

CHIMICA ORGANICA

Appunti di Lezione

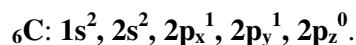
**Elementi per il corso
di Laurea In
Ostetricia**

Autore: Roberto Zanrè

A.A. 2009/2010

Atomo di C e ibridizzazione sp^2

Nel suo **stato fondamentale** l'atomo di C presenta la seguente **configurazione elettronica**:



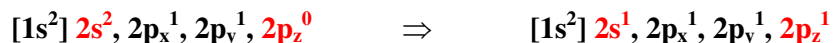
La **nuvola elettronica** dell'atomo di ${}_6\text{C}$ è costituita da **6 elettroni** totali. Questo numero è pari al **numero atomico** dell'atomo, scritto in basso a sinistra del **simbolo** dell'elemento e coincide, ovviamente, con il **numero di protoni** presenti nel nucleo dell'atomo. Questi 6 elettroni sono distribuiti nello **spazio attorno al nucleo** in un modo particolare, sulla base dei punti 1, 2, 3 e 4 descritti nella precedente sezione "Atomi e configurazione elettronica".

L'orbitale **1s** contiene 2 elettroni (è pieno); inoltre costituisce il **nocciolo interno** della nuvola elettronica del C, per cui dal punto di vista delle proprietà chimiche e della reattività chimica è ininfluente. Ci occuperemo, d'ora in poi, solo degli elettroni che costituiscono lo strato "esterno" della nuvola elettronica (il livello 2, nel caso del C). Gli elettroni dello **strato di valenza** (esterno) del C sono così distribuiti:

1. L'orbitale **2s** contiene 2 elettroni (è pieno);
2. L'orbitale **2p_x** contiene 1 elettrone (è semipieno);
3. L'orbitale **2p_y** contiene 1 elettrone (è semipieno);
4. L'orbitale **2p_z** contiene 0 elettroni (è vuoto).

Sulla base di questa **distribuzione degli elettroni** nell'atomo di C non si riesce a spiegare la **tetravalenza** (formazione di 4 legami) degli atomi di C che costituiscono la maggior parte delle molecole organiche. Per spiegare la formazione della stragrande maggioranza delle molecole organiche dobbiamo immaginare che la configurazione dell'atomo di C sia leggermente diversa da quella rappresentata sopra. In effetti, considerazioni **energetiche** e **dati sperimentali** (**lunghezze di legame, angoli di legame**) suffragano la discussione che ora faremo sulla reale configurazione elettronica del C.

Immaginiamo, per un attimo, di poter “promuovere” uno dei 2 elettroni contenuti nell’orbitale $2s$ all’orbitale vuoto $2p_z$. Ovviamente, affinché l’atomo di C possa far questo, bisogna fornire una piccola quantità di energia. Il processo è così rappresentabile:



In questo modo, l’atomo di C può condividere, per esempio con 4 atomi di H (monovalenti), 4 elettroni, formando **4 orbitali molecolari** e, quindi, **4 legami covalenti**. Nel momento in cui si formano 4 legami covalenti viene raggiunta la configurazione elettronica del gas nobile e viene restituita energia.

Ibridizzazione sp^2

Per spiegare l’esistenza di alcune molecole organiche, tuttavia, si invoca la possibilità che alcuni dei quattro orbitali esterni dell’atomo di C $2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$ possano **mescolarsi tra di loro** e formare **orbitali ibridi**, ognuno dei quali presenti un po’ delle caratteristiche degli orbitali s, p_x, p_y, p_z di origine. Il processo di ibridizzazione restituisce energia, in quanto gli **orbitali ibridi** hanno **meno energia** degli **orbitali atomici** di partenza. Gli **orbitali ibridi**, ognuno con il proprio elettrone, possono formare **legami covalenti** condividendo il loro elettrone con un altro atomo.

Quando l’ibridizzazione coinvolge solo **tre orbitali atomici**, $2s, 2p_x, 2p_y$, lasciando inutilizzato l’orbitale $2p_z$ si formano **3 orbitali ibridi**, ognuno dei quali presenta un po’ delle caratteristiche degli orbitali s, p_x, p_y di origine. Questi **orbitali ibridi** vengono rappresentati con il simbolo: sp^2 (in cui è evidente che si ha 1 parte, 33%, di carattere s e 2 parti, 66%, di carattere p). Il processo di ibridizzazione è così schematizzabile:



