

FARMACOLOGIA GENERALE E CLINICA

di **KATZUNG**. Traduzione della III edizione americana di **P. PREZIOSI**. Due volumi illustrati di complessive 98 pagine.

Il libro è adatto sia alla formazione dei giovani che si sono allo studio della farmacologia che alla consultazione all'aggiornamento, in ciò risultando utile non solo, in primo luogo, ai medici, ma anche a studiosi ed altri operatori sanitari. La presentazione dei dati di farmacologia, così come la trattazione della farmacologia clinica, nel quadro complessivo della malattia, sono in ogni caso state di essenzialità, spirito critico, pragmatismo, accuratezza clinica. Di interesse, tra l'altro, il capitolo dedicato agli aspetti di farmacologia veterinaria utile per la trattazione delle analogie e differenze tra l'uomo e gli animali che hanno beneficiato, come l'uomo, del grande progresso terapeutico dell'ultimo cinquantennio. Una appositamente dedicata, diversificata nell'impostazione rispetto a quella americana, fornisce l'elenco dei farmaci secondo la loro denominazione comune, seguita dai nomi dell'attività in commercio, in ordine alfabetico. Un indice fornisce infine il rapido rinvio al costituente attivo, con la sua volta con il testo nell'indice generale.

LA SCIENZA DEL DNA rso introduttivo alla Tecnologia del DNA ricombinante

di **MICKLOS, G.A. FREYER**. Traduzione a cura di **CARILOLO**. Presentazione di **L. DE CARLI**. Volume di 600 pagine, ampiamente illustrato a colori.

refazione:

Il libro, senza dei testi classici, che anche il più ambizioso degli studenti può solo consultare, questo testo è stato progettato per essere letto dall'inizio alla fine. I capitoli del testo sono scritti in stile semigiornalistico, e prospettano la storia per spiegare da dove viene la scienza del DNA. Il primo capitolo presenta agli studenti gli argomenti e le ricerche che hanno permesso la concezione molecolare. La genetica classica e la struttura del DNA vengono "ripassate" in un capitolo che è schematicamente lo sviluppo della biologia molecolare. Il capitolo sulle tecniche di base spiega la teoria che è alla base dei metodi usati nel corso delle esercitazioni pratiche. Il secondo capitolo sulle tecniche riguarda i metodi più usati per l'analisi di genomi complessi. I quattro capitoli successivi si occupano di come l'approccio molecolare venuto nella ricerca pura e applicata nei campi della oncologia, dei tumori, della genetica umana, della medicina e dell'agricoltura. Posto che fanno riferimento a principi fondamentali della biologia, i capitoli del libro sono adatti a presentare il DNA ricombinante in corsi di divulgazione. Trattandosi davvero di un corso di base sulla tecnologia del DNA ricombinante, i vari laboratori costituiscono un'esperienza completa, che non presuppone alcuna precedente esperienza da parte dell'esercitante o degli studenti.

PRINCIPI DI CHIMICA FARMACEUTICA

di **WILLIAM O. FOYE**, Professor of Chemistry, Massachusetts College of Pharmacy, Boston, Massachusetts. Traduzione italiana e presentazione del Prof. Paolo Da Re, Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università di Bologna. Volume di 800 pagine.

Il libro, alla cui stesura hanno collaborato una quarantina di studiosi, diversi per formazione e sensibilità, offre una trattazione completa della materia e nel complesso risulta ben proporzionato. In particolare, però, i contributi farmacologici e biochimici possono sembrare preminenti, ma questo mette solo in evidenza il settore che più è stato esplorato e quindi ha valore di stimolo ad un maggiore approfondimento della materia in altre direzioni.

La bibliografia di ogni singolo capitolo è estesa ed aggiornata, corredata inoltre da letture scelte che consentono un ulteriore approfondimento dei singoli argomenti.

La completezza della trattazione, sempre ben documentata, fa di questo libro uno strumento prezioso per studiosi, ricercatori e studenti.

Paolo Da Re

BIOCHIMICA

di **ROBERT H. ABELES, FREY, JENCKS**. Traduzione a cura di **L. GALZIGNA**. Volume illustrato di complessive 840 pagine.

Dalla Presentazione

Il presente testo tenta, per la prima volta, di ricondurre tutta la Biochimica ad alcuni principi unificanti. Le intricate e complesse sequenze di trasformazione delle molecole, i cicli metabolici e le innumerevoli reazioni enzimatiche altro infatti non sono se non espressioni di alcune necessità chimiche basilari. Più che imparare a memoria le singole reazioni anaboliche o cataboliche lo studente è quindi invitato a cercare di capire la logica molecolare che le determina. In questo modo sarà possibile la costruzione *deduttiva* di tali vie, a partire da semplici meccanismi chimici come la condensazione aldolica o la condensazione di Claisen. Solo così sarà possibile toccare con mano il definitivo tramonto del vitalismo e fondare la conoscenza del vivente su basi rigorosamente scientifiche.

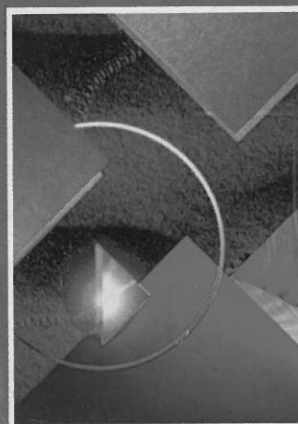
Si tratta di un metodo altamente innovativo di considerare la Biochimica e questo testo distanzia notevolmente certi manuali del passato in cui la materia appariva disposta più o meno come quella di un catalogo di francobolli. Qui, al contrario, si cerca di rendere conto non solo della necessità di certe reazioni, ma si descrivono anche le pratiche sperimentali usate per studiarle. Numerose Schede, inserite nei vari capitoli, facilitano la comprensione di quanto in essi esposto, senza che ci sia bisogno di consultare trattati specialistici o lavori originali.

Altro elemento di unificazione ampiamente evidente è il fondamentale significato termodinamico dei processi cellulari e dei meccanismi enzimatici, che giustifica la selezione delle reazioni utilizzate per attuare le trasformazioni bioenergetiche. Spero che la lettura di questo testo risulti intellettualmente appagante per coloro che l'affronteranno identificando come tentativo di superare la frammentarietà della materia presentata senza elencazioni descrittive prive di giustificazione.

Lauro Galzigna

FESSENDEN & FESSENDEN

CHIMICA ORGANICA



CHIMICA ORGANICA

FESSENDEN & FESSENDEN

PICCIN

COD. 0604410

ISBN 88-299-1160-7

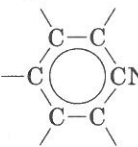


9 788829 911608

PICCIN

PICCIN

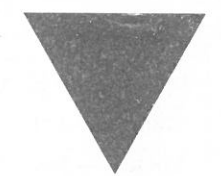
Le più comuni classi di Composti Organici

Nome	Gruppo funzionale	Formula generale
Alcano	nessuno	RX
Alchene	>C=C<	$\text{R}_2\text{C=CR}_2$
Alchino	$\text{-C}\equiv\text{C-}$	$\text{RC}\equiv\text{CR}$
Alogenuro alchilico	-X	RX
Arene		ArH
Alogenuro arilico	-X	ArX
Alcool	-OH	ROH
Fenolo	-OH	ArOH
Etere	-O-	ROR
Aldeide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-CH} \end{array}$	RCHO
Acido carbossilico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-COH} \end{array}$	RCO_2C o ArCOOH
Chetone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCR} \end{array}$
Alogenuro acilico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-CX} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCX} \end{array}$
Anidride	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{-COC-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{RCOCR} \end{array}$
Estere	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-CO-} \end{array}$	RCO_2R
Nitrile	$\text{-C}\equiv\text{N}$	RCN
Ammide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-CN<} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCNR}_2 \end{array}$
Ammine	-N<	R_3N
Tiolo	-SH	RSH
Acido solfonico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-SOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	RSO_3H
Solfuro	-S-	RSR

Valori di pK_a di vari composti e classi

Composto o classe	pK_a
HI	~ -9.5
HBr	~ -9
HCl	~ -7
H_2SO_4	~ -5
H_3O^+	-1.7
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	~ -0.6
H_3PO_4	2.12
HF	3.45
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4.75
RCO_2H	3-6
H_2CO_3	6.37
HCN	9.31
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CCH}_3 \end{array}$	9
NH_4^+	9.4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10.00
CH_3NO_2	10.21
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	11
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	13
H_2O	15.74
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15.9
ROH	15-19
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	20
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	25
$\text{RC}\equiv\text{CH}$	~ 25
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	~ 26
NH_3	~ 35
C_6H_6	~ 43
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	~ 45
CH_3CH_3	~ 50

PROF. COCCOLI

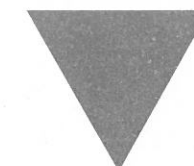


NUOVA EDIZIONE ITALIANA
SULLA QUARTA AMERICANA

**Chimica
Organica**

Dello stesso Editore

- Maugini** — Botanica farmaceutica
Abeles — Biochimica
Foye — Principi di chimica farmaceutica
Katzung — Farmacologia generale e clinica
Alescio — Destinazione vita
Alescio — Esercizi, Quiz e problemi di biologia generale della cellula
Harrison — Biologia umana
Odum — Basi di ecologia
Masterton — Principi di chimica
Mortimer — Introduzione alla chimica
Cromer — Fisica
Monesi — Istologia
Elias — Istologia e anatomia microscopica dell'uomo
Lambertini/Mezzogiorno — Anatomia dell'uomo
Guyton — Trattato di fisiologia medica
Taussig — Patologia generale
Pontieri — Patologia generale
Covelli-Falcone-Garaci — Microbiologia medica
Abbas — Immunologia cellulare e molecolare
Michelin Lausarot-Vaglio — Fondamenti di stechiometria
Araneo — Chimica analitica quantitativa
Bauer — Analisi strumentale
Christian — Chimica analitica
Morassi-Speroni — Il laboratorio chimico
Williams — Fondamenti dell'analisi biochimico-clinica
Weissermel — Chimica organica industriale
Albano-Salvaggio — Manuale di igiene
Fabbri — La trasformazione chimica (Chimica fisica per corsi annuali)
Moore — Chimica fisica
Greenwood-Earnshaw — Chimica degli elementi
Buchner — Chimica inorganica industriale
Alder — Meccanismi di reazione della chimica organica
Marzona — Chimica delle fermentazioni e microbiologia industriale
Introduzione alla biotecnologia
Castino-Roletto — Statistica applicata
Bergmeyer — Principi di analisi enzimatica
Ganong — Fisiologia medica



Chimica Organica

**NUOVA EDIZIONE ITALIANA
SULLA QUARTA AMERICANA**

a cura di

**Ferruccio D'Angeli
Francesco De Sio
Flavio Maran**

PICCIN

Dello stesso Editore

Maugini — Botanica farmaceutica

Abeles — Biochimica

Foye — Principi di chimica farmaceutica

Katzung — Farmacologia generale e clinica

Alescio — Destinazione vita

Alcaino — ~~Esercizi~~ Quiz e problemi di biologia

Fourth Edition

Copyright © 1990 by Brooks/Cole, a Division of Wadsworth, Inc.

ALL RIGHTS RESERVED. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing, from the Publisher.

Riproduzione vietata.

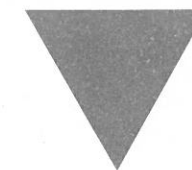
Ogni abuso, comprese le fotocopie, sarà perseguito secondo le leggi civili e penali vigenti.

ISBN 88-299-1160-7

Stampato in Italia

© 1993 by Piccin Nuova Libreria S.p.A. - Padova

V



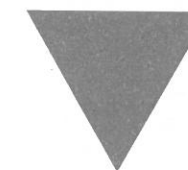
Presentazione della nuova edizione italiana

I docenti delle Università italiane continuano ad accordare una buona accoglienza a traduzioni di testi di colleghi d'oltreoceano. Si concreta così una cooperazione che può avere sui nostri studenti un favorevole effetto di apertura di orizzonti.

Il presente testo è proposto agli studenti dei corsi universitari annuali per le lauree in Farmacia, Agraria, Scienze biologiche e Scienze naturali, ed all'insegnamento di Chimica Organica I per Chimica e tecnologia farmaceutiche. Distingue chiaramente le tre parti della materia: 1) Struttura dei composti organici. 2) Relazioni tra struttura e proprietà fisiche, con particolare riferimento alla spettroscopia infrarossa e di risonanza magnetica nucleare, di fondamentale importanza analitica. 3) Relazione tra struttura e proprietà chimiche, che apre la strada all'interconversione tra classi di composti. Pone l'accento su: reazioni a meccanismo ionico; reazioni competitive e meccanismi competitivi; protezione regiospecifica reversibile; analisi retrosintetica; condizioni sperimentali.

Rispetto alle edizioni precedenti, è dato maggiore rilievo ai composti naturali ed a concetti interessanti direttamente o indirettamente il campo delle biotecnologie, e sono presenti cenni di fotochimica con esempi di fotoreazioni.

F. D'ANGELI



Dalla presentazione della quarta edizione americana

Trascuriamo la dettagliata descrizione dei cambiamenti introdotti dagli Autori rispetto alle precedenti edizioni e riportiamo, con qualche libertà, alcuni pensieri dedicati agli studenti; essi hanno una certa originalità e semplicità, e possono offrire spunti per una discussione.

Secondo gli Autori, lo studio della chimica organica non è tanto diverso da quello di una lingua straniera. Troviamo in entrambe un vocabolario e regole di grammatica; in questo caso, la razionalizzazione del cammino delle reazioni.

Per affrontare un nuovo capitolo, può essere utile procedere nel seguente ordine.

- (1) Cogliere i messaggi dei paragrafi iniziali del capitolo e delle varie sezioni, dei titoli e sottotitoli;
- (2) andare subito a vedere.... come va a finire, leggendo il sommario alla fine del capitolo;
- (3) leggere il capitolo solo quando si è creato un sufficiente interesse;
- (4) ripetere le varie sezioni, confrontandole con eventuali appunti di lezione.

Man mano che li incontrerete, risolverete i **“Problemi per lo studio”**; lasciatevi guidare dai **“Problemi campione”**, provando a risolverli coprendo onestamente la soluzione con un foglio di carta.

È molto più utile *scrivere* le vostre soluzioni ai problemi, piuttosto che cercare di averne un'approssimazione mentale. Scrivere le formule è un procedimento tecnico specifico, che aiuta l'apprendimento e, attraverso un'efficiente ed elegante presentazione, aumenta il significato dei concetti.

I **“Problemi”** posti alla fine di ogni capitolo sono disposti nell'ordine seguito per la descrizione dei vari concetti; saranno utili sia svolgendoli parallelamente

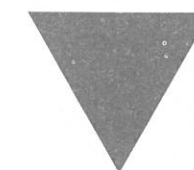
al testo, sia alla fine, per un ripasso. I **“Problemi di riepilogo”**, infine, sono più adatti al ripasso; essi non seguono rigidamente l'ordine del capitolo, ma sono caratterizzati da una crescente difficoltà.

Alla fine del testo, troverete esclusivamente le soluzioni dei “Problemi per lo studio”. Esse vi permetteranno di verificare se le vostre soluzioni sono corrette e se siete padroni dei vari concetti. Se le vostre soluzioni sono sbagliate, ristudiate il capitolo e svolgete nuovi problemi.

Non troverete le soluzioni dei problemi posti alla fine dei capitoli. Usateli per sfidare voi stessi e come argomento per discuterne con il vostro insegnante.

Disegnate e ridisegnate le formule molecolari sulla carta; costruite con le vostre mani i modelli di legno o di plastica; confrontate formule e modelli, con particolare riferimento al significato configurazionale e conformazionale.

Unite, all'eleganza del disegno tridimensionale, la precisione del linguaggio. A questo proposito, oltre a comparire nel testo, la nomenclatura è raccolta in un'Appendice, ed è seguita da un Glossario di prefissi.



Indice dei capitoli

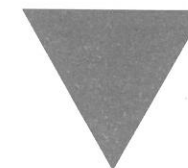
1. Atomi e molecole 1
2. Orbitali e loro ruolo nel legame covalente 45
3. Isomeria di struttura, nomenclatura, alcani 87
4. Stereochimica 115
5. Alogenuri alchilici. Reazioni di sostituzione e di eliminazione 169
6. Reazioni radicaliche 227
7. Alcoli 257
8. Eteri, epossidi ed analoghi 301
9. Spettroscopia I: spettri infrarossi e di risonanza magnetica nucleare 323
10. Alcheni e alchini 391
11. Aromaticità. Benzene. Sostituzione elettrofila aromatica 461
12. Altri composti aromatici 501
13. Aldeidi e chetoni 529

- 14. Acidi carbossilici 591
- 15. Derivati degli acidi carbossilici 627
- 16. Enolati e carbanioni: intermedi fondamentali per la sintesi organica 689
- 17. Ammine 737
- 18. Composti aromatici policiclici ed eterociclici 773
- 19. Composti naturali ed esempi di sintesi 805
- 20. Reazioni pericicliche 827
- 21. Spettroscopia II: spettri ultravioletti, colore e visione; fotochimica; spettri di massa 853
- 22. Carboidrati 891
- 23. Lipidi 937
- 24. Amminoacidi e proteine 959
- 25. Acidi nucleici 1001

Appendice: Nomenclatura dei composti organici 1033

Soluzione dei "Problemi per lo studio" 1057

Indice analitico 1107



Indice generale

1 Atomi e molecole 1

- 1.1 Struttura elettronica dell'atomo 2
- 1.2 Raggio atomico 5
- 1.3 Elettronegatività 6
- 1.4 Introduzione al legame chimico 7
- 1.5 Le formule dei composti organici 13
- 1.6 Lunghezze di legame e angoli di legame 17
- 1.7 Energia di dissociazione di legame 18
- 1.8 Legami covalenti polari 20
- 1.9 Attrazione tra molecole 23
- 1.10 Acidi e basi 28
- Sommario 37
- Problemi 39
- Problemi di riepilogo 42

2 Orbitali e loro ruolo nel legame covalente 45

- 2.1 Proprietà delle onde 45
- 2.2 Legame nella molecola d'idrogeno 48
- 2.3 Aspetti generali degli orbitali di legame e di antilegame 51
- 2.4 Orbitali ibridi del carbonio 51
- 2.5 Gruppi funzionali 64
- 2.6 Orbitali ibridi dell'azoto e dell'ossigeno 65
- 2.7 Doppi legami coniugati 69

- 2.8 Benzene 71
- 2.9 Risonanza 72
- Sommario 79
- Problemi 81
- Problemi di riepilogo 85

3 Isomeria di struttura, nomenclatura, alcani 87

- 3.1 Isomeri di struttura 88
- 3.2 Un cenno di storia della nomenclatura organica 92
- 3.3 Nomenclatura organica 92
- 3.4 Alcani 103
- 3.5 Le fonti di idrocarburi 107
- Sommario 110
- Problemi 110
- Problemi di riepilogo 114

4 Stereochimica 115

- 4.1 Isomeria geometrica negli alcheni 116
- 4.2 Isomeria geometrica nei composti ciclici 122
- 4.3 Conformazione dei composti aciclici 124
- 4.4 Geometria dei composti ciclici 127
- 4.5 I conformeri del cicloesano 131
- 4.6 Chiralità 137
- 4.7 Rotazione della luce polarizzata nel piano 143
- 4.8 Assegnazione della configurazione. Il sistema (R); (S) 146
- 4.9 Composti con più atomi di carbonio chirali 149
- 4.10 Risoluzione di una miscela racemica 156
- Sommario 159
- Problemi 160
- Problemi di riepilogo 166

5 Alogenuri alchilici. Reazioni di sostituzione e di eliminazione 169

- 5.1 Tipi di composti organici alogenati 170
- 5.2 Proprietà fisiche degli alogenuri alchilici 172
- 5.3 Nomenclatura e classificazione degli alogenuri alchilici 172
- 5.4 Le reazioni di sostituzione e di eliminazione 174
- 5.5 La reazione S_N2 177
- 5.6 La reazione S_N1 185
- 5.7 Reazioni di sostituzione di alogenuri allilici e benzilici 195
- 5.8 La reazione $E1$ 200
- 5.9 La reazione $E2$ 201
- 5.10 Fattori che influenzano le reazioni di sostituzione e di eliminazione 211
- 5.11 Gli alogenuri alchilici come intermedi di sintesi 216
- Sommario 218
- Problemi 219
- Problemi di riepilogo 223

6 Reazioni radicaliche 227

- 6.1 Una reazione radicalica: la clorurazione del metano 228
- 6.2 Reattività relative degli alogeni 232
- 6.3 Stereochimica dell'alogenazione radicalica 233
- 6.4 Rottura del legame C-H; stadio che determina la velocità della reazione 234
- 6.5 Alogenazione radicalica selettiva 238
- 6.6 Altre reazioni radicaliche 241
- 6.7 Iniziatori ed inibitori di reazioni radicaliche 244
- 6.8 Polimeri 246
- Sommario 251
- Problemi 252
- Problemi di riepilogo 254

7 Alcoli 257

- 7.1 Proprietà fisiche degli alcoli 258
- 7.2 Basicità ed acidità 259
- 7.3 Nomenclatura e classificazione 261
- 7.4 Preparazione degli alcoli 264
- 7.5 Reazioni di sostituzione 271
- 7.6 Altre reazioni che trasformano alcoli in alogenuri 274
- 7.7 Alcoli: reazioni di eliminazione 276
- 7.8 Esteri degli alcoli 279
- 7.9 Alcoli: ossidazione 283
- 7.10 Alcoli: uso nella sintesi 287
- 7.11 Problemi di sintesi 287
- Sommario 292
- Problemi 292
- Problemi di riepilogo 297

8 Eteri, epossidi ed analoghi 301

- 8.1 Proprietà fisiche degli eteri 302
- 8.2 Nomenclatura di eteri ed epossidi 303
- 8.3 Preparazione di eteri ed epossidi 305
- 8.4 Eteri: reazioni di sostituzione 308
- 8.5 Epossidi: reazioni di sostituzione 309
- 8.6 Eteri corona 314
- 8.7 Tioli e solfuri 315
- Sommario 317
- Problemi 317
- Problemi di riepilogo 320

9 Spettroscopia I: spettri infrarossi e di risonanza magnetica nucleare 323

- 9.1 La radiazione elettromagnetica 324
- 9.2 Caratteristiche di uno spettro 326
- 9.3 Assorbimento di radiazione infrarossa 327

- 9.4 Lo spettro infrarosso 327
- 9.5 Interpretazione di uno spettro infrarosso 329
- 9.6 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare 339
- 9.7 Campi magnetici molecolari indotti 343
- 9.8 Contiamo i protoni 348
- 9.9 Accoppiamento di spin 352
- 9.10 Suddivisione dei segnali 354
- 9.11 Diagrammi di accoppiamento 364
- 9.12 Spettroscopia di rmn del carbonio 13 366
- 9.13 Uso degli spettri infrarossi e di rmn per identificare i composti organici 370
- Sommario 378
- Problemi 378
- Problemi di riepilogo 381

10 Alcheni e alchini 391

- 10.1 Legame in alcheni e alchini; acidità degli alchini 392
- 10.2 Nomenclatura di alcheni e alchini 393
- 10.3 Proprietà fisiche di alcheni e alchini 395
- 10.4 Spettri di alcheni e alchini 396
- 10.5 Preparazione di alcheni e alchini 400
- 10.6 Reazioni di addizione 403
- 10.7 Addizione di HX ad alcheni e alchini 404
- 10.8 Addizione di H₂SO₄ e di H₂O ad alcheni e alchini 409
- 10.9 Idratazione con acetato mercurico 410
- 10.10 Addizione di borano ad alcheni 412
- 10.11 Addizione di alogeni ad alcheni e alchini 416
- 10.12 Addizione di carbeni ad alcheni 420
- 10.13 Idrogenazione catalitica 423
- 10.14 Ossidazione di alcheni 429
- 10.15 Addizione 1,2 e 1,4 ai dieni coniugati 435
- 10.16 La reazione di Diels-Alder 439
- 10.17 Uso di alcheni e alchini nella sintesi 443
- Sommario 447
- Problemi 448
- Problemi di riepilogo 454

11 Aromaticità. Benzene. Sostituzione elettrofila aromatica 461

- 11.1 Nomenclatura di omologhi e di derivati del benzene 462
- 11.2 Proprietà fisiche di idrocarburi aromatici 464
- 11.3 Spettri di composti aromatici 465
- 11.4 Stabilità dell'anello benzenico 470
- 11.5 Legami nel benzene 471
- 11.6 Che cos'è un composto aromatico? 473
- 11.7 Requisiti per l'aromaticità 474
- 11.8 Sostituzione elettrofila aromatica 477
- 11.9 Prima sostituzione 478
- 11.10 Seconda sostituzione 485
- 11.11 Terza sostituzione 493
- Sommario 494

- Problemi 495
- Problemi di riepilogo 498

12 Altri composti aromatici 501

- 12.1 Alchilbenzeni (areni) 502
- 12.2 Fenoli 503
- 12.3 Sali di arildiazonio 508
- 12.4 Alogenuri arilici. Sostituzione nucleofila aromatica 512
- 12.5 Interconversione di composti aromatici 515
- Sommario 518
- Problemi 519
- Problemi di riepilogo 522

13 Aldeidi e chetoni 529

- 13.1 Nomenclatura di aldeidi e chetoni 530
- 13.2 Preparazione di aldeidi e chetoni 532
- 13.3 Proprietà fisiche 533
- 13.4 Proprietà spettroscopiche 535
- 13.5 Reazioni di addizione 539
- 13.6 Reazioni di addizione-eliminazione 549
- 13.7 Riduzione 556
- 13.8 Ossidazione 563
- 13.9 Reattività degli idrogeni in alfa 563
- 13.10 Tautomeria 565
- 13.11 Alogenazione in alfa 567
- 13.12 Addizione 1,4 a composti carbonilici α,β -insaturi 570
- 13.13 Uso di aldeidi e chetoni nella sintesi 574
- Sommario 577
- Problemi 579
- Problemi di riepilogo 583

14 Acidi carbossilici 591

- 14.1 Nomenclatura degli acidi carbossilici 592
- 14.2 Proprietà fisiche degli acidi carbossilici 594
- 14.3 Proprietà spettroscopiche degli acidi carbossilici 595
- 14.4 Preparazione degli acidi carbossilici 597
- 14.5 Relazioni tra struttura e acidità 600
- 14.6 Reazione degli acidi carbossilici con basi 607
- 14.7 Esterificazione degli acidi carbossilici 609
- 14.8 Riduzione di acidi carbossilici 611
- 14.9 Acidi carbossilici polifunzionali 612
- 14.10 Uso di acidi carbossilici nella sintesi 615
- Sommario 617
- Problemi 617
- Problemi di riepilogo 621

15 Derivati degli acidi carbossilici 627

- 15.1 Reattività dei derivati degli acidi 629

- 15.2 Proprietà spettroscopiche dei derivati degli acidi 630
- 15.3 Alogenuri acilici 635
- 15.4 Anidridi 645
- 15.5 Esteri 649
- 15.6 Lattoni 658
- 15.7 Poliesteri 660
- 15.8 Ammidi 661
- 15.9 Poliammidi 665
- 15.10 Composti aventi relazioni con le ammidi 666
- 15.11 Nitrili 669
- 15.12 Uso di derivati degli acidi nella sintesi 673
 - Sommario 676
 - Problemi 678
 - Problemi di riepilogo 681

16 Enolati e carbanioni: intermedi fondamentali per la sintesi organica 689

- 16.1 Acidità degli idrogeni in *alfa* 690
- 16.2 Alchilazione dell'estere malonico 693
- 16.3 Alchilazione dell'estere acetacetico 696
- 16.4 Sintesi mediante reazioni di alchilazione 698
- 16.5 Alchilazione ed acilazione di enammine 702
- 16.6 Condensazioni aldoliche 706
- 16.7 Reazioni analoghe alla condensazione aldolica 710
- 16.8 Condensazione di esteri 713
- 16.9 Addizione nucleofila a composti carbonilici α,β -insaturi 719
 - Sommario 724
 - Problemi 725
 - Problemi di riepilogo 730

17 Ammine 737

- 17.1 Classificazione e nomenclatura 739
- 17.2 Legami nelle ammine 741
- 17.3 Proprietà fisiche delle ammine 742
- 17.4 Proprietà spettroscopiche 744
- 17.5 Preparazione 745
- 17.6 Basicità delle ammine 753
- 17.7 Sali delle ammine 757
- 17.8 Le ammine in reazioni di sostituzione 758
- 17.9 Reazioni di ammine con acido nitroso 760
- 17.10 Eliminazione di Hofmann 761
 - Sommario 763
 - Problemi 765
 - Problemi di riepilogo 767

18 Composti aromatici policiclici ed eterociclici 773

- 18.1 Nomenclatura di composti aromatici policiclici 774
- 18.2 Legame in composti aromatici policiclici 775
- 18.3 Ossidazione di composti aromatici policiclici 777

- 18.4 Riduzione di composti aromatici policiclici 778
- 18.5 Sostituzione elettrofila nel naftalene 779
- 18.6 Nomenclatura di composti eterociclici aromatici 783
- 18.7 Piridina, eterociclo aromatico esa-atomico 784
- 18.8 Chinolina ed isochinolina 788
- 18.9 Pirrolo, eterociclo aromatico penta-atomico 789
 - Sommario 794
 - Problemi 796
 - Problemi di riepilogo 799

19 Composti naturali ed esempi di sintesi 805

- 19.1 Terpeni 806
- 19.2 Feromoni. Sintesi di composti chirali 813
- 19.3 Alcaloidi 819
 - Sommario 824
 - Problemi 824
 - Problemi di riepilogo 825

20 Reazioni pericicliche 827

- 20.1 Orbitali molecolari di polieni coniugati 829
- 20.2 Reazioni di cicloaddizione 831
- 20.3 Reazioni elettrocicliche 835
- 20.4 Trasposizioni sigmatropiche 841
- 20.5 Reazioni pericicliche nella biosintesi della Vitamina D 846
 - Sommario 847
 - Problemi 848
 - Problemi di riepilogo 851

21 Spettroscopia II: spettri UV, colore e visione; fotochimica; spettri di massa 853

- 21.1 Spettri ultravioletti e visibili 853
- 21.2 Espressioni usate nella spettroscopia UV 856
- 21.3 Transizioni elettroniche 857
- 21.4 Colore e visione 860
- 21.5 Fotochimica 867
- 21.6 Spettrometria di massa 872
- 21.7 Lo spettrometro di massa 874
- 21.8 Gli isotopi in spettrometria di massa 876
- 21.9 Ionizzazione e frammentazione in spettrometria di massa 877
 - Sommario 881
 - Problemi 882
 - Problemi di riepilogo 884

22 Carboidrati 891

- 22.1 I più comuni monosaccaridi 893
- 22.2 Classificazione dei monosaccaridi 893

22.3	Configurazione dei monosaccaridi	894
22.4	Strutture cicliche dei monosaccaridi	899
22.5	Glucosidi	904
22.6	Ossidazione di monosaccaridi	905
22.7	Riduzione di monosaccaridi	911
22.8	Reazioni dei gruppi ossidrilici	911
22.9	Determinazione della struttura del glucosio	913
22.10	Disaccaridi	922
22.11	Polisaccaridi	926
	Sommario	930
	Problemi	931
	Problemi di riepilogo	934

23 Lipidi 937

23.1	Grassi ed oli	938
23.2	Saponi e detergenti	941
23.3	Fosfolipidi	943
23.4	Prostaglandine	945
23.5	Steroidi	947
	Sommario	953
	Problemi	954
	Problemi di riepilogo	956

24 Amminoacidi e proteine 959

24.1	Struttura degli amminoacidi	960
24.2	Sintesi di amminoacidi	965
24.3	Reazioni degli amminoacidi	966
24.4	Peptidi	972
24.5	Il legame peptidico	973
24.6	Peptidi di particolare interesse	974
24.7	Determinazione della struttura dei peptidi	976
24.8	Sintesi peptidica	979
24.9	Classificazione delle proteine	983
24.10	Struttura delle proteine	984
24.11	Denaturazione delle proteine	988
24.12	Enzimi	989
	Sommario	993
	Problemi	994
	Problemi di riepilogo	998

25 Acidi nucleici 1001

25.1	Prodotti di idrolisi degli acidi nucleici	1002
25.2	Struttura e proprietà del DNA	1010
25.3	Struttura e proprietà dell'RNA	1021
25.4	Ruolo dell'RNA nella biosintesi proteica	1026
	Sommario	1029
	Problemi	1030
	Problemi di riepilogo	1031

Appendice – Nomenclatura dei composti organici	1033
Soluzione dei "Problemi per lo studio"	1057
Indice analitico	1107

Atomi e molecole

Intorno al 1850, si definì chimica organica **la chimica dei composti provenienti da organismi viventi**. Tale definizione era già superata nel 1900, quando i chimici sintetizzavano nuovi composti organici in laboratorio, e molti di questi composti non avevano alcuna relazione con organismi viventi. Oggi, chimica organica è **la chimica dei derivati del carbonio**. Malgrado che questa definizione non sia esatta, poiché alcuni derivati del carbonio quali l'anidride carbonica, il carbonato di sodio, il cianuro di potassio, sono considerati inorganici, l'accettiamo perché tutti i composti organici contengono carbonio.

Il carbonio è uno dei tanti elementi del sistema periodico: che ha di speciale da giustificare un trattamento a parte dei suoi composti nello studio della chimica? La spiegazione sta nel fatto che gli atomi di carbonio possono legarsi covalentemente ad altri atomi di carbonio e ad atomi di altri elementi in una grande varietà di modi, per dare un numero praticamente infinito di composti

diversi. Questi composti hanno una complessità che varia dal semplice metano (CH_4), il maggiore componente del gas naturale e dei gas di palude, agli acidi nucleici, i portatori del codice genetico nei sistemi viventi.

La conoscenza della chimica organica è indispensabile a molti studiosi. Ad esempio, poiché i sistemi viventi sono costituiti prevalentemente di acqua e di composti organici, lo studio delle piante, degli animali, dei micro-organismi, è intimamente legato ai principi della chimica organica. Hanno particolare relazione con la chimica organica: la medicina e le scienze mediche, la biochimica, la microbiologia, l'agricoltura. D'altra parte, le sostanze plastiche e le fibre sintetiche sono composti organici; il petrolio e il gas naturale sono costituiti di composti del carbonio e dell'idrogeno; il carbone è una miscela di carbonio elementare combinato con composti del carbonio e dell'idrogeno.

Da dove cominciamo? Il fondamento della chimica organica è il legame covalente. Prima di discutere struttura, nomenclatura e reazioni dei composti organici, passeremo in rassegna alcuni aspetti della struttura e dei legami atomici (Capitolo 1) e della teoria degli orbitali molecolari del legame covalente (Capitolo 2), limitatamente a ciò che concerne i composti organici.

SEZIONE 1.1

Struttura elettronica dell'atomo

Gli elementi più importanti per i chimici organici sono carbonio, idrogeno, ossigeno e azoto. Questi quattro elementi appartengono ai due primi periodi del sistema periodico e tutti i loro elettroni si trovano nei due strati elettronici più vicini al nucleo. Conseguentemente, la nostra discussione sulla struttura elettronica degli atomi riguarderà principalmente elementi aventi elettroni solo in questi due gusci elettronici.

Ciascun guscio elettronico è associato ad una certa quantità di energia. Elettroni prossimi al nucleo sono più attratti dai protoni del nucleo rispetto ad elettroni meno prossimi. Conseguentemente, quanto più vicino al nucleo è un elettrone, tanto minore è la sua energia, e tanto più difficile è allontanare tale elettrone. Il guscio elettronico più vicino al nucleo è quello di minima energia, ed un elettrone di questo guscio viene indicato **al primo livello energetico**. Elettroni del secondo guscio, **al secondo livello energetico**, hanno un'energia più elevata di quelli del primo guscio. Elettroni del terzo guscio, **al terzo livello energetico**, hanno energia ancora maggiore.

A. Orbitali atomici

Non è possibile determinare con precisione la posizione di un elettrone rispetto al nucleo di un atomo. Dobbiamo invece basarci sulla teoria quantistica per descrivere la più probabile localizzazione di un elettrone. Ogni guscio elettronico di un atomo è suddiviso in **orbitali atomici**, regioni dello spazio in cui la probabilità di trovare un elettrone di uno specifico contenuto energetico è alta (90-95%). **Densità elettronica** è un altro modo di descrivere la probabilità di trovare un elettrone in un certo posto; alta densità elettronica significa grande probabilità, bassa densità elettronica significa minore probabilità.

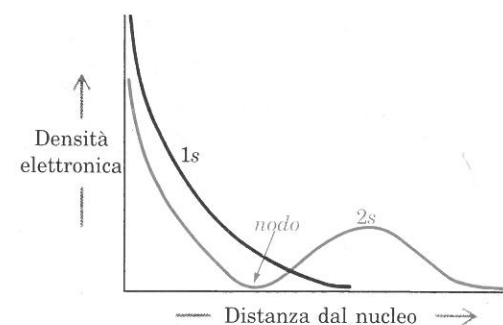


FIGURA 1.1 Grafico di orbitali atomici 1s e 2s.

Il primo guscio elettronico contiene solo l'orbitale sferico 1s. La probabilità di incontrare un elettrone 1s è massima in questa sfera. Il secondo guscio, un po' più lontano dal nucleo rispetto al primo guscio, contiene un orbitale 2s e tre orbitali 2p. L'orbitale 2s, come l'orbitale 1s, è sferico.

La Figura 1.1 riporta un grafico di densità elettroniche negli orbitali 1s e 2s in funzione della distanza dal nucleo. Il grafico indica che gli orbitali 1s e 2s non hanno superfici nettamente definite: la densità elettronica aumenta o diminuisce a seconda della distanza dal nucleo. Gli orbitali 1s e 2s, in conclusione, si sovrappongono.

La curva della densità elettronica in funzione della distanza per l'orbitale 2s, rivela due aree di elevata densità elettronica separate da un valore zero. Tale punto zero è un **nodo** e rappresenta una regione dello spazio dove la probabilità di trovare un elettrone (l'elettrone 2s in questo caso) è molto bassa. Tutti gli orbitali, tranne l'orbitale 1s, presentano nodi. La Figura 1.2 dà una rappresentazione schematica degli orbitali 1s e 2s.

Nel secondo livello energetico, i tre orbitali atomici 2p si trovano ad una distanza dal nucleo leggermente maggiore di quella dell'orbitale 2s ed hanno un'energia leggermente più alta. Ciascun orbitale p è costituito di due lobi separati da un nodo (un piano nodale, in questo caso), in corrispondenza del nucleo, come rappresentato in Figura 1.3.

Una sfera (quale un orbitale s) non è direzionale: essa si presenta identica all'osservazione da qualsiasi direzione. Ben diverso è il caso dell'orbitale p, che può assumere diverse orientazioni rispetto al nucleo. I tre orbitali 2p sono ad *angolo retto* uno rispetto all'altro: questa orientazione permette la massima distanza tra gli elettroni nei tre orbitali p e minimizza le repulsioni tra elettroni in orbitali p diversi. Questi orbitali p, perpendicolari tra loro, sono spesso indicati

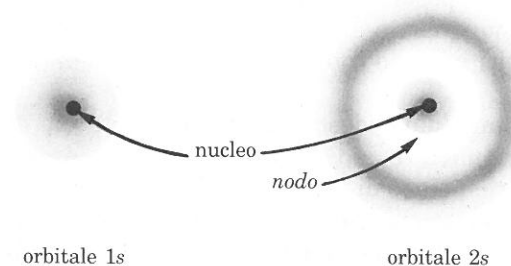


FIGURA 1.2 Rappresentazione di orbitali atomici 1s e 2s.

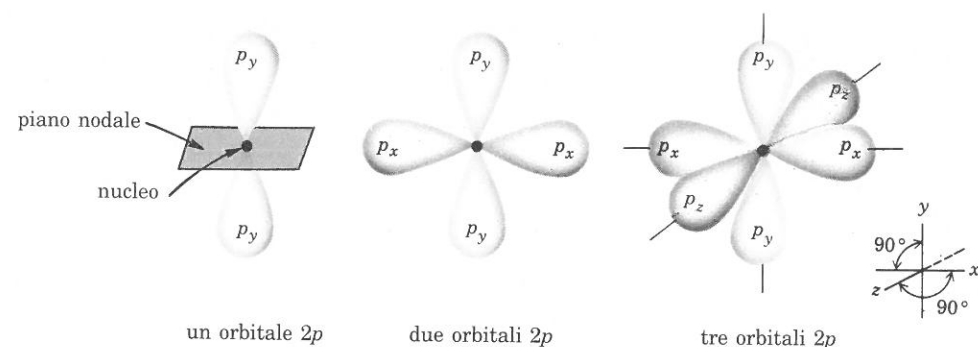


FIGURA 1.3 Forma e orientazione degli orbitali 2p.

TABELLA 1.1 Orbitali atomici nei primi tre livelli di energia

Livello di energia	Orbitali atomici
1	1s
2	2s 2p _x 2p _y 2p _z
3	3s 3p _x 3p _y 3p _z più cinque 3d

p_x , p_y , p_z , in riferimento agli assi perpendicolari che possono essere disegnati attraverso le rappresentazioni di questi orbitali p , come nella Figura 1.3.

I tre orbitali 2p si equivalgono per forma e per distanza dal nucleo, ed hanno perciò uguale energia. Orbitali aventi la stessa energia, come i tre orbitali 2p, sono detti **degeneri**.

Il terzo guscio elettronico contiene un orbitale 3s, tre orbitali 3p, e cinque orbitali 3d. Il numero di orbitali atomici ad ognuno dei primi tre livelli energetici è riportato in Tabella 1.1.

B. Riempimento degli orbitali

Gli elettroni ruotano attorno al proprio asse (movimento di spin); la rotazione può avere senso orario o antiorario ($+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$). Lo spin di una particella carica dà origine ad un piccolo campo magnetico, o **momento magnetico**, e due elettroni ruotanti in direzioni opposte hanno *momenti magnetici* opposti. La repulsione tra le cariche negative dei due elettroni con spin opposto è minimizzata dagli opposti momenti magnetici, permettendo a due di tali elettroni di *appaiarsi* in un unico orbitale. Per questo motivo, ogni orbitale può contenere al massimo due elettroni, i quali devono avere spin opposto. In relazione al numero di orbitali di ogni livello energetico (uno al primo, quattro al secondo, nove al terzo livello energetico), i tre primi livelli energetici possono contenere, rispettivamente, fino a due, otto e diciotto elettroni.

Il cosiddetto **principio di aufbau** (dal tedesco, "costruire") afferma che, passando dall'idrogeno (numero atomico 1) ad atomi di numero atomico gradualmente più alto, gli orbitali si riempiono di elettroni in modo tale che *sono riempiti per primi gli orbitali di più bassa energia*. Un atomo di idrogeno ha il suo unico elettrone in un orbitale 1s. L'elemento seguente, elio (numero atomico 2), ha nell'orbitale 1s anche il suo secondo elettrone. I due elettroni presenti in questo orbitale sono appaiati.

La **configurazione elettronica** è la descrizione della struttura elettronica

TABELLA 1.2 Configurazione elettronica degli elementi nei periodi 1 e 2

Elemento	Numero atomico	Configurazione elettronica
H	1	1s ¹
He	2	1s ²
Li	3	1s ² 2s ¹
Be	4	1s ² 2s ²
B	5	1s ² 2s ² 2p ¹
C	6	1s ² 2s ² 2p ²
N	7	1s ² 2s ² 2p ³
O	8	1s ² 2s ² 2p ⁴
F	9	1s ² 2s ² 2p ⁵
Ne	10	1s ² 2s ² 2p ⁶

di un elemento. La configurazione elettronica dell'idrogeno è 1s¹, che significa un elettrone (sopra scritto 1) nell'orbitale 1s. La configurazione elettronica dell'elio è 1s², cioè due elettroni (sopra scritto 2) nell'orbitale 1s. Il litio (numero atomico 3) ha due elettroni nell'orbitale 1s ed un elettrone nell'orbitale 2s: la sua configurazione elettronica è 1s² 2s¹.

La configurazione elettronica degli elementi del primo e del secondo periodo è riportata in Tabella 1.2. Per il carbonio, come per i successivi elementi, ciascuno dei tre orbitali 2p riceve un elettrone prima che un qualsiasi orbitale 2p ne riceva un secondo. Questo è un esempio della **regola di Hund**: Nel progressivo riempimento degli orbitali, non si ha appaiamento di elettroni negli orbitali degeneri finché ogni orbitale degenero non contiene un elettrone. Per questo, la configurazione elettronica del carbonio è 1s² 2s² 2p_x¹ 2p_y¹.

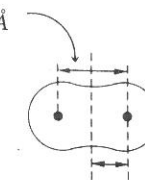
SEZIONE 1.2

Raggio atomico

Il **raggio atomico** è la distanza dal centro del nucleo agli elettroni più esterni, gli **elettroni di valenza**. Il raggio atomico si determina misurando la **lunghezza di legame** (distanza tra i nuclei) in un composto covalente simmetrico quale Cl—Cl o H—H, e dividendo per due. Perciò i raggi atomici sono spesso chiamati **raggi covalenti**. I valori dei raggi atomici sono generalmente espressi in nanometri nm (1 nm = 10⁻⁹ m), o in angstroms (1 Å = 10⁻¹⁰ m).

Per H₂

$$\text{lunghezza di legame} = 0,074 \text{ nm o } 0,74 \text{ \AA}$$



$$\text{raggio atomico} = 0,037 \text{ nm o } 0,37 \text{ \AA}$$

I raggi atomici variano con l'entità dell'attrazione tra il nucleo e i suoi elettroni. Maggiore è l'attrazione, minore è il raggio atomico. Quali fattori influiscono su tale attrazione? I più importanti sono *il numero di protoni nel nucleo e il numero di gusci di elettroni*.

H							
0.37							
Li	Be	B	C	N	O	F	
1.225	0.889	0.80	0.771	0.74	0.74	0.72	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
1.572	1.364	1.248	1.173	1.10	1.04	0.994	
							Br
							1.142
							I
							1.334

FIGURA 1.4 Raggi atomici (in Angstroms, Å) di alcuni elementi.

Un nucleo avente un maggior numero di protoni ha una maggiore attrazione per i suoi elettroni, anche per quelli più esterni. Consideriamo gli elementi della seconda serie del sistema periodico dal litio al fluoro (Fig. 1.4). Un atomo di ciascuno di questi elementi ha elettroni solo nei due primi gusci elettronici. Procedendo gradualmente dal litio al fluoro, il nucleo si arricchisce di un protone per volta, ha maggiore attrazione per gli elettroni, e il raggio atomico decresce.

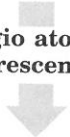
	Li	Be	B	C	N	O	F
numero atomico:	3	4	5	6	7	8	9

raggio atomico decrescente



Procedendo dall'alto al basso in un gruppo del sistema periodico, il numero dei gusci di elettroni aumenta, e con esso aumenta il raggio atomico.

raggio atomico crescente



H	(1 guscio)
Li	(2 gusci)
Na	(3 gusci)
K	(4 gusci)

Gli atomi dei composti organici sono strettamente legati uno all'altro da legami covalenti. Il raggio atomico rappresenta un utile criterio per valutare l'attrazione e la repulsione tra atomi e per discutere l'energia dei legami covalenti.

SEZIONE 1.3

Elettronegatività

Elettronegatività è una misura dell'abilità di un atomo di attirare i suoi elettroni più esterni, specialmente nei composti con atomi legati in modo covalente. Il concetto di elettronegatività regola e razionalizza la reattività chimica. L'elettronegatività, come il raggio atomico, varia al variare del numero di protoni nel nucleo e di gusci contenenti elettroni. Ad un numero elevato di protoni, corrisponde un'elevata carica nucleare positiva, e quindi una rilevante

H							
2.1							
Li	Be	B	C	N	O	F	
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	
							Br
							2.8
							I
							2.5

FIGURA 1.5 Valori di elettronegatività di alcuni elementi (Scala di Pauling).

attrazione per gli elettroni di legame. Perciò in ogni periodo del sistema periodico, l'elettronegatività aumenta da sinistra a destra.


Li Be B C N O F

elettronegatività crescente



L'attrazione tra particelle aventi cariche opposte aumenta al diminuire della distanza tra le particelle. Perciò l'elettronegatività aumenta procedendo dal basso verso l'alto in ogni gruppo del sistema periodico; gli elettroni di legame si trovano infatti a distanza sempre più piccola dal nucleo.

elettronegatività crescente



F
Cl
Br
I

La **Scala di Pauling** (Fig. 1.5) è una serie numerica di elettronegatività. Essa proviene da calcoli di energie di legame di elementi diversi, legati da legami covalenti. Nella serie di Pauling, il fluoro, l'elemento più elettronegativo, ha il valore di elettronegatività 4. Il litio, che ha una bassa elettronegatività, ha il valore 1. Un elemento di elettronegatività molto bassa (come il litio) viene spesso indicato come elemento **elettropositivo**. Il carbonio ha un valore di elettronegatività intermedio: 2,5.

SEZIONE 1.4

Introduzione al legame chimico

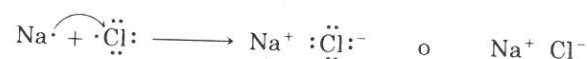
A causa della loro diversa configurazione elettronica, gli atomi possono legarsi tra di loro nelle molecole in modi diversi. Nel 1916, G.N. Lewis e W.

Kössel proposero le seguenti teorie:

1. Un **legame ionico** ha origine dal trasferimento di elettroni da un atomo ad un altro.
2. Un **legame covalente** ha origine quando due atomi mettono in comune un paio di elettroni.
3. Atomi trasferiscono o mettono in comune elettroni in modo da raggiungere la **configurazione elettronica di un gas nobile**. Questa configurazione è caratterizzata, in generale, da otto elettroni nel guscio più esterno, come si ha per il neon e l'argo. Questa teoria è detta **regola dell'ottetto**.

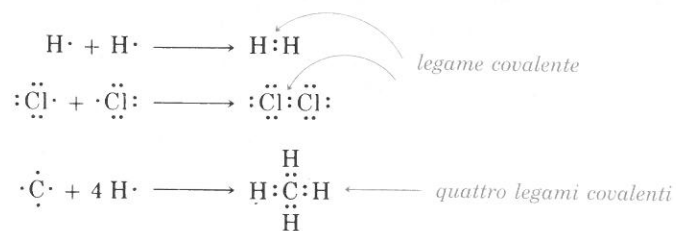
Il legame ionico si forma per trasferimento di elettroni. Un atomo dona uno o più dei suoi elettroni più esterni ad un altro atomo o a più atomi. L'atomo che cede elettroni diventa uno ione positivo, un **catione**. L'atomo che acquista elettroni diventa uno ione negativo, un **anione**. Il legame ionico è l'attrazione elettrostatica risultante tra questi ioni aventi carica opposta. Il trasferimento di elettroni può essere visualizzato usando punti per rappresentare gli elettroni di valenza.

Trasferimento di un elettrone
da Na a Cl

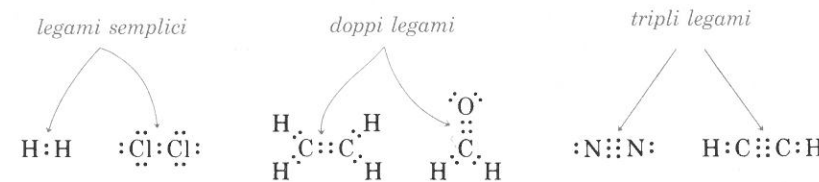


Ogni atomo ha
completato l'ottetto
nel guscio esterno
(Quello di Na
non è indicato)

Si ha un legame covalente quando due atomi mettono in comune una coppia di elettroni di valenza. Gli elettroni messi in comune sono il risultato della sovrapposizione di orbitali atomici, in modo da formare orbitali condivisi, chiamati **orbitali molecolari** (Capitolo 2). Per ora, useremo punti per rappresentare gli elettroni di valenza. Con le formule a punti, chiamate **formule di Lewis**, possiamo facilmente contare gli elettroni, e renderci conto che gli atomi raggiungono la configurazione elettronica di un gas nobile; questa ha due elettroni (configurazione dell'elio) per l'idrogeno, e otto elettroni per la maggior parte degli altri atomi.



Quando due atomi mettono in comune una coppia di elettroni si ha un **legame semplice**. Due atomi possono mettere in comune due o anche tre paia di elettroni; si hanno così dei legami multipli, rispettivamente **legami doppi** e **legami tripli**.

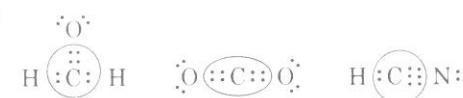


PROBLEMI CAMPIONE

Evidenziate gli otto elettroni di legame associati con l'atomo di carbonio in ognuna delle seguenti strutture:



Soluzione:



Nelle strutture del problema precedente, evidenziate i due elettroni associati a ciascun atomo di idrogeno, e gli otto elettroni associati a ciascun atomo di ossigeno e di azoto.

Soluzione:

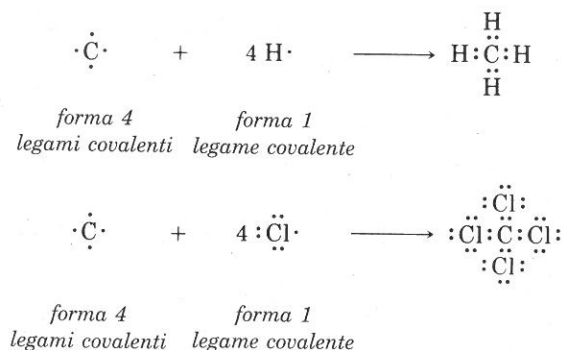


Quando gli atomi formano legami ionici e quando formano legami covalenti? Si hanno legami ionici quando la differenza di elettronegatività tra i due atomi è notevole (maggiore di circa 1,7). Per esempio, un atomo di sodio (elettronegatività 0,9), con scarsa attrazione per il suo elettrone di valenza, lo cede facilmente ad un atomo di cloro (elettronegatività 3). La differenza di elettronegatività tra due atomi di carbonio è uguale a zero; tra carbonio e idrogeno è solo 0,4 e tra carbonio e cloro è 0,5. Il carbonio ha elettronegatività 2,5, intermedia tra quella degli atomi più elettronegativi e meno elettronegativi: perciò esso non forma quasi mai legami ionici con altri elementi. Invece, il carbonio forma legami covalenti con altri atomi di carbonio e con atomi di altri elementi.

A. Numero dei legami covalenti

Il numero di legami covalenti che un atomo forma dipende dal numero di elettroni che esso deve aggiungere per raggiungere la configurazione di un gas nobile. Per esempio, un atomo neutro di idrogeno ha bisogno di condividere un elettrone per raggiungere la configurazione elettronica dell'elio: pertanto, l'idrogeno forma un legame covalente. Un atomo neutro di cloro ha sette elettroni nel guscio esterno e ha bisogno di condividere un elettrone per raggiungere la configurazione elettronica dell'argo; anche il cloro forma un legame covalente. Un

atomo neutro di carbonio ha quattro elettroni nel guscio esterno: esso richiede quattro elettroni da condividere per raggiungere la configurazione del neon. Perciò il carbonio forma quattro legami covalenti.



La Tabella 1.3 riporta tipiche valenze di elementi che si trovano comunemente nei composti organici, e la loro posizione nel sistema periodico. Per gli atomi neutri degli elementi dei gruppi IA–VIIA il numero del gruppo è uguale a quello degli elettroni esterni.

TABELLA 1.3 Numero di legami covalenti più comune di elementi che si incontrano nei composti organici

Elemento	Numero di legami covalenti	Numero del gruppo nel sistema periodico
H	1	IA
C	4	IVA
N	3 ^a	VA
O	2	VIA
Cl	1	VIIA
I	1	VIIA
Br	1	VIIA

^a L'azoto può formare anche quattro legami covalenti, ad esempio nello ione NH_4^+ .

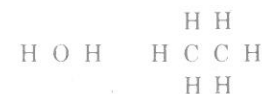
Per le strutture più semplici, possiamo spesso dedurre le formule di Lewis di composti di composizione nota, tenendo conto semplicemente del numero di legami covalenti che l'elemento forma.

PROBLEMI CAMPIONE

Scrivere le formule di Lewis di H_2O e C_2H_6 .

Soluzione:

- Si determina il numero di elettroni di valenza di ciascun atomo:
H = 1; O = 6; C = 4.
- Si disegna lo scheletro della molecola tenendo conto che: H può formare un legame covalente; O può formare due legami covalenti; C può formare quattro legami covalenti.

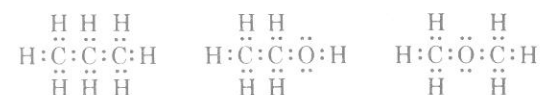


- Si distribuiscono gli elettroni di valenza in modo che ogni H abbia due elettroni e ogni altro atomo abbia un otetto.



Scrivere la formula di Lewis per C_3H_8 e due formule di Lewis per $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Soluzione:



PROBLEMA PER LO STUDIO

- Ciascuna delle seguenti strutture contiene un doppio o un triplo legame: scrivete le relative formule di Lewis.

(a) Cl_2CO (b) C_2Cl_4 (c) $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ (d) C_2HF

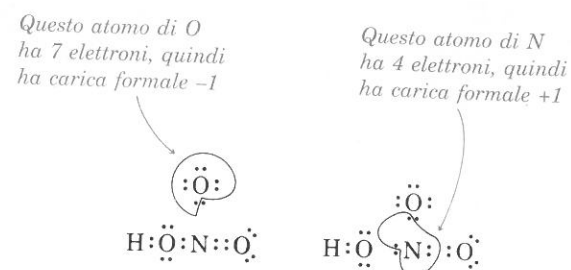
B. Carica formale

In alcune formule, alcuni elementi compaiono con un numero anomalo di legami covalenti. Possiamo scrivere formule di Lewis corrette solo assegnando cariche elettrostatiche, dette **cariche formali**, ad alcuni elementi. Consideriamo, ad esempio, la formula di Lewis dell'acido nitrico.

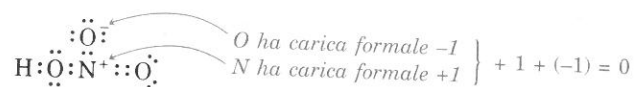


Nella formula di Lewis dell'acido nitrico, tre atomi di ossigeno sono legati ad un atomo di azoto. Gli atomi di ossigeno e di azoto hanno l'ottetto completo, ma uno degli atomi di ossigeno è legato con un solo legame covalente. Se i due elettroni di questo legame fossero ripartiti tra i due atomi, l'ossigeno avrebbe sette elettroni di valenza, cioè uno di più di un atomo di ossigeno neutro. Perciò, si assegna a questo ossigeno una carica elettrostatica, o carica formale, -1 . Analogamente, l'atomo di azoto avrebbe solo quattro elettroni di valenza, cioè un elettrone di meno rispetto ad un atomo di azoto neutro. Tale atomo di azoto elettron-deficiente ha carica formale $+1$.

Gli altri atomi nell'acido nitrico hanno lo stesso numero di elettroni degli atomi neutri: la loro carica formale è zero.



Nell'acido nitrico, e in ogni molecola elettricamente neutra, le cariche formali devono annullarsi, dando come somma zero.

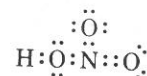


Per determinare se in una formula di Lewis va assegnata carica formale a qualche atomo, usiamo, per ogni atomo, la seguente equazione:

$$\text{carica formale} = (\text{numero di elettroni di valenza in un atomo neutro}) - \frac{1}{2} (\text{numero di elettroni condivisi})$$

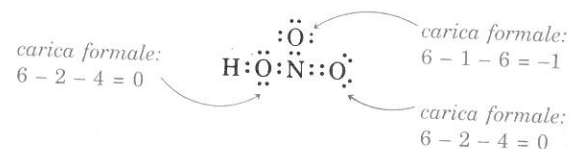
$$- (\text{numero di elettroni di valenza non condivisi})$$

Esempio Possiamo calcolare le cariche formali su N e su ciascun O in HNO_3 (H non presenta carica formale nelle molecole covalenti).

