



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 925

DATA: 31/03/2014

A P P U N T I

STUDENTE: Chirico

MATERIA: Chimica Organica + Simulaz.d'esame

Prof. Bongiovanni

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

Bongiovanni Chimica Organica

Cap 1: Ibridizzazioni

Chimica organica \rightarrow C, H, N, O, P, S, alogeni
eteroatomi

e⁻ in orbitali individuali con numeri quantici

↳ primario: 1, 2, 3

↳ secondario: s, p, d, f (forma)

↳ terziario: x, y, z, xy, ... (contenenti)

ogni orbitale \rightarrow Radia Energia

orbitali degeneri \rightarrow 2p_x, 2p_y, 2p_z = energia

1 orbitale \rightarrow 2e⁻ (spin, $\pm 1/2$)

e⁻ in ev. en. + alto \rightarrow di valenza

e⁻ di core \rightarrow + interni, - energia

• Tendenza a completare guscio di valenza

↳ O.T.T.

Ibridizzazione:

CH₄

↳ 4 legami C-H uguali

↳ 4 angoli di legame uguali di 109°, tetraedica

1s² 2(sp³)⁴

↳ orbitale ibrido ottenuto per mescolamento

è un processo endotermico

↳ Da bilancia con formazione legami

↑ ↑ □ 2p

\rightarrow ↑ ↑ □ □ sp³

↑ 2s

ibridizz. sp³ \rightarrow NH₄⁺, O²⁻, O⁻, F, H₃O⁺

se c'è in 1 degli sp³ coppia e⁻

↳ ibridazione tetraedica, geometria piramidale

es. NH₃, H₃O⁺, C⁻

Orbitale π max g_e sopra e sotto asse che unisce i due at.
mi, sovrapposizione di due p, paralleli

legame chimico \iff orbitale molecolare

legame ionico



assumono config. geo. nat.
catione + anione

acidi / sale

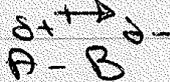
legame covalente



comdivisione di e^-
comune in composti organici, forte
guadagno energetico

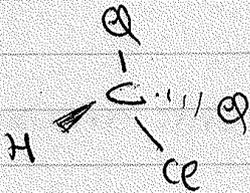
covalente puro $E_A \approx E_B$, coppia di legame è equamente con-
divisa

se $E_A < E_B$.



È un momento di dipolo, $\mu = e \cdot d$
vettore verso atomo + elettronegativo

$\mu_{molec} =$ somma vettoriale μ_{legame}

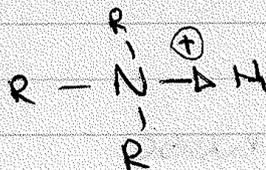


clorofornio

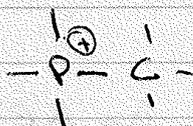
$\mu = 1,02$; μ dei C-Cl si compensano
parzialmente a vicenda

$$\% \text{ car. ionico} = \left(\frac{E_A - E_B}{E_B} \right) \cdot 100$$

legame dativo comdivisione e^- dati da 1 atomo a 2



sali di ammonio



sali di fosfonio

$sp^3 \rightarrow 1,54 \text{ \AA}$ $sp^2 \rightarrow 1,34 \text{ \AA}$ $sp \rightarrow 1,20 \text{ \AA}$

legami + costi anche a causa della maggior percentuale di carattere "s" dell'orbitale

Energia di legame \rightarrow ogni legame ne ha una propria

$$E_{\pi} < E_{\sigma}$$

$$E_{\text{triplo}} > E_{\text{doppio}} > E_{\text{sing}}$$

$$E_{\text{doppio}} = E_{\sigma + \pi} < E_{2\sigma}$$

legami primari \rightarrow almeno 100 kcal/mole

Rottura di legami primari

• omolitica



ognuno dei due si tiene un e⁻ di legame

• eterolitica



1 protone in entrambe

\rightarrow specie elettrolitica

Cap 3: legami Secondari

legami + deboli, $E < 50 \text{ kcal/mole}$

legami dipolo-dipolo > dip. - dipolo indotto > forze London

• legame dipolo-dipolo

attrazione elettrostatica tra 2 dipoli, con legame covalente polare

• legame dipolo-dipolo indotto

dipolo permanentemente induce dipolo su molecola non polare

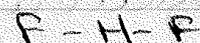
• Forze di London

legami tra dipoli istantanei

• legame a H



o simili



presenti nell'acqua, ammoniaca, ammine, alcoli...

particidofila $\rightarrow H_2O$
part. lipofila \rightarrow acilgliceroli oppure acilglicerolo ma non ha l'oro.

duplice compartimento \rightarrow dapsini, polveri detergenti
proteine globulari di membrana si ripiegano su se stesse per esporre la parte idrofila all' H_2O e nascondere quella lipofila

... per soluti ionici:
grande forza per vincere le forze di legame
 \rightarrow si forma una grande quantità di legami
ione - dipolo
ogni ione è circondato da 1 gruppo di molecole di
solvente
solvente \rightarrow molto polare, alta costante dielettrica
(isolante, diminuisce attrazione fra ioni
solvati)

ΔH_2O ha buon potere solvente per la sua struttura geometrica

Solventi protici \rightarrow formano legami a H, contengono OH, NO, alcuni solvato meglio se sono donatori dell' H_2O

in soluzione: ogni ione ha il suo contro-ione, che è + o - dipende a seconda delle proprietà ioniche del solvente
se solvazione è debole \rightarrow coppia ionica stretta

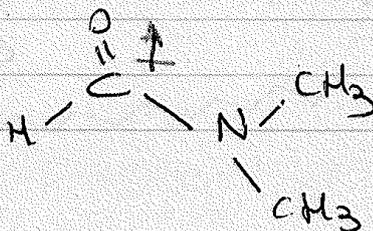
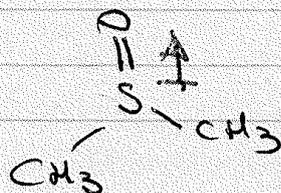
se solvazione forte \rightarrow coppia ionica libera

ioni solvati \rightarrow attivi

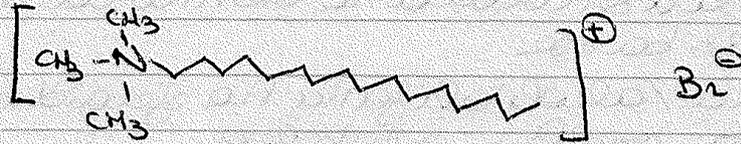
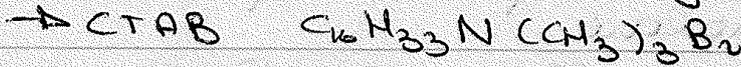
solventi aprotici \rightarrow non formano ponti a H, elevata costante dielettrica

DMF dimetilformamide

DMA dimetilacetammide



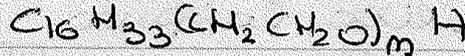
• cationici gruppo polare cationico
(sali di ammonio, zolfo, azolo)



• non ionici

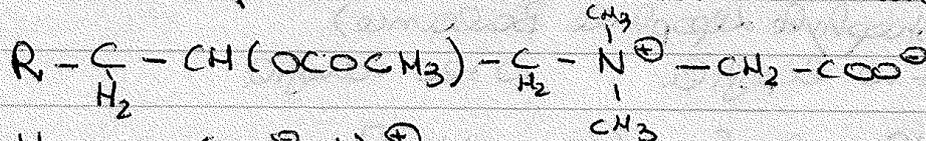
in test gruppi polari ma non ionogeni

↳ gruppi polari: ripetuti ponti a-O- polietilenglicole, alcoli, eteri



• zwitterionici anfoteri

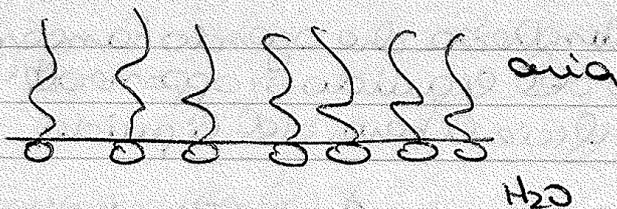
sono presenti 2 teste, 1 cationica e una anionica



sapone $C_mH_{2m+1}COO^-Na^+$ (formula generica)

Tensioattivi hanno duplice comportamento

Basse concentrazioni:



teste idrofobe saranno in acqua, code idrofile saranno in aria

concentrazione critica micellare CMC

↳ fenomeno associativo tra le molecole, si formano micelle sferiche.



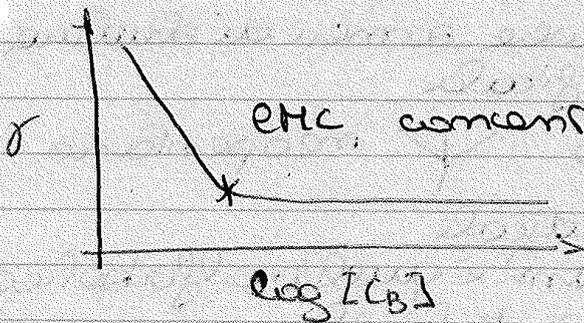
code idrocarburiche sono verso l'interno, dando luogo ad un' "isola" apolare

Solub modifica la Tensione sup.

↳ le forze solub-solv sono abbastanza diverse
solub-solub > solv-solv, allora c'è diff. di con-
centrazione, c'è meno solub in superficie
(innalzano Tensione superficiale): sali minerali
al contrario → abbassa Tens. superficiale,
+ concentrato in sup.
acidi minerali, acidi organici,
ammoniaca

Tensioattivi: → abbassamento σ

σ è legato a concentraz. del tensioattivo



cmc, concentrazione critica micellare

↳ dalla curva me ricavo il valore

Schiuma: bolle d'aria ha lamina di liquido contenente tensioattivo

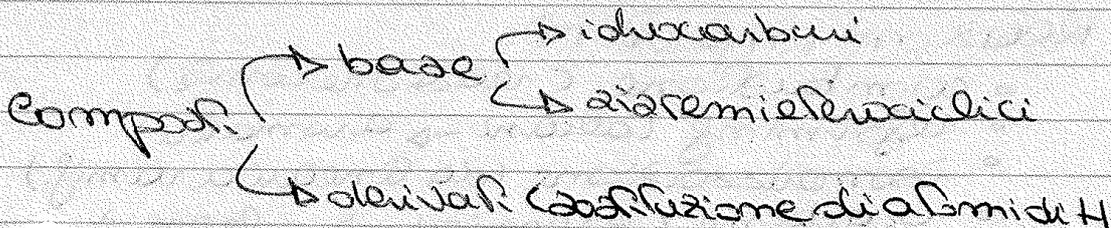
↳ incrementa interfaccia aria-liquido e posizionamento tensioattivi

→ a volte da problemi meccanici.

→ a volte da vantaggi per risparmio H₂O

Cap 5: I composti di Base

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)



▶ Alcheni $C_m H_{2m}$ - ene

dal butene in poi ci sono isomeri di struttura
1 doppio legame

polimeri → + doppi legami

• diene: 2 doppi legami da loro polimerizzazione si ottengono le gomme

• $C H_2 = C = C H_2$ 1,2 propadiene / allene

→ cumulari  → 2 doppi alleni (pari) 

→ alternati  → 3 doppi cumulati (dispari) 

→ isolati 

Vinile 

allile 

C_2, C_3 → gas

butadiene e isoprene {importanti?

→ apolari ma reattivi per il doppio legame
↳ addizione con rottura del π

▶ Alchini $C_m H_{2m-2}$ - imo
triple legame

acetilene $C_2 H_2$

→ apolari ma reattivi per il triple legame
↳ addizione con rottura del π

▶ Alciclici

acidi di alchini dicarbonio
prefisso "ciclo -"

$C_m H_{2m}$ → cicloalcani

$C_m H_{2m-2}$ → cicloalcheni

$C_m H_{2m-4}$ → cicloalchini

▶ Aromatici

- ciclici
- geometria piana
- e^- delocalizzati = $4m+2$

benzene $C_6 H_6$

Cap 6: Composti derivati

Sostituzione di uno o + H nei composti di base (funzioni)

- Precedenza decrescente ↓
- Sali
 - acidi carbossilici / solfonici / solfinici
 - anidridi
 - esteri
 - ammidi
 - acilalogenuri
 - nitrili
 - aldeidi
 - chetoni
 - alcoli / fenoli / R alcoli / R fenoli
 - ammine
 - eteri / isoteri
 - perossidi
 - alogenuri alchilici

2 nomenclature

- ↳ Sostitutiva (IUPAC) si deve riconoscere funzione, poi il sistema base
- ↳ radical funzione

con + sostituenti: individuare quello + importante

alcol metilico
(radical funzione)

metanolo
(sostitutiva)



HO - - CO -
alcol chetone

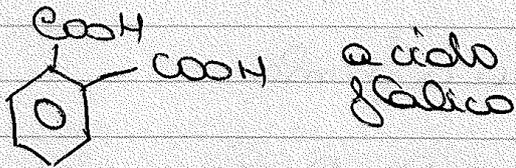
↳ è più importante all'alcol

7 idrossidi eptanone

↳ OH non prior → idrossidi

- 1) riconoscere funzioni
- 2) riconoscere sistema base
- 3) da priorità funz.

a) individuare suffisso funz. - prior e quelli della funz. non prior



Alcoli e fenoli - OH sp^3

Stabilisce OH è legato ad un sp^3

- C = CH - OH enolo \rightarrow - CH - CHO aldeide

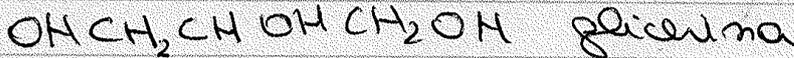
- C \equiv C - OH imolo \rightarrow - CH = C = O chetone

può \rightarrow -olo

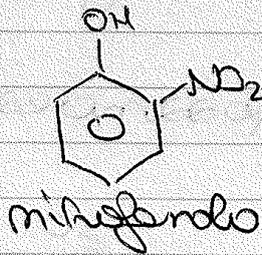
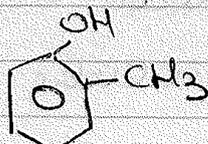
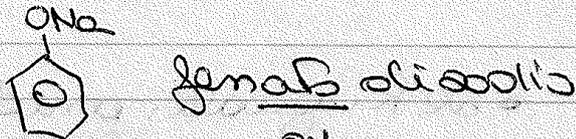
dipendente \rightarrow idrossi-

• + diun-OH: polioli

• glicoli: 2OH su C adiacenti



\rightarrow se sostituisco H con metallo: sali



Etere R-O-R An-O-R An-O-An

distribuzione dell'H di un acido.

