

NUCLEO TEMATICO 7: **CHIMICA ORGANICA**

1. Premessa	1
2. Origini e caratteristiche degli Idrocarburi	2
3. Ibridazione del carbonio	6
4. Composti organici: struttura e nomenclatura. Isomeria, relazione tra struttura e proprietà	8

1. PREMESSA

La chimica organica studia i composti del carbonio diversi dal monossido di carbonio, dal biossido di carbonio e dai carbonati. È essenziale per la comprensione della Chimica organica, possedere le conoscenze di base che riguardano le peculiarità della chimica del carbonio, anche alla luce del ruolo fondamentale che i composti organici rivestono nell'origine e nell'evoluzione della vita. È importante raggiungere la consapevolezza del fatto che tali composti sono fondamentali non solo dal punto di vista chimico, ma anche da un punto di vista medico e biologico. Infatti, se escludiamo l'acqua, gli organismi viventi sono costituiti principalmente da composti organici e i processi biologici implicano sempre il coinvolgimento di macromolecole sintetizzate a loro volta a partire da molecole organiche (basti ricordare la sintesi dell'acido desossiribonucleico o DNA e delle proteine).

È utile partire da una visione legata a una provenienza da materiale biologico, e quindi da macrobiomolecole organiche, per giungere fino alla successiva produzione attraverso sintesi in laboratorio di prodotti ampiamente diffusi e ormai indispensabili anche nella vita quotidiana (materie plastiche, prodotti farmaceutici, sostanze alimentari, carburanti).

Pertanto, è fondamentale partire dalla conoscenza dei composti di base della chimica organica, gli idrocarburi, ossia composti che contengono solo carbonio e idrogeno, e delle specifiche reazioni cui essi possono andare incontro, quali la reazione di addizione, di sostituzione e di combustione. È necessario, inoltre, che tale conoscenza si ampli anche nei confronti dei composti organici caratterizzati dalla presenza di gruppi funzionali specifici, in particolare alcoli, aldeidi, chetoni e acidi carbossilici. Di questi composti è essenziale saper identificare correttamente il gruppo funzionale, attribuendone di conseguenza la corretta nomenclatura. Di ciascun gruppo funzionale si devono conoscere le caratteristiche chimiche distintive in termini di reattività, solubilità. Infine, per acquisire la consapevolezza del ruolo trasversale della chimica organica nelle diverse discipline

scientifiche, è necessario affrontare lo studio di alcuni composti organici contenenti azoto, quali ammine e aminoacidi, in termini di proprietà chimiche e reattività.

Per affrontare nel migliore dei modi l'ingresso a corsi universitari si devono acquisire le conoscenze e le abilità relative a tutti i punti di questa sezione declinati qui di seguito più in dettaglio.

2. ORIGINI E CARATTERISTICHE DEGLI IDROCARBURI

In questo punto si parte dal significato del termine composto "organico", sia nella sua accezione originale di composto proveniente da organismi appartenenti al regno animale o vegetale, che in riferimento a una definizione più moderna di composto del carbonio. Da questa definizione sorge facilmente la domanda del perché i composti del carbonio sono così peculiari da dare vita a una chimica a sé. E la risposta risiede nella capacità degli atomi di carbonio di condividere coppie di elettroni con altri atomi di carbonio per formare legami covalenti carbonio-carbonio. Questa proprietà permette la formazione di un numero imponente di strutture carbonio-carbonio lineari, ramificate, cicliche, completate da idrogeno, ossigeno, azoto e altri atomi capaci di formare legami covalenti. Ad ogni differente disposizione di atomi corrisponde un differente composto, dotato di proprietà chimiche e fisiche caratteristiche. Se agli atomi di carbonio di queste catene o anelli sono legati esclusivamente atomi di idrogeno, si ottengono gli idrocarburi, ossia composti organici che contengono esclusivamente questi due elementi.