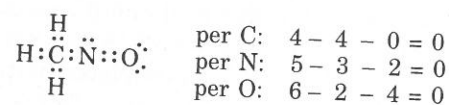


per N: elettroni di valenza 5
 $\frac{1}{2}$ elettroni condivisi 4
 elettroni non condivisi 0
 carica formale di N = $5 - 4 - 0 = +1$

Per ciascun O:



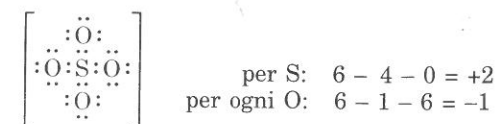
Esempio Calcoliamo se c'è qualche carica formale in questa molecola.



Nessun atomo del nitrosometano ha carica formale.

Se in una struttura la somma delle cariche formali è diversa da zero, la struttura rappresenta uno ione. La somma delle cariche formali costituisce la carica ionica.

Esempio Calcoliamo le cariche formali nella seguente formula per determinare la carica ionica.

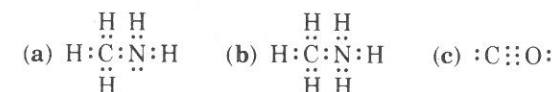


$$\begin{aligned} \text{carica ionica} &= (\text{carica formale dello zolfo}) + 4 (\text{carica formale di ciascun ossigeno}) \\ &= (+2) + 4(-1) = -2 \end{aligned}$$

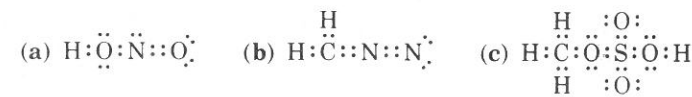
La formula è quella, ben nota, dell'anione solfato SO_4^{2-} .

PROBLEMI PER LO STUDIO

1.2 Calcolate la carica formale di C, N e O nelle formule seguenti e dite se ciascuna rappresenta una molecola neutra o uno ione.



1.3 Calcolate la carica formale su ogni atomo nelle seguenti strutture:

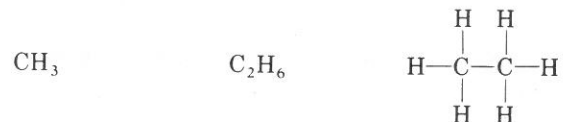


SEZIONE 1.5

Le formule dei composti organici

Le formule di Lewis sono utili per rappresentare gli elettroni di legame, ma i chimici organici le usano assai raramente. Incontreremo più spesso altri tipi di formule.

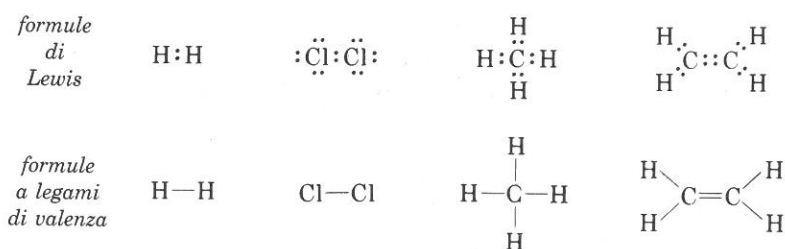
Una **formula empirica** ci dice quali atomi sono presenti in una molecola e il loro rapporto numerico. Per esempio, una molecola di etano contiene atomi di carbonio e di idrogeno nel rapporto 1:3; la formula empirica è CH_3 . Una **formula molecolare** ci dice il numero reale di atomi in una molecola, non solo il loro rapporto. La formula molecolare per l'etano è C_2H_6 . Una **formula di struttura** descrive la *struttura* di una molecola, cioè il modo in cui gli atomi sono legati. Per poter spiegare o prevedere la reattività chimica, dobbiamo conoscere la struttura di una molecola; tra i vari tipi di formule, le formule di struttura sono quindi le più utili. Riassumiamo questi tre tipi di formule per l'etano.



formula empirica formula molecolare formula di struttura

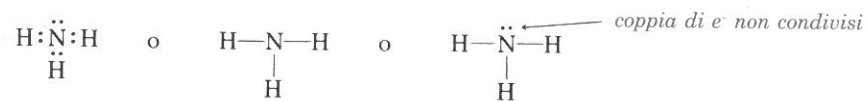
A. Formule di struttura

Riferendosi ancora alle formule di Lewis, i chimici abitualmente rappresentano una struttura covalente usando una linea per ciascuna coppia di elettroni condivisi; raramente indicano le coppie di elettroni di valenza non condivisi. Le formule con linee che rappresentano i legami di valenza sono dette **formule a legami di valenza** o **formule di struttura complete**.



Le coppie di elettroni non condivisi, generalmente non indicate nelle formule a legami lineari, vengono a volte riportate per dare enfasi al loro ruolo in una reazione chimica.

Rappresentazioni diverse della stessa molecola:

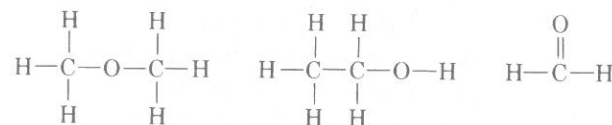


PROBLEMA CAMPIONE

Scrivere le formule a legami di valenza per le seguenti formule di Lewis:

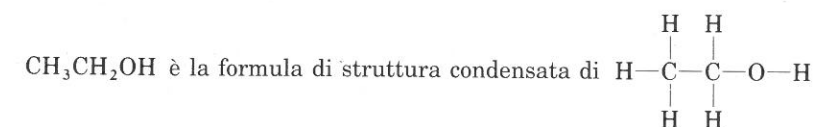
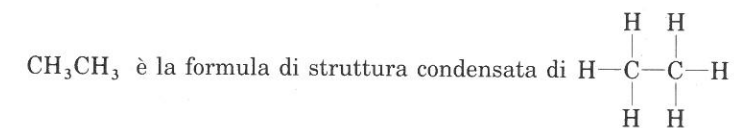


Soluzione:



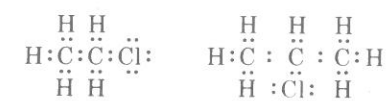
B. Formule di struttura condensate

Le formule di struttura complete vengono spesso condensate in formule più brevi e maneggevoli. Nelle **formule di struttura condensate**, i legami non sono sempre indicati; gli atomi dello stesso tipo, legati ad uno stesso atomo, sono raggruppati tra loro. Una formula di struttura condensata evidenzia assai bene la struttura di una molecola se si tengono nel dovuto conto le regole della valenza.

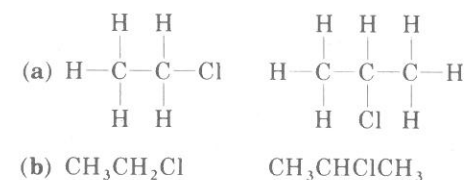


PROBLEMA CAMPIONE

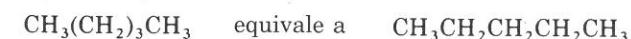
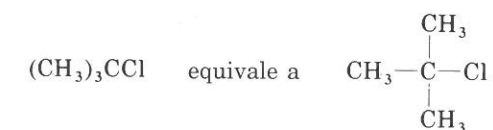
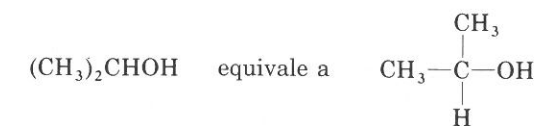
Per ognuna delle seguenti formule di Lewis, scrivete: (a) formula di struttura completa (con tutti i legami indicati come linee); (b) formula di struttura condensata:



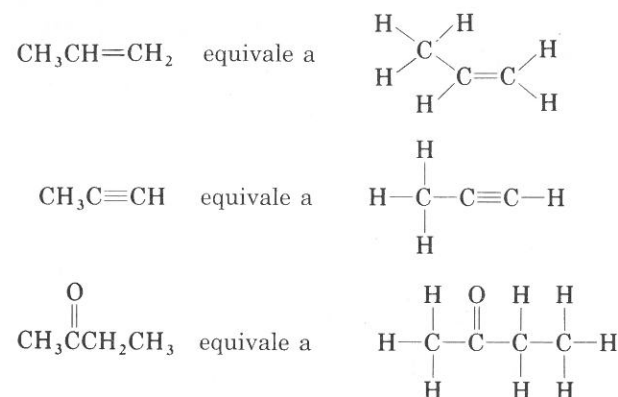
Soluzione:



Se una molecola ha due o più gruppi identici di atomi, le formule possono essere condensate ulteriormente. In questi casi, il gruppo di atomi che si ripete viene messo tra parentesi, e il numero che segue la parentesi indica quante volte tale gruppo si trova in una particolare posizione nella molecola.

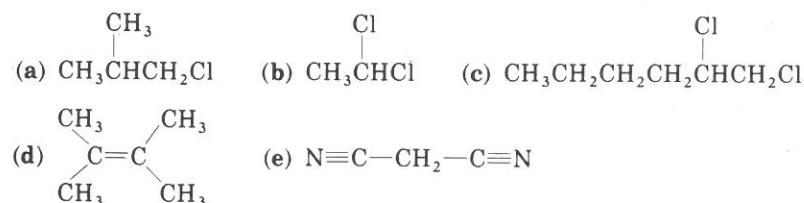


I doppi e i tripli legami vengono spesso indicati anche nelle formule di struttura condensate, a scopo di chiarezza.



PROBLEMA PER LO STUDIO

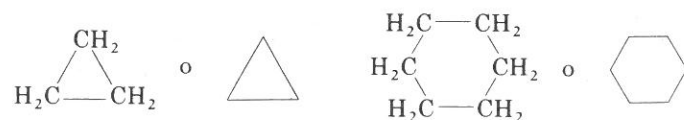
1.4 Scrivete una formula più condensata per ciascuna delle seguenti strutture.



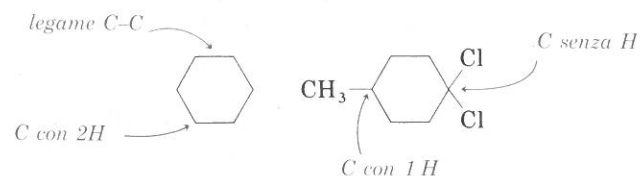
C. Composti ciclici e formule poligonali

La formula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ rappresenta un composto avente gli atomi di carbonio legati tra di loro in modo da formare una catena. Gli atomi di carbonio, oltre che a formare catene, possono essere collegati tra di loro in modo da formare cicli; un composto contenente uno o più cicli è chiamato **composto ciclico**.

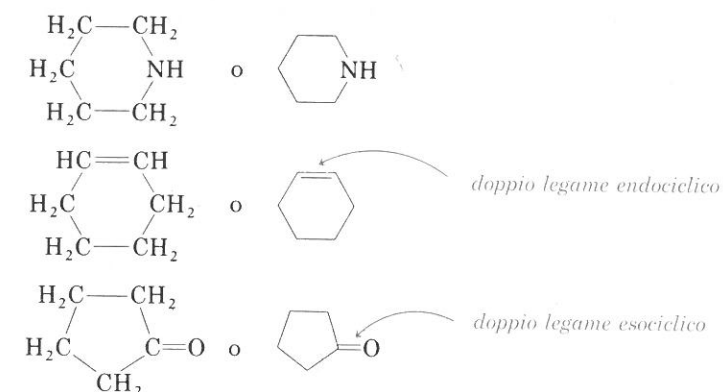
Le strutture cicliche sono abitualmente rappresentate da **formule poligonali**, che costituiscono un altro tipo di formule di struttura condensate. Per esempio, un triangolo rappresenta un ciclo a tre membri, un esagono rappresenta un ciclo a sei membri.



Nelle formule poligonali, ogni vertice rappresenta un atomo di carbonio con i suoi atomi di idrogeno; i lati del poligono rappresentano i legami che collegano gli atomi di carbonio. Se un atomo o un gruppo diverso dall'idrogeno è legato ad un atomo di carbonio dell'anello, il numero di idrogeni in tale posizione è, naturalmente, ridotto.



Nei cicli possono essere presenti atomi diversi dal carbonio: questi atomi, e gli atomi di idrogeno relativi, devono essere indicati nella formula poligonale. Anche i doppi legami devono essere indicati.

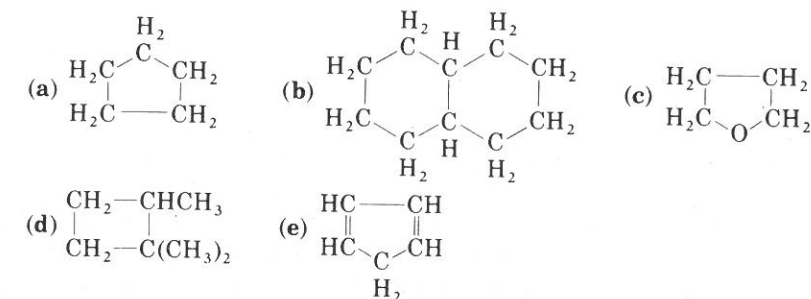


PROBLEMI PER LO STUDIO

1.5 Scrivete le formule complete per le seguenti strutture, indicando ogni C, ogni H ed ogni legame.



1.6 Disegnate formule poligonali per le seguenti strutture:

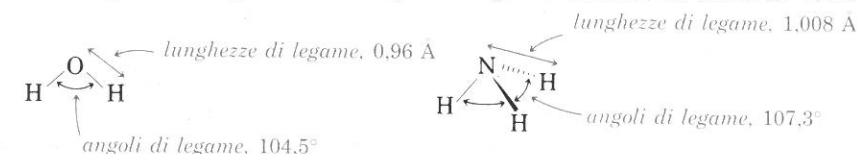


SEZIONE 1.6

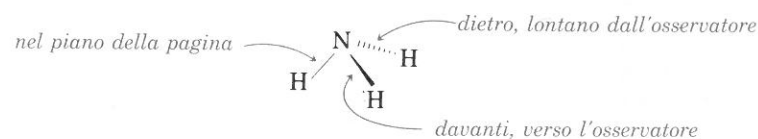
Lunghezze di legame e angoli di legame

Abbiamo discusso finora come rappresentare i composti covalenti. Consideriamo ora alcune proprietà del legame covalente. **Lunghezza di legame** è la distanza che separa i nuclei di due atomi legati covalentemente. Si possono misurare sperimentalmente distanze di legame covalente che vanno da 0,74 a 2 Å.

Quando in una molecola sono presenti più di due atomi, i legami formano un angolo, detto **angolo di legame**. Gli angoli di legame variano da circa 60° a 180°.



Le sostanze organiche, nella grande maggioranza, contengono più di tre atomi, e sono tridimensionali piuttosto che bidimensionali. La precedente formula di struttura per l'ammoniaca (NH_3) illustra un modo adatto a rappresentare una struttura tridimensionale. Un legame lineare (—) rappresenta un legame nel piano della pagina. Il segno in grassetto (—) rappresenta un legame che si estende dal piano della pagina verso l'osservatore: l'atomo legato all'estremità larga del segno sta davanti alla pagina. Il segno tratteggiato (---) rappresenta un legame diretto posteriormente alla pagina: l'atomo legato all'estremità stretta di questo segno sta dietro alla pagina.

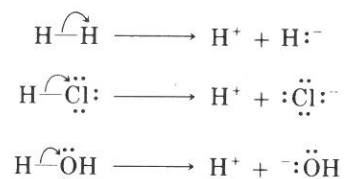


SEZIONE 1.7

Energia di dissociazione di legame

Un legame può dissociarsi in due modi. Si ha **scissione eterolitica** (dal Greco, *heteros*, diverso) quando entrambi gli elettroni del legame sono trattiene da uno degli atomi. Il risultato della rottura eterolitica è, in generale, una coppia di ioni.

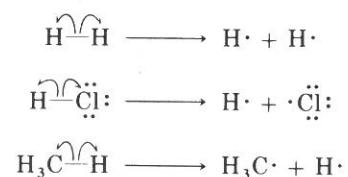
Scissione eterolitica



Le frecce curve (\curvearrowright) mostrano la direzione in cui la coppia di elettroni si sposta durante la rottura del legame. Nella scissione eterolitica di HCl o H_2O , gli elettroni di legame si trasferiscono agli atomi più elettronegativi (Cl o O).

Un legame può rompersi anche mediante **scissione omolitica** (dal Greco, *homos*, uguale). In questo caso, ogni atomo coinvolto nel legame covalente riceve un elettrone della coppia già condivisa. Conseguentemente si formano, in generale, atomi o gruppi di atomi elettricamente neutri.

Scissione omolitica:



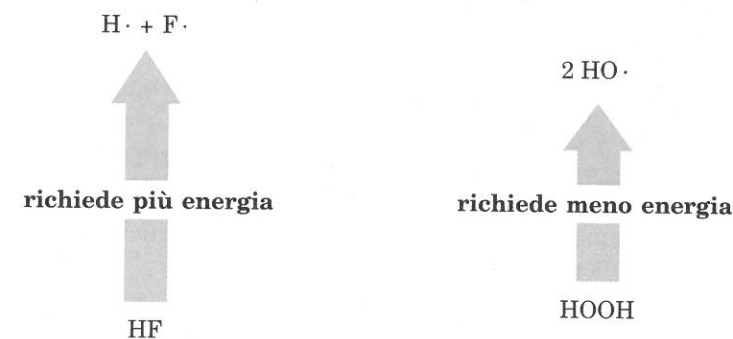
Le frecce curve usate per indicare una scissione omolitica hanno solo mezza punta. Tali segni (\curvearrowright), a forma di amo, si usano per indicare la direzione in cui si sposta un singolo elettrone, e sono diversi dalle frecce a punta completa (\curvearrowright), usate per indicare la direzione in cui si sposta una coppia di elettroni.

La scissione omolitica produce atomi o gruppi di atomi in cui si trovano elettroni spaiati. Un atomo quale $\text{H}\cdot$ o un gruppo di atomi quale $\text{H}_3\text{C}\cdot$, con un elettrone spaiato, costituiscono **radicali liberi** o, semplicemente, **radicali**. In ge-

nerale, i radicali liberi sono elettricamente neutri; tra i radicali liberi non vi è attrazione elettrostatica, a differenza di ciò che si ha tra ioni. Poiché un radicale contiene un atomo con l'ottetto incompleto, generalmente i radicali liberi hanno elevata energia e sono quindi instabili e molto reattivi. Rappresentiamo un radicale con un punto vicino alla sua formula, senza indicare gli altri elettroni di valenza $\cdot\text{Cl}$ per $\cdot\ddot{\text{Cl}}:$ e $\cdot\text{OH}$ per $\cdot\ddot{\text{O}}\text{H}$.

La scissione omolitica si presta meglio della scissione eterolitica per determinare l'energia richiesta per la dissociazione di legami: i relativi calcoli non sono complicati dall'attrazione ionica tra i prodotti. Da misure su gas dissociantisi nei componenti ad alta temperatura è stata calcolata la **variazione di entalpia** ΔH (variazione in contenuto di calore, o in energia), per un gran numero di dissociazioni di legame. Per la reazione $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot$, ΔH è di 104 kcal/mole. In altre parole, staccare un atomo di idrogeno da ciascun atomo di carbonio in una grammo-molecola di metano richiede 104 kcal. Questo valore (104 kcal/mole) è l'**energia di dissociazione di legame** per il legame $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$.

La Tabella 1.4 riporta energie di dissociazione di legame per vari tipi di legame. L'energia richiesta è tanto più grande, quanto più stabile è il legame. Per esempio, la dissociazione di HF in $\text{H}\cdot$ ed $\text{F}\cdot$ (135 kcal/mole) è più difficile della dissociazione del legame $\text{O}-\text{O}$ nel perossido di idrogeno HOOH (35 kcal/mole).



I dati in Tabella 1.4 mostrano che atomi legati da legami multipli richiedono più energia, per la scissione, degli stessi atomi che si trovino legati da legami semplici ($\text{HC}\equiv\text{CH}$, 230 kcal/mole; CH_3-CH_3 , 88 kcal/mole). Le parti contigue

TABELLA 1.4 Energie di dissociazione di legame (in kcal/mole)

Legami vari	Legami C—H	Legami C—X ^a	Legami C—C
H—H 104	CH ₃ —H 104	CH ₃ —Cl 83.5	CH ₃ —CH ₃ 88
N≡N 226	CH ₃ CH ₂ —H 98	CH ₃ CH ₂ —Cl 81.5	CH ₂ =CH ₂ 163
F—F 37	(CH ₃) ₂ CH—H 94.5	(CH ₃) ₂ CH—Cl 81	CH≡CH 230
Cl—Cl 58	(CH ₃) ₃ C—H 91	(CH ₃) ₃ C—Cl 78.5	
Br—Br 46	CH ₂ =CH—H 108	CH ₂ =CH—Cl 84	
I—I 36			
H—F 135			
H—OH 110			
H—Cl 103		CH ₃ —Br 70	
H—Br 87		CH ₃ CH ₂ —Br 68	
H—I 71		(CH ₃) ₂ CH—Br 68	
HO—OH 35		(CH ₃) ₃ C—Br 67	

^aX = alogeno

della molecola possono influire sull'energia di dissociazione del legame:

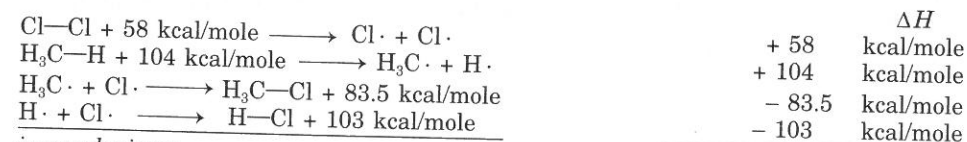
104 kcal/mole più difficile

91 kcal/mole più facile

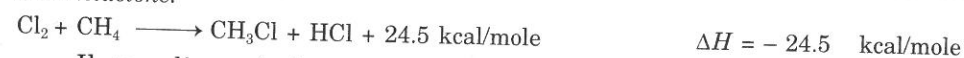
Le energie di dissociazione di legame permettono di calcolare le stabilità relative dei composti e di prevedere (entro certi limiti) il corso delle reazioni chimiche. Prendiamo come esempio la clorurazione del metano, CH_4 , di cui parleremo più avanti:



Si tratta di una reazione che libera energia (**esotermica**) o che richiede energia (**endotermica**)? Per saperlo, prendiamo in considerazione i singoli atti elementari della reazione, e calcoliamo dalle rispettive energie di dissociazione di legame se vi sarà liberazione o richiesta di energia. In generale, una reazione avviene tanto più facilmente quanto maggiore è la quantità di energia liberata. (Nelle equazioni seguenti, $+\Delta H$ indica energia richiesta dalla reazione, $-\Delta H$ indica energia liberata.)



in conclusione:



Il semplice calcolo soprariportato suggerisce trattarsi di una reazione esotermica. Se facciamo avvenire la reazione in laboratorio, constatiamo che si ha, effettivamente, liberazione di energia.

PROBLEMA PER LO STUDIO

1.7 Utilizzando le energie di dissociazione di legame della Tabella 1.4, prevedete quale delle due reazioni (a), (b) libera più energia:

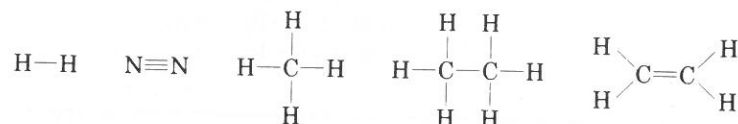


SEZIONE 1.8

Legami covalenti polari

Gli atomi di elettronegatività uguale o molto simile formano **legami covalenti** in cui gli atomi stessi attraggono in modo uguale, o quasi uguale, gli elettroni di legame: questi legami covalenti sono detti **legami non polari**. Nelle molecole organiche, i più comuni legami non polari sono i legami carbonio-carbonio e carbonio-idrogeno.

Composti caratterizzati da legami covalenti non polari:



In composti covalenti quali H_2O , HCl , CH_3OH e $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, un atomo ha elettronegatività notevolmente maggiore degli altri. Questa azione elettronegativa sugli elettroni di legame non è sufficiente per provocare la formazione di ioni: tuttavia la densità elettronica è maggiore sull'atomo elettronegativo. Il risultato è un **legame covalente polare**, cioè un legame con una disuguale distribuzione di densità elettronica.

Il grado di polarità di un legame dipende, oltre che dalla differenza di *elettronegatività* degli atomi legati, anche dalla *polarizzabilità* degli atomi stessi, cioè dalla possibilità della nuvola elettronica di subire distorsioni che inducono polarità. Gli elettroni esterni dei grandi atomi sono più lontani dal nucleo e meno legati di quelli di atomi più piccoli. Perciò, gli atomi più grandi sono più polarizzabili. Il legame C—I, ad esempio, può comportarsi come polare anche se la differenza di elettronegatività tra C e I è trascurabile.

Differenze di elettronegatività e di polarizzabilità portano ad una grande varietà di tipi di legame. I legami chimici presentano una varietà praticamente continua, da legami covalenti non polari a legami ionici. Per indicare questa varietà, parliamo di aumento del **carattere ionico** dei legami.



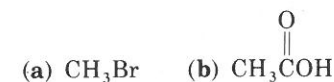
crescente carattere ionico dei legami

La distribuzione di densità elettronica in un legame polare può indicarsi per mezzo di **cariche parziali**: $\delta+$ parziale carica positiva; $\delta-$ parziale carica negativa. Una diversa densità elettronica tra le estremità di un legame può essere messa in evidenza anche dal segno (\rightarrow) che punta dall'estremità parzialmente positiva verso l'estremità parzialmente negativa.



PROBLEMA PER LO STUDIO

1.8 Indicate mediante cariche parziali la polarità dei legami nei seguenti composti:



A. Momenti di legame

Se un legame polare, quale un legame O—H, è sottoposto a un campo elettrico, il legame sente una forza che rappresenta la tendenza del campo elettrico ad allineare il legame nel campo stesso. Un legame più polare avverte più forza di un legame meno polare. Il **momento di legame** rappresenta una misura della polarità del legame e può essere calcolato dal valore della forza sentita da quel legame.

Il momento di legame è definito da $e \times d$, dove e è la carica (in unità elettrostatiche) e d è la distanza tra le cariche (in Å): è espresso in unità *Debye* (D). I momenti di legame variano da zero per un legame apolare come H—H a 3—4 D

TABELLA 1.5 Momenti di legame di alcuni legami covalenti

Legame ^a	Momento di legame, D	Legame ^a	Momento di legame, D
H—C	0.4	C—Cl	1.46
H—N	1.31	C—Br	1.38
H—O	1.51	C—I	1.19
C—N	0.22	C=O	2.3
C—O	0.74	C≡N	3.5
C—F	1.41		

^a In ogni caso, l'atomo più elettropositivo è a sinistra.

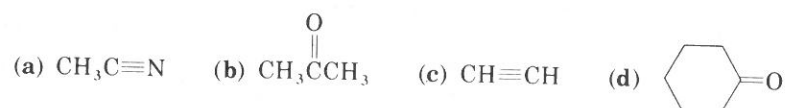
per legami molto polari (C≡N) (Tabella 1.5). Il momento di legame per un particolare legame non varia in modo apprezzabile da composto a composto.

PROBLEMI PER LO STUDIO

1.9 Quale dei legami indicati nei seguenti composti è più polare?

- (a) CH₃—NH₂ o CH₃—OH (b) CH₃—OH o CH₃O—H
 (c) CH₃—Cl o CH₃—OH

1.10 In ciascuna delle seguenti strutture, indicate con una freccia a croce la direzione approssimativa dell'eventuale momento di legame di ogni legame doppio o triplo.





B. Momenti dipolari

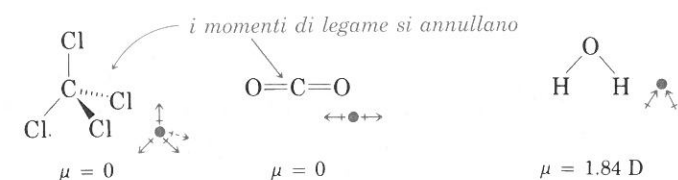
Il **momento dipolare** μ è la somma vettoriale dei momenti di legame in una molecola. Poiché l'addizione vettoriale tiene conto sia della direzione sia dell'intensità dei momenti di legame, il momento dipolare esprime complessivamente la polarità della molecola.

I momenti dipolari di alcuni composti organici sono riportati in Tabella 1.6. È interessante notare che il momento dipolare di CCl₄ è zero anche se ciascun legame C—Cl ha un momento di 1,46 D. Questa apparente anomalia è chiarita dal fatto che CCl₄ è una molecola *simmetrica*; nell'addizione vettoriale, i momenti di legame si cancellano l'un l'altro e la somma vettoriale è zero. Il biossido di carbonio

TABELLA 1.6 Momenti dipolari di alcuni composti

Composto	Momento dipolare, D	Composto	Momento dipolare, D
H ₂ O	1.84	CH ₃ OCH ₃	1.3
NH ₃	1.46		2.7
CH ₃ Cl	1.86		2.8
CCl ₄	0		
CO ₂	0		

è un'altra molecola caratterizzata da momenti di legame, ma non da momento dipolare: anche in questo caso la molecola è simmetrica e i momenti di legame si annullano reciprocamente. I momenti di legame di una molecola di H₂O non si annullano, e l'acqua ha un momento dipolare risultante. Questa osservazione rivela che la molecola d'acqua non è simmetrica rispetto all'atomo di ossigeno. In generale, i momenti dipolari aiutano a comprendere la geometria molecolare.

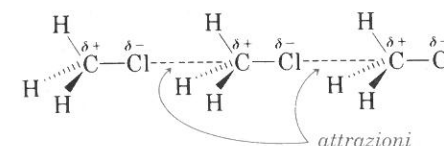


SEZIONE 1.9

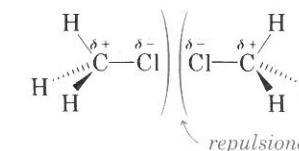
Attrazione tra molecole

A. Interazioni dipolo-dipolo

Tranne che nei gas dispersi, le molecole si attraggono e si respingono reciprocamente. L'attrazione e la repulsione si originano principalmente da interazioni dipolo-dipolo: attrazioni tra cariche opposte e repulsioni tra cariche simili. Per esempio, nel CH₃Cl liquido, vi è attrazione tra l'atomo di cloro parzialmente negativo di una molecola e l'atomo di carbonio parzialmente positivo di un'altra molecola.



Se due molecole di CH₃Cl si avvicinano dalla parte dei due atomi di cloro, le due molecole si respingono.



Molecole non polari sono attratte reciprocamente a causa di deboli interazioni, dette **forze di London**. Le forze di London si originano da dipoli *indotti* in una molecola da parte di un'altra. Se gli elettroni di una molecola sono debolmente attratti verso un nucleo di una seconda molecola, gli elettroni della seconda molecola sono respinti dagli elettroni della prima. Ne risulta una distribuzione non uniforme di elettroni, ed un dipolo indotto. La figura 1.6 rappresenta l'insorgenza di un dipolo indotto.

Le interazioni dipolo-dipolo (attrattive e repulsive) sono chiamate, nel loro insieme, **forze di van der Waals**. La distanza tra le varie molecole ha un effetto molto importante sull'intensità delle forze di van der Waals. La distanza alla qua-

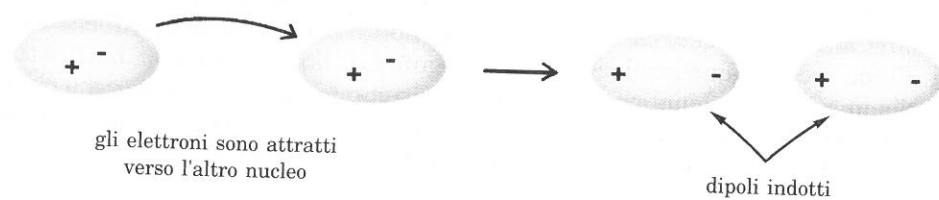
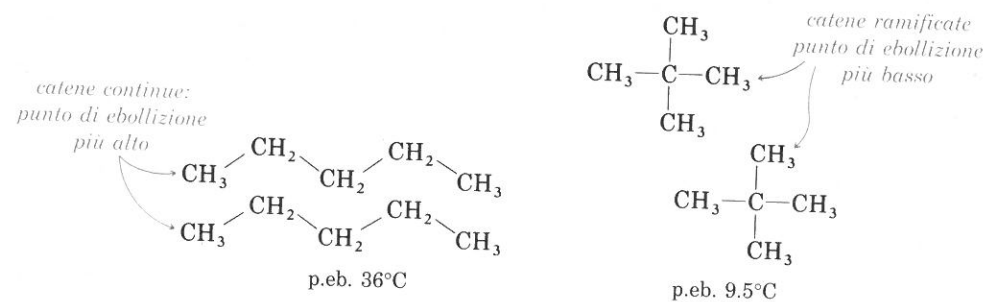


FIGURA 1.6 Reciproca induzione di dipoli tra molecole non polari.

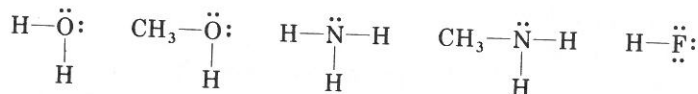
le l'attrazione è massima, è indicata come **raggio di van der Waals**. Se due atomi si avvicinano tanto che la loro distanza diventi minore del raggio di van der Waals, insorge la repulsione tra i nuclei e tra i rispettivi elettroni. Ad una distanza maggiore del raggio di van der Waals, l'attrazione tra molecole diminuisce.

Le molecole a catena continua, quali $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, possono allinearsi in catene a zig-zag, in modo che tutti gli atomi di diverse molecole assumono posizioni corrispondenti ai raggi di van der Waals. Tra molecole a lunga catena, possono quindi aversi le massime interazioni attrattive di van der Waals. Le molecole ramificate, al contrario, non possono avvicinarsi una all'altra in modo che tutti gli atomi si trovino ad un'ottimale distanza di van der Waals. Ne consegue che i composti a catena continua hanno punti di ebollizione più elevati di quelli a catena ramificata, a parità di peso molecolare e di altre caratteristiche strutturali: maggiore energia è richiesta, infatti, per vincere l'attrazione di van der Waals e portare le molecole dallo stato liquido allo stato di gas.

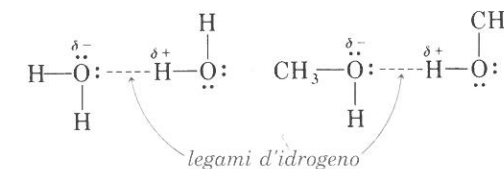


B. Legame di idrogeno

Un'interazione dipolo-dipolo particolarmente forte si ha tra molecole in cui un atomo di idrogeno è legato ad azoto, ossigeno o fluoro, cioè ad elementi elettronegativi, aventi elettroni non condivisi. Composti tipici in cui sono presenti legami NH, OH o FH sono:



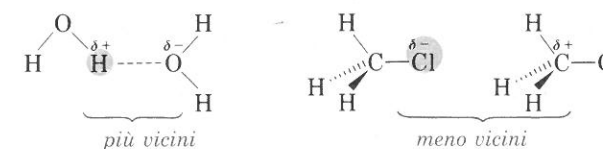
Allo stato liquido, le molecole di ciascuno di tali composti sono caratterizzate da forte attrazione reciproca. Un atomo di idrogeno parzialmente positivo di una molecola è attratto verso la coppia di elettroni non condivisi dell'atomo elettronegativo di un'altra molecola. Tale attrazione è ciò che si chiama **legame d'idrogeno**.



In composti o gruppi costituiti solo di carbonio e idrogeno, non possono esservi legami d'idrogeno. Consideriamo, ad esempio, il metano, CH_4 . Il metano non può presentare legami d'idrogeno per due ragioni:

1. Il legame C—H non è polare, e quindi la molecola CH_4 non ha atomi di idrogeno parzialmente positivi.
2. L'atomo di carbonio in CH_4 non dispone di elettroni non condivisi, con i quali attrarre un atomo d'idrogeno.

L'energia di dissociazione di un legame d'idrogeno è di sole 5-10 kcal/mole. Essa è assai minore dell'energia di dissociazione di un tipico legame covalente (80-100 kcal/mole), ma nettamente maggiore delle interazioni dipolo-dipolo. La differenza è dovuta alla grandezza degli atomi interessati. Un atomo di idrogeno è più piccolo degli altri atomi, e può occupare una posizione molto vicina rispetto agli elettroni non condivisi di un atomo elettronegativo. Ne consegue una forte attrazione elettrostatica. Atomi più voluminosi dell'idrogeno non possono accostarsi altrettanto, e ne conseguono più deboli attrazioni dipolo-dipolo con atomi di altri elementi.

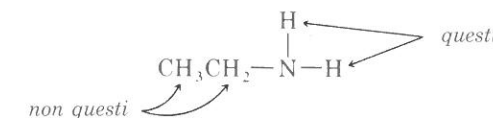


PROBLEMA CAMPIONE

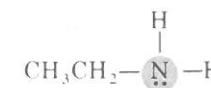
Indicare il legame d'idrogeno tra due molecole di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Soluzione:

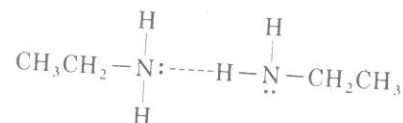
1. Si identificano uno o più atomi d'idrogeno parzialmente positivi perché legati ad un atomo relativamente elettronegativo.



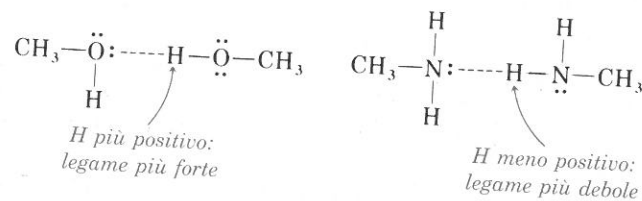
2. Si identifica un atomo elettronegativo (N, O, F) con elettroni non condivisi.



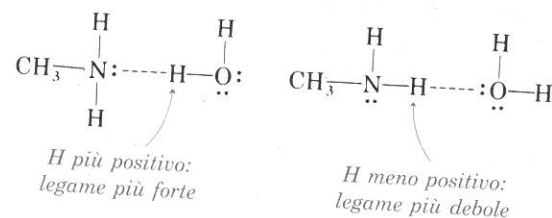
3. Si disegnano due molecole sistemando un legame d'idrogeno tra un H parzialmente positivo e l'N dell'altra molecola.



I legami d'idrogeno non hanno tutti la stessa energia. Un legame O---HO è più forte di un legame N---HN. Perché? Perché l'ossigeno è più elettronegativo dell'azoto e quindi il legame O—H è più polare ed ha un H più positivo. Questo H più positivo è attratto più fortemente da un centro negativo.



Possono aversi legami d'idrogeno anche tra due composti diversi, come tra CH_3OH ed H_2O o tra CH_3NH_2 ed H_2O . Si hanno così diverse possibilità di formazione di legami d'idrogeno. Le formule seguenti mostrano due tipi di legami d'idrogeno tra CH_3NH_2 ed H_2O . (In una miscela di tali composti, possono esistere ponti d'idrogeno anche tra due molecole di H_2O e tra due molecole di CH_3NH_2).



La Tabella 1.7 mostra l'energia necessaria per rompere alcuni legami d'idrogeno. Si noti che il legame OH---N è il più forte del gruppo. L'azoto è meno elettronegativo dell'ossigeno, e tiene meno strettamente i suoi elettroni, che sono quindi attratti più facilmente da un altro atomo. La cooperatività di elettroni meno trattenuti dall'azoto e di un idrogeno più positivo appartenente ad un gruppo OH porta ad un legame d'idrogeno particolarmente forte.

C. Effetti del legame d'idrogeno

Un singolo legame d'idrogeno è debole, ma tutte le molecole possono collegarsi, formando una moltitudine di legami d'idrogeno; questi legami agiscono, in un certo senso, come un collante tra le molecole.

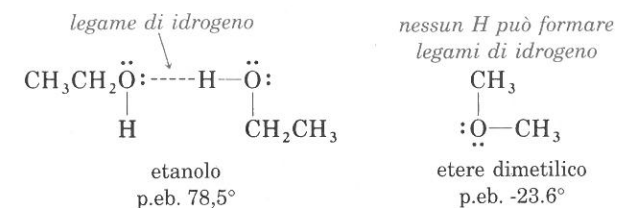
Per tutte le sostanze, la temperatura di ebollizione aumenta con l'aumentare del peso molecolare, per l'aumento delle interazioni di Van der Waals. Tuttavia, un composto avente legami d'idrogeno presenta un **punto di ebollizione più al-**

TABELLA 1.7 Valori approssimati di energia di dissociazione di legami di idrogeno

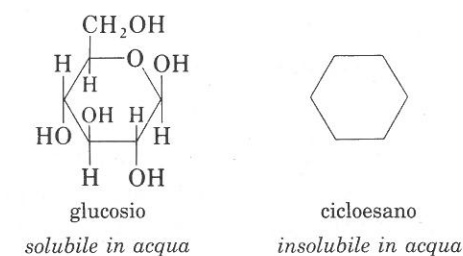
Tipo di legame d'idrogeno	Energia di dissociazione (valore approssimato in kcal/mole)
$-\text{O}-\text{H}\cdots\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}-$	7
$-\text{O}-\text{H}\cdots\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}-$	5
$-\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}-\text{H}\cdots\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}-$	3
$-\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}-\text{H}\cdots\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}-$	2

to di quello che si potrebbe prevedere solo da considerazioni di peso molecolare. Per portare allo stato di gas un liquido legato da ponti d'idrogeno, bisogna fornire energia supplementare, per rompere tutti i legami d'idrogeno *intermolecolari*.

L'etanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e l'etere dimetilico (CH_3OCH_3) hanno lo stesso peso molecolare. Il punto d'ebollizione dell'etanolo è molto più alto di quello dell'etere dimetilico e, a temperatura ambiente, l'etanolo è liquido, mentre il dimetil etere è un gas. La differenza tra i punti di ebollizione dei due composti può essere direttamente attribuita al fatto che le molecole di etanolo sono legate da legami di idrogeno, mentre le molecole di etere non possono formare tale tipo di legami. Si noti che i ponti di idrogeno influiscono sui punti di ebollizione molto di più che le ramificazioni delle catene.



Un'altra proprietà che risente della presenza di legami di idrogeno è la **solubilità** in acqua dei composti covalenti. Un composto che forma legami di idrogeno con l'acqua è molto più idrosolubile di un composto che non può formare tali legami. Ad esempio, gli zuccheri, come il glucosio, contengono vari gruppi —OH e si sciolgono bene nell'acqua; il cicloesano non può formare legami di idrogeno, nè rompere quelli esistenti tra le molecole di acqua e, di conseguenza, è insolubile in acqua.



La **forma delle macromolecole biologiche** è pure largamente influenzata dai ponti d'idrogeno. Le proteine, ad esempio, sono mantenute in forme specificamente ordinate, da ponti d'idrogeno che operano sia *nell'interno* di una molecola che *tra* molecole. Le molecole di DNA, materiale genetico delle cellule vegetali e animali, sono tenute in doppie eliche da ponti d'idrogeno che operano tra coppie di molecole (oltre che da altri fattori).

PROBLEMA PER LO STUDIO

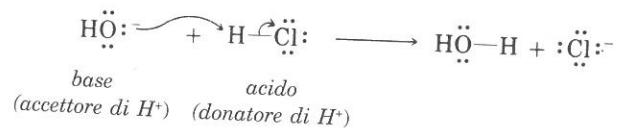
1.11 Indicate gli eventuali tipi di legame di idrogeno presenti in:

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (b) soluzione di CH_3OH in H_2O
 (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (d) soluzione di CH_3OCH_3 in H_2O

SEZIONE 1.10

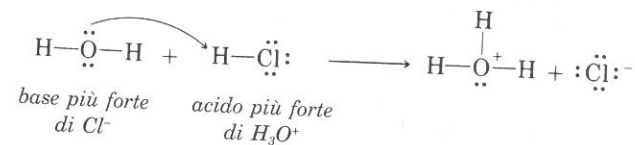
Acidi e basi

Secondo la teoria di Brønsted-Lowry, un **acido** è una sostanza che può **cedere uno ione idrogeno** carico positivamente, o protone (H^+). HCl e HNO_3 sono esempi di acidi di Brønsted-Lowry. Una **base** è una sostanza che può **accettare H^+** ; ad esempio, HO^- e NH_3 . Questa terminologia sottolinea che vi sono *donatori di protoni* e *accettori di protoni*. Nel rappresentare il *trasferimento di un protone*, si usano spesso frecce che indicano l'azione degli *elettroni* (e non dei protoni): queste frecce curve vanno dagli elettroni non condivisi della base al protone che viene accettato. (Una tipica sorgente di ioni ossidrilici è $\text{Na}^+ \text{OH}^-$).

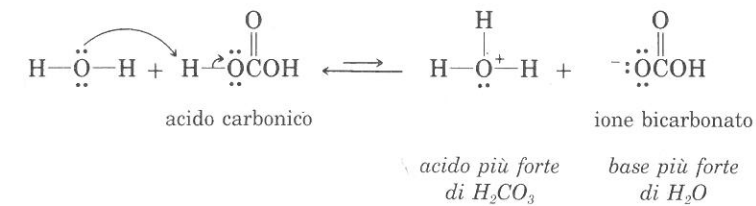


A. Acidi e basi forti o deboli

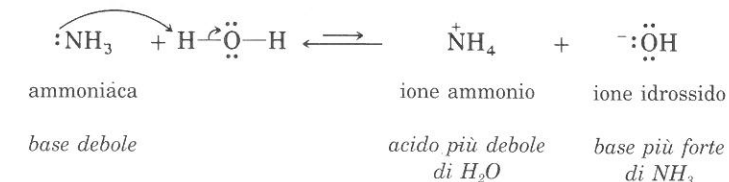
Come descritto nei testi di chimica generale, un **acido forte** subisce ionizzazione essenzialmente completa in soluzione acquosa; sono acidi forti HCl , HNO_3 , H_2SO_4 . La ionizzazione di questi acidi è una tipica reazione acido-base: l'acido (ad esempio, HCl) dona un protone alla base (H_2O). L'equilibrio è molto spostato verso destra (HCl è completamente ionizzato) perché H_2O è una base più forte di Cl^- e HCl è un acido più forte di H_3O^+ .



Un **acido debole**, invece, si ionizza solo parzialmente in soluzione acquosa. Ad esempio, l'acido carbonico, tipico acido debole, presenta un equilibrio spostato a sinistra perché H_3O^+ è l'acido più forte e HCO_3^- è la base più forte.

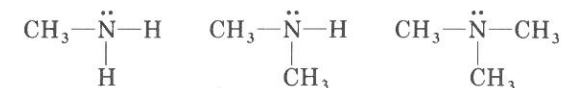


Ricordiamo inoltre che le basi sono considerate forti (ad esempio OH^-) o deboli (NH_3), a seconda della loro affinità per il protone.

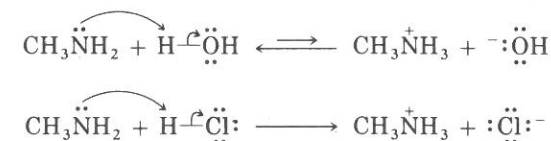


Consideriamo ora alcuni composti organici aventi caratteristiche basiche o acide. Le **ammine** sono sostanze organiche strutturalmente simili all'ammoniaca: un'ammina contiene un atomo di azoto legato covalentemente ad uno o più atomi di carbonio ed avente una coppia di elettroni non condivisi.

Alcune ammine:



Le ammine, come l'ammoniaca, sono basi deboli e subiscono reazioni reversibili con l'acqua o altri acidi deboli. (Acidi forti reagiscono in modo completo.)

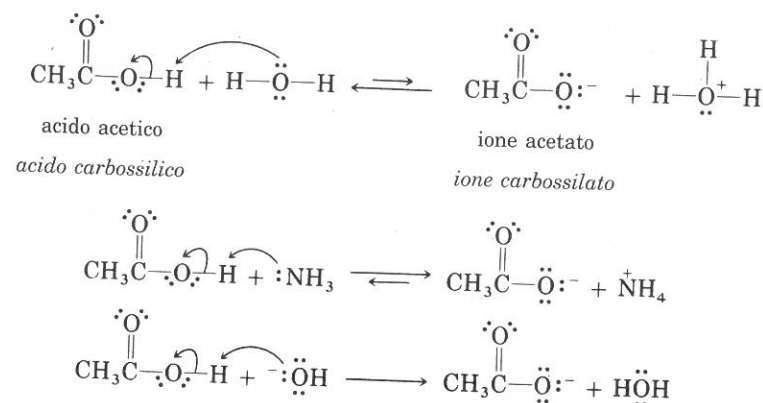


Un composto organico in cui è presente un **gruppo carbossilico** ($-\text{CO}_2\text{H}$) è un acido debole; i composti contenenti gruppi carbossilici si chiamano **acidi carbossilici**. L'acido acetico, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, costituisce un esempio. La polarità del legame $\text{O}-\text{H}$ è una delle cause dell'acidità degli acidi carbossilici. (L'acidità degli acidi carbossilici viene discussa in Sezione 2.9).

Il gruppo carbossilico:

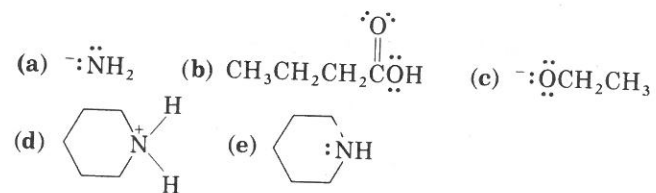


In presenza di una base, H^+ si stacca dal gruppo carbossilico, e si forma lo **ione carbossilato**. Gli acidi carbossilici sono deboli e la reazione non procede completamente se non in presenza di una base più forte dell'acqua, come mostrano le seguenti equazioni. (Considerare attentamente le frecce curve e quelle dritte).

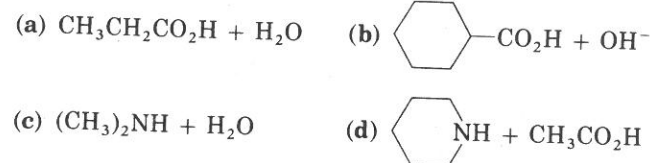


PROBLEMI PER LO STUDIO

1.12 Quale dei seguenti composti o ioni si comporta da acido e quale da base in H_2O ?

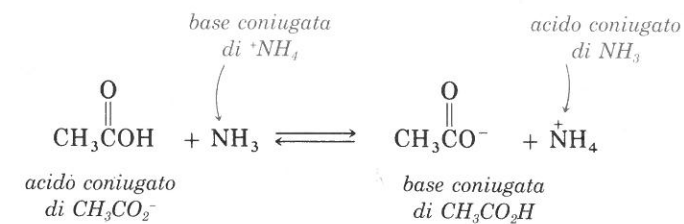
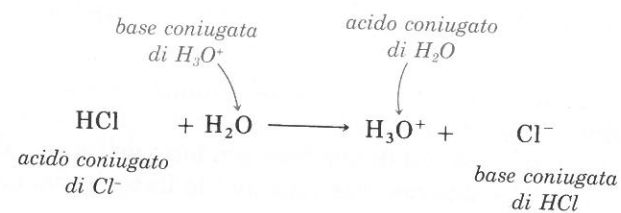


1.13 Completate le seguenti equazioni acido-base indicando elettroni, spostamenti elettronici (freccie curve), direzione e posizione dell'equilibrio (freccie dritte), come nelle precedenti equazioni.

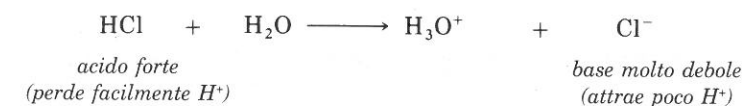


B. Acidi coniugati e basi coniugate

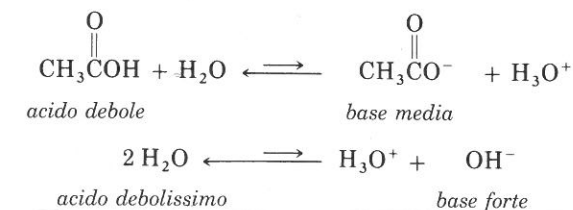
Per confrontare acidità e basicità è utile il concetto di acido coniugato e di base coniugata. **Base coniugata** di un acido è lo ione o molecola che si forma quando l'acido cede H^+ ; ad esempio, Cl^- è la base coniugata di HCl . **Acido coniugato** di una base è la forma protonata della base; ad esempio, NH_4^+ è l'acido coniugato di NH_3 .



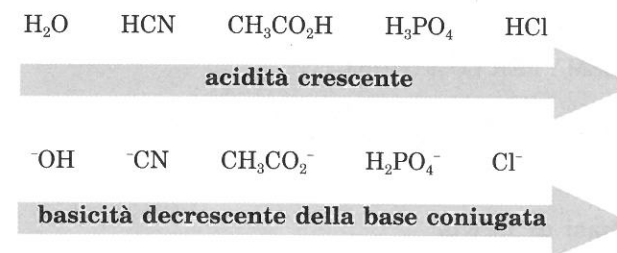
Se un acido è forte, la sua base coniugata è debole.



Se un acido è debole o debolissimo, la sua base coniugata è, rispettivamente, media o forte, a seconda dell'affinità della base coniugata per H^+ .



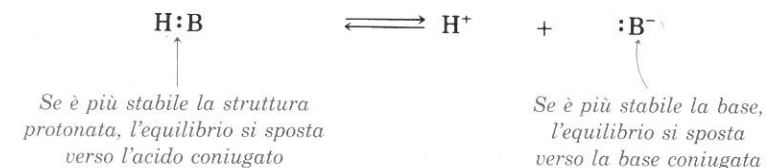
In una serie di acidi, l'acidità relativa aumenta, man mano che la forza della rispettiva base coniugata diminuisce.



C. Fattori che influenzano l'acidità

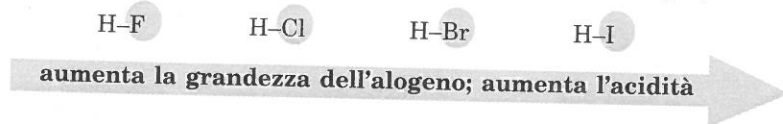
Accenniamo qui, riguardo i fattori che influenzano l'acidità, solo alla grandezza ed all'elettronegatività degli atomi. La discussione dei vari fattori che influenzano la forza degli acidi e delle basi è nelle Sezioni 14.5 e 17.6.

In ogni equilibrio, quale la ionizzazione di un acido debole, il reagente o il prodotto termodinamicamente più stabile predomina nella miscela in equilibrio. Queste reazioni reversibili sono sotto **controllo dell'equilibrio** o **controllo termodinamico**. La forza di un acido o di una base è quindi funzione della stabilità della forma protonata acida (H:B) rispetto alla stabilità della base coniugata (:B^-); H:B e :B^- rappresentano una qualsiasi coppia di acido di Brønsted e della sua base coniugata.

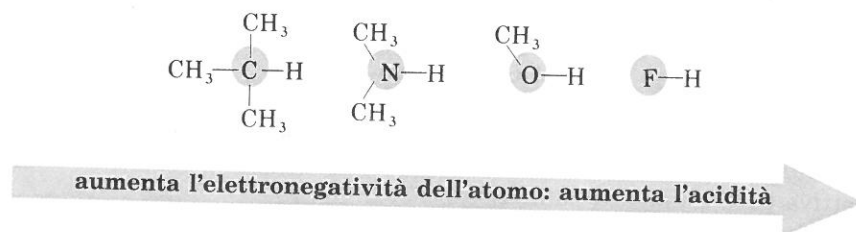


La facilità con cui una molecola o uno ione perde un protone dipende dalla forza del legame del protone stesso. La forza del legame, a sua volta, dipende dalla grandezza e dall'elettronegatività dell'atomo cui il protone è legato.

Se consideriamo gli elementi di un gruppo del sistema periodico, la **grandezza** dell'atomo influisce sull'acidità del composto dell'elemento con l'idrogeno. Un atomo più grande può disperdere la carica negativa su di una regione più grande, e così può aggiungere stabilità alla base coniugata. Se aumenta la stabilità della base coniugata, aumenta la forza dell'acido. Per esempio,



Se consideriamo una serie del sistema periodico, l'**elettronegatività** dell'elemento legato all'idrogeno è pure responsabile dell'acidità. Un atomo più elettronegativo porta una carica negativa meglio di un atomo meno elettronegativo. È più facile strappare un protone quanto più l'atomo è elettronegativo. Per esempio,

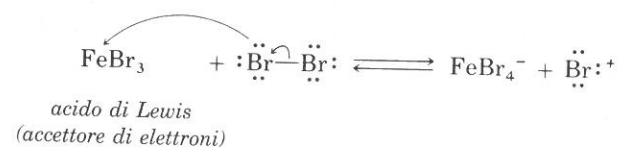


PROBLEMA PER LO STUDIO

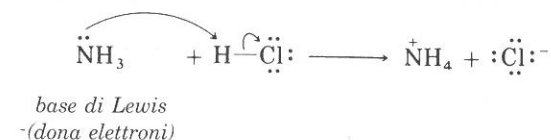
- 1.14 Quale composto delle seguenti coppie è più acido? Perché?
 (a) CH_4 o H_2O (b) CH_4 o NH_3 (c) H_2O o H_2S

D. Acidi e basi di Lewis

Anche se molte reazioni acido-base coinvolgono il trasferimento di un protone da un acido ad una base, alcune reazioni acido-base non coinvolgono alcun trasferimento di protoni. Per questo motivo, Lewis propose una teoria più generale. **Acido di Lewis** è una sostanza che può **accettare una coppia di elettroni**. Qualsiasi specie con un atomo deficiente di elettroni può costituire un acido di Lewis: ad esempio, è un acido di Lewis H^+ , e sono acidi di Lewis vari sali metallici anidri che incontreremo più avanti (ZnCl_2 , FeCl_3 , AlBr_3).

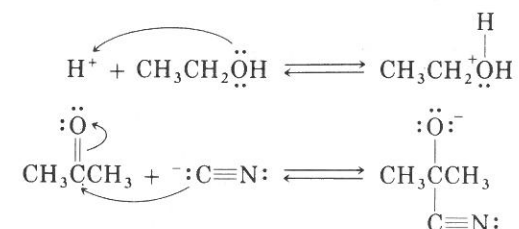


Base di Lewis è una sostanza che può **cedere una coppia di elettroni**. Sono basi di Lewis NH_3 e OH^- , aventi una coppia di elettroni non condivisi.



Molte reazioni che incontreremo più avanti possono considerarsi reazioni tra acidi o basi di Lewis. Vediamo due esempi.

Reazioni acido-base di Lewis:



PROBLEMA CAMPIONE

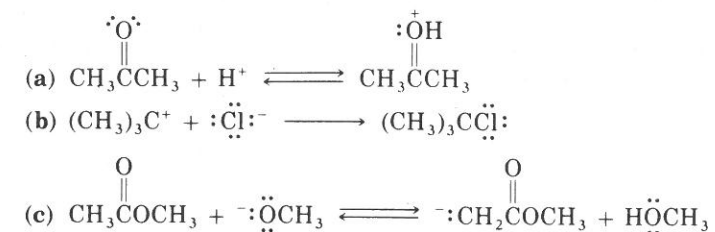
La metilammina subisce una reazione acido-base con trifluoruro di boro e forma un complesso. (a) Scrivete un'equazione per la reazione, indicando la struttura del prodotto e le cariche formali di N e B. (b) Indicate se i reagenti agiscono da acido o da base di Lewis.

Soluzione:



PROBLEMA PER LO STUDIO

- 1.15 Nelle seguenti equazioni, identificate quale reagente si comporta da acido e quale da base di Lewis.



E. Costanti di acidità

Una reazione chimica ha una **costante di equilibrio K** che riflette quanto essa procede verso il completamento. Per la ionizzazione di un acido in acqua,

questa costante è chiamata **costante di acidità** K_a . Una costante di equilibrio viene calcolata per mezzo della seguente equazione generale, in cui i valori delle concentrazioni sono espressi in molarità, M :

$$K = \frac{\text{concentrazioni dei prodotti in } M}{\text{concentrazioni dei reagenti in } M}$$

Per l'acido acetico:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

dove: $[\text{H}^+]$ = concentrazione molare di H^+

$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ = concentrazione molare di CH_3CO_2^-

$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$ = concentrazione molare di $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

Quanto più un acido è ionizzato, tanto maggiore è il valore di K_a , poiché i valori al numeratore sono più grandi. Un acido forte ha un elevato valore di K_a . Ogni acido con $K_a > 10$ è considerato forte. (Per HCl , $K_a \approx 10^7$.) Tipici acidi carbossilici hanno K_a molto minori di 1. (Ad esempio, per $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$.)