O: sp^3 , 2 leg. con An e R sono ca a 109°

dipendente: - R-O-R An-O-R



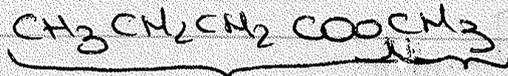
può: - etere

estere



possono anche essere Ar.

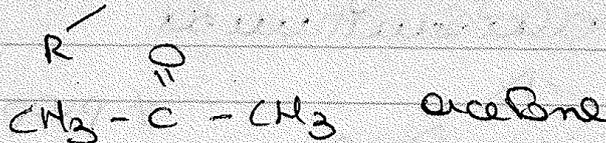
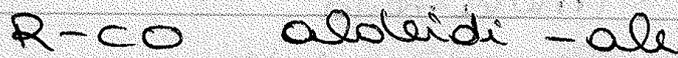
oicoma ab



butanoato di metile

lattami → esteri ciclici

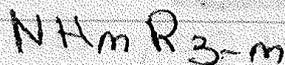
aldeidi e chetoni



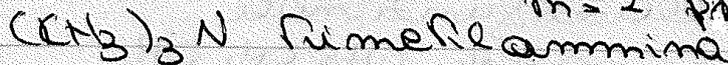
Composti contenenti azoto

• ammine

derivate da NH₃ per sostituzione di H.



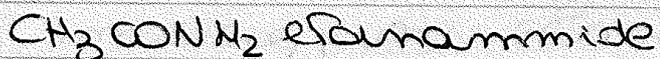
m=0 terziario
m=1 second.
m=2 primario



• diammine: 2 gruppi amminici



• ammidi

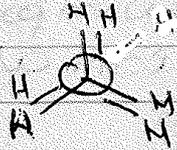


ammide cicliche: lattami



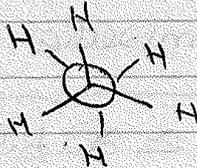
ε-prolattame

conformazione edissata:

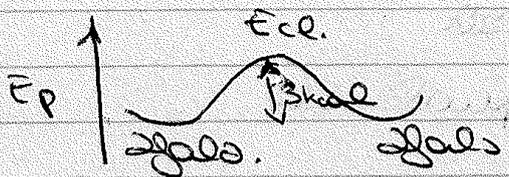


repulsione, 3kcal di Energia in + rispetto a quella sfalsata
 rotazione forata

conformazione sfalsata



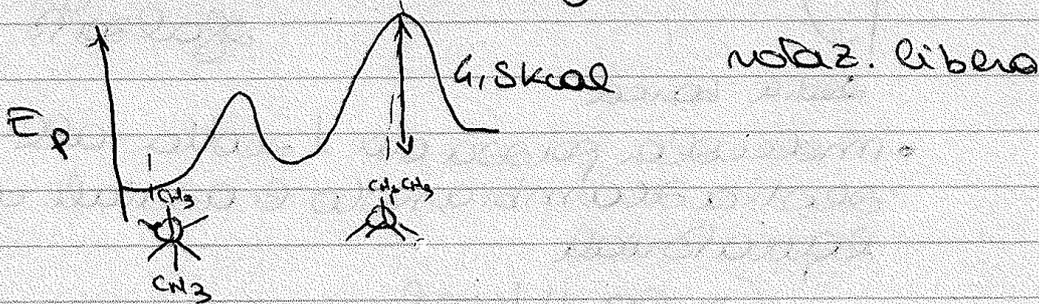
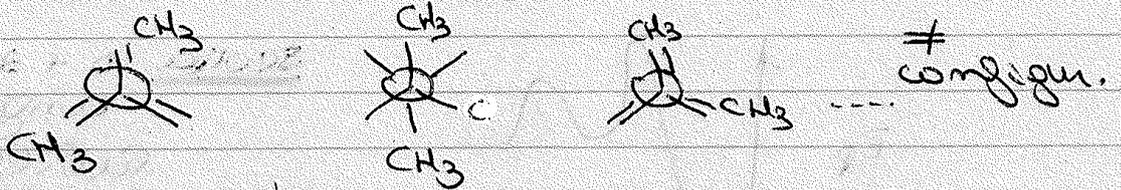
min. repulsione



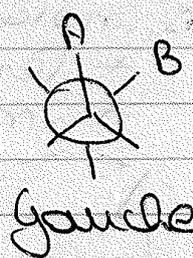
sono 2 situazioni intercambiabili,

• rotazione forata → rotazione non libera
 molecole passa da una conformazione all'altra

nel butano:



Anti → 72% molecole



+ sono solitamente prevalenti + la Anti è stabile

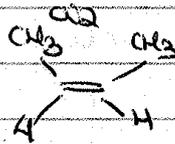
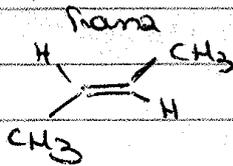
fluidi: intermedia fra buca e sedia,
ma legami incrociati
invece de //



- tensione torsionale

● isomeria geometrica deriva dal blocco della rotazione attorno ad un'asse intramolecolare

↳ sostituenti ≠



isomeri geometrici

- configurazione: assetto permanentemente molecolare
- conformazione: assetto temporaneo

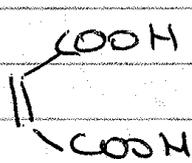
2 stereoisomeri non speculari

↳ diastereoisomeri

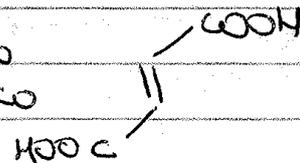
trans → + stabile per il minor ingombro sterico, barriera di 60 kcal, non intercambiabili con semplice rotazione

▶ prop. fisiche ≠ ma prop. chimiche =

- pt. fus. e alt. in trans.
- μ (mom. dipolo) ≠, in trans (si annullano)



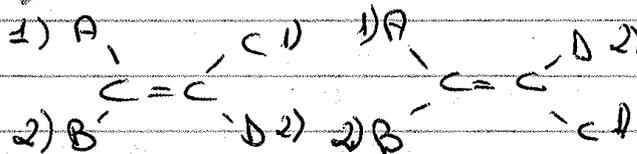
acido maleico



acido fumarico

+ facile trasformazione maleico in anidride, per posizione gruppi carbonilici (140° mal e 278° fum).

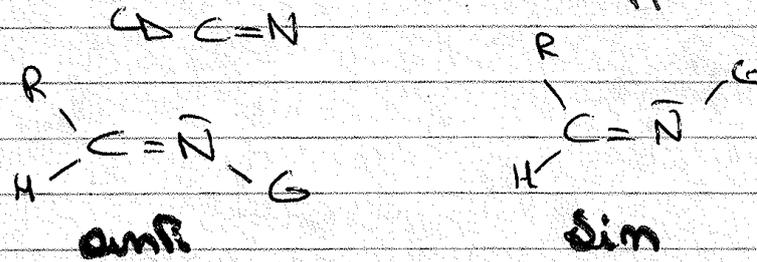
▶ riconoscere cis-trans.



risultati magg. A e C

Z (zusammen) E (entgegen)

isomeria anche attorno a doppi legami non C=C

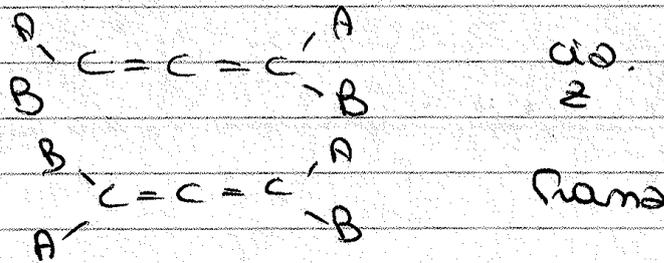


solitamente fantasma + coppia e

trans \rightarrow anti \rightarrow e

cis \rightarrow sin \rightarrow z

isomeria con n° dispari doppi legami



Isomeria ottica

molecole che sono immagini speculari e l'una è l'altro

molecole chirali

- antipodi ottici / enantiomeri / enantiomorfici
 \hookrightarrow uguali prop. fisiche, ma uno ruota luce verso dx e l'altro verso sx piano carta!
 della luce
- luce polarizzata \rightarrow vibra su un solo piano
 attività ottica: enantiomeri ruotano piano vibrazione luce

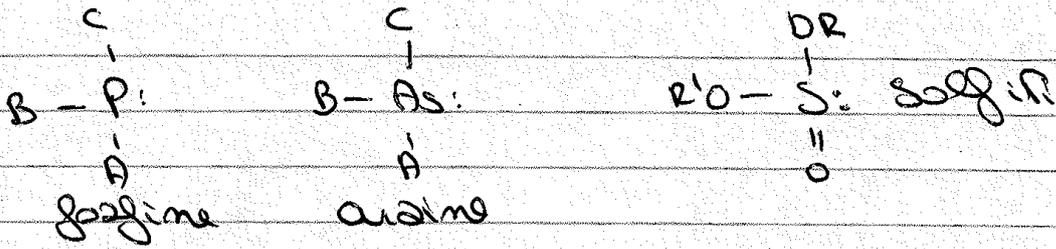
potere rotatorio specifico:

$$[\alpha]_D^{T^{\circ}} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

α : rotazione ottica osservata

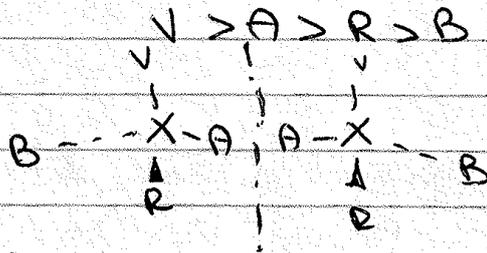
l : lung. cella contenente campione (dm)

c : concentrazione g \cdot ml $^{-1}$



assegnare config. auto desocentrio:

1) orienta molec. così che sostituendo con priorità minore sia lontano dall'osservatore



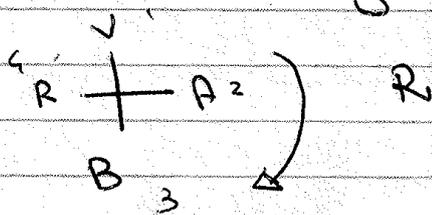
raffigurazione a cavalletto

2) leggi i sostituenti in ordine di priorità decrescente

↳ antioraria R (rectus)
 ↳ oraria S (sinister)

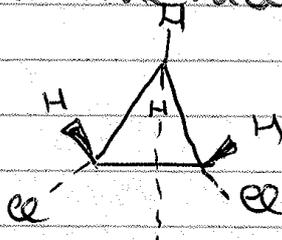
NB: se è R e S non necessariamente indica attività ottica D o L, questa si determina solo sperimentalmente

R(-) isomero R, con attività ottica levogiro.

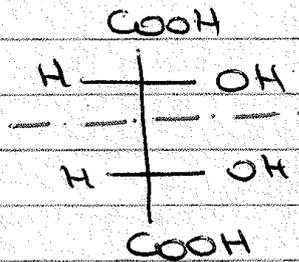


formule proiettive di Fischer derivano da raff. cavalletto

• dissimmetria c'è asse di simmetria



molecola ciclica con attività ottica



asse di simmetria
 ↳ no polie rotato
forma meso
 acido mesotartarico

è otticamente inattiva per compensazione interna: 1° centro mob +α, il 2° centro -α

↳ Miscela racemica

50% enanti. RR e 50% enanti. SS
 otticamente inattiva per compensazione
 se non è qd 50% è otticamente attiva,
 determinata da enanti. + presente

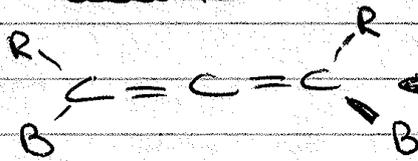
$$\text{P.O.P.} = \frac{\alpha_{osservata}}{\alpha_{en.puro}} \cdot 100$$

purezza ottica percentuale

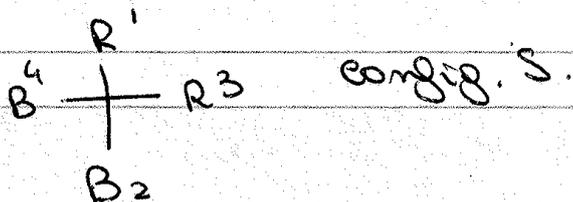
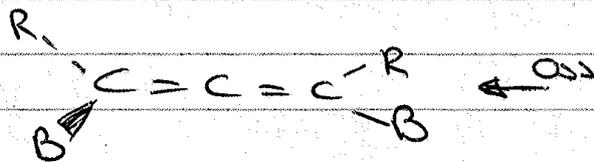
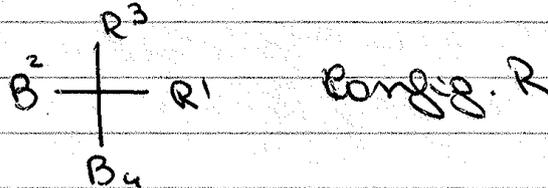
$$e.e. = \frac{molen1 - molen2}{mole TOT.} \cdot 100$$

ecceso enantiomerico

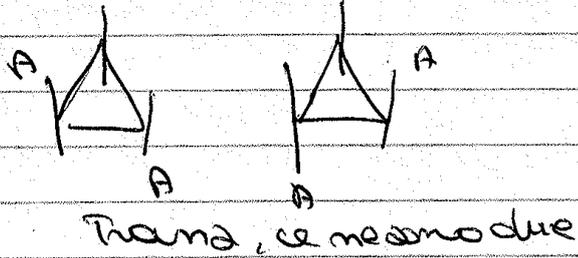
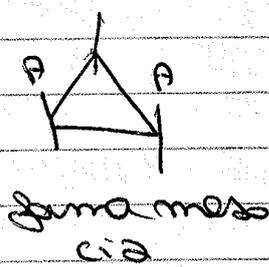
molecole chirali per dissimmetria alleni



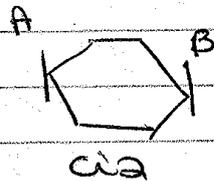
osservabile
 ma faccio la proiezione
 (NON è di Fischer)



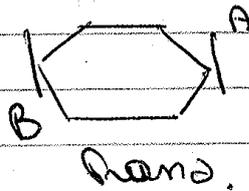
$A=B$ forma meso.