Gli idrocarburi, a seconda della loro struttura si dividono nelle due classi principali: alifatici e aromatici. I primi sono a loro volta suddivisi in alcani, alcheni, alchini a catena aperta e composti ciclici analoghi cicloalifatici (cicloalcani, ecc.). Ciascuna famiglia condivide caratteristiche precise che si traducono in proprietà chimico-fisiche definite.

Alcani, alcheni, alchini, cicloalcani

Gli alcani sono idrocarburi saturi che rispondono alla formula C_nH_{2n+2} e il metano CH_4 ne è l'esempio più semplice. Aumentando il valore n possiamo ottenere una serie omologa di composti. Gli alcheni e gli alchini hanno un numero di idrogeni inferiore rispetto agli alcani, le loro formule generali sono C_nH_{2n} e C_nH_{2n-2} , rispettivamente. Pertanto, il doppio legame carbonio-carbonio è la caratteristica distintiva degli alcheni e il triplo legame carbonio-carbonio degli alchini. Alcheni e alchini vengono definiti idrocarburi insaturi.

Alcani, alcheni e alchini sono idrocarburi lineari o aciclici (cioè privi di ciclo, anello). Gli idrocarburi ciclici o aliciclici (*alifatici ciclici*) costituiscono un'altra classe di idrocarburi e possono essere rappresentati come idrocarburi lineari la cui catena si chiude su sé stessa perdendo atomi di idrogeno a livello dei due carboni terminali che si legano direttamente tra di loro. Il nome degli idrocarburi aliciclici si forma aggiungendo il prefisso ciclo al nome del corrispondente idrocarburo a catena aperta avente lo stesso numero di atomi di carbonio.

Le proprietà fisiche degli idrocarburi (punto di ebollizione e solubilità) dipendono dalla dimensione della molecola (all'aumentare delle dimensioni aumentano le forze intermolecolari) e dalla natura debolmente polare del legame C-H. Gli idrocarburi reagiscono solo con sostanze altamente reattive oppure in condizioni fortemente energetiche; tuttavia, la reattività dipende dalla scelta del reattivo. Importante la reazione di ossidazione in presenza di ossigeno (combustione) con la produzione di anidride carbonica e acqua che rappresenta una proprietà caratteristica dei composti organici. La combustione degli idrocarburi avviene solo a temperature molto elevate come quelle fornite ad esempio da una fiamma o una scintilla. La reazione di combustione degli alcani è la principale reazione che si ha nei motori a combustione interna.

Benzene e composti aromatici

Il termine generale “aromatici” deriva dal fatto che il loro isolamento durante il diciannovesimo secolo era stato accompagnato dall'osservazione che questi composti erano caratterizzati da un forte odore gradevole. Tale significato originale è stato abbandonato e il termine composto aromatico ha assunto il significato di composto insaturo poco reattivo. Sono composti aromatici il benzene e i composti che hanno proprietà chimiche simili a quelle del benzene. La comprensione della struttura molecolare del benzene parte dalla struttura proposta da Kekulé estesa poi al concetto di risonanza, ed è proprio l'energia di risonanza che dà origine a un nuovo gruppo di proprietà chimiche, le proprietà aromatiche che differenziano e giustificano la diversa reattività di questi composti dagli alifatici, in particolare la loro stabilità e non partecipazione a reazioni di addizione. La stabilità è dovuta non solo al fatto di possedere elettroni π delocalizzati, ma al fatto che questi elettroni devono essere in numero definito. Questa esigenza, chiamata regola $4n+2$ o regola di Huckel, definisce che per ottenere quel determinato grado di stabilità che caratterizza un composto aromatico, occorre oltre alla delocalizzazione anche un particolare numero di elettroni π .