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{anione}]}{[\text{acido non ionizzato}]} \quad \leftarrow K_a \text{ aumenta quando aumenta il numeratore}$$

Come il pH è il logaritmo negativo della concentrazione idrogenionica, $\text{p}K_a$ è il logaritmo negativo di K_a . Useremo valori di $\text{p}K_a$ per confrontare la forza dei vari acidi. La Tabella 1.8 riporta i valori di K_a e di $\text{p}K_a$ per alcuni acidi carbossilici. (Una serie più vasta di $\text{p}K_a$ di acidi e di altri composti si trova all'interno della copertina).

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

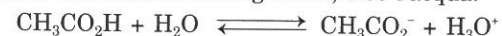
$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

Esempi:

$$K_a = 10^{-3} \quad \text{p}K_a = 3$$

$$K_a = 10^2 \quad \text{p}K_a = -2$$

* Invece delle molarità, si dovrebbero usare, più correttamente, le *attività o concentrazioni effettive*. Poiché, in soluzione diluita, le attività degli ioni sono molto simili alle molarità, queste ultime rappresentano un'utile approssimazione. L'espressione dell'equilibrio dovrebbe contenere anche l'accettore di idrogenioni, cioè l'acqua:



$$K_a' = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{H}_2\text{O}]}$$

In soluzioni diluite, la concentrazione molare dell'acqua è costante ed equivale a 55,5. Questo fattore è generalmente inglobato nella K_a , e il termine $[\text{H}_3\text{O}^+]$ si semplifica in $[\text{H}^+]$. (Il simbolo H^+ è usato al posto di H_3O^+ anche se, in soluzione, non esistono protoni *nudi*.)


$$K_a = K_a' [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

TABELLA 1.8 Costanti di acidità e valori di $\text{p}K_a$ per alcuni acidi

Formula	K_a	$\text{p}K_a$
acido forte:		
HCl	$\sim 10^7$	~ -7
H_2SO_4	$\sim 10^5$	~ -5
acido medio:		
H_3PO_4	7.52×10^{-3}	2.12
acido debole:		
HF	35.3×10^{-5}	3.45
HCO_2H	17.5×10^{-5}	3.75
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	1.75×10^{-5}	4.75
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	1.34×10^{-5}	4.87
acido debolissimo:		
HCN	4.93×10^{-10}	9.31
H_2O	1.80×10^{-16}	15.74

K_a aumenta con la forza degli acidi e, corrispondentemente, $\text{p}K_a$ diminuisce. Quanto più piccolo è il valore $\text{p}K_a$ tanto più forte è l'acido.

K_a :	10^{-10}	10^{-5}	10^{-1}	10^2
$\text{p}K_a$:	10	5	1	-2

acidità crescente 

PROBLEMA CAMPIONE

Calcolare il $\text{p}K_a$ di un acido la cui K_a è 136×10^{-5} .

Soluzione: $\text{p}K_a = -\log K_a$
 $= -\log(136 \times 10^{-5})$
 $= -\log(1.36 \times 10^{-3})$
 $= -(\log 1.36 - 3)$
 $= 3 - \log 1.36$
 $= 3 - 0.133$ \leftarrow dalla tavola logaritmica o dal calcolatore
 $= 2.87$

Quando la concentrazione di acido carbossilico indissociato è uguale alla concentrazione di acido dissociato, il pH della soluzione è uguale al $\text{p}K_a$ dell'acido carbossilico. Questa utile relazione può essere espressa dall'**equazione di Henderson-Hasselbach**, una ri-espressione dell'equazione della legge di massa.

Equazione della legge di massa:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Equazione di Henderson-Hasselbach

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Quando $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$, $\text{pH} = \text{p}K_a$

PROBLEMA PER LO STUDIO

- 1.16 Determinate il $\text{p}K_a$ dell'acido cloroacetico ($\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) tenendo conto che una soluzione contenente 0,100 mol di acido indissociato e 0,100 mol del suo sale di sodio ($\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-\text{Na}^+$) ha $\text{pH} = 2,85$.

F. Costanti di basicità

La reazione reversibile di una base debole con l'acqua, analogamente alla reazione di un acido debole con l'acqua, produce una modesta ma costante concentrazione di ioni all'equilibrio. La **costante di basicità** K_b è la costante d'equilibrio di questa reazione. Nell'espressione dell'equilibrio, il valore $[\text{H}_2\text{O}]$ è incluso in K_b , come già visto nel caso di K_a .



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

La K_b aumenta all'aumentare della forza delle basi, e, corrispondentemente, i valori di $\text{p}K_b$ diminuiscono. *Quanto più piccolo è il valore di $\text{p}K_b$, tanto più forte è la base.*

K_b :	10^{-10}	10^{-7}	10^{-5}
$\text{p}K_b$:	10	7	5

basicità crescente

La basicità di un'ammina (R_3N) è spesso espressa come $\text{p}K_a$ del suo acido coniugato (R_3NH^+). La conversione tra valori di $\text{p}K_b$ e $\text{p}K_a$ è discussa in Sezione 17.6.

PROBLEMI PER LO STUDIO

- 1.17 Disponete i seguenti composti in ordine di crescente basicità (il più debole per primo). Per i valori di $\text{p}K_b$, vedere Tabella 1.9.

(a) NH_3 (b) CH_3NH_2 (c) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

- 1.18 Disponete i seguenti anioni in ordine di crescente basicità:

(a) CH_3O^- , $\text{p}K_b = -1.5$ (b) CH_3CO_2^- , $\text{p}K_b = 9.25$
 (c) Cl^- , $\text{p}K_b = 21$

TABELLA 1.9 Costanti di basicità e valori di $\text{p}K_b$ per NH_3 e alcune ammine

Formula	K_b	$\text{p}K_b$
NH_3	1.79×10^{-5}	4.75
CH_3NH_2	45×10^{-5}	3.34
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	54×10^{-5}	3.27
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	6.5×10^{-5}	4.19

Sommarario

L'**orbitale atomico** rappresenta la probabile posizione di un elettrone di un particolare contenuto energetico, rispetto al nucleo. Il primo guscio di elettroni (il più vicino al nucleo, di minima energia) contiene solo l'orbitale sferico 1s. Il secondo guscio (di energia maggiore) contiene un orbitale sferico 2s e tre orbitali 2p, perpendicolari tra di loro, a due lobi. Ogni orbitale può contenere, al massimo, due elettroni appaiati (di spin opposto).

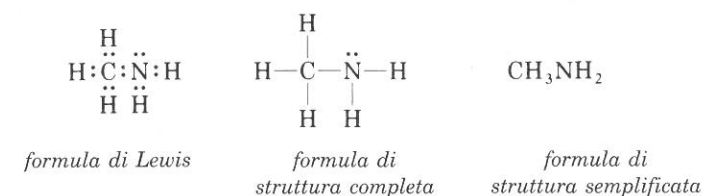
Il **raggio atomico** è la metà della distanza tra nuclei legati da un legame covalente non polare, come si ha nella molecola H-H. Il raggio atomico aumenta man mano che si scende lungo qualsiasi gruppo del sistema periodico e diminuisce man mano che ci si sposta da sinistra a destra in ogni periodo. In un composto covalente, l'**elettronegatività** è una misura dell'attrazione degli elettroni esterni da parte del nucleo. Essa diminuisce dall'alto in basso per ogni gruppo ed aumenta da sinistra a destra in ogni periodo.

Un legame chimico si origina dal trasferimento di elettroni (**legame ionico**) o dalla condivisione di elettroni (**legame covalente**). Il numero di legami che un atomo può formare dipende dal numero di elettroni di valenza. Il carbonio ha quattro elettroni di valenza e forma quattro legami covalenti.

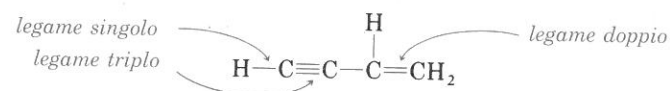
Una **formula empirica** (minima) descrive il **numero relativo** di atomi diversi presenti in una molecola; la **formula molecolare** indica il numero reale di atomi diversi in una molecola.

C_2H_5	C_4H_{10}
formula empirica	formula molecolare

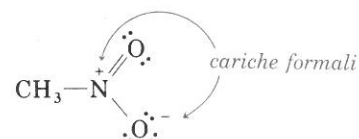
Le **formule di struttura** mostrano la costituzione delle molecole. Le paia di elettroni possono essere rappresentate mediante punti o linee; gli elettroni non condivisi non sono sempre messi in evidenza nelle formule di struttura.



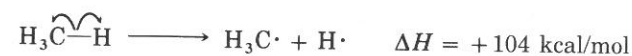
Un atomo può condividere due, quattro o sei elettroni con un altro atomo: corrispondentemente, due atomi possono legarsi con **legame singolo**, **legame doppio**, o **legame triplo**.



Una **carica formale** è una carica elettrostatica su un atomo di una molecola.



La **lunghezza di legame** è la distanza tra nuclei di atomi legati covalentemente. L'**angolo di legame** è l'angolo tra due legami covalenti in una molecola. L'**energia di dissociazione di legame** (ΔH nella seguente equazione) è la quantità di energia necessaria per la **rottura omolitica** di un legame covalente. Maggiore energia di dissociazione di legame corrisponde a un legame più stabile.



Un **legame covalente polare** è un legame covalente con separazione di carica. Il **momento di legame** misura la polarità di un legame. Il **momento dipolare** misura la polarità dell'intera molecola.

Le attrazioni dipolo-dipolo tra molecole (**attrazioni di van der Waals**) sono generalmente inferiori a 5 kcal/mole, tranne nel caso dei **legami d'idrogeno** (attrazione tra un H parzialmente positivo ed una coppia di elettroni non condivisi di N, O o F), che richiedono 5-10 kcal/mole per la dissociazione. Per la presenza di legami d'idrogeno si osservano punti di ebollizione elevati, discreta solubilità in acqua ed altre importanti caratteristiche.

Un **acido secondo Brønsted-Lowry** è una sostanza che può cedere H^+ ; una **base secondo Brønsted-Lowry** è una sostanza che può accettare H^+ .

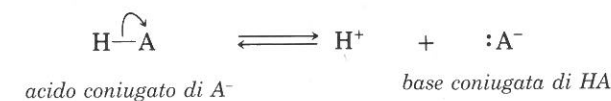
La forza di un acido si esprime come K_a (o $\text{p}K_a$); la forza di una base come K_b (o $\text{p}K_b$). Un acido forte ha un elevato valore di K_a (ed un basso $\text{p}K_a$); una base forte ha un'alta K_b (ed un basso $\text{p}K_b$) (Tabelle 1.8 e 1.9).

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{e} \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$

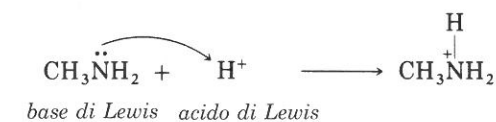
$$K_b = \frac{[\text{BH}][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad \text{e} \quad \text{p}K_b = -\log K_b$$

acidi forti:	($\text{p}K_a < -1$): HCl, HNO_3 , H_2SO_4
acidi deboli:	($\text{p}K_a > 3$): $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCN, H_2O
basi forti:	^-OH , $^-\text{OCH}_3$
basi deboli:	NH_3 , CH_3NH_2

La **base coniugata** di un acido forte è una base debole; la base coniugata di un acido molto debole è una base forte. Nella seguente equazione, l'acidità di HA diminuisce al crescere della basicità di A^- .



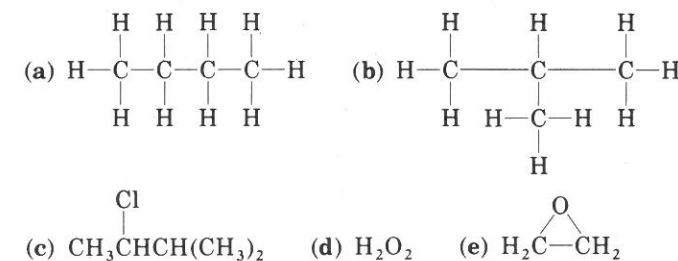
Acido di Lewis è una sostanza che può *accettare* una coppia di elettroni, **base di Lewis** una sostanza che può donare una coppia di elettroni.



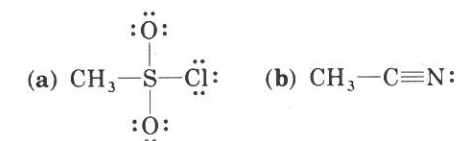
Problemi

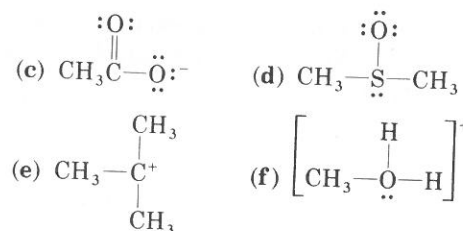
I problemi posti alla fine di ogni capitolo sono divisi in una serie che segue l'ordine della materia esposta nel capitolo, ed una seconda serie, i Problemi di riepilogo, che non seguono tale ordine. I problemi di riepilogo dovrebbero quindi essere svolti quando l'intero capitolo è stato affrontato; essi sono presentati in ordine di crescente difficoltà, e gli ultimi possono richiedere una particolare abilità.

- 1.19 Senza ricorrere al testo, indicate la configurazione elettronica dei seguenti elementi (ad esempio $1s^2 2s^1$):
 (a) carbonio (n. at. 6) (b) silicio (14) (c) fosforo (15) (d) zolfo (16)
- 1.20 Che elemento corrisponde ad ognuna delle seguenti configurazioni elettroniche?
 (a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (c) $1s^2 2s^2 2p^6$
- 1.21 Tenendo conto della configurazione elettronica, quale coppia di elementi ritenete abbia simili proprietà chimiche? Perché?
 (a) $1s^2 2s^1$ $1s^2 2s^2$ (b) $1s^2 2s^1$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
 (c) $1s^2 2s^1$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- 1.22 Se un atomo ha utilizzato orbitali atomici p per formare singoli legami covalenti con due atomi d'idrogeno, che angolo di legame ne è risultato?
- 1.23 Scrivere le formule di Lewis per ciascuna delle seguenti strutture:

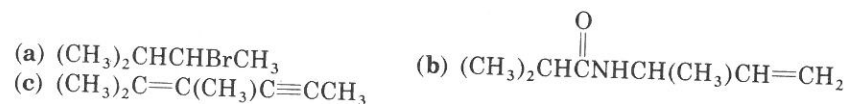


- 1.24 Calcolate le cariche formali di tutti gli atomi, tranne H, in ognuna delle seguenti strutture.

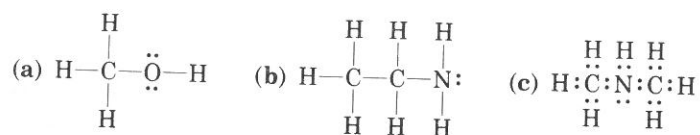




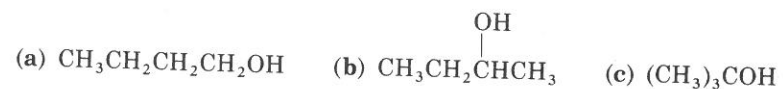
1.25 Per ognuna delle seguenti formule condensate, scrivete *formule di struttura complete* (indicate ogni atomo, e rappresentate i legami mediante linee).



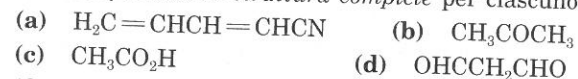
1.26 Scrivete *formule di struttura condensate* per le seguenti strutture:



1.27 Scrivete la *formula molecolare* di ciascuna delle seguenti formule di struttura:

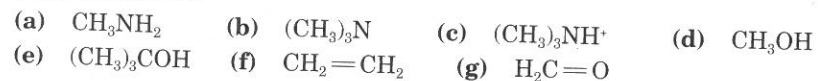


1.28 Scrivete *formule di struttura complete* per ciascuno dei seguenti composti:

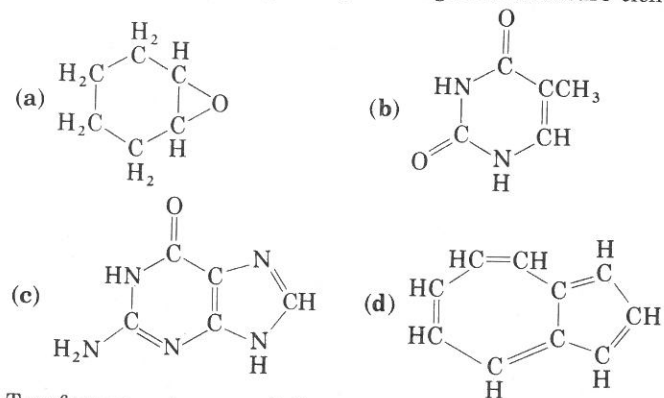


(Ogni struttura contiene almeno un doppio o triplo legame non indicato).

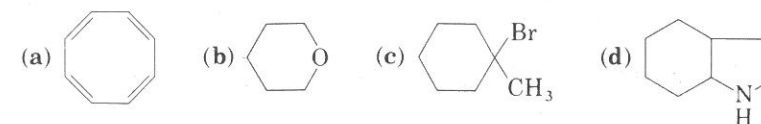
1.29 Indicate l'eventuale presenza di *coppie di elettroni di valenza non condivisi* nelle seguenti formule:



1.30 Disegnate formule poligonali per le seguenti strutture cicliche:



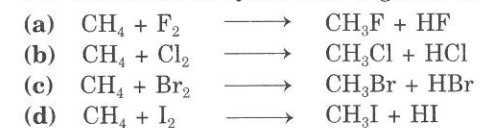
1.31 Trasformate ciascuna delle seguenti formule poligonali in una formula di struttura completa: indicate ogni atomo, ogni legame, ogni coppia di elettroni non condivisi.



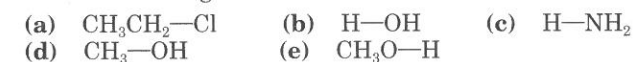
1.32 Rappresentate sia con la formula poligonale sia con la formula completa, un sistema ciclico contenente:

- (a) sei atomi di carbonio e un doppio legame nel ciclo;
 (b) cinque atomi di carbonio, uno dei quali fa parte di un gruppo carbonilico ($\text{C}=\text{O}$).

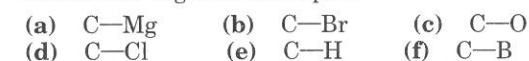
1.33 L'energia di dissociazione per il legame carbonio-alogeno di CH_3F è di 108 kcal/mole; per CH_3Cl è di 83,5 kcal/mole; per CH_3Br è di 70 kcal/mole; per CH_3I è di 56 kcal/mole. Quale delle seguenti reazioni è più esotermica? Di quanto?



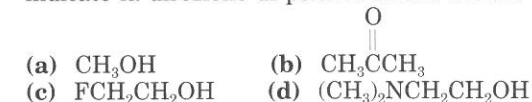
1.34 Scrivete equazioni chimiche per la *scissione omolitica* e la *scissione eterolitica* di ognuno dei seguenti composti, in corrispondenza del legame indicato. (Tenete conto delle elettronegatività nella scissione eterolitica e indicate con frecce curve il movimento degli elettroni.)



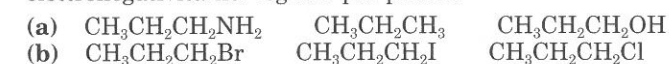
1.35 Per ognuno dei seguenti legami, indicate con $\delta+$ e $\delta-$ l'estremità positiva e l'estremità negativa del dipolo.



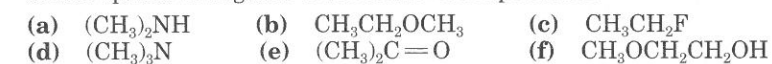
1.36 In ognuna delle seguenti formule, individuate l'elemento più elettronegativo e indicate la direzione di polarizzazione del suo legame (dei suoi legami).



1.37 Disporre le due seguenti serie di composti in ordine di crescente differenza di elettronegatività nel legame più polare.

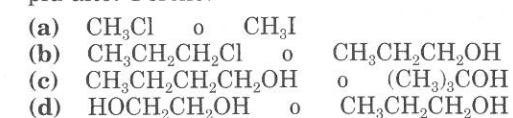


1.38 Quale dei seguenti composti può formare legami d'idrogeno tra molecole della stessa specie? Disegnate le strutture corrispondenti.



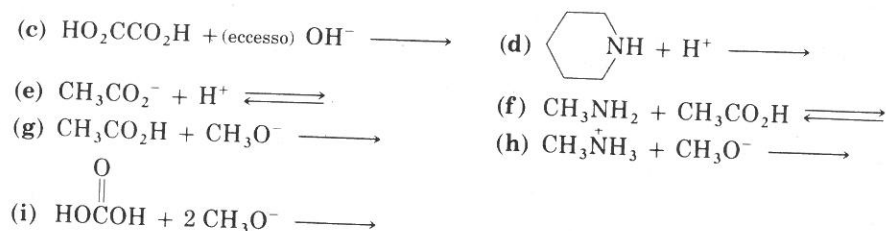
1.39 Indicate i vari tipi di legame d'idrogeno presenti in una soluzione acquosa di $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. Quale legame d'idrogeno è il più forte?

1.40 A quale composto delle seguenti coppie ritenete competa il punto di ebollizione più alto? Perché?



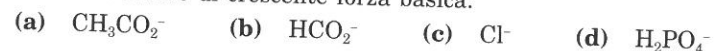
1.41 Completate le seguenti equazioni per reazioni acido-base:



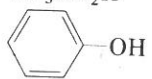
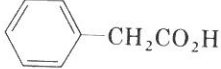


1.42 Scrivete le formule: (a) dell'acido coniugato di $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$; (b) della base coniugata di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

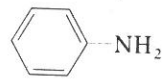
1.43 Dai valori di $\text{p}K_a$ dei rispettivi acidi coniugati (Tabella 1.8), disponete i seguenti anioni in ordine di crescente forza basica:



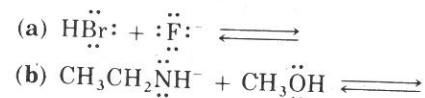
1.44 Calcolate il $\text{p}K_a$ di ognuno dei seguenti composti e disponeteli in ordine di crescente acidità.

Struttura	K_a
(a) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$1,75 \times 10^{-5}$
(b) 	$1,0 \times 10^{-10}$
(c) 	$5,2 \times 10^{-5}$
(d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\sim 10^{-16}$
(e) CH_3CH_3	$\sim 10^{-50}$

1.45 Calcolate il $\text{p}K_b$ delle seguenti basi, e disponetele in ordine di crescente basicità:

Struttura	K_b
(a) CH_3CNH_2	$4,3 \times 10^{-14}$
(b) 	$4,3 \times 10^{-10}$
(c) $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$	$6,8 \times 10^{-4}$

1.46 Completate le seguenti equazioni per reazioni di equilibrio e variate la lunghezza delle frecce per indicarne la direzione.

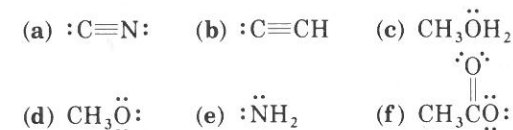


1.47 Calcolate il pH approssimato di una soluzione preparata con 0,0200 mol di acido acetico e 0,0100 mol di idrato sodico in 100,00 ml di acqua.

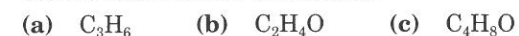
Problemi di riepilogo

1.48 Il cloruro di piombo (IV), PbCl_4 , è liquido a temperatura ambiente (p.f. -15°), mentre il cloruro di piombo (II), PbCl_2 , è un solido alto fondente (p.f. 501°). Che cosa suggeriscono queste proprietà riguardo il tipo di legami presenti in questi due composti?

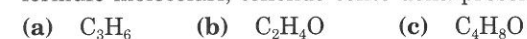
1.49 Assegnate la carica ionica spettante ad ognuno dei seguenti ioni:



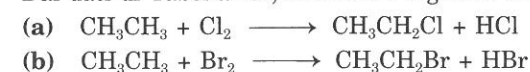
1.50 Nessuno dei seguenti composti contiene doppi legami. Indicate, per ognuno, almeno una formula condensata.



1.51 Scrivete una o più formule di struttura condensate per ognuna delle seguenti formule molecolari, tenendo conto della presenza di un doppio legame.

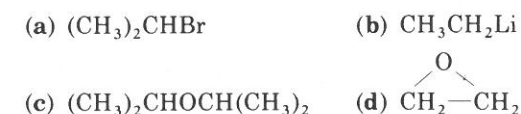


1.52 Dai dati di Tabella 1.4, calcolate i seguenti calori di reazione:



Quale reazione libera più energia?

1.53 Prendendo in considerazione l'elettronegatività degli elementi interessati, mostrate con equazioni la più probabile posizione di scissione eterolitica delle seguenti molecole:

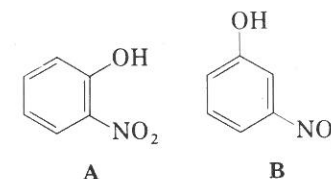


1.54 BF_3 ha momento dipolare uguale a zero: suggerite la geometria della molecola.

1.55 Disponete i seguenti composti secondo la crescente solubilità in acqua:

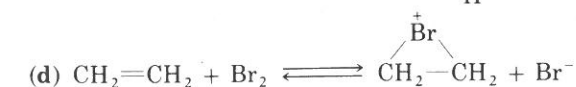
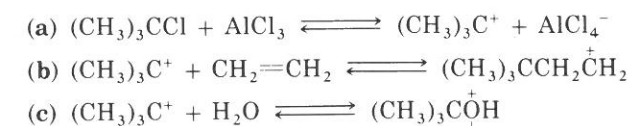


1.56 Rappresentare con formule il motivo per cui il composto A bolle a temperatura molto inferiore di B.

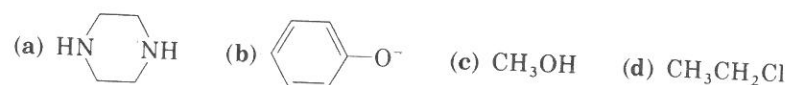


1.57 L'etere dietilico $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ e l'1-butanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ hanno uguale solubilità in acqua; il punto di ebollizione dell'1-butanol è 83° più alto di quello del dietil etere. Quale spiegazione si può offrire ai dati sperimentali?

1.58 Indicate quale reagente, nelle seguenti reazioni, è l'acido di Lewis, e quale è la base di Lewis.

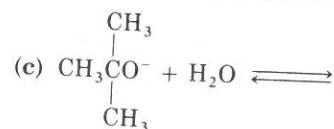
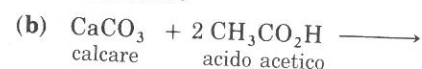
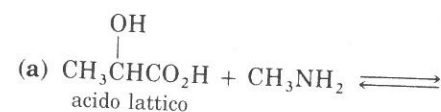


1.59 Per ognuna delle seguenti strutture, indicate il più probabile punto di attacco da parte di un acido di Lewis.



1.60 Un alcol (come l'acqua) può comportarsi da acido debole e da base debole. Scrivete le equazioni delle reazioni del metanolo (CH₃OH) con: (a) acido solforico concentrato; (b) sodioammide (NaNH₂), base fortissima.

1.61 Completate le seguenti equazioni:



1.62 Durante la fatica, una parte dell'energia muscolare proviene dalla trasformazione anaerobica (senza ossigeno) del glucosio in acido lattico (cfr. Problema 1.61a). A sua volta, l'acido lattico reagisce: (a) con ioni bicarbonato (HCO₃⁻); (b) con ioni fosfato acido (HPO₄²⁻). Scrivete le relative equazioni.

1.63 Il pK_a del fenolo è 10,00. Calcolate il pH di una soluzione acquosa di fenolo 0,010 M.

1.64 Calcolate il pH approssimato di una soluzione 0,100 M in acido acetico e 0,200 M in ione acetato. (L'acido acetico ha pK_a = 4,75).

2 ▼

Orbitali e loro ruolo nel legame covalente

Nel Capitolo 1 abbiamo accennato agli orbitali atomici ed al legame covalente. Esamineremo ora la formazione di legami covalenti da orbitali molecolari, riferendoci alle varie teorie proposte: la **teoria degli orbitali molecolari**, descrizione matematica degli orbitali, della loro energia, e delle loro interazioni; la **teoria della repulsione delle paia di elettroni di valenza**, che può spiegare gli angoli di legame e la geometria molecolare; la **teoria del legame di valenza** che descrive i legami e le loro interazioni. Ognuna di queste teorie ha pregi e limiti per comprendere la struttura e le proprietà dei composti organici; presenteremo alcuni concetti fondamentali, senza addentrarci nel loro confronto. Vi convincerete che la conoscenza degli orbitali molecolari e della forma delle mo-

lecole è fondamentale per studiare l'andamento di una reazione, sia che avvenga in laboratorio, sia nelle cellule viventi.

SEZIONE 2.1

Proprietà delle onde

Fino al 1923 i chimici ritenevano gli elettroni particelle cariche negativamente ruotanti attorno ai nuclei atomici. Nel 1923, il francese L. de Broglie presentò un'idea rivoluzionaria: gli elettroni hanno proprietà ondulatorie, oltre a proprietà proprie delle particelle. Malgrado lo scetticismo con cui fu accolta, l'idea di de Broglie si sviluppò a tal punto da evolvere nell'odierno concetto quanto-meccanico del movimento degli elettroni e nella teoria degli orbitali molecolari.

La meccanica quantistica è un argomento matematico. Per comprendere i legami covalenti, non è necessario conoscere le equazioni matematiche, purché si tenga conto delle conclusioni degli studi quanto-meccanici. Soffermiamoci dunque su alcuni concetti fondamentali di meccanica ondulatoria che sono alla base delle attuali teorie sul legame covalente.

Prendiamo dapprima in considerazione alcune semplici onde stazionarie (Figura 2.1), quali si originano, ad esempio, quando si tocca una corda fissata alle estremità, come quella di una chitarra. Queste onde si propagano in un'unica dimensione. Le onde stazionarie provocate battendo su un tamburo sono bidimensionali; il sistema ondulatorio di un elettrone è tridimensionale. L'**ampiezza** dell'onda stazionaria è l'altezza, positiva o negativa, rispetto alla posizione di riposo, ad esempio, della corda. (Si noti che l'ampiezza si indica con + e -, che sono segni matematici, e non rappresentano cariche.) Un **nodo** è una posizione nell'onda in cui l'ampiezza è uguale a zero: corrisponde alla posizione, nella corda della chitarra, che resta immobile mentre la corda vibra.

Due onde stazionarie possono essere **in fase** o **fuori fase**, una rispetto all'altra. Sono possibili stati intermedi, in cui le onde sono solo parzialmente in fase.

Possiamo illustrare queste definizioni prendendo in considerazione due sistemi di onde in due identiche corde vibranti. Se l'ampiezza positiva e negativa delle due onde si corrispondono, le due onde sono *in fase*. Se i segni matematici delle ampiezze sono opposti, le onde sono *fuori fase* (Figura 2.2).

Se due onde in fase si sovrappongono sulla stessa corda, esse si **rinforzano**. Il rinforzo è rappresentato dalla somma delle funzioni matematiche dello stesso segno che descrivono le onde stesse. Se due onde fuori fase si sovrappongono, si ha, invece, **interferenza**. L'interferenza è rappresentata dalla somma di due fun-

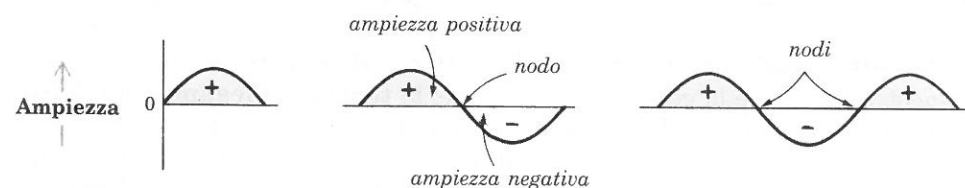


FIGURA 2.1 Onde stazionarie di una corda vibrante, avente estremità fisse (ampiezze positive colorate in rosa).

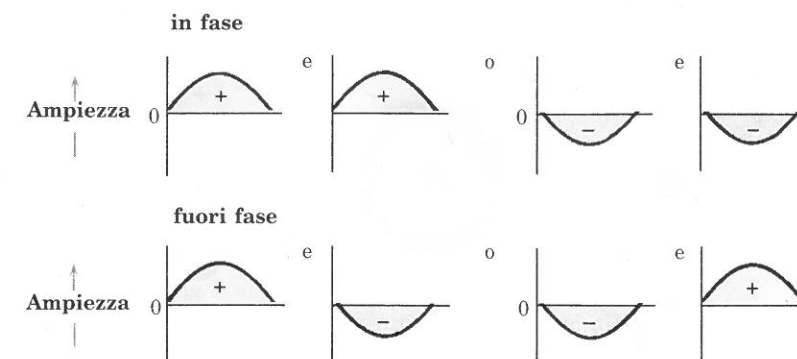


FIGURA 2.2 Due onde stazionarie possono essere in fase o fuori fase.

zioni matematiche di segno opposto. In caso di completa interferenza, un'onda cancella l'altra. La sovrapposizione parziale di due onde fuori fase dà origine a un nodo. La figura 2.3 illustra il rinforzo e l'interferenza.

Sebbene il sistema ondulatorio tridimensionale dell'elettrone sia più complicato del sistema monodimensionale di una corda, i concetti sono simili. Ogni orbitale atomico di un atomo si comporta come una funzione d'onda, e può avere ampiezza positiva o negativa. Se l'orbitale possiede ampiezza positiva ed ampiezza negativa, esso presenta un nodo. La Figura 2.4 rappresenta gli orbitali 1s, 2s, e 2p, con i segni di ampiezza ed i nodi.

Un orbitale atomico può sovrapporsi ad un orbitale atomico di un altro atomo. Se gli orbitali che si sovrappongono sono in fase, il risultato è il rinforzo, e si ha un **orbitale molecolare di legame**. L'interazione tra orbitali atomici fuori fase provoca, invece, interferenza, e crea un nodo tra i due nuclei. L'interferenza genera **orbitali molecolari di antilegame**. Le definizioni di orbitali di legame e di antilegame saranno riprese in Sezione 2.2B. (I calcoli delle funzioni d'onda che descrivono la sovrapposizione degli orbitali sono somme algebriche, indicate come **combinazione lineare di orbitali atomici, LCAO**).

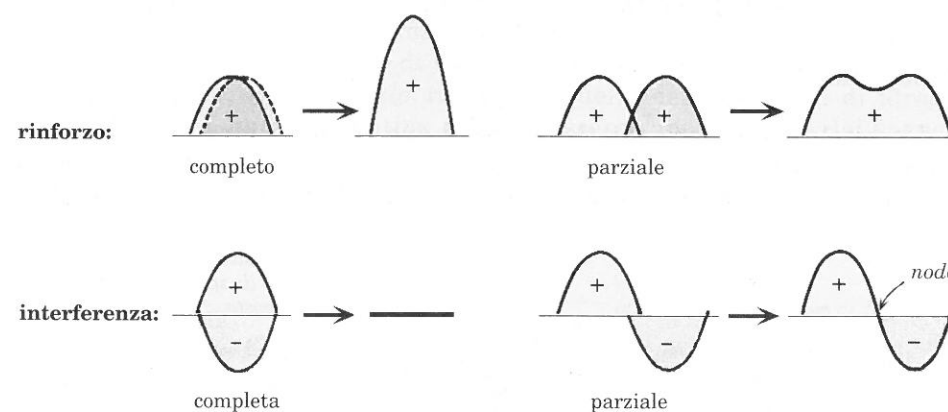


FIGURA 2.3 Rinforzo e interferenza di onde.

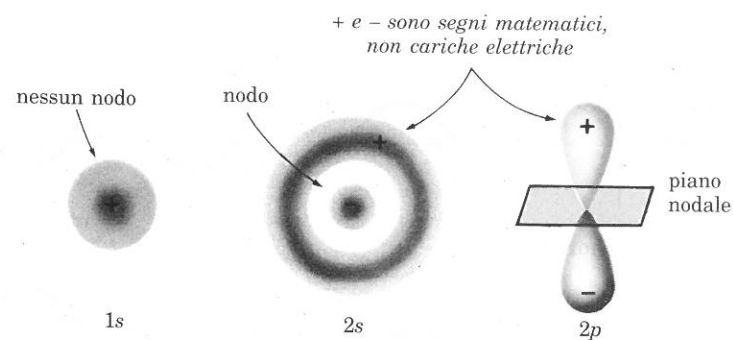


FIGURA 2.4 Orbitali 1s, 2s, e 2p. I segni + e - indicano il segno dell'ampiezza degli orbitali.

SEZIONE 2.2

Legame nella molecola d'idrogeno

L'idrogeno (H_2) è la molecola più semplice. Ci occuperemo del legame covalente della molecola d'idrogeno poiché molte caratteristiche di questo legame sono simili a quelle di legami covalenti più complessi.

Consideriamo due atomi di idrogeno isolati, ciascuno con un singolo elettrone in un orbitale atomico 1s. Man mano che questi due atomi cominciano a formare un legame, l'elettrone di ciascun atomo viene attratto dal nucleo dell'altro atomo, oltre che dal proprio nucleo. Quando i nuclei vengono a trovarsi a una ben determinata distanza (la distanza di legame, 0,74 Å per H_2), gli orbitali atomici si compenetrano, o sovrappongono, rinforzandosi l'un l'altro: si ha un orbitale molecolare di legame. Questo orbitale molecolare circonda entrambi i nuclei d'idrogeno e contiene due elettroni appaiati (uno da ciascun H). I due elettroni sono ora attratti equamente dai due nuclei. Poiché gran parte della densità elettronica carica negativamente di questo nuovo orbitale si trova tra i due nuclei carichi positivamente, la repulsione tra i nuclei stessi è minimizzata. Questo orbitale molecolare costituisce il legame covalente tra i due atomi in H_2 (Figura 2.5).

A. Il legame sigma

L'orbitale molecolare che tiene uniti i due atomi di idrogeno è *cilindricamente simmetrico*, cioè simmetrico intorno alla linea, o asse, che congiunge i due nuclei. Se si considera questa linea come l'asse di una ruota, e si fa ruotare

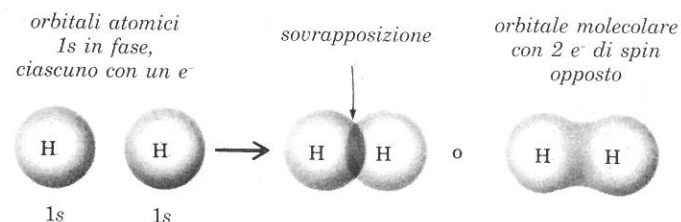
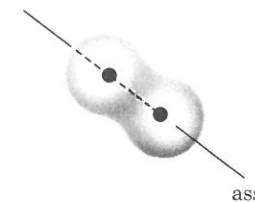
FIGURA 2.5 Formazione dell'orbitale molecolare da orbitali 1s in fase, per H_2 .

FIGURA 2.6 Legame sigma dell'idrogeno; è simmetrico attorno all'asse che unisce i due nuclei.

l'orbitale attorno a questo asse, e l'orbitale ci appare sempre uguale, malgrado la rotazione, l'orbitale è simmetrico attorno a quell'asse (Figura 2.6).

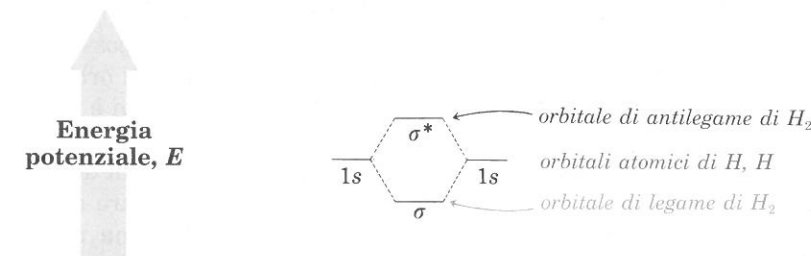
Qualsiasi orbitale molecolare simmetrico intorno all'asse che collega i nuclei è chiamato **orbitale molecolare sigma** (σ): il legame è un **legame sigma**. Il legame in H_2 è uno dei tanti legami sigma che incontreremo. (Incontreremo anche orbitali molecolari diversi dagli orbitali sigma, cioè orbitali non simmetrici attorno all'asse nucleare.)

B. Orbitale di legame e orbitale di antilegame

Quando due onde si sovrappongono, possono rinforzarsi o interferire tra loro. L'addizione dei due orbitali atomici 1s, in fase, di due atomi di idrogeno, provoca rinforzo e si ha un orbitale molecolare di legame σ con un'elevata densità elettronica tra i nuclei legati.

Due onde fuori fase interferiscono tra loro. L'interferenza di due orbitali atomici fuori fase di due atomi d'idrogeno dà un orbitale molecolare con un *nodo tra i nuclei*. La probabilità di trovare un elettrone tra i nuclei in questo orbitale molecolare è *molto bassa*. Conseguentemente, questo particolare orbitale molecolare crea un sistema in cui i due nuclei non sono schermati dalla coppia di elettroni, e si ha repulsione tra i nuclei. Per la repulsione nucleare, il sistema ha un'energia più elevata del sistema costituito dai due singoli atomi di H. Questo orbitale di elevata energia è l'**orbitale di antilegame**; in questo caso si tratta di un orbitale σ^* (l'asterisco significa "antilegame"). La Figura 2.7 confronta la forma dell'orbitale σ e dell'orbitale σ^* per H_2 .

L'energia della molecola H_2 , con due elettroni nell'orbitale di legame σ , è *più bassa* di 104 kcal/mole della somma delle energie dei due singoli atomi di idrogeno separati. Al contrario, l'energia di una molecola avente gli elettroni nell'orbitale di antilegame σ^* , è *più elevata* rispetto a quella dei due atomi di idrogeno separati. Queste energie relative possono essere rappresentate dal seguente diagramma:



Un orbitale molecolare, come un orbitale atomico, può contenere: nessun elettrone; un elettrone; due elettroni appaiati. In una molecola d'idrogeno, i due elet-

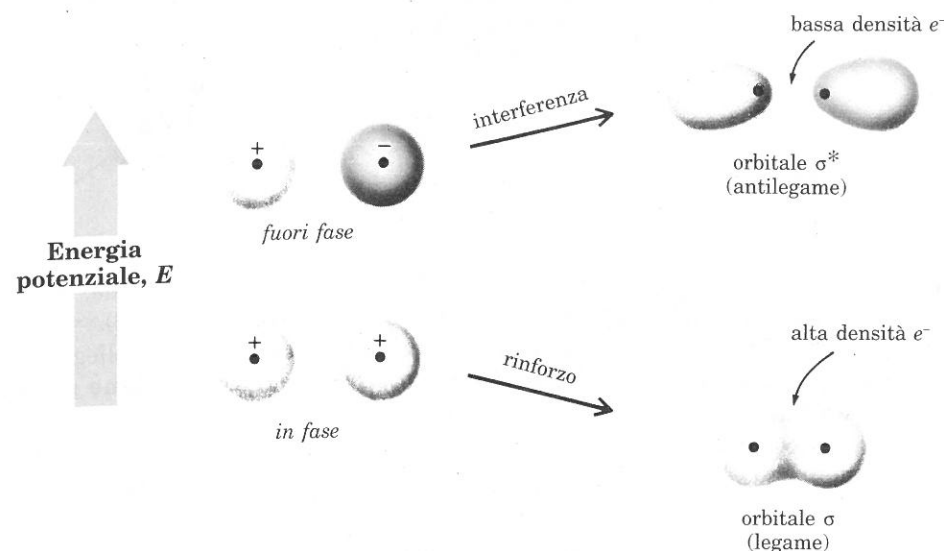
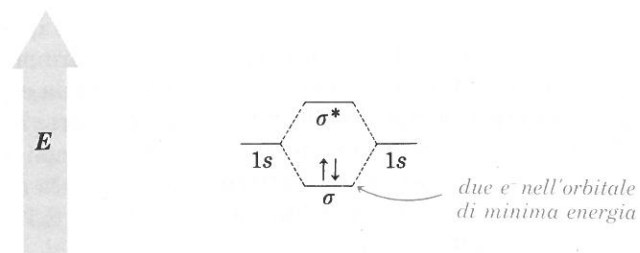


FIGURA 2.7 Rinforzo e interferenza di due orbitali 1s (+ e - si riferiscono alle fasi delle due funzioni d'onda, non a cariche elettriche).

troni si dispongono nell'orbitale disponibile di minima energia, l'orbitale di legame σ . Nel seguente diagramma, un paio di elettroni di spin opposto è rappresentato da un paio di frecce, di cui una è rivolta verso l'alto e l'altra verso il basso.



Nel Capitolo 1 si è detto che elettroni di orbitali atomici diversi hanno diversa energia, a causa delle differenti distanze di questi elettroni dal nucleo. L'elevato contenuto energetico di una molecola con elettroni in un orbitale di antilegame (rispetto al contenuto energetico di una molecola con elettroni in un orbitale di legame) non è dovuto al fatto che vi siano elettroni a diversa distanza dai nuclei. L'elevata energia deriva, invece, dalla presenza del nodo, tra i nuclei.

Per la molecola d'idrogeno, gli orbitali σ e σ^* sono nella stessa regione generale dello spazio. Malgrado che due particelle materiali non possano occupare lo stesso spazio nello stesso tempo, due orbitali possono farlo. Gli orbitali, infatti, non sono materia, ma semplicemente regioni dello spazio in cui vi è notevole probabilità di trovare un elettrone di una particolare energia.

A tutti gli orbitali molecolari di legame sono associati orbitali di antilegame. In ogni caso, una molecola con elettroni in un orbitale molecolare di legame ha energia più bassa di quella degli atomi non legati, mentre una molecola con elettroni in un orbitale di antilegame ha energia più elevata rispetto agli atomi non legati. Poiché gli orbitali di antilegame hanno un'elevata energia, gli elettroni, in generale, non vi si trovano. La maggior parte della chimica riportata in questo testo tratta di molecole nel loro **stato fondamentale**, in cui gli elettroni sono in

orbitali di minima energia. Incontreremo però alcune situazioni in cui una molecola assorbe energia e un elettrone viene promosso da un orbitale di bassa energia ad uno di più elevata energia. Quando uno o più elettroni di una molecola non si trovano negli orbitali di minima energia, si dice che la molecola è in uno **stato eccitato**.

SEZIONE 2.3

Aspetti generali degli orbitali di legame e di antilegame

Ricordiamo alcune regole generali che riguardano tutti gli orbitali molecolari, non solo quelli di H_2 :

1. Ogni orbitale (molecolare o atomico) può contenere al massimo due elettroni, che devono avere spin opposto.
2. Il numero di orbitali molecolari è uguale al numero di orbitali atomici impiegati nella loro formazione. (Per H_2 , due orbitali atomici 1s generano due orbitali molecolari: σ e σ^* .)
3. Quando gli orbitali molecolari si riempiono di elettroni, gli orbitali di minima energia si riempiono per primi. Se due orbitali sono degeneri (di uguale energia), ciascuno riceve un elettrone prima che l'uno o l'altro siano completati.

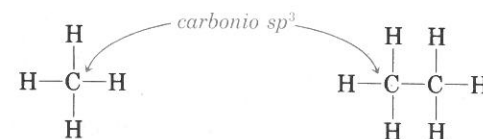
SEZIONE 2.4

Orbitali ibridi del carbonio

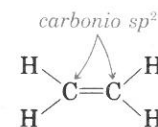
Quando un atomo di idrogeno diviene parte di una molecola, utilizza il suo orbitale atomico 1s per formare il legame. Per il carbonio, la situazione è diversa. Il carbonio ha due elettroni nell'orbitale 1s, e quindi il suo orbitale 1s è completo e non viene usato nella formazione di legami. Gli elettroni di legame del carbonio sono i quattro elettroni del *secondo livello energetico*.

Al secondo livello energetico, vi sono quattro orbitali atomici: un orbitale 2s e tre orbitali 2p. Il carbonio non usa questi quattro orbitali allo stato puro, per legarsi, ma li mescola, o **ibrida**, in uno dei tre diversi modi seguenti:

1. **ibridazione sp^3** , usata quando il carbonio forma quattro legami semplici.



2. **ibridazione sp^2** , usata quando il carbonio forma un doppio legame.



3. **ibridazione sp** , usata quando il carbonio forma un triplo legame o doppi legami cumulati. (Nei composti con doppi legami *cumulati* due doppi legami competono ad un singolo atomo di carbonio.)

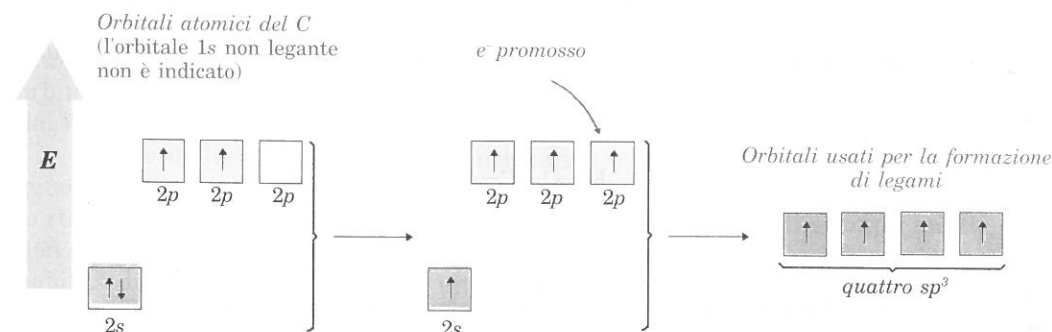


Perché un atomo di carbonio forma composti utilizzando orbitali ibridi piuttosto che orbitali atomici non ibridati? L'ibridazione fornisce legami più forti, grazie ad una maggiore sovrapposizione, e porta a molecole più stabili, di minore energia. Nella seguente discussione dei vari tipi di ibridazione, si noti che la *forma* di ciascun orbitale ibrido è adatta alla massima sovrapposizione con un orbitale di un altro atomo e che la *geometria* dei tre tipi di orbitali ibridi consente che i gruppi legati siano il più lontano possibile l'uno dall'altro, in modo da minimizzare le reciproche repulsioni.

A. Ibridazione sp^3

Nel metano (CH_4) l'atomo di carbonio è legato agli atomi di idrogeno mediante quattro legami equivalenti. Ciascun legame C—H ha una lunghezza di legame di 1,09 Å ed un'energia di dissociazione di legame di 104 kcal/mole. L'angolo di legame tra ciascun legame C—H è di $109,5^\circ$. Già da questi dati sperimentali è evidente che il carbonio non forma legami utilizzando un orbitale atomico s e tre orbitali atomici p , poiché, in tal caso, i quattro legami C—H non sarebbero equivalenti.

Secondo la teoria odierna, questi quattro legami equivalenti si originano da una completa ibridazione dei quattro orbitali atomici (un orbitale $2s$ e tre orbitali $2p$) per formare quattro orbitali equivalenti sp^3 . Perché ciò avvenga, uno degli elettroni $2s$ deve essere promosso ad un orbitale $2p$ vuoto. La promozione richiede energia (circa 96 kcal/mole), ma quest'energia viene largamente compensata dalla contemporanea formazione dei legami. Gli orbitali sp^3 hanno uguale energia, un po' più alta di quella degli orbitali $2s$, un po' più bassa di quella degli orbitali $2p$. Ogni orbitale sp^3 contiene un elettrone per la formazione di legame.



Il diagramma qui sopra riportato è un **diagramma orbitalico**. Ciascuna casella rappresenta un orbitale. Le energie relative dei vari orbitali sono messe in evidenza dall'altezza delle caselle nel diagramma. Gli elettroni sono rappresentati da frecce, e la direzione dello spin elettronico è indicata dalla direzione della freccia.

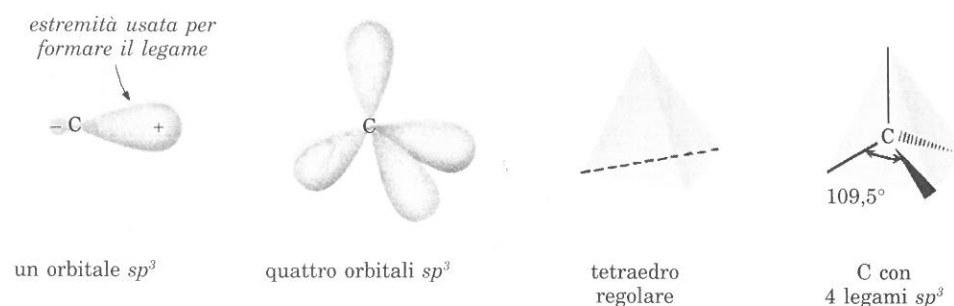


FIGURA 2.8 I quattro orbitali ibridi sp^3 del carbonio sono diretti verso i vertici di un tetraedro regolare.

L'orbitale sp^3 , risultante dal mescolamento degli orbitali $2s$ e $2p$, ha una forma che si avvicina a quella di una clava: ha due lobi, uno grande ed uno piccolo (di ampiezza opposta), con un nodo in corrispondenza del nucleo. La Figura 2.8 mostra un orbitale sp^3 isolato. L'estremità piccola dell'orbitale ibrido non è utilizzata per formare legame, poiché la sovrapposizione della parte più cospicua con un altro orbitale permette una sovrapposizione più completa e porta ad un legame più forte.

Quattro orbitali ibridi sp^3 circondano il nucleo del carbonio. Per la repulsione tra elettroni di orbitali diversi, questi orbitali sp^3 si trovano il più lontano possibile l'uno dall'altro, pur originandosi tutti dallo stesso nucleo di carbonio, e quindi i quattro orbitali sono diretti verso i vertici di un tetraedro regolare (Figura 2.8). Questa geometria porta ad angoli di legame ideali di $109,5^\circ$. Un atomo di carbonio sp^3 è spesso indicato come **atomo di carbonio tetraedrico** per la geometria dei suoi legami.

Quando l'atomo di carbonio sp^3 forma legami, esso sovrappone ciascuno dei suoi quattro orbitali sp^3 (ciascuno con un elettrone) con orbitali che appartengono a quattro altri atomi (ciascun orbitale contiene a sua volta un elettrone). Nel metano (Figure 2.9 e 2.10), ciascun orbitale sp^3 del carbonio si sovrappone ad un orbitale $1s$ di un atomo di idrogeno. Ogni orbitale molecolare sp^3-s così risultante, è simmetrico attorno all'asse che passa per i nuclei del carbonio e dell'idrogeno. I legami covalenti tra C e H nel metano sono legami sigma, come i legami covalenti H—H.

L'etano (CH_3CH_3) contiene due atomi di carbonio sp^3 : essi formano un legame sigma C—C mediante sovrapposizione di un orbitale sp^3 appartenente a ciascun atomo di carbonio (legame sigma sp^3-sp^3). I rimanenti tre orbitali sp^3 di ciascun atomo di carbonio si sovrappongono ciascuno con un orbitale $1s$ di un atomo di

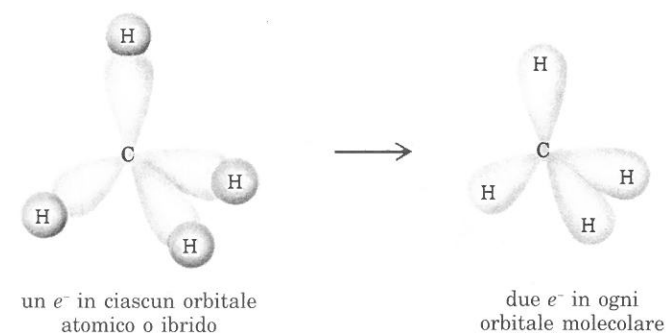


FIGURA 2.9 Formazione di legami sigma C—H nel metano, CH_4 . (I lobi minori degli orbitali sp^3 non sono indicati).

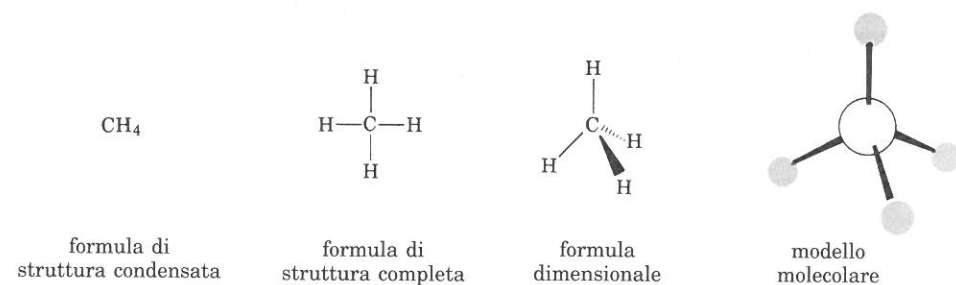


FIGURA 2.10 Diverse rappresentazioni del metano.

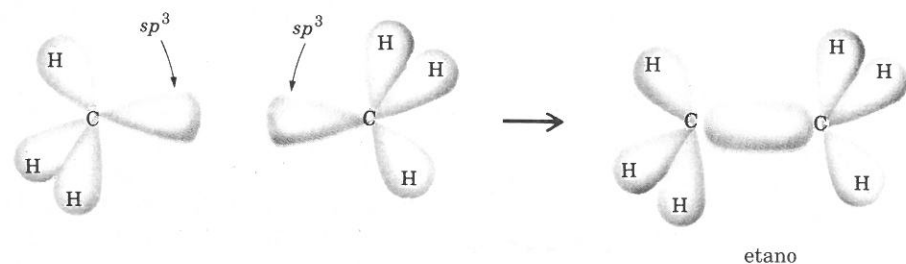
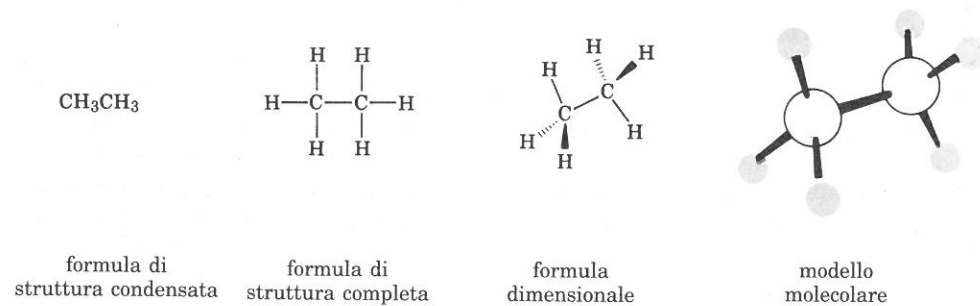
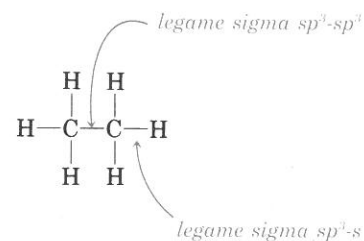
FIGURA 2.11 Formazione del legame sigma sp^3-sp^3 nell'etano, CH₃CH₃.

FIGURA 2.12 Diverse rappresentazioni dell'etano.

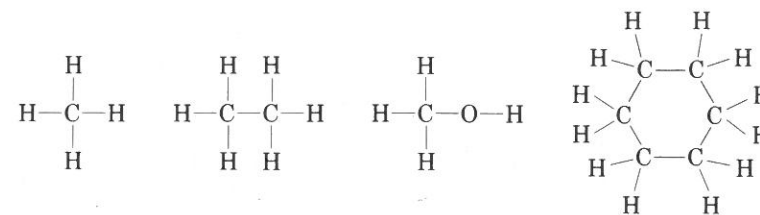
idrogeno per formare un legame sigma C—H. Ogni atomo di carbonio nell'etano è tetraedrico (Figure 2.11 e 2.12).