Questo processo restituisce energia, in quanto gli **orbitali ibridi** hanno **meno energia** degli **orbitali atomici** di partenza. Questi **3 orbitali ibridi**, ognuno con il proprio elettrone, possono formare **3 legami covalenti** condividendo il loro elettrone con un altro atomo. Gli orbitali ibridi sp^2 sono disposti tra di loro a 120° e giacciono, pertanto, sullo **stesso piano**. Si ricordi che resta inutilizzato l’orbitale $2p_z^1$, il quale è **perpendicolare al piano** dei tre orbitali ibridi sp^2 . Questo

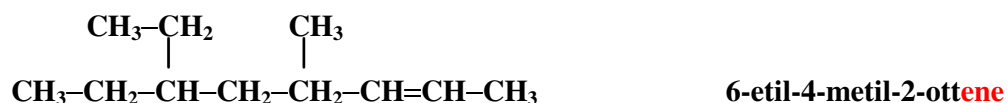
orbitale $2p_z^1$, se messo vicino ad un altro orbitale $2p_z^1$ (per esempio di un altro atomo di C ibridizzato sp^2), può formare un legame covalente tra i due atomi di C.

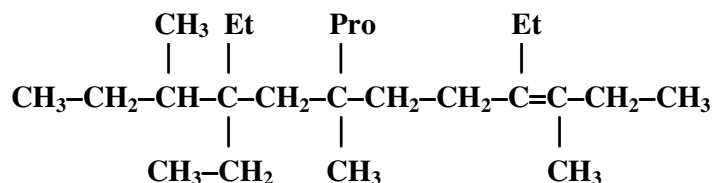
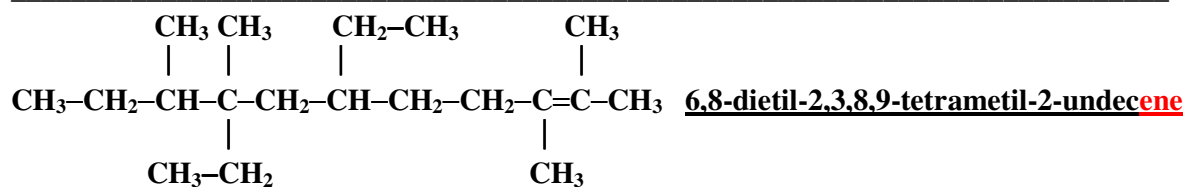
Questi due atomi di C adiacenti sono legati, quindi, da un doppio legame e la classe di composti che si forma è quella degli **ALCHENI**. Gli alcheni presentano, dunque, almeno **due atomi di C legati da un legame doppio**. Gli alcheni fanno parte della grande famiglia degli IDROCARBURI, come gli alcani, ma rispetto a questi ultimi sono detti insaturi, in quanto presentano un minor contenuto di idrogeno. La **formula bruta** degli alcheni è C_nH_{2n} , (due atomi di C sono ibridizzati sp^2). Per la nomenclatura valgono le regole **IUPAC**, tenendo presente che è necessario (e sufficiente) indicare il **primo atomo** di C che instaura il doppio legame e che si sostituisce il suffisso **-ano** con il suffisso **-ene** al nome dell'alcano corrispondente. Si osservi, inoltre, che a partire dal butene la posizione del doppio legame non è univoca ed esistono isomeri di struttura anche relativamente alla posizione del doppio legame nella catena della molecola.

Vediamo ora alcuni esempi e la corrispondente nomenclatura.

$CH_2=CH_2$	etene (etilene)
$CH_3-CH=CH_2$	propene
$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	1-butene
$CH_3-CH=CH-CH_3$	2-butene
$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	1-pentene
$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$	2-pentene
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	1-esene
$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3$	2-esene
$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$	3-esene

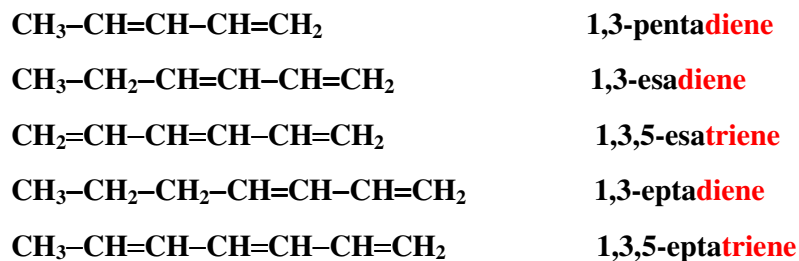
Esempi più complessi sono i seguenti:



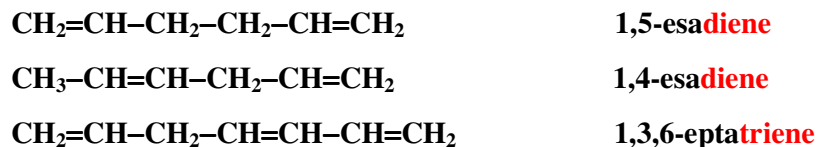


4,9,9'-trietil-7-propil-3,7,10-trimetil-3-dodecene

I doppi legami, ovviamente, possono esser più d'uno. In questo caso si forma la classe dei **polieni** (dieni se i doppi legami sono due, trieni se i doppi legami sono tre, ecc.). Alcuni esempi:

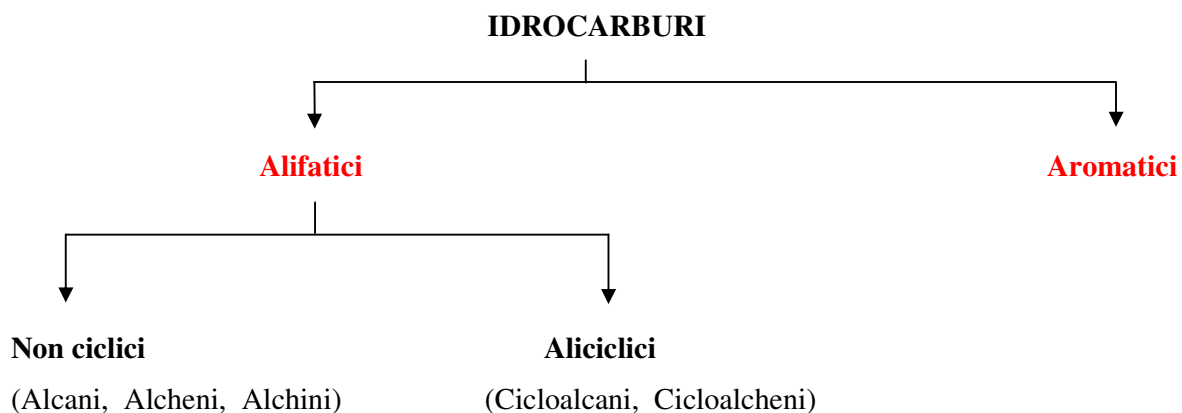


Tutti i polieni presentati sopra hanno i doppi legami **coniugati** (alternati da **un solo** legame semplice). I doppi legami possono essere anche **isolati** (quando sono separati da almeno due legami semplici):



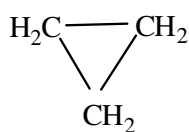
I doppi legami in posizione 1 e 3 sono coniugati, mentre il doppio legame in posizione 6 è isolato rispetto ai primi due.

Nella tabella seguente viene ripresentata la classificazione degli idrocarburi. Essi vengono suddivisi in Alifatici (ciclici e non ciclici: alcani, alcheni, alchini sulla base dell'**ibridizzazione** dell'atomo di C) e Aromatici.

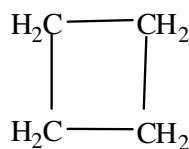


IDROCARBURI ALICICLICI

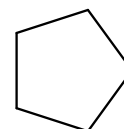
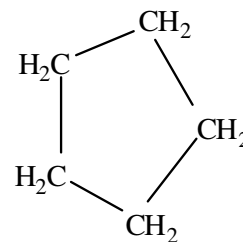
Sono gli idrocarburi che presentano una struttura ad anello. Derivano dagli alcani (o alcheni) per chiusura delle due estremità della catena lineare e quindi con perdita di due atomi di idrogeno. La formula generale dei **cicloalcani** è C_nH_{2n} . A tre atomi di carbonio corrisponde il ciclopropano (C_3H_6), a quattro il ciclobutano (C_4H_8), a cinque il ciclopentano (C_5H_{10}), a sei il cicloesano (C_6H_{12}). I primi due termini della serie presentano struttura quasi planare ed una notevole instabilità chimica; caratteristiche, queste, dovute alla tensione a cui si trovano queste molecole, che possiedono angoli di legame lontani dal valore 109.5° , caratteristico degli alcani (ciclopropano: angoli di 60° , ciclobutano: angoli di 90°). Il cicloesano è una molecola molto stabile, possedendo una struttura non planare con angoli di legame vicini a quelli teorici. Il cicloesano può assumere due conformazioni principali: “a sedia” e “a barca”. La conformazione a sedia è la più stabile. Queste molecole vengono solitamente rappresentate con dei poligoni regolari:



ciclopropano

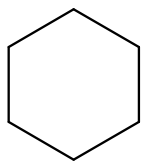


ciclobutano

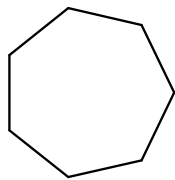


ciclopentano

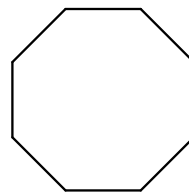
Altri cicloalcani sono i seguenti:



cicloesano

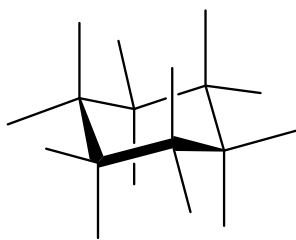


cicloeptano

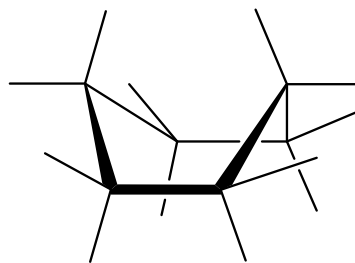


cicloottano

Le due conformazioni più stabili del cicloesano:

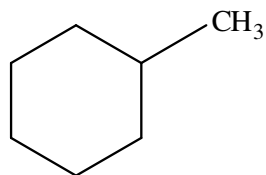


cicloesano
(conformazione a sedia)

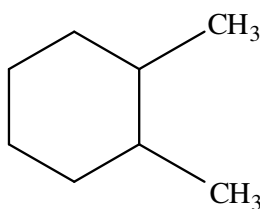


cicloesano
(conformazione a barca)

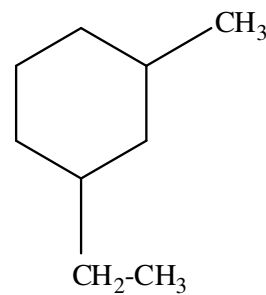
La nomenclatura segue le solite regole:



metil-cicloesano

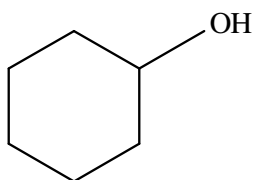


1,2-dimetil-cicloesano

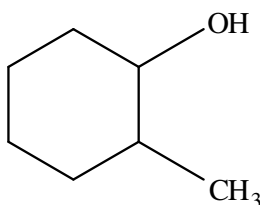


1-etil-3-metil-cicloesano

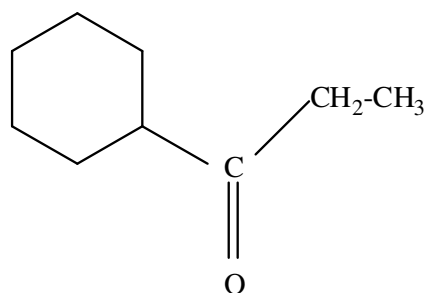
Possono esser presenti gruppi funzionali:



cicloesanolo

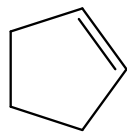


2-metil-cicloesanolo

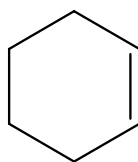


cicloesil-etil-chetone

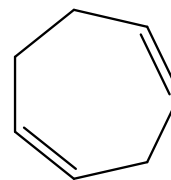
e doppi legami:



ciclopentene



cicloesene



1,4-cicloeptadiene

IDROCARBURI AROMATICI

Il principale esponente degli idrocarburi aromatici è il **benzene** (C_6H_6). Per rappresentare il benzene si usano le due forme di Kekulé (Figura 3.1), le quali differiscono per la localizzazione dei legami π . Queste formule sono chiamate “forme limite di risonanza”. Né l’una né l’altra forma hanno un’esistenza isolata: esse devono essere prese in considerazione simultaneamente.

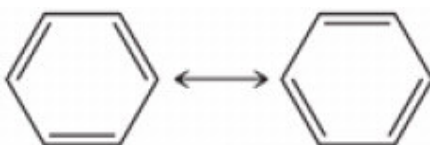


Figura 3.1: formule di risonanza del benzene.

I sei elettroni π , corrispondenti ai tre doppi legami, sono sparsi (delocalizzati) su tutta la molecola: i sei orbitali $2p_z$ non ibridati dei sei atomi di C con ibridazione sp^2 , si sovrappongono sopra e sotto il piano dell’anello a formare due caratteristiche nuvole elettroniche circolari (Figura 3.3). I dati **sperimentali** confermano tale rappresentazione orbitalica. Infatti, il benzene non ha tre doppi legami carbonio-carbonio alternati con tre legami semplici, ma **sei legami identici**, di lunghezza intermedia (1.40 Å) fra quella di un legame semplice (1.54 Å) e quella di un legame doppio (1.33 Å).

