lineari.

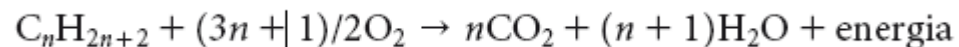
Alcani e cicloalcani sono composti apolari e sono quindi buoni **solventi** per sostanze apolari.

Proprietà fisiche e chimiche degli idrocarburi saturi

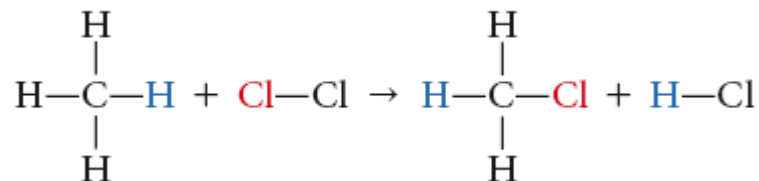
Gli **alcani** vengono anche chiamati **paraffine**, termine che descrive esattamente la loro scarsa reattività chimica.

Gli alcani danno reazioni di:

- **combustione**



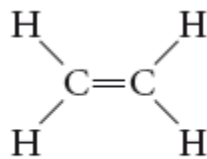
- reazioni di **sostituzione radicalica**, come l'alogenazione con cloro e bromo



Gli idrocarburi insaturi: alcheni e alchini

Negli **alcheni** la geometria del doppio legame è planare con ibridazione sp^2 . Negli **alchini** la geometria del triplo legame è lineare con ibridazione sp .

Il primo idrocarburo della serie omologa degli alcheni è l'etene o etilene, mentre il primo degli alchini è l'etino o acetilene.



etene



etino

Il legame doppio consta di un legame σ e di uno π , mentre quello triplo comprende un legame σ e due legami π .

Gli idrocarburi insaturi: alcheni e alchini

La formula generale degli **alcheni** è C_nH_{2n}

La formula generale degli **alchini** è C_nH_{2n-2}

Alcheni e corrispondenti cicloalcani sono **isomeri di struttura**.

A partire dal butene, C_4H_8 , gli alcheni presentano **isomeria di posizione** del doppio legame lungo la catena e **isomeria di catena**.

Gli alcheni possono dare origine a **isomeri geometrici** di tipo *E-Z*, come l'1,2-dicloroetene.

Gli idrocarburi insaturi: alcheni e alchini

La nomenclatura degli alcheni e degli alchini prevede la sostituzione del suffisso *-ano* del corrispondente alcano con il suffisso **-ene** per gli **alcheni** e **-ino** per gli **alchini**.

I legami multipli possono essere **cumulati**, **coniugati**, o **isolati**.

Il nome di una ramificazione in cui compare un'insaturazione termina in **-enil** o **-inil** a seconda che si tratti di un doppio o di un triplo legame.

Gli idrocarburi insaturi: alcheni e alchini

Regole per assegnare il **nome** a un **idrocarburo insaturo**:

1. si individua la catena di atomi di carbonio più lunga
2. la si numera in modo da attribuire il numero più basso possibile ai doppi e ai tripli legami
3. si nomina la catena principale indicando il numero di atomi di carbonio e sostituendo *-ano* con *-ene* o *-ino*
4. se sono presenti delle ramificazioni, si procede come per gli alcani