In ogni molecola, ogni atomo di carbonio legato ad altri quattro atomi si trova nello stato ibrido sp^3 , e i quattro legami corrispondenti a quell'atomo di carbonio sono legami sigma. Quando il carbonio è legato ad altri quattro atomi, l'ibridazione

sp^3 permette la massima sovrapposizione e pone i quattro atomi legati alla massima distanza l'uno dall'altro. Se possibile, gli angoli di legame sp^3 sono di 109,5°; vari fattori, tra cui la repulsione dipolo-dipolo o la geometria di un composto ciclico, possono provocare deviazioni da questo angolo di legame ideale.

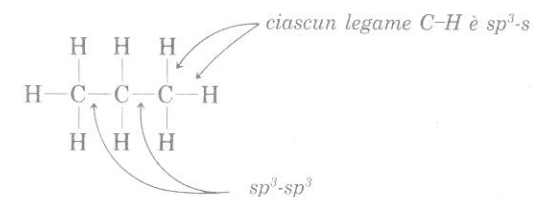
Esempi di strutture con carbonio sp^3 (ciascun C ha quattro legami sigma):



PROBLEMA CAMPIONE

Scrivere la formula di struttura completa (con tutti gli atomi e tutti i legami) del propano (CH₃CH₂CH₃). Che tipi di orbitali si sovrappongono nella formazione dei legami?

Soluzione:



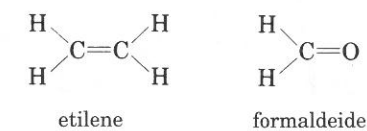
PROBLEMA PER LO STUDIO

2.1 Scrivete la formula di struttura completa dei due seguenti composti. Che tipi di orbitali si sovrappongono per formare ciascun legame?

B. Ibridazione sp^2

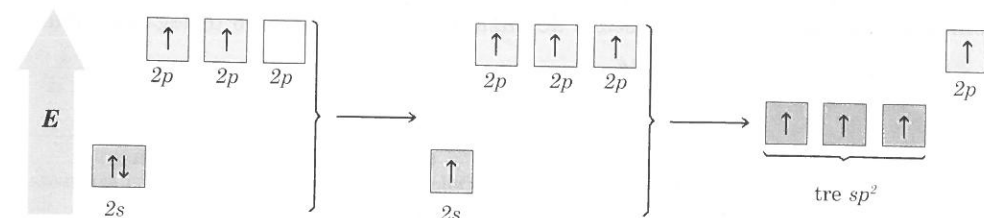
Quando il carbonio è legato ad un altro atomo con un doppio legame, l'atomo di carbonio stesso è nello stato ibrido sp^2 .

Esempi di composti con atomi di carbonio ibridati sp^2 :



Per formare orbitali leganti sp^2 , il carbonio ibrida il suo orbitale 2s con due dei suoi tre orbitali 2p. Un orbitale p rimane non ibridato sull'atomo di carbonio. Poiché per formare orbitali sp^2 vengono utilizzati tre orbitali atomici, si originano

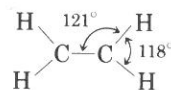
tre orbitali ibridi sp^2 . La forma di un orbitale sp^2 è simile a quella di un orbitale sp^3 : ogni orbitale sp^2 contiene un elettrone che può essere usato per formare i legami.



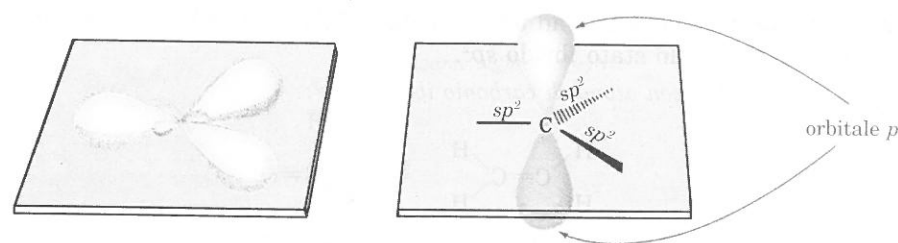
I tre orbitali sp^2 che si originano da un nucleo di carbonio si dispongono il più lontano possibile l'uno dall'altro, per cui giacciono in un piano, formando tra loro angoli idealmente uguali a 120° . Un atomo di carbonio sp^2 è detto **trigonale** (triangolare). La Figura 2.13 mostra un atomo di carbonio con tre orbitali sp^2 , ed il rimanente orbitale p , non ibridato, perpendicolare al piano sp^2 .

Nell'etilene ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), due atomi di carbonio sp^2 sono legati con un legame sigma formato dalla sovrapposizione di un orbitale sp^2 di ciascun atomo di carbonio. (Questo legame sigma costituisce uno dei legami del doppio legame). Ogni atomo di carbonio possiede ancora due orbitali sp^2 utilizzati nei legami con l'idrogeno. (Ogni atomo di carbonio ha inoltre un orbitale p , che non è mostrato nella seguente struttura.)

Struttura planare dell'etilene, con i legami sigma (gli orbitali p non sono indicati).



Che cosa succede dell'orbitale p che rimane su ciascun atomo di carbonio? Ogni orbitale p ha due lobi, uno sopra il piano dei legami sigma e l'altro (di uguale ampiezza ma di fase opposta) sotto tale piano. Ogni orbitale p contiene un elettrone. Se questi elettroni p si appaiano in un orbitale molecolare di legame, l'energia del sistema si abbassa. Gli orbitali p , nella molecola di etilene, sono paralleli tra loro, e quindi le loro estremità non possono sovrapporsi. Al contrario, essi si sovrappongono *lateralmente* (Figura 2.14). Il risultato di questa sovrapposizione laterale è il **legame π** , orbitale molecolare di legame che collega i due atomi di carbonio e si trova sopra e sotto il piano dei legami sigma. Il legame π è il secondo legame del doppio legame.



carbonio trigonale:
tre orbitali sp^2 in un piano
con angoli di 120° tra loro

FIG 2.13 orbitale p ad angolo retto
rispetto al piano

FIGURA 2.13 Carbonio nello stato ibrido sp^2 .

Il legame π è un orbitale molecolare con due lobi, contenente una coppia di e^- e avente un nodo in corrispondenza del legame sigma.

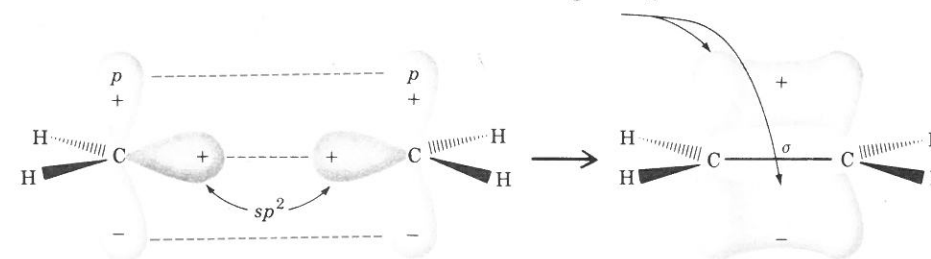
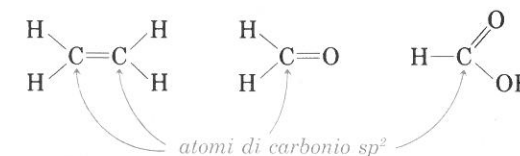


FIGURA 2.14 Formazione del legame sigma sp^2-sp^2 e del legame $p-p$ (π) nell'etilene $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (+ e - indicano le fasi delle funzioni d'onda, non cariche elettriche).

Qualsiasi atomo di carbonio legato a tre atomi si trova nello stato ibrido sp^2 . Nei composti stabili, l'orbitale p dell'atomo di carbonio sp^2 deve sovrapporsi all'orbitale p di un atomo adiacente; quest'ultimo può essere un altro atomo di carbonio, o un atomo di un diverso elemento.



C. Caratteristiche del legame π

Ciascun orbitale p di un legame π ha due lobi e presenta un nodo in corrispondenza del nucleo. Non deve sorprendere che anche l'orbitale π abbia due lobi e un nodo. L'orbitale π non è cilindricamente simmetrico, come un orbitale sigma. Come ogni altro orbitale molecolare, un orbitale π può contenere al massimo due elettroni appaiati.

Un orbitale $2p$ del carbonio ha un'energia leggermente maggiore di quella di un orbitale sp^2 . Per questo, un orbitale π , formato da due orbitali $2p$, ha un'energia leggermente maggiore ed è leggermente meno stabile di un legame sigma sp^2-sp^2 . L'energia di dissociazione del legame sigma calcolata per il doppio legame carbonio-carbonio dell'etilene è di 95 kcal/mole, mentre quella calcolata per il legame π è di 68 kcal/mole.

Gli elettroni π sono più esposti e più vulnerabili da parte dei fenomeni esterni, rispetto agli elettroni dei legami sigma. Il legame si polarizza più facilmente; si può dire che gli elettroni π sono più mobili. Gli elettroni π sono più facilmente promossi ad un orbitale di energia più alta (di antilegame). Infine, gli elettroni π sono più facilmente attaccati da altri atomi o molecole. Che significato ha questa vulnerabilità per la chimica dei composti aventi doppi legami? Un doppio legame, in una molecola, è sede di reattività chimica.

Dal punto di vista geometrico, il doppio legame dell'etilene conferisce rigidità a parte della molecola, cioè ai due atomi di C legati con doppio legame ed agli atomi

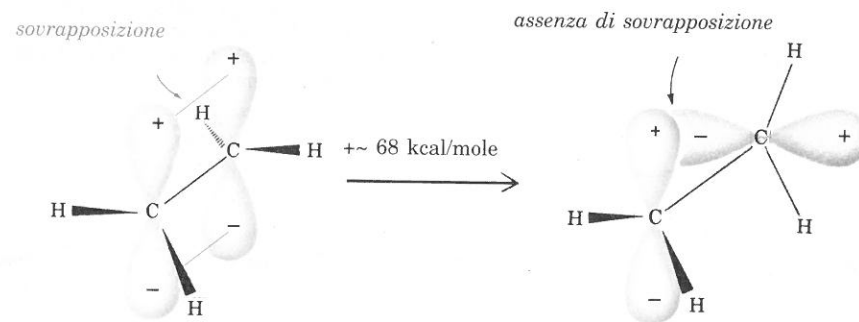
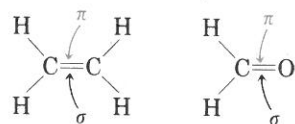


FIGURA 2.15 La parte di molecola coinvolta nel legame π si mantiene planare finché non viene fornita sufficiente energia per rompere tale legame.

ad essi direttamente legati. Come è indicato nella Figura 2.15, il doppio legame deve rompersi perché vi sia rotazione attorno all'asse congiungente i due atomi di carbonio. Nel corso di una reazione chimica, le molecole possono avere sufficiente energia (circa 68 kcal/mole) perché tale legame si rompa. In un composto conservato a temperatura ambiente, la rottura del legame π non si verifica, perché le molecole, a tale temperatura, dispongono al massimo di circa 20 kcal/mole. Sull'importanza della rigidità dei doppi legami si ritornerà nel Capitolo 4.

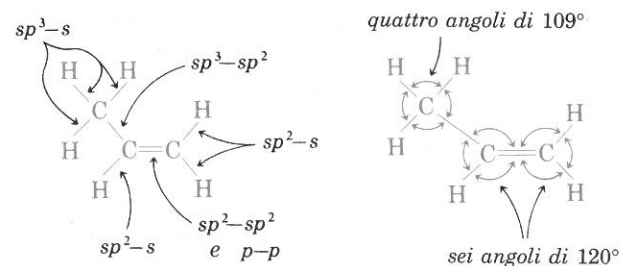
In una formula di struttura, il doppio legame è indicato da due linee identiche, anche se tale legame è la risultante di un legame sigma relativamente più forte e di un legame π relativamente più reattivo.



PROBLEMA CAMPIONE

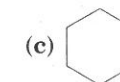
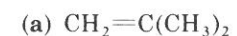
Che tipo di sovrapposizione (sp^3-s , per esempio) si ha in ciascun legame di $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$? Quali sono, approssimativamente, gli angoli di legame?

Soluzione:



PROBLEMI PER LO STUDIO

2.2 Scrivete la formula di struttura completa di ciascuno dei seguenti composti e indicate i tipi di orbitali usati per formare ciascun legame.



2.3 Disegnate la struttura del composto (b) del problema 2.2, indicando i legami π con la corretta geometria rispetto ai legami sigma. (Rappresentate i legami sigma con linee.)

D. Orbitali di legame e di antilegame dell'etilene

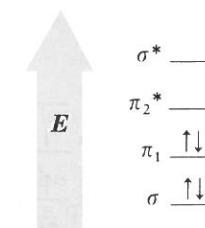
Nell'etilene, il legame sigma tra i due atomi di carbonio deriva dalla sovrapposizione di due orbitali sp^2 . L'interazione di due orbitali atomici sp^2 deve dar origine a due orbitali molecolari. Il secondo orbitale molecolare, che si origina per l'interferenza dei due orbitali sp^2 , è l'orbitale di antilegame σ^* . Tale orbitale di antilegame è simile all'orbitale σ^* dell'idrogeno: esso ha un nodo tra i nuclei dei due atomi di carbonio ed ha energia elevata. I due elettroni del legame sigma C—C nell'etilene occupano generalmente l'orbitale σ , di minore energia.

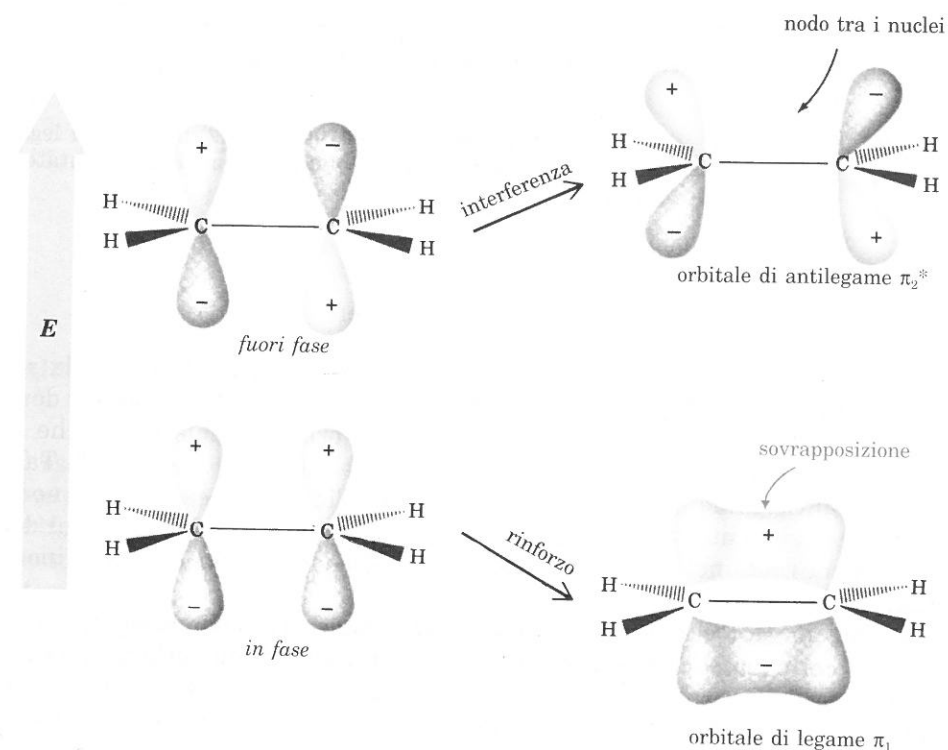
Nel legame π che lega i due atomi di carbonio dell'etilene, ciascun atomo di carbonio contribuisce con un orbitale p , per un totale di due orbitali atomici p ; devono originarsi quindi due orbitali molecolari. Uno di questi è l'orbitale π che proviene dalla sovrapposizione di due orbitali p in fase. Il secondo orbitale è l'orbitale di antilegame π^* che proviene dall'interferenza tra due orbitali p di fase opposta. Questi due orbitali, di legame e di antilegame, sono spesso indicati, rispettivamente, π_1 e π_2^* . Alcune molecole contengono vari orbitali π che vengono numerati in ordine di energia crescente, in modo da differenziarli. (Abitualmente non si usa, invece, numerare i diversi orbitali σ , poiché gli orbitali σ^* sono di minore importanza per il chimico organico.)

Nella Figura 2.16 sono rappresentati gli orbitali π_1 e π_2^* dell'etilene. Tra i nuclei dei due atomi di carbonio, oltre al nodo in corrispondenza del legame σ , si ha un nodo relativo all'orbitale π_2^* . Tra i nuclei, in questo orbitale, vi è un minimo di densità elettronica π ; infatti, l'orbitale π_2^* ha un livello energetico più elevato dell'orbitale π_1 . Quando l'etilene è nello stato fondamentale, gli elettroni del doppio legame si trovano nell'orbitale di bassa energia π_1 .

Il seguente diagramma confronta l'energia degli orbitali σ , σ^* , π_1 e π_2^* e indica che l'orbitale σ^* ha un'energia più elevata dell'orbitale π_2^* . La quantità di energia necessaria per promuovere un elettrone dall'orbitale σ all'orbitale σ^* è quindi maggiore di quella necessaria per promuovere un elettrone π all'orbitale π^* .

Stato fondamentale di $\text{C}=\text{C}$ nell'etilene:

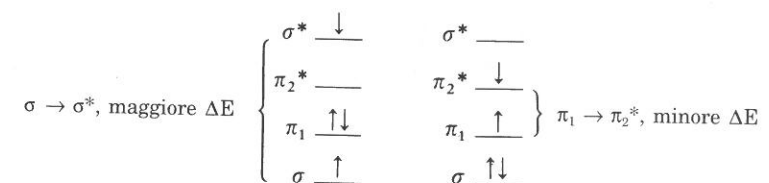


FIGURA 2.16 Orbitali di legame π_1 e di antilegame π_2^* dell'etilene.

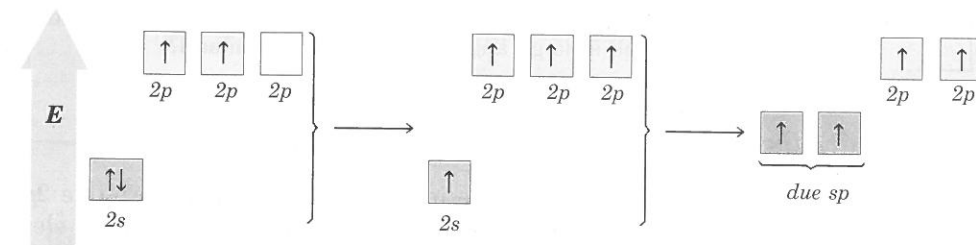
Perché per promuovere un elettrone σ è richiesta più energia di quella necessaria per promuovere un elettrone π ? Gli elettroni di legame sigma si trovano vicino al nucleo e, in generale, proprio sull'asse che congiunge i nuclei. La promozione di uno di questi elettroni provoca una severa repulsione tra i nuclei. Al contrario, gli elettroni di legame π sono più lontani dal nucleo. La promozione di uno di questi elettroni non provoca un'analoga repulsione nucleare. Inoltre, quando è promosso un elettrone π , i nuclei restano schermati per la presenza degli elettroni σ .

Poiché per promuovere un elettrone sigma è necessaria una notevole quantità di energia, le transizioni elettroniche del tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ sono rare e relativamente poco importanti per il chimico organico. Sono invece più importanti le transizioni $\pi \rightarrow \pi^*$, che richiedono minore energia. Una transizione $\pi \rightarrow \pi^*$ è responsabile della visione (Capitolo 21) e così pure dell'assorbimento di energia necessaria per la fotosintesi.

Due stati eccitati possibili per $C=C$ nell'etilene:

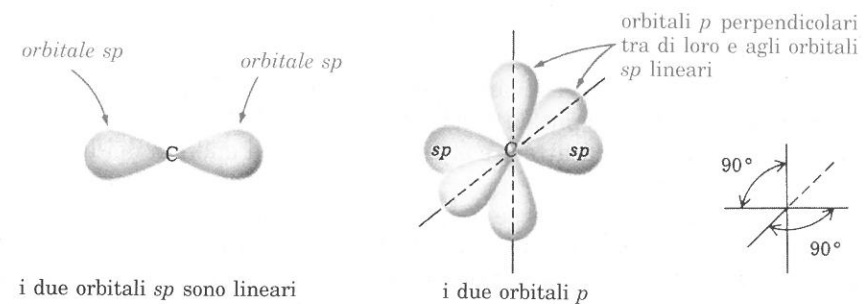
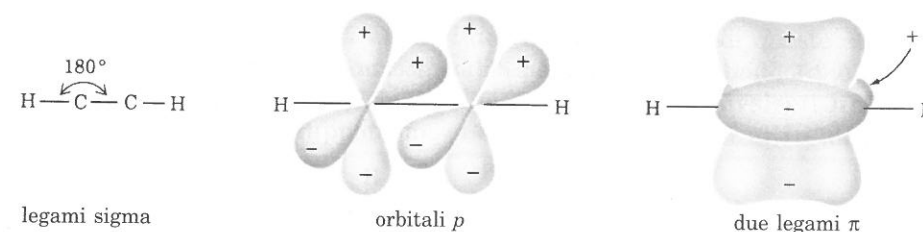
E. Ibridazione sp

Quando un atomo di carbonio è legato solo ad altri due atomi, come nell'acetilene ($CH \equiv CH$), esso ha un'ibridazione di tipo sp . Un orbitale $2s$ si mescola con un solo orbitale $2p$, per formare due orbitali ibridi sp . In questo caso, due orbitali $2p$, ciascuno con un elettrone, restano non ibridati.

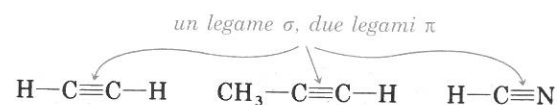


I due orbitali sp giacciono il più lontano possibile uno dall'altro, cioè lungo una retta, avendo tra di essi un angolo di 180° . Gli orbitali p sono perpendicolari uno all'altro ed alla linea degli orbitali sp (Figura 2.17).

Nell'acetilene $HC \equiv CH$, i due atomi di carbonio sono legati da un legame sigma $sp-sp$. Ciascun atomo di carbonio è pure legato ad un atomo di idrogeno da un legame sigma $sp-s$. I due orbitali p di un atomo di carbonio si sovrappongono ai due orbitali p dell'altro atomo di carbonio, per formare *due* legami π . Un legame π è sopra e sotto la linea del legame sigma, l'altro legame π è davanti e dietro il legame sigma, come indicato in Figura 2.18.

FIGURA 2.17 Ibridazione sp del carbonio.FIGURA 2.18 Legami nell'acetilene $HC \equiv CH$.

Non deve sorprendere che le reazioni chimiche di un composto contenente un triplo legame siano simili a quelle di un composto contenente un doppio legame. Invece di un solo legame π , ve ne sono due.



PROBLEMA PER LO STUDIO

- 2.4 Che tipo di sovrapposizione è presente in ciascun legame carbonio-carbonio di $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$? Quali sono gli angoli di legame approssimati?

F. Effetti dell'ibridazione sulle lunghezze di legame

Un orbitale $2s$ ha energia leggermente inferiore a quella di un orbitale $2p$. In generale, gli elettroni $2s$ sono più vicini al nucleo di quanto lo siano gli elettroni $2p$. Di conseguenza, un orbitale ibrido con elevata proporzione di carattere s ha minor energia ed è più vicino al nucleo di un orbitale ibrido con minore carattere s .

Un orbitale ibrido sp è per metà s e per metà p , cioè ha 50% di carattere s e 50% di carattere p . All'altro estremo si trova l'orbitale sp^3 , che ha solo un quarto, cioè 25%, di carattere s .

	ibridazione del carbonio	percentuale di carattere s
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	sp	50
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	sp^2	$33\frac{1}{3}$
CH_3CH_3	sp^3	25

Poiché l'orbitale sp ha un rilevante carattere s , esso è più vicino al suo nucleo e forma legami più corti e più forti dell'orbitale sp^3 . L'orbitale sp^2 è intermedio tra gli orbitali sp ed sp^3 per carattere s e per lunghezza ed energia dei legami che esso forma.

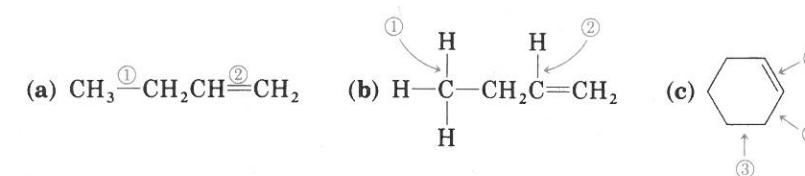
La Tabella 2.1 mostra le diverse lunghezze di legame tra i tre tipi di legami C—C e C—H. Si noti che, dei legami C—H, il più corto è il legame sp - s nell'acetilene, e il più lungo è il legame sp^3 - s nell'etano. I legami C—C presentano variazioni ancor più ampie, poiché queste distanze dipendono sia dal numero di legami che interessano l'atomo di carbonio, sia dalla loro ibridazione.

TABELLA 2.1 Effetto dell'ibridazione sulla lunghezza dei legami.

	i legami più lunghi		i legami più corti
percentuale di carattere s :	25	$33\frac{1}{3}$	50
lunghezza di legame C—C:	1.54 Å	1.34 Å	1.20 Å
lunghezza di legame C—H:	1.09 Å	1.08 Å	1.06 Å

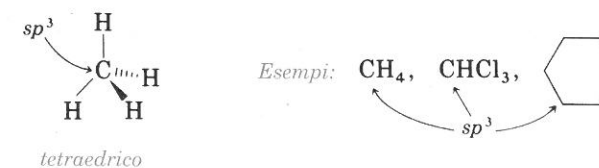
PROBLEMA PER LO STUDIO

- 2.5 Per ognuna delle seguenti strutture, elencate i legami numerati, in ordine di lunghezza di legame crescente (legame più corto per primo):

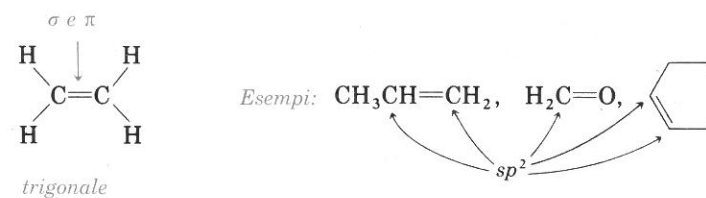


G. Riassunto degli orbitali ibridi del carbonio

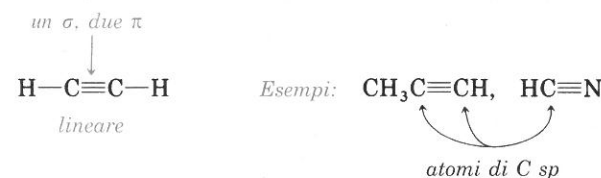
1. Quando un atomo di carbonio è legato ad *altri quattro atomi*, i legami di tale atomo sono formati da quattro orbitali equivalenti sp^3 . L'atomo di carbonio ibridato sp^3 è **tetraedrico**.



2. Quando il carbonio si lega ad *altri tre atomi*, i legami dell'atomo di carbonio sono formati da tre orbitali equivalenti sp^2 : vi è un orbitale p residuo. Gli orbitali sp^2 formano tre legami sigma; l'orbitale p si sovrappone a un orbitale p di un altro atomo per formare un legame π . L'atomo di carbonio ibridato sp^2 è **trigonale**.



3. Quando il carbonio si lega ad *altri due atomi*, i legami di questo atomo di carbonio sono formati da due orbitali equivalenti sp : si hanno due orbitali p residui. Gli orbitali sp formano due legami sigma equivalenti **lineari**. I due orbitali p si sovrappongono a due orbitali p di un altro atomo per formare due legami π .



SEZIONE 2.5

Gruppi funzionali

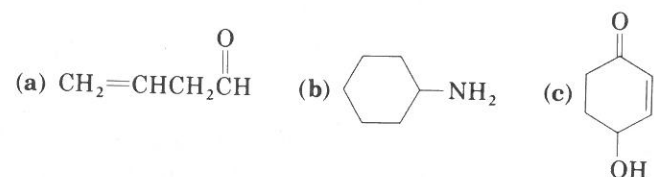
I legami carbonio-carbonio sp^3-sp^3 ed i legami carbonio-idrogeno sp^3-s sono i più comuni nei composti organici; a tali legami non compete generalmente un ruolo principale nelle reazioni organiche. È la presenza di legami π o di atomi diversi dal carbonio che conferisce reattività ad una struttura organica. Un sito dotato di reattività chimica in una molecola costituisce un **gruppo funzionale**. Un legame π o un atomo elettronegativo (o elettropositivo) in una molecola organica possono favorire una reazione chimica: entrambi sono considerati gruppi funzionali o parti di gruppi funzionali.

Alcuni gruppi funzionali



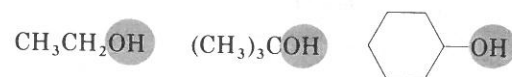
PROBLEMA PER LO STUDIO

2.6 Segnate i gruppi funzionali presenti nelle seguenti strutture:



Una serie di composti in cui si trova lo stesso gruppo funzionale, presenta analoghe reazioni chimiche. Per esempio, ciascun composto della seguente serie contiene un **gruppo ossidrilico** ($-OH$). Tutti questi composti appartengono alla classe degli **alcoli** e presentano reazioni simili.

Alcuni alcoli:



È conveniente usare formule generali per rappresentare serie di composti aventi gli stessi gruppi funzionali. Usando $R-$ per rappresentare un **gruppo alchilico** contenente solo atomi di carbonio sp^3 ed idrogeno, possiamo rappresentare un alcol come ROH . La Tabella 2.2 mostra alcuni gruppi funzionali ed alcune classi di composti con formule generalizzate. Le più comuni classi di composti organici sono elencate nell'interno di copertina.

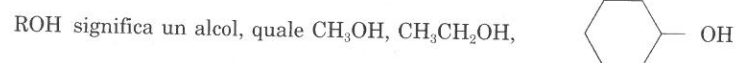
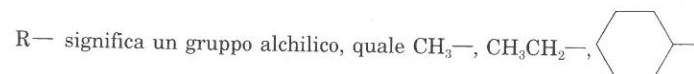


TABELLA 2.2 Alcuni gruppi funzionali e corrispondenti classi di composti

Gruppo funzionale		Classe di composti	
Struttura	Nome	Formula generale	Nome
$C=C$	doppio legame	$R_2C=CR_2$	alchene
$C\equiv C$	triplo legame	$RC\equiv CR^a$	alchino
$-NH_2$	gruppo amminico	RNH_2	ammina
$-OH$	gruppo ossidrilico	ROH	alcol
$-OR$	gruppo alcossilico	$R'OR^a$	etere

^aR' rappresenta un gruppo alchilico uguale o diverso da R.

PROBLEMA CAMPIONE

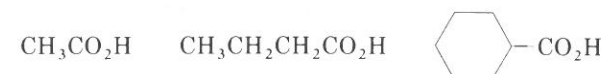
I seguenti composti sono **ammine**. Dare la formula generale di un'ammina (primaria).



Soluzione: RNH_2 .

PROBLEMA PER LO STUDIO

2.7 I seguenti composti sono **acidi carbossilici**. Scrivete la formula generale di un acido carbossilico.

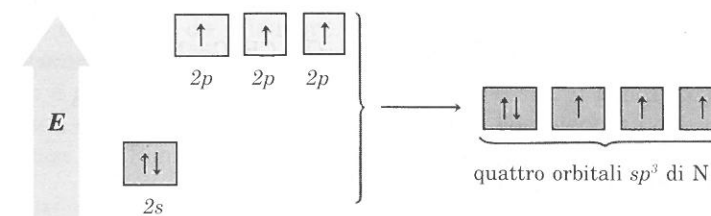


SEZIONE 2.6

Orbitali ibridi dell'azoto e dell'ossigeno

A. Ammine

Molti importanti gruppi funzionali presenti nei composti organici contengono azoto o ossigeno. Elettronicamente, l'azoto è simile al carbonio e gli orbitali atomici dell'azoto si ibridano in modo molto simile a quelli del carbonio.



Come indicano i diagrammi orbitalici, l'azoto può ibridare i suoi quattro orbitali atomici del secondo livello, a quattro orbitali di legame equivalenti, sp^3 . Vi è però un'importante differenza tra azoto e carbonio: mentre il carbonio ha quattro elettroni da distribuire in quattro orbitali sp^3 , l'azoto ha *cinque* elettroni da distribuire in quattro orbitali sp^3 . Uno degli orbitali sp^3 dell'azoto viene riem-

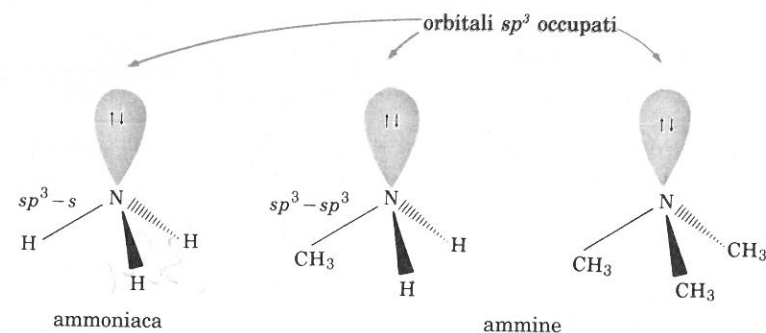


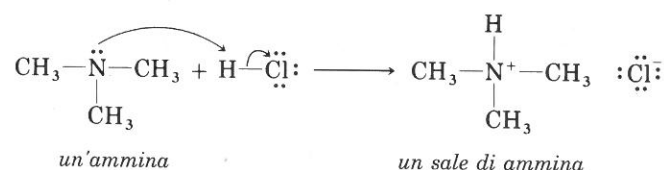
FIGURA 2.19 Struttura dell'ammoniaca e di due ammine.

pito con una coppia di elettroni, e l'azoto può formare composti con tre soli legami covalenti con altri atomi.

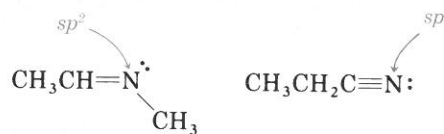
Una molecola di ammoniaca contiene un atomo di azoto sp^3 legato a tre atomi d'idrogeno. La molecola di un'ammina ha una struttura simile: un atomo di azoto sp^3 è legato ad uno o più atomi di carbonio. Nell'ammoniaca e in un'ammina, l'azoto ha un orbitale occupato da una coppia di elettroni non condivisi.

La Figura 2.19 indica la geometria e gli orbitali occupati dell'ammoniaca e di due ammine: la somiglianza delle strutture è evidente.

La presenza di una coppia di elettroni non condivisi in un orbitale occupato dell'atomo di azoto dell'ammoniaca e delle ammine, fa sì che questi composti si comportino da basi. Quando un'ammina è trattata con un acido, questi elettroni non condivisi sono utilizzati per formare un legame sigma con l'acido. Il prodotto è un **sale dell'ammina**.

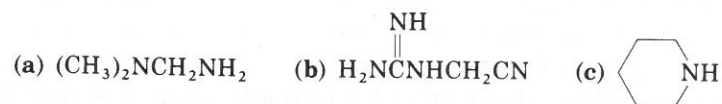


Come il carbonio, l'azoto è presente nei composti organici anche negli stati ibridi sp^2 ed sp . Pure in questi casi, la principale differenza tra azoto e carbonio è la presenza di una coppia di elettroni non condivisi in uno degli orbitali dell'azoto.



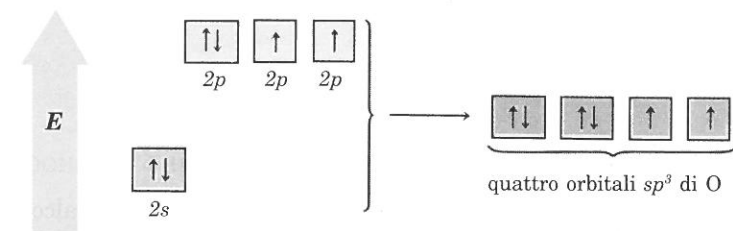
PROBLEMA PER LO STUDIO

2.8 Scrivete la formula di struttura completa di ciascuno dei seguenti composti e indicate il tipo di orbitali che si sovrappongono nella formazione di ogni legame:

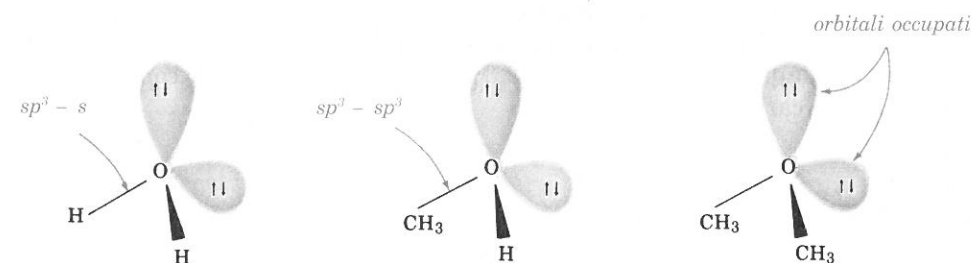


B. Acqua, alcoli, eteri

Come il carbonio e l'azoto, anche l'ossigeno forma legami con orbitali ibridi sp^3 . Poiché l'ossigeno ha sei elettroni di valenza, esso forma due legami covalenti ed ha due orbitali occupati.



Numerose classi di composti organici contengono atomi di ossigeno sp^3 . Consideriamo, per ora, gli alcoli e gli eteri: ROH e ROR'. Negli alcoli e negli eteri, il legame che coinvolge l'ossigeno è del tutto analogo al legame dell'ossigeno nell'acqua: l'ossigeno è ibridato sp^3 ed ha due paia di elettroni di valenza non condivisi, come indicato in Figura 2.20.

FIGURA 2.20 Legami nelle molecole di acqua, dell'alcol CH_3OH , e dell'etere CH_3OCH_3 .

C. Composti carbonilici

Il **gruppo carbonilico** ($C=O$) contiene un atomo di carbonio sp^2 legato ad un atomo di ossigeno mediante un doppio legame. È logico pensare che l'ossigeno carbonilico sia in uno stato ibrido sp^2 , analogamente all'atomo di carbonio, ma non si conosce con sicurezza l'ibridazione di un ossigeno carbonilico, poiché non vi è angolo di legame da misurare.

La geometria di un gruppo carbonilico è determinata dal carbonio sp^2 . Il gruppo carbonilico è *planare* intorno al carbonio trigonale sp^2 . Il legame carbonio-ossigeno contiene una coppia di *elettroni π esposti*. Inoltre l'ossigeno ha *due paia di elettroni non condivisi*. La Figura 2.21 mostra la geometria di un gruppo carbonilico.

Gruppo carbonilico:



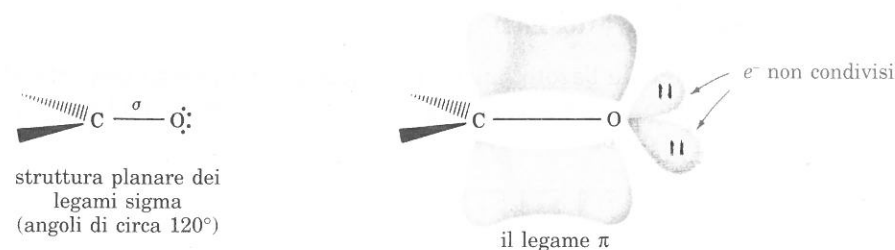


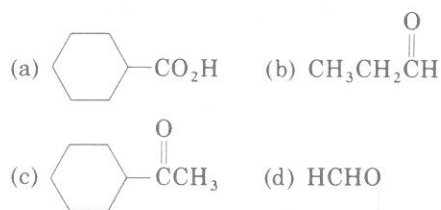
FIGURA 2.21 Legami nel gruppo carbonilico.

Il gruppo $C=O$ è più polare del gruppo $C-O$ presente negli alcoli e negli eteri. Probabilmente, l'aumentata polarità è dovuta al fatto che gli elettroni π , mobili, sono più facilmente attratti verso l'ossigeno elettronegativo di quanto lo siano gli elettroni sigma del gruppo $C-O$.

Il gruppo carbonilico può far parte di gruppi funzionali diversi; i vari gruppi funzionali e le corrispondenti classi di composti sono caratterizzati dagli atomi legati al carbonio carbonilico. Se uno degli atomi legati al carbonio carbonilico è un idrogeno, si ha un **aldeide**. Se due gruppi alchilici o analoghi sono legati al carbonio carbonilico, si ha un **chetone**.

Abbiamo già incontrato gli **acidi carbossilici**, in cui un gruppo OH è legato al carbonile (Capitolo 1). La Tabella 2.3 elenca alcune classi di composti contenenti gruppi carbonilici.

PROBLEMA CAMPIONE



Classificare ciascun composto come aldeide, chetone, acido carbossilico:

Soluzione:

- (a) acido carbossilico;
 (b) aldeide;
 (c) chetone;
 (d) aldeide.

PROBLEMA PER LO STUDIO

- 2.9 Scrivete formule di struttura condensate di composti a quattro atomi di carbonio che rappresentino: (a) un'aldeide; (b) un chetone; (c) un acido carbossilico; (d) un acido carbossilico che sia anche un chetone.

TABELLA 2.3 Alcune classi di composti contenenti gruppi carbonilici.

Formula generale	Nome della classe
$\overset{O}{\parallel}RCH$ o $RCHO$	aldeide
$\overset{O}{\parallel}RCR'$	chetone
$\overset{O}{\parallel}RCOH$, $RCOOH$, o RCO_2H	acido carbossilico
$\overset{O}{\parallel}RCOR'$, $RCOOR'$, o RCO_2R'	estere
$\overset{O}{\parallel}RCNR'_2$	ammide
$\overset{O}{\parallel}CO\overset{O}{\parallel}CR'$	anidride

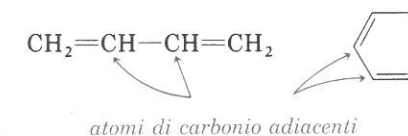
SEZIONE 2.7

Doppi legami coniugati

Una molecola organica può contenere più di un gruppo funzionale. Nei composti *polifunzionali*, ciascun gruppo può essere indipendente dagli altri, ma non è sempre così. Consideriamo qualche composto con più di un doppio legame carbonio-carbonio.

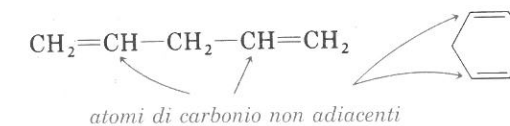
Vi sono due modi principali in cui i doppi legami possono essere reciprocamente disposti. Doppi legami provenienti da atomi adiacenti sono chiamati **doppi legami coniugati**.

Doppi legami coniugati:



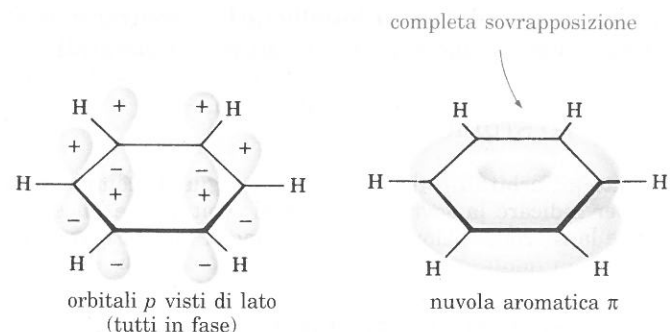
Doppi legami provenienti da atomi non adiacenti sono chiamati doppi legami **isolati** o **non coniugati**.

Doppi legami isolati:



PROBLEMI PER LO STUDIO

- 2.10 Ecco la struttura della vitamina A_1 : quanti doppi legami coniugati contiene? Ha doppi legami isolati?

FIGURA 2.23 I legami nel benzene, C_6H_6 .

che, nell'anello, i legami sono tutti uguali. Invece di un'alternanza di legami doppi e semplici, si ha una *completa delocalizzazione* dei sei elettroni p , in modo da formare una *nuvola elettronica* sopra e sotto il piano dell'anello. Tale nuvola è chiamata **nuvola aromatica π** del benzene. La Figura 2.23 rappresenta l'orbitale molecolare di legame a più bassa energia del benzene, comunemente usato per rappresentare la nuvola aromatica π . (I sei orbitali π del benzene sono in Figura 11.6). Useremo spesso un esagono con il cerchio inscritto per rappresentare il benzene e la nuvola aromatica π .

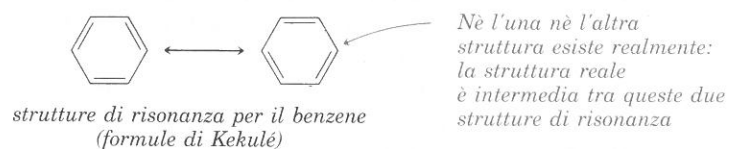
Il benzene è un componente della vasta classe dei **composti aromatici**, composti che contengono nuvole aromatiche π . Storicamente, il termine "aromatico" deriva dal fatto che molti di questi composti hanno caratteristici odori. Discuteremo in dettaglio i composti aromatici nei Capitoli 11, 12 e 18.

SEZIONE 2.9

Risonanza

Il metano (CH_4) e l'etilene ($CH_2=CH_2$) sono esempi di composti organici le cui strutture possono essere ragionevolmente descritte usando un'unica formula a legami di valenza (cioè con una linea per ciascuna coppia di elettroni di legame). In ogni caso, la linea che congiunge due simboli atomici rappresenta un legame covalente tra i due atomi.

Il benzene è un esempio di composto organico che non può essere accuratamente rappresentato da un'unica formula a legami di valenza. La delocalizzazione degli elettroni π dà origine ad un sistema in cui gli elettroni π hanno a che fare con più di due atomi. (Il cerchio inscritto nell'esagono per rappresentare la nuvola aromatica π è un simbolismo relativamente recente). Per descrivere la distribuzione degli elettroni π nel benzene con formule classiche a legami di valenza, devono essere usate *due* formule.

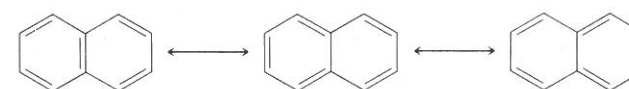


Queste due formule a legami di valenza sono chiamate **strutture di Kekulé** in onore di F.A. Kekulé, che le propose nel 1872. La proposta originale di Kekulé,

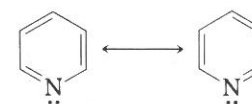
brillante anche se non corretta, proponeva che le due strutture del benzene si trasformassero una nell'altra con una tale rapidità da rendere impossibile la loro esistenza indipendente. Le due strutture di Kekulé sono tra di loro in **risonanza** e per questo vengono chiamate **simboli di risonanza** o **strutture di risonanza**. Noi sappiamo che il benzene non passa da una struttura all'altra: la reale struttura del benzene è intermedia tra le due strutture di risonanza. Il benzene è un **ibrido di risonanza** delle due strutture di risonanza.

Ogniquale volta possiamo descrivere una struttura molecolare con due o più formule a legami di valenza che differiscono *solo nella posizione degli elettroni* (generalmente elettroni π), nessuna di queste formule è in completo accordo con le proprietà chimiche e fisiche del composto. Se per un composto possono essere scritte diverse strutture di risonanza, si può ritenere che vi sia delocalizzazione della densità elettronica. Queste regole sono valide per tutte le strutture aromatiche, come pure per alcune altre strutture che incontreremo più avanti.

La reale struttura del naftalene è intermedia tra le seguenti strutture di risonanza:

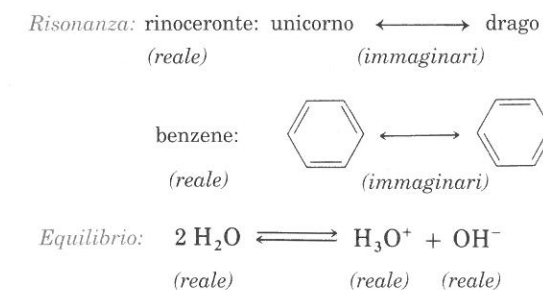


La reale struttura della piridina è intermedia tra le seguenti strutture di risonanza:



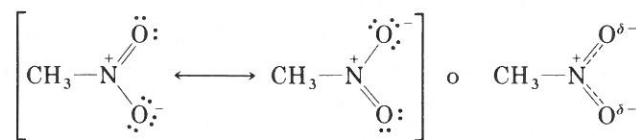
È importante notare che i simboli di risonanza non sono vere strutture: la vera struttura è la risultante di tutti i simboli di risonanza. Alcuni chimici hanno proposto, come analogia, che un rinoceronte (animale reale) potrebbe essere descritto come ibrido di risonanza di un unicorno (immaginario) e di un drago (immaginario). Un rinoceronte non passa di continuo da un unicorno a un drago, ma è semplicemente dotato delle caratteristiche ritenute proprie di entrambi.

Per indicare che due o più formule rappresentano strutture di risonanza (immaginarie) e non reali strutture in equilibrio, usiamo una freccia a due punte. Diversamente, indichiamo un equilibrio con *due* frecce.

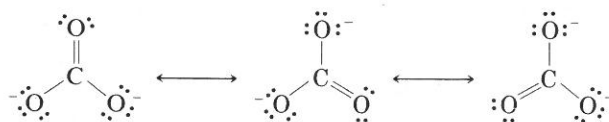


I composti aromatici non sono i soli composti per i quali singole formule a legami di valenza sono inadeguate. Il **nitrogruppo** ($-NO_2$) è un gruppo di atomi che può essere descritto nel modo migliore usando strutture di risonanza. Una singola formula a legami di valenza del nitrogruppo mostra due tipi di legami

N—O, mentre è noto che i due legami N—O sono identici. Se sono necessarie due formule a legami di valenza per descriverlo, la reale struttura del gruppo NO₂ è in qualche modo intermedia tra le due. Due strutture di risonanza del nitrometano, CH₃NO₂, sono indicate qui sotto. Per mostrare che i legami azoto-ossigeno nel gruppo NO₂ sono uguali, si può rappresentare il nitrogruppo con linee tratteggiate che indicano parziali doppi legami.



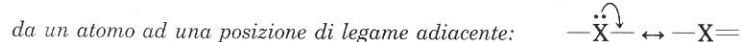
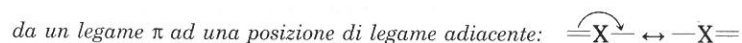
Lo ione carbonato (CO₃²⁻) non si può rappresentare con una singola struttura a legami di valenza. Ciascun legame C—O nello ione carbonato ha la stessa lunghezza. Dobbiamo usare tre strutture di risonanza per descrivere la reale struttura.



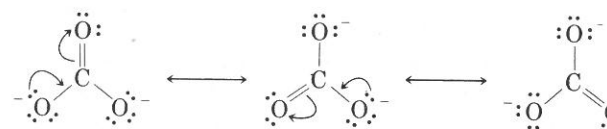
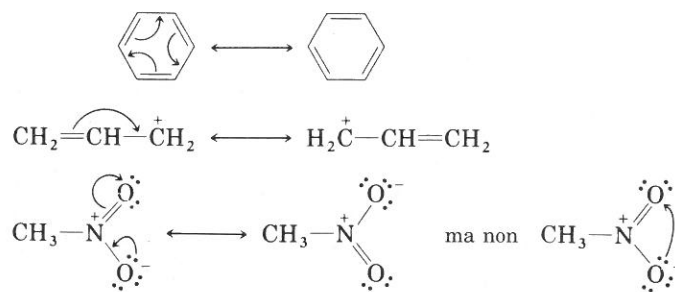
A. Spostamento di elettroni

Nello scrivere le strutture di risonanza, dobbiamo ricordare che, in una molecola (o ione), solo gli elettroni sono delocalizzati, non i nuclei. Gli elettroni delocalizzati sono, nella grande maggioranza dei casi, elettroni π o elettroni di coppie non condivise.

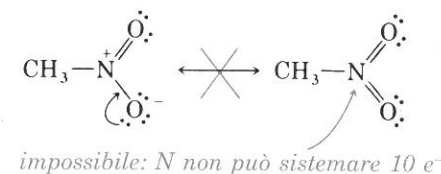
In una serie di formule di risonanza indichiamo spesso, mediante piccole frecce curve, lo spostamento di elettroni π. Tali frecce hanno il pregio di aiutarci a progredire in modo sistematico da un simbolo di risonanza all'altro. Gli spostamenti elettronici sono del tutto artificiali, poiché in realtà gli elettroni π non si spostano; essi sono delocalizzati. Comunque, tali frecce possono rappresentare solo le seguenti delocalizzazioni:



Controllate l'applicazione di queste regole nelle seguenti serie di strutture di risonanza.

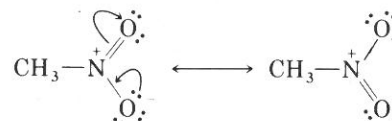


Usando frecce relative a spostamenti elettronici, dobbiamo porre particolare attenzione al numero di elettroni che un atomo può accettare. Un atomo di un elemento del secondo periodo può accomodare al massimo otto elettroni di valenza. Per tener conto di questi elettroni, è consigliabile mettere in evidenza nelle strutture di risonanza anche gli elettroni non condivisi.



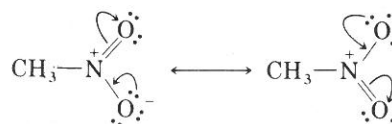
Vi proponiamo di leggere le serie di formule di risonanza da sinistra a destra. Ad esempio, cominciando a osservare la struttura di risonanza del nitrometano posta a sinistra, si vede che le frecce curve indicano lo "spostamento" degli elettroni in modo da portare alla formula di risonanza posta a destra.

Le frecce di "spostamento" elettronico indicano come si passa dalla struttura di risonanza a sinistra a quella posta a destra:



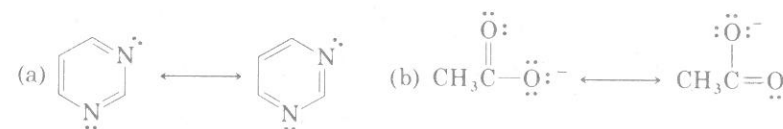
Alcuni insegnanti preferiscono che le frecce curve compaiano su tutte le strutture di risonanza, in modo che ogni serie possa essere letta in entrambe le direzioni, cioè da sinistra a destra, o da destra a sinistra.

Le frecce di "spostamento" elettronico indicano come si può procedere nelle due direzioni:



PROBLEMA CAMPIONE

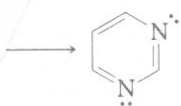
Scrivete strutture di risonanza con frecce indicanti spostamenti elettronici per la pirimidina (a) e l'anione acetato, (b) CH₃CO₂⁻.



N—O, mentr
formule
in c

Risonanza
75

struttura e le frecce curve, una per volta. Per passare alla
a, spostate ogni doppio legame all'adiacente posizione di lega-
benzene. (L'ordine di spostamento potrebbe essere diverso da
dai numeri).



(b) Scrivete la prima struttura. Disegnate le frecce nell'ordine indicato. Disegnate la seconda struttura.



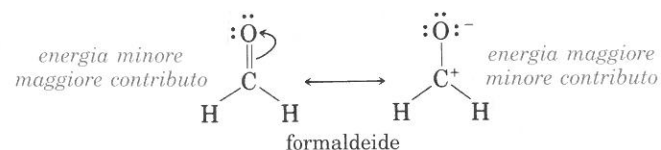
PROBLEMA PER LO STUDIO

2.14 Lo ione nitrato, NO_3^- , contiene tre legami N—O equivalenti: scrivete possibili strutture di risonanza.

B. Maggiori e minori contributi di strutture di risonanza

Negli esempi scelti finora, i legami erano uguali in ciascuna formula di risonanza. Quando vi sono uguali legami, le strutture di risonanza hanno uguale energia e sono equivalenti tra di loro. *Equivalenti strutture di risonanza contribuiscono ugualmente alla struttura reale.*

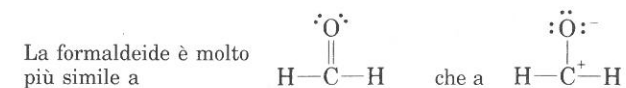
Vi sono altri casi in cui le strutture di risonanza di un composto o di uno ione non contribuiscono in ugual modo alla struttura reale. Si consideri il seguente esempio:



Questa coppia di strutture di risonanza mostra che lo spostamento di elettroni può portare ad un atomo con ottetto incompleto (l'atomo di carbonio nella seconda struttura). Qui, l'atomo di ossigeno, più elettronegativo, diventa ricco di elettroni, e l'atomo di carbonio, meno elettronegativo, diventa povero di elettroni. In conclusione, la seconda struttura di risonanza presenta separazione di carica.

In generale, strutture di risonanza in cui tutti gli elementi del secondo periodo hanno ottetti di elettroni di valenza, contribuiscono di più alla struttura reale rispetto a strutture di risonanza con atomi a ottetto incompleto. Così pure, strutture di risonanza con minor separazione di carica contribuiscono di più alla struttura reale. Riguardo l'esempio della formaldeide, la struttura a sinistra è

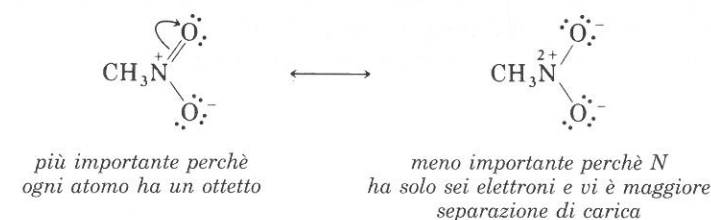
una *struttura di risonanza più importante, che contribuisce di più alla struttura reale*: la struttura a destra è una *struttura di risonanza meno importante, che dà un contributo minore*. (Per concludere il precedente paradosso, il rinoceronte è una specie di drago con un pizzico di unicorno.)



C. Regole per scrivere le strutture di risonanza

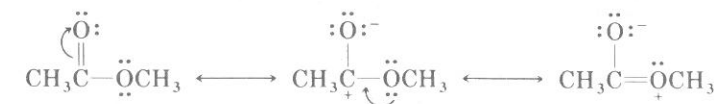
Nei prossimi capitoli incontreremo spesso strutture di risonanza: riassumiamo le regole su tali strutture:

1. La risonanza riguarda solamente elettroni π o appartenenti a coppie non condivise. Essa non riguarda né gli elettroni sigma né i nuclei. Gli elettroni si delocalizzano su atomi o legami adiacenti.
2. Strutture di risonanza in cui un atomo porta più elettroni di quanti gli spettano (otto per gli elementi del secondo periodo) non contribuiscono alla struttura reale.
3. Le strutture di risonanza più importanti mostrano ogni atomo con un ottetto completo e la minima separazione di carica.



PROBLEMA CAMPIONE

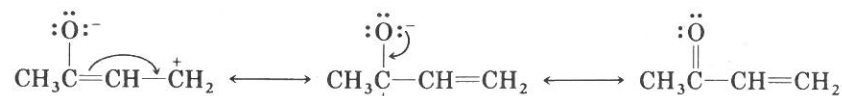
Quale delle seguenti strutture di risonanza contribuisce di più alla struttura reale?



Soluzione: La prima struttura contribuisce di più perché C e O hanno un ottetto e né C né O hanno carica formale. La seconda e la terza struttura contribuiscono di meno perché presentano separazione di carica. Inoltre, nella seconda, C ha un ottetto incompleto.

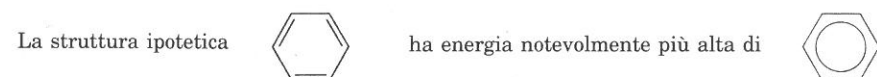
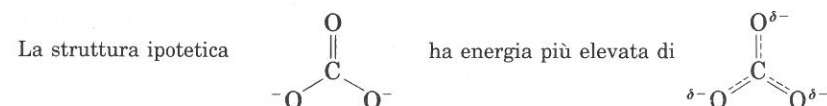
PROBLEMA PER LO STUDIO

2.15 Quale delle seguenti strutture di risonanza contribuisce di più alla struttura reale? Spiegate la vostra scelta.

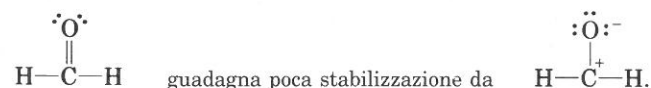


D. Stabilizzazione per risonanza

Se una struttura è un ibrido di due o più strutture di risonanza, l'energia della struttura reale è minore di quella di qualsiasi struttura di risonanza. La struttura reale è definita **stabilizzata per risonanza**. Nella maggior parte dei casi, la differenza di energia è modesta, ma per sistemi aromatici quali il benzene e il naftalene, la differenza di energia è notevole. (Le ragioni della grande stabilità dei composti aromatici sono discusse nel Capitolo 11.)