CONOSCENZE

- struttura generale e formule molecolari delle diverse classi di idrocarburi
- nomenclatura degli idrocarburi
- caratteristiche del legame C-H

ABILITÀ

- saper riconoscere e classificare un idrocarburo in base alla sua struttura
- comprendere le proprietà e la reattività di un idrocarburo in relazione alla sua struttura

Esempi di quesiti

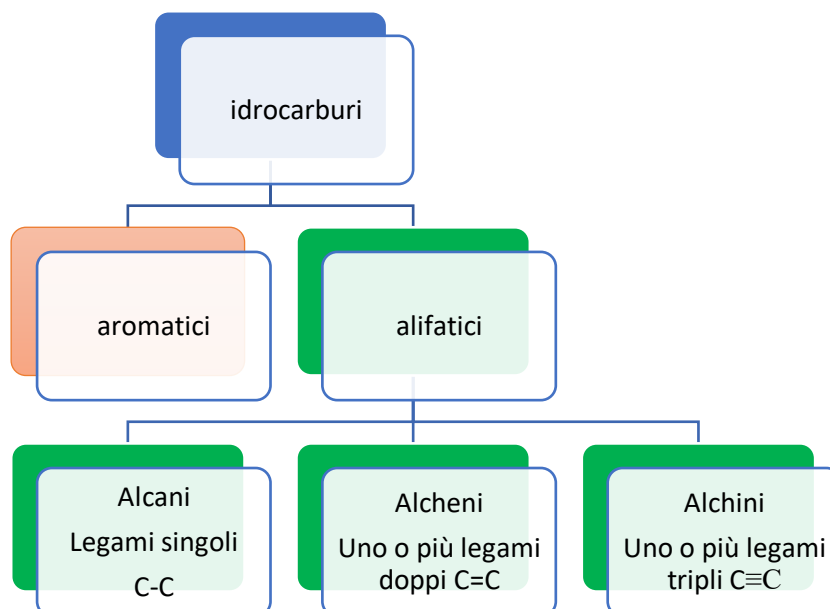
Quesito 1

Un idrocarburo viene definito come:

- A.** un composto contenente carbonio, azoto e ossigeno
- B.** un composto contenente solamente carbonio e idrogeno
- C.** un composto aromatico
- D.** un composto contenente ossidi di metalli alcalino terrosi
- E.** un composto contenente doppi legami C=C

Gli idrocarburi sono composti che, come suggerisce il nome, contengono solo carbonio e idrogeno e questa definizione ci permette di indicare **B** come risposta esatta escludendo tutte le altre.

Il superamento di questo quesito non può prescindere dal ricordare che gli idrocarburi si suddividono in:



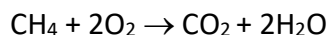
Quesito 2

Considerando la combustione del metano, indicare quale fra le seguenti affermazioni è corretta?

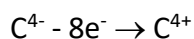
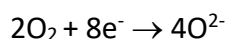
- A.** È una reazione di ossidoriduzione
- B.** È una reazione che avviene in assenza di ossigeno
- C.** È una reazione che non deve essere innescata
- D.** È una reazione endotermica
- E.** Uno dei prodotti di reazione è idrogeno

Una reazione di combustione è una reazione nella quale un combustibile viene ossidato ad opera di un comburente (nella maggior parte dei casi ossigeno) con liberazione di energia. Infatti, nell'ossidazione del metano, come in quelle degli altri idrocarburi, l'energia dei prodotti è inferiore rispetto a quella dei reagenti e tale differenza di energia, liberata nel corso della reazione, è il calore della combustione.

La reazione è la seguente:



Le due semireazioni coinvolte sono:



Si conclude chiaramente che le risposte **B** ed **E** non sono corrette e la risposta corretta è **A**.

Il metano, come gli altri alcani, è poco reattivo verso la maggior parte dei reagenti essenzialmente perché è un composto non polare e contiene solo forti legami sigma; pertanto, essi reagiscono in condizioni particolari con l'ossigeno richiedendo un innesco, negli usi civili lo scoppio di una scintilla. La temperatura di autoaccensione del metano è infatti pari a 595 °C. Anche la risposta **C** quindi non è corretta.

Per definizione una reazione è endotermica quando richiede energia per avvenire, dato che la combustione del metano produce energia per quanto sopra, anche la risposta **D** non è corretta.