Gli idrocarburi insaturi: alcheni e alchini

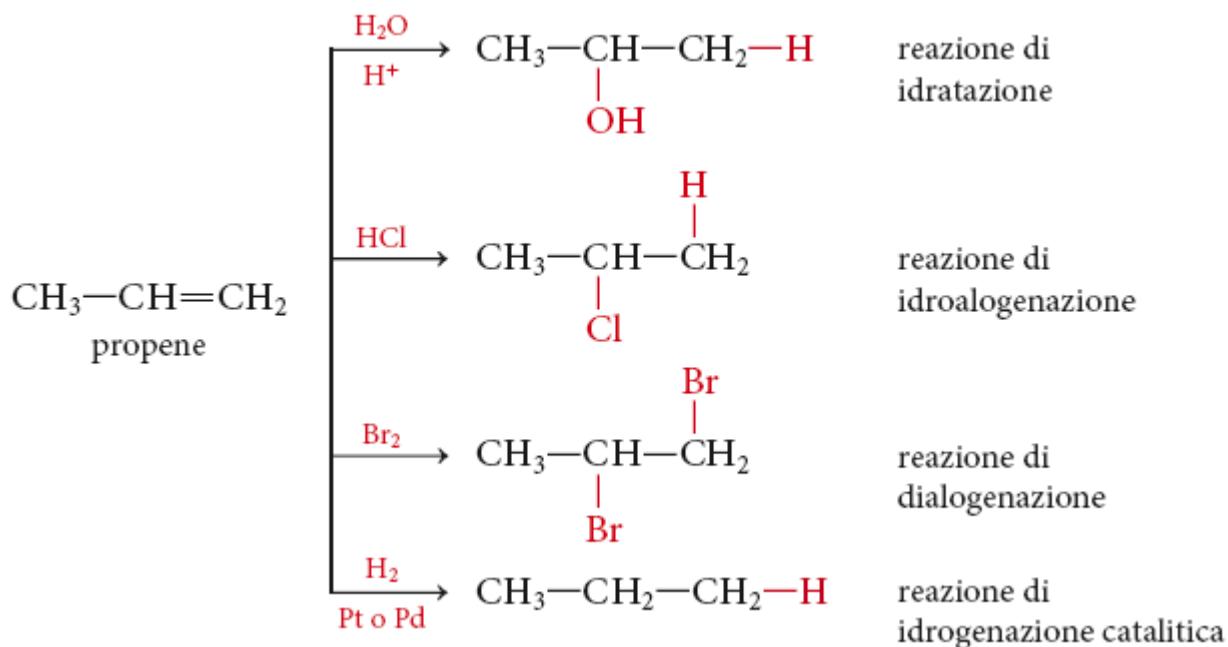
La reazione tipica di alcheni e alchini è l'**addizione elettrofila**.

La reazione di addizione elettrofila si sviluppa in **due stadi**: nel primo si forma il carbocatione mentre nel secondo esso è attaccato dal nucleofilo.

Un **carbocatione** si forma in seguito alla rottura di un legame quando il doppietto elettronico inizialmente condiviso è acquisito da uno solo dei due atomi.

Gli idrocarburi insaturi: alcheni e alchini

Le più importanti reazioni di addizione agli alcheni:



Esse valgono anche per gli alchini; per saturare una mole di alchino servono, però, due moli di reagente.

Gli idrocarburi insaturi: alcheni e alchini

Per comprendere la posizione in cui si lega l'elettrofilo H^+ nelle prime due reazioni di addizione al propene è necessario distinguere tra composti simmetrici e asimmetrici.

Reagente simmetrico	Reagente asimmetrico
$\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{Cl} \\ \\ \text{H}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{Br} \\ \\ \text{H}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$

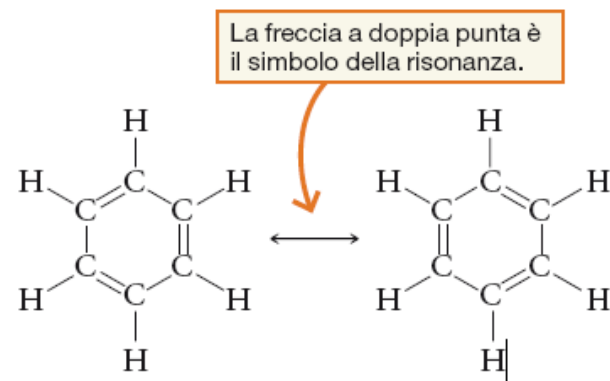
La posizione dell'elettrofilo segue la **regola di Markovnikov**. Quando un reagente asimmetrico si addiziona a un alchene asimmetrico, la componente elettrofila si unisce all'atomo di carbonio a sua volta legato al maggior numero di atomi di idrogeno.

Gli idrocarburi aromatici

Il principale esponente degli idrocarburi aromatici è il **benzene**, C_6H_6 , che è altamente insaturo, ma non reagisce come gli altri composti insaturi:

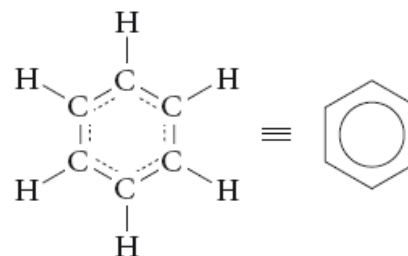
il benzene non dà normalmente reazioni di addizione elettrofila, ma si comporta come un composto saturo, dando **reazioni di sostituzione**.

In base alla teoria della risonanza, è rappresentato come un **ibrido** tra due **forme limite**.



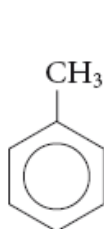
Gli idrocarburi aromatici

La presenza di elettroni π delocalizzati garantisce una particolare stabilità ai composti aromatici e ne spiega la scarsa reattività.

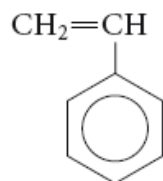


La **regola di Hückel** stabilisce che una molecola ha carattere aromatico se possiede $4n + 2$ elettroni π , dove n è un numero intero.