▲ = idem per ciclo con n° pari di C

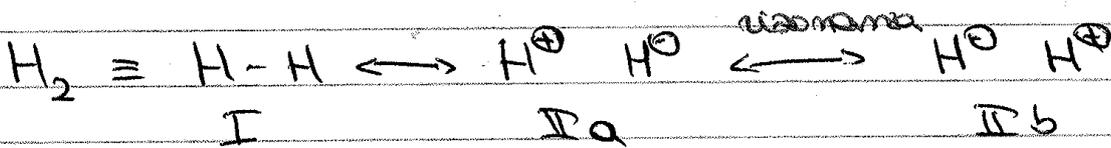


no isomeria ottica (adotte si
intrae cambiano) solo isomeria
geometrica



Cap 9: Teoria della Risonanza

metodo grafico che ci permette una descrizione delle molec. organiche



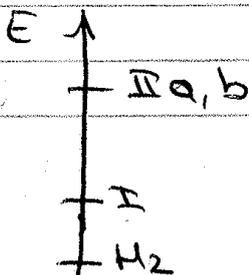
I, IIa, b sono le strutture limite

sistema mesomero: da + strutture di risonanza

strutture limite \rightarrow \neq peso per \neq probabilità che si verificano.

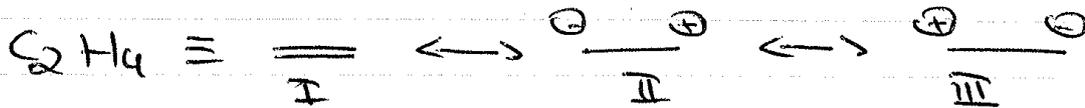
I: da + peso

H_2 ha un'energia reale inferiore di E_I

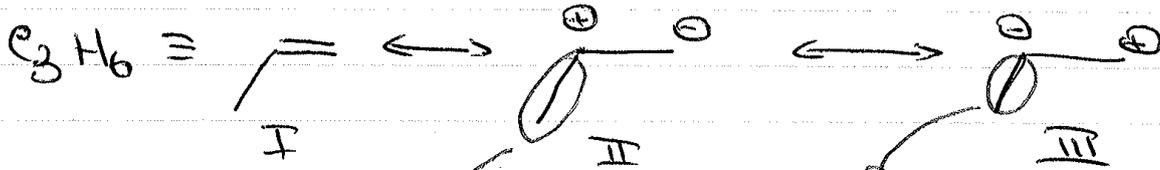


$$E_{\text{risonanza}} = E_I - E_{H_2}$$

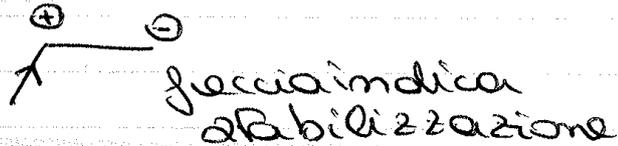
idrocarb. insaturi



II e III non rassicurabili, ma equivalenti

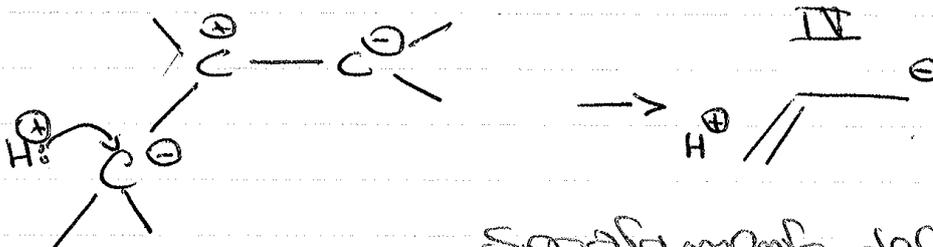


↳ gruppo metile respinge e^- di legame stabilizza II e destabilizza III
 ↳ effetto induttivo



gruppo metile ha effetto iperconiugativo

"Cope" carica + sul carb. adiac. usano due e^- del legame o ha C e H



Spontaneo del doppio legame

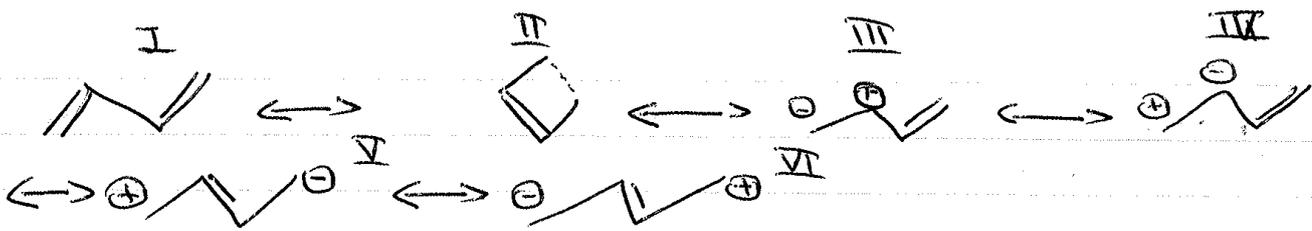
↳ ci sono 3 strutture equivalenti "iperconiugate"

iperconiugazione → parziale sovrapposiz. orbitali con orbitali p.

$P(I) \gg$ altre probabilità

$P(III) > P(II) > P(I)$

↳ può essere rassicurato



delocalizzazione e⁻ π: coniugazione

III e IV non hanno stesso peso,
I, II >>> altre I > II III e IV > V, VI
sistema mesomero spiega:

1) ΔH prevedibile su dati propene:
2 · 30,1 = 60,2 kcal/mole,

ΔH reale = 57,1 kcal/mole

↳ diff. è E.m. risonanza ≈ 3,1 kcal/mole

delocal. 2 doppi leg.

2) legami:
previsto: 1,48 Å
reale: 1,37 Å

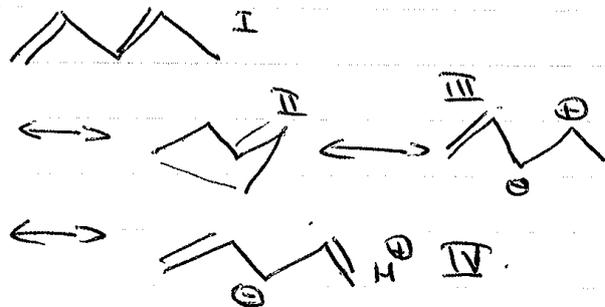
congiomb:



ΔH di. mole: 60,2 kcal/mole

ΔH reale: 60,8 kcal/mole

1 sola struttura, covalente



• III stab da effetto elettron-
repulsore di CH₃

• IV stab da eff. iperconiug.
di CH₃

ΔH_{sim} = 60,2 kcal/mole

ΔH reale = 54,1 kcal/mole

6,7 kcal/mole

↳ E risonanza

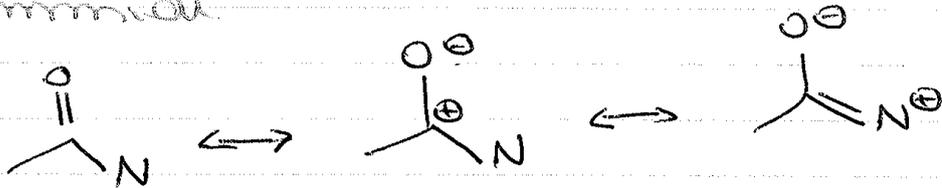


• acetato



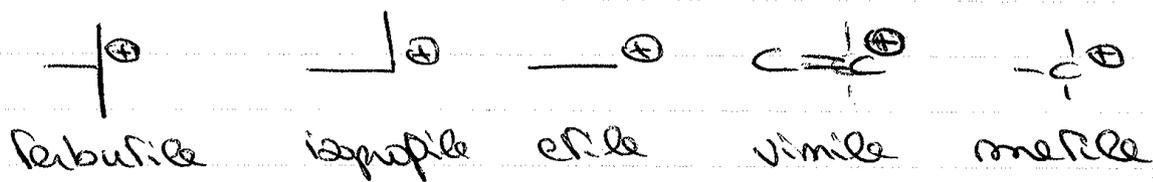
O sono ibridizz. sp^2 , sono in orbitale π !

• ammidici



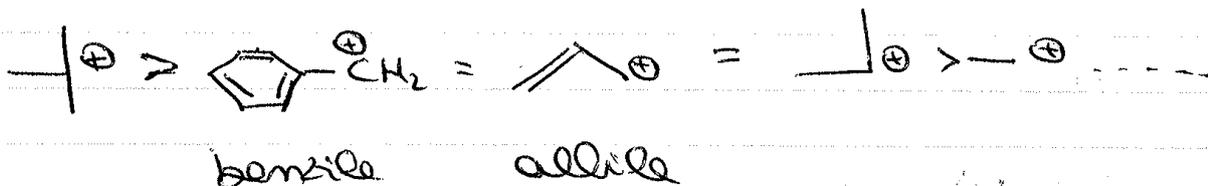
O, C, N sono in $sp^2 \rightarrow$ sono molecole planari!!

• carbocationi

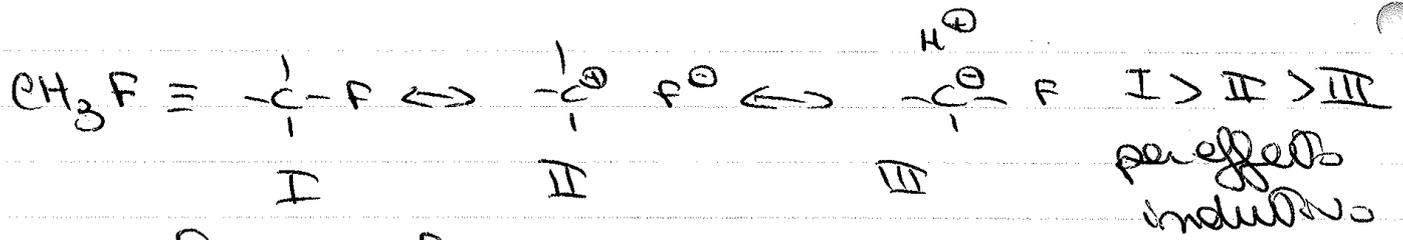


← Stabilità cresce

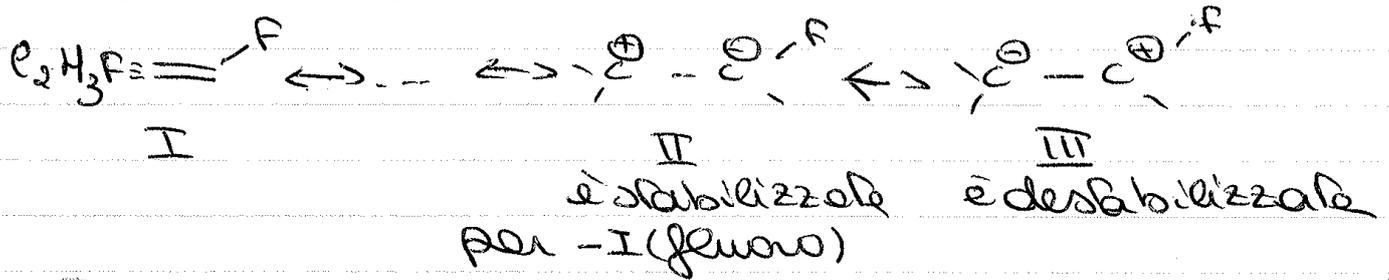
terbutile ha 3 CH_3 che lo stabilizzano per eff. indutt.



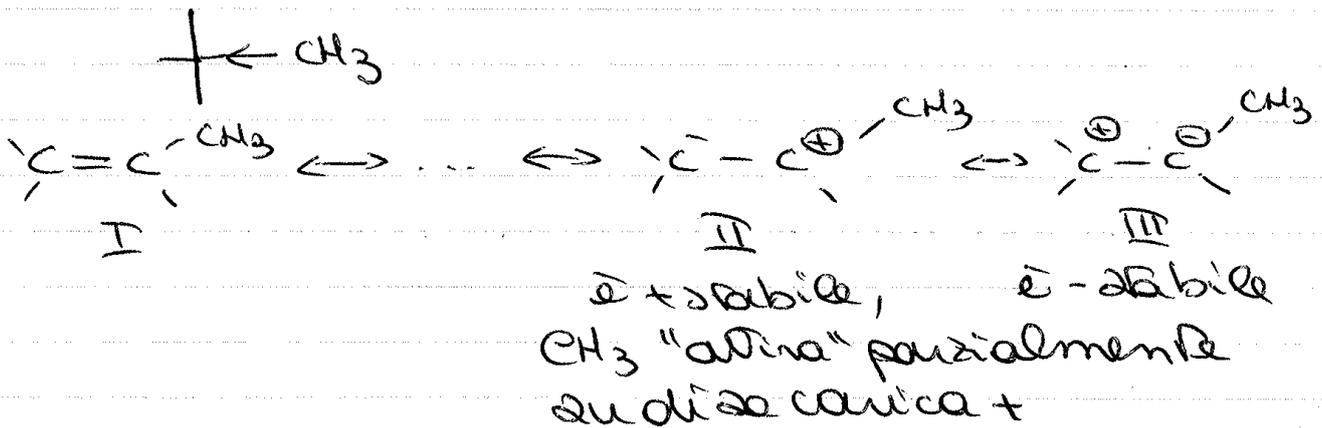
ci sono e^-
 dell'anello
 aromatico



su sistema in anilino:



+ I = CH₃

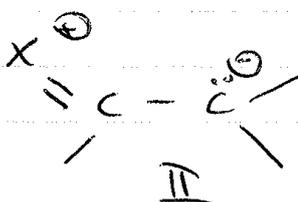
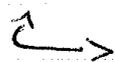


effetto coniugativo M

della e quando sufficiente può accp./cedere e' ed è legato a sist. insaturo.