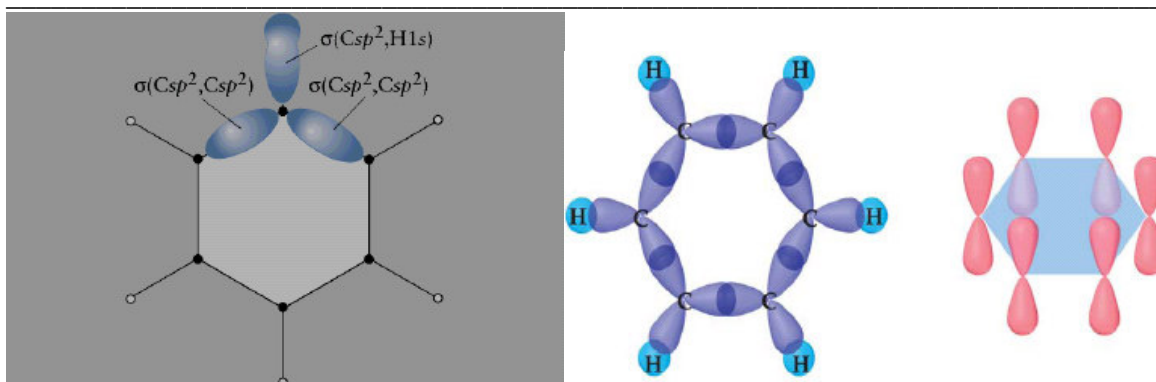


Figura 3.2: Sinistra e centro: legami sigma (σ) carbonio-carbonio e sigma (σ) carbonio-idrogeno che danno origine alla struttura esagonale della molecola di benzene. Destra: i sei orbitali $2p_z$, uno per ogni atomo di carbonio sp^2 , che daranno origine alla nuvola elettronica π (delocalizzata e circolare) sopra e sotto il piano della molecola.



Figura 3.3: struttura del benzene e nuvola elettronica π sopra e sotto il piano della molecola.

Il benzene viene spesso rappresentato con una formula che mette in risalto la delocalizzazione degli elettroni $2p$:

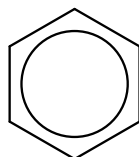


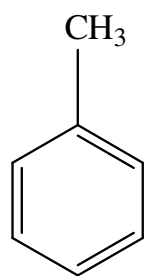
Figura 3.4: formula della molecola di benzene.

Nomenclatura.

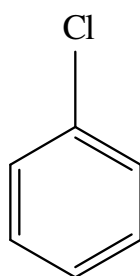
Per ragioni pratiche (programmi di scrittura delle formule) la molecola di benzene non verrà rappresentata, nel prosieguo di questi appunti, con la simbologia appena vista (Figura 3.4) bensì utilizzando una delle formule di Kekulé. Si dovrà, tuttavia, ricordare che il modo di scrivere la molecola di benzene adottato non è corretto e che una rappresentazione più corretta è quella data in Figura 3.4.

Uno o più atomi di H del benzene possono essere sostituiti con altri atomi o gruppi di atomi. Si fa largo uso anche dei **nomi tradizionali**, soprattutto per i composti monosostituiti del benzene.

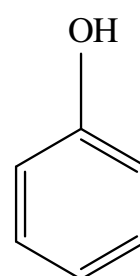
- Composti monosostituiti del benzene.



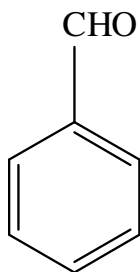
metilbenzene
(Toluene)



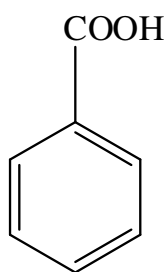
clorobenzene



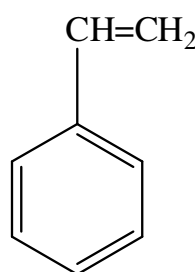
idrossibenzene
(Fenolo)



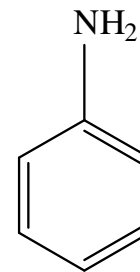
Benzaldeide



Acido benzoico



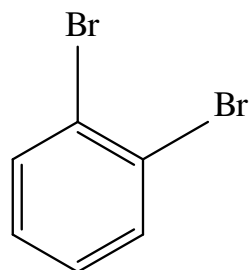
Stirene



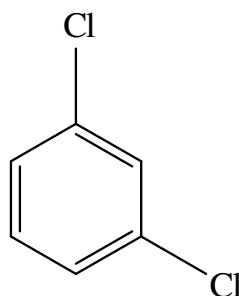
Anilina

- Composti bisostituiti del benzene.