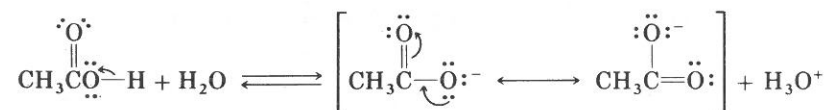


La stabilizzazione per risonanza è tanto maggiore quanto più **equivalenti** o **quasi equivalenti in energia** sono le varie strutture di risonanza. Una struttura di risonanza ad alto contenuto energetico contribuisce poco ed aggiunge poca stabilizzazione.



Il motivo per cui le ipotetiche strutture di risonanza e la struttura reale di un composto hanno diversa energia, non è completamente chiaro. I chimici l'attribuiscono in parte al fatto che un elettrone delocalizzato è attratto verso più di un nucleo. In generale, un sistema con delocalizzazione di elettroni o di carica elettronica ha minore energia e maggiore stabilità di un sistema con elettroni o carica elettronica localizzata.

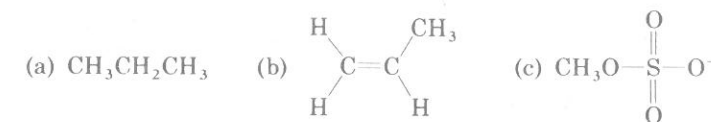
Un esempio importante di struttura stabilizzata per risonanza è costituito dall'anione carbossilato: la delocalizzazione della carica negativa è responsabile della dissociazione dell'acido, cioè della stessa acidità.



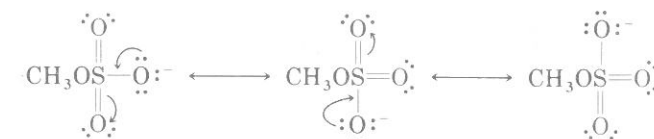
I due atomi di O condividono la carica negativa dello ione carbossilato, e si possono scrivere due formule di risonanza equivalenti

PROBLEMA CAMPIONE

Quale dei seguenti composti è stabilizzato per risonanza? Si noti che lo zolfo può avere più di otto elettroni perché i suoi elettroni di valenza sono nel terzo livello energetico.



Soluzione: (a) non è stabilizzato per risonanza, perché non contiene elettroni π .
(b) non è stabilizzato per risonanza perché i suoi elettroni π non possono delocalizzarsi.
(c) è stabilizzato per risonanza:



PROBLEMA PER LO STUDIO

2.16 (1) Scrivete strutture di risonanza dei seguenti ioni. (2) Indicate quale struttura contribuisce di più all'ibrido, o se le strutture hanno energia simile. [Per (b), (e), (f), considerate le formule di Kekulé.]



Sommarario

Un legame covalente è il risultato della sovrapposizione di due orbitali atomici per formare un **orbitale molecolare legante**, di minore energia, in cui due elettroni sono appaiati.

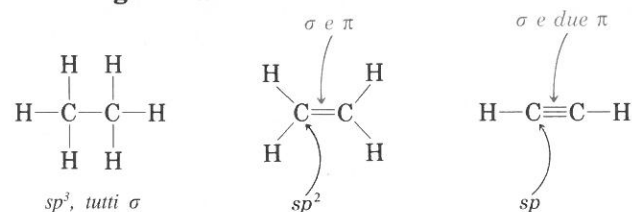
Nella formazione di legami, i quattro orbitali atomici del C si presentano **ibridati**:

ibridazione sp^3 : quattro legami semplici equivalenti (*tetraedrici*).

ibridazione sp^2 : tre legami semplici equivalenti (*trigonal*) più un orbitale p non ibridato.

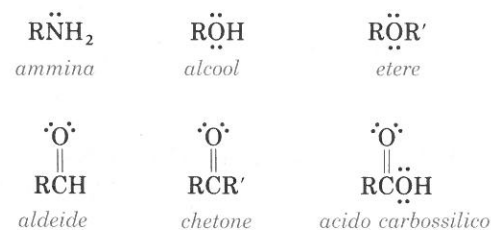
ibridazione sp : due legami semplici equivalenti (*lineari*) più due orbitali p non ibridati.

La sovrapposizione di un orbitale ibrido con un orbitale di un altro atomo (sovrapposizione alle estremità) porta ad un **legame sigma**. La sovrapposizione di un orbitale p con un orbitale p parallelo di un altro atomo (sovrapposizione laterale) porta ad un **legame π** .



Ogni orbitale molecolare legante ha, associato ad esso, un **orbitale molecolare antilegante**. Gli orbitali molecolari antileganti hanno energia più elevata sia degli orbitali leganti, sia degli orbitali atomici da cui essi derivano. Le molecole, nello stato fondamentale, hanno gli elettroni in orbitali di minima energia, generalmente gli orbitali di legame.

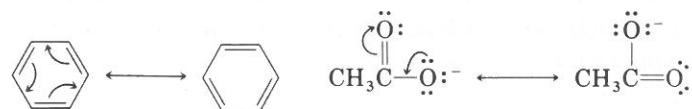
Un **gruppo funzionale** è un sito di reattività chimica in una molecola: esso trae origine da un legame π o da differenze di elettronegatività tra atomi legati. Un doppio e un triplo legame sono gruppi funzionali. I seguenti composti offrono altri esempi di gruppi funzionali:



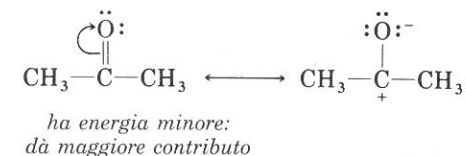
Legami π che si dipartono da atomi di carbonio adiacenti sono chiamati **doppi legami coniugati**. Nel benzene e in altri composti aromatici, la completa delocalizzazione di elettroni π conduce alla **nuvola aromatica π** .



I **simboli o formule di risonanza** indicano la delocalizzazione degli elettroni π .



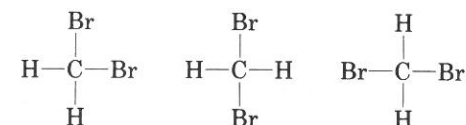
Se i simboli di risonanza non sono equivalenti tra di loro, quello a minore contenuto energetico **contribuisce maggiormente** all'ibrido.



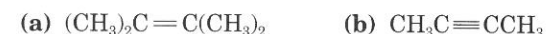
La delocalizzazione di elettroni π in una molecola, o di carica elettronica in uno ione, provoca un modesto aumento di stabilità del sistema. Per i composti aromatici, l'aumento di stabilità è particolarmente importante.

Problemi

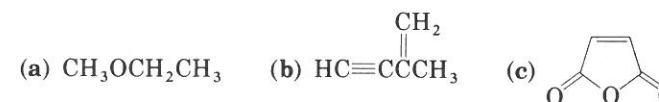
2.17 Le seguenti strutture rappresentano un unico composto o composti diversi? Spiegare.



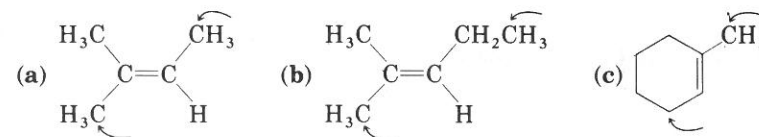
2.18 Disegnare una struttura che mostri la sovrapposizione di orbitali p per formare legame π per ognuno dei seguenti composti. Usate linee per gli orbitali sigma.



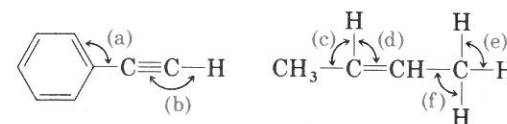
2.19 Indicare l'ibridazione di ciascun carbonio nelle seguenti strutture:



2.20 Dite se le paia di atomi di carbonio che sono indicate nelle seguenti strutture giacciono in uno stesso piano tra di loro e rispetto agli atomi di carbonio legati con doppio legame.

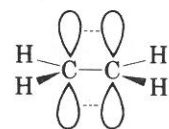


2.21 Che angoli di legame sigma sono previsti nelle seguenti strutture?



2.22 Disegnate la struttura di ciascuna delle seguenti molecole o ioni. Usate linee per rappresentare i legami sigma e fusi per gli orbitali p . Mostrate la parziale

sovrapposizione di orbitali p con linee tratteggiate. Ad esempio, per l'etilene, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$:



- (a) H_3O^+ (b) HCN (c) OH^- (d) NH_2NH_2
 (e) $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ (f) $-\text{OCH}_3$ (g) $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$

2.23 Il seguente diagramma di orbitale molecolare riguarda il doppio legame carbonio-carbonio nel cicloesene.



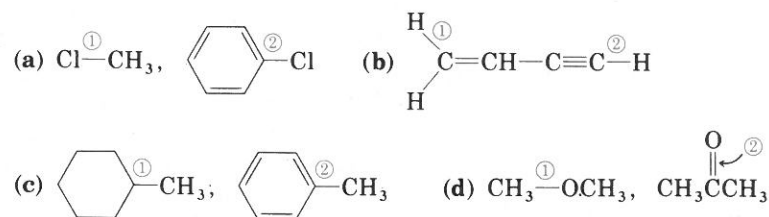
cicloesene



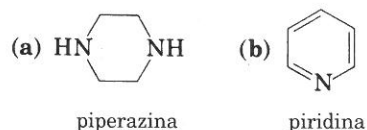
σ^* —
 π_2^* —
 π_1 —
 σ —

- (a) Quali orbitali contengono gli elettroni del doppio legame quando il cicloesene è nello stato fondamentale?
 (b) L'assorbimento di luce ultravioletta da parte di un doppio legame promuove un elettrone ad un orbitale di più alta energia. Quale transizione elettronica richiede la minore energia quando il cicloesene passa ad uno stato eccitato?

2.24 Per ognuna delle seguenti strutture o paia di strutture indicate se è più corto il legame indicato con 1 o con 2.

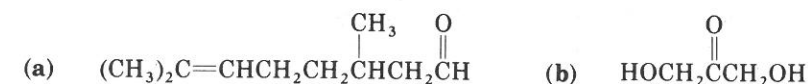


2.25 La piperazina è un farmaco usato nella terapia di affezioni da vermi intestinali. La piridina è un composto usato in laboratorio come reagente e come solvente.



- (1) Disegnate la formula di struttura dei due composti, mostrando ogni atomo, e usando una linea per ogni legame covalente.
 (2) Indicate con punti le paia di elettroni non condivisi.
 (3) Qual è l'ibridazione di ogni atomo dei cicli?

2.26 Segnate e date il nome a ciascun gruppo funzionale presente nelle seguenti strutture:

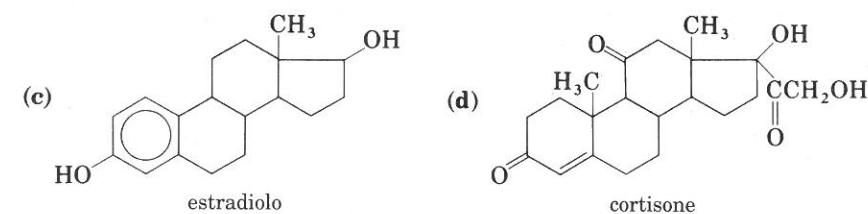


citronellale

principale costituente dell'olio di citronella; usato in profumi e come repellente delle zanzare

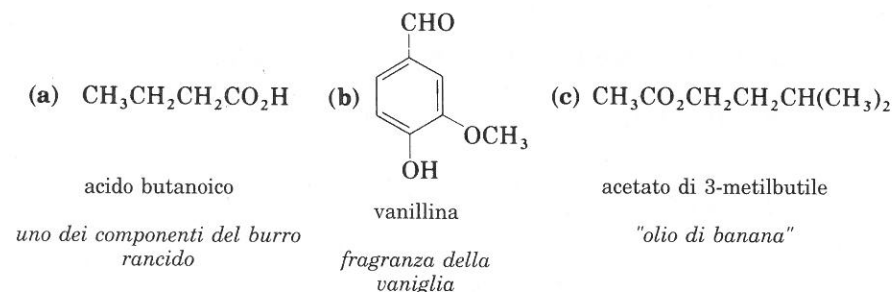
diidrossiacetone

si forma nel metabolismo dei carboidrati; trova uso in conceria



2.27 Illustrate ciascuno dei seguenti tipi di composti mediante una struttura a tre atomi di carbonio: (a) alchene; (b) alchino; (c) etere; (d) alcol; (e) ammina; (f) chetone; (g) aldeide; (h) acido carbossilico; (i) estere.

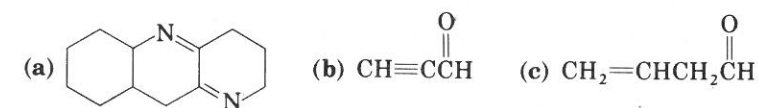
2.28 Trascrivete ogni struttura in modo da dare evidenza al gruppo carbonilico:



2.29 Scrivete una formula di struttura condensata per ognuno dei seguenti composti. (Sono possibili varie risposte.)

- (a) un chetone, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (b) un alcol ciclico, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$
 (c) un alchene, C_5H_{10} (d) un'aldeide, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

2.30 Indicate in quali dei seguenti composti sono presenti elettroni π delocalizzati o localizzati.



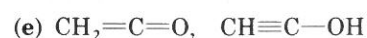
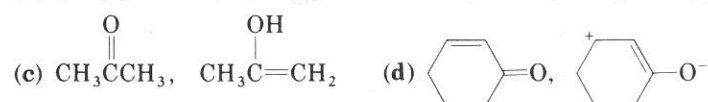
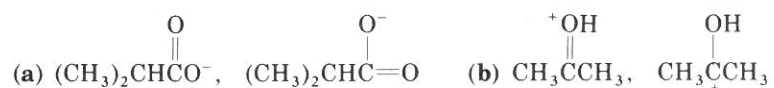
2.31 Indicate possibili strutture per un composto a cinque atomi di carbonio con (a) due doppi legami coniugati; (b) due doppi legami isolati. (Può essere possibile più di una risposta.)

- 2.32 Nella seguente struttura del cicloesanone, (a) ponete un doppio legame C—C in coniugazione con il gruppo carbonilico, e (b) indicate l'ibridazione di ciascun atomo di carbonio nella struttura risultante.

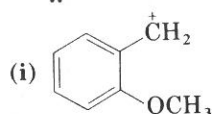
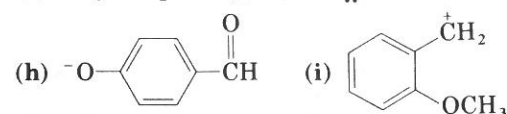
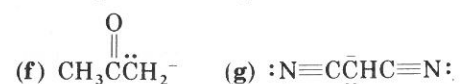
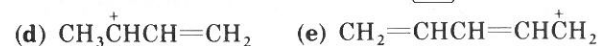
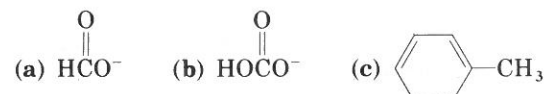


cicloesanone

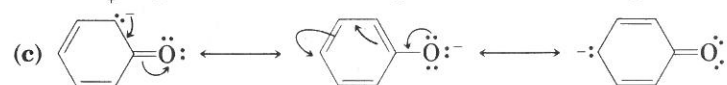
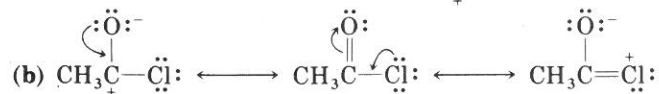
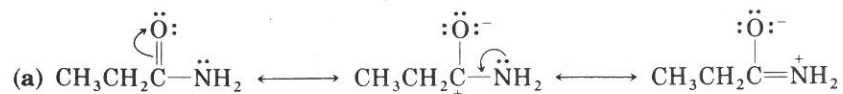
- 2.33 Quali delle seguenti coppie di formule rappresentano strutture di risonanza di una molecola o di uno ione?



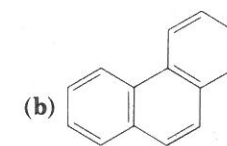
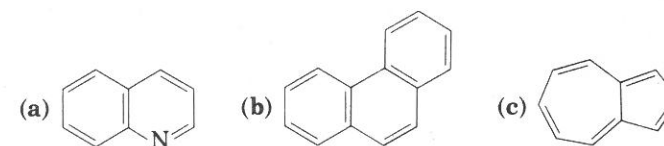
- 2.34 Quali strutture di risonanza contribuiscono in modo importante alle strutture seguenti?



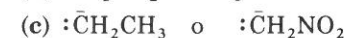
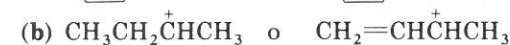
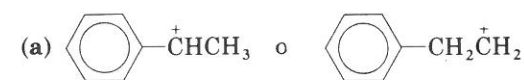
- 2.35 Quale delle seguenti strutture di risonanza contribuisce di più alla struttura reale? Perché?



- 2.36 Scrivete le altre più importanti strutture di Kekulé per i seguenti composti aromatici.

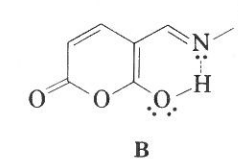
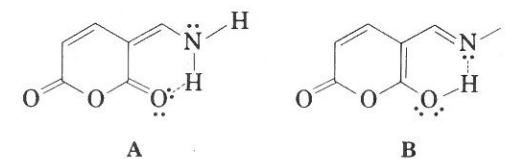


- 2.37 Quale ione di ciascuna delle seguenti coppie ritenete più stabilizzato? Spiegate mediante strutture.

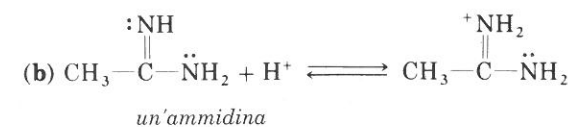
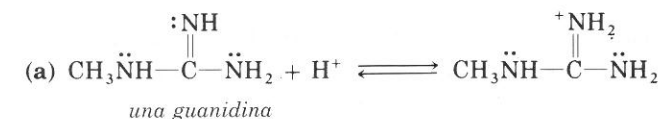


Problemi di riepilogo

- 2.38 L'allene ha la seguente struttura: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$. (a) Quale ibridazione ha ciascun atomo di carbonio? (b) Che angolo di legame vi è tra i due legami π ? (c) Sono coniugati i due legami π ? (d) Può la densità elettronica delocalizzarsi nei due legami π ?
- 2.39 L'angolo di legame O—C—O in CO_2 è di 180° . Scrivete la struttura di Lewis e disegnate una rappresentazione orbitalica. Che ibridazione ha l'atomo di carbonio?
- 2.40 Che distribuzione elettronica si ha negli orbitali di legame e di antilegame di H_2^+ e H_2^- ?
- 2.41 Il metilene triplesso è una specie molto instabile di formula $:\text{CH}_2:$. Ponendo l'angolo di legame H—C—H uguale a 180° , disegnate una rappresentazione orbitalica, con linee per i legami sigma. Indicate l'ibridazione dell'atomo di carbonio.
- 2.42 La sostanza A, in soluzione, non ha le proprietà basiche di un'ammina, ma è praticamente neutra. Questo comportamento suggerisce che la sostanza possa esistere nella forma B, oltre che nella forma A. (a) Considerate se A e B rappresentano due strutture di risonanza. (b) Se ritenete che esse siano interconvertibili attraverso spostamento di elettroni, mettete in evidenza tale spostamento mediante frecce curve.



- 2.43 Le guanidine e le ammidine sono sostanze basiche. Scrivete strutture di risonanza per i loro acidi coniugati, cioè i rispettivi cationi.



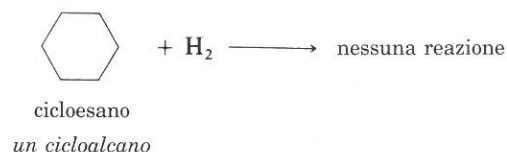
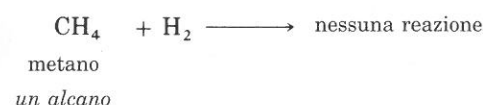
Isomeria di struttura nomenclatura, alcani

Nel capitolo 2 abbiamo discusso la natura dei legami di vari composti contenenti carbonio e idrogeno. Un composto costituito unicamente di questi due elementi è chiamato **idrocarburo**. Metano (CH_4), etilene ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), e benzene (C_6H_6) sono esempi di idrocarburi.

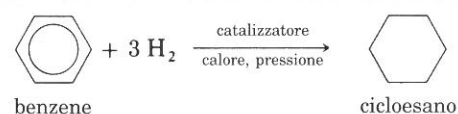
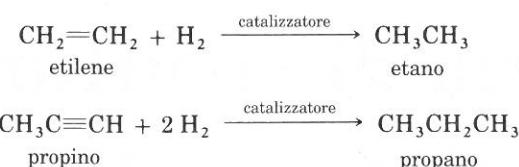
Gli idrocarburi contenenti esclusivamente atomi di carbonio sp^3 (cioè atomi di C con soli legami semplici) sono detti **alcani** (**cicloalcani** se gli atomi di carbonio sono legati tra di loro in modo da formare anelli). Tipici alcani sono: metano, etano (CH_3-CH_3), propano ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), butano ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Questi alcani sono gas presenti nei depositi di petrolio e sono usati come combustibili. La benzina è principalmente una miscela di alcani. Alcuni di questi aspetti della chimica degli idrocarburi sono discussi alla fine del capitolo.

Gli alcani e i cicloalcani sono **idrocarburi saturi** (saturi di idrogeno). Una delle loro caratteristiche è di **non** reagire con l'idrogeno. Gli idrocarburi contenenti legami π sono detti **insaturi**; in adatte condizioni sperimentali, reagiscono con l'idrogeno per dare idrocarburi saturi.

Idrocarburi saturi:



Idrocarburi insaturi:

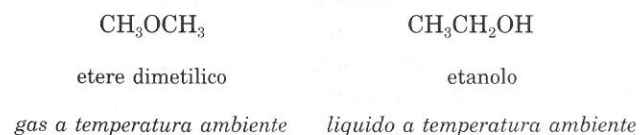


In questo capitolo incontriamo gli alcani e i cicloalcani, idrocarburi saturi. Gli idrocarburi saturi mancano di un vero gruppo funzionale, per cui la loro chimica non è tipica della maggior parte dei composti organici. Essi forniscono lo scheletro di atomi di carbonio dei composti organici che contengono gruppi funzionali, e costituiscono un mezzo per presentare le variazioni nelle strutture dei composti organici e la nomenclatura dei composti organici stessi.

SEZIONE 3.1

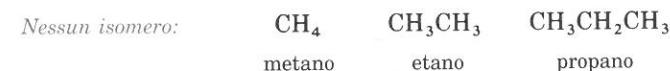
Isomeri di struttura

Variazioni nella struttura dei composti organici derivano dal numero e dal tipo di atomi presenti nelle molecole. Variazioni di struttura si hanno anche per l'ordine nel quale gli atomi sono legati uno all'altro in una molecola. Per esempio, possiamo scrivere due formule di struttura diverse per la formula molecolare $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Le due formule di struttura rappresentano due composti diversi: l'etere dimetilico (p.eb. $-23,6^\circ\text{C}$) è un gas, che è stato usato come refrigerante e come propellente negli aerosol; l'etanolo (p.eb. $78,5^\circ$) è un liquido, usato come solvente e nelle bevande alcoliche.

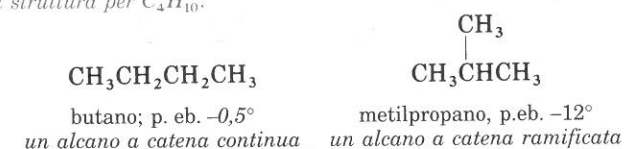


Due o più composti diversi che hanno la stessa formula molecolare si dicono **isomeri**. Se i composti con la stessa formula molecolare hanno gli atomi legati in ordine diverso, essi hanno strutture diverse e sono detti **isomeri di struttura**. (Incontreremo altri tipi di isomeria più avanti.) L'etere dimetilico e l'etanolo sono esempi di due isomeri di struttura.

Gli alcani contenenti uno, due o tre atomi di carbonio non hanno isomeri, poiché vi è un solo modo in cui tali atomi possono essere disposti.



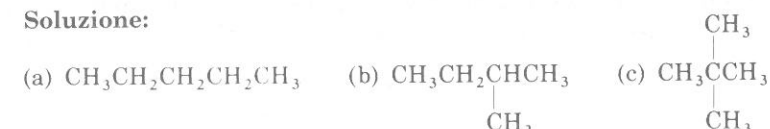
Per l'alcano a quattro atomi di carbonio (C_4H_{10}) vi sono due possibilità di sistemazione di tali atomi. Man mano che il numero degli atomi di carbonio aumenta, aumenta il numero di isomeri possibili. La formula molecolare C_5H_{12} rappresenta tre isomeri di struttura; C_6H_{14} rappresenta cinque isomeri; $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ne rappresenta settantacinque.

Isomeri di struttura per C_4H_{10} :

PROBLEMA CAMPIONE

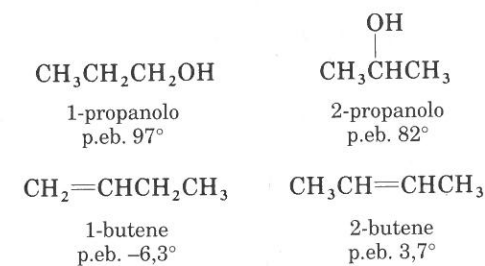
Scrivere le formule dei tre isomeri di struttura C_5H_{12} .

Soluzione:



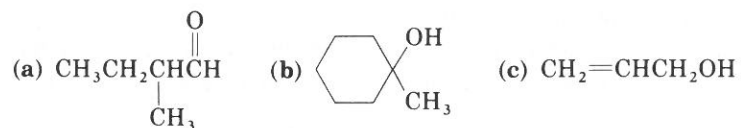
Qualcuno potrebbe proporre $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, ma questa formula è identica a (b).

Diverse posizioni di un gruppo funzionale in una molecola conducono, analogamente, ad isomeria di struttura. Gli alcoli 1-propanolo e 2-propanolo sono isomeri di struttura: le loro proprietà differiscono sotto vari aspetti. Anche gli alcheni 1-butene e 2-butene sono isomeri di struttura, diversi tra loro.

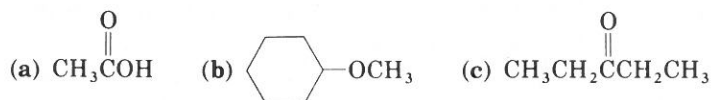


PROBLEMI PER LO STUDIO

3.1 Rappresentate un isomero di struttura dei seguenti composti. (Vi sono varie possibilità in ogni caso.)



3.2 Per ciascuno dei seguenti composti, scrivete la formula di struttura di un isomero che abbia un diverso gruppo funzionale. (Può esservi più di una risposta corretta.)

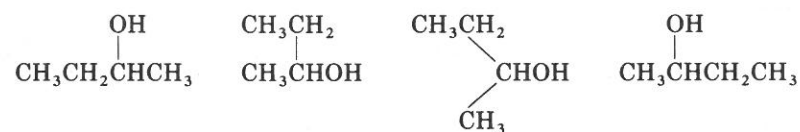


Esempio: Un isomero di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ avente un diverso gruppo funzionale è $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$, ma non $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ che ha lo stesso tipo di gruppo funzionale.

A. Isomeri o no?

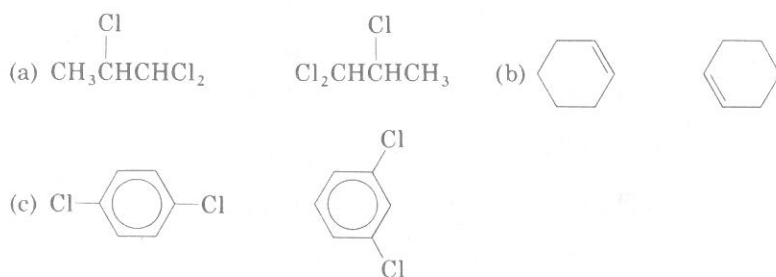
Le molecole possono muoversi nello spazio, torcersi e girarsi, in un moto "serpeggiante", come lo definì Kekulé, il chimico che propose una struttura per il benzene. Una singola struttura può essere scritta in molti modi, ma è l'ordine nel quale gli atomi sono legati il fattore che determina se diverse formule rappresentano isomeri o uno stesso composto. Per esempio, in tutte le formule seguenti, gli atomi sono attaccati nello stesso ordine: esse rappresentano tutte lo stesso composto e non rappresentano isomeri.

Diverse rappresentazioni dello stesso composto:



PROBLEMA CAMPIONE

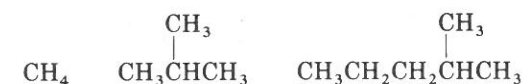
Quali coppie di formule rappresentano isomeri e quali rappresentano un unico composto?



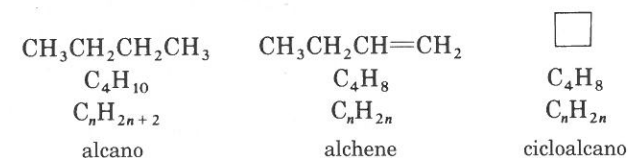
Soluzione: (c) e (d) rappresentano coppie di isomeri di struttura. In (a) e (b) le strutture sono orientate in modo diverso, ma l'ordine di attacco degli atomi è lo stesso: perciò le due formule rappresentano un unico composto

B. Ciclo o insaturazione?

Dalla formula molecolare di un idrocarburo possiamo avere discrete informazioni sulla sua struttura. Per esempio, tutti gli alcani aciclici (non ciclici) hanno formula generale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, in cui n è il numero di atomi di carbonio nella molecola. Il propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ o C_3H_8) ha tre atomi di carbonio ($n=3$): il numero di atomi di idrogeno nel propano è $2n+2$, cioè otto. Usate la formula per i seguenti alcani:

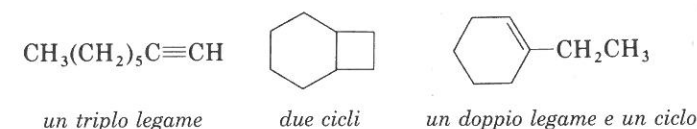


Nella formula molecolare, la presenza di un doppio legame o di un ciclo riduce il numero di atomi di idrogeno, di due unità per ogni doppio legame o ciclo; un composto di formula generale C_nH_{2n} contiene un equivalente di doppio legame, cioè un doppio legame o un ciclo.



Un composto con formula generale $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ può contenere un triplo legame, due cicli, due doppi legami, o un ciclo ed un doppio legame. La formula $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ rappresenta strutture con due equivalenti di doppio legame

Tre dei molti isomeri di struttura corrispondenti a C_8H_{14} :



PROBLEMA PER LO STUDIO

3.3 Che cosa si può dedurre riguardo le possibili strutture rappresentate dalle seguenti formule molecolari?



SEZIONE 3.2

Un cenno di storia della nomenclatura organica

A metà del diciannovesimo secolo, la struttura di molti composti organici era ignota, ed il nome veniva dato ad un composto in modo da ricordare la sua origine o qualche proprietà. Ad esempio, HCO_2H è un acido carbossilico, che era stato ottenuto per distillazione delle formiche rosse: gli fu dato il nome di *acido formico*, dal nome latino *formica*. Ad altri composti, i chimici che li scoprirono, diedero nomi di amici o di parenti: ad esempio, l'*acido barbiturico*, ed i ben noti *barbiturici* che ne derivano, devono il loro nome a quello di una donna, Barbara. Questi nomi sono i **nomi comuni**, o **nomi d'uso**: sono come dei nomignoli, rispetto ai nomi ufficiali, a volte usati poco frequentemente. Anche ai nostri giorni, vengono coniatati nomi d'uso per nuovi composti, specie per quelli cui spettano nomi formali "ingombranti". Ecco tre esempi con nomi d'uso chiaramente descrittivi:



Di fronte al drammatico problema rappresentato da uno sconfinato numero di composti organici, dotati di nomi più o meno pittoreschi, verso la fine del 1800 i chimici decisero di creare una nomenclatura chimico-organica che correlasse i nomi dei composti con la loro struttura. Si sviluppò così la cosiddetta **nomenclatura o sistema IUPAC** in omaggio al lavoro svolto dall'*Unione Internazionale di Chimica Pura e Applicata*, organizzazione responsabile del continuo sviluppo della nomenclatura chimica. Analoghi sistemi di nomenclatura sono allo studio per adeguarli alle necessità degli indici computerizzabili.

Nella sezione seguente sono riportati alcuni esempi di nomenclatura secondo il sistema IUPAC, eventualmente accompagnati da nomi d'uso. Nei capitoli successivi, la discussione sulla nomenclatura verrà approfondita adeguatamente. Un glossario di nomenclatura organica, infine, è presente in Appendice.

SEZIONE 3.3

Nomenclatura organica

A. Alcani a catena continua

Alla base del sistema IUPAC vi è l'idea che la struttura di un composto organico si usa per derivarne il nome, e che ad ogni nome corrisponde una sola struttura.

Nel sistema IUPAC sono fondamentali i nomi degli alcani a catena continua. Le strutture e i nomi dei primi dieci alcani a catena continua sono riportati in Tabella 3.1. (La Tabella A1, in Appendice, riporta alcani con più atomi di carbonio).

TABELLA 3.1 I primi dieci alcani a catena continua

Numero di atomi di carbonio	Struttura	Nome
1	CH_4	metano
2	CH_3CH_3	etano
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	propano
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	butano
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	pentano
6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	esano
7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	eptano
8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	ottano
9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	nonano
10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	decano

I composti della Tabella 3.1 sono disposti in modo tale che ognuno differisce dai suoi vicini per un singolo gruppo metilenico (CH_2). Una tale serie di composti si chiama **serie omologa**, ed i composti sono **omologhi** tra di loro.

I nomi degli alcani terminano in **-ano**: questa terminazione, secondo l'IUPAC, denota un idrocarburo saturo. Per i primi quattro alcani (dal metano al butano) la prima parte del nome deriva da nomi tradizionali. Per gli alcani superiori, i nomi derivano dai numeri greci o latini; pentano, ad esempio, deriva dal Greco *penta*, cinque.

Consideriamo brevemente l'origine dei nomi dei primi quattro alcani. Il nome *metano* (CH_4) deriva da alcol metilico (CH_3OH). *Metile*, a sua volta è una combinazione delle parole greche *methy* (vino) e *hyle* (legno); ci ricorda che l'alcol metilico si può preparare riscaldando il legno in assenza di aria. Ancor oggi quest'alcol è indicato a volte come "spirito di legno".

Il nome *etano* (CH_3CH_3) deriva dalla parola greca *aithein*, che significa "prender fuoco"; l'etano è molto infiammabile. Il nome *propano* ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) è stato preso dal nome comune dell'acido carbossilico a tre atomi di carbonio, l'acido propionico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$). *Propionico*, a sua volta, è una combinazione di parole greche *proto* (primo) e *pion* (grasso). L'acido propionico è il primo acido carbossilico (cioè quello a più basso peso molecolare) che presenta le proprietà degli acidi grassi, gli acidi che si possono ottenere dai grassi. *Butano* ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) deriva da acido butirrico, l'acido che dà odore di rancido al burro (latino, *butyrum*).

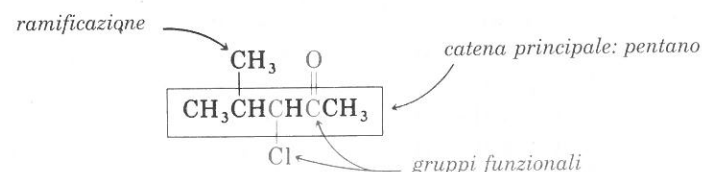
B. Cicloalcani

Il nome dei cicloalcani si compone del prefisso **ciclo-** e di una terminazione che indica il numero degli atomi di carbonio nell'anello.



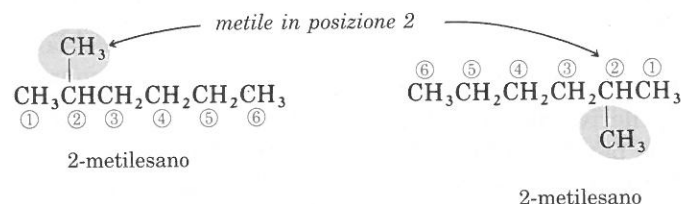
C. Catene laterali

Quando ad una catena di atomi di carbonio sono legati gruppi alchilici o gruppi funzionali, la catena stessa è indicata come *catena principale*: i gruppi sono indicati mediante prefissi o suffissi al nome della catena principale.



Una **catena laterale** o *ramificazione*, è un gruppo alchilico che si diparte dalla catena principale. Un gruppo alchilico a catena continua prende il nome del rispettivo alcano con la terminazione **-ano** cambiata in **-ile** ($\text{CH}_4 =$ metano; CH_3- gruppo *metile*; CH_3-CH_2- = etano; CH_3CH_2- gruppo *etile*). I nomi dei primi gruppi alchilici a catena continua sono elencati in Tabella 3.2.

Come si indica la presenza di una catena laterale in un idrocarburo? Per illustrare la modalità, consideriamo la catena dell'esano. Se al secondo atomo di carbonio della catena dell'esano è legato un gruppo metilico, il nome del composto è 2-metilesano; 2- per la posizione di attacco, *metile* per la ramificazione in questa posizione, *esano* per la catena principale. Metilesano è un'unica parola.



PROBLEMA CAMPIONE

Perché il seguente composto non può essere chiamato 1-metilesano? Qual è il nome corretto?



Soluzione: La struttura contiene una catena continua di sette atomi di carbonio; il nome corretto è *eptano*.

TABELLA 3.2 I primi cinque gruppi alchilici a catena continua

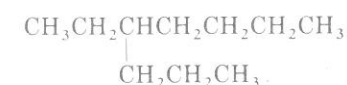
Struttura	Nome
CH_3	metile
CH_3CH_2-	etile
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	propile
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$	butile
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$	pentile

Il metodo generale per dare il nome ad un idrocarburo ramificato è il seguente:

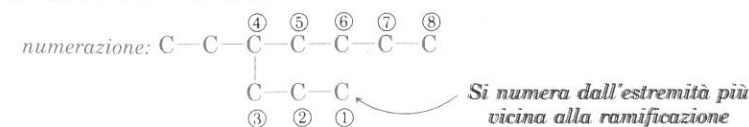
1. Si individua la catena continua più lunga (catena principale), che può presentarsi lineare o ripiegata, e si dà il nome a questa catena.
2. Si numerano gli atomi di carbonio della catena principale, cominciando dall'estremità più vicina alla ramificazione.
3. Si identifica la ramificazione e le si assegna nome e posizione.
4. Si uniscono posizione e nome della ramificazione al nome dell'idrocarburo "genitore".

PROBLEMI CAMPIONE

Dare il nome al seguente composto:



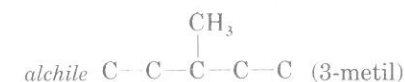
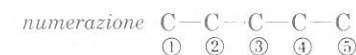
Soluzione: La catena lineare più lunga è di otto atomi di carbonio: l'idrocarburo di riferimento è l'*ottano*.



gruppo alchilico: etile in 4
nome: 4-etilottano

Scrivete la struttura del 3-metilpentano.

Soluzione: *catena principale* C-C-C-C-C (pentano)



si completa con atomi di idrogeno in modo che ogni carbonio abbia quattro legami:



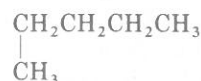
Date il nome alla seguente struttura. Perché in questo caso non è necessario un numero?



Soluzione: Metilbutano. Un prefisso numerico non è necessario poiché esiste un solo metilbutano:

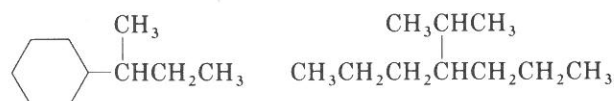


Se il gruppo metilico fosse legato ad un atomo di carbonio terminale, non si tratterebbe più del metilbutano, ma del pentano:

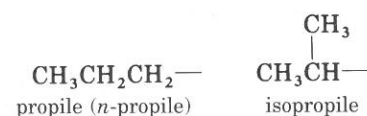


D. Catene laterali ramificate

Anche un gruppo alchilico può essere ramificato, invece che lineare. I seguenti esempi illustrano la presenza di catene laterali ramificate, rispettivamente, in un anello cicloesano e in una catena eptanica.

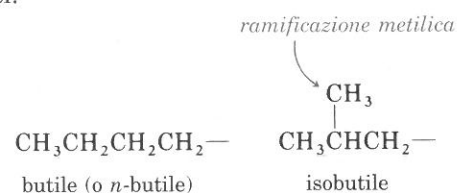


Gruppi ramificati comuni hanno nomi specifici. Per esempio, i due gruppi propilici sono chiamati gruppo **normal-propilico** e **isopropilico**.

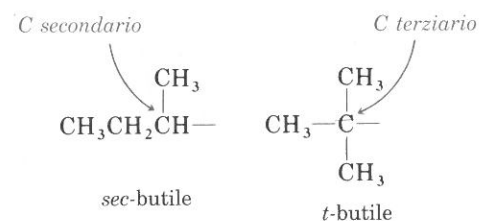


Il prefisso *n*-(*normale*) si usa spesso per evidenziare che si tratta di catena laterale *non* ramificata. (In assenza di prefisso, si intende che la catena è continua.) Il prefisso *iso*- (da *isomerico*) indica, in particolare, la presenza di un metile come ramificazione all'estremità della catena laterale.

Una catena laterale di quattro carboni ha quattro possibili strutture. **Butile** o ***n*-butile** è un gruppo a catena lineare. **Isobutile** ha una ramificazione metilica all'estremità della catena. Questi due gruppi butilici hanno nomi corrispondenti ai due gruppi propilici.

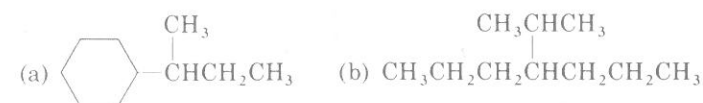


Il **gruppo butilico secondario** (abbreviato *sec*-butile) ha due atomi di carbonio legati direttamente al carbonio con cui inizia la ramificazione. Il **gruppo butilico terziario** (abbreviato *terz*-butile o *t*-butile) ha tre atomi di carbonio direttamente legati al carbonio con cui inizia la ramificazione.



PROBLEMA CAMPIONE

Dare il nome ai seguenti composti:



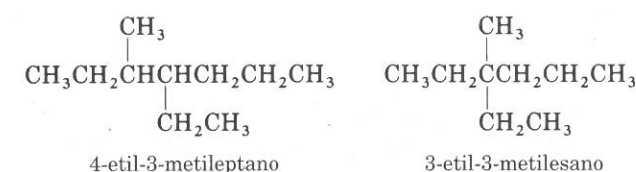
Soluzione: (a) *sec*-butilcicloesano; (b) 4-isopropileptano.

PROBLEMA PER LO STUDIO

3.4 Scrivete le strutture di (a) *n*-propilcicloesano; (b) isobutilcicloesano; (c) 4-*t*-butilottano.

E. Ramificazioni multiple

Se due o più ramificazioni sono legate alla catena principale, altrettanti prefissi sono aggiunti al suo nome. I prefissi sono posti in ordine alfabetico, ciascuno con il numero indicante la posizione di attacco.



Se vi sono più sostituenti uguali, essi si riuniscono in gruppi (due metili=dimetil; tre etili=trietil); il prefisso indicante il numero di sostituenti uguali (Tabella 3.3) è preceduto da numeri indicanti la posizione. Se è usato *di*-, sono necessari due numeri; se si usa *tri*-, devono essere presenti tre numeri. Virgole e linee vengono disposte come nei seguenti esempi:

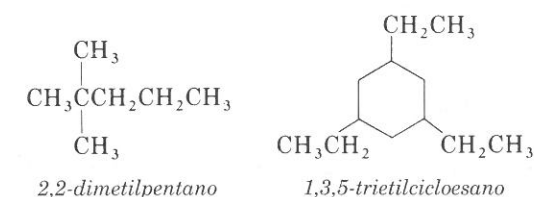
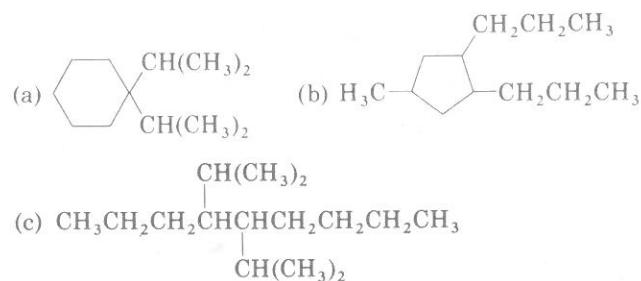


TABELLA 3.3 Prefissi per l'indicazione di sostituenti multipli

Numero	Prefisso
2	di-
3	tri-
4	tetra-
5	penta-
6	esa-

PROBLEMA CAMPIONE

Dare il nome ai seguenti composti:

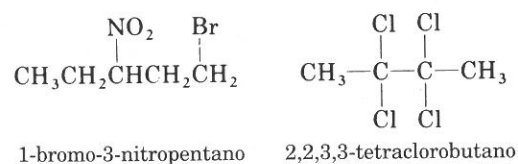


Soluzione: (a), 1,1-diiisopropilcicloesano; (b) 4-metil-1,2-dipropilciclopentano; (c) 4,5-diiisopropilnonano. (Si numera l'anello in modo che i prefissi numerici siano più bassi possibile. *Dipropil* è alfabetizzato come *propil*.)

F. Prefissi per altri sostituenti

Come le catene laterali alchiliche, alcuni gruppi funzionali sono indicati come prefissi del nome principale. Alcuni di questi gruppi e i corrispondenti prefissi sono elencati in Tabella 3.4.

Le regole sull'uso di questi prefissi sono identiche a quelle per i gruppi alchilici, con la differenza che la catena principale è la più lunga catena continua contenente il gruppo funzionale. La posizione del gruppo funzionale è specificata da un numero (il più basso possibile), e gruppi identici sono preceduti da *di-*, *tri-*, etc.



PROBLEMA PER LO STUDIO

3.5 Scrivete le strutture di (a) 1,1,2-tricloroetano; (b) 1,2-dicloro-4-nitrocicloesano.

TABELLA 3.4 Alcuni sostituenti indicati come prefissi

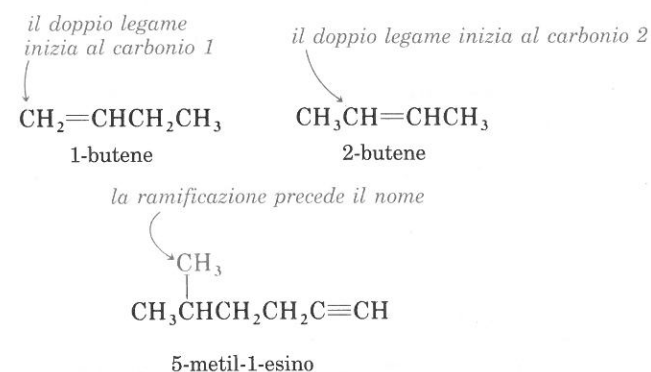
Sostituente	Prefisso
-NO ₂	nitro-
-F	fluoro-
-Cl	cloro-
-Br	bromo-
-I	iodo-

G. Alcheni e alchini

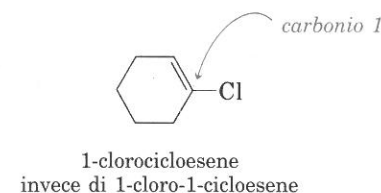
Nella nomenclatura IUPAC, un'insaturazione tra due atomi di carbonio è sempre indicata da un cambiamento di *terminazione* del nome di riferimento. Abbiamo visto sopra che un idrocarburo in cui sono assenti doppi o tripli legami termina in **-ano**. Se è presente un doppio legame, la terminazione **-ano** si cambia in **-ene**; il nome generale per un idrocarburo con un doppio legame è **alchene**. Un triplo legame è messo in evidenza dalla terminazione **-ino**; un idrocarburo contenente questo gruppo è un **alchino**.

	CH ₃ CH ₃	CH ₂ =CH ₂	HC≡CH
Nomi IUPAC:	etano (un <i>alcano</i>)	etene (un <i>alchene</i>)	etino (un <i>alchino</i>)
Nomi comuni:		etilene	acetilene

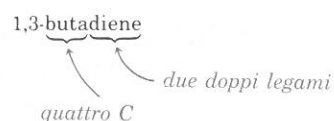
Quando un idrocarburo contiene quattro o più atomi di carbonio, un prefisso numerico è necessario per indicare la posizione di un doppio o di un triplo legame. La catena viene numerata in modo che il *doppio* o il *triplo legame* abbiano il numero più basso possibile, anche se ad eventuali altri gruppi debbono conseguentemente andare numeri più alti. Un doppio o un triplo legame si indicano con un solo numero, intendendo che tale legame *inizia in quella posizione ed è diretto verso il carbonio cui va il numero successivo*. Ad esempio, il prefisso numerico 2 indica che il doppio o il triplo legame si trova tra gli atomi di carbonio 2 e 3 (non tra gli atomi 2 e 1).



In alcuni casi, il prefisso 1, spettante ad un doppio legame carbonio-carbonio od a qualche altro gruppo funzionale principale, viene ommesso: esso rimane però implicito, e la sua omissione non deve provocare dubbi:



Se una struttura contiene vari doppi o tripli legami, il nome risulta più complesso. Il seguente esempio illustra un **diene**, composto con due doppi legami, e evidenzia i prefissi numerici. (*But-* diventa *buta* per favorire la pronuncia).



La nomenclatura degli alcheni, come pure quella di altri composti, è discussa in dettaglio in capitoli successivi e nell'Appendice.

PROBLEMA CAMPIONE



Assegnare il nome ai seguenti composti:

- (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (b) $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$
 (c) $\text{CH}=\text{CC}=\text{CH}$

Soluzione: (a) 5-metil-1-esene (b) 1,3,5-esatriene (c) 1,3-butadiene. (In questo caso i numeri si possono omettere, perchè in un composto di quattro C i due tripli legami non hanno posizioni alternative).

PROBLEMI PER LO STUDIO

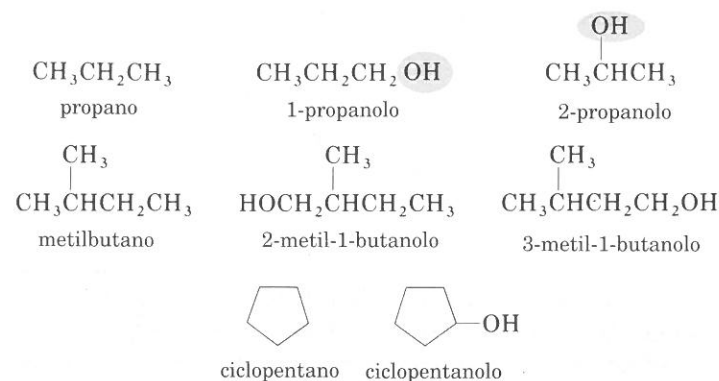
3.6 Assegnate il nome ai seguenti composti:

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (b)  (c)  (d) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCl}$

3.7 Assegnate le strutture a: (a) ciclopentene; (b) 1,3-pentadiene; (c) 1-metil-1-ciclobutene.

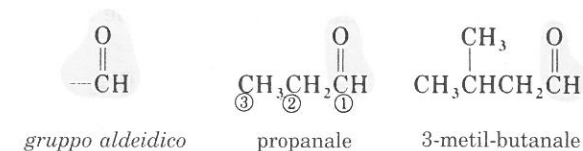
H. Alcoli

Nel sistema IUPAC il nome di un alcol (ROH) si fa cambiando la terminazione **o** dell'idrocarburo in **olo**. Prefissi numerici sono usati se necessario, ed il gruppo ossidrilico ($-\text{OH}$) riceve il prefisso numerico più basso possibile.

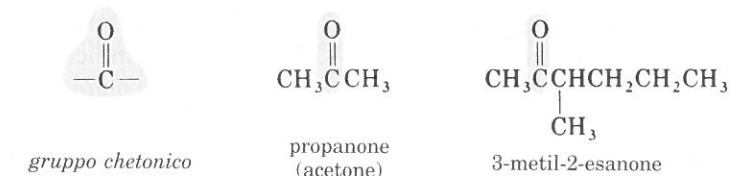


I. Aldeidi e chetoni

Un'aldeide (RCHO) contiene un gruppo carbonilico legato ad un atomo d'idrogeno; pertanto il gruppo aldeidico si trova all'inizio della catena di atomi di carbonio. Il carbonio aldeidico è considerato carbonio 1, e, nella nomenclatura delle aldeidi, non c'è numero per indicare la sua posizione. La desinenza di un'aldeide è **ale**.

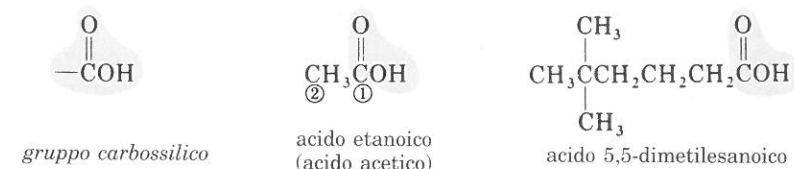


Un gruppo chetonico non può trovarsi all'inizio di una catena di atomi di carbonio; tranne che per il propanone e pochi altri chetoni semplici, un prefisso numerico è necessario. La catena viene numerata in modo che al gruppo carbonilico spetti il numero più basso possibile. I nomi dei chetoni hanno come desinenza **-one**.



J. Acidi carbossilici

Un gruppo carbossilico, come un gruppo aldeidico, sta all'inizio di una catena di atomi di carbonio e contiene il primo atomo di carbonio (carbonio 1). Anche per il gruppo carbossilico non è necessario un numero. La terminazione di un **acido** carbossilico è **-oico**.



PROBLEMA PER LO STUDIO

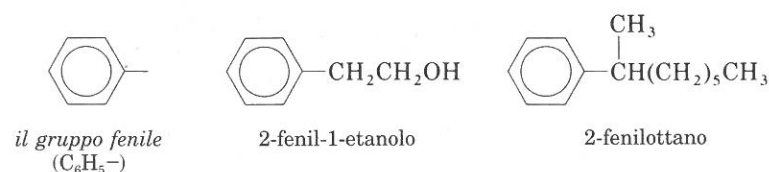
3.8 Scrivete strutture e nomi di un'aldeide, un chetone ed un acido carbossilico ciascuno a cinque atomi di carbonio in una catena continua.

K. Composti aromatici

Un anello benzenico costituisce il riferimento della nomenclatura, analogamente ad una catena alkanica continua. Gruppi alchilici, alogeni, nitrogruppi sono indicati come prefissi.



Quando un anello benzenico è attaccato ad una catena recante un gruppo funzionale o ad una catena di sette o più atomi di carbonio, il benzene è considerato a sua volta un sostituito. Il nome del benzene come sostituito è **fenile**.



L. Conflitti di numerazione

Una struttura con più tipi di sostituenti potrebbe essere numerata in modi diversi. Ad esempio, il composto ClCH₂CH=CH₂ deve essere indicato come 1-cloro-2-propene o come 3-cloro-1-propene? Tali situazioni sono regolate da un *sistema di priorità* (Tabella 3.5); il sostituito a priorità più alta riceve il numero più basso. (Una lista più completa della priorità nella nomenclatura è riportata nella Tabella A8 dell'appendice.)

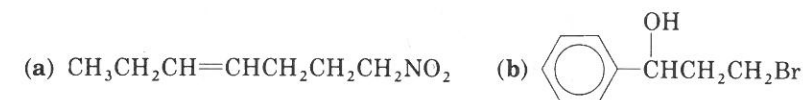
La Tabella 3.5 ci dice che un doppio legame ha priorità maggiore di -Cl. Il nome di ClCH₂CH=CH₂ è 3-cloro-1-propene. In una molecola in cui sono presenti un doppio legame ed un triplo legame, il doppio legame ha priorità più alta (suffisso numerico più basso).

TABELLA 3.5 Priorità nella nomenclatura di alcuni gruppi funzionali

Struttura parziale	Nome
↑ -CO ₂ H	acido -oico
↑ O -CH	-ale
↑ O -C-	-one
↑ -OH	-olo
↑ -NR ₂	ammina
↑ <C=C>	-ene
↑ -C≡C-	-ino
R-, C ₆ H ₅ -, Cl-, Br-, -NO ₂ , etc.	sono usati come prefissi.

PROBLEMA PER LO STUDIO

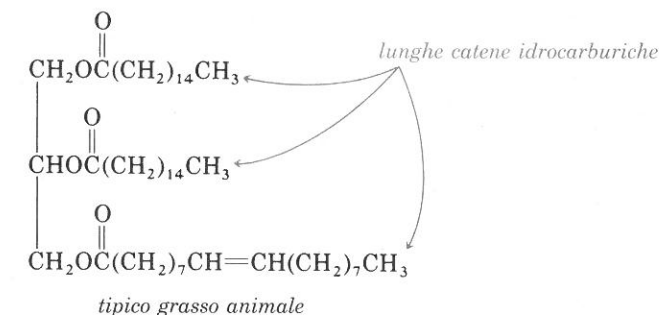
3.9 Date il nome a ciascuno dei seguenti composti:



SEZIONE 3.4

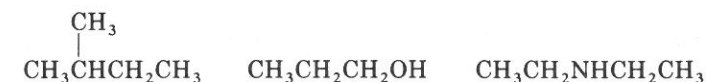
Alcani

Nella maggior parte dei composti organici una parte della molecola è costituita prevalentemente di atomi di carbonio e idrogeno. Un grasso, ad esempio, è un composto organico con gruppi esterei e lunghe catene idrocarburiche: queste possono essere alchiliche o alcheniche (insature).



I primi chimici non conoscevano la struttura molecolare di un grasso, ma constatarono che molti composti contenenti lunghe catene idrocarburiche hanno comportamento simile ai grassi. (Per esempio, molti di tali composti sono insolubili nell'acqua ed hanno densità minore di questa.) Per tale somiglianza, i composti con catene idrocarburiche furono chiamati **composti alifatici** (dal greco *aleiphatos*, grasso). Il termine *composti alifatici* si usa ancora, spesso in contrasto a quello dei *composti aromatici*, quali il benzene e i suoi omologhi.

Alcuni composti alifatici:



Alcune proprietà fisiche e chimiche di un composto alifatico dipendono dalla parte alchilica della molecola. Conseguentemente, molto di ciò che diremo degli alcani e dei cicloalcani vale anche per altri composti organici. Bisogna però

tener presente che i gruppi funzionali influenzano notevolmente le proprietà di un composto. Per esempio, un gruppo ossidrilico in una molecola è responsabile di legami di idrogeno e di notevoli cambiamenti di proprietà fisiche. Mentre l'etano (CH_3CH_3) è un gas a temperatura ambiente, l'etanolo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) è un liquido.

A. Proprietà fisiche degli alcani

Gli alcani sono composti non polari, in cui le forze attrattive intermolecolari sono deboli. Gli alcani a catena lineare fino al butano sono **gas** a temperatura ambiente, quelli tra C_5 e C_{17} sono **liquidi** (Tabella 3.6) e quelli a 18 o più atomi di carbonio sono **solidi**.

CH_3I	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$
iodometano	iodoetano	1-iodopropano
p.eb. 43°	p.eb. 72°	p.eb. 102°

Il punto di ebollizione di un composto dipende, in parte, dalla quantità di energia richiesta dalle molecole del composto per passare dallo stato liquido allo stato di gas. Il punto di ebollizione dei composti di una serie omologa, quali gli alcani di Tabella 3.6, aumenta di circa 30° all'aumento di un gruppo metilenico (CH_2). L'aumento del punto di ebollizione è dovuto principalmente ad un aumento delle attrazioni di van der Waals tra le molecole più lunghe. Altre serie omologhe mostrano simili effetti.