3. IBRIDAZIONE DEL CARBONIO

La regione dello spazio in cui è probabile trovare un elettrone è chiamata orbitale. Esistono diversi tipi di orbitali, di diversa grandezza e forma. L'orbitale a più basso livello energetico è chiamato orbitale 1s. Al livello energetico immediatamente superiore si trova l'orbitale 2s e successivamente seguono tre orbitali di egual energia chiamati orbitali 2p. Esiste una regola molto importante che determina la distribuzione degli elettroni in un atomo, il "principio di esclusione di Pauli" che afferma che ogni orbitale atomico può contenere al massimo due elettroni, che devono avere spin opposti. Nel suo stato fondamentale il carbonio ha i due orbitali s ciascuno riempito con due elettroni e due elettroni non appaiati in due orbitali 2p per cui si potrebbe prevedere la sua capacità di formare un composto con due legami covalenti, CH_2 (che esiste ma è talmente reattivo che ha vita brevissima). Pertanto, per rendere stabile la molecola prevale la tendenza a formare quanti più legami possibili promuovendo un elettrone 2s nell'orbitale 2p vuoto e dando origine a quattro orbitali ibridi sp^3 in grado di formare quattro legami energeticamente equivalenti. La sovrapposizione di ciascuno dei quattro orbitali sp^3 del carbonio con un orbitale s di un idrogeno consente quattro legami covalenti e quindi permette di ottenere il metano, CH_4 , il composto organico più semplice degli alcani e delle molecole organiche.

Negli alcheni abbiamo un doppio legame tra due atomi di carbonio: esso si ottiene dalla formazione di legami ibridi sp^2 , cioè tre orbitali ibridi equivalenti formati dall'unione di un orbitale s e due orbitali p. Per formare gli orbitali sp^2 ogni atomo di carbonio ha usato solo due dei tre orbitali p, il restante orbitale p, occupato da un solo elettrone può sovrapporsi parzialmente all'orbitale p di un altro atomo di carbonio dando un ulteriore legame tra i due atomi di carbonio: si ottiene così il doppio legame carbonio-carbonio.

Nel triplo legame carbonio-carbonio, caratteristico degli alchini, il carbonio presenta due legami ibridi equivalenti sp, formati da un orbitale s e un orbitale p, che danno luogo a due legami: uno con un altro carbonio e l'altro con un idrogeno. Nel formare due legami ibridi sp il carbonio ha impegnato uno solo dei suoi tre orbitali p lasciandone liberi ancora due che sovrapponendosi a due orbitali p di un altro atomo di carbonio formano due legami carbonio-carbonio ulteriori che aggiungendosi al precedente porta alla formazione di un triplo legame.

CONOSCENZE

- Concetto di orbitale atomico e di orbitale ibrido
- Configurazioni elettroniche del carbonio
- Principio di esclusione di Pauli

ABILITÀ

- Avere dimestichezza con la rappresentazione degli orbitali atomici
- Partendo dalla rappresentazione elettronica capacità di individuare i possibili legami del C nelle diverse forme di ibridazione

Esempi di quesiti

Quesito 3

Quali sono gli orbitali ibridi che consentono al carbonio di dare origine alla molecola del metano?

- A.** Orbitali p
- B.** Orbitali sp^2
- C.** Orbitali sp
- D.** Orbitali sp^3
- E.** Orbitali s

IL metano ha formula di struttura CH_4 e appartiene alla classe degli alcani, idrocarburi saturi la cui formula generale C_nH_{2n+2} e il legame singolo carbonio-carbonio è la loro caratteristica distintiva.

