



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 1296

ANNO: 2014

# **A P P U N T I**

STUDENTE: Villois

MATERIA: Fondamenti di Chimica Organica + Eserc.,  
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.**

• ACETILENE (ETINO)  $H - C \equiv C - H$   
 \ Acido stearico  $CH_3(CH_2)_{16}COOH$

• VINILE  $CH_2=CH-$

• ALLILE  $CH_2=CH-CH_2-$

• Etilene (etene)  $=$

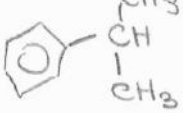
• Propilene (propene)  $\sphericalangle$

• Isoprene 

\ Alcool laurelico  $C_{12}H_{25}OH$

• Toluene (metilbenzene) 

• Stirene (vinilbenzene) 

\ Cumene (isopropilbenzene) 

• Norbornano 

• Norbornene 

• Spirani 

• Naftalene 

• Antreene 

• Fenantrene 

• Fenile 

• Benzile 


• Etilenossido  idrossidure  $(NH_2)_2$



• Ossietano 

• THF 

• Furan 

• Tiofene 

• Pirrolo 

• Piridina  | • Pipendina 

• Acetile  $CH_3C(=O)-$

• Acido aculico  $CH_2=CH-C(=O)OH$

• Acido metacrilico  $CH_2=C(CH_3)C(=O)OH$

• Acido formico

• acido acetico

\ acido propionico

• acido butirico

• acido ossalico

• acido malonico

• acido succinico

• acido glutarico

• acido adipico

\ ftalico

\ isoftalico

\ tereftalico

• acido maleico

• glicerina

\ Cressolo

• Catecolo

• Resorcinolo

• Idrochinone

• Fenolo

• Acetone  $CH_3C(=O)CH_3$

\ E-caprolattone

• Urea

\ Caprolattame

• Anilina

• Acilonitrile  $CH_2=CH-CN$

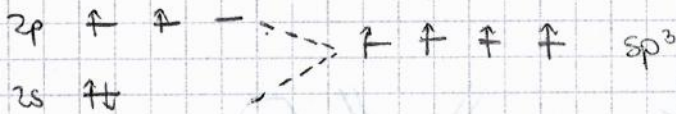
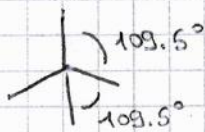
\ Anisolo 

C: 4 elettroni di valenza, di cui 2 spaiati  
 Le bonding tra 2s e 2p darebbero generare angoli di legame di 90°  
 Si osservano angoli di legame di 109°, 120°, 180°

Idea: ibridizzazione  
 (struttura ≠ a seconda delle circostanze)

Si creano  $sp^3, sp^2, sp$

Metano



⇒ C può essere:  $[He] 2s^2 2p^2$  (a)

$[He] 2 (sp^3)^4$  (b)

Il guscio di valenza ha 4 elett. su orbitali degeneri

• Un orbitale  $sp^3 \Rightarrow$

(a): CO

(b): CH<sub>4</sub>

S+S: σ

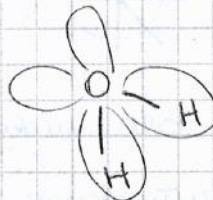
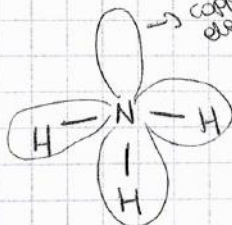
S+sp<sup>3</sup>: σ

sp<sup>3</sup>+sp<sup>3</sup>: σ

⇒ nel CH<sub>4</sub> ci sono 4 legami σ

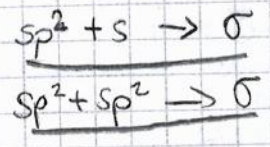
Esempi

NH<sub>3</sub>

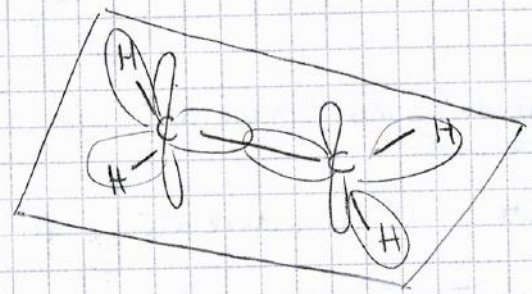
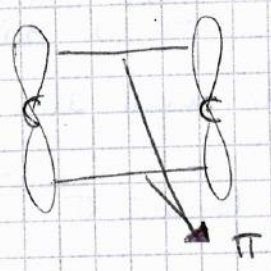
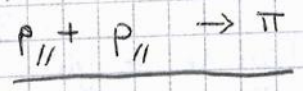


Organic Chemistry Alkanes → App

$sp^3 \dots \rightarrow 109^\circ$   
 $sp^2 \dots \rightarrow 120^\circ$



Quando si forma il legame C-C, i 2 orbitali p si avvicinano reticendo //



complessi

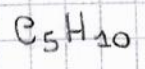
es:



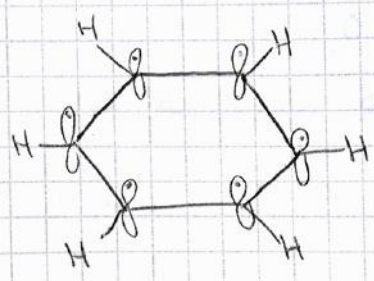
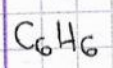
doppio legame:  $\sigma$  e  $\pi$

gli orbitali atomici che hanno formato gli OM erano complessi a  $120^\circ$

Idrocarburo insaturo



es: benzene



Piano, perché sono tutti vincolati a  $120^\circ$

|                    |   | Bond       | Bond length    |
|--------------------|---|------------|----------------|
| Etano              | $  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \\  \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\    \quad   \\  \text{H} \quad \text{H}  \end{array}  $  | C-C<br>C-H | 153.2<br>111.4 |
| Etilene            | $  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \quad \text{H} \\  \diagdown \quad / \\  \text{C}=\text{C} \\  / \quad \quad \diagdown \\  \text{H} \quad \quad \text{H}  \end{array}  $  | C-C<br>C-H | 133.4<br>110.0 |
| Etino<br>Acetilene | $  \begin{array}{c}  \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\  \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\  \quad \quad \quad \text{C} \equiv \text{C} \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup  \end{array}  $ | C-C<br>C-H | 121.2<br>109.0 |

### Forme allotropiche del Carbonio

- Diamante (tutti  $sp^3$ )
- Grafite (nei piani  $sp^2$ )
- Fullereni Nanotubi:  $sp^3$  e  $sp^2$
- grafite: monostrati di grafite: Grafene

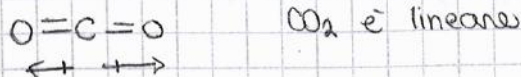
### LEGAMI SECONDARI O INTERMOLECOLARI

All'interno della molecola: legami primari

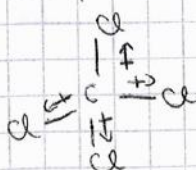
Per guardare la polarità di un legame  $\Rightarrow$  elettronegatività  
 Sulla tavola: bassa a sx, alta a dx

Momento di dipolo di legame ( $\mu$ ) in debyes (D)  
Somma vettoriale dei singoli momenti di dipolo di legame nella molecola

es:  $\text{CO}_2$  Non è polare, ma ha un dipolo elettrico  $\mu = 0 \text{ D}$



es:  $\text{CCl}_4$



Es:

(a)  $\text{CH}_3\text{Cl}$  Tetraedro asimmetrico

(b)  $\text{CH}_4$

→ Il dipolo permanente di (a) induce un dipolo temporaneo in (b)

SISTEMI OMOLOGHI

= Stessa ibridizzazione ma varia la forma

es:



legame tras  
col dipolo  
indotto

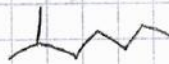


P.eb. crescente con P.M.

es:



2,2,4 - Trimetilpentano

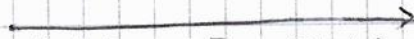


2-Metileptano



ottano

$\text{C}_8\text{H}_{18}$   
(3 isomeri)



P.eb. crescente perché via via che crescono le ramificazioni, il sistema al limite tende a diventare una sfera (←) la superf. delle sfere, a parità di volume, minimizza la superficie. Le interazioni dipolo indotto - dipolo indotto crescono perché cresce la superficie esposta. (→)

**POLIETILENE**

idrocarburo con molti carboni  $\text{sp}_3$ .

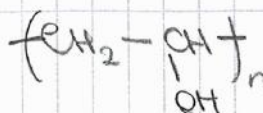
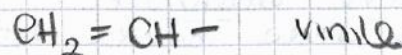
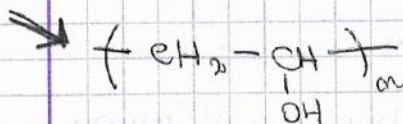


Ei sono, tra due PE, legami secondari.

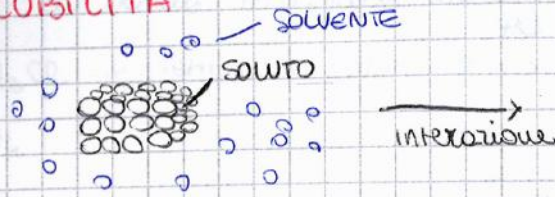
P. fusione: da  $110^\circ\text{C}$  in su (a seconda del tipo).

**PVA o PVOH**

Polivinilalcol



## SOLUBILITÀ



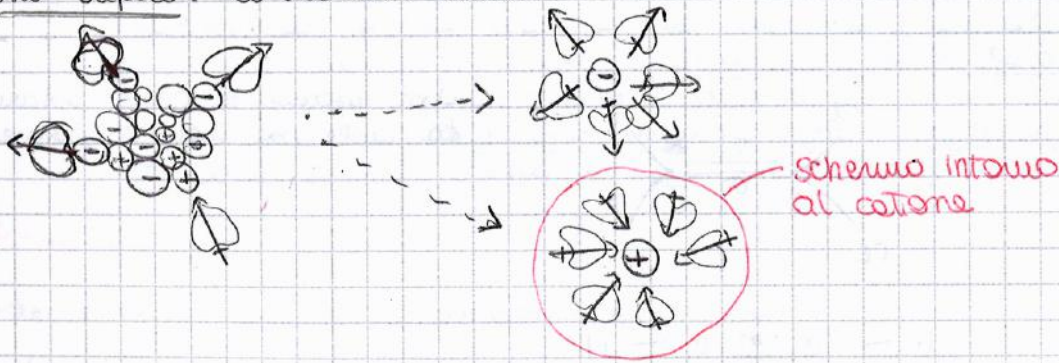
Es: acetilene in  $H_2O$ .  
 ↳ legami H  
 ↳ legami  
 ↳ dipolo indotto - dipolo indotto

Si formano legami dipolo-dipolo indotto. Non c'è un guadagno  $\Rightarrow$  interagiscono pochissimo

Se invece in acqua ci fosse una molecola polare la solubilità sarebbe favorita. Es:

Acqua: legami H  
 Etanolo: legami H, ma meno forti.