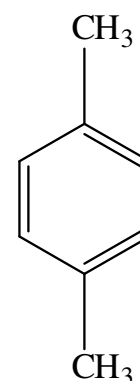
Si deve indicare la posizione dei sostituenti con dei numeri. La posizione dei sostituenti viene segnalata anche con dei prefissi. Ad esempio, due sostituenti su due atomi adiacenti di C (posizioni 1,2) vengono indicati con il prefisso **orto-** (**o-**). Se i due sostituenti sono alternati (posizioni 1,3) si usa il prefisso **meta-** (**m-**), mentre per due sostituenti che si trovano alla massima distanza (posizioni 1,4) si utilizza il prefisso **para-** (**p-**).



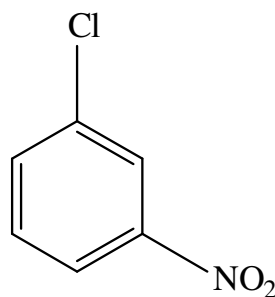
1,2-dibromo-benzene
(o-dibromo-benzene)



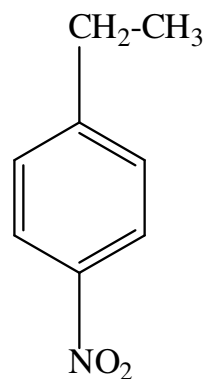
1,3-dicloro-benzene
(m-dicloro-benzene)



1,4-dimetil-benzene
(p-dimetil-benzene)



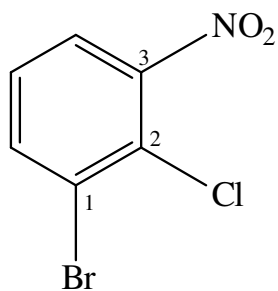
1-cloro-3-nitro-benzene
(m-cloro-nitro-benzene)



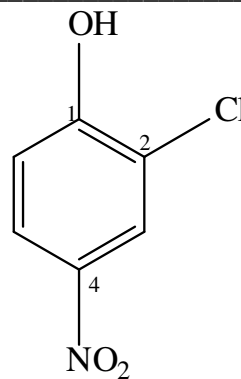
1-etil-4-nitro-benzene
(p-etil-nitro-benzene)

- Composti del benzene con più di due sostituenti.

Se sull'anello del benzene sono presenti più di due sostituenti, la numerazione si esegue assegnando a questi i numeri più piccoli (la somma deve essere il numero più basso). Per la denominazione del composto si elencano i sostituenti in ordine alfabetico.

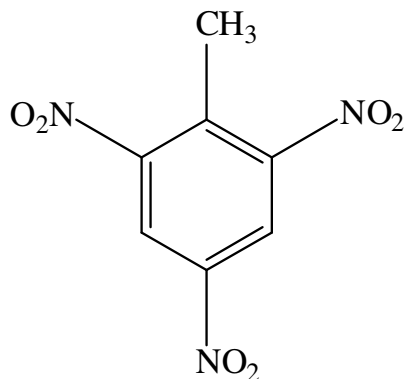


1-bromo-2-cloro-3-nitro-benzene

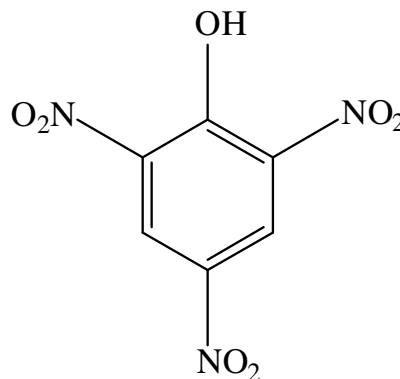


2-cloro-1-idrossi-4-nitro-benzene
(2-cloro-4-nitro-fenolo)

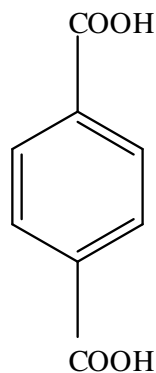
- Altri composti.