- +M: addizione e⁻
- M: acquisizione e⁻

+M: deve avere coppia e⁻ disponibile



sufficiente di
carica pos. su
carica neg.
su C_B

Cap 28: Teoria della Rissonanza 2

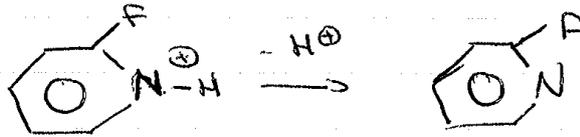
Regole per scrivere strutture accettabili:

- 1) \approx n° e⁻ valenza
- 2) obbedisca come a regole legame covalente
↳ 2e⁻ H, 8e⁻ altri, 12e⁻ altro espando.
- 3) \approx posiz. nuclei
- 4) \approx n° e⁻ appaiati / spaiati

Valutare l'importanza relative delle strutture:

- 1) Guadri di valenza riempiti: ottetto completo.
- 2) Max n° legami covalenti
- 3) minore separazione cariche opposte
- 4) carica neg. su atomo + elettroneg.

• se acido ha carica +1, -I stabilizza quello neutro + forza acido

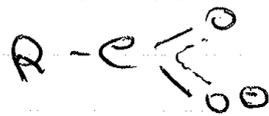
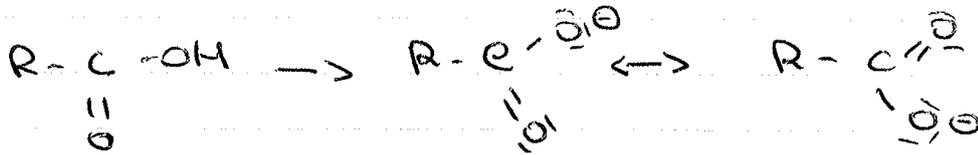


gruppi elettron donori: ↑ basicità

⊖: effetto -I → dimin. pM (costante)

2) Effetto risonanza

stabilizza la base, non l'acido coniugato



è + stabile la base, quindi si comporta da acido

alcol primari:



non risonanza
↳ non si comporta da acido

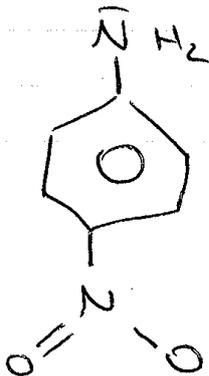
• ≈ effetto con COOEN

REONH₂ + acido RCH₂NH₂
ammidi ammide

RCH₂COOR + acido RCH₂OCH₂R
esteri eteri

chetoni + acidi alcano

p-nitroanilina, base debolissima



ma effetto -I dovrebbe essere 2 mozzato da magg di an. di N=O da NH₂ (olomofore H⁺)

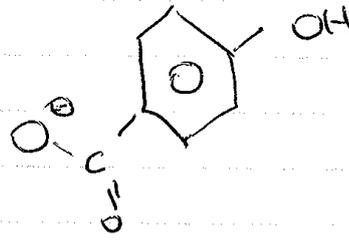
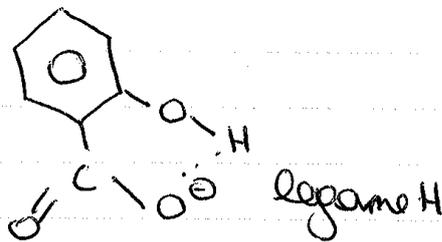
3) effetti sterici

acido diprotico simm. $K_a \approx 2$ volte ke stessa, ciascuno 2H equiv. quindi le cost. di 2^a dissociazione 1/2 della base coniug. può accettare protoni in due siti equivalenti

a) Legame a H

acido o-drossibenzoico

acido p-drossibenzoico

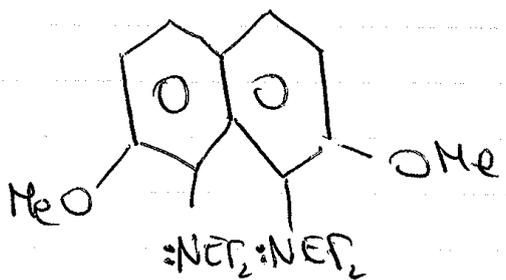


2,88 = pH

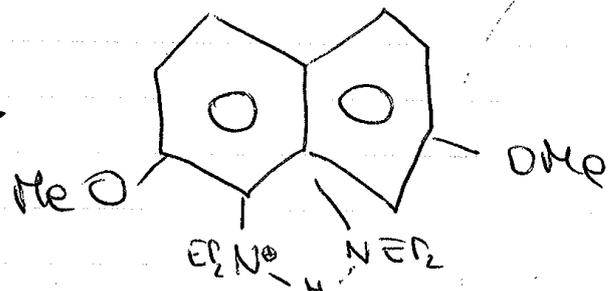
4,58 = pH

legame a H stabilizza la base coniug. dell'isomero o-d.

5) Effetto sterico per acidi grandi e ingombranti



2 doppietti vicini



protonazione stabilizza

6) Ibridazione

E orb. ibrido è + bassa pmf. + è alta % s



base soft: atomi donatori bassa El, alta polar, facil. oxid.

base hard: atomi donatori alta El, bassa polar, diff. oxid.

acido soft: accettore e grande, alta polar, bassa El.

acido hard: accettore piccolo, bassa polar, alta El.

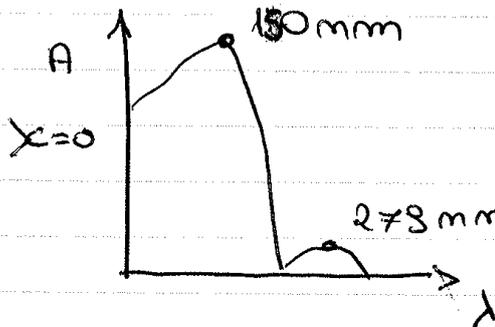
acido h si lega con base h leg. ionico

bases si lega con acidos leg. cov.

→ java come acidità di Brønsted.

Acetone:

$n \rightarrow \sigma^*$ $\lambda = 188 \text{ nm}$ $\epsilon = 1860$ è proibita,
 $n \rightarrow \pi^*$ $\lambda = 278 \text{ nm}$ $\epsilon = 15$ è bandato, non è una
 trans. forte



acetone

$\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda: 150 \text{ nm}$

278 nm (debole trans. $n \rightarrow \pi^*$)

Sistemi coniugati

+ coniugazione in legami $\rightarrow \lambda$ maggiori

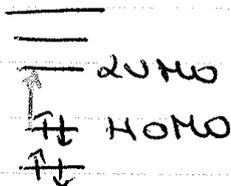
o 2 R. proibiti:



- o 2 LUMO (lowest unoccupied Molecular Orbitals)
- o HOMO (Highest Occupied Molec. Orb.)

transizione preferita:

HOMO - LUMO



coniugazione di minimizzare ΔE (HOMO-LUMO)

\rightarrow solo alcuni gruppi sono osservati
 nello spazio UV-visibile

200-600 nm

- Non osservati: C-C; C-H; C=C isolato
- Osservati: C=O, esteri, ammidi, C=C coniugati.

C-C $\lambda = 125 \text{ nm}$

C=C singolo $\lambda = 165 \text{ nm}$

C=C coniug: $\lambda = 217 \text{ nm}$

Cromofori

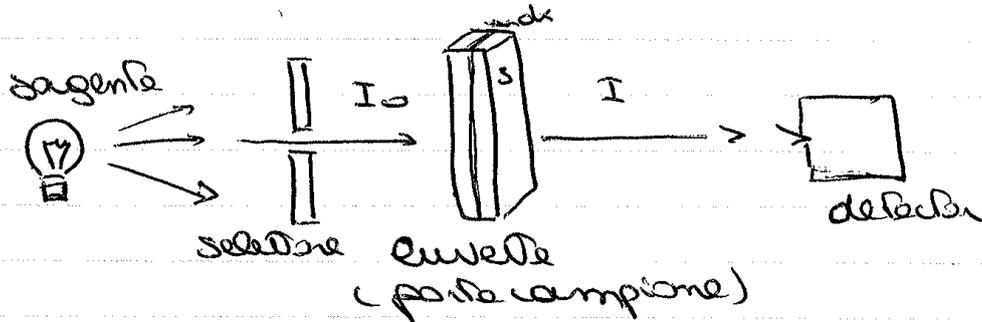
cromofori: parti di molecole responsabili
 dell'assorbimento

Molecole Organiche:

- assorbono principalmente nell'UV, se con leg. coniugati → nel visibile
- sugli spettri si deve calcolare anche effetto solvente, poco definiti
- funziona molto la legge di Lambert-Beer

legge Lambert-Beer

A e l'assorbibilità sono prop. alla struttura molecolare e alla concentrazione dell'analita



$$A = \log(I_0 / I) = \epsilon b c$$

assorbimento

ϵ : concentraz. molare
 ϵ : energia
 b : cammino ottico
 S : superficie

$$T = \frac{I}{I_0}$$

trasmissione

m : n° molec d : sez. cattura fotoni (dip. molec.)
 prendo "foglietti" della cuvette con spessore dx .

$$-\frac{dI_x}{I_x} = \frac{d \, dm}{S}$$

variaz. intensità

prob. collisione fotone su molec.

integrazione sul volume della cuvette

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI_x}{I_x} = \int_0^m \frac{d \, dm}{S} \quad - \ln \frac{I}{I_0} = \frac{d \, m}{S}$$

• misuro le assorbanze: A_1, \dots, A_2

$$A_i = k \frac{V_x c_x + V_i c_m \{ \text{n}^\circ \text{molec} \}}{V_x + V_i}$$

com. dop. agg.

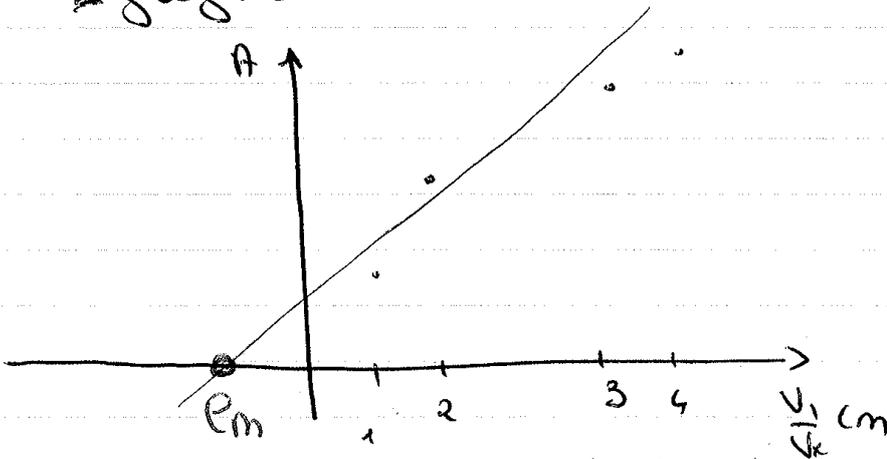
$$c_x = \frac{A_i V_i c_m}{V_x (A_i - A_x) + A_i V_i}$$

• approssimo: $c_m \gg c_x$ $V_i \ll V_x$

$$A_i \approx k \left(c_x + \frac{V_i}{V_x} c_m \right)$$

$$A = 0 \quad c_x = - \frac{V_i}{V_x} c_m$$

→ grafico



situaz. fisica impossibile

Determinazione cinetica e meccanicistica

(invisibile IR)

grazie a spettroscopia
 posso controllare avanzamento reazione

Determino P.M. Molecolare

- Ho composto C a P.M. incognita,
- reagisce con R, ha banda assorb. intensa $\epsilon \gg 0$, a λ a cui Comp. C. non assorbe
- prodotto della reaz. C + R ha banda intensa, $\epsilon \gg 0$

→ misuro assorbim. a soluz. con p.m. W di C reagito con R

$$A = \epsilon_b [C] = \epsilon_b \frac{W}{PM} \cdot \frac{1}{V}$$

$$PM = \frac{\epsilon_b W}{AV}$$

→ Ho P.M. incognita

Cap 12: Reazioni e meccanismi di Reazione

reazioni: substrato + reagente → di solito inorganica
 ↳ molec. organica, si modifica almeno 1 legame di C

in base all'esib:

- addizione
- sostituzione
- eliminazione
- riorganizzazione / riarrangiamenti (sp. σ o π)
- redox
- combinazione dei precedenti (p.e.)

meccanismo di reazione:

insieme dei processi con cui la reaz. ha luogo

↳ info: legami rotti, fatti, velocità di reazione,

Reazioni di riarrangiamento

migrazione di I atomo o di un gruppo:



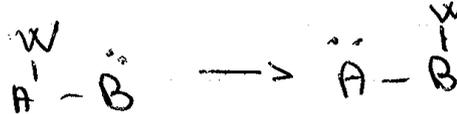
• con coppia e nucleofila



• con un e radicalica



• senza e elettrofila



classificate per e che si porta dietro W

Specie intermedie

carbocationi / carbanioni / radicali \rightarrow m val(e) $\neq 4$

\hookrightarrow intermedi reattivi, specie instabili

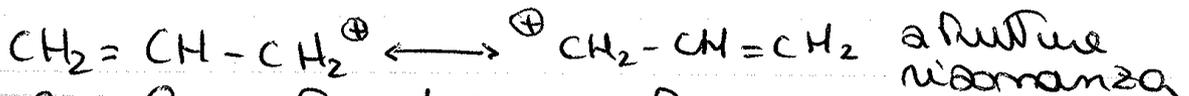
carbocationi: 3 e, stabil da +I e +M

possono essere primari, sec, terz:

terz. > second. \approx allilico > prim. > metilico

\longleftarrow
+ stabile

carbocatione allilico:



radicali: e neutro, 1 e spaiab, molto reattiva

+ I e + M stabilizzano

allilico > terz > sec > prim > vinil > metilico

\longleftarrow
+ stabile

Cap 11 : Spettroscopia infrarossa

Spettroscopia IR → determ. struttura molec.

11.2 Radiazione Elettromagnetica

onda, $v = c$ (vel. luce)

Raggi γ Raggi X UV visibile Infrarosso Microonde

↑
Aumento (lung d'onda)

ν : freq.

onda - particelle

$$v \lambda = c$$

11.3 Spettroscopia Molecolare

legami \approx molle flessibili

è possibile passare da 1 liv. energetico all'altro
↳ vibraz. quantizzate

Spettroscopia molecolare: proced. sperimentale con cui si misurano ν : di radiaz. assorbite / emesse, ogni struttura è messa in relaz. con ν : specifica

- spettroscopia IR: composti irradiati con radiaz. infr. → passaggio leg. covalenti a liv. superiore.