TABELLA 3.6 Punti di ebollizione di alcuni alcani

Struttura	P.eb. °C	Struttura	P.eb. °C
CH_4	-162	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	69
CH_3CH_3	-88.5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	98
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-42	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	126
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	151
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	36	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	174

Come accennato nella Sezione 1.9A, se la parte idrocarburica di una molecola è ramificata, il punto di ebollizione è minore di quello dell'isomero a catena continua, perché le ramificazioni provocano interferenze all'attrazione di van der Waals tra molecole allo stato liquido.

Gli alcani sono composti non polari e quindi sono solubili in solventi apolari o leggermente polari, quali altri alcani, l'etere dietilico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), il benzene. La solubilità trae origine dalle interazioni di van der Waals tra solvente e soluto. Gli alcani sono insolubili in acqua.

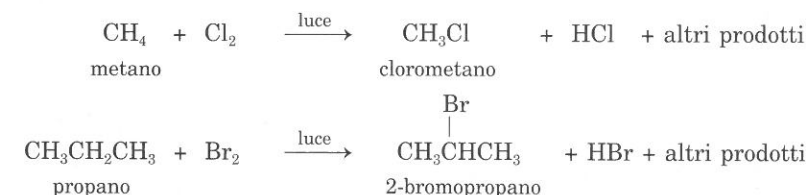
Tutti gli alcani hanno densità inferiore a quella dell'acqua: è ben noto che la benzina e l'olio per motori, costituiti principalmente di alcani, galleggiano.

B. Proprietà chimiche degli alcani

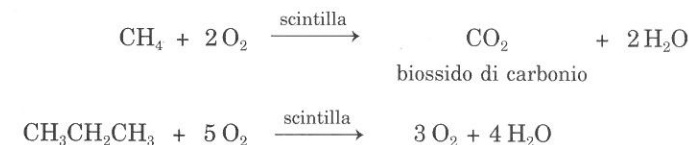
Gli alcani e i cicloalcani, in confronto ai composti organici in cui vi sono gruppi funzionali, sono chimicamente inerti. Mentre molti composti organici reagiscono, per esempio, con acidi, basi, ossidanti e riducenti, gli alcani e i cicloalcani, in generale, non reagiscono. Per la loro mancanza di reattività, gli alcani sono spesso indicati come **paraffine** (Latino, *parum affinis*).

Discuteremo due reazioni principali degli alcani. Una è la *reazione con alogeni*, presentata in dettaglio nel Capitolo 6; l'altra è la *combustione*. Alla combustione e all'uso degli alcani come fonte di energia è dedicata la parte restante di questo Capitolo.

Alogenazione:



Combustione:



C. Combustione

Combustione significa bruciare, e consiste in una rapida reazione di un composto con l'ossigeno; è accompagnata da luce e calore, due forme di energia che l'uomo ha utilizzato da quando ha scoperto che poteva scaldarsi al fuoco. Anche se questo argomento viene presentato a proposito degli alcani, bisogna notare che quasi tutti i composti organici possono bruciare.

La combustione di materiali organici, quale il legno, non è una semplice trasformazione in CO_2 e H_2O . Piuttosto, la combustione è il risultato di un gran

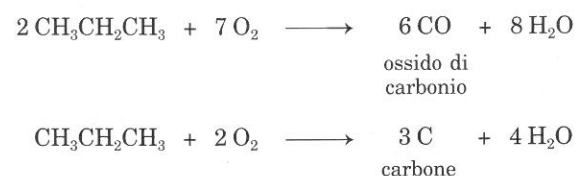
TABELLA 3.7 Calori di combustione di alcuni idrocarburi

Nome	$-\Delta H$, kcal/mole	Nome	$-\Delta H$, kcal/mole
metano	213	ciclopropano	500
etano	373	ciclobutano	656
propano	531	ciclopentano	794
butano	688	cicloesano	944

numero di complesse reazioni. Un tipo di reazioni, dette **pirolisi**, consiste nella frammentazione, in assenza di ossigeno, di molecole complesse per dare molecole più semplici. La pirolisi di grandi molecole presenti nel legno, per esempio, produce piccole molecole allo stato di gas, che reagiscono con l'ossigeno sulla superficie del legno. Questa reazione con l'ossigeno genera la fiamma. Sulla superficie del legno avviene una lenta ossidazione dei residui carboniosi. La maggior parte del calore che si genera nella combustione di legna o di carbone proviene proprio da questa ossidazione lenta, più che dalla stessa fiamma.

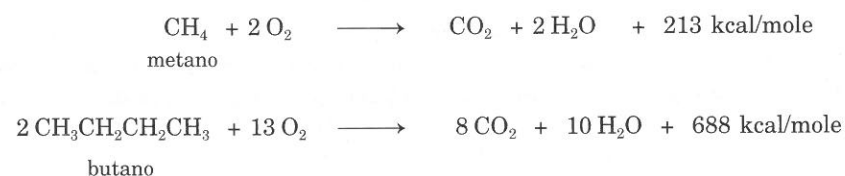
La conversione di un composto in CO_2 e H_2O costituisce la **combustione completa**. Se la quantità di ossigeno è insufficiente per la combustione completa, si ha una **combustione incompleta**. La combustione incompleta porta a ossido di carbonio o, a volte, a carbonio, sotto forma di nerofumo o fuliggine.

Combustione incompleta



D. Calore di combustione

Il **calore di combustione** (ΔH) è l'energia che si libera quando un composto è ossidato completamente a CO_2 e H_2O . Il ΔH può essere misurato in condizioni controllate di laboratorio. (Il ΔH è negativo quando vi è liberazione di energia, poiché le molecole hanno perduto energia: Sezione 1.7.)



I calori di combustione (Tabella 3.7) dipendono soprattutto dal numero di atomi di carbonio e di idrogeno presenti nella molecola. In una serie omologa, l'energia che si libera aumenta di circa 157 kcal/mole per ogni gruppo metilenico.

SEZIONE 3.5

Le fonti di idrocarburi

A. Gas naturale e petrolio

Il **gas naturale** contiene, a seconda della provenienza, dal 60 al 90% di metano. Altri componenti del gas naturale sono etano, propano, azoto e biossido di carbonio. Nel Texas e in Oklahoma il gas naturale è ricco di elio. I depositi di gas naturale sono generalmente collegati con i depositi di petrolio.

Il **petrolio** naturale, detto *olio grezzo*, è una miscela complessa di composti alifatici e aromatici; contiene anche composti solforati e azotati (1-6%). In un campione di petrolio sono stati individuati più di 500 composti. La composizione varia da deposito a deposito.

L'origine dei giacimenti petroliferi è tuttora incerta. Probabilmente è da collegarsi alla degradazione anaerobica di microorganismi e di altro materiale organico.

Per la sua complessità, l'olio grezzo non è molto utile come tale. La **raffinazione** è il frazionamento del grezzo in componenti utilizzabili. Il primo passaggio della raffinazione è una distillazione frazionata, detta **distillazione diretta**, che fornisce le frazioni elencate in Tabella 3.8.

La distillazione diretta del petrolio fornisce troppo poca benzina per una società incline all'uso dell'automobile; tale benzina, inoltre, è di qualità scadente. Per aumentare la quantità e la qualità della benzina, le frazioni alto bollenti vengono sottoposte a processi detti *cracking* e *reforming*.

Nel **cracking catalitico**, il materiale alto bollente è riscaldato sotto pressione in presenza di un catalizzatore (silicato d'alluminio finemente suddiviso, lavato con acidi). In queste condizioni, le molecole grandi sono spezzate in frammenti più piccoli e gli alcani a catena più lunga sono isomerizzati ad alcani a catena ramificata.

Il **cracking a vapore** trasforma gli alcani in alcheni; il **reforming catalitico** trasforma i composti alifatici in composti aromatici. Gli alcheni e gli idrocarburi aromatici ottenuti con questi due processi sono usati per fabbricare materie plastiche e altri composti organici di sintesi.

Nei motori di automobile, gli idrocarburi a catena continua bruciano in modo irregolare e con detonazione, il rumore che si ha accelerando in salita. I migliori

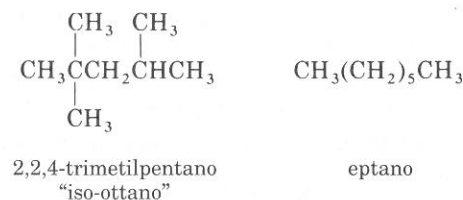
TABELLA 3.8 Frazioni di distillazione diretta

Intervallo di ebollizione, °C	Numero di atomi di C	Nome	Uso
sotto 30	1-4	gas	gas per riscaldamento
30-180	5-10	benzina	combustibile per auto
180-230	11-12	cherosene	combustibile per aerei
230-305	13-17	gasolio	combustibile diesel e per riscaldamento
305-405	18-25	olio pesante	combustibile per riscaldamento

Residuo: (1) Oli volatili: oli lubrificanti, paraffina e vaselina. (2) Materiale non volatile: asfalto e coke di petrolio.

carburanti per auto contengono alcani ramificati e composti aromatici, che bruciano meglio dei composti a catena continua. I processi di cracking forniscono sia alcani ramificati sia idrocarburi aromatici.

L'iso-ottano e l'eptano hanno, rispettivamente, le migliori e le peggiori proprietà anti-detonanti, e furono scelti come termini di confronto per la valutazione dei combustibili.



Per valutare una benzina, la si confronta con miscele note di iso-ottano e di eptano, e si ottiene il **numero d'ottano**. Un numero d'ottano 100 significa che la benzina ha caratteristiche combustibili equivalenti a quelle dell'iso-ottano puro. Un numero di ottano uguale a zero dice che la benzina corrisponde a eptano puro. Una benzina a numero di ottano 75 è equivalente a una miscela di 75% di iso-ottano e 25% di eptano. La benzina da distillazione diretta del petrolio ha numero d'ottano 70. Alcuni composti hanno caratteristiche combustibili ancor migliori dell'iso-ottano, per cui sono possibili numeri d'ottano maggiori di 100.

Per diminuire la detonazione ed aumentare il numero di ottano, si usano degli **additivi**. Alcuni comuni additivi aventi numero d'ottano maggiore di 100 sono: benzene, etanolo, alcol *t*-butilico [(CH₃)₃COH], etere *t*-butil metilico [(CH₃)₃COCH₃]. Tra i più noti vi è il cosiddetto "fluido Etil" l'additivo presente nella benzina "super". Tale additivo contiene approssimativamente: piombo tetraetile (65%) 1,2-dibromoetano (25%) e 1,2-dicloroetano (10%). La presenza di derivati alogenati è essenziale per la conversione del piombo in alogenuri di piombo, volatili, che passano dai cilindri al tubo di scarico.



Un motore a benzina scarica un'infinità di inquinanti: idrocarburi incombusti, ossido di carbonio e ossidi d'azoto. In molte auto vengono installati sistemi per la conversione catalitica di composti non ossidati o parzialmente ossidati, in modo che i gas di scarico siano più ossidati e quindi meno nocivi. Un catalizzatore è a base di platino, e viene "avvelenato" (inattivato) dai derivati del piombo.

B. Carbone

Il **carbone** si è formato per degradazione batterica di piante a varia pressione, e si differenzia a seconda del contenuto in carbonio; l'*antracite*, o carbone duro, ha il maggior contenuto di carbonio; seguono il *carbone bituminoso* (tenero), la *lignite* e infine la *torba*. Il carbone può contenere zolfo (2-6%); la combustione

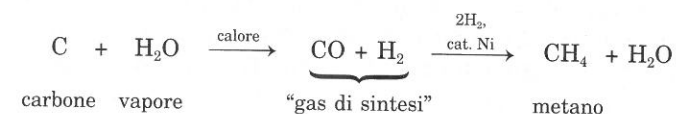
di alcuni tipi di carbone provoca inquinamento importante e la comparsa di "piogge acide".

Quando il carbone è riscaldato e distillato in assenza di aria (**distillazione distruttiva**), si formano tre prodotti grezzi: il *gas di carbone* (costituito prevalentemente di CH₄ e H₂); il *catrame di carbone* (distillato condensabile) e il *coke* (residuo). Il gas e il coke sono usati come combustibili; il coke è usato anche nella manifattura dell'acciaio. Il catrame è ricco di composti aromatici che si formano nella distillazione distruttiva (pirolisi).

Il carbone ha rappresentato la fonte principale di composti organici sintetici fino agli anni '40, quando il petrolio divenne abbondante e poco costoso. Oggi la maggior parte dei composti organici viene prodotta a partire dal petrolio (più del 90%, negli U.S.A.), perché i processi di raffinazione e di trasformazione che partono dal petrolio sono meno costosi e meno inquinanti dei processi che partono dal carbone. Sfortunatamente, le riserve mondiali di petrolio si vuotano rapidamente, il petrolio rincarà, mentre le riserve mondiali di carbone sono assai estese. Ecco perché si cercano attivamente tecniche che permettano di trasformare il carbone in combustibili e derivati, in modo economico e con minimo inquinamento.

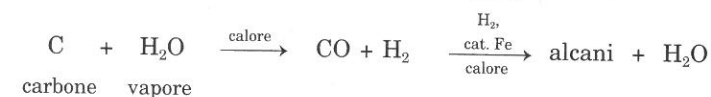
La trasformazione del carbone in gas o liquidi combustibili, detti combustibili sintetici, è nota come **gasificazione** o **liquefazione del carbone**; molti impianti di gasificazione usano il **processo tedesco Lurgi**, o sue modifiche, in cui il carbone reagisce con il vapor d'acqua ad alta temperatura. Il gas prodotto (*gas di sintesi*) è un combustibile di media qualità, che contiene CO e H₂, ed è molto tossico per la presenza di CO; perciò viene trattato con dell'altro idrogeno, e trasformato in metano.

Gasificazione del carbone:



La liquefazione trasforma il carbone in alcani liquidi: si attua mediante il classico processo messo a punto in Germania durante la seconda guerra mondiale, noto come **sintesi di Fischer-Tropsch**. Il Sud Africa usa questo metodo per soddisfare il suo fabbisogno di benzina e di composti organici.

Liquefazione del carbone (Sintesi di Fischer-Tropsch)



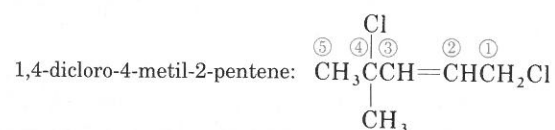
Poiché anche le riserve di carbone non sono infinite, si ricercano altre fonti di idrocarburi: ricordiamo il petrolio da scisti bituminosi (U.S.A.) e da argille bituminose (Alberta, Canada), e le fonti biologiche, rappresentate da scarti dell'agricoltura e da piante del genere *Euforbia*; la linfa di queste succulente è ricca di idrocarburi.

Sommarario

Composti con la stessa formula molecolare, ma con diverse strutture (l'ordine in cui si susseguono gli atomi) sono tra di loro **isomeri di struttura**.

Il **sistema di nomenclatura IUPAC** ha come termini di riferimento gli *alcani a catena continua*. Se la catena idrocarburica forma un anello, il prefisso *ciclo* si premette al nome dell'alcano. Ramificazioni e gruppi funzionali sono indicati mediante prefissi o suffissi.

La catena principale è la catena continua più lunga, contenente eventualmente il gruppo funzionale. La catena viene numerata cominciando dall'estremità più vicina a ramificazioni o a gruppi funzionali. (Il gruppo funzionale di più alta priorità, come indicato in Tabella 3.5, riceve il numero più basso.) La posizione dei sostituenti nella catena viene specificata mediante questi numeri.

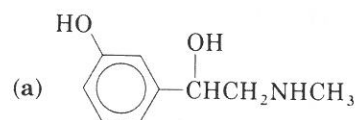


Le principali reazioni degli alcani sono l'**alogenazione** e la **combustione**. Il **calore di combustione** di un alcano (o di un altro composto) è il calore prodotto quando il composto brucia, e rappresenta la quantità di energia di cui differiscono i prodotti ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) (più stabili, di minore energia), rispetto ai reagenti, di più alta energia.

Il **petrolio** è ancor oggi la fonte principale di benzina e di composti organici. Per raffinazione, pirolisi, craking e reforming, dà alcani, alcheni, e composti aromatici. In futuro, i processi di **gasificazione** e **liquefazione del carbone** potranno avere sempre maggiore importanza per la produzione di idrocarburi.

Problemi

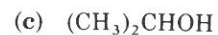
3.10 Quali dei seguenti composti sono insaturi? (I composti sono indicati con i nomi usati nell'industria o in medicina).



fenilefrina
decongestionante nasale



acrilonitrile
composto carcinogeno
usato per materie plastiche

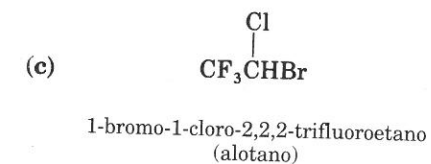
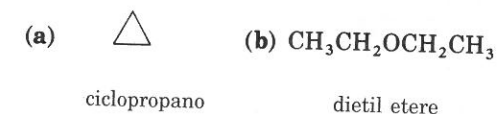


alcol isopropilico
revulsivo

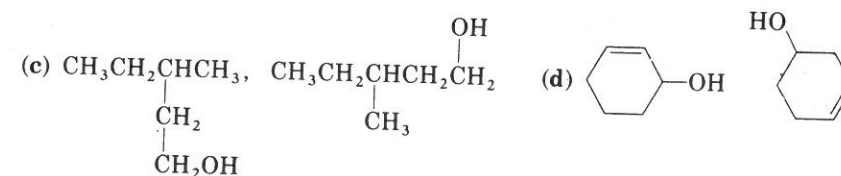
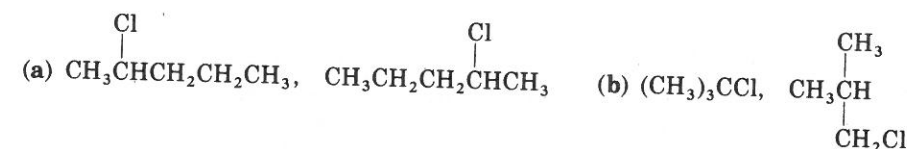


acido formico
usato in conceria

3.11 I seguenti composti sono usati come anestetici inalatori. Scrivete la formula di un isomero di ciascuno.



3.12 Quali delle seguenti paia di composti rappresentano isomeri di struttura?



3.13 Scrivete formule di struttura condensate per i seguenti composti:

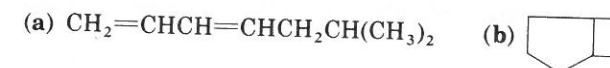
(a) cinque isomeri di struttura per C_6H_{14}

(b) tutti gli alcoli isomeri per $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

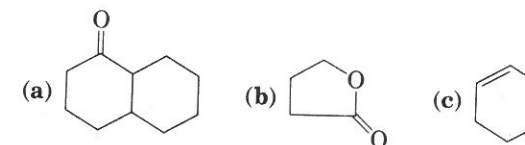
(c) tutte le ammine isomere per $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$

(d) tutti gli isomeri di struttura per $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrCl}$

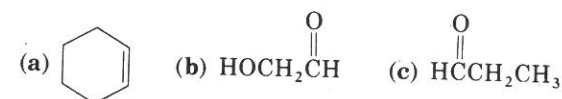
3.14 Qual è la formula molecolare e la formula generale (es. C_nH_{2n}) di ciascuno dei seguenti composti?



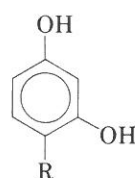
3.15 Scrivete la formula di un isomero di struttura di ognuno dei seguenti composti:



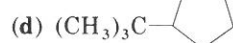
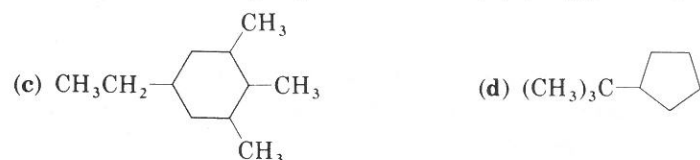
3.16 Per ognuno dei seguenti composti, scrivete la formula di struttura di un isomero che abbia un *diverso gruppo funzionale* (cfr. Problema 3.2).



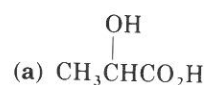
- 3.17 L'attività antimicrobica di una serie omologa di 4-*n*-alchilresorcinoli contro l'*Eberthella typhosa* aumenta con l'allungarsi della catena fino a sei atomi di carbonio, e poi cala drammaticamente. Scrivete le formule di tre composti attivi per illustrare il termine "serie omologa".

un 4-*n*-alchilresorcinolo

- 3.18 Scrivete le formule di struttura di una serie omologa di bromuri alchilici (monobromoalcani) da C₅ a C₁₀.
- 3.19 Scrivete una formula di struttura condensata (o poligonale) per ciascuno dei seguenti composti:
- (a) 2,2-dimetilottano; (b) 3,4-dietileptano;
 (c) 4-etil-2,4-dimetilnonano; (d) 1,3-diisopropilcicloesano;
 (e) *sec*-butilcicloesano; (f) *t*-butilbenzene;
 (g) isobutilcicloesano; (h) 1-metil-3-pentilcicloesano;
 (i) 4-isopropileptano.
- 3.20 Scrivete il nome IUPAC dei seguenti composti:

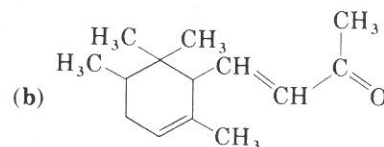


- 3.21 Ognuno dei nomi seguenti è scorretto. Date nomi più appropriati: (a) 6-metilottano; (b) *t*-butilmetano; (c) 3-metil-3-isopropil-4-metildecano.
- 3.22 Individuate i gruppi funzionali nelle seguenti strutture e assegnate i rispettivi nomi:

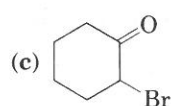


acido lattico

componente del latte inacidito

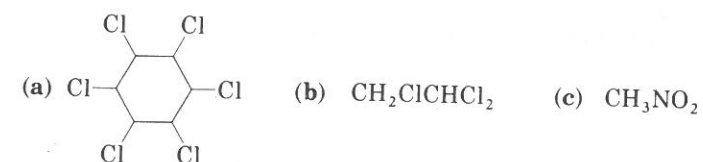
 α -irone

essenza di violetta



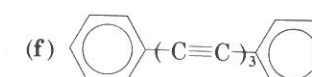
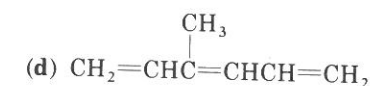
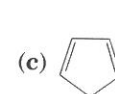
- 3.23 Scrivete le strutture di tutti i mono-cloro derivati isomeri di ciascuno dei seguenti alcani: (a) *n*-pentano; (b) ciclopentano; (c) 2,2-dimetilbutano; (d) 2,2-dimetilpropano.

- 3.24 Scrivete il nome IUPAC di ciascuno dei seguenti composti:



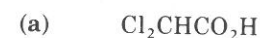
Un isomero dell'insetticida solvente smacchiante combustibile per razzi lindane

- 3.25 Scrivete le formule corrispondenti ai seguenti nomi: (a) 1-bromo-1,2-difenilpropano; (b) esacloroetano; (c) 2-iodo-1-ottano; (d) 1,1-dicloro-3-metilcicloesano.
- 3.26 Dare nomi IUPAC ai seguenti composti:



- 3.27 Scrivete formule e nomi IUPAC di: (a) tutti i ciclopentanoni isomeri aventi un metile su un atomo di carbonio dell'anello; (b) tutti i ciclopenteni isomeri aventi un gruppo isopropilico.

- 3.28 Scrivete i nomi IUPAC dei seguenti composti:



composto corrosivo
usato come astringente topico



forte irritante usato
per togliere la corteccia
del legno



irritante usato come
gas bellico

- 3.29 Disegnate formule di struttura condensate dei seguenti composti, i cui nomi IUPAC sono tra parentesi. (a) *eritrolo* (1,2,3,4-butanotetrolo), alcol naturale che si isola da alghe e licheni; (b) *etoesadiolo* (2-etil-1,3-esandiolo), repellente degli insetti che può irritare mucose e occhi; (c) *etclorvinolo* (1-cloro-3-etil-1-penten-4- in -3-olo), ipnotico di odore pungente, che provoca assuefazione; (d) *citrone* (3,7-dimetil-2,6-octadienale), componente dell'essenza di erba limone usato come aroma di agrumi; (e) *piperitone* (3-metil-6-isopropil-2-cicloesene), componente di essenze naturali, quali eucalipto e menta piperita.

- 3.30 (a) Riferendovi alla Tabella 3.7, prevedete il calore di combustione del *n*-ottano. (b) Da questo dato, potreste estrapolare il calore di combustione del 2-metileptano? Spiegate.

- 3.31 Quale isomero delle seguenti coppie ritenete abbia punto di ebollizione più alto? (a) esano; 2,2-dimetilbutano; (b) 2-butene; metilpropene; (c) 1-pentano; 2,2-dimetil-1-propanolo. Perché?

Problemi di riepilogo

- 3.32 Un alcol privo di doppi legami carbonio-carbonio ha la formula C_4H_8O : quali sono le possibili strutture?
- 3.33 Un composto a quattro atomi di carbonio contiene un gruppo aldeidico ed un gruppo carbossilico. Quali sono le due possibili strutture?
- 3.34 Il *biacetile* $C_4H_6O_2$ è un chetone, usato per migliorare l'odore della margarina. Individuate la sua struttura, che non contiene né cicli né doppi legami carbonio-carbonio.
- 3.35 *L'ossirano*, detto anche ossido di etilene, C_2H_4O , è usato come sterilizzante e fumigante: è infiammabile e irritante. Quale può essere la sua struttura che non contiene legami multipli?
- 3.36 (a) Completate la seguente equazione (anche senza bilanciarla) mostrando i possibili derivati di mono-clorurazione:

$$CH_3CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{luce}}$$
 (b) Indicate i possibili prodotti di bi-clorurazione.
 (c) Se la sostituzione di H con Cl nella reazione (a) avvenisse del tutto casualmente, in quale rapporto si formerebbero gli isomeri?
- 3.37 Il cracking catalitico di un alcano a catena continua provoca rottura dell'alcano in un alcano a catena più corta e in un alchene. Scrivete un'equazione per indicare la conversione di *n*-eptano in propene e un alcano.
- 3.38 Gli alcani di sei o più atomi di carbonio per riscaldamento in presenza di platino e renio su alluminosilicati, possono subire ciclizzazione e deidrogenazione (perdita di H_2) e dare idrocarburi aromatici. Quali idrocarburi aromatici possono formarsi, in tali condizioni, da una miscela di *n*-esano, *n*-eptano, e *n*-ottano? Bilanciate le relative equazioni.

4 ▼

Stereochimica

La **Stereochimica** è lo studio delle molecole nelle tre dimensioni, cioè di come gli atomi di una molecola sono disposti nello spazio, uno rispetto all'altro. Considereremo, in questo capitolo, tre aspetti della stereochemica:

1. **Isomeria geometrica:** isomeria provocata da rigidità nella molecola;
2. **Transizioni conformazionali:** cambiamenti di forma di una molecola;
3. **Chiralità:** in senso stretto, riguarda la disposizione tipo mano destra o tipo mano sinistra di atomi rispetto ad un atomo di riferimento, e la possibilità che ne consegua isomeria.

È spesso difficile visualizzare una molecola tridimensionale da una rappresentazione bidimensionale. Perciò è molto importante, per comprendere la stereochemica, far uso di appropriati modelli molecolari.

SEZIONE 4.1

Isomeria geometrica negli alcheni

Nel Capitolo 3, abbiamo definito isomeri di struttura i composti aventi la stessa formula molecolare, ma un diverso ordine nella collocazione dei loro atomi. L'**isomeria geometrica** è un altro tipo di isomeria, risultante da rigidità nella molecola: è limitata a due classi di composti: gli *alcheni* e i *composti ciclici*.

Le molecole non sono particelle immobili, statiche. Esse si muovono, vibrano, ruotano, si piegano. Gli atomi e i gruppi legati con legami sigma possono ruotare, per cui la forma di una molecola è suscettibile di continuo cambiamento. Al contrario, i gruppi legati con doppio legame non possono ruotare attorno ad esso, a meno che il legame π venga rotto. La quantità di energia necessaria per rompere un legame π (68 kcal/mole nell'etilene) non è disponibile per la molecola a temperatura ambiente. A causa della rigidità di un legame π , i gruppi legati ad atomi di carbonio collegati dal doppio legame sono fissati nello spazio uno rispetto all'altro.

Quando scriviamo la struttura di un alchene, gli atomi di carbonio sp^2 e gli atomi legati ad essi si trovano sul piano del foglio; in questa rappresentazione, possiamo visualizzare un lobo del legame π al di qua del foglio e l'altro lobo al di là del foglio, dietro il primo (Figura 4.1).

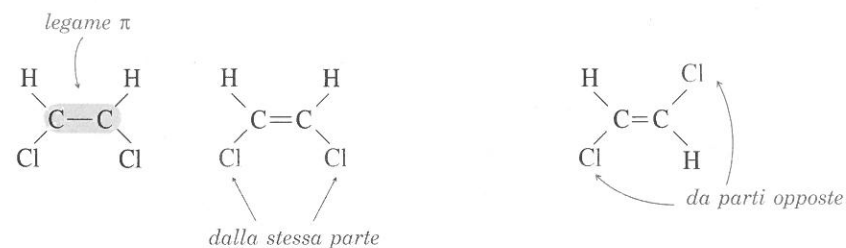
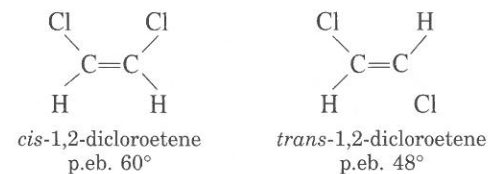


FIGURA 4.1 I gruppi legati agli atomi di carbonio sp^2 sono fissi uno rispetto all'altro.

Nella Figura 4.1 è riportata una struttura con due atomi di Cl (uno su ogni carbonio sp^2) dalla stessa parte rispetto al legame π , e due atomi di H dall'altra parte. Poiché il doppio legame è rigido, questa molecola non è interconvertibile facilmente con il composto in cui gli atomi di Cl sono da parte opposta del legame π .

Due gruppi *dalla stessa parte del legame π* sono detti **cis** (Latino: da un lato). Gruppi *da parti opposte* sono detti **trans** (Latino: al di là). L'indicazione *cis* o *trans* entra a far parte del nome.

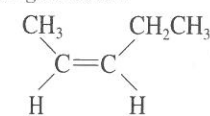


Cis- e *trans*-dicloroetene hanno proprietà fisiche diverse (ad esempio, i punti di ebollizione); essi sono composti diversi. Non si tratta di isomeri di posizione, poiché l'ordine degli atomi e la posizione del doppio legame è la stessa nei due

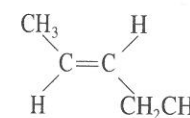
composti. Questa coppia di isomeri appartiene alla categoria generale degli **stereoisomeri**, composti diversi aventi la stessa struttura, con una *diversa disposizione degli atomi nello spazio*. Essi appartengono alla categoria più specifica degli **isomeri geometrici** (detti anche **isomeri cis, trans**), cioè stereoisomeri diversi perché hanno gruppi da una stessa parte o da parti opposte rispetto a una parte rigida della molecola.

L'esistenza dell'isomeria geometrica negli alcheni presuppone che ciascuno dei due atomi di carbonio coinvolti nel legame π sia legato a due gruppi diversi (ad esempio: H e Cl; CH_3 e Cl). Se uno dei carboni del doppio legame ha due gruppi uguali (ad esempio: 2H; 2 CH_3) l'isomeria geometrica non è presente. (Vi raccomandiamo di far uso dei modelli molecolari per controllare questo requisito dell'isomeria geometrica.)

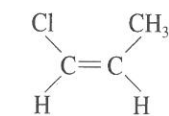
Sono isomeri geometrici:



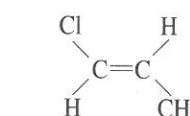
cis-2-pentene



trans-2-pentene

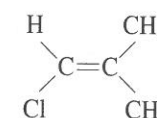
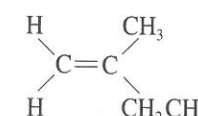
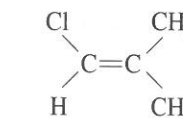
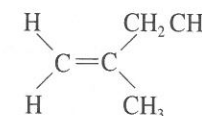


cis-1-cloro-1-propene



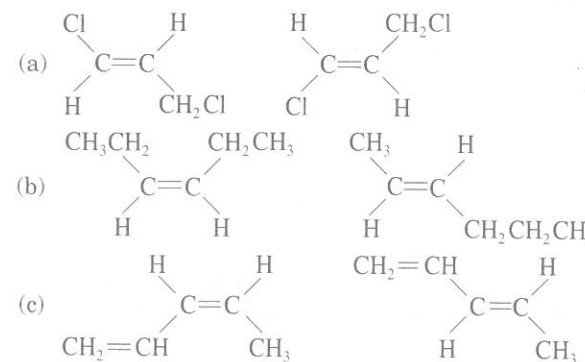
trans-1-cloro-1-propene

Non sono isomeri geometrici:



PROBLEMA CAMPIONE

Esaminate le tre seguenti coppie di strutture e dite se si tratta di: *isomeri di struttura*; *isomeri geometrici*; *uno stesso composto*:

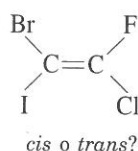


Soluzione:

- (a) stesso composto
 (b) isomeri di struttura (diversa posizione del doppio legame; ogni isomero di struttura ha, a sua volta, un isomero geometrico);
 (c) isomeri geometrici (il primo è *cis*, il secondo è *trans*.)

A. Sistema di nomenclatura (E), (Z)

Quando tre o quattro gruppi diversi tra di loro sono legati ai due atomi di carbonio di un doppio legame, esiste una coppia di isomeri geometrici, ma non è facile assegnare la designazione *cis* o *trans* all'uno o all'altro.



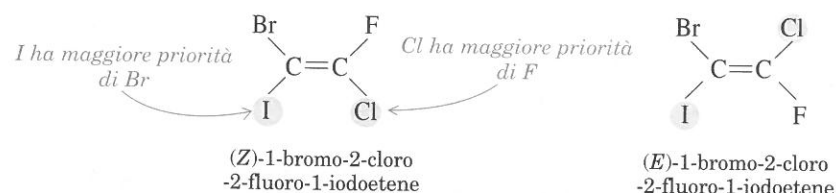
Per il tetra-alogeno-etene riportato come esempio, potremmo dire che Br e Cl sono *trans*, o che I e Cl sono *cis*, uno rispetto all'altro. Non possiamo però assegnare direttamente alla molecola l'indicazione *cis* o *trans*. Per dirimere i casi ambigui, si è messo a punto un sistema più generale di nomenclatura degli isomeri, il **sistema (E), (Z)**.

Il sistema (E), (Z) è basato sull'assegnazione di priorità agli atomi o gruppi legati a ciascun carbonio del doppio legame (queste priorità non vanno confuse con quelle riguardanti la nomenclatura). Se atomi o gruppi di più alta priorità sono da parti opposte rispetto al legame π , l'isomero è (E). Se i gruppi di priorità più alta sono dalla stessa parte, l'isomero è (Z). (Queste lettere corrispondono alle parole tedesche *entgegen*, "dall'altra parte" e *zusammen*, "assieme".)

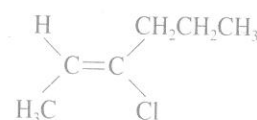
Se due atomi legati a ciascun carbonio del doppio legame sono diversi, la priorità si basa sui numeri atomici di tali atomi direttamente legati. A numero atomico più alto corrisponde più alta priorità. Nel nostro esempio, I ha numero atomico più alto di Br; I ha priorità più alta. Sull'altro carbonio del doppio legame, Cl ha priorità più alta di F.

	F	Cl	Br	I
numero atomico:	9	17	35	53

priorità crescente

**PROBLEMA CAMPIONE**

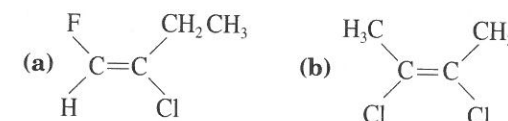
Indicare, per il seguente composto, il nome secondo il sistema (E), (Z).



Soluzione: Il carbonio C(2) del doppio legame è legato a H e C, di cui C ha la priorità più alta. Il carbonio C(3) è legato a Cl e C: Cl ha la priorità più alta. (Si guarda ai singoli atomi direttamente legati ai carboni del doppio legame: C, e non l'intero gruppo alchilico.) Gli atomi a priorità più alta sono dalla stessa parte. Il composto è (Z)-3-cloro-2-esene.

PROBLEMI PER LO STUDIO

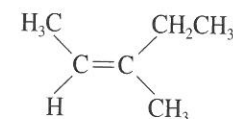
4.1 Indicate i seguenti composti secondo il sistema (E), (Z):



4.2 L'acido maleico, un acido insaturo bicarbossilico, tossico, ha la formula (Z)-HO₂CCH=CHCO₂H. Il suo stereoisomero (E), acido fumarico, non è tossico e costituisce un intermedio di alcune reazioni cellulari. Scrivete le due strutture, evidenziando la stereochimica.

B. Regole di sequenza

La determinazione della priorità seguendo unicamente il numero atomico non può risolvere tutti i casi. Per esempio, come si può chiamare questo composto secondo il sistema (E), (Z)?



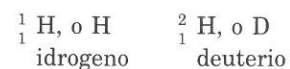
Per trattare questo caso ed altri analoghi, sono state formulate regole di sequenza che determinano l'ordine di priorità. Queste regole sono alla base del **sistema di nomenclatura Cahn-Ingold-Prelog**, così chiamato in onore dei chimici che lo hanno elaborato.

Regole di sequenza:

1. Per atomi diversi, l'ordine di sequenza rispetta il numero atomico; l'atomo a più alto numero atomico ha la più alta priorità.

F Cl Br I
 priorità crescente

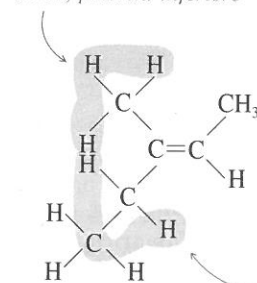
2. Se sono presenti due isotopi dello stesso elemento, l'isotopo di massa più elevata ha priorità più alta.



priorità crescente

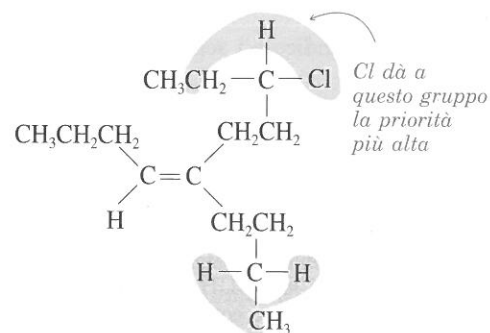
3. Se due atomi sono identici, l'assegnazione di priorità deriva dai numeri atomici degli atomi vicini ad essi. Se i due atomi hanno vicini atomi identici, la priorità si determina in base al primo punto di differenza lungo la catena. L'atomo legato ad un atomo di più alta priorità riceve la più alta priorità. (Non vale la somma dei numeri atomici, ma il singolo atomo di priorità più alta.)

tre H; priorità inferiore



(E)-3-metil-2-pentene

due H e un C:
il C dà a questo
gruppo la priorità
più alta

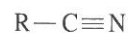
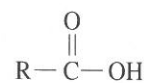
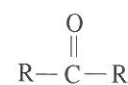


(Z)-5-butil-8-cloro-4-decene

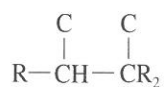
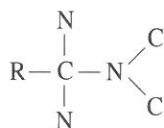
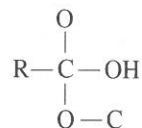
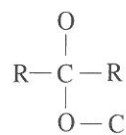
Cl dà a
questo gruppo
la priorità
più alta

4. Gli atomi legati con doppi o tripli legami vengono considerati, nella determinazione della priorità, come atomi legati ad un numero equivalente di legami semplici. Ciascun atomo legato con un doppio legame viene duplicato o triplicato se il legame è triplo; ciò è chiarito nei seguenti esempi.

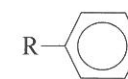
Struttura



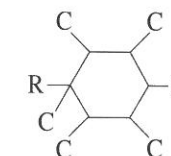
Equivalente per la determinazione di priorità



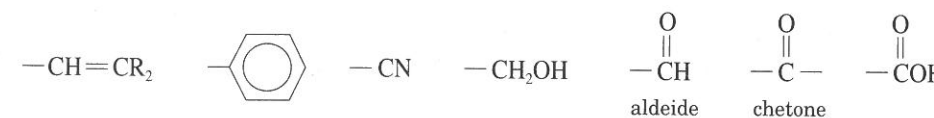
Struttura



Equivalente per la determinazione di priorità



Applicando la regola, otteniamo il seguente ordine di priorità:



priorità crescente

PROBLEMI CAMPIONE

Disporre i seguenti atomi o gruppi in ordine di crescente priorità (per primo quello a minore priorità):



Soluzione: Gli atomi direttamente legati (N, H, C, Cl) danno, con il loro numero atomico crescente, l'ordine di priorità crescente: H, CH₃, NH₂, Cl.

Disporre i seguenti gruppi in ordine di priorità crescente:

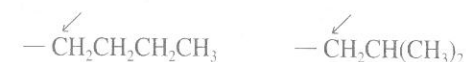


Soluzione: Applicando le regole di sequenza:

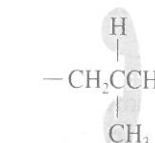


Ha priorità più alta il gruppo *n*-butile o isobutile?

Soluzione: Il primo carbonio è identico (legato a 2H e 1C).



Passando al secondo atomo di carbonio, troviamo che il gruppo isobutile ha priorità più alta.

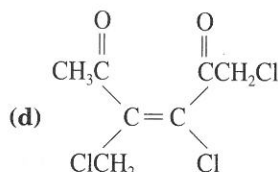
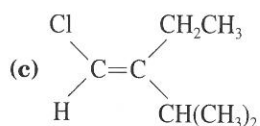
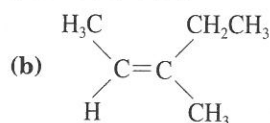
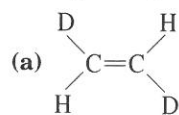


Il gruppo *n*-butile
ha 1C e 2H al
primo punto diverso

Il gruppo isobutile
ha 2C e 1H al
primo punto diverso

PROBLEMA PER LO STUDIO

4.3 Dite quale dei seguenti composti è (E) o (Z):



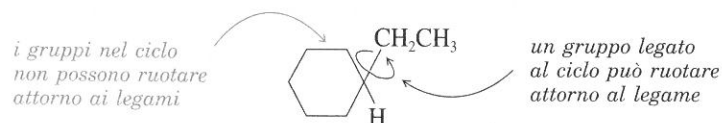
SEZIONE 4.2

Isomeria geometrica nei composti ciclici

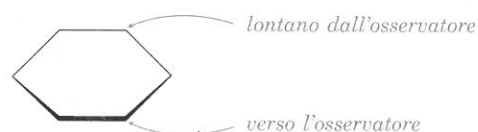
Come si è visto più sopra, l'impedimento alla libera rotazione attorno ad un doppio legame può provocare isomeria geometrica. Consideriamo ora l'impedimento alla libera rotazione nei composti ciclici.

Gli atomi legati in un ciclo di piccole dimensioni non sono liberi di ruotare attorno ai legami sigma del ciclo. La rotazione attorno ai legami sigma del ciclo richiederebbe che atomi o gruppi legati passassero per il centro del ciclo. Le repulsioni di van der Waals non permettono che ciò succeda, a meno che il ciclo non contenga otto o più atomi di carbonio, in relazione alla grandezza dei sostituenti.

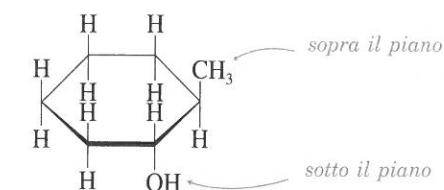
Poiché, nei composti organici, i cicli più comuni sono di cinque o di sei membri, limiteremo la nostra discussione ai cicli di sei, o meno di sei atomi di carbonio.



Supponiamo, per semplicità, che gli atomi di carbonio di una struttura ciclica, quale il cicloesano, formino un piano. (Anche se questo non è corretto, come vedremo più avanti, è spesso conveniente considerare che tali atomi giacciono in un unico piano.) Immaginiamo allora che il piano dell'anello sia orizzontale. Nella rappresentazione planare del ciclo, la parte che proietta verso di noi è disegnata in modo più marcato.



Ciascun carbonio dell'anello cicloesanoico è legato ai due atomi di carbonio ad esso vicini nel ciclo, ed inoltre ad altri due atomi o gruppi. Per continuare nella semplificazione, rappresentiamo i legami verso questi due atomi o gruppi con una linea verticale: un gruppo legato alla parte superiore della linea verticale viene a trovarsi *sopra il piano del ciclo*, ed un gruppo legato all'estremità inferiore della verticale viene ad essere *sotto il piano del ciclo*.



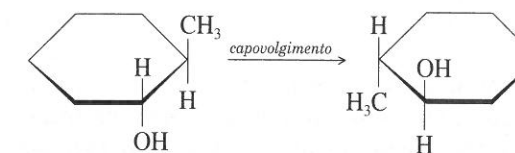
In questo simbolismo, gli atomi di idrogeno legati all'anello e i loro stessi legami non sono sempre indicati, per cui le due seguenti strutture sono equivalenti:



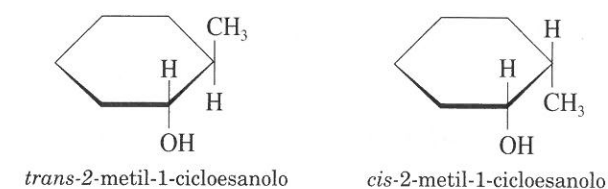
Un altro modo di indicare i gruppi legati al ciclo consiste nell'usare un segno tratteggiato per un gruppo sotto il piano del ciclo, ed una linea continua o una punta per un gruppo sopra il piano del ciclo.



Le indicazioni "sopra il piano" e "sotto il piano" hanno significato per una particolare rappresentazione della struttura. Se la molecola viene ruotata nello spazio di 180°, l'indicazione deve essere invertita.

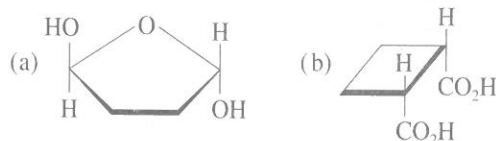


È importante rendersi conto che, nelle varie formule riportate qui sopra, un gruppo metilico e un gruppo ossidrilico sono *da parti opposte* del piano del ciclo. Quando i due gruppi sono da parti opposte rispetto al ciclo, essi sono *trans*; quando sono dalla stessa parte, essi sono *cis*. Vi è diretta analogia con l'indicazione *cis* e *trans* usata per gli alcheni. I composti ciclici *cis* e *trans* sono isomeri geometrici, come lo sono *cis*- e *trans*-alcheni.



PROBLEMA CAMPIONE

Quale dei seguenti composti è *cis* o *trans*?



Soluzione: (a) *trans*, perché i gruppi ossidrilici sono da parti opposte dell'anello; (b) *cis*, perché i gruppi carbossilici sono dalla stessa parte.

PROBLEMA PER LO STUDIO

4.4 Scrivete le formule degli isomeri geometrici del 2-isopropil-5-metil-1-cicloesano: uno di questi isomeri, il *mentolo*, è usato per aromatizzare sigarette e pastiglie.

SEZIONE 4.3

Conformazione dei composti aciclici

Nei composti aciclici, i gruppi legati tra loro con legami sigma possono ruotare attorno a questi legami. Conseguentemente, in una molecola a catena aperta, gli atomi possono assumere innumerevoli posizioni nello spazio, uno rispetto all'altro. L'etano è una piccola molecola, ma anch'esso può assumere diverse disposizioni nello spazio, dette **conformazioni**.

Per rappresentare le conformazioni, useremo tre tipi di formule: **tridimensionali**, che possono essere chiamate, anche, **dimensionali**; **a sfere e segmenti**; **proiezioni di Newman**. (Raccomandiamo l'uso di modelli molecolari per confrontare le diverse conformazioni.) Una formula dimensionale ed una formula a sfere e segmenti costituiscono delle rappresentazioni tridimensionali di modelli molecolari (Figura 4.2). La proiezione di Newman è la proiezione frontale di *due soli atomi* di una molecola: il legame tra questi due atomi è nascosto; i tre legami che si dipartono dal carbonio anteriore giungono al centro della proiezione, mentre i tre legami che si dipartono dal carbonio posteriore sono indicati parzialmente.

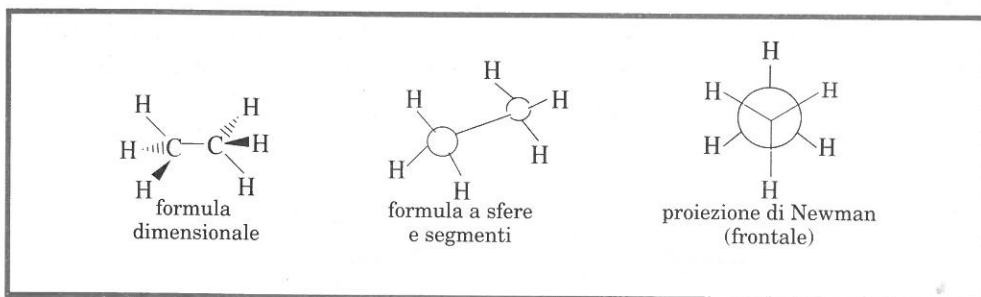
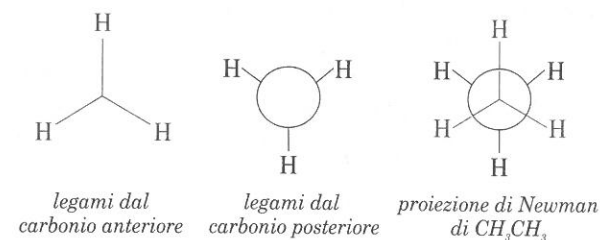
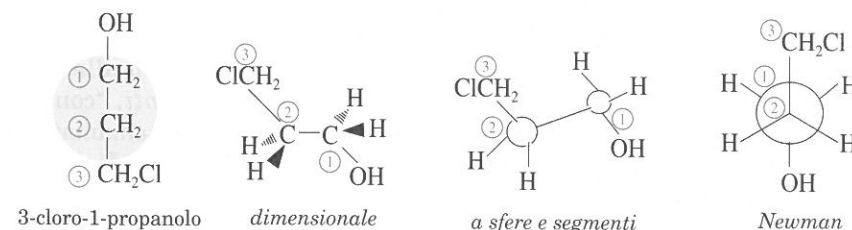


FIGURA 4.2 Rappresentazioni dell'etano: formula tridimensionale; formula a sfere e segmenti; proiezione di Newman.

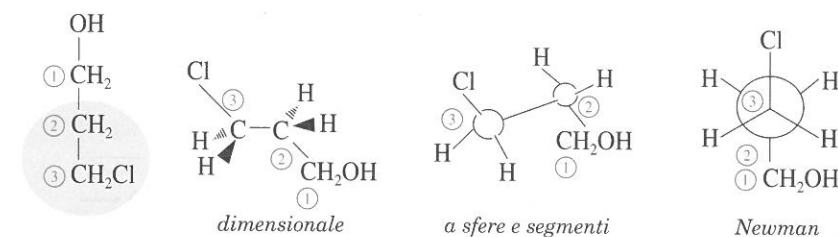


Le proiezioni di Newman si possono utilizzare anche per molecole contenenti più di due atomi di carbonio. Poiché in queste proiezioni possono essere eclissati solo due atomi di carbonio, si disegneranno, eventualmente, diverse proiezioni di Newman. Per esempio, il 3-cloro-1-propanolo può essere rappresentato con due proiezioni di Newman.

Prendiamo in considerazione i carboni 1 e 2:

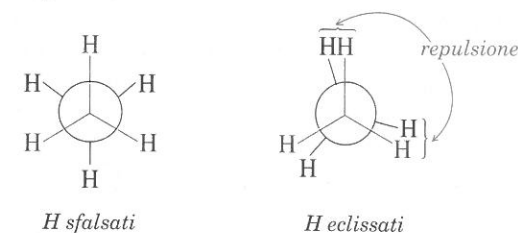


Prendiamo in considerazione i carboni 2 e 3:



Grazie alla rotazione intorno ai legami sigma, una molecola può assumere infinite conformazioni. Le diverse strutture che si formano per rotazione intorno ai legami si chiamano **conformeri** (o isomeri conformazionali). Poiché i conformeri si interconvertono facilmente, non possono, in generale, essere isolati gli uni dagli altri, a differenza degli isomeri di struttura.

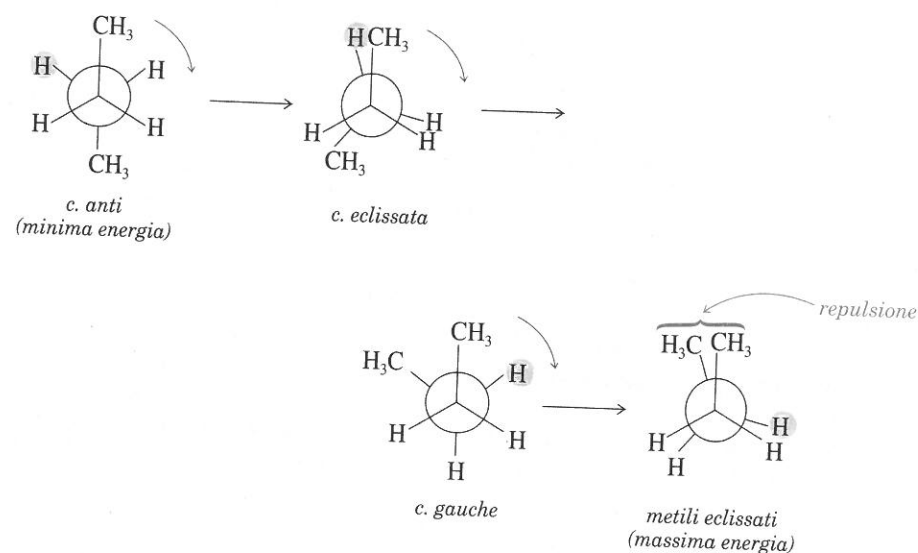
Nelle formule dell'etano e del 3-cloro-1-propanolo, abbiamo mostrato i **conformeri sfalsati**, in cui gli atomi di idrogeno, o i vari gruppi, sono il più lontano possibile uno dall'altro. Poiché il legame C—C può subire rotazione, gli atomi di idrogeno possono anche essere **eclissati**, cioè il più vicino possibile, uno dietro l'altro nella proiezione di Newman. (Li indichiamo non del tutto eclissati, per poterli ancora distinguere.)



La rotazione attorno ai legami sigma è chiamata spesso **libera rotazione**, anche se essa non è completamente libera. La conformazione eclissata dell'etano è circa 3 kcal/mole meno stabile (più alta energia) di quella sfalsata, per la minore repulsione degli elettroni che legano gli atomi di idrogeno. Ruotare da una conformazione sfalsata ad una conformazione eclissata una grammolecola di etano richiederebbe 3 kcal. Poiché questa quantità di energia è a disposizione delle molecole a temperatura ambiente, la rotazione può aver luogo. Tuttavia, anche se, a temperatura ambiente, le conformazioni dell'etano possono trasformarsi l'una nell'altra, dobbiamo attenderci che un'elevata percentuale delle molecole sia in conformazione sfalsata, per la sua minore energia. Un diagramma della variazione di energia potenziale per la rotazione attorno al legame C—C nell'etano è riportato in Figura 4.3.

Il butano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) può esistere, come l'etano, in conformazioni eclissate o sfalsate. Nel butano, due gruppi metilici relativamente ingombranti sono attaccati ai due atomi di carbonio centrali. Se esaminiamo il butano riferendoci ai due carboni centrali, la presenza dei due gruppi metilici dà origine a due tipi di conformazioni sfalsate che differiscono per la posizione relativa dei metili stessi. La conformazione sfalsata nella quale i gruppi metilici sono alla massima distanza si chiama conformazione o conformero **anti** (greco *anti*, "contro"). Le conformazioni sfalsate in cui i gruppi metilici sono più vicini sono chiamate conformazioni o conformeri **gauche** (francese *gauche*, "sinistra" o "storta"). Riportiamo qui sotto le proiezioni di Newman per metà di una rotazione completa.

Rotazione parziale attorno ai carboni 2 e 3 del butano (ruota il carbonio posteriore):



Quanto più grandi sono i gruppi legati a due atomi di carbonio, tanto maggiore è la differenza di energia tra le varie conformazioni della molecola. Ci vuole più energia per avvicinare due gruppi grossi che due gruppi piccoli. L'etano richiede 3 kcal/mole per la rotazione dalla conformazione sfalsata a quella eclissata, mentre il butano richiede 4,5 kcal/mole per ruotare dalla conformazione *anti* alla conformazione in cui i metili sono eclissati. Le relazioni energetiche di una completa rotazione attorno al legame tra i carboni 2 e 3 del butano sono riportate in Figura 4.4.

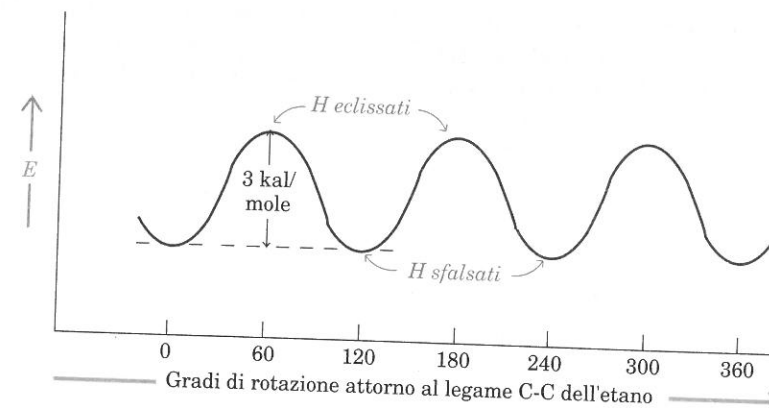


FIGURA 4.3 Variazioni di energia nella rotazione attorno al legame sigma carbonio-carbonio dell'etano.

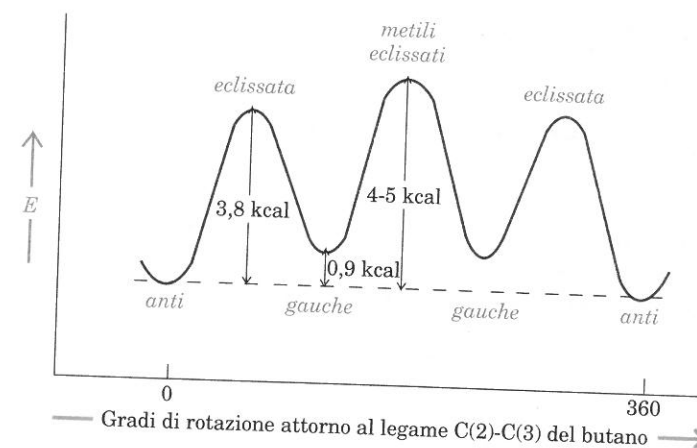


FIGURA 4.4 Relazioni energetiche (kcal/mole) delle diverse conformazioni del butano.