Nel suo stato fondamentale il carbonio ha gli orbitali a livello energetico inferiore 1s e 2s completi ciascuno con due elettroni e un elettrone spaiato in ognuno di due orbitali 2p. Nel metano il carbonio forma quattro legami covalenti equivalenti con altrettanti atomi di idrogeno; quindi, il carbonio dovrà disporre di quattro orbitali uguali da condividere. Considerato che la configurazione elettronica del carbonio vede due orbitali s ciascuno riempito con due elettroni e due elettroni non appaiati in ognuno degli orbitali 2p, per ottenere quattro legami equivalenti saranno necessari quattro orbitali ibridi energeticamente uguali, quindi una configurazione sp^3 come indicato nella risposta **D**.

4. COMPOSTI ORGANICI: STRUTTURA E NOMENCLATURA. ISOMERIA, RELAZIONE TRA STRUTTURA E PROPRIETÀ

È importante riconoscere la struttura di un composto organico e utilizzare la nomenclatura in modo corretto. In particolare, si devono riconoscere i diversi gruppi funzionali e conseguentemente procedere alla classificazione dei diversi composti organici.

L'osservazione della struttura e il confronto con la formula molecolare consente di comprendere il concetto di isomeria e di capire come la struttura si correli alle proprietà chimiche e fisiche di due isomeri. È necessario conoscere il concetto di isomeria che definisce isomeri di struttura quei composti che hanno la stessa formula molecolare, ma una differente formula di struttura.

Alcoli, aldeidi, chetoni e acidi carbossilici

Gli alcoli sono composti di formula generale ROH, dove R è un qualsiasi gruppo alchilico anche sostituito. Tutti gli alcoli contengono quale gruppo funzionale un ossidrile OH da cui derivano le proprietà caratteristiche di questa famiglia di composti organici; tuttavia, anche la natura di R può influire sulla velocità di alcune reazioni e a volte anche sul tipo di reazioni possibili. La nomenclatura IUPAC prevede di scegliere come struttura base la più lunga catena di atomi di C che contiene il gruppo OH sostituendo la desinenza dell'alcano con il suffisso -olo, indicare con un numero il più basso possibile la posizione del gruppo OH e si indicano con numeri conseguenti le posizioni degli altri gruppi legati alla struttura base. A causa della presenza del gruppo OH molto polare gli alcoli si discostano notevolmente dagli idrocarburi poiché questo gruppo contiene un H legato a un gruppo molto elettronegativo, l'ossigeno e perciò possono dare legami idrogeno, da cui derivano le caratteristiche proprietà.

Aldeidi e chetoni contengono il gruppo carbonilico C=O e spesso sono riuniti sotto il nome di composti carbonilici. Tale gruppo influenza fortemente il loro comportamento chimico, tuttavia nelle aldeidi è legato ad un atomo di idrogeno (formula generale RCHO), e quindi può andare facilmente incontro ad ossidazione, mentre nei chetoni (formula generale RR'CO) è legato a due gruppi R e R' che possono essere alifatici o aromatici. Il gruppo carbonilico polare rende aldeidi e chetoni composti polari. Aldeidi e chetoni a numero di carboni inferiore sono notevolmente solubili in acqua a causa dei legami idrogeno tra soluto e solvente, mentre a partire dai cinque atomi di carbonio comincia l'insolubilità in acqua e la solubilità nei solventi organici più comuni.

Gli acidi carbossilici contengono un gruppo carbossilico legato ad un gruppo alchilico RCOOH o a un gruppo arilico ArCOOH. Le molecole degli acidi carbossilici sono polari e possono formare legami idrogeno sia tra loro che con altre molecole. La solubilità degli acidi alifatici ricorda quella degli alcoli: i primi quattro sono completamente miscibili in acqua, l'acido a cinque atomi di carbonio è solo parzialmente solubile, gli acidi superiori sono praticamente insolubili. Gli acidi

carbossilici, anche se molto più deboli degli acidi inorganici sono tuttavia molto più acidi dell'acqua e quindi gli idrati acquosi trasformano facilmente gli acidi carbossilici nei loro sali.