11.4 Spettroscopia Infrarossa

$$(7,8 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-6}) \text{ m}$$

parte centrale → regione infrarossa vibrazionale

• n° d'onda:

$$2,5 \cdot 10^{-6} \div 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda (\text{cm})} \quad \text{n° onde per cm}$$

es: $C=O$
 ca $1700-1750\text{ cm}^{-1}$
 ma dipende da ipodiffuz. (ald (debole) +
 ac in un ciclo o no.

Tabella di correlazione

Strong, medium, weak

$C \equiv C$	2100-2260	w
$C=C$	1600-1680	w
$O-H$	3200-3800	s
$N-H$	3100-3800	m
$C-H$	2850-3000	mm-s
$C=O$	1620-1800	s
$C-O$	1050-1250	s

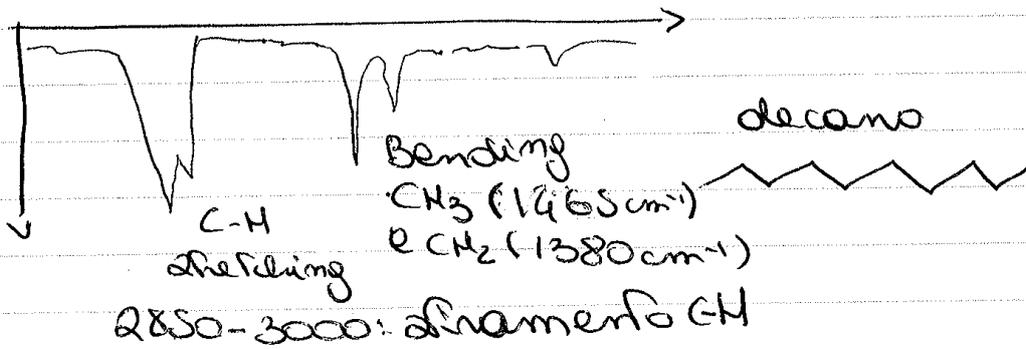
intensità assorb.

spettro a assorb = impronta digitale

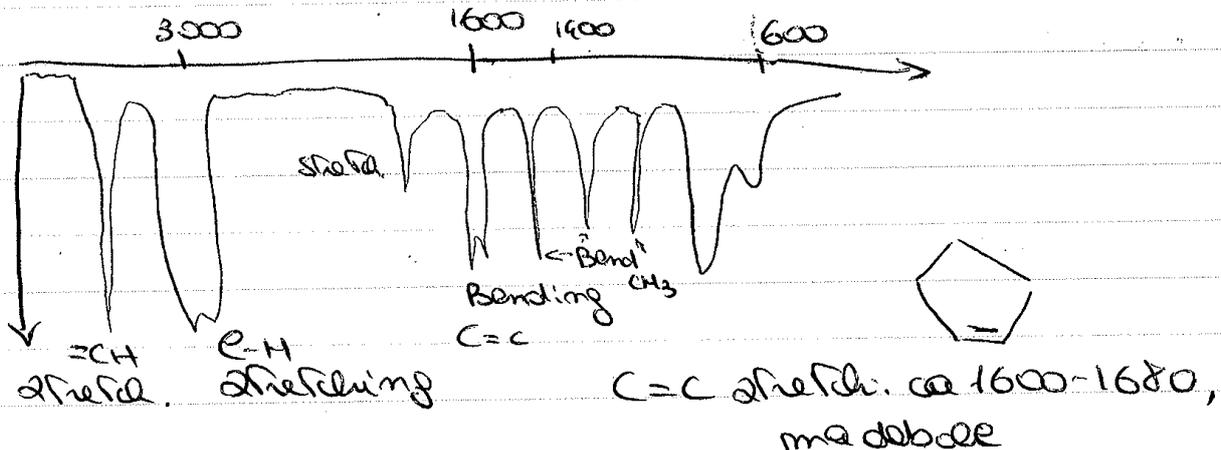
= quando fra 3650 e 1000 cm^{-1}

11.5 Interpretazione spettri

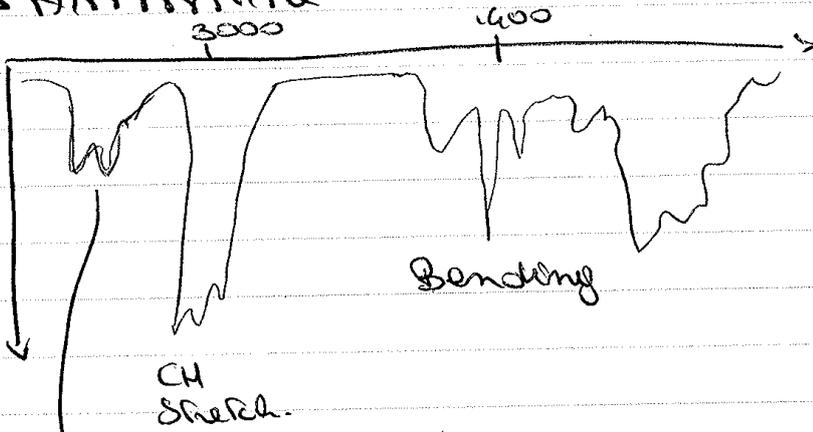
▶ Alcani: spettri semplici, pochi picchi



▶ Alcheni = $C-H$ caratteristico, 3000 cm^{-1}



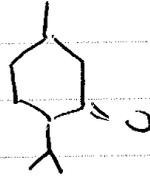
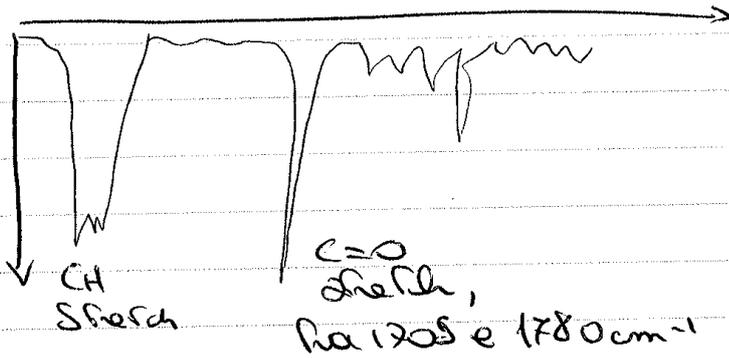
▶ Ammine



1-ammine
NH stretch.
3100 - 3500 cm⁻¹

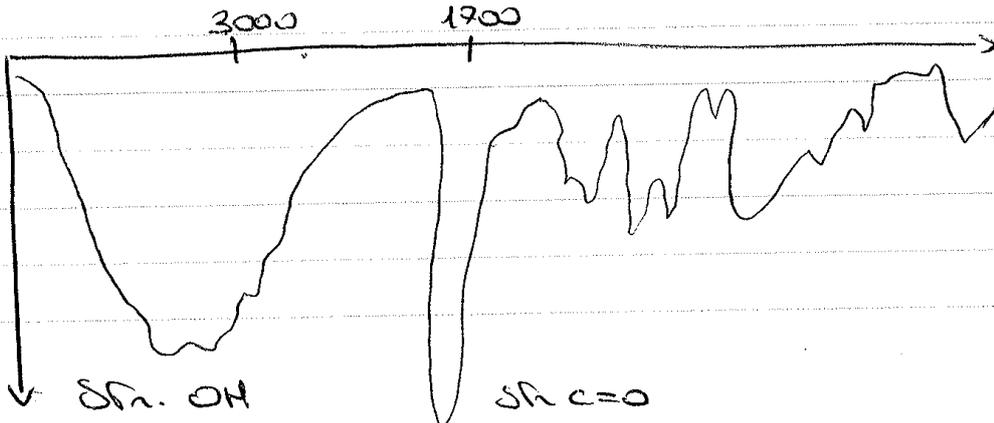
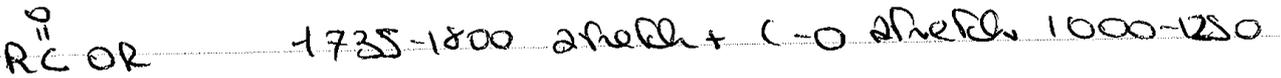
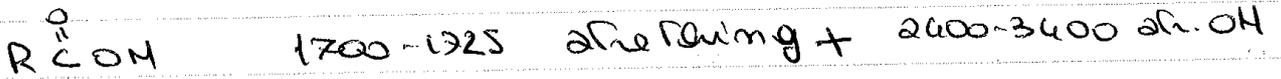
→ 2 bande → sim. simm.
↳ sim. asim.

▶ Aldeidi e chetoni

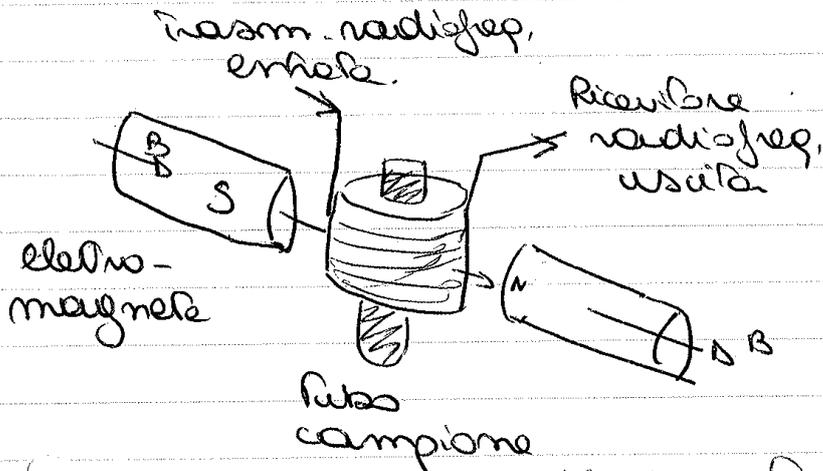


→ difficile da riconoscere, ci sono molti composti con C=O

▶ Acidi carbossilici e loro derivati

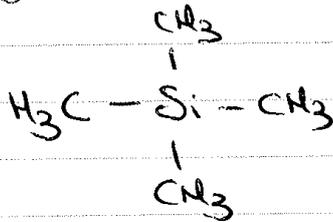


Spettrometria NMR 12.5



- Soggetto in solvente senza protoni (CCl_4) o (D_2O , acqua deuterata, deuterio in vece H)

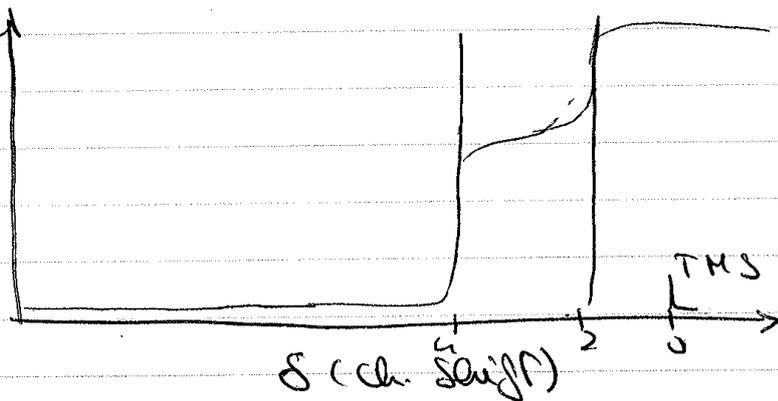
- uso composto di riferimento, TMS, e uso sua μ di risonanza degli H:



Tetrametilsilano

→ vedo quanto è spostato il segnale

$$\text{chemical shift} = \frac{\text{Spost. } \mu \text{ rispetto TMS}}{\text{Freq. spettrometria}}$$



1° picco → H del metile di ok
 2° picco → H del metile di x

δ	Tipo di H
0-2	H \rightarrow Csp ³
2-4,5	H \rightarrow Csp ³ vicino elem. elettroneg [N, O, alcoli]
4,5-5,7	H \rightarrow Csp ² alchene
6,5-8,5	H \rightarrow Csp ² aromatico
9,5-10,1	H \rightarrow C=O
10-13	H \rightarrow COOH

La Regola n+1

Da spettro NMR:

- 1) n° segnali \rightarrow n° gruppi H equiv.
- 2) intensità aree segnali \rightarrow n° relativi di H dei gruppi.
- 3) valore di δ \rightarrow tipo di legame del H, gruppi presenti.

Es: Cl-CH₂-CH₂-Cl 2 gruppi H equiv.
prevedo due segnali

\rightarrow vi sono 5 picchi !!