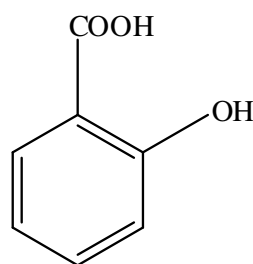
2,4,6-trinitro-toluene (TNT)



2,4,6-trinitro-fenolo (acido picrico)

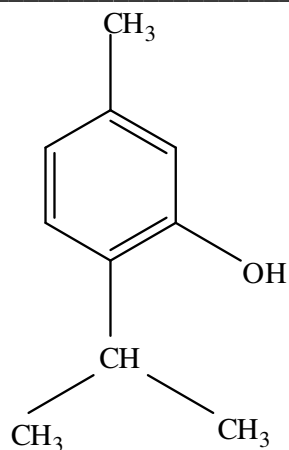


acido 1,4-benzen-dicarbossilico



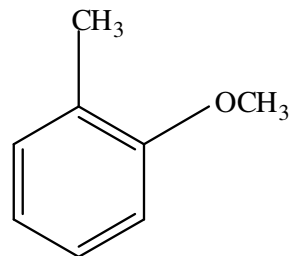
acido 2-idrossi-benzoico
(acido salicilico)

acetilando sul gruppo
-OH si ottiene l'acido
acetilsalicilico:
l'aspirina.



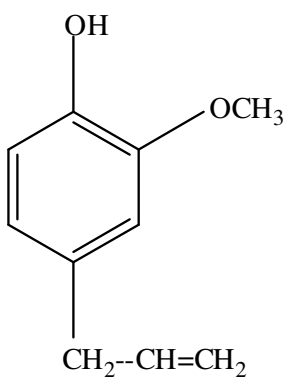
timolo

**disinfettante del cavo orale e
componente delle paste dentifricie**



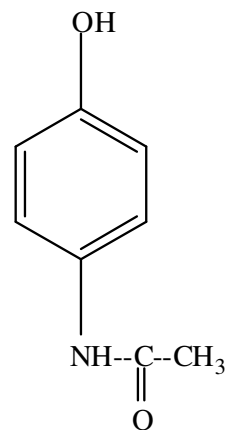
guaiacolo

**espessorante e componente di
alcuni sciroppi per la tosse**



eugenolo

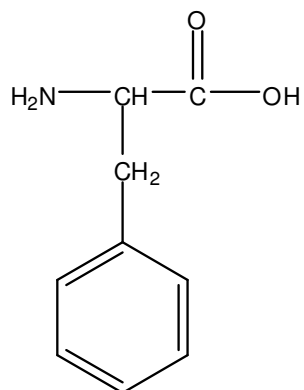
**antibatterico usato dai dentisti
(viene estratto dai chiodi di garofano)**



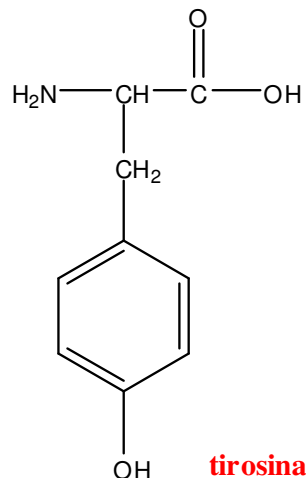
paracetamolo

**antipiretico e analgesico
(alternativo all'aspirina)**

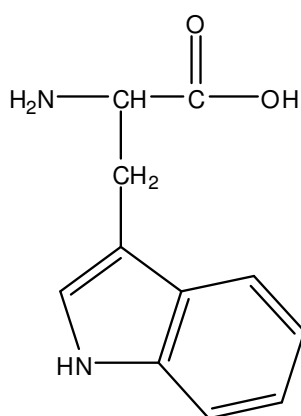
Anche alcuni aminoacidi (si osservi il gruppo carbossilico e in posizione 2 – detta anche posizione alfa – il gruppo amminico), che costituiscono le proteine, contengono anelli benzenici. Questi, tra l'altro, sono aminoacidi essenziali per la vita dell'uomo e devono essere assunti dall'esterno, con l'alimentazione.



fenilalanina

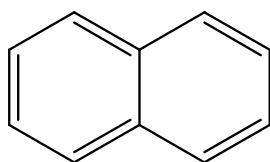


tirosina

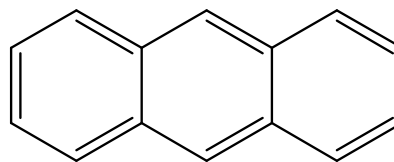


triptofano

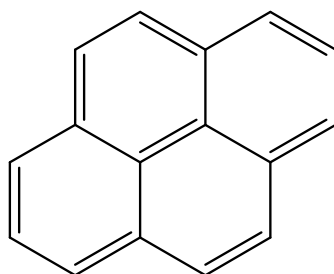
- Molecole con anelli condensati.