Ammine e aminoacidi

Le ammine sono composti organici che contengono un atomo di azoto e vengono classificate come primarie, secondarie o terziarie a seconda che a tale atomo siano legati uno, due o tre gruppi alchilici o arilici. La loro proprietà fondamentale è la basicità. Esse sono composti polari, ad eccezione delle ammine terziarie, e pertanto possono formare legami idrogeno con l'acqua, per cui le ammine con numero di atomi di carbonio inferiore a sei sono completamente solubili in acqua, e anche legami intermolecolari. Gli acidi in soluzione acquosa trasformano facilmente le ammine nei loro sali che sono tipici composti ionici.

Gli aminoacidi sono i componenti base delle proteine e presentano un gruppo amminico e un gruppo acido carbossilico nella stessa molecola. La formula di struttura di un qualsiasi aminoacido può essere pensata come costituita da un atomo di carbonio centrale, designato alfa, cui sono legati quattro gruppi: un gruppo amminico basico ($-NH_2$), un gruppo carbossilico acido ($-COOH$), un atomo di idrogeno e un gruppo R, la catena laterale, che è caratteristico di ciascun aminoacido e ne conferisce le caratteristiche chimiche (acidità, basicità, carattere polare o apolare). A pH fisiologico, $pH = 7.0$, il gruppo amminico è protonato e il gruppo carbossilico deprotonato per cui la carica netta dell'aminoacido è zero: esso è pertanto uno ione dipolare o zwitterione.

CONOSCENZE

- I diversi gruppi funzionali e le loro proprietà
- Concetto di isomeria

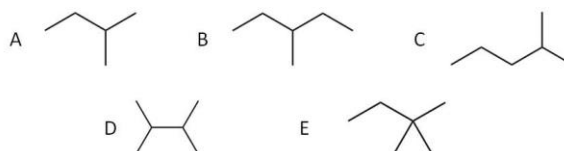
ABILITÀ

- Saper riconoscere un composto organico e riuscire a collocarlo all'interno delle classificazioni riuscendo a procedere per gradi attraverso una sorta di percorso (mappa concettuale) nel quale si utilizzano tutte le informazioni acquisite in termini di strutture e di gruppi funzionali.
- Applicare il concetto di isomeria attraverso l'osservazione della struttura e il confronto con la formula molecolare.

Esempi di quesiti

Quesito 4

Quali delle seguenti formule di struttura rappresentano degli isomeri?



- A.** Le strutture **B, C** ed **E**
- B.** Le strutture **A, B** e **C**
- C.** Tutte le strutture
- D.** Nessuna struttura
- E.** Le strutture **B, C, D** ed **E**

Gli isomeri di struttura sono composti che hanno:

- la stessa formula molecolare
- una differente formula di struttura.

Per composti con diversa formula di struttura si intendono quei composti che differiscono per il tipo di legami presenti (singolo, doppio o triplo) e/o per il modo in cui gli atomi sono legati.

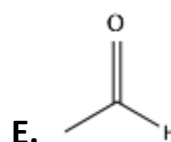
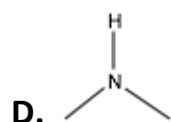
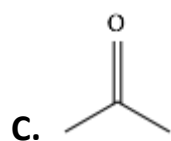
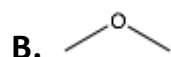
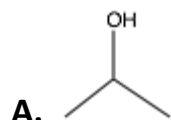
A, B, C, D ed E hanno tutti una differente formula di struttura, quindi tutti rispondono al secondo requisito.

Le formule molecolari, che indicano il tipo e il numero degli atomi presenti sono:

A(C_5H_{12}), B(C_6H_{14}), C(C_7H_{16}), D(C_6H_{14}) ed E(C_8H_{18}). Le formule B, C, D ed E rappresentano degli isomeri e pertanto la risposta esatta è la **E**.

Quesito 5

Quale dei seguenti gruppi funzionali è caratteristico degli alcoli?



Il gruppo funzionale di un alcool è il gruppo idrossilico OH legato ad un alchile, anche sostituito. La risposta **A** è la risposta esatta.