L'isomerenza di H può essere influenzata da campi magnetici di altri H vicini

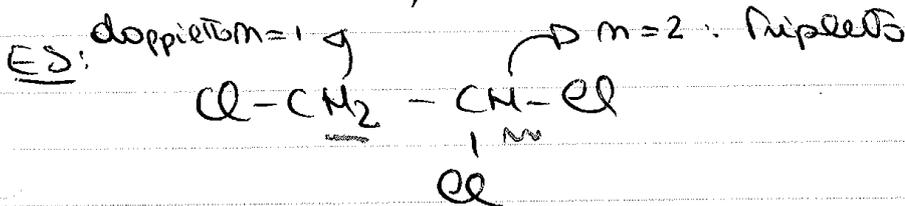
Cio' segnale diviso in n+1 picchi

- Se tra 2 H ci sono + di 3 legami \rightarrow no interazione
picchi \rightarrow doppietti \rightarrow singoletti

\rightarrow fenomeno accoppiamento spin-spin

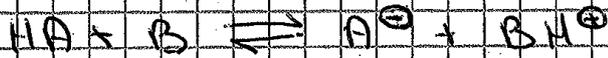
\Leftarrow 1 H che ha n H non equiv. ad esso ma equiv.

ha loro, sarà diviso in n+1 picchi \gg



Chimica II	Acidi B - Esempi	
------------	------------------	--

Effetto: determinano K_a

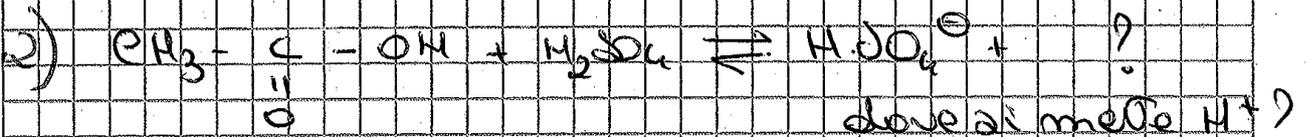


- 1) Effetto elettronico
- Rismanza
 - I⁺
 - M⁺

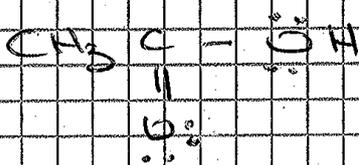
- 2) Elettronegatività di A⁻
- 3) Raggio Ionico
- 4) Legami a H a tab A⁻
- 5) Effetto ibridazione
- } Effetto elementi

Esempi:

	sp ³	C ₂ H ₆	42	
1)	sp ²	C ₂ H ₄	37	↓ + acido, e + sp ²
	sp	C ₂ H ₂	25	

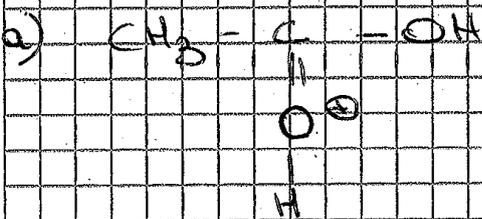


→ due strutture risonanza

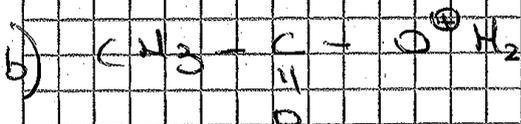


problema cariche o
stabilizzate?

acido acetico e base

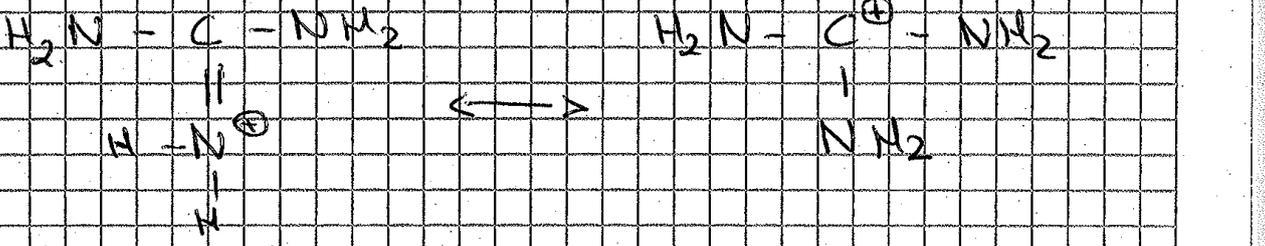
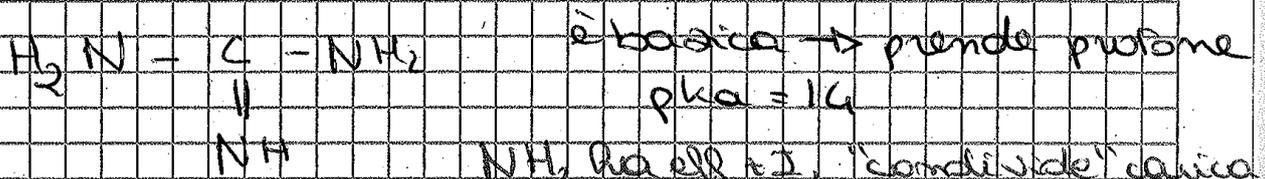


2 possibili protonazioni,
per decidere quale sia
+ stabile quando le
risonanze

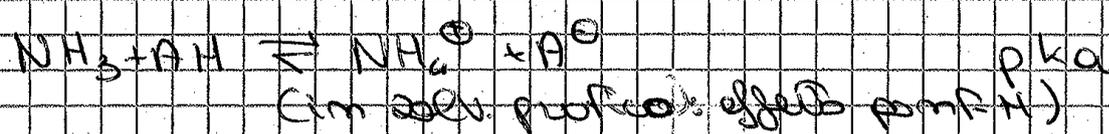
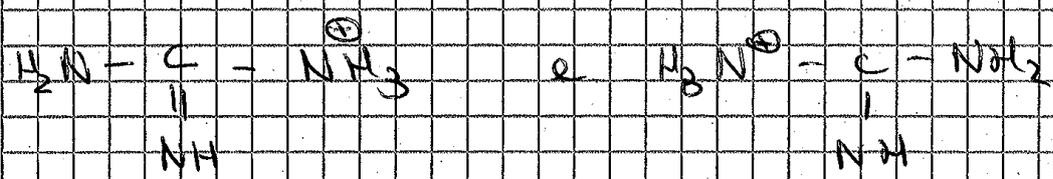


Chimica II	Acidità - Esempi
------------	------------------

4) Guanidina: molto basica, è una sorgente di N, fertilizzante



inoltre, carica ⊕ può essere presa dagli altri due NH₂



NH ₃	9,3
CH ₃ NH ₂	10,6
(CH ₃) ₂ NH	10,8
(CH ₃) ₃ NH	9,8

• CH₃ ha effetto +I, "condivide" carica +, stabilità acido coniug → aumento basicità

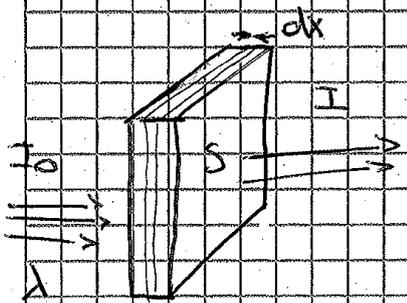
NH₃: + acido

• (CH₃)₃NH meno acido perché 3 gruppi metilici sono ingombranti, quindi annullano effetto sol. protico che si ha negli altri 2.

Chimica II	Spettroscopia Elettronica
------------	---------------------------

Spettroscopia Elettronica

è UV-visibile,
 di fa per $200 < \lambda < 800 \text{ (nm)}$
 da ca 400 nm inizia il visibile



$I_0 > I$
 • se c'è λ con cui abbiamo una
 risonanza elettronica nella
 molecola

cuvette (portacampione)

- S: sezione
- B: cammino ottico
- d: sez. cattura e σ -
 P. pico molec.

considero foglietto spessore dx

$$-\frac{dI_x}{I_x} = \frac{dn}{n} \cdot d$$

n : n° molec
 I_x : flusso entr
 $-dI_x$: diff. flusso
 $\frac{dn}{n}$: prob. collisione

$$\int_{I_0}^I \frac{-dI_x}{I_x} = \int_0^m \frac{dn}{n}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{d}{S} m = -d \frac{nb}{V} = -d \epsilon c$$

ϵ : costante
 \ln : assorb. A

$$A = \epsilon b c [M]$$

Legge Lambert-Beer
 ϵ : assorb. molare
 b : cammino ottico (cm)
 $c [M]$: conc. molare

$\frac{I}{I_0}$ Transmittanza

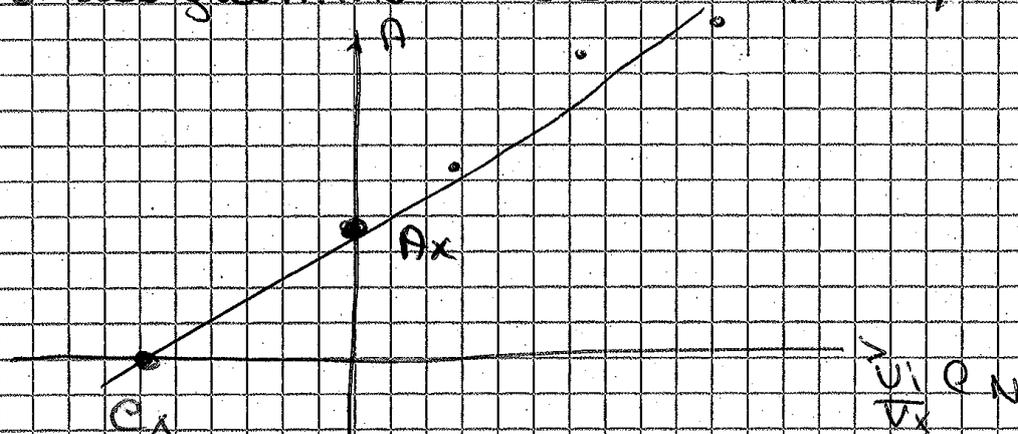
Chimica II	Spettroscopia
------------	---------------

$$E_x = \frac{A_i \cdot \nu_i \cdot c_m}{\nu_x (A_i - A_x) + A_i \cdot \nu_i}$$

- faccio approssimazioni per semplificare
 $\nu_i \ll \nu_x$ $c_m \gg c_x$

$$A_i \approx c_x + \frac{\nu_i}{\nu_x} \epsilon c_m$$

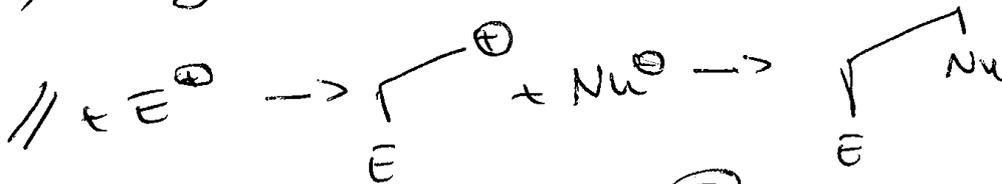
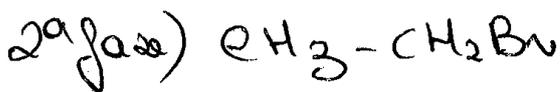
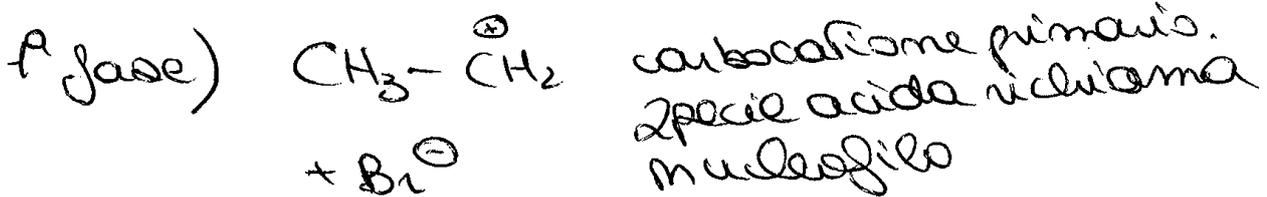
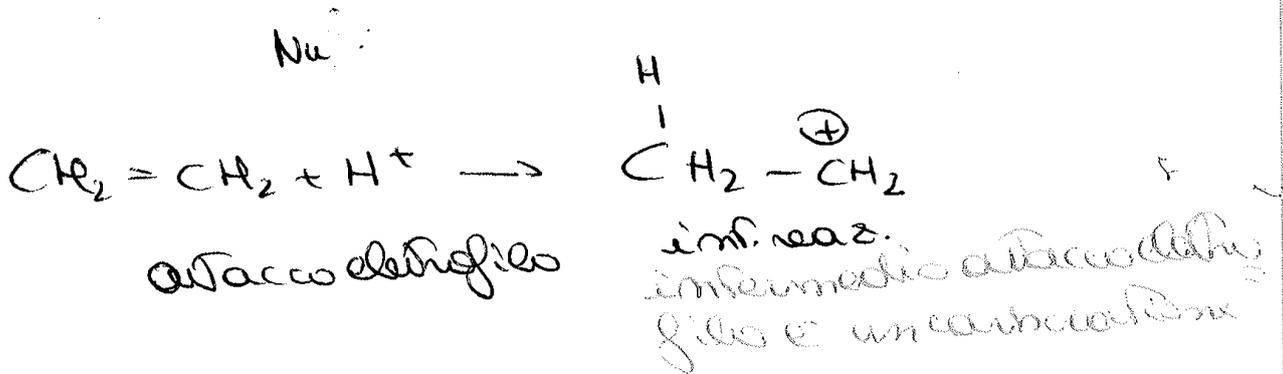
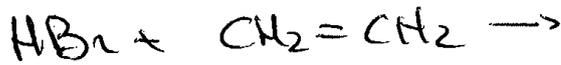
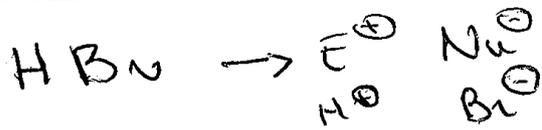
- Disegniamo A e c $A(0) \neq 0$



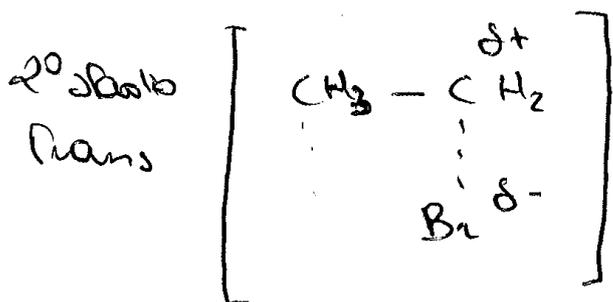
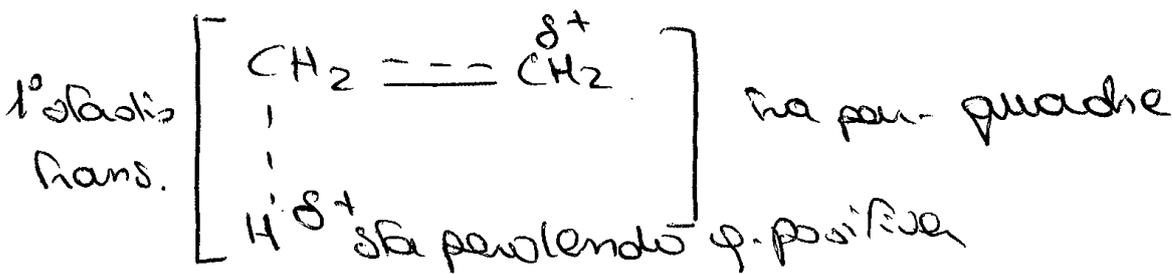
situazione praticamente impossibile

Spettroscopia UV-visibile

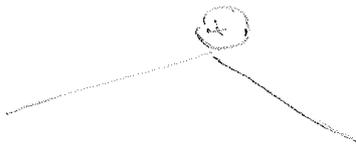
momenti grandi info su struttura molecolare, ma conquista è possibile fare un'analisi quantitativa