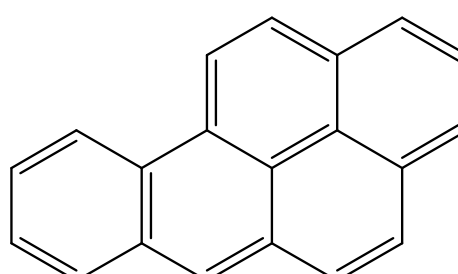
naftalene



antracene



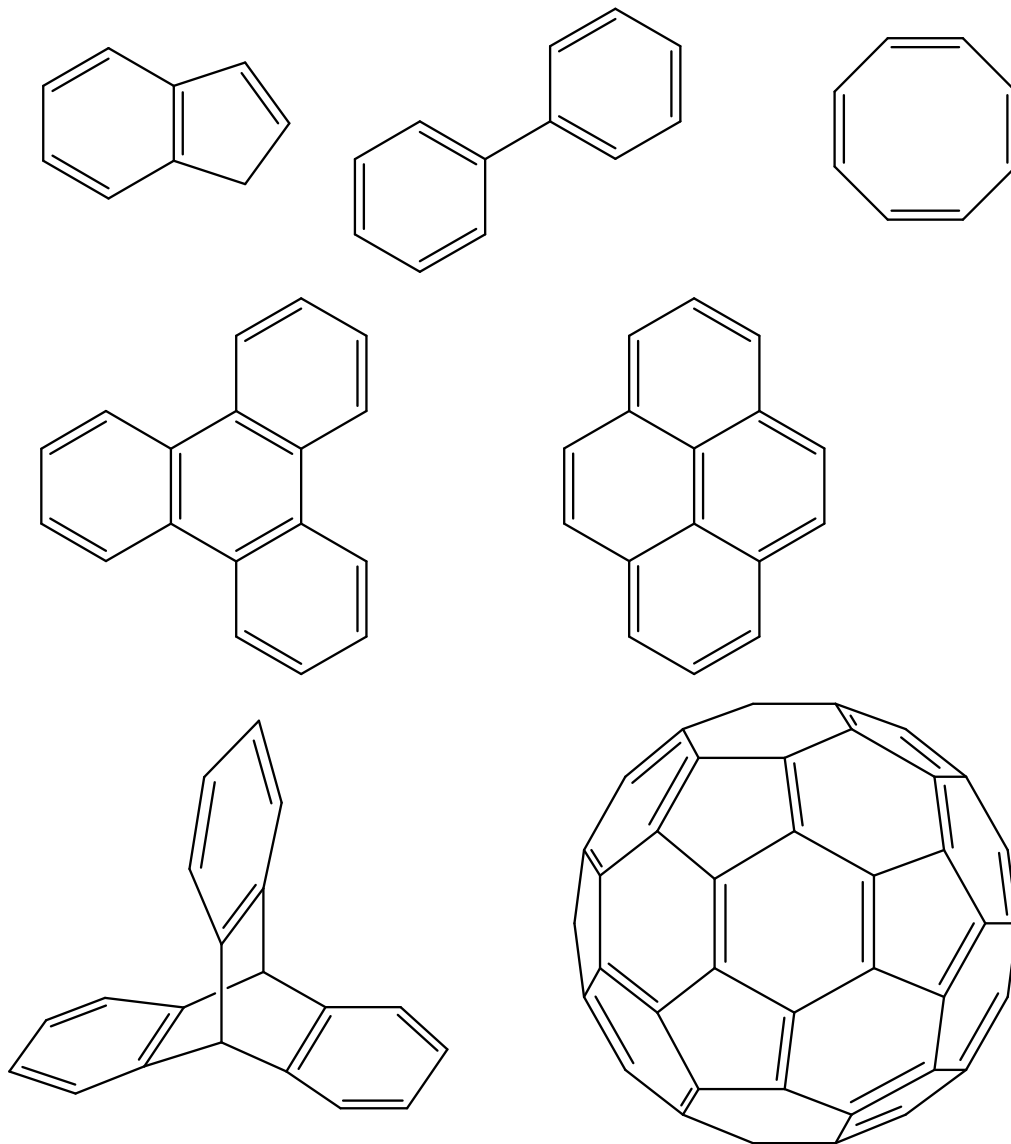
pirene



benzopirene

Tra gli idrocarburi policiclici, il più studiato è il benzopirene, un composto cancerogeno. Questa molecola si forma nella combustione di materia organica (carbone, legna, benzina, oli combustibili, sigarette, sigari) e nell'**arrostimento della carne**.

- Infine, altre molecole in cui compare l'anello benzenico:



L'ultima molecola è formata da 60 atomi di carbonio ed è nota con il nome di **fullerene** (ha proprio la forma di un pallone da calcio).