PROBLEMA PER LO STUDIO

- 4.5 Disegnate le proiezioni di Newman per le conformazioni *anti* e *gauche* di:
(a) 1-bromo-2-cloroetano; (b) acido 3-idrossi-propanoico, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

SEZIONE 4.4

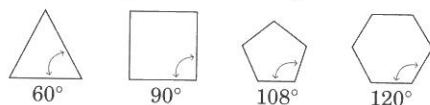
Geometria dei composti ciclici

A. Tensione di anello

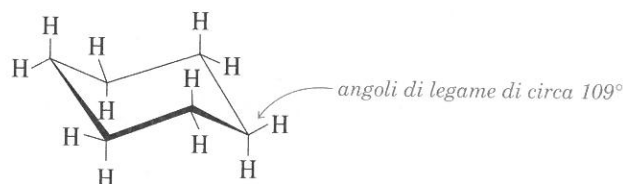
Nel lontano 1885, il chimico tedesco A. von Baeyer formulò una teoria secondo la quale i composti ciclici avrebbero formato anelli planari e tutti, tranne il ciclopentano, sarebbero stati "in tensione", per la differenza tra i loro angoli di

legame e l'angolo tetraedrico di $109,5^\circ$. Egli, inoltre, riteneva il ciclopropano e il ciclobutano più reattivi degli alcani aciclici, a causa degli angoli di legame eccezionalmente piccoli dei loro cicli; il ciclopentano doveva essere il sistema ciclico più stabile (perché i suoi angoli di legame sono i più simili all'angolo tetraedrico) e la reattività doveva nuovamente aumentare, nella serie, cominciando con il cicloesano.

Angoli di legame secondo Baeyer:



La teoria di Baeyer non era del tutto corretta. Il cicloesano ed i cicli più grandi non sono più reattivi del ciclopentano. Oggi sappiamo che il cicloesano non è un ciclo piano con angoli di legame di 120° , bensì un ciclo pieghettato, i cui angoli di legame sono vicini a 109° , i normali angoli dei legami sp^3 .



Esiste la **tensione d'anello**, ma solo nei sistemi ciclici più piccoli. Di tutti i cicloalcani, il più reattivo è il ciclopropano. Il suo calore di combustione è più alto di quello di qualsiasi altro alcano (Tabella 4.1).

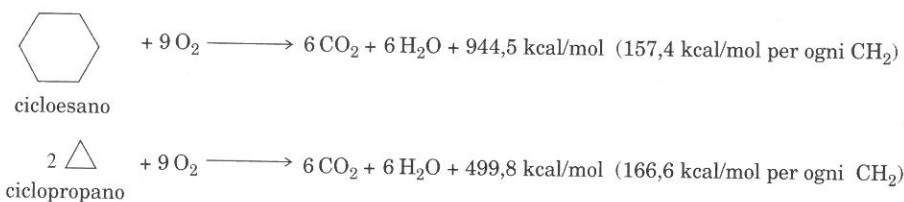


TABELLA 4.1 Energie di tensione dai calori di combustione (kcal/mol)

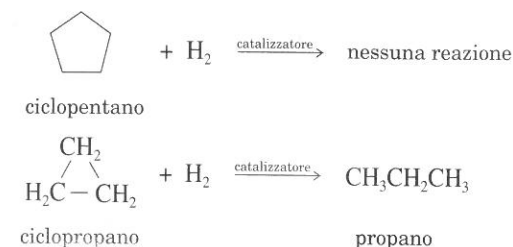
	$-\Delta H$	$-\Delta H$ per CH_2	Energia di tensione per CH_2	Energia di tensione totale ^c
ciclopropano	499,8	166,6	9,2	27,6
ciclobutano	655,9	164,0	6,6	26,4
ciclopentano	793,5	158,7	1,3	6,5
cicloesano	944,5	157,4	0	0

^a $-\Delta H/\text{mol}$ diviso per il numero dei gruppi CH_2 .

^b Differenza tra il valore $-\Delta H/\text{CH}_2$ per un composto, e lo stesso valore per il ciclo-esano, ritenendosi quest'ultimo non in tensione.

^c Energia di tensione/ CH_2 x numero dei gruppi CH_2 .

Per trattamento con idrogeno a temperatura moderata, cicloalcani privi di tensione quali il ciclopentano non reagiscono, mentre il ciclopropano subisce apertura dell'anello.



Si ritiene che gli orbitali sp^3 degli atomi di carbonio nel ciclopropano non possano sovrapporsi in modo completo; la geometria del ciclopropano richiederebbe, infatti, angoli di legame di 60° (Figura 4.5). I legami sigma dell'anello ciclopropanico hanno energia più alta dei legami sigma sp^3 ad angolo tetraedrico normale. I legami del ciclopropano vengono spezzati più facilmente di ogni altro legame sigma C—C, liberando, a parità di condizioni, maggiore energia.

Il ciclobutano è meno reattivo del ciclopropano, ma più reattivo del ciclopentano. In buon accordo con la teoria di Baeyer, il ciclopentano è stabile, e molto meno reattivo degli idrocarburi con cicli a tre e a quattro atomi di carbonio.

La teoria di Baeyer non regge a proposito del cicloesano e dei cicli più grandi. Il cicloesano e i cicli grandi esistono in conformazioni "pieghettate o increstate" piuttosto che come cicli piani, e non sono particolarmente reattivi. I cicli grandi non si trovano facilmente, a differenza dei cicli penta- ed esa-atomici, nei composti naturali; Baeyer pensava che questa rarità fosse dovuta alla tensione anulare. Dobbiamo invece renderci conto che la difficoltà di formazione di cicli grandi non è dovuta a energie di legame particolarmente elevate, ma alla scarsa probabilità che le estremità di molecole lunghe si incontrino tra di loro in modo da reagire e formare un anello.

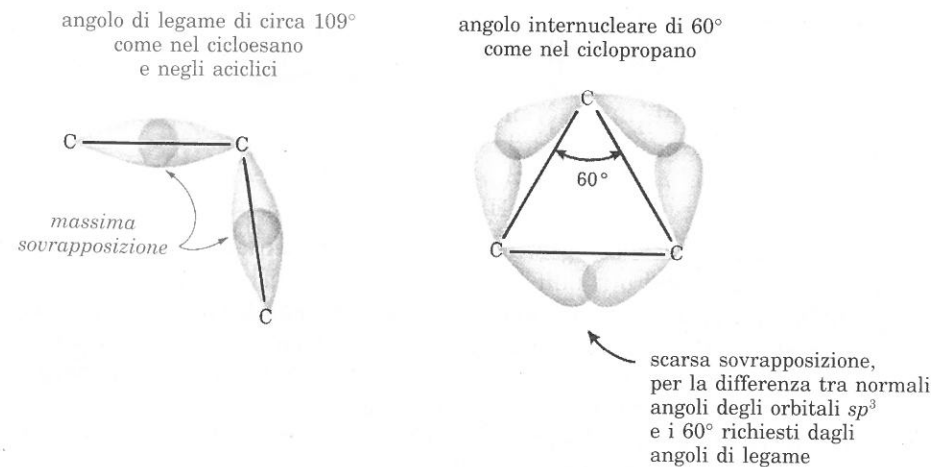


FIGURA 4.5 Tra gli atomi di carbonio del ciclopropano non ci può essere massima sovrapposizione di orbitali.

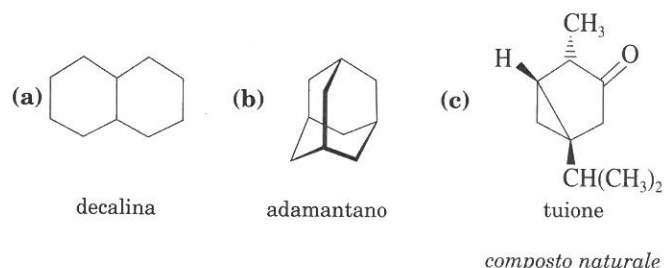
PROBLEMA CAMPIONE

Vi aspettate che l'anello benzenico sia piano o "increspato?"

Soluzione: L'anello benzenico è piano perché gli atomi di carbonio sono ibridati sp^2 (non sp^3). I legami sp^2 si dispongono normalmente in un piano, con angoli di 120° tra di essi: ciò porta ad un esagono regolare piano.

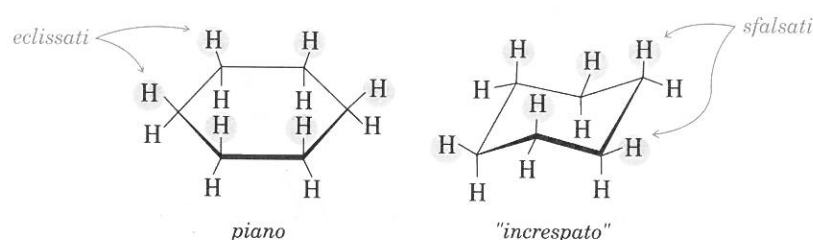
PROBLEMA PER LO STUDIO

4.6 Considerando la grandezza dei cicli, quale dei seguenti composti può presentare notevole tensione?

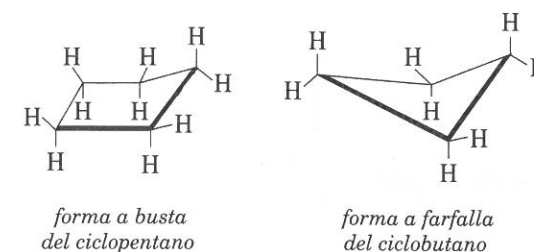


B. Deviazione dalla planarità e repulsione tra atomi di idrogeno

Se l'anello del cicloesano fosse piano, tutti gli atomi di idrogeno legati ai carboni del ciclo sarebbero eclissati. La deviazione dalla planarità, o increspatura, fa sì che gli idrogeni siano tutti sfalsati. L'energia del conformero "increspato" del cicloesano è minore dell'energia del cicloesano planare, per i più favorevoli angoli di legame sp^3 e la minore repulsione tra atomi di idrogeno.



Come sono gli altri composti ciclici? Se il ciclopentano fosse piano, avrebbe angoli di legame quasi ottimali (108°): invece anche il ciclopentano si discosta un po' dalla planarità in modo che gli atomi di idrogeno legati ai carboni dell'anello siano sfalsati. Per il ciclobutano, gli angoli di legame piani sarebbero di 90° ; anch'esso devia dalla planarità, malgrado che ciò comporti una maggiore tensione negli angoli di legame. Il ciclopropano deve essere planare; geometricamente, tre punti (o tre atomi di carbonio) definiscono un piano. Gli atomi di idrogeno nel ciclopropano sono necessariamente eclissati.

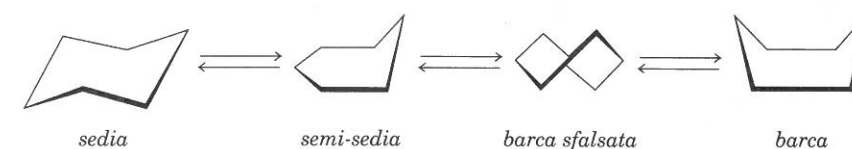


SEZIONE 4.5

I conformeri del cicloesano

L'anello cicloesano, da solo o in sistemi a cicli condensati (sistemi ciclici che condividono atomi di carbonio), è il più importante di tutti i sistemi ciclici. In questa sezione, studieremo le conformazioni del cicloesano e di suoi derivati. Nel Capitolo 23 discuteremo le conformazioni dei sistemi condensati.

Un anello cicloesano può assumere svariate forme e le singole molecole del cicloesano possono flettersi da una forma all'altra. (I modelli molecolari sono particolarmente adatti a mostrare le relazioni tra le diverse conformazioni.) Abbiamo finora riportato solo la **forma a sedia** del cicloesano. Questa forma e alcune altre che la molecola del cicloesano può assumere, sono riportate di seguito:



Nessuna delle altre conformazioni possibili è altrettanto favorita di quella a sedia; l'eclisse degli atomi di idrogeno, come si ha nella forma a barca, aumenta l'energia della molecola. La Figura 4.6 mostra modelli e proiezioni di Newman delle forme a sedia e a barca; l'esame di tali rappresentazioni permette di riconoscere idrogeni sfalsati ed idrogeni eclissati.

I requisiti energetici per l'interconversione delle diverse conformazioni del cicloesano sono indicati in Figura 4.7. La forma a sedia ha la minima energia, mentre la semi-sedia (che ha una struttura quasi piano) ha la massima energia. Dobbiamo attenderci che, in ogni istante, la maggior parte delle molecole del cicloesano sia nella forma a sedia. È stato, infatti, calcolato che circa il 99,9% delle molecole di cicloesano sia nella forma a sedia ad ogni tempo.

A. Sostituenti equatoriali e assiali

Gli atomi di carbonio della forma a sedia del cicloesano definiscono grossolanamente un piano; possiamo immaginare di tracciare un asse perpendicolare a tale piano. Tali operazioni sono rappresentate in Figura 4.8.

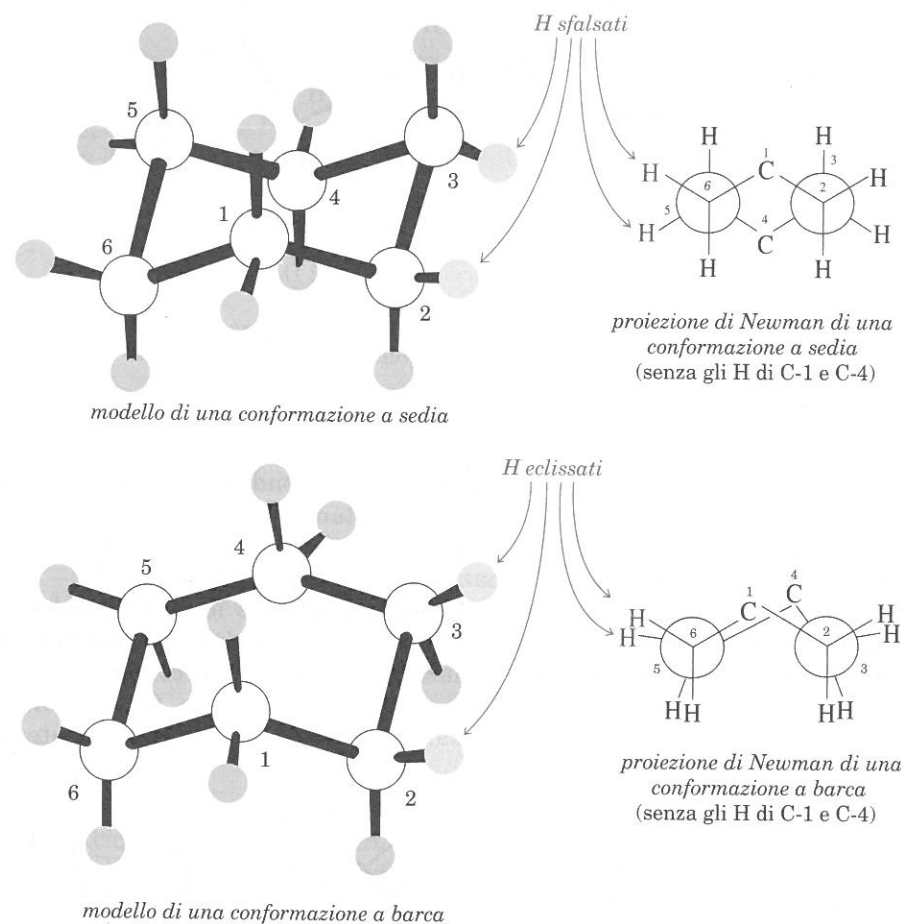


FIGURA 4.6 Modelli molecolari e proiezioni di Newman delle forme a sedia e a barca del cicloesano.

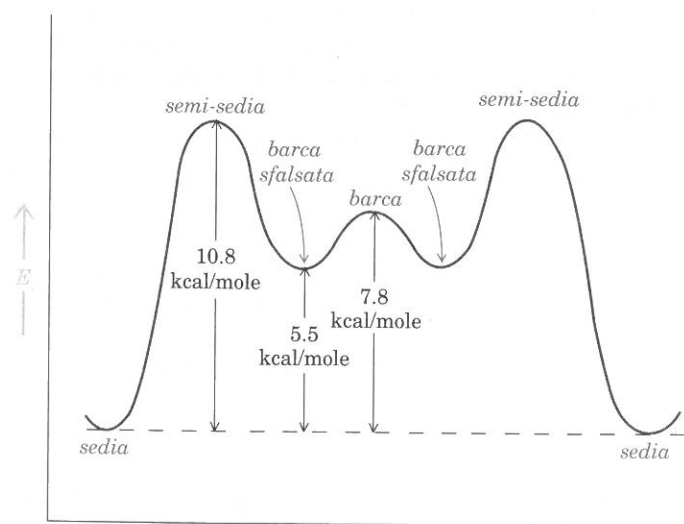


FIGURA 4.7 Energie potenziali relative delle conformazioni del cicloesano.

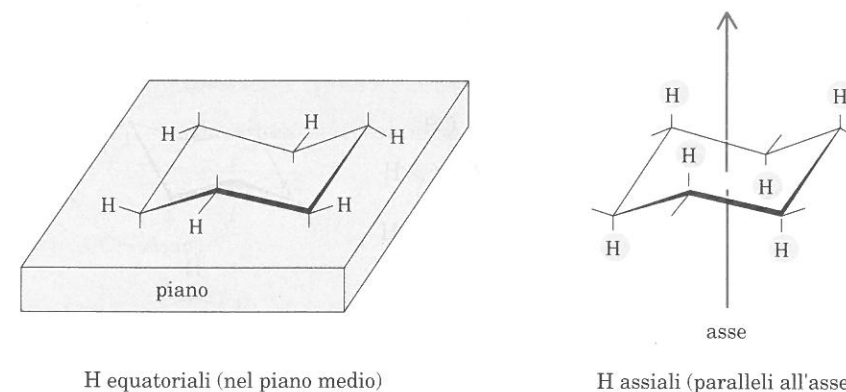
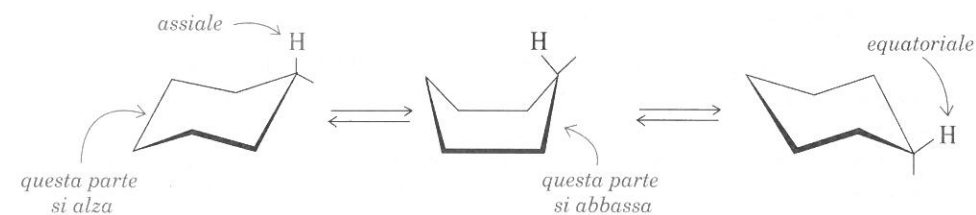
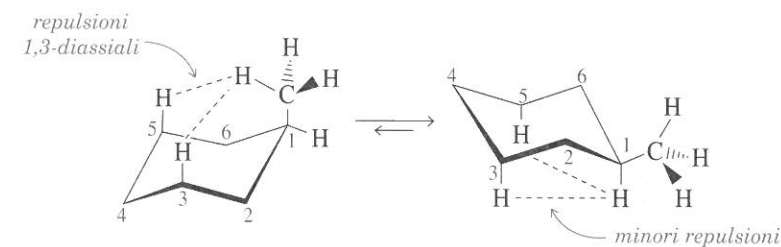


FIGURA 4.8 Idrogeni equatoriali ed assiali del cicloesano.

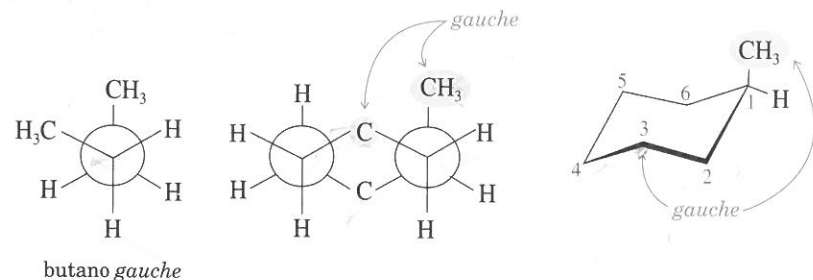
Ogni carbonio del cicloesano è legato a due atomi di idrogeno. Il legame con uno di questi idrogeni giace sul piano medio dell'anello; questo atomo di idrogeno è definito **idrogeno equatoriale**. Il legame con l'altro atomo di idrogeno è parallelo all'asse: questo è l'**idrogeno assiale**. Ognuno dei sei atomi di carbonio del cicloesano ha un atomo di idrogeno equatoriale ed un atomo di idrogeno assiale. (Riesaminare la Figura 4.8.) Nel passaggio tra i vari conformeri, gli atomi assiali diventano equatoriali mentre gli atomi equatoriali diventano assiali.



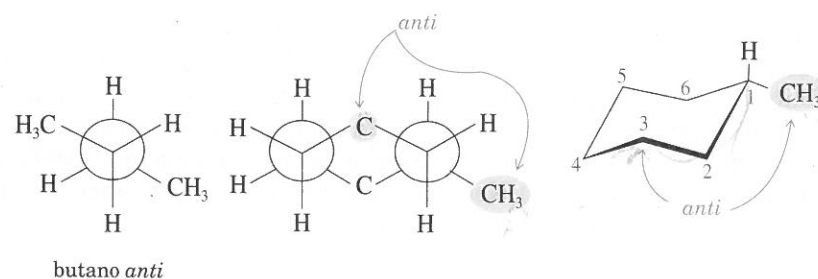
Un gruppo metilico è più voluminoso di un atomo di idrogeno. Nel metilcicloesano, se il metile è assiale, vi è una notevole repulsione tra metile e idrogeni assiali situati dalla stessa parte rispetto al ciclo. Le interazioni tra gruppi assiali sono definite **interazioni 1,3-diassiali**. Se il metile è in posizione equatoriale, le repulsioni sono minimizzate. Pertanto, l'energia del conformero con un metile equatoriale è minore. A temperatura ambiente, circa il 95% delle molecole del metilcicloesano si trova nella conformazione nella quale il gruppo metilico è equatoriale.



Quando il metile è in posizione assiale, la conformazione dell'anello è simile a quella del butano con gruppi metilici *gauche*.

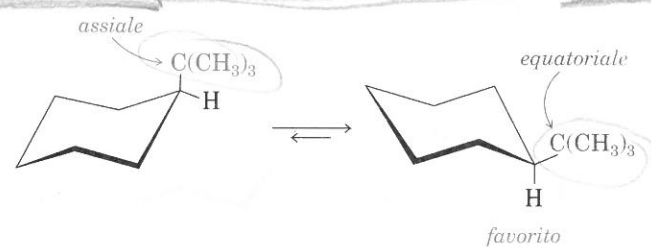
Relazione *gauche* nel metilcicloesano assiale:

Quando il metile è in posizione equatoriale, la conformazione dell'anello è simile a quella del butano con gruppi metilici *anti*.

Relazione *anti* nel metilcicloesano equatoriale:

Il butano *gauche* è 0,9 kcal/mol meno stabile del butano *anti*. Il metilcicloesano con un gruppo metilico assiale è 1,8 kcal/mol meno stabile della conformazione con un gruppo metilico equatoriale. La differenza di energia è doppia rispetto al butano ($2 \times 0,9$ kcal/mol) perché il gruppo metilico assiale dell'anello interagisce con *due* atomi di idrogeno assiali (uno al carbonio 3 e uno al carbonio 5).

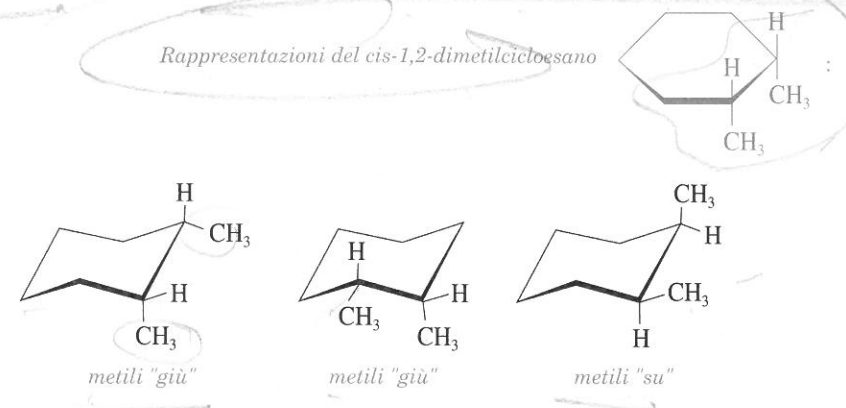
Quanto più un gruppo è ingombrante, tanto maggiore è la differenza di energia tra conformeri assiali ed equatoriali. In altre parole, un anello cicloesamico con un sostituente ingombrante avrà tale gruppo, assai probabilmente, in posizione equatoriale. Per un gruppo ingombrante come il *t*-butile, la differenza di energia tra i due conformeri è piuttosto elevata. Il *t*-butilcicloesano può considerarsi "congelato" nella conformazione in cui il gruppo *t*-butilico è equatoriale. Anche se l'anello non è veramente rigido, la differenza di energia (5,6 kcal/mole) tra le conformazioni con il gruppo *t*-butile in posizione equatoriale e in posizione assiale fa sì che solo 1 su 10.000 molecole abbia il *t*-butile in posizione assiale, ad ogni tempo.



B. Cicloesani bisostituiti

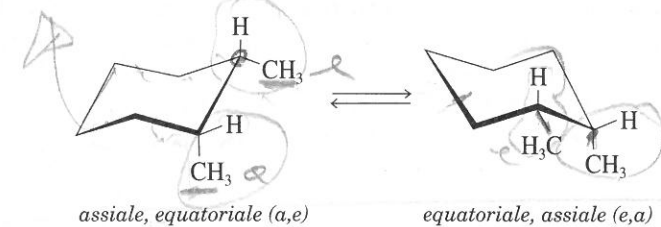
Due gruppi in un anello cicloesamico possono essere *cis* o *trans*. Ne risultano *isomeri cis* e *trans*, isomeri geometrici non trasformabili uno nell'altro a temperatura

ambiente. Ciascun isomero può assumere, però, una grande varietà di conformazioni. Consideriamo, ad esempio, alcune forme a sedia del *cis*-1,2-dimetilcicloesano.

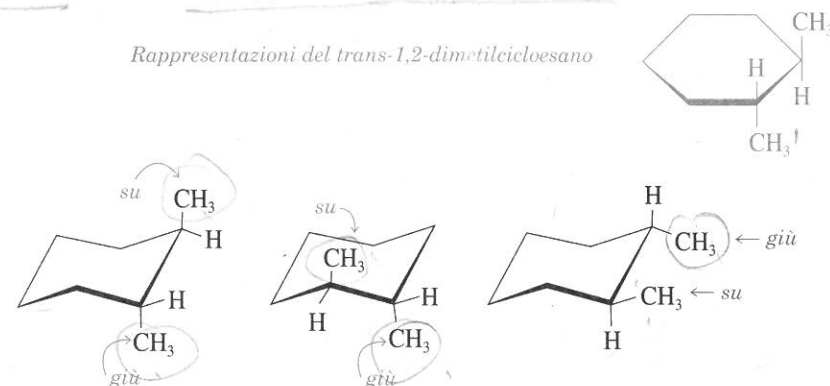
Rappresentazioni del *cis*-1,2-dimetilcicloesano

Poiché si tratta dell'isomero *cis*, entrambi i gruppi metilici devono essere dalla stessa parte dell'anello, indipendentemente dalla conformazione. In qualsiasi conformazione a sedia noi disegniamo, un metile è assiale e l'altro è equatoriale. Per qualsiasi cicloesano *cis*-1,2-disostituito, un sostituente deve essere assiale e l'altro equatoriale. (Riesaminate la figura 4.8 o usate modelli molecolari per controllare questa affermazione.)

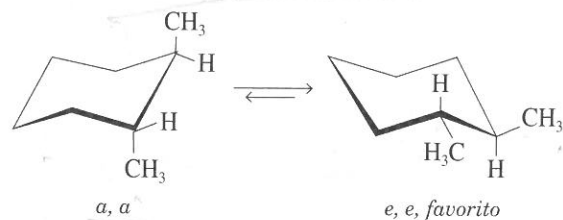
Quando il *cis*-1,2-dimetilcicloesano passa da una all'altra conformazione a sedia, i due gruppi metilici si scambiano il loro ruolo equatoriale-assiale. Le energie dei conformeri sono uguali, poiché le strutture e i tipi di legame sono identici. In conclusione, tale composto esiste, fondamentalmente, come miscela 50:50 di questi due conformeri a sedia.

Conformeri del *cis*-1,2-dimetilcicloesano

Nel *trans*-1,2-dimetilcicloesano, i gruppi metilici sono da parti *opposte* dell'anello. Nella forma a sedia dell'isomero *trans*, un gruppo deve essere legato "verso l'alto", ed un gruppo deve essere legato "verso il basso".

Rappresentazioni del *trans*-1,2-dimetilcicloesano

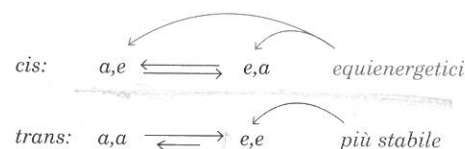
Indipendentemente dalla rappresentazione che se ne fa, due gruppi *trans* adiacenti tra di loro sono *entrambi assiali* (*a, a*) o *entrambi equatoriali* (*e, e*). Per due gruppi *trans* in posizione 1,2 nella forma a sedia del cicloesano, non ci può essere alcuna alternativa ad una conformazione *a, a* o *e, e*.

Conformeri del *trans*-1,2-dimetilcicloesano

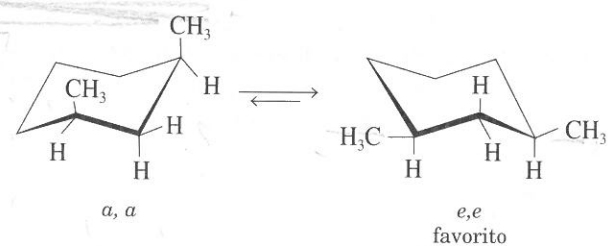
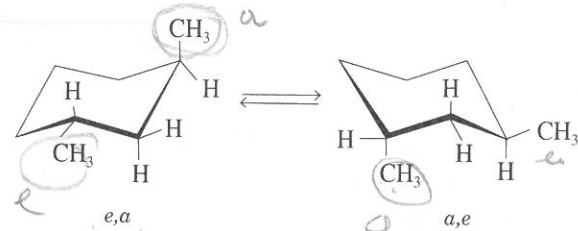
Un singolo gruppo metilico in un anello cicloesano assume preferenzialmente la posizione equatoriale. Due gruppi metilici in un anello cicloesano assumono preferenzialmente posizioni equatoriali, se ciò è possibile. Nel *trans*-1,2-dimetilcicloesano, il conformero *e, e* è il preferito, ed ha minore energia rispetto alla conformazione *a, a*. Il conformero *trans e, e* ha minore energia (di 1,87 kcal/mole) anche di entrambi i conformeri del composto *cis*, che devono essere *a, e* o *e, a*.

Riassumendo:

Per gli 1,2-dimetilcicloesani:



Mentre nel caso del cicloesano 1,2-disostituito, l'isomero *trans* è più stabile del *cis*, poiché nel *trans* entrambi i sostituenti possono essere equatoriali, quando due sostituenti sono in posizione 1,3 l'isomero *cis* è più stabile dell'isomero *trans*. Infatti entrambi i sostituenti nell'isomero *cis*-1,3 possono essere equatoriali. Nell'isomero *trans*-1,3, un gruppo deve essere assiale.

cis-1,3-dimetilcicloesano:*trans*-1,3-dimetilcicloesano:

PROBLEMA CAMPIONE

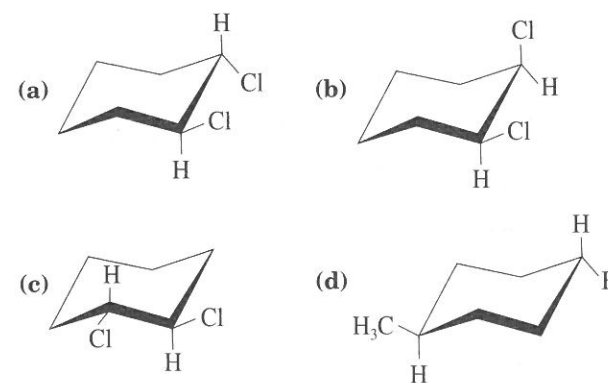
Descrivere le relazioni equatoriali-assiali per il *cis*- ed il *trans*-1,4-dimetilcicloesano. In entrambi i casi, quale conformero ha minore energia?

Soluzione: *cis*-1,4: *a, e*; *e, a*
trans-1,4: *a, a*; *e, e*

I conformeri *cis* hanno uguale energia. Il conformero *trans-e, e* ha minore energia del conformero *trans-a, a* (e pure dei due conformeri *cis*).

PROBLEMA PER LO STUDIO

4.7 Assegnate ad ognuno dei seguenti composti le indicazioni *cis*; *trans*; *a, a*; *e, e*; *a, e*.



SEZIONE 4.6

Chiralità

A. Chiralità di oggetti e di molecole

Considerate la vostra mano sinistra. Nessun piano di simmetria può essere fatto passare attraverso essa, ed essa non può essere sovrapposta alla sua immagine speculare. Se tenete la mano sinistra davanti a uno specchio, l'immagine rappresenta una mano destra. Se ponete le vostre mani palmo contro palmo, vedete subito che esse sono immagini speculari. Se provate a sovrapporre le mani (come in Figura 4.9), vi accorgete che ciò è impossibile. Questa caratteristica natura destrorsa o sinistrorsa è presente anche nei guanti, nelle scarpe. (Basta provare a mettersi un guanto sinistro sulla mano destra!)

Qualsiasi oggetto che *non può essere sovrapposto alla sua immagine speculare* è detto **chirale** (dal greco *cheir*, mano). Una mano, un guanto, una scarpa, sono oggetti chirali, e la loro chiralità deriva dalla mancanza di elementi di simmetria. D'altra parte, una tazza ed un cubo sono oggetti **achirali** (non chirali); essi sono sovrapponibili alla loro immagine speculare. La Figura 4.10 mostra un bicchiere sovrapponibile alla sua immagine speculare.

Gli stessi principi di destrorsità e di sinistrorsità sono validi anche per le molecole. Una molecola avente un piano di simmetria è **achirale** e può essere sovrapposta alla sua immagine speculare. Una molecola priva di un piano di simmetria, di solito è **chirale**; non è sovrapponibile alla sua immagine speculare. Le Figure 4.11 e 4.12 mostrano, rispettivamente, una molecola achirale ed una molecola chirale, e le loro immagini speculari.

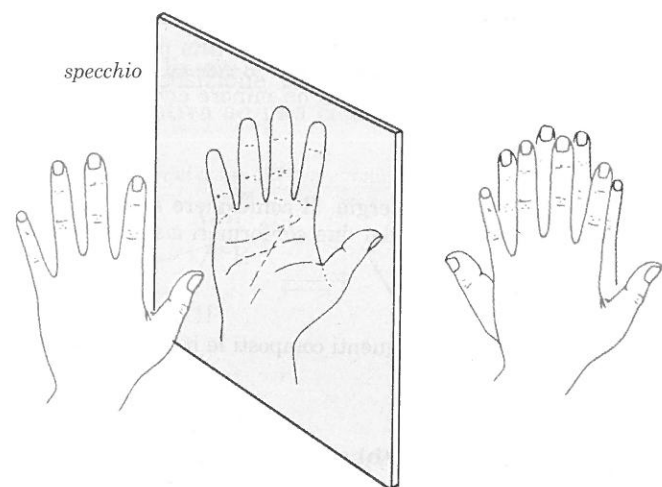


FIGURA 4.9 Un oggetto chirale non è sovrapponibile e non può coincidere completamente con la sua immagine speculare.

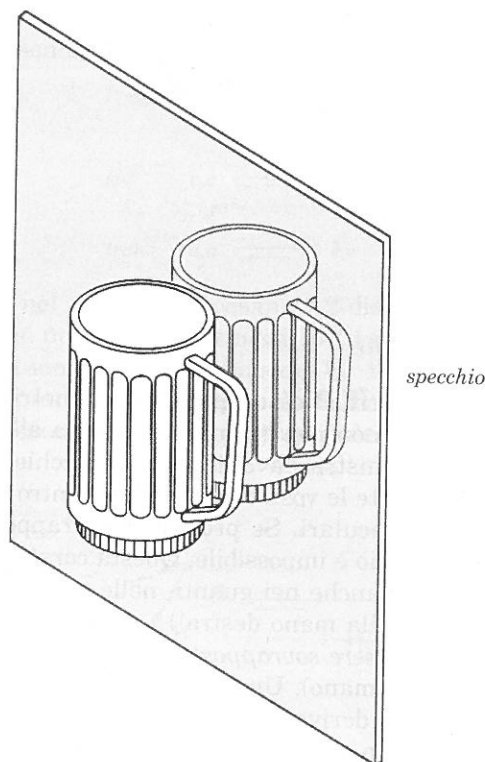


FIGURA 4.10 Un oggetto achirale è sovrapponibile alla sua immagine speculare.

Una molecola achirale e un'altra molecola che costituisce la sua immagine sovrapponibile sono lo stesso composto: non sono isomeri. Una molecola chirale, invece, *non* è sovrapponibile alla sua immagine speculare: questa molecola e la sua immagine speculare rappresentano una coppia di stereoisomeri, chiamati **enantiomeri**. Una coppia di enantiomeri è costituita da due molecole di cui una è immagine speculare dell'altra, non sovrapponibili.

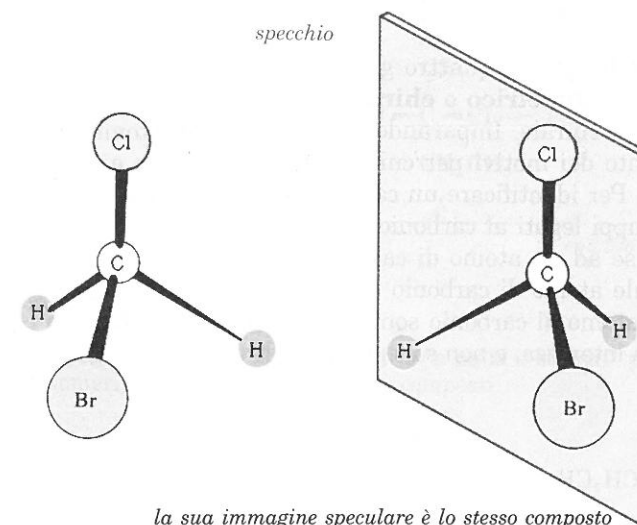


FIGURA 4.11 Una molecola con un atomo di carbonio avente due sostituenti identici (H, in questo caso) ha un piano di simmetria; è achirale e sovrapponibile alla sua immagine speculare. (Provate con modelli).

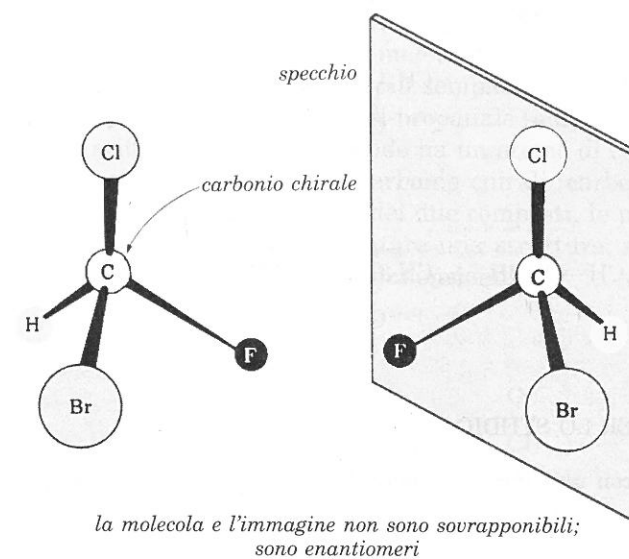


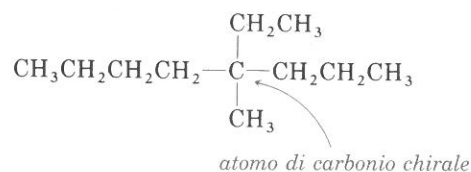
FIGURA 4.12 Una molecola con quattro gruppi diversi legati ad un singolo atomo di carbonio è chirale, e non è sovrapponibile alla sua immagine speculare. (Verificate con modelli molecolari).

B. Atomi di carbonio chirali

La caratteristica strutturale che più comunemente (non unicamente) conferisce chiralità alle molecole è la presenza di un atomo di carbonio sp^3 legato a quattro gruppi diversi. Quando una molecola contiene un carbonio legato a quat-

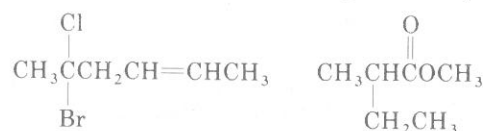
tro atomi o gruppi diversi, essa è chirale ed esiste come coppia di enantiomeri (Figura 4.12).

Un atomo di carbonio con quattro gruppi diversi è comunemente chiamato **atomo di carbonio asimmetrico** o **chirale**, anche se, tecnicamente, la molecola, e non l'atomo stesso, è chirale. Imparando a riconoscere gli atomi di carbonio chirali, ci rendiamo conto dei motivi per cui le molecole possono esistere in diverse forme stereoisomere. Per identificare un carbonio chirale, dobbiamo assicurarci che i quattro atomi o gruppi legati al carbonio sp^3 siano diversi. In vari casi, il problema è subito risolto: se ad un atomo di carbonio sono legati due o più atomi di H ($-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_3$), tale atomo di carbonio non è chirale; tuttavia, per decidere se i gruppi legati ad un atomo di carbonio sono uguali o diversi, dobbiamo considerare ogni gruppo nella sua interezza, e non solo gli atomi direttamente legati a tale atomo.

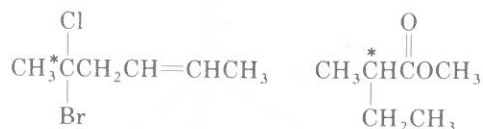


PROBLEMA CAMPIONE

Un asterisco può essere utile per identificare gli atomi di carbonio chirali: ponete un asterisco al posto dovuto, nei seguenti composti:

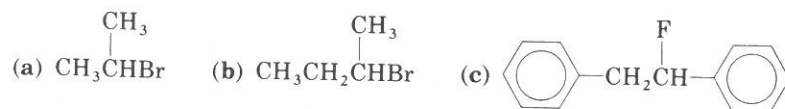


Soluzione:

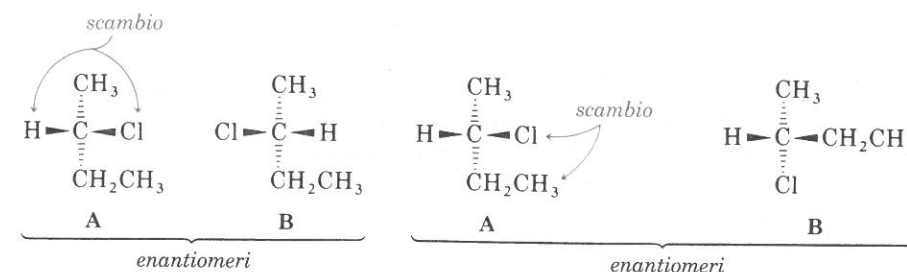


PROBLEMA PER LO STUDIO

4.8 Segnate con un asterisco eventuali atomi di carbonio chirali nelle seguenti formule:

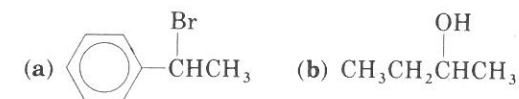


È relativamente facile disegnare le strutture della coppia di enantiomeri corrispondenti ad una molecola con un singolo carbonio chirale. *Scambiando di posto tra loro* due gruppi qualsiasi legati al carbonio chirale, si passa da un enantiomero all'altro. I seguenti esempi indicano due modi di trasformare la formula di un composto (A) in quella del suo enantiomero (B). (Verificate mediante modelli molecolari che le due formule scritte per B rappresentano una stessa molecola.)



PROBLEMA PER LO STUDIO

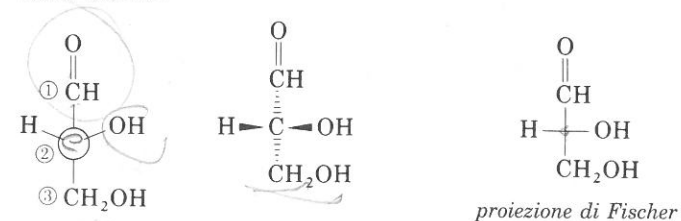
4.9 Scrivete formule tridimensionali o "a palle e stecchi" per entrambi gli enantiomeri di ciascuno dei seguenti composti.



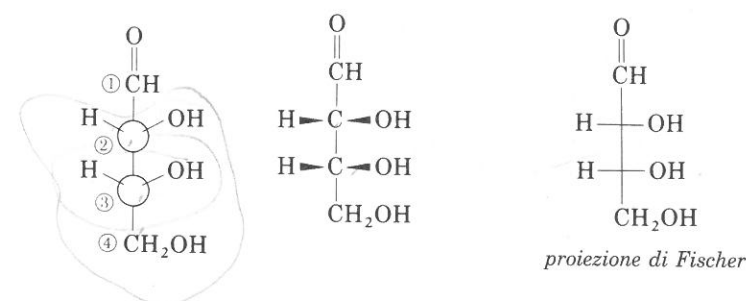
C. Proiezioni di Fischer

Alla fine del 1800, il chimico tedesco E. Fischer ideò formule che mostravano la disposizione nello spazio di gruppi legati ad atomi di carbonio chirali: queste formule sono indicate oggi come **proiezioni di Fischer**. Poiché Fischer ideò queste proiezioni per rappresentare le molecole degli zuccheri, le illustreremo prendendo come esempi i due composti più semplici cui corrisponde la definizione di zuccheri (Capitolo 22): 2,3-di-idrossi-propanale (aldeide glicerica) e 2,3,4-triidrossibutanale (eritrosio). La gliceraldeide ha un atomo di carbonio chirale (carbonio 2), e l'eritrosio ha due atomi di carbonio chirali (carbonio 2 e 3). Come si deduce dalle seguenti rappresentazioni dei due composti, le proiezioni di Fischer sono un modo semplificato di rappresentare una struttura, rispetto ai modi già visti, le formule "a palle e stecchi" e tridimensionali.

Gliceraldeide:



Eritrosio:

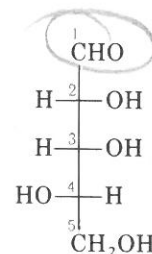


Nel disegnare una proiezione di Fischer, consideriamo la molecola *completamente stesa nel piano della carta, con tutti i gruppi eclissati*, indipendentemente da qualsiasi conformazione privilegiata. La scelta della conformazione nella proiezione di Fischer è evidente nelle precedenti formule dell'eritrosio. Per convenzione, il gruppo carbonilico (o il gruppo di più alta priorità secondo le regole della nomenclatura) si pone il più in alto possibile: *l'atomo di carbonio che viene a trovarsi più alto è il carbonio 1*. Ogni intersezione di linee orizzontali e verticali rappresenta un centro chirale. Ogni linea orizzontale rappresenta un legame verso l'osservatore, mentre ogni linea verticale rappresenta un legame che si allontana dall'osservatore.

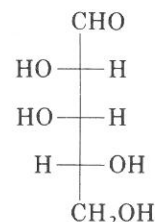
si allontana dall'osservatore



Le proiezioni di Fischer ci permettono di riconoscere facilmente due enantiomeri.

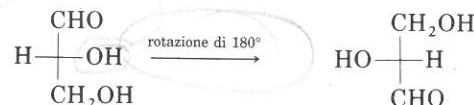


Gli atomi di C 2, 3, 4 sono chirali

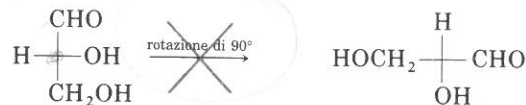


L'enantiomero presenta tutti i gruppi legati a carboni chirali trasposti

Possiamo ruotare di 180°, nel piano, una proiezione di Fischer; non possiamo, invece, ruotarla di un angolo diverso, nè rovesciarla, perché queste ultime operazioni portano ad una struttura diversa.



struttura identica

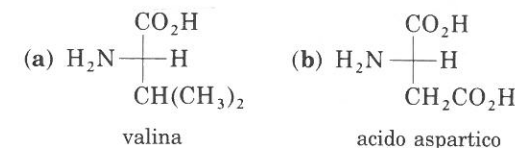


STRUTTURA DIVERSA
(controllare con i modelli molecolari: non è più la stessa struttura)

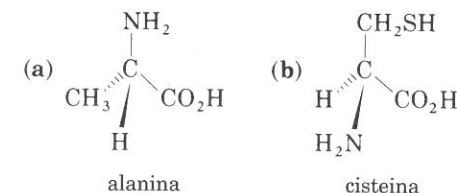
Le proiezioni di Fischer sono molto utili per rappresentare composti chirali. Dobbiamo usarle con attenzione, poiché incaute manipolazioni, come la rotazione qui sopra indicata, possono portare ad errori. Nell'affrontare problemi stereochimici è prudente correlarle alle corrispondenti formule tridimensionali o, ancor meglio, ai modelli. Nei prossimi capitoli faremo largo uso di formule tridimensionali; le proiezioni di Fischer saranno riprese per i carboidrati, al Capitolo 22.

PROBLEMI PER LO STUDIO

4.10 Le seguenti proiezioni di Fischer rappresentano due amminoacidi che si formano nell'idrolisi (scissione mediante acqua) delle proteine. Trasformate le proiezioni in formule tridimensionali.



4.11 Trasformate le seguenti formule tridimensionali di due amminoacidi in proiezioni di Fischer.



SEZIONE 4.7

Rotazione della luce polarizzata nel piano

Tranne che per la chiralità, due enantiomeri hanno struttura uguale: è logico attendersi che, per la maggior parte, le loro proprietà fisiche e chimiche siano uguali. Se prendiamo in considerazione una coppia di enantiomeri, troviamo che ciascun enantiomero puro ha, ad esempio, lo stesso punto di fusione e lo stesso punto di ebollizione. Due soli tipi di proprietà sono diversi in una coppia di enantiomeri:

1. interazioni con altre molecole chirali;
2. interazioni con la luce polarizzata.

La luce ordinaria viaggia in onde, e le onde sono ad angoli retti rispetto alla direzione di propagazione. La **luce polarizzata nel piano** è luce le cui vibrazioni d'onda sono state filtrate, eccetto quelle che vibrano in un piano. La polarizzazione in un piano si realizza facendo passare luce ordinaria attraverso un cristallo di calcite (CaCO_3) o una lente polarizzante. (Lo stesso principio è usato nelle lenti Polaroid degli occhiali da sole.) La Figura 4.13 riporta uno schema semplificato della polarizzazione della luce in un piano.

Se la luce polarizzata nel piano viene fatta passare attraverso una soluzione contenente un singolo enantiomero, il piano di polarizzazione della luce viene *ruotato* verso destra o verso sinistra (Figura 4.14). La rotazione del piano di polarizzazione della luce è indicata come **rotazione ottica**. Un composto che ruota il piano di polarizzazione della luce polarizzata è detto **otticamente attivo**; gli enantiomeri sono spesso chiamati **isomeri ottici**.

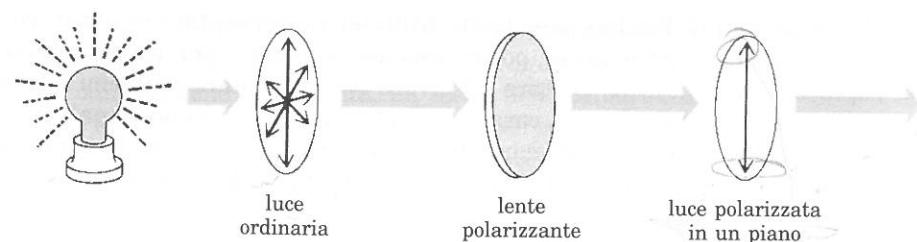


FIGURA 4.13 Polarizzazione della luce.

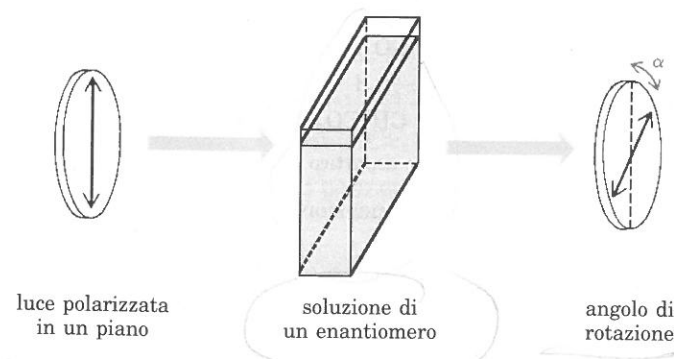


FIGURA 4.14 Il piano di polarizzazione della luce polarizzata è ruotato da un singolo enantiomero.

Il **polarimetro** è uno strumento adatto a polarizzare la luce e ad indicare l'angolo di rotazione del piano di polarizzazione della luce da parte di un composto otticamente attivo. L'entità della rotazione dipende da: (1) struttura della molecola; (2) temperatura; (3) lunghezza d'onda; (4) numero di molecole nella traiettoria della luce; e (5), in alcuni casi, dal solvente.

La **rotazione specifica** è l'angolo di rotazione da parte di g 1,00 di campione in ml 1,00 di soluzione, in un tubo con una traiettoria di dm 1,00, alla temperatura, lunghezza d'onda e solvente specificati. La lunghezza d'onda comunemente usata è nm 589,3 (linea D del sodio; 1 nm = 10⁻⁹ m). La rotazione specifica per un composto (ad esempio, a 20°) può essere calcolata dalla rotazione osservata, con la seguente formula:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{lc}$$

dove $[\alpha]_D^{20}$ = rotazione specifica della linea D del sodio a 20°

α = rotazione osservata a 20°

l = lunghezza della cella in dm (1,0 dm = 10 cm)

c = concentrazione della soluzione del campione in g/ml

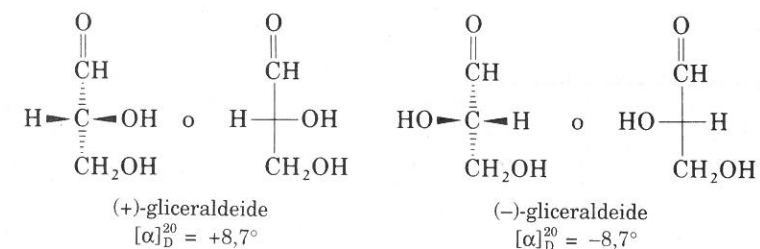
Il fenomeno della rotazione del piano di polarizzazione della luce da parte di alcuni composti, fu scoperto nel 1815 dal fisico francese J.B. Biot. Ma fu L. Pasteur che, nel 1848, fece la straordinaria scoperta che vi sono due tipi di cristalli di tartrato sodico ammonico, un tipo immagine speculare dell'altro. (La struttura dell'acido tartarico è discussa nella Sezione 4.9C.)

Pasteur pazientemente separò i cristalli sinistrorsi dai cristalli destrorsi, con un paio di pinzette. Immaginate la sua emozione quando trovò che: (1) una soluzione della miscela originale di cristalli non ruotava il piano della luce polarizzata; (2) una soluzione di cristalli sinistrorsi ruotava il piano della luce polarizzata; (3) una soluzione di cristalli destrorsi ruotava il piano della luce polarizzata, esattamente dello stesso numero di gradi, ma nella direzione opposta. L'esperimento di Pasteur e successivi esperimenti di innumerevoli studiosi ci permettono le seguenti conclusioni:

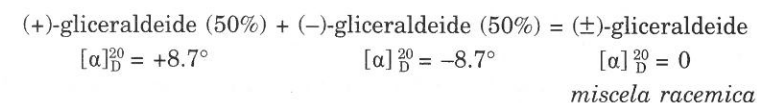
1. Ciascun enantiomero puro di una coppia ruota il piano di vibrazione della luce polarizzata dello stesso numero di gradi, ma in direzione opposta (uno a sinistra, l'altro a destra).
2. Una miscela di parti uguali degli enantiomeri di una coppia non ruota il piano di polarizzazione della luce.

A. Terminologia dell'attività ottica

L'enantiomero di una qualsiasi coppia, che ruoti la luce polarizzata verso *destra* è detto **destrorotatorio** (latino *dexter*, destro). La sua immagine speculare, che ruota il piano della luce polarizzata verso *sinistra*, è detta **levorotatorio** (latino *laevus*, sinistro). La direzione di rotazione è specificata, nel nome, dalle indicazioni (+) per destrorotatorio e (-) per levorotatorio. (Nella vecchia letteratura chimica, si incontrano talvolta *d* per destrorotatorio, *l* per levorotatorio.)



La miscela di parti uguali degli enantiomeri di una qualsiasi coppia è chiamata **miscela racemica**, o **modificazione racemica**. Una miscela racemica può essere indicata dal prefisso (\pm). (La vecchia letteratura usava per un racemo l'indicazione *dl*). La gliceraldeide racemica può quindi essere chiamata (\pm)-gliceraldeide. (Il termine *racemico* viene dal latino *racemus*, grappolo. L'insolita derivazione è dovuta al fatto che l'acido tartarico, isolato come prodotto secondario della vinificazione, era stato chiamato, dapprima, acido *racemico*.)

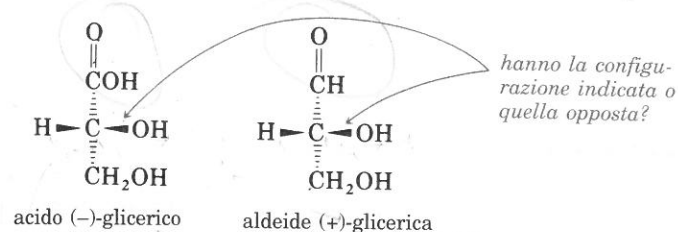


Una miscela racemica non ruota la luce polarizzata poiché la rotazione provocata da un enantiomero è annullata dall'identica e opposta rotazione dell'altro. Le soluzioni di una miscela racemica, analogamente alla soluzione di un composto achirale, sono dette **otticamente inattive**, anche se la causa dell'inattività ottica è diversa.

SEZIONE 4.8

Assegnazione della Configurazione: il Sistema (R) (S)

L'ordine in cui quattro gruppi sono disposti attorno ad un atomo di carbonio chirale, è chiamato **configurazione assoluta**. (Non si confonda configurazione con conformazione, che è la forma che si genera per rotazione attorno ai legami.) Una coppia di enantiomeri, ad esempio (+)-gliceraldeide e (-)-gliceraldeide, hanno opposta configurazione. Ma quale formula rappresenta l'enantiomero destrogiro, e quale l'enantiomero levogiro? Fino al 1951, i chimici non lo sapevano. Sapevano invece che la (+)-gliceraldeide e l'acido (-)-glicerico (2,3-diidrossipropanoico) hanno la stessa configurazione al carbonio 2, anche se ruotano in direzione opposta il piano della luce polarizzata. Non si sapeva quindi se, nelle strutture rappresentative dei due composti, il gruppo —OH dovesse essere scritto a destra o a sinistra.



Per semplificare l'uso delle formule, alla fine del 19° secolo si ammise, come ipotesi, che la (+)-gliceraldeide avesse la configurazione assoluta scritta qui sopra, con OH legato a destra del carbonio 2 e la si scelse come composto di riferimento configurazionale (*configurazione relativa*). Nel 1951, studi condotti mediante la diffrazione dei raggi X da J.M. Bijvoet all'Università di Utrecht in Olanda, dimostrarono che tale ipotesi era corretta. La (+)-gliceraldeide ha proprio la configurazione assoluta che i chimici avevano usato per 60 anni. Se l'ipotesi fosse stata errata, nella letteratura chimica precedente al 1951, gli articoli indicherebbero configurazioni opposte a quelle assegnate in pubblicazioni più recenti. L'aver colto nel segno con l'ipotesi originale ha impedito che vi fosse una grossa confusione!

La direzione in cui viene ruotato il piano della luce polarizzata, da un particolare enantiomero, è una proprietà fisica. La configurazione assoluta di un particolare enantiomero è una caratteristica della sua struttura molecolare. *Non esiste una relazione semplice tra configurazione assoluta di un particolare enantiomero e direzione in cui esso ruota il piano di polarizzazione della luce.* Come abbiamo già detto, l'enantiomero acido glicerico che ha la stessa configurazione assoluta della (+)-gliceraldeide è levogiro, non destrogiro.

