Cos'è la chimica organica?

La chimica del carbonio, consideriamo come elemento fondamentale il carbonio legato anche ad altri atomi. Facendo riferimento alla tavola periodica utilizziamo anche l'idrogeno, azoto, ossigeno e alogeni in maniera un pochino più marginale. Per quanto riguarda atomi un po' più rilevanti abbiamo anche zolfo e fosforo.

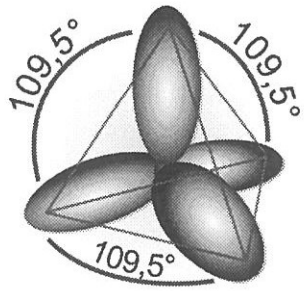
Il carbonio è estremamente importante per le reazioni biologiche.

Il carbonio con l'idrogeno forma alcani, alcheni e alchini.

master COPY COPISTERIA

Come si lega il carbonio

CH4- (metano), un idrocarburo molto semplice. Potrei scrivere questa molecola (molecola: *atomi che legati insieme danno un costituente)* attraverso la formula di Lewis che ci da dei legami **sigma** (*messa in condivisione di due elettroni,* i legami sigma si sviluppano lungo la congiungente tenendo insieme direttamente due nuclei) che sono indicati dal trattino. Non è che gli angoli di legame del metano siano di 90°, infatti attraverso la VSEPR è possibile capire come gli atomi di idrogeno stiano più lontani possibile ai vertici di un tetraedro. La VSEPR è alla base della geometria delle molecole. In particolare, il metano ha un puntino centrale che indica il carbonio, un tratteggio che indica un legame che va oltre il foglio indietro e un cuneo che indica un legame che va oltre il foglio in avanti e due tratti che indicano i legami sul piano del foglio. Gli angoli di legame che permettono a questi elettroni di stare il più lontani possibile sono di 109,5°.



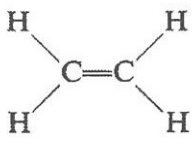
Come è possibile che il tetraedro abbia questa geometria e come si creano questi legami?

Si deve considerare **l'ibridazione del carbonio**, in particolare quella sp3 (acqua, ammoniaca, gli angoli di legame in questi due casi sono leggermente più compressi per colpa dei lone pair (coppie solitarie di elettroni) che si stringono di più).

Come si genera questa ibridazione?

Parlando del carbonio dobbiamo partire dalla sua struttura fondamentale elettronica che è 1s^2 2s^2 2p^2 che in totale ha 6 elettroni. La parte più esterna (2s^2 2p^2) è il guscio di valenza che è anche la parte di nostro interesse. Andando a considerare solo il numero quantico principale 2 avrò come livelli energetici livelli che andranno riempiti con energia crescente e spin opposti per ogni orbitale, partendo dal riempire uno spin alla volta. È qui che viene messa in gioco l'ibridazione, cioè un mescolamento dei livelli energetici degli orbitali: immagino che questi orbitali si rimescolino a dare un orbitale che non è né s né p. Tre orbitali p si mescolano con l's per dare un sp3 che avrà caratteristiche energetiche un po' più simili al p (75% p e 25% s). su questi nuovi orbitali vado a mettere un elettrone (4 orbitali ibridi sp3) per ogni orbitale. In questo caso il carbonio, a seguito dell'ibridazione, ha possibilità di formare 4 legami chimici in condivisione con l'atomo di idrogeno.

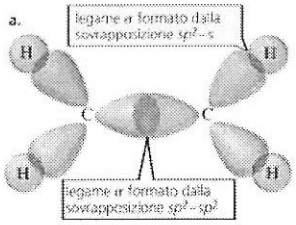
Tornando al modello tetraedrico troveremo l'atomo di idrogeno che forma una specie di lobo con un puntino che indica l'elettrone quindi un elettrone ce lo mette il carbonio, uno ce lo mette l'idrogeno e si forma un legame chimico a formare una configurazione spaziale a **tetraedro regolare**. L'idrogeno ha un solo elettrone, quindi, non è capace di ibridarsi come fa il carbonio. Questa sp3 è il primo livello di ibridazione tipica dei **composti saturi** (che non ha insaturazione).



Il primo composto insaturo (con legami multipli) più semplice è la molecola di etilene: CH2=CH2.