Per dissolvere un composto ionico, le forti interazioni ioni-ioni devono essere rimpiazzate da molte interazioni più deboli ione-dipolo. Ce ne sono molte.



Questo funziona se le molecole di solvente sono + isolate  $\Rightarrow$  costante dielettrica più alta, si mette quasi uno "schermo" tra catione e anione. Questo meccanismo si chiama **SOLVATAZIONE**

## Solventi

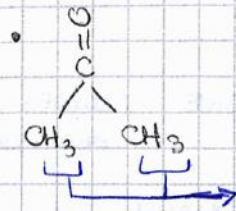
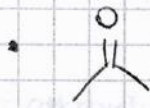
### 1) Non-polari

basse costanti dielettriche, non miscibili in  $H_2O$

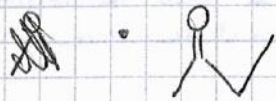
Es: molti idrocarburi,  $(C_6H_6)$   $CCl_4$  ...



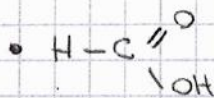
I solventi in questa classe contengono un legame che ha un grande dipolo di legame  
 Tipicamente è un legame multiplo tra C e O o N



questi H non sono protici



→ polare ma non protico

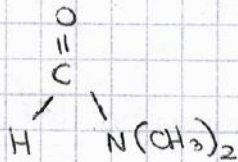


Protico

Solventi comuni: H<sub>2</sub>O, THF, EtOH, MeOH...

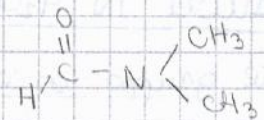
Es

a)

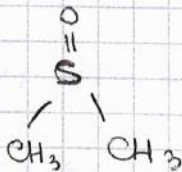


N,N-DMF  
 acetoniitrile  
 dimetilformamide

Polare aprotico

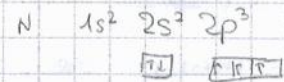


b)

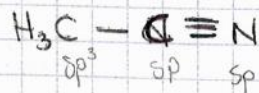


DMSO  
 dimetil solfossido

Polare aprotico



c)



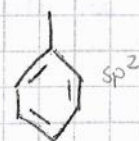
ACETONITRILE

Polare aprotico

d)

Benzene aprotico

e)



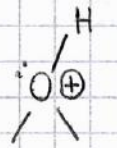
Toluene polare aprotico  
 non polare

f)



Polare protico

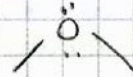
Arriva un  $H^+$  → legame dative. Si forma un etere protonato



→ Ossigeno ha una carica, perché ha dovuto cedere i suoi elettroni.

Per calcolare le cariche formali

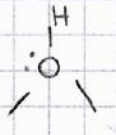
• Guardare gli  $e^-$  di valenza ( $6 e^-$ )



• Eletti di legame ( $2 e^-$ )

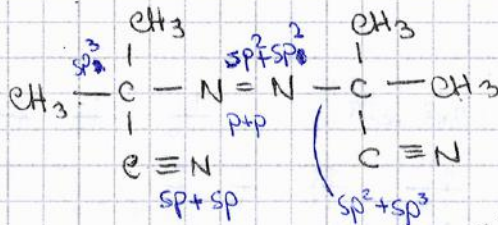
• Eletti di non legame ( $4 e^-$ )

→ Carica = eletti di valenza - (legame + non legame)



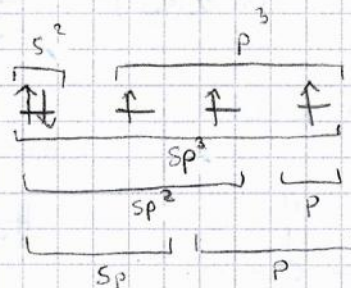
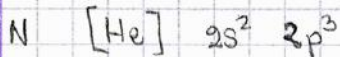
$$6 - 5 = 1 \Rightarrow \text{carica } +1$$

Nelle polimerizzazioni serve un INIZIATORE (simile a un CATALIZZATORE, ma lo recuperiamo a fine reazione)  
non  
invariato

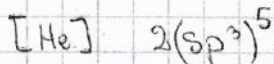


AIBN

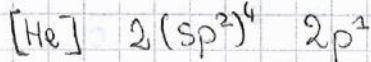
**N=N**  
GRUPPO  
AZOICO



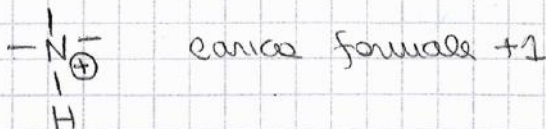
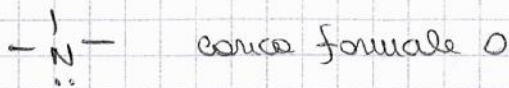
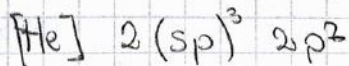
$sp^3$