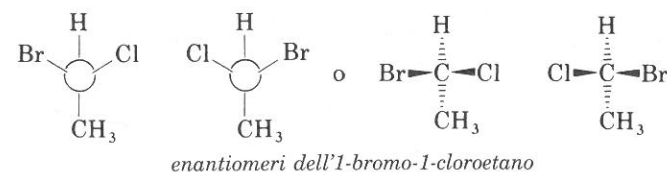
La direzione in cui un composto ruota il piano della luce polarizzata può essere indicata con (+) o (-). È necessario, però, disporre di un sistema adatto ad indicare la configurazione assoluta, cioè il reale ordine dei gruppi attorno al centro chirale. È questo il **sistema (R) (S)** dovuto a **Cahn, Ingold e Prelog**. (R) viene dal latino *rectus*, "destro", mentre (S) viene dal latino *sinister*, "sinistro." Qualsiasi atomo di carbonio chirale ha la configurazione (R) o la configurazione (S); perciò un enantiomero è (R) e l'altro è (S). Un miscuglio racemico può essere indicato con (R, S), il che significa una miscela dei due.

Nel sistema (R) (S) i gruppi vengono indicati secondo le regole di priorità che si usano per gli stereoisomeri (E) (Z), anche se l'ordine di priorità è usato in

modo leggermente diverso. Per assegnare la configurazione (R) o (S) ad un atomo di carbonio chirale è conveniente:

1. Disporre i quattro gruppi (o atomi) legati al carbonio chirale in ordine di priorità secondo le regole di sequenza di Cahn-Ingold-Prelog (Sezione 4.1 B).
2. Presentare la molecola in modo che il gruppo di minima priorità stia posteriormente.
3. Identificare il gruppo di massima priorità e disegnare una freccia curva verso il gruppo di priorità immediatamente inferiore.
4. Se la freccia è in senso orario, la configurazione è (R). Se la freccia è in senso antiorario, la configurazione è (S).

Illustriamo questo procedimento assegnando la configurazione (R) e (S) agli enantiomeri dell'1-bromo-1-cloroetano.



1. In questo caso, l'ordine di priorità dei quattro atomi secondo il numero atomico è: Br (più alto), Cl, C, H (più basso).
2. Disegniamo le proiezioni, disponendo l'atomo di minima priorità (H) sul retro. (Questo atomo, nelle proiezioni, resta nascosto dall'atomo di carbonio.)
3. Disegniamo una freccia dall'atomo di priorità più alta (Br) a quello di priorità seguente (Cl).
4. Assegniamo la configurazione (R) e (S). (Le indicazioni (R) o (S) diventano prefissi integranti del nome.)



Un riferimento concreto tra proiezione e modello può trovarsi nel volante di un'automobile. Se la freccia curva (come il volante) gira a destra, la configurazione è (R); se gira a sinistra è (S).



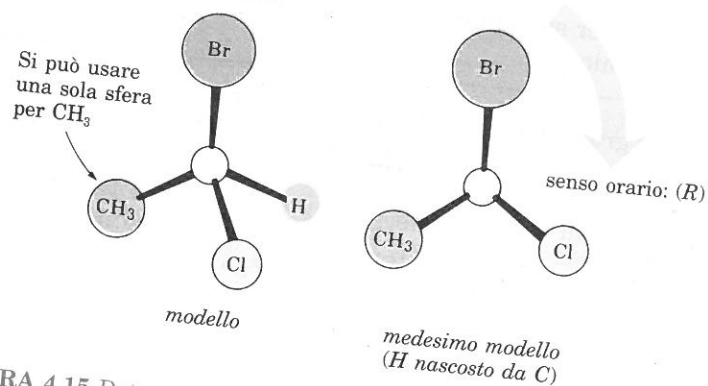
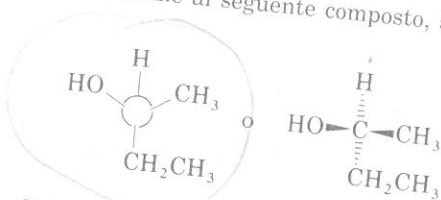


FIGURA 4.15 Determinazione di configurazione (*R*) o (*S*) con un modello molecolare.

Con un modello molecolare è facile disporre una struttura in posizione corretta per assegnare la configurazione (*R*) o (*S*). Si costruisce il modello, si prende in mano il gruppo di minima priorità, e si dispone il modello in modo che i restanti tre gruppi siano di fronte all'osservatore. Si decide se la struttura è (*R*) o (*S*) nel modo indicato. (Figura 4.15.)

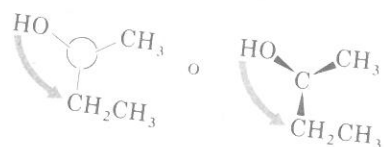
PROBLEMI CAMPIONE

Dare il nome al seguente composto, specificandone la configurazione (*R*) o (*S*).



Soluzione:

- ordine di priorità: OH (massima), CH₂CH₃, CH₃, H (minima);
- proiezione con H sul retro:

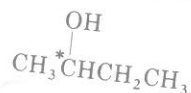


- senso antiorario: (*S*)
- nome: (*S*)-2-butano.

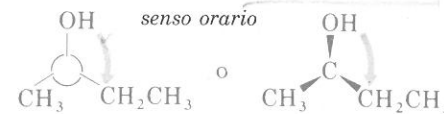
Disegnare la struttura di (*R*)-(-)-2-butano.

Soluzione:

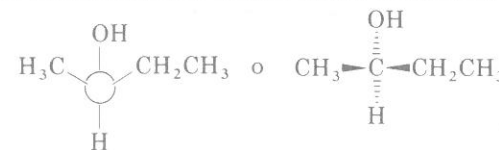
- Si scrive la formula del composto senza tener conto della configurazione del carbonio chirale.



- Si assegnano le priorità ai gruppi legati al carbonio chirale: OH (massima), CH₂CH₃, CH₃, H (minima).
- Si disegna la proiezione in modo che il gruppo a minima priorità (H) sia nascosto. Si dispongono gli altri gruppi in modo di passare da OH a CH₂CH₃ in senso orario, corrispondentemente alla configurazione (*R*).



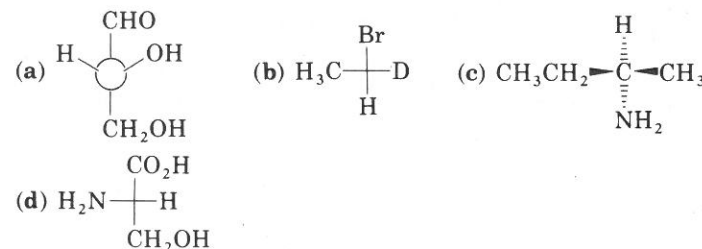
- Si ridisegna la struttura con la rappresentazione a sfere e segmenti o con una formula dimensionale. (I modelli danno considerevole aiuto.)



Si noti che, per risolvere questo problema, il segno della rotazione, presente nel nome, non è stato usato. (Il segno (-) indica la direzione di rotazione della luce polarizzata, proprietà fisica dell'(*R*)-2-butano; non è usato per rappresentare la configurazione).

PROBLEMI PER LO STUDIO

- 4.12. Assegnate a ciascuna delle seguenti molecole la configurazione (*R*) o (*S*):



- 4.13. Disegnate le formule di: (a) (*R*)-3-bromoeptano, (b) (*S*)-2-pentano, in modo da evidenziare la configurazione assoluta al carbonio chirale.

SEZIONE 4.9

Composti con più atomi di carbonio chirali

La nostra discussione ha preso in considerazione, finora, prevalentemente composti con un solo centro chirale: tuttavia, i composti possono avere più centri chirali. Consideriamo un composto con due carboni chirali diversi. Ciascuno dei due centri chirali può essere (*R*) o (*S*): conseguentemente, ci sono quattro modi diversi in cui queste configurazioni possono presentarsi nella molecola. Una molecola con due centri chirali diversi può pertanto avere quattro diversi stereoisomeri.

centro chirale 1	centro chirale 2	configurazione totale della molecola
(<i>R</i>)	(<i>R</i>)	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)
(<i>R</i>)	(<i>S</i>)	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)
(<i>S</i>)	(<i>R</i>)	(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)
(<i>S</i>)	(<i>S</i>)	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)

PROBLEMA CAMPIONE

Quanti stereoisomeri possono esistere per un composto con tre centri chirali diversi?

Soluzione: otto: (1*R*,2*R*,3*R*); (1*R*,2*R*,3*S*); (1*R*,2*S*,3*R*); (1*R*,2*S*,3*S*); (1*S*,2*R*,3*R*); (1*S*,2*R*,3*S*); (1*S*,2*S*,3*R*); (1*S*,2*S*,3*S*).

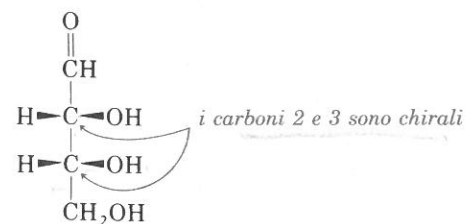
Il numero massimo di isomeri ottici per un composto è 2^n , in cui n è il numero di centri chirali. Se ci sono due centri chirali, possono esserci fino a quattro stereoisomeri ($2^2 = 4$); se ci sono tre centri, possono esserci fino a otto stereoisomeri ($2^3 = 8$).

PROBLEMA PER LO STUDIO

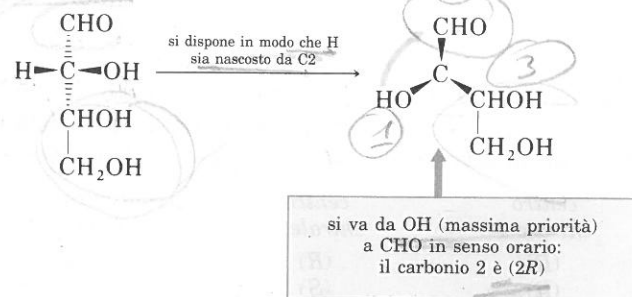
- 4.14 Qual è il massimo numero di stereoisomeri per ciascuno dei seguenti composti? (a) 1,2-dibromo-1-fenilpropano; (b) 1,2-dibromo-2-metil-1-fenilpropano; (c) 2,3,4,5-tetraidrossipentanal.

A. Sistema (*R*) (*S*) per composti con due atomi di carbonio chirali

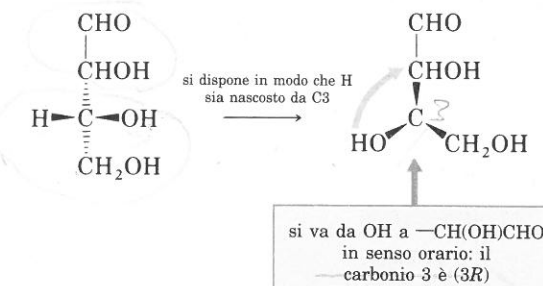
Per assegnare la configurazione (*R*) o (*S*) a due atomi di carbonio chirali presenti in una molecola, consideriamo ciascun centro chirale separatamente. Prendiamo come esempio lo zucchero eritrosio. (Per convenienza, non usiamo abitualmente i segni tratteggiati in una formula che riporta più centri chirali).



Per il carbonio 2:



Per il carbonio 3:

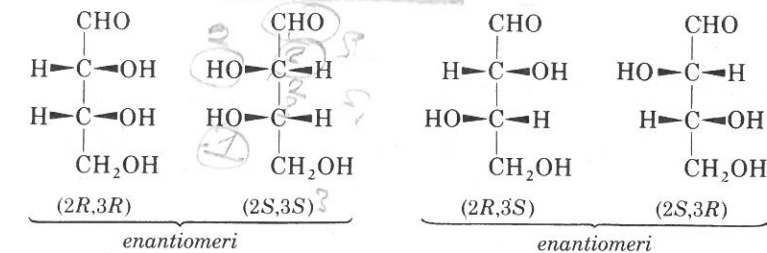


Lo stereoisomero è quindi, secondo il sistema IUPAC, il (2*R*, 3*R*)-2,3,4-triidrossibutanale. Si noti che i numeri e le lettere tra parentesi si riferiscono alla configurazione dei due diversi centri chirali presenti nella molecola. Diversa è la notazione (*R*) (*S*), che indica una miscela racemica.

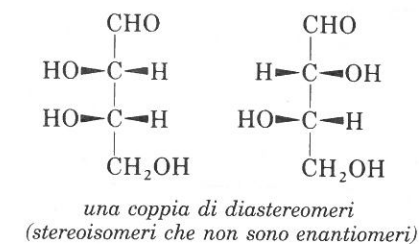
B. Diastereomeri

Quando una molecola ha più di un centro chirale, non tutti gli isomeri ottici sono enantiomeri. Per definizione, gli enantiomeri (immagini speculari) esistono in coppie.

I quattro stereoisomeri del 2,3,4-triidrossibutanale:



Si noti che gli stereoisomeri (2*R*, 3*R*) e (2*S*, 3*S*) sono enantiomeri. Gli stereoisomeri (2*R*, 3*S*) e (2*S*, 3*R*) sono pure enantiomeri. Invece, gli stereoisomeri (2*S*, 3*S*) e (2*R*, 3*S*) non sono enantiomeri. (Quale altra coppia non enantiomerica si può indicare?) Le coppie di stereoisomeri non enantiomerici sono chiamate **diastereomeri** o **diastereoisomeri**. Così, gli stereoisomeri (2*S*, 3*S*) e (2*R*, 3*S*) sono diastereomeri. (Secondo questa definizione, anche gli isomeri geometrici sono diastereoisomeri.)

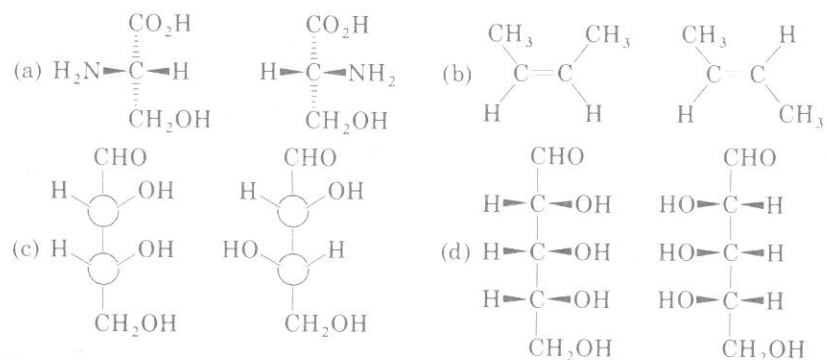


Gli enantiomeri hanno proprietà fisiche e chimiche identiche, con l'eccezione delle interazioni con altre molecole chirali e con la luce polarizzata. I diaste-

reomeri, invece, hanno proprietà fisiche e chimiche diverse; essi hanno diversi punti di fusione, diverse solubilità, e a volte si comportano in modo diverso nelle reazioni chimiche.

PROBLEMA CAMPIONE

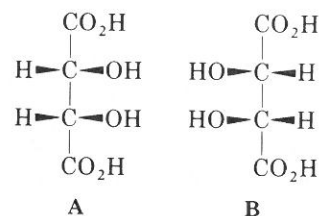
Identificate le seguenti paia di molecole come: *isomeri di struttura*; *enantiomeri*; *diastereomeri*.



Soluzione: (a) e (d) sono enantiomeri, (b) e (c) sono diastereomeri.

C. Composti Meso

Un composto con n atomi di carbonio chirali può avere al massimo 2^n stereoisomeri. In alcuni casi, il numero degli stereoisomeri è inferiore a 2^n . Consideriamo un paio di strutture (**A**) e (**B**) con due atomi di carbonio chirali. A prima vista, potremmo pensare che si tratti di enantiomeri.



Se prendiamo **B** e lo ruotiamo di 180° nel piano della carta, vediamo che **B** è identico ad **A**! **A** e **B** sono immagini speculari l'uno dell'altro, e sono sovrapponibili; pertanto **A** e **B** rappresentano lo stesso composto.

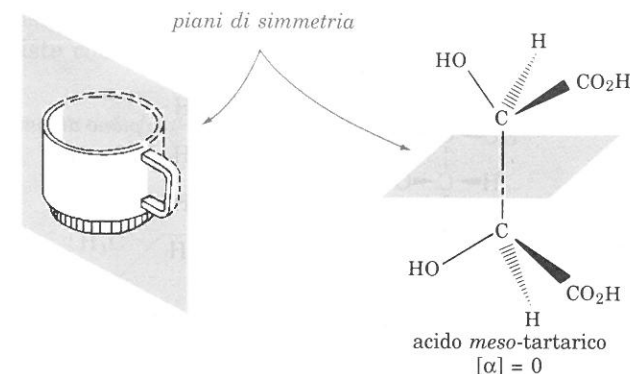
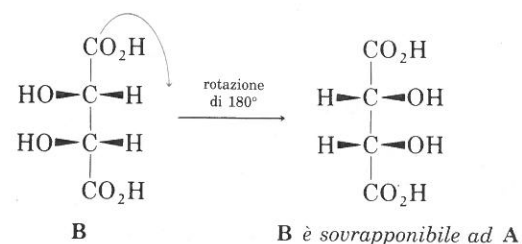
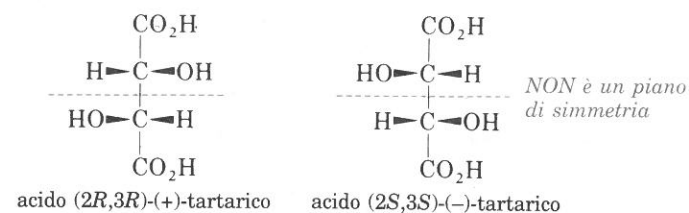


FIGURA 4.16 Un piano di simmetria interno è un piano ipotetico che divide un oggetto in due metà, l'una immagine speculare dell'altra. Un oggetto avente un piano di simmetria interno è achirale (sovrapponibile alla sua immagine.)

Perché una molecola con due centri chirali e la sua immagine speculare sono sovrapponibili? Ciò è dovuto alla presenza, almeno in una conformazione, di un **piano di simmetria interno**. Metà della molecola è immagine speculare dell'altra metà. Per ciò che concerne la chiralità, le due metà della molecola si annullano reciprocamente. La molecola nel suo insieme è achirale e non provoca rotazione del piano di polarizzazione della luce. La Figura 4.16 illustra il concetto di piano di simmetria interno.

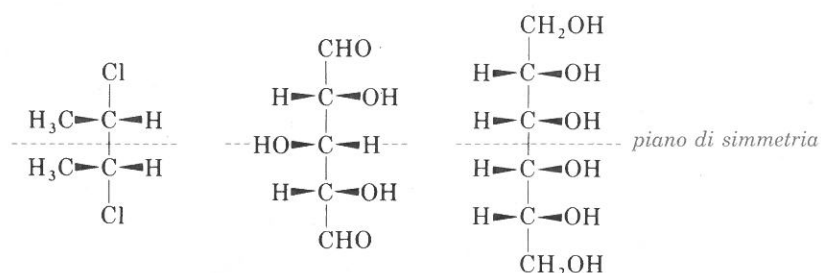
Lo stereoisomero che contiene atomi di carbonio chirali ma ha un piano interno di simmetria, è chiamato **forma meso**. Il composto che abbiamo ora discusso è l'acido *meso*-tartarico.

Abbiamo detto che un composto con due carboni chirali può avere fino a quattro stereoisomeri. Abbiamo considerato due strutture possibili per l'acido tartarico, constatando che esse corrispondono ad un unico isomero, l'acido *meso*-tartarico. Come sono gli altri due stereoisomeri? Hanno anch'essi un piano di simmetria interno? No, non l'hanno; le metà "superiori" non sono immagini speculari delle metà "inferiori". Ruotando di 180° una struttura, non si passa all'altra, nè alla forma *meso*. I due stereoisomeri dell'acido tartarico riportati di seguito sono dunque enantiomeri. Sono entrambi otticamente attivi, e ruotano in direzioni opposte, dello stesso numero di gradi, il piano di polarizzazione della luce.



In conclusione, la presenza di un piano di simmetria interno nell'acido *meso*-tartarico, fa sì che esistano solo *tre* stereoisomeri acidi tartarici, invece dei quattro previsti dalla regola 2^n . Questi tre stereoisomeri sono: un paio di enantiomeri e il diastereomero *meso*.

Ecco alcune forme *meso* di altri composti:

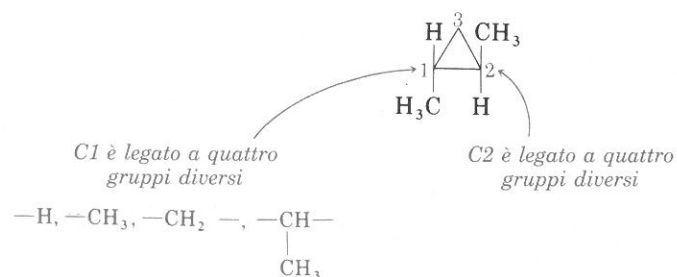


PROBLEMA PER LO STUDIO

4.15 Disegnate gli stereoisomeri 2,3-diclorobutani, evidenziando gli enantiomeri.

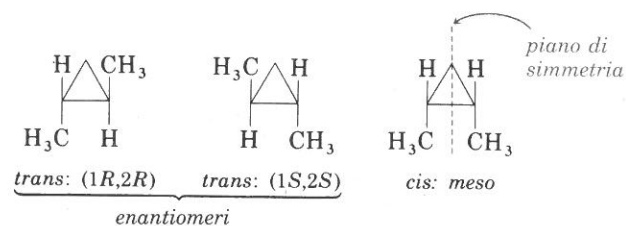
D. Composti ciclici chirali

Vari cicloalcani sostituiti sono chirali. Consideriamo il *cis*- e il *trans*-dimetilciclopropano. Entrambi contengono due atomi di carbonio chirali.



L'isomero *trans* non ha piano di simmetria interno: esiste quindi come coppia di enantiomeri (1*R*, 2*R*) e (1*S*, 2*S*). L'isomero *cis*, invece, ha un piano di simmetria interno: esso costituisce una forma *meso*.

I tre stereoisomeri di 1,2-dimetilciclopropano



Nei cicloalcani sostituiti diversi dai ciclopropani, troviamo una maggiore complessità. Ad esempio, i dimetilcicloesani includono isomeri *cis* e *trans* dei composti con i due sostituenti in posizione 1,2-; 1,3-; 1,4-.

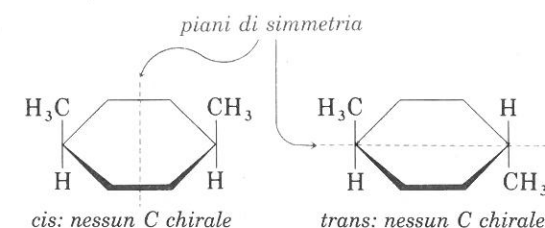
Diversamente dai derivati del ciclopropano planare, i cicloesani sostituiti possono esistere in molteplici conformazioni, soprattutto *a sedia*.

Per esaminare la chiralità dei derivati cicloesani possiamo utilizzare le

semplici formule poligonali; se vogliamo fare un'attenta analisi conformazionale, dobbiamo usare, invece, i modelli.

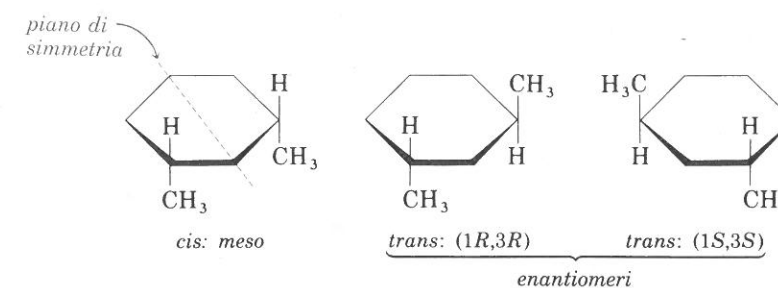
Né il *cis*- né il *trans*-1,4-dimetilcicloesano è chirale. Essi non hanno carboni chirali, bensì possiedono un piano di simmetria interno. Nessuno dei due diastereomeri esiste come coppia di enantiomeri.

I due stereoisomeri di 1,4-dimetilcicloesano



Il *cis*- e il *trans*-1,3-dimetilcicloesano hanno due atomi di carbonio chirali ciascuno. Sia nella formula poligonale usata qui sotto, sia nella formula a sedia, per lo stereoisomero *cis* notiamo un piano di simmetria: è una forma *meso*. L'isomero *trans*, invece, non ha piano di simmetria: esiste come coppia di enantiomeri.

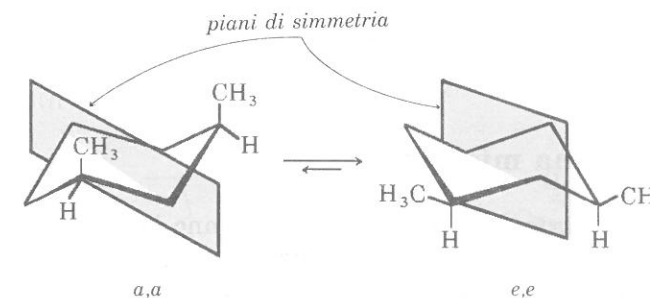
I tre stereoisomeri di 1,3-dimetilcicloesano



PROBLEMA CAMPIONE

Rappresentate l'equilibrio sedia-sedia del *cis*-1,3-dimetilcicloesano e identificate in entrambe le conformazioni il piano di simmetria interno.

Soluzione:

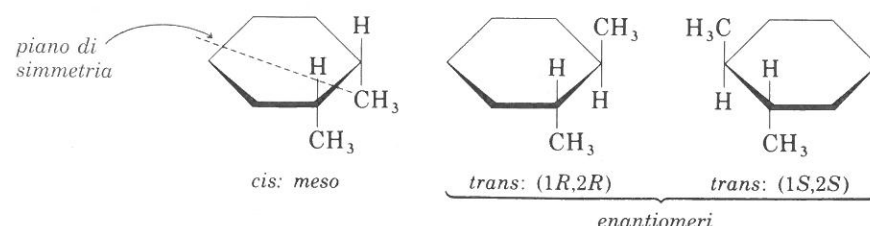


PROBLEMA PER LO STUDIO

- 4.16 Rappresentate l'equilibrio sedia-sedia dei due enantiomeri del *trans*-1,3-dimetilcicloesano e controllate la loro relazione di specularità. (Vi consigliamo di fare un modello per ciascun enantiomero.)

Anche il *cis*- e il *trans*-1,2-dimetilcicloesano contengono due carboni chirali ciascuno. Il *trans*- esiste come coppia di enantiomeri; il *cis*- è una forma *meso*.

I tre stereoisomeri di 1,2-dimetilcicloesano

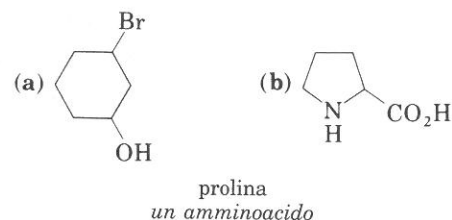


PROBLEMI PER LO STUDIO

- 4.17 Il *cis*-1,2-dimetilcicloesano, in realtà, consiste di una coppia di conformazioni a sedia, immagini speculari non sovrapponibili e interconvertibili attraverso una conformazione *meso*.

- (a) Controllare con modelli che le due conformazioni *1e,2a* e *1a,2e* sono enantiomeriche.
(b) Quale conformazione deve assumere la molecola per avere un piano interno di simmetria?

- 4.18 Scrivete le formule degli stereoisomeri dei seguenti composti e indicate se si tratta di coppie di enantiomeri o di forme *meso*.

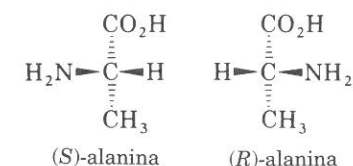


SEZIONE 4.10

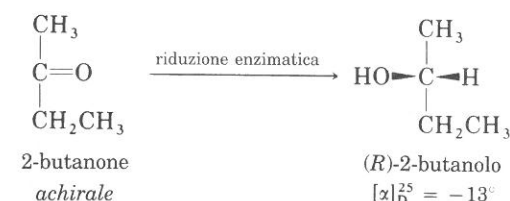
Risoluzione di una miscela racemica

Nella maggior parte delle reazioni che si fanno in laboratorio, si usano composti achirali o racemi e si ottengono prodotti achirali o racemi. Per questo motivo, anche nella presente trattazione, si trascura spesso l'indicazione della chiralità o della mancanza di chiralità dei reagenti e dei prodotti. D'altra parte, incontreremo varie reazioni in cui la stereochimica ha grande importanza.

Al contrario delle reazioni di laboratorio, molte reazioni biologiche utilizzano composti chirali o achirali e producono composti chirali. Queste sintesi biologiche avvengono per la presenza di catalizzatori biologici, gli *enzimi*, di struttura chirale. Ricordando che i due enantiomeri di ogni coppia hanno proprietà chimiche uguali, fatta eccezione l'interazione con altre sostanze chirali (Sezione 4.7), possiamo comprendere perché l'azione catalitica degli enzimi, sostanze chirali, sia molto selettiva. Ad esempio, se un organismo ingerisce alanina racema (*R, S*), solo l'(*S*)-alanina viene incorporata nella struttura proteica. L'(*R*)-alanina, inutilizzata per la sintesi proteica, viene ossidata da parte di appropriati enzimi a chetoacido ed entra in altri schemi metabolici.

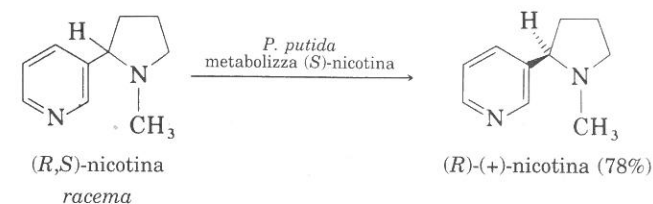


Vari enzimi possono essere isolati dagli organismi viventi e mantenere le loro specifiche attività. Questi enzimi possono essere utilizzati per reazioni che portano da materiali achirali, a prodotti chirali.



La separazione fisica di una miscela racemica nei due enantiomeri si può effettuare in laboratorio con mezzi particolari; si ha così la **risoluzione** del racemo. Un famoso esempio di risoluzione, la separazione degli enantiomeri del tartrato sodico-ammonico, compiuta da L. Pasteur direttamente sui diversi cristalli dei singoli enantiomeri, costituisce un evento eccezionale poiché, in generale, i due enantiomeri non cristallizzano separatamente. Poiché due enantiomeri hanno identiche proprietà fisiche e chimiche, non possiamo separarli con comuni metodi fisici e chimici, ma dobbiamo utilizzare reagenti o catalizzatori chirali (i composti chirali, in un modo o nell'altro, derivano da organismi viventi).

La risoluzione di una miscela racemica o, almeno, l'isolamento di un enantiomero puro, può effettuarsi trattando la miscela con un microorganismo che utilizza uno solo dei due enantiomeri. Per esempio, incubando (*R,S*)-nicotina con il batterio *Pseudomonas putida*, che ossida la (*S*)-nicotina ma non l'enantiomero (*R*), si può ottenere (*R*)-nicotina pura.



Il metodo più generale per risolvere una coppia di enantiomeri è di farli reagire con un reagente chirale per dare una coppia di **prodotti diastereomeri**. I diastereomeri sono composti diversi, con diverse proprietà fisiche, e possono essere separati con normali metodi fisici (ad esempio, per cristallizzazione frazionata).

Il metodo generale per risolvere in laboratorio un acido (R,S) - RCO_2H , miscela racemica dei due acidi enantiomeri (R) - RCO_2H ed (S) - RCO_2H , sfrutta la reazione di salificazione tra acidi carbossilici ed ammine (Sezione 1.10).

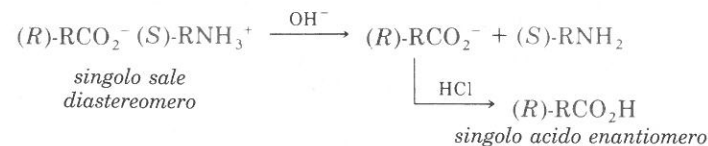


La reazione di un acido carbossilico (R,S) con un'ammina *enantiomericamente pura*, dà una coppia di sali diastereomeri: il sale dell'ammina con l'acido (R) ed il sale dell'ammina con l'acido (S) .

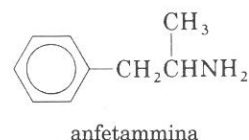


I due sali che possono formarsi in questa reazione, il sale (R,S) ed il sale (S,S) , non costituiscono una coppia di enantiomeri. Ciascuno di essi ha un corrispondente enantiomero, il sale (S,R) ed il sale (R,R) ; nessuno di questi può formarsi nella reazione, poiché si è usata esclusivamente ammina (S) come reagente.

Un'accurata cristallizzazione frazionata permette la separazione dei sali diastereomeri. Ciascun sale, trattato con una base forte per liberare l'ammina, dà una soluzione del sale dell'acido e l'ammina stessa; l'ammina può essere estratta con un adatto solvente, (quale l'etere dietilico in cui l'ammina è solubile, e il sale dell'acido è insolubile). La successiva acidificazione della soluzione acquosa dà l'acido carbossilico come singolo enantiomero.

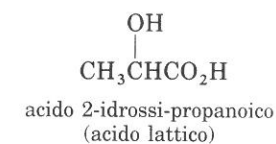


Questo tipo di risoluzione di un acido racemo sfrutta la formazione di due sali da parte di un singolo enantiomero di un'ammina chirale. Si usano comunemente a questo scopo l'anfetamina, commercialmente disponibile nelle due forme enantiomericamente pure, e la stricnina, alcaloide naturale (Capitolo 17).



PROBLEMA PER LO STUDIO

- 4.19 (a) Scrivete le proiezioni di Fischer degli enantiomeri dell'anfetamina e assegnate la configurazione (R) o (S) .
(b) Scrivete l'equazione della reazione dell' (S) -anfetamina con acido (R,S) -lattico.



Sommaro

Stereoisomeria è l'isomeria risultante da diversa collocazione spaziale di atomi nelle molecole. L'**isomeria geometrica** è un tipo di stereoisomeria: si manifesta quando certi gruppi possono essere da una stessa parte (*cis*) o da parti opposte (*trans*) rispetto a un legame π o ad un ciclo. In alcuni casi, gli isomeri geometrici insaturi vengono differenziati secondo il sistema **(E)** (da parti opposte), **(Z)** (insieme).

La possibilità di rotazione di gruppi attorno ai legami semplici porta a diverse **conformazioni**, quali le conformazioni **eclissata**, **gauche**, **sfalsata** e **anti**. Predominano i conformeri a più bassa energia. A temperatura ambiente, i conformeri si trasformano reciprocamente, e pertanto, in generale, non sono isomeri isolabili. Un composto ciclico assume conformazioni "increspate" per diminuire la tensione dovuta ad angoli di legame sfavorevoli e, in particolare, per minimizzare la repulsione dei sostituenti. Nel caso del cicloesano, è favorito il conformero a sedia, con sostituenti **equatoriali** piuttosto che **assiali**.

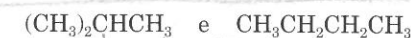
Una **molecola chirale** non è sovrapponibile alla sua immagine speculare. Le due molecole che costituiscono immagini speculari non sovrapponibili, si chiamano **enantiomeri** e rappresentano un tipo di stereoisomeri. Ogni membro di una coppia di enantiomeri ruota il piano di polarizzazione della luce di un uguale numero di gradi, ma in direzioni opposte. Una miscela equimolecolare di enantiomeri, detta **miscela racemica**, è otticamente inattiva.

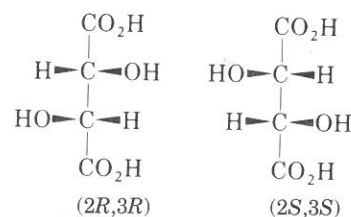
La chiralità è generalmente dovuta alla presenza di un carbonio con quattro atomi o gruppi diversi legati ad esso. La disposizione di questi gruppi rispetto al carbonio chirale costituisce la **configurazione assoluta** e può essere indicata con (R) o (S) . Le molecole chirali sono spesso rappresentate con le **proiezioni di Fischer**.

Se in una molecola vi è più di un carbonio chirale, non si ha una singola coppia di enantiomeri, ma più stereoisomeri. Gli stereoisomeri che non sono tra di loro enantiomeri, sono **diastereomeri**. Una molecola con più di un centro chirale ed un piano interno di simmetria in almeno una conformazione, è sovrapponibile alla sua immagine speculare: essa è otticamente inattiva ed è chiamata **forma meso**.

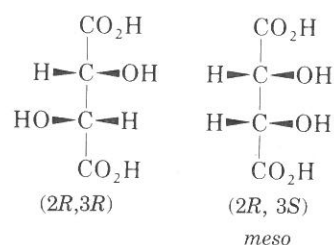
I diversi tipi di isomeri possono essere così riassunti:

- A. **Isomeri strutturali**, diversi per l'ordine in cui gli atomi sono uniti:

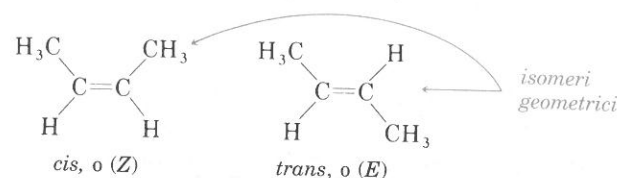


B. Stereoisomeri, diversi per la disposizione degli atomi nello spazio.**1. Enantiomeri:** immagini speculari non sovrapponibili**2. Diastereomeri:** stereoisomeri non enantiomeri.

Con atomi di carbonio chirali:



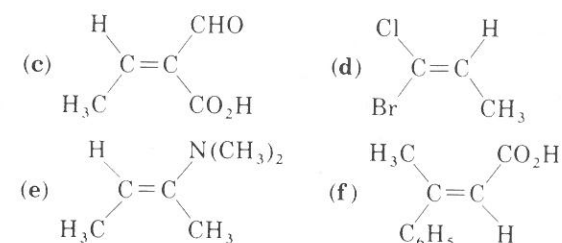
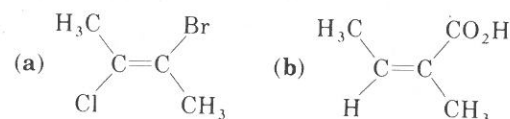
Achirali:



Due enantiomeri hanno uguali proprietà fisiche e chimiche, tranne l'interazione con la luce polarizzata e con altri composti chirali. La risoluzione di due enantiomeri può compiersi mediante: (1) reazione con un reagente chirale per dare due diastereomeri; (2) separazione dei diastereomeri, che non hanno le stesse proprietà; (3) liberazione dei singoli enantiomeri.

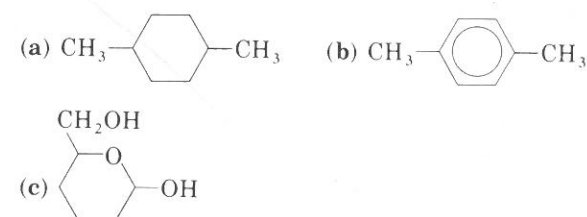
Problemi

- 4.20 L'acido cinnamico $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ (C_6H_5 = fenile) esiste come coppia di stereoisomeri *cis-trans* (il *cis* è uno stimolatore di crescita per le piante). Scrivete le formule con le rispettive configurazioni.
- 4.21 Scrivete formule di struttura di alcheni di formula molecolare C_5H_{10} che presentano isomeria geometrica e indicate le strutture *cis* e *trans*.
- 4.22 Assegnate la configurazione (*E*) o (*Z*) ai seguenti alcheni.

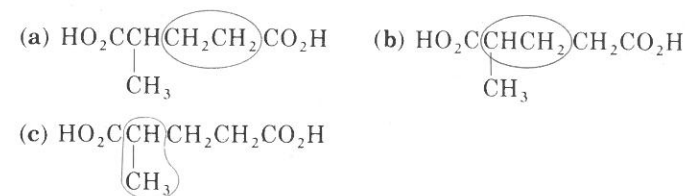


- 4.23 (a) Un attrattore sessuale femminile di un insetto di un legno è stato identificato come (*Z*)-1,6-eneicosadien-11-one. (L'isomero (*E*) non ha analoga proprietà.) Scrivete la formula dei due composti, indicando la configurazione. (Tenete conto che eneicosano è l'alcano a catena continua di 21 atomi di carbonio.)
- (b) Il principale feromone sessuale della femmina *Utetheisa ornatrix* è (*3Z,6Z,9Z*)-eneicosatriene. Scrivete la corrispondente struttura.
- (c) Il principale feromone sessuale della *Pamyeloides transitella* è (*11Z,13Z*)-esadecadiene. Questo composto è poco comune per la presenza del sistema dienico coniugato (*Z,Z*). Scrivete la struttura del composto. (L'esadecano è l'alcano a catena continua di 16 atomi di carbonio.)

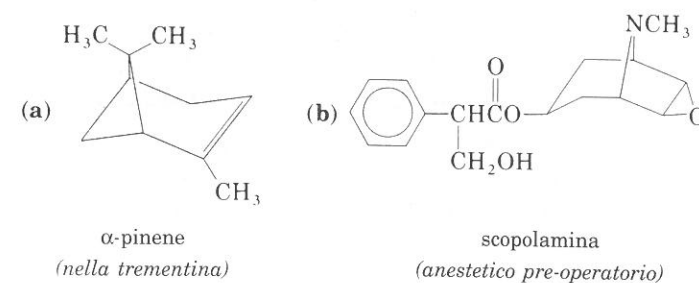
- 4.24 Disegnate le formule e indicate gli eventuali isomeri geometrici dei seguenti composti:



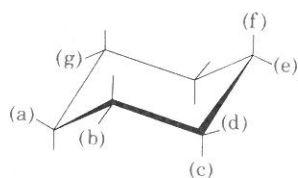
- 4.25 Disegnate le proiezioni di Newman della conformazione *anti* e di due conformazioni eclissate dell'1,2-diiodoetano. Quale delle due conformazioni eclissate ha maggiore energia?
- 4.26 Disegnate le proiezioni di Newman di un possibile conformero *anti* corrispondente ad ognuna delle seguenti formule. Utilizzate i carboni segnati, come centro della proiezione.



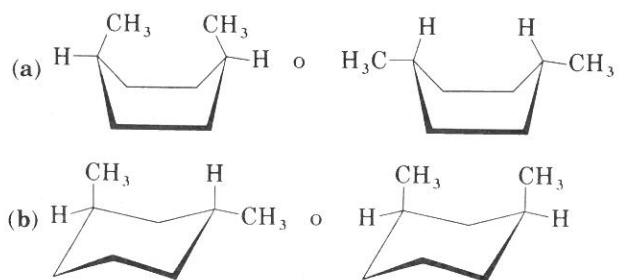
- 4.27 In quale dei seguenti composti vi sono cicli in tensione?



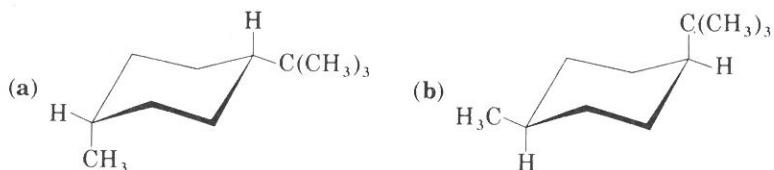
4.28 Dite se le posizioni indicate sono assiali o equatoriali:



4.29 Quale conformazione o isomero delle seguenti paia è più stabile? Spiegate.



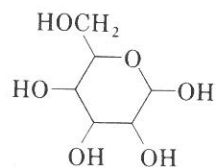
4.30 Quale delle seguenti conformazioni è più stabile? Spiegate.



4.31 (a) Perché un derivato *cis*-1,3-disostituito del cicloesano è più stabile del corrispondente stereoisomero *trans*?

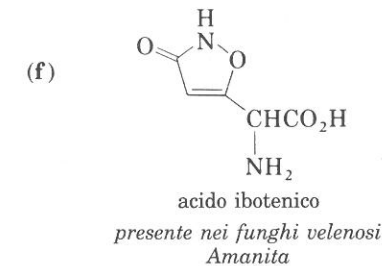
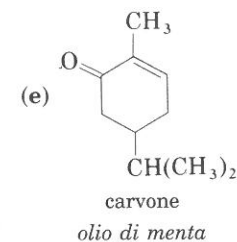
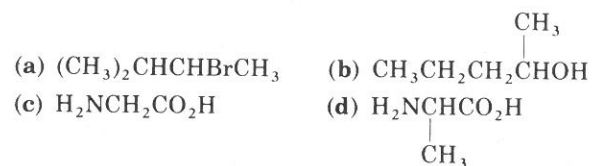
(b) Ritenete che un derivato *cis*-1,2-disostituito del cicloesano sia più stabile del corrispondente stereoisomero *trans*?

4.32 Disegnate una conformazione a sedia del seguente composto, con tutti gli atomi di idrogeno legati ai carboni dell'anello in posizione assiale. Questo composto è il glucosio. Suggeste una spiegazione del fatto che il glucosio è più comune in natura rispetto a qualsiasi altro dei suoi stereoisomeri.

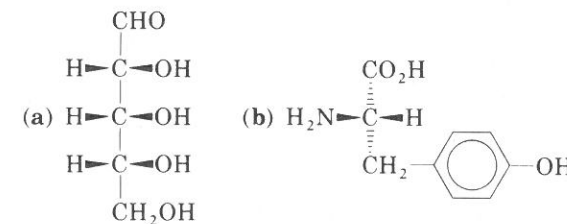


4.33 Disegnate la conformazione preferita di: (a) 1-metil-1-propilcicloesano; (b) *cis*-1-metil-2-propilcicloesano; (c) *trans*-1-metil-3-propilcicloesano.

4.34 Asteriscate gli eventuali carboni chirali:



4.35 Rappresentate la configurazione dell'enantiomero di ciascuno dei seguenti composti:

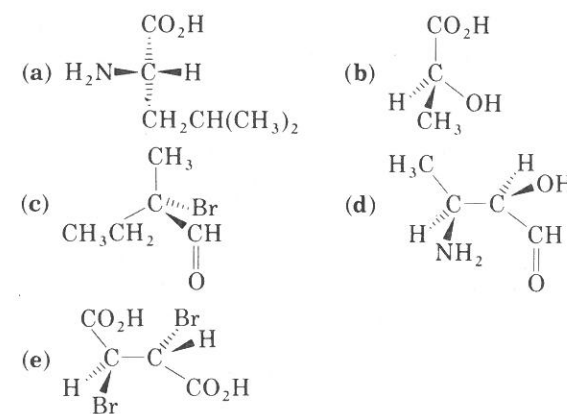


4.36 Scrivete strutture e configurazioni di tutti gli stereoisomeri dei monoalcoli saturi a cinque atomi di carbonio che ammettono stereoisomeri, e indicate ogni paio di enantiomeri.

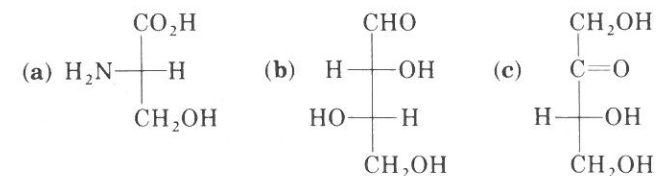
4.37 Un acido carbossilico di formula $C_3H_5BrO_2$ è otticamente attivo. Qual è la sua struttura?

4.38 Il trialcol 1,2,3-decantriolo contiene due atomi di carbonio chirali. Utilizzando i due centri chirali come parte centrale delle proiezioni di Newman, disegnatte proiezioni di Newman per tutti gli stereoisomeri del triolo.

4.39 Trasformate le seguenti formule tridimensionali nelle corrispondenti proiezioni di Fischer. (L'esercizio è facile se si usano modelli molecolari.)

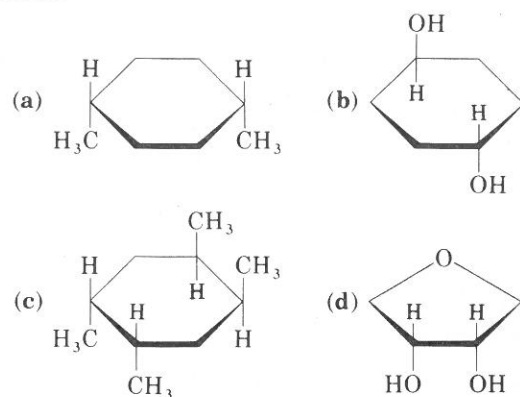


4.40 Trasformate le seguenti proiezioni di Fischer in formule tridimensionali (non necessariamente nei conformeri di minima energia):

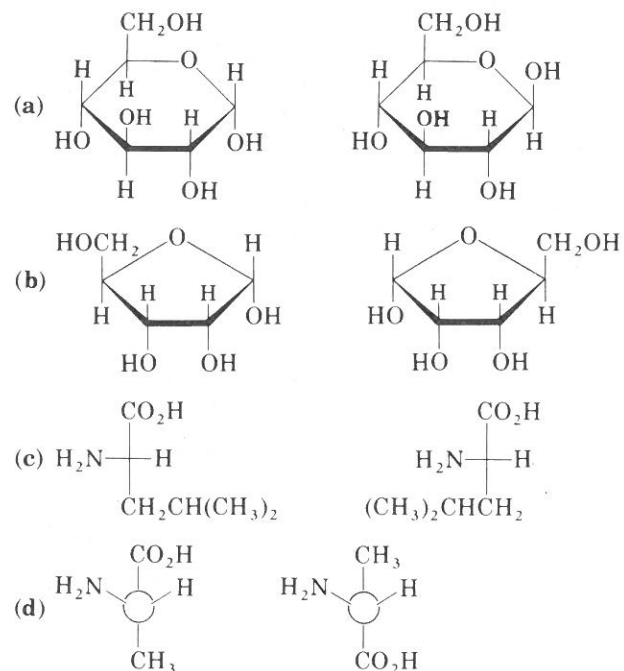


4.41 Per ciascuna proiezione di Fischer del Problema 4.40, disegnatte la proiezione di Fischer dell'enantiomero.

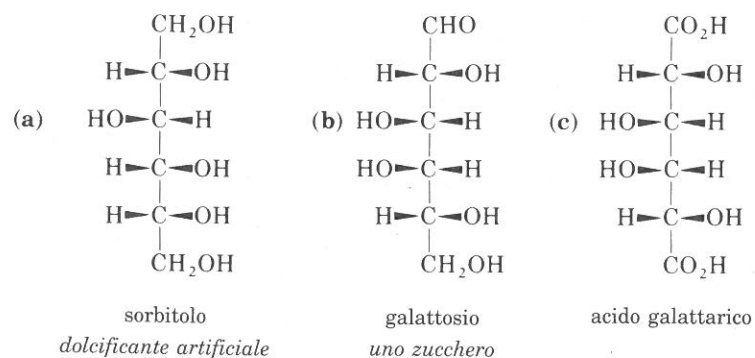
4.42 Quale delle seguenti formule rappresenta un composto chirale? Asteriscate i carboni chirali.



4.43 Quali delle seguenti coppie di formule rappresentano coppie di enantiomeri?



4.44 Quale delle seguenti formule rappresenta un composto meso?

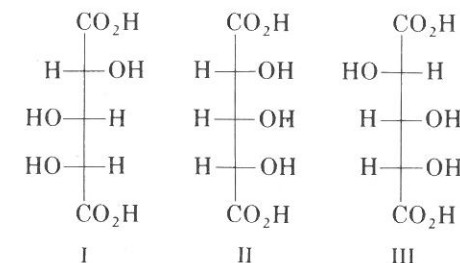


4.45 Utilizzando modelli molecolari, rappresentate con formule tridimensionali o a sfere e segmenti, i seguenti composti:

- (a) acido (*R*)-2-bromopropanoico;
 (b) (*2R*, *3S*)-3-ammino-2-iodo-3-fenilpropanoato d'etile, $C_6H_5CHCH(CO_2CH_2CH_3)CH(NH_2)I$

4.46 Indicate il massimo numero di stereoisomeri possibile per: (a) acido 3-idrossi-2-metilbutanoico; (b) 2,4-dimetil-1-pentanol. Scrivete formule e nomi completi di ciascuno.

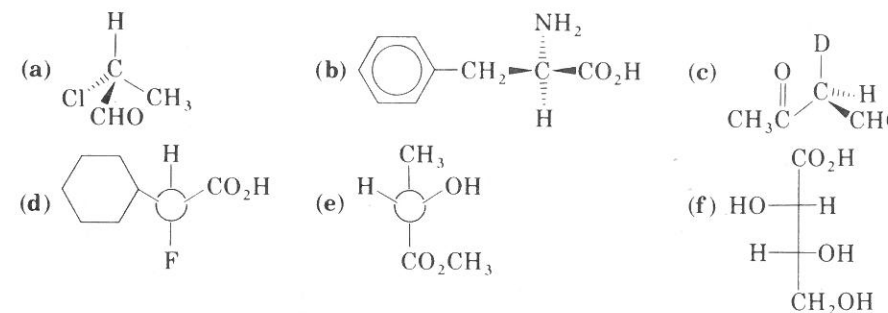
4.47 (a) Quali delle seguenti proiezioni di Fischer rappresentano enantiomeri?
 (b) Quali sono diastereomeri?
 (c) Qual è una forma meso?



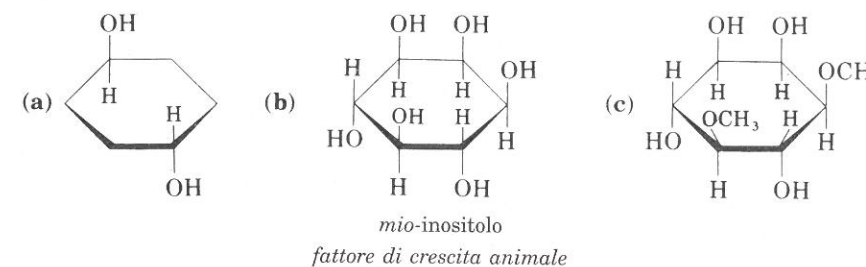
4.48 Scrivete le proiezioni di Fischer di tutte le configurazioni possibili del 2,3,4-pentantriolo. Indicate le coppie di enantiomeri. Vi sono forme meso?

4.49 Scrivete formule tridimensionali o a sfere e segmenti per (a) la coppia di enantiomeri, (b) una forma meso, e (c) eventuali coppie di diastereomeri di $HO_2CCHBrCH_2CHBrCO_2H$.

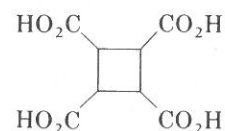
4.50 Assegnate la configurazione (*R*) o (*S*) ad ognuna delle seguenti strutture:



4.51 Quale delle seguenti formule rappresenta una forma meso?



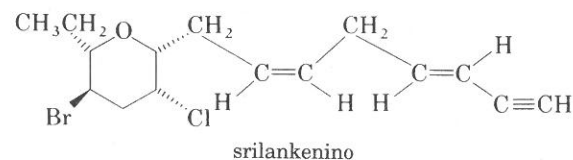
- 4.52 (a) Disegnate le formule di tutti gli isomeri geometrici dell'acido 1,2,3,4-ciclobutanotetracarbossilico. (b) Quali di questi isomeri geometrici non contiene carboni chirali? (c) Quali sono forme *meso*? (d) Quali possono esistere come enantiomeri?



acido 1,2,3,4-ciclobutanotetracarbossilico

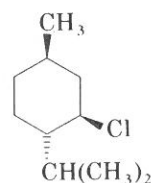
Problemi di riepilogo

- 4.53 Le alghe rosse del genere *Laurencia* raccolte vicino allo Sri Lanka contengono come principale metabolita srilankenino. Scrivete la sua forma a sedia più stabile.



srilankenino

- 4.54 (a) Disegnate la struttura del conformero più stabile del cloruro di mentile:



- (b) Disegnate la struttura del conformero a sedia in cui Cl è *anti* ad un H su uno dei carboni adiacenti. È possibile che una percentuale notevole delle molecole di cloruro di mentile assuma questa conformazione? Spiegate.

- 4.55 Gli *inositoli*, presenti in tutte le cellule, sono 1,2,3,4,5,6-esaidrossi-cicloesani.
(a) Lo *scillo*-inositolo è il più stabile. Disegnate la sua struttura in conformazione a sedia.
(b) Disegnate le formule poligonali dell'unica coppia di inositoli enantiomeri.

- 4.56 Disegnate le proiezioni di Newman per le conformazioni più stabile e meno stabile di: (a) (1*S*, 2*R*)-1,2-dibromo-1,2-difeniletano (b) *meso*-2,3-diclorobutano.

- 4.57 Disegnate le proiezioni di Newman per tutti gli stereoisomeri dell'1-bromo-1,2-difenilpropano, in cui H sul carbonio 2 e Br sono *anti*.

- 4.58 Assegnate le configurazioni (*R*) e (*S*) agli stereoisomeri dell'1-bromo-1,2-difenilpropano. Specificate le coppie di enantiomeri e i diastereomeri.

- 4.59 Scrivete le formule di tutti gli stereoisomeri del 2,4-esadiene e assegnate i nomi utilizzando il sistema (*E*)/(*Z*).

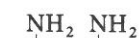
- 4.60 L'(*S*)-2-iodobutano ha un $[\alpha]_D^{24}$ di +15,9°. (a) Che rotazione si osserva a 24° per una miscela equimolecolare di (*R*)- ed (*S*)-2-iodobutano? (b) Che rotazione si osserva (a 24°; tubo contenente la soluzione lungo 1 dm), per la soluzione (1 g/ml) di una miscela costituita da 25% (*R*)- e 75% (*S*)-2-iodobutano?

- 4.61 Calcolate la rotazione specifica di ciascuna delle due seguenti soluzioni, a 20°, linea D del sodio:

(a) g 1,00 di campione è diluito a ml 5. Un'aliquota di 3 ml della soluzione si pone in un tubo lungo cm 1. La rotazione osservata è +0,45°.

(b) g 0,20 di campione è diluito a ml 2 e posto in un tubo lungo cm 10. La rotazione osservata è -3,2°.

- 4.62 Ognuno dei seguenti composti viene sciolto in un solvente otticamente inerte. Quale provoca rotazione del piano di polarizzazione della luce?



(a) (2*S*, 3*R*)-butandiammina, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$

(b) (2*S*, 3*S*)-butandiammina;

(c) una miscela equimolecolare di (a) e (b)

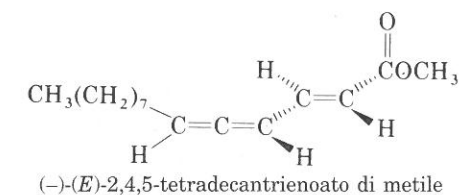
(d) una miscela equimolecolare di (b) e di (2*R*, 3*R*)-butandiammina;

(e) il costituente principale dell'olio di balsamo (pag. 824).

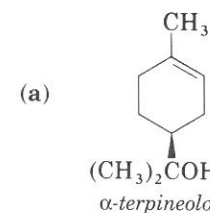
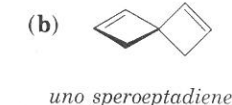
- 4.63 Calcolate la rotazione specifica di: (a) una miscela equimolecolare di acido (-)-tartarico e di acido *meso*-tartarico; (b) una miscela equimolecolare di acido (-)-tartarico e di acido (+)-tartarico. ($[\alpha]_D^{20}$ per l'acido (+)-tartarico è +12,0°.)

- 4.64 Una miscela racemica di *trans*-1,2-cicloesandiammina costituisce un prodotto secondario della produzione del nylon. Rappresentate la serie di reazioni che può portare alla risoluzione del racemo, utilizzando l'acido (+)-tartarico (pag. 153), prodotto secondario della produzione del vino.

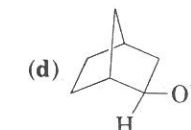
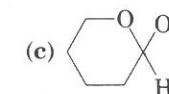
- 4.65 Un feromone sessuale maschile di un insetto divoratore di fagioli secchi è un estere poli-insaturo, che non contiene atomi di carbonio chirali per la presenza di quattro atomi o gruppi diversi. Ciononostante, è otticamente attivo. Costruite un modello e verificate la geometria della molecola.

(-)-(*E*)-2,4,5-tetradecantrienoato di metile

- 4.66 Quale di questi composti ha un enantiomero? [Usate modelli molecolari per (b) e (c)].

*α*-terpineolo
componente di molte essenze

uno spiroeptadiene



- 4.67 (a) Disegnate una coppia di spirali enantiomere. (b) Potrebbe una vite essere achirale? Spiegate.