① stato di transizione ② NB: ≠ da intermedio



avviene grazie ad effetto Markov



I⁺ da 2 merli

Markovnikov

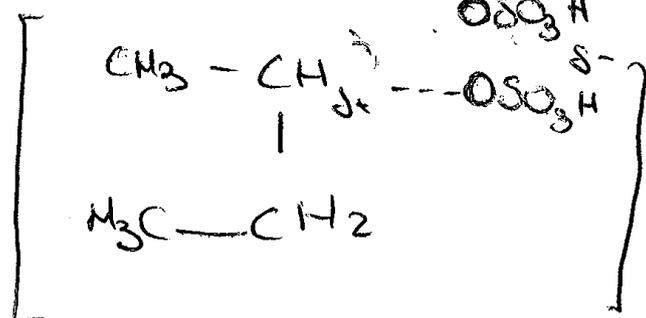
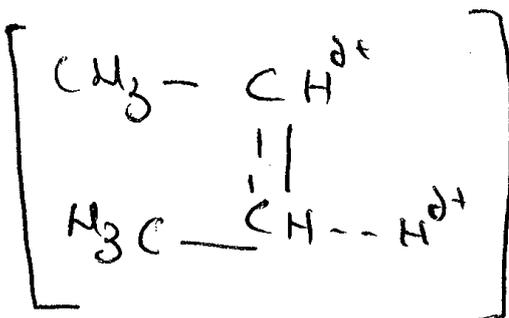
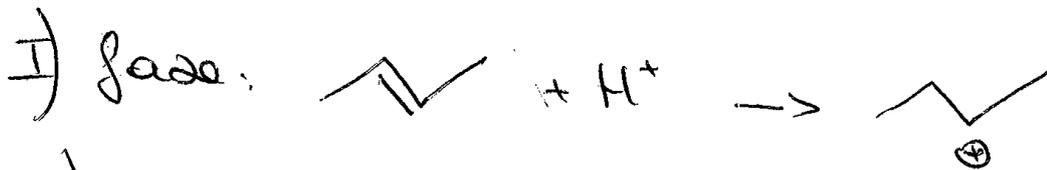
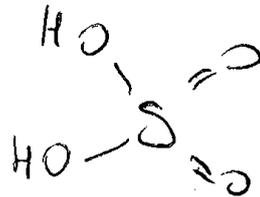
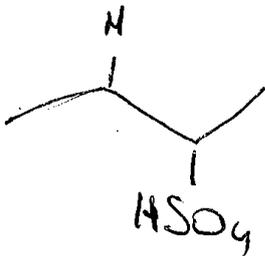
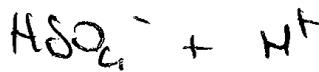
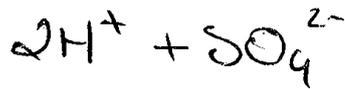
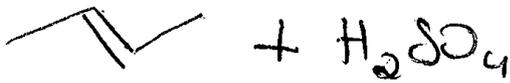
Regioselectività, attacco Markovnikov,

su C terziario → C sec → C prim, X

H va sul C + idrogenato



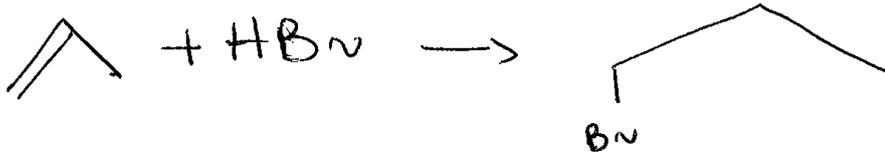
Es:



1° di trans.

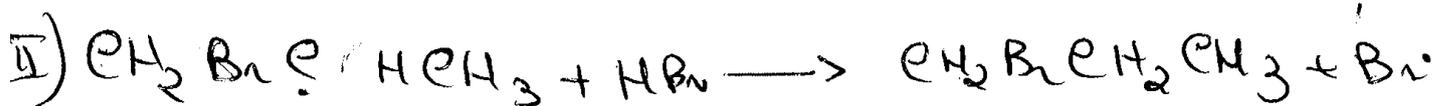
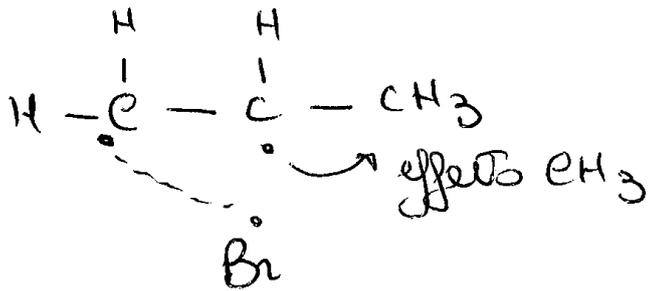
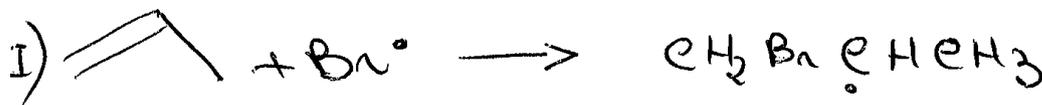
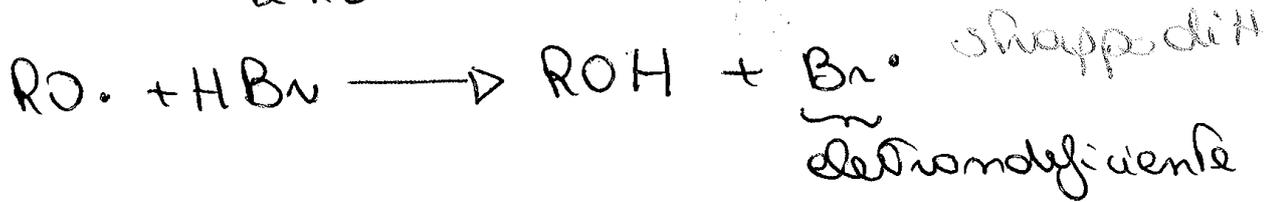
ADDITIONI RADICALICHE

- frequenti, con acidi \rightarrow Br₂, FeO HBr_2

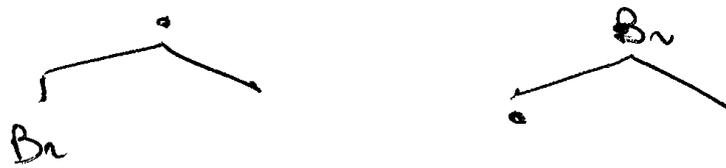


questo composto
de si forma
maggiormente
prodotto anti mark
kovnikov

R-O-O-R perossido. ca 1,2%
usato usol. di reagenti
 \rightarrow 2 RO. 2 radicali

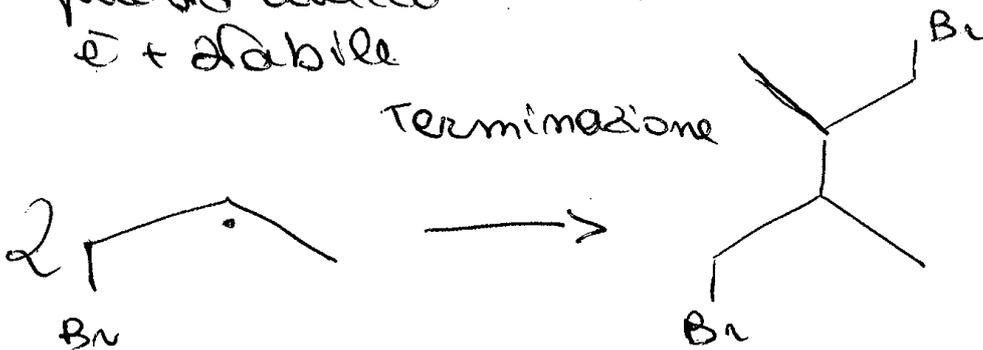


propagazione
a catena



questo attacco
è + stabile

Terminazione



incontro fra
2 radicali
termina il
processo.

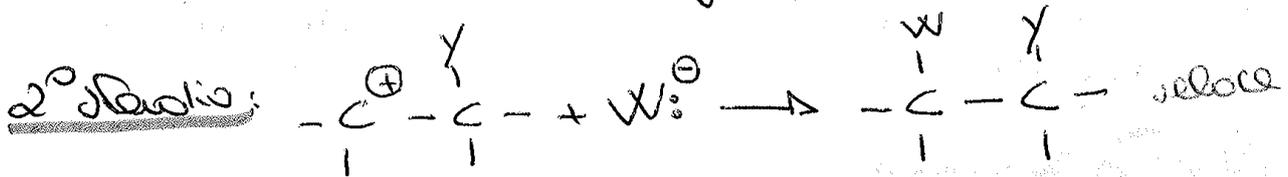
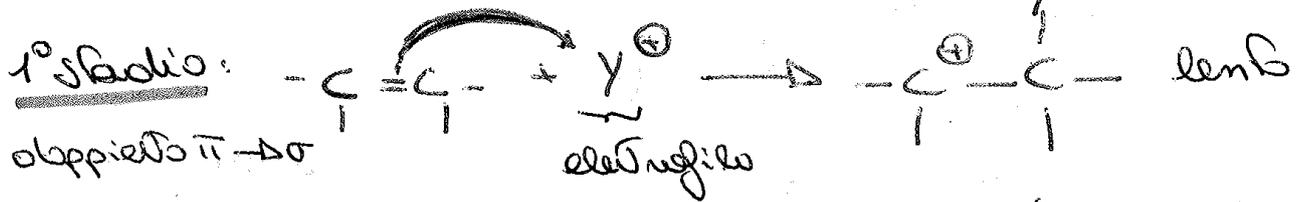
Addizione al legame C-C 13

● al legame multiplo C-C

4 meccanismi principali

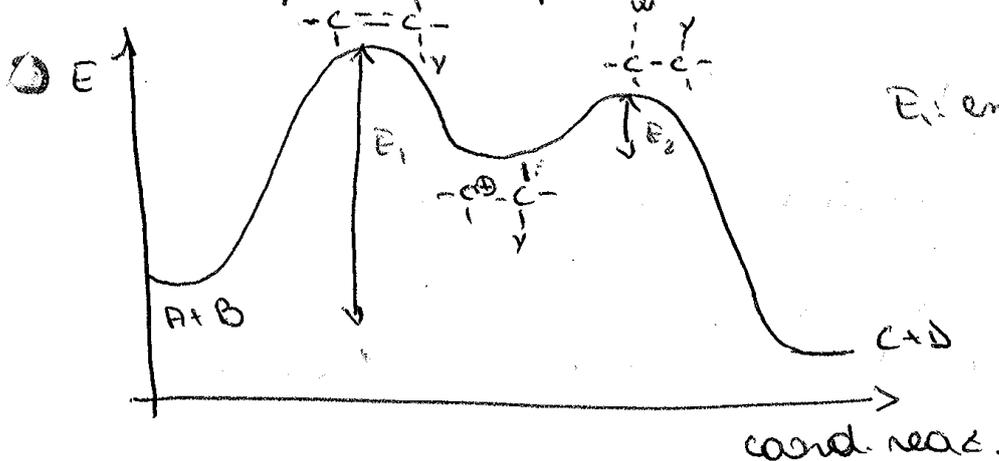
- 3 → attacco iniziale da parte di un elettrofilo / radicale + 2° stadio; combiaz. intermedi con specie neg / pos / neut.
- 4° sp → attacco ai due C del leg. multo simultaneo

1) ADDIZIONE ELETTROFILA



1° stadio → elettrofilo / specie pos. attacca
 2° stadio → nucleofilo / specie neg. attacca
 intermedio è carbocatione.

WY → composti ionici / polari

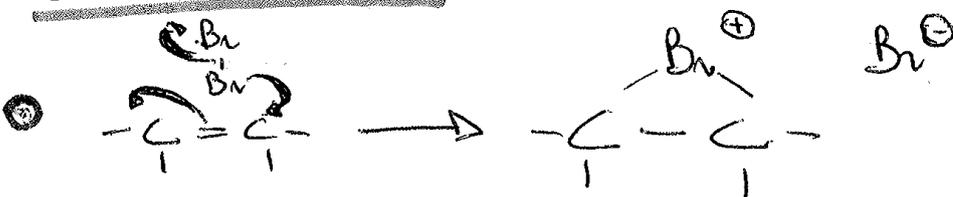


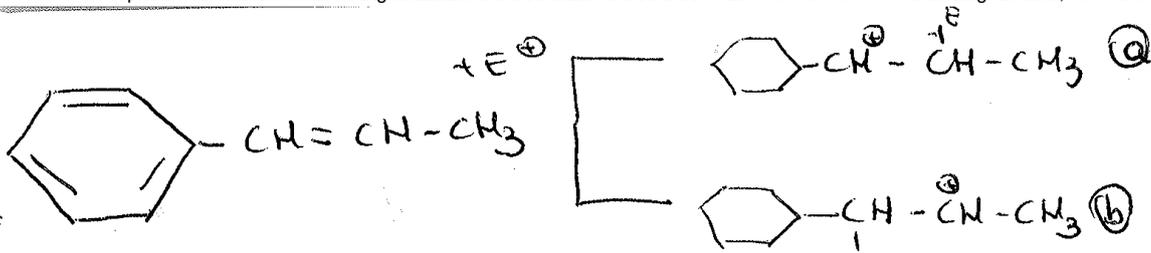
$A+B \rightarrow C+D$
 $E_1 \text{ en. att.} \rightarrow E_2 \text{ en. att.}$
 ↓
 1° stadio è + lento

elettrofile sono + comuni

Alcheni e alchini sono substrati elettronricchi

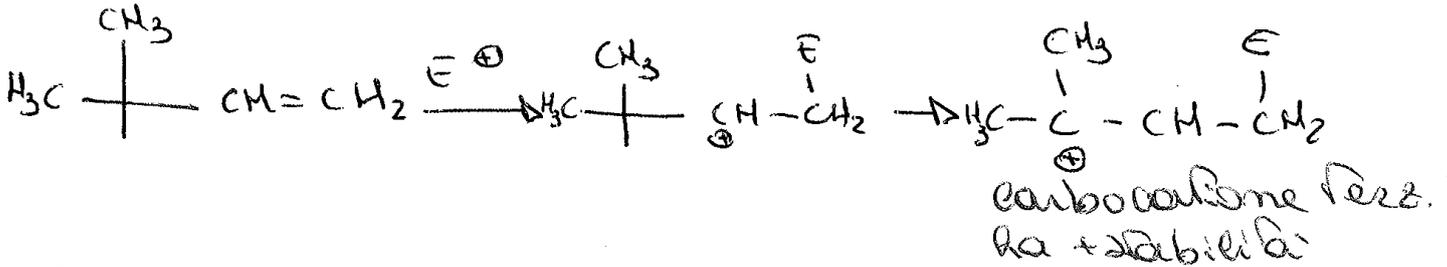
Bromurazione: intermedio ciclico





completo Risonanza → a) + stabile per effetto + I e + R coniug. del benzene

Trasposizione: un carbocatione evolve verso una forma + stabile



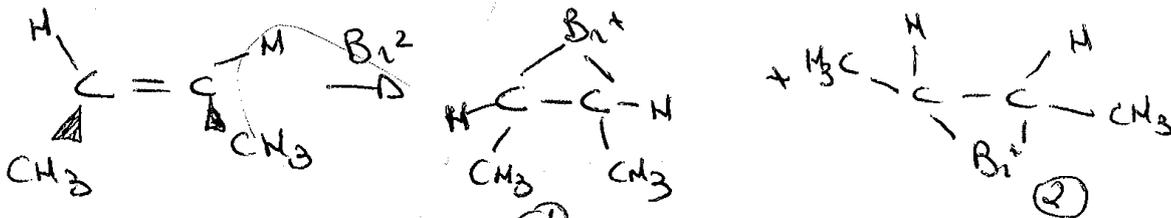
Stereochimica

addiz. elettrofila di γ-W:

- 2im C = parte piano
- anti C ≠ parte del piano → di' soliti e preferiti
- monostereospecifica

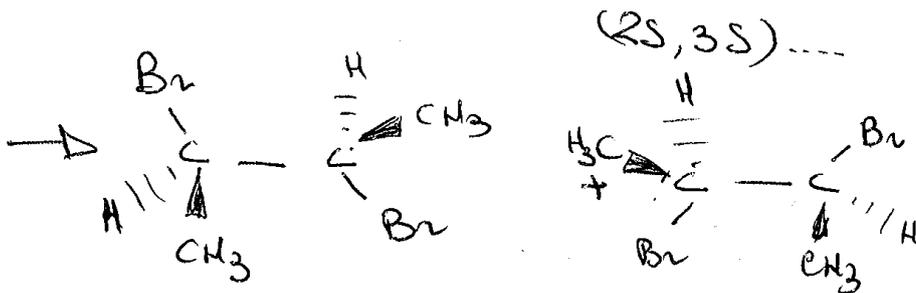
isomeri geom. diversi ⇒ ≠ stereoisomeri

Es: bromurazione del 2 butene



achirale
cis.

ione bromonio a parte meso
uguali quantità di 1 e 2



miscela racemica
(2 enantiomeri in ≈ proporz.)

(2R, 3R) 2,3 dibromobutano

Se $WY = W_2$ (B_{12}) \rightarrow forma meso

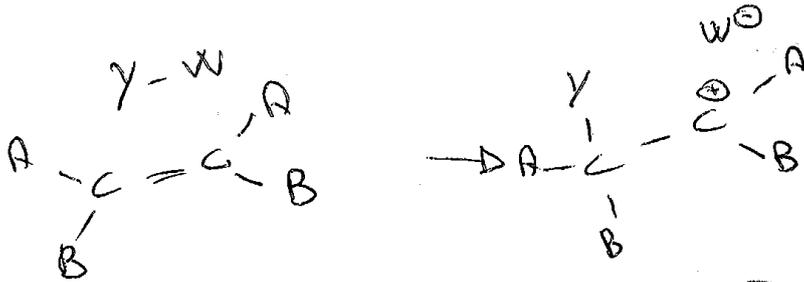
Addizione al legame triplo:



- sim \rightarrow olefina cis
- anti \rightarrow olefina trans.

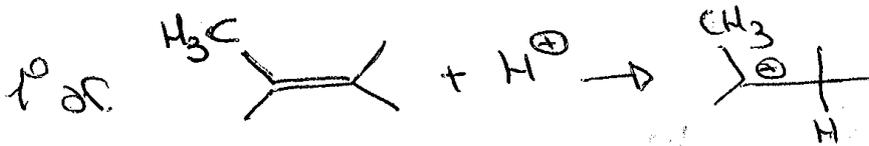
Non stereospecifica ma stereoselettiva

Addizione sim \rightarrow formazione coppia ionica la favorisce

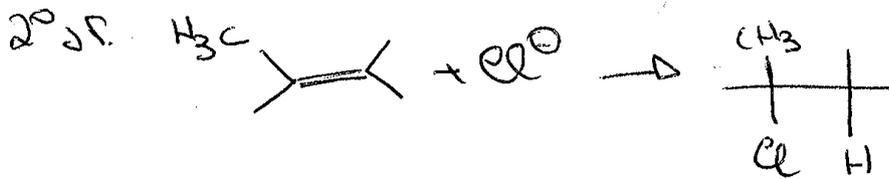


ES. ADDIZIONI NUCLEOFILICHE:

► acidi forti

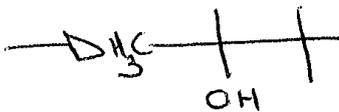
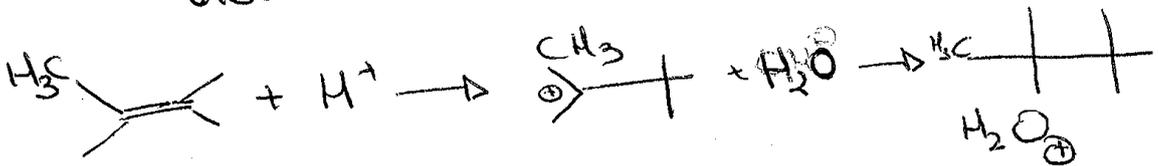


regioselectiva, attacco Markov.

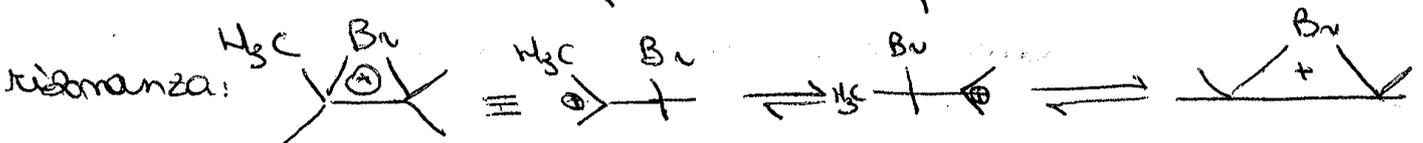


► acidi deboli

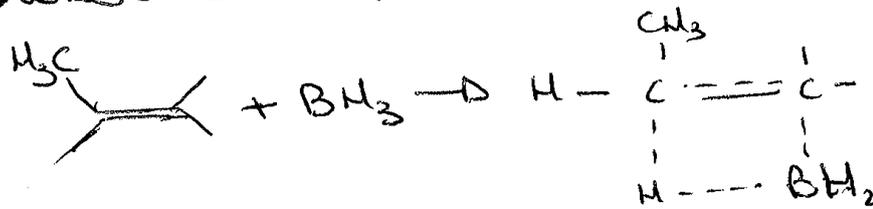
deve essere catalizzata da acido forte



► alogeni e Br_2 , Cl_2 , e doppio legame che polarizza queste molecole



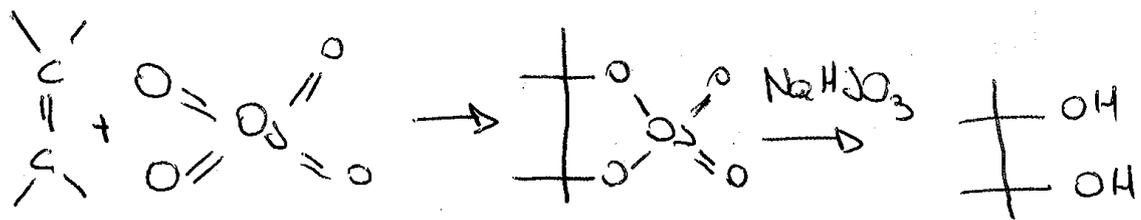
► **Idroborazione intermedi a 4 centri**



non avviene proprio contempor. rottura e formaz. legami, infatti: è reaz. regioselectiva
 BH_2 è elettrofilo $\rightarrow \text{B} + 2\text{H}$

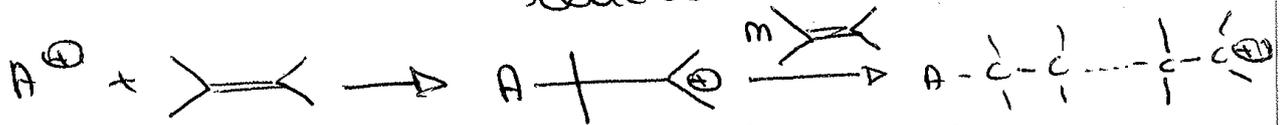
satmano altri due propeni

► **ossidazioni: Perossido di Osmio**

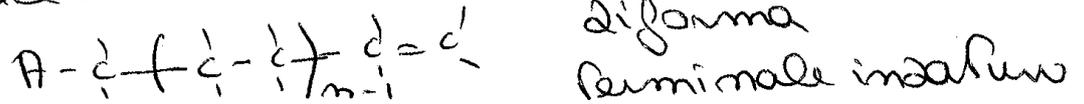


glicole sim
 reaz. stereoselettiva

► **polimerizzazione elettrofilo fa da iniziatore di reazione**

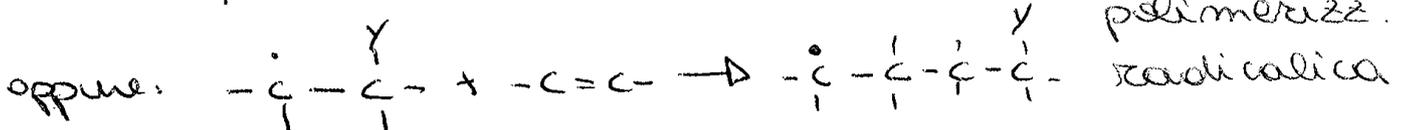
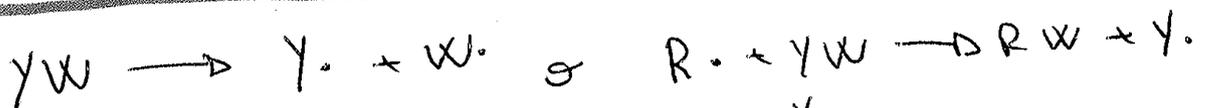


finisce con il sacca H da un terminale:

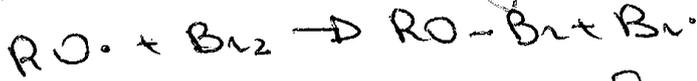


polimerizzazione cationica

ADDIZIONE RADICALICA

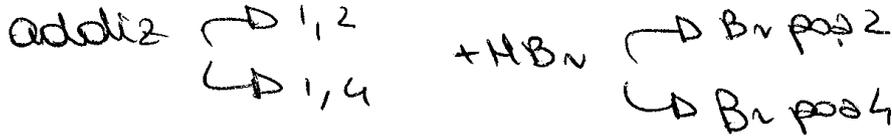


► Reazioni con acidi alogenidrici Br_2 o Cl_2



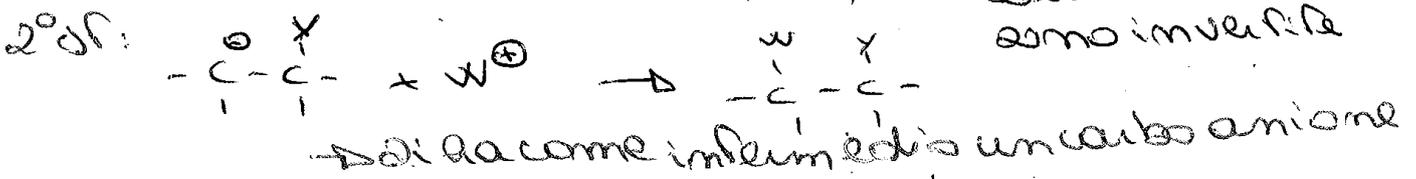
→ da polimerizzazione, Permimazione senza accopp radicalico

► Addizione del Br_2 / radicalica HBr a diene coniug.

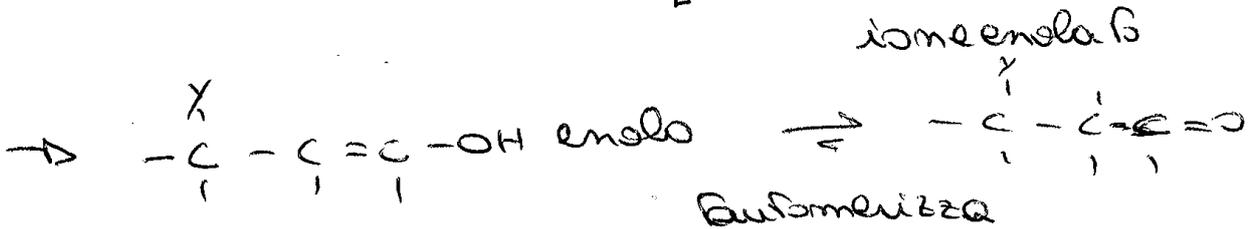
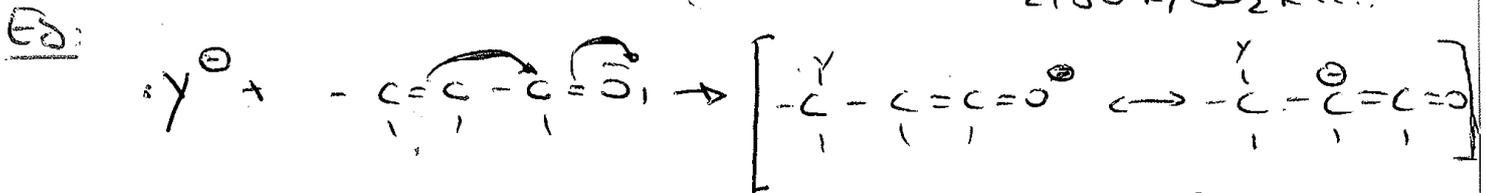


Addizione nucleofila

di aldi o aldeidi alifatici, $C=O$



• si unifica con: $-C=C-Z$
 Z (elettronattrattore): $CHO, COR, COOR, CN, NO_2, SO_2R, SO_2R \dots$



Tipo Michael: Y^- zione R_p $Z(CR_2)$

Esempi

{Tipo Michael}