$sp^2$



$sp$

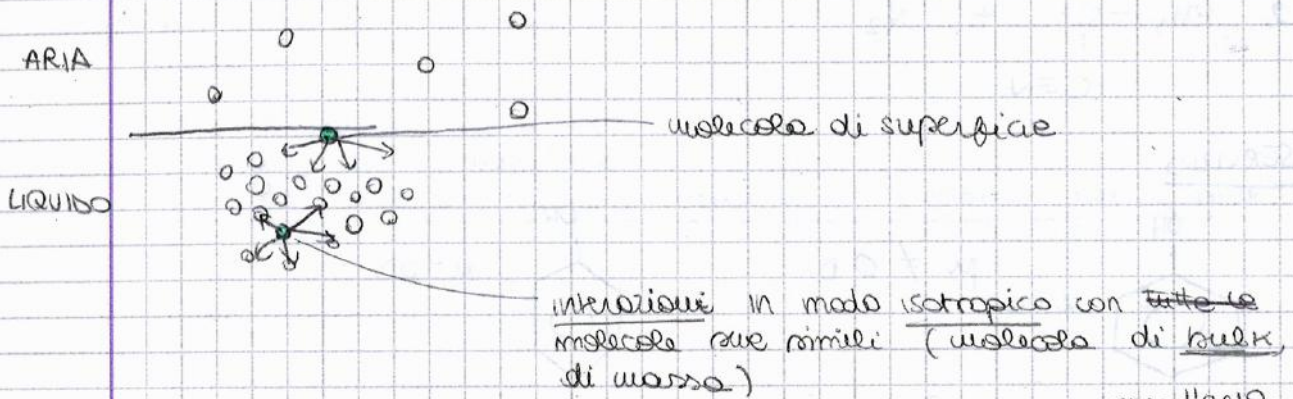


## Tensione Superficiale

Liquido a contatto con aria  
Solido a contatto con aria

} superficie

"linea" al confine tra una fase e l'altra. Alcune molecole del sistema sono a contatto con il vuoto.



La molecola di superficie ha interazioni più deboli che verso il bulk.

Molecola interna: in equilibrio a livello di forze secondarie

Molecola esterna: non in equilibrio

C'è una differenza di potenziale tra il bulk e la superficie. In termodinamica corrisponde a un lavoro.

Molecole in superficie: soggette a una forza che cerca di tirarle nel bulk.



$$W^{SB} = \Delta \mu^{SB}$$

Ma la superficie esiste, e' evidente. Allora si parla di TENSIONE SUPERFICIALE (forza che mantiene le molecole coese sulla superf)

Tensione superficiale sull'acqua: risponde a un legame ad H: e' forte.

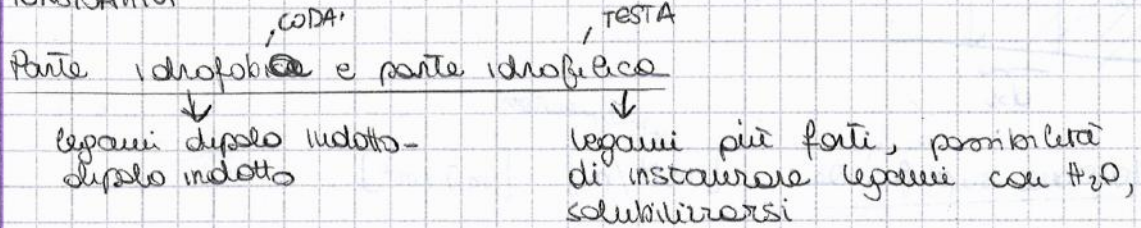
es: film fatto di  $H_2O$  + tensioattivo.

## Tensioattivi

Abbassano la tensione superficiale. A volte è voluto, ad esempio se dobbiamo verniciare

Sapone e Tensioattivi spesso sono impropriamente identificati  
Surfactants

### TENSIOATTIVI

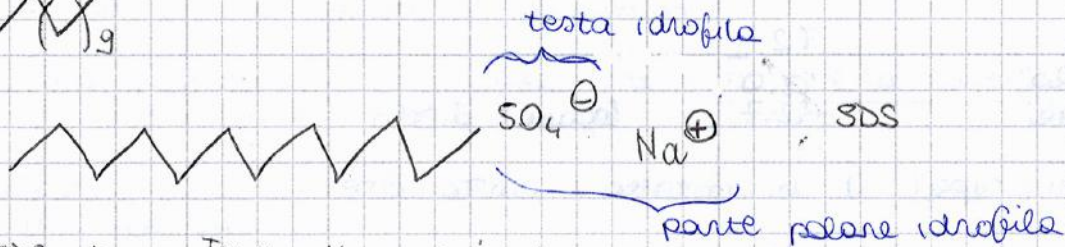
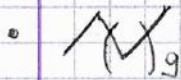


Se facessi una omolisi, saprei che una parte si scioglie  
meglio in H<sub>2</sub>O, l'altra no

Tensioattivo: molecola AMFIFILICA.

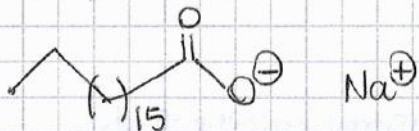
Parte idrofoba:

es: catena lineare idrocarburica C<sub>12</sub>. Solubile è ≥ C<sub>12</sub>

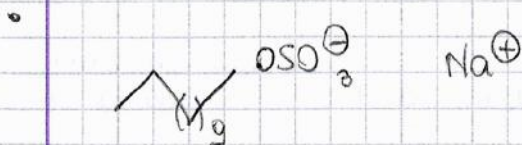


SDS è un Tensioattivo anionico

• Sodio stearato (è un sapone)



Acido stearico: CH3(CH2)16COOH



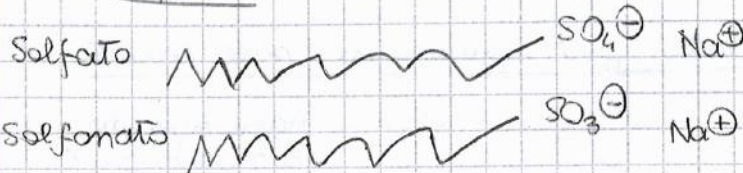
Il tensioattivo tende in generale a collocarsi sulla  
superficie tra H<sub>2</sub>O e aria. Monstrato di tensioattivo

## Classificazione dei tensioattivi

### • ANIONICI

Sono i più usati. Testa anionica.