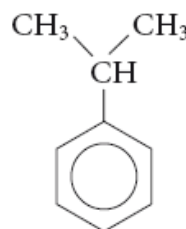
La nomenclatura comporta ancora l'uso dei nomi tradizionali.



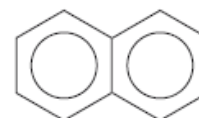
toluene



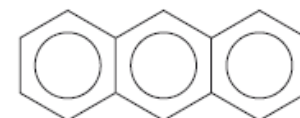
stirene



cumene



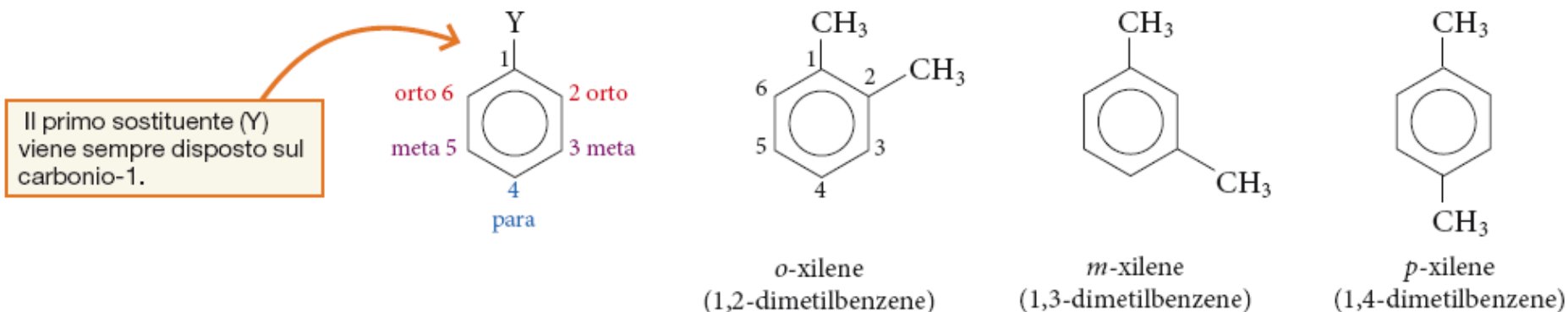
naftalene



antracene

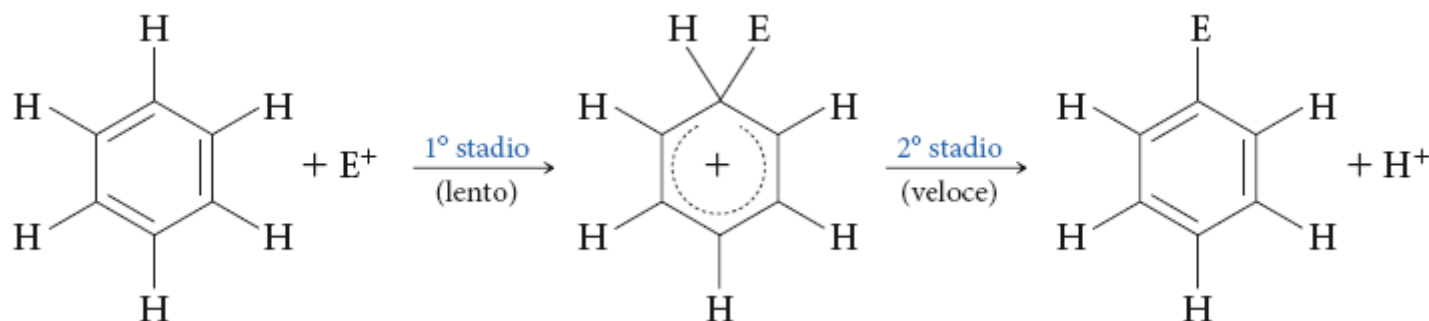
Gli idrocarburi aromatici

Quando due degli atomi di idrogeno dell'anello aromatico sono sostituiti da altri atomi o gruppi atomici, si formano isomeri diversi. Per distinguerli, si ricorre alla numerazione degli atomi di carbonio o ai prefissi *orto-*, *meta-* e *para-*.



Gli idrocarburi aromatici

La reazione tipica degli anelli aromatici è la **sostituzione elettrofila aromatica**. Il meccanismo di reazione si sviluppa in due stadi; per un generico elettrofilo E^+ la reazione è:



Per trasformare il reagente in un elettrofilo si ricorre spesso a opportuni **catalizzatori**: i più usati rientrano nella categoria degli acidi di Lewis ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$).

Gli idrocarburi aromatici

Reazioni di sostituzione elettrofila aromatica del benzene.