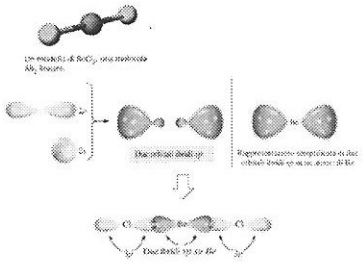
Nel caso di questo composto sono presenti legami sigma e legami pi greco. Per originare il legame pi greco è necessaria un'ulteriore ibridazione sp2. Abbiamo 4

elettroni di valenza del carbonio che si mescolano in maniera diversa. Dal punto di vista geometrico l'orbitale sarà leggermente più rotondeggiante e leggermente più simile all'orbitale s con una percentuale in aumento di esso (33% di carattere s). un elettrone non si ibrida e rimane sull'orbitale p. questo tipo di legame da tutta un'altra possibilità perché questi orbitali ibridi avranno angoli di legame di 120° formando lo scheletro carbonioso con legami sigma con l'idrogeno formando una geometria **trigonale planare**.



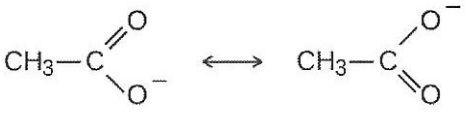
Ogni carbonio ha rispetto al piano un orbitale non ibrido 2p su ogni C ortogonale al piano stesso che contiene un elettrone creano quindi un legame pi greco sopra e sotto il piano per **sovrapposizione laterale** degli orbitali. Questo cambia radicalmente le cose, come vedremo negli alcheni, per esempio, questi hanno grande reattività mentre gli alcani non reagiscono molto.

L'ultimo tipo di ibridazione del carbonio è la sp che è tipica dei tripli legami. Prototipo di tutto questo dal punto di vista degli idrocarburi è l'acetilene H-C=-C-H. qui il mescolamento orbitalico prevede 50% di s e 50% di p quindi livello energetico più basso. Con l'ibridazione abbiamo due elettroni sul 2p e due sull'sp. Per formarsi il triplo legame si sviluppano prima i legami sigma (legami longitudinali tra due nuclei) con angoli di legame di 180° (molecola ancora lineare) formando uno scheletro, poi si formano i legami pi greco sopra e sotto il piano e poi altri due legami pi greco.



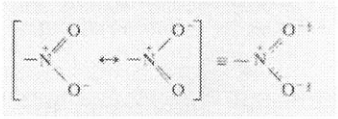
Considerazioni: questo discorso delle ibridazioni è fondamentale sia per la reattività e le proprietà chimico fisiche della materia che per la geometria.
Se vado per esempio a considerare l'acido nitrile (solvente molto usato in laboratorio per la sintesi dei composti organici), vediamo che l'azoto è neutro ma perché? Perché l'azoto ha una lone pair posizionata su un orbitale molto vicino al nucleo cioè un orbitale ibrido sp che ci porta ad avere due orbitali non ibridi che ci danno legami multipli. *Questo vuol dire che l'azoto, essendo su un livello energetico più basso e più vicino al nucleo (carico positivamente) è perfettamente neutro.*
Il 50% carattere s vuol dire bassa energia molto vicina al nucleo non cedibile facilmente.
Nel cianuro abbiamo un carbonio negativo legato a un azoto con un triplo legame, ma perché il carbonio è negativo? Per la carica formale (numero di elettroni presenti sul carbonio prescindendo dall'elettronegatività, calcolabile guardando il numero di elettroni di valenza meno numero di elettroni effettivamente presenti con la condivisione (4-5=-1)). (l'ossigeno ha 6 e di valenza, l'azoto 5 e l'idrogeno 1)
Nel doppio legame carbonio ossigeno, l'ibridazione del carbonio è sp2 (legame sigma e legame pi greco).

La teoria della risonanza
In alcuni casi un composto è esprimibile con diverse forme e formule. Un esempio molto semplice è quello dell'anione acetato CH3COO- in cui l'ossigeno ha tre lone pair e una carica negativa. C'è l'esigenza di scrivere una seconda forma **limite di risonanza** che si crea facendo muovere elettroni che o sono lone pair oppure appartengono a un legame multiplo (quindi o elettroni spaiati o legami multipli che si muovono). L'indicazione della freccia tra le due formule di risonanza indica il movimento di due elettroni tra due strutture limite di risonanza del tutto equivalenti in cui l'ibrido di esse è completamente stabilizzato. Quando due forme limite di risonanza sono uguali allora lo ione è particolarmente



stabile, è una base debole e di conseguenza l'acido di partenza è forte. Quindi *la stabilizzazione è data dalla delocalizzazione delle cariche*.