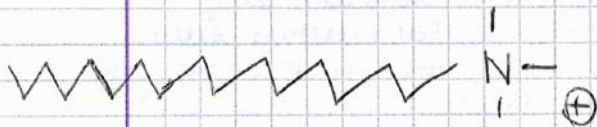
Es: saponi (sali degli acidi <sup>CARBOSILATI</sup> carbossilici)  
solfati  
solfonati



### • CATIONICI

es: sale d'ammonio

es: trimetil etilammonio



I più comuni anioni

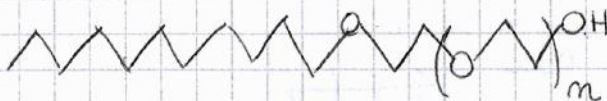
sono cloruri e bromuri

### • ZWITTERIONICI • ANFIFILICI

Testa idrofobica + testa anionica + testa cationica

es: amminoacidi

### • NON-IONICI



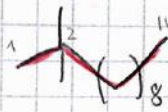
ossigeni  $sp^3$

etere: omogeneo a parte. catena polimerica.

POLIETILENGLICOLE •  
 POLIOSSILENE

Sono più benigni per l'ambiente, mercato in crescita, cosmetici.

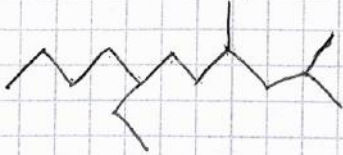
(d)



SB undecano

2,2 - DIMETILUNDECANO

Esercizio



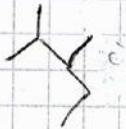
UNDECANO

2,4 - DIMETIL-7- etilundecano

$C_7H_{16}$



2,2 - DIMETILPENTANO



2-etil-4-metilbutano

2) ALCHENI

$sp^2$

$C_2H_4$

etene



(etilene)

$C_3H_6$

propene



(propilene)

precedenti la IUPAC

$C_4$

butene



1-butene

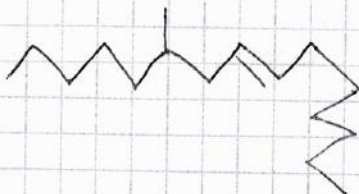
2-butene

$C_{15}$

pentadecene



3-pentadecene



10-metil-7-pentadecene

(l'insaturazione ha la precedenza sul metile)

Dieni, Poliemi

Sono industrialmente rilevanti

legami

alternati o coniugati

cumulati

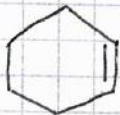




cicloesano

( $sp^3$ : in realtà questa molecola non è piana)

Cicloalcheni:



cicloesene

Ciclodieni:



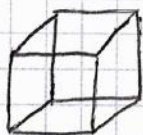
1,4-ciclosettadiene

Esercizio

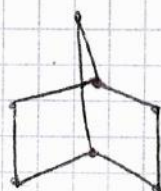
5-metil-1,3-ciclopentadiene



cicloesano



cubano



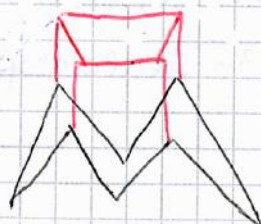
norbornano



norbornene  
(usato nella fabbricazione delle gomme)



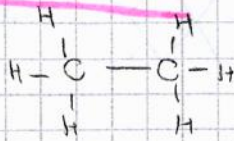
[4,4,4,4] fenestramo



ESACIO [ 5,4,1,0<sup>2,6</sup>, 0<sup>3,4</sup>, 0<sup>4,8</sup>, 0<sup>9,12</sup> ] dodecano  
bind in a cage

Isomeri conformazionali

Es: etano

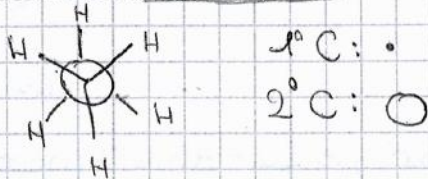


visso di fronte:

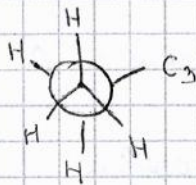
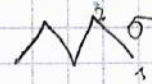
Il 1° C nasconde il 2° C



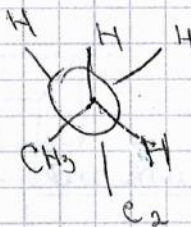
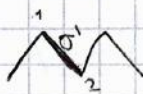
Proiezione di Newman



Es: pentano. Proiezione di Newman  
Scego a caso un legame σ C-C



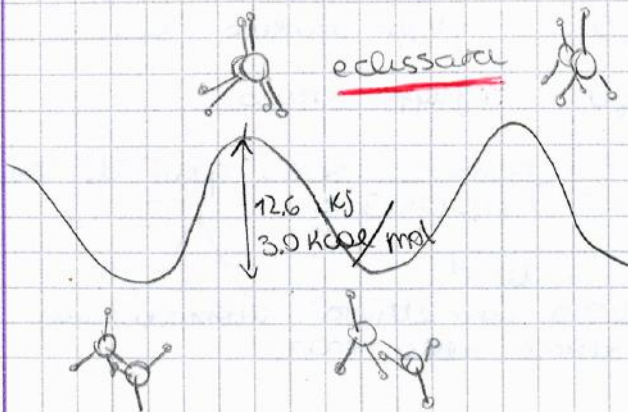
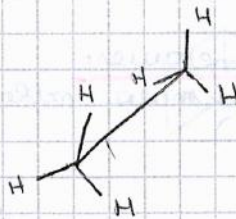
Oppure:



Distorsione C<sub>α</sub> e CH<sub>3</sub> a piacere, anche gli H, perché c'è la notazione del legame σ

Altre strutture:

Struttura a cavalletto

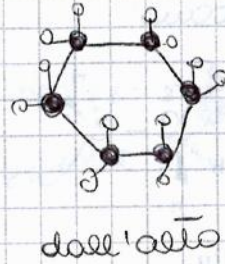
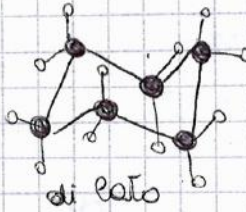


Le conformazioni eclissate hanno un'energia di circa 3.0 kcal/mol in più delle conformazioni sfalsate.



**Cicloalcani - Sistemi conformazionali**

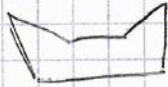
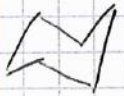
Cicloesano:



a sedia

a barca

Isomeri momentanei



Gli H sono molto lontani tra di loro

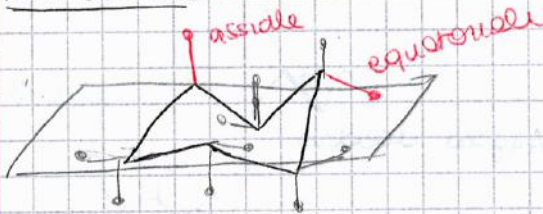


Più stabile

Gli H sono ad asta di bandiera, sono quasi in contatto

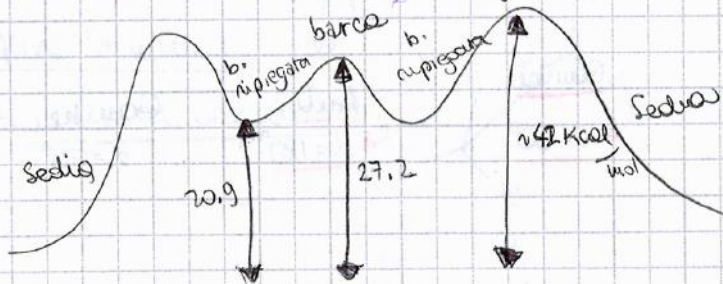


Meno stabile



È un piano che trapassa al meglio il sistema quello. Gli H possono essere assiali o equatoriali

Passando da sedia a barca, magari ci sono assiali che diventano equatoriali o viceversa. Si possono intercambiare quando cambiano le conformazioni



**STEREISOMERIA**

legame σ

Isomeri Conformazionali

es: etano ← edissolva  
stabilizza ← anche anti

es: cicloesano ← barca  
barca ripiegata  
sedia

Isomeri geometrici

Isomeri ottici

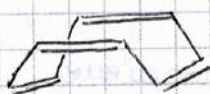
## AROMATICI (Areni)

Criteri di aromaticità:

1. Molecola ciclica
2. Su ogni atomo dev'essere un orbitale p disponibile
3. La molecola dev'essere planare

es:

ciclostattrele. Ci sono repulsioni tra gli atomi di C per cui non è planare



4. Criterio di Huckel  $4m+2$  di elettroni  $\pi$   $\rightarrow$



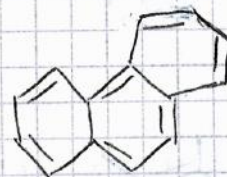
Benzene



Naftalene



Antracene

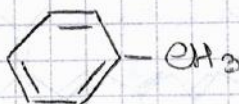


Fenantrene

La tensione superficiale



Gruppo fenile  
(Ph-)

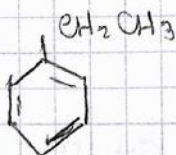


Toluene

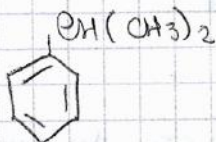
Solvente commercialmente noto con il nome di toluolo



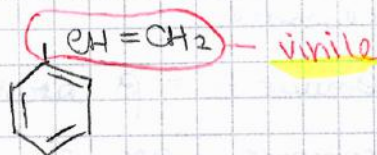
Gruppo benzile, Bn-



Etilbenzene



Cumene

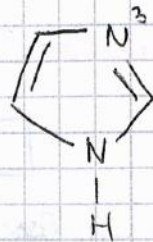


Stirene

vinile



Pirrolo



Imidazolo  
(RTIL)

(non a memoria  
le formule, ma  
cos'è, il concetto)

## Letteratura scientifica chimica

Scoperte divulgate, accessibili, a disposizione della comunità scientifica. Pubblicazioni.

Informazioni da sorgente  $\left\{ \begin{array}{l} \text{primaria} \\ \text{secondaria} \end{array} \right.$

SORGENTI PRIMARIE = pubblicazioni ricerche scientifiche, rapporti tecnici, progetti ingegneristici

- Giornali scientifici: Raccolgono articoli, note, lettere, comunicazioni brevi...
- Brevetti:  
↳ rivendicazione dei diritti

1907: in Ohio un gruppo di volontari ha fondato i Chemical Abstracts. Si prendeva nota di questi articoli venivano fuori.

Ogni anno, oggi, milioni di pubblicazioni.

### PUBBLICAZIONE

- Giornale
- Titolo
- Autore
- Abstract: piccolo riassunto, talvolta fissato il n° di caratteri dall'editore (es: ELSEVIER)
- Introduction → contesto. Riferimento alle fonti
- Parte sperimentale: dev'essere chiara, di modo che chiunque possa replicare l'esperimento fedelmente.
- Conclusioni
- Ringraziamenti (Acknowledgements) → finanziatori e collaboratori
- References  
[1] . Cognome, Nome, Anno, Giornale, data, n°, pagina

Dispositivi microfluidici: piccoli reattori chimici

Ricerca → Biblioteche → Dig Proxy → Risorse elettroniche  
 Strumenti per la valutazione → Web of Science

Banche dati brevetti:  
[www.uspto.gov](http://www.uspto.gov)

Compro un composto organico: ≠ gradi di purezza

~75% tecnico  
 ~90-95% puro  
 >99% purissimo

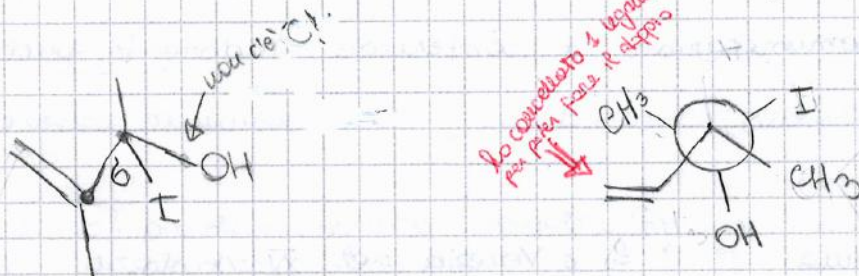
## ISOMERIA GEOMETRICA

Diversa orientazione degli atomi nello spazio. Nascono da impedimenti alla libera rotazione.

N.B. Non è legata alla presenza del doppio legame!!

- Sistemi cis-trans

Impedimento alla rotazione tra 2 atomi legati da un doppio legame



Polarità verso I e O

Se sostituisco un H con un gruppo  $\text{NH}_2$ , questo può interferirmi con O oppure no.

ISOMERI CIS-TRANS:

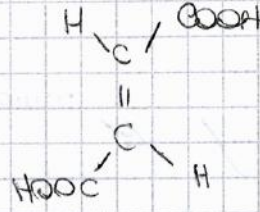
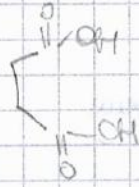
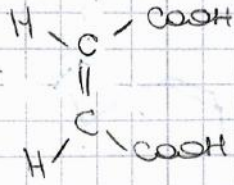
Si dispongono i sostituenti del legame bloccato in modo diverso

## ISOMERIA GEOMETRICA

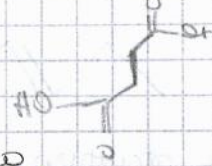
- Dev'essere un blocco
- Attorno al blocco dev'essere una disposizione asimmetrica

E<sub>o</sub>

Acido butendioico

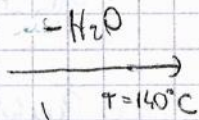
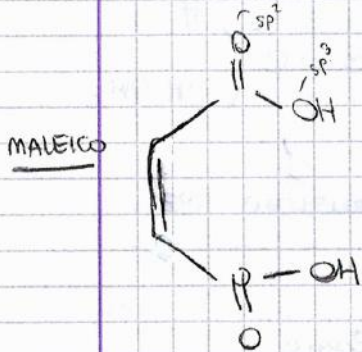


Acido E-butendioico



Acido maleico

Acido fumarico



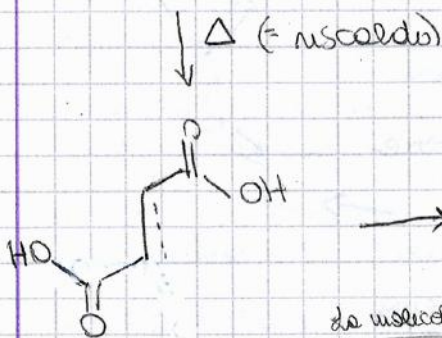
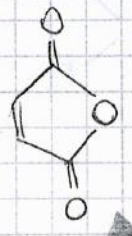
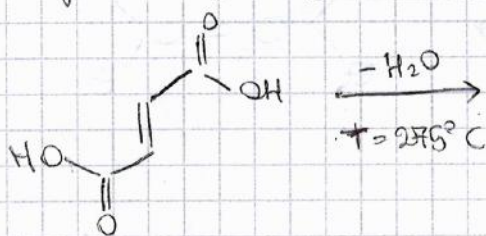
Indice le reaz. chimica di perdita di 1 molecola di  $H_2O$  quando è riscaldata a  $140^\circ C$



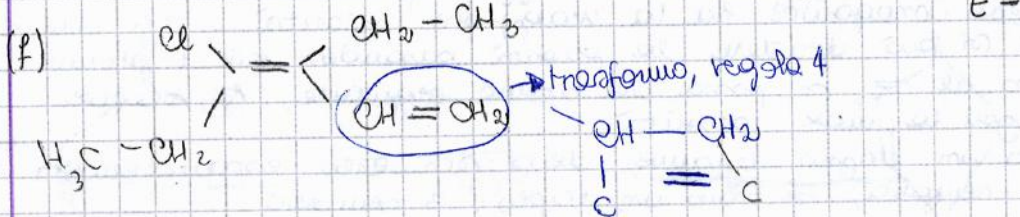
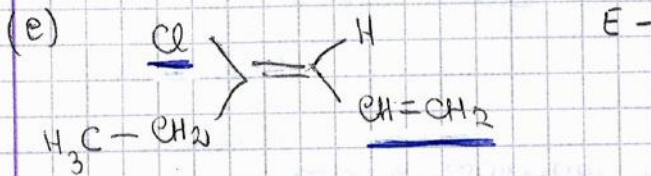
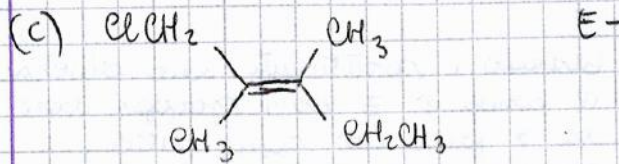
Anidride maleica

FUMARICO

dimostrata anche' ems, ma a  $275^\circ C$ . N.B. Anche dall'acido fumarico ottengo l'anidride maleica.

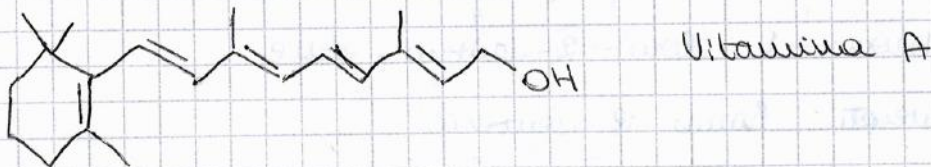
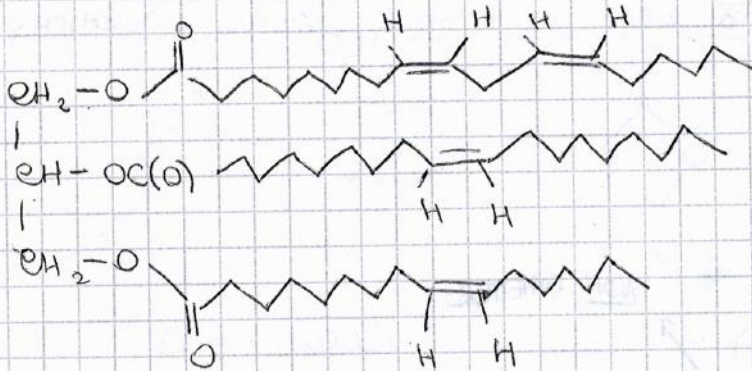


da molecola, libero di muoversi, si pone nelle conformazione dell'acido maleico. Si trasforma in 1 struttura + adatta all'espulsione di  $H_2O$



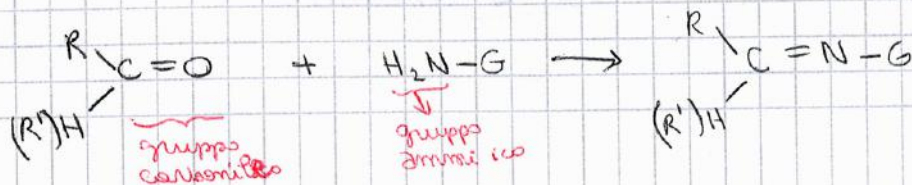
**Composti di interesse biologico - esempi**

Notte oli insaturi / grassi insaturi sono  $\approx$   
Le vitamine A e E



Ricordare un caso, ricordare 1 esempio

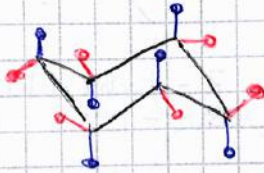
↳ **Isomeri senza C=C**



CICLOESANO

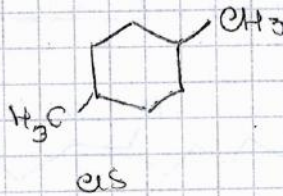
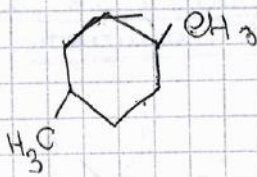
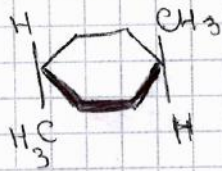
↗ è la stessa molecola!

Ci sono 2 equivalenti conformazioni a sedia



Quando cambia la sedia, gli H assiali diventano equatoriali e viceversa

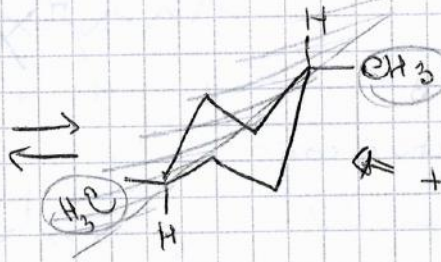
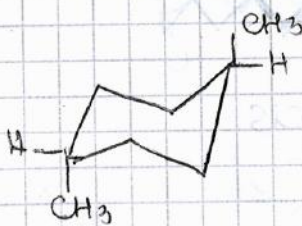
cis-trans



trans-1,4-dimetil-cicloesano

Il vincolo è dato dall'anello che delimita due semispazi, non semispazi

TRANS

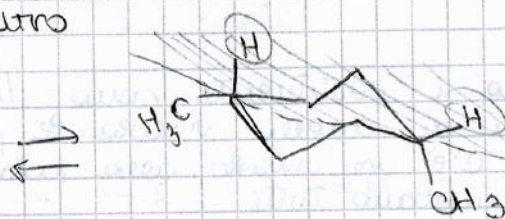
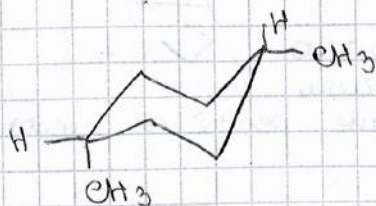


diequatorial - metil chair conformation

+ stabile

Tutti i sostituenti di un cicloesano sono o assiali o equatoriali, ma questo non turba cis o trans! (cambia un CH3 ma anche l'altro)

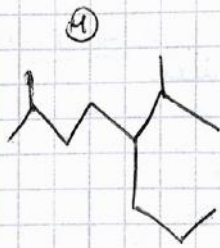
CIS



↗↘  
equivalente stabili

ordine alfabetico dei R-

idrocarb. alifatico



5-isopropil - 2-metilotano



3,