Un altro esempio di risonanza di composti organici è quello del nitro metano. Il nitro è un composto organico che se presente in grandi quantità rende il composto altamente esplosivo. La carica negativa in questo caso è localizzata parimente sul primo e sul secondo ossigeno quindi si può scrivere la struttura di risonanza che formerà una struttura del tutto equivalente alla prima e quindi il composto sarà molto stabile.

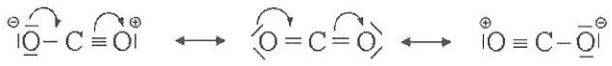


Quando abbiamo due strutture di risonanza, però, non è detto che esse siano equivalenti. In questo caso bisognerà dettare delle regole per determinare chi contribuisce di più all'ibrido di risonanza. Prendendo un composto carbonilico posso scrivere le strutture di risonanza muovendo gli elettroni, ma non a caso: bisogna considerare la *regola dell'ottetto* che non deve essere contraddetta quindi non deve essere superata (può essere però incompleto). Il carbonio, infatti, è del secondo periodo e quindi non può formare oltre ai due legami che abbiamo già, anche un altro triplo legame con l'ossigeno.
Se, per esempio, prendo un carbocatione (carbonio che ha tre legami e ha carica positiva). In questo caso il carbonio ha dei lone pair che posso muovere per colmare la lacuna elettronica sul carbonio rimanendo nell'ambito consentito dei quattro legami. In questo caso la carica positiva è sull'ossigeno.
<u>Regole per le strutture di risonanza non equivalenti (la struttura di risonanza vera che non è né l'una nell'altra, a chi assomiglia di più?) in ordine di priorità:</u>

1. Ottetti completi
2. Numero di legami covalenti nella formula in esame
3. Assenza di separazioni di carica
4. Congruenza della carica con l'elettronegatività

16/02/2022

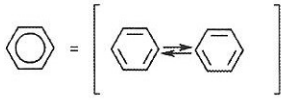
Non è detto che con un'unica formula un composto sia esprimibile, ma possono esserci delle forme limite.
L'anidride carbonica è un esempio importante al quale si possono applicare attraverso le formule di Lewis diverse forme di risonanza. Se ne possono scrivere 3. Il contributo di risonanza maggiore è dato dalla forma neutra. Il contributo di ibridazione del carbonio permette a esso di creare dei legami pi greco.
Considerando il monossido di carbonio, è possibile scriverlo con la formula di Lewis estesa e fare considerazioni sulla sua espressione. È una molecola neutra nella forma estesa ma non è l'unica possibilità. La risonanza è legata al movimento di elettroni e la diversa distribuzione di essi. Facendo muovere i lone pair posso scrivere una formula di risonanza su cui devo mettere delle cariche, ma come? L'ossigeno ha tre legami e dei lone pair quindi carica positiva, il carbonio forma tre legami e ha un lone pair acquisendo carica negativa. C'è una separazione di carica ma ha meno importanza rispetto ad altri fattori quale la completezza dell'ottetto. In base a questo, infatti, si ha che la forma più contribuente è quella con i tripli legami.



Il monossido di carbonio è un gas molto temibile perché il carbonio è molto elettron ricco e si complessa con il ferro nell'emoglobina dando origine alla carbossiemoglobina, questa impedisce il normale trasporto dell'ossigeno nel sangue da parte dell'emoglobina.
La struttura con il triplo legame dice molto rispetto alla effettiva pericolosità della molecola.

|C≡O|

Idrocarburi (C,H)
Gli idrocarburi sono composti organici costituiti da carbonio e idrogeno. Si classificano in



- Idrocarburi aromatici: il capostipite è il benzene
- Idrocarburi alifatici: sono composti da altre due subcategorie che sono
    - Saturi (alcani)
    - Insaturi
        - Alcheni
        - Alchini

master COPY

Alcani
Gli alcani hanno formula generale esprimibile come CnH2n+2.
Nomenclatura
Non ci sono gruppi funzionali o insaturazioni quindi sono estremamente semplici. Per quanto riguarda per come si costruisce un nome di un composto organico, partiamo da una parte iniziale (prefisso), una radice e una desinenza (suffisso). Il prefisso riguarda la presenza di sostituenti (meno importanti), la radice riguarda il numero di atomi di carbonio e il suffisso indica la categoria di provenienza del composto.
Per gli alcani il suffisso è -ano. La radice dipende dal numero del carbonio:

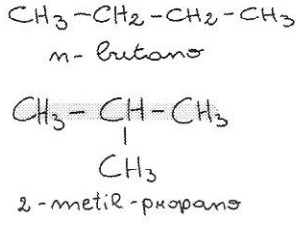
1. Met- metano
2. -et- etano
3. -prop- propano
4. -but- butano
5. -pent-
6. -es-
7. -ept-
8. -ott-
9. -non-
10. -dec-
11. -undec-
12. -dodec-

master COPY COPISTERIA

Un esempio è quello del metano che ha 1 carbonio legato a 4 idrogeni.
Se considero l'etano, questo ha 2 carboni e 6 idrogeni.
Se considero molecole più complesse con 4 atomi di carbonio come il butano, queste sono scrivibili con diversi metodi: posso scriverlo in maniera lineare (n-butano=>n sta per normal) o con ramificazioni.
Quando si parla di ramificazioni si parla di **isomeri strutturali** (stessa formula ma struttura diversa).

master COPY

Come nominare gli isomeri strutturali?
Spesso la nomenclatura IUPAC è accompagnata da una nomenclatura comune (come, per esempio, per l'isobutano) ma ci permette comunque di derivare il nome del composto dalla sua struttura.
Quando c'è un alcano ramificato si trova la catena principale (quella più lunga), quello che si innesta sulla catena principale è un sostituente (o radicale alchilico) e quindi va considerato come tale facendo terminare il suo nome con -il.



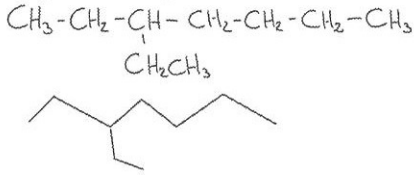
La reattività degli alcani è povera, sono poco reattivi. Andremo invece a considerare la combustione di alcani (reazione con O) in grado di darci energia e CO2.

Proprietà chimico fisiche

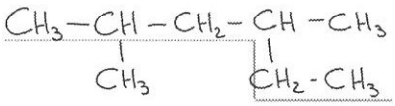
Sono composti apolari fatti solo da legami C-C o C-H che sono legami covalenti poco polari (nel C-C perché abbiamo lo stesso atomo, nel C-H perché la differenza di elettronegatività è scarsa). Questo si riflette molto sulle proprietà chimico fisiche. Fino a 4C abbiamo dei gas perchè le forze intramolecolari che incidono sui punti di ebollizione sono scarse. Già il pentano è un liquido (che bolle sui 25°C) fino a circa 18C ho a che fare con dei liquidi. Si hanno le paraffine con più atomi di carbonio, queste sono sostanze oleose parem affinem (poco reattive) ad alto peso molecolare che possono essere usate come lubrificanti.

Modernamente le molecole non sono rappresentate con i gruppi CH ma si utilizzano rappresentazioni segmentate con tutti i componenti sottointesi (dove ci sono gli "spigoli" ci sono i carboni che è sottointeso siano legati a un certo numero di idrogeni). In questa rappresentazione tutto è omesso eccetto che lo scheletro carbonioso al quale dobbiamo immaginare i legami degli altri componenti secondo la tetravalenza del carbonio stesso.

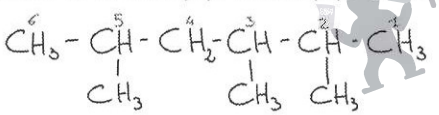
Per dare il nome IUPAC di questo composto, si individua la catena più lunga (principale) sulla quale conto il numero di carboni. Abbiamo 7 carboni. Posso iniziare a numerare da sinistra o da destra: *si dà ai sostituenti il numero più basso possibile*. Il nome che viene fuori è 3-etil-eptano.



Individuo la catena principale è costituita da 6 carboni (ESANO) e numero i carboni per dare ai sostituenti il numero più basso possibile. In posizione 2 e in posizione 4 abbiamo due sostituenti uguali che sono metil. Si indicano quindi le posizioni che saranno 2,4 e indichiamo quanti gruppi metili contengono cioè 2. 2,4-dimetil-esano.



La catena principale contiene 6 carboni. In questo caso devo stare attento alla posizione che assumeranno i costituenti dipendentemente dal se parto da destra o sinistra quindi parto da destra verso sinistra. In questo modo invece di avere 2,4,5 avrò 2,3,5-trimetil-esano.



Un sostituente, però, non è necessariamente semplice ma può essere ramificato a sua volta. Per nominarli devo *sempre partire dalla parte in cui è attaccato il radicale*. Per indicare la numerazione dei carboni, per distinguerli dalla molecola principale per nominarli si indicano un ""(1',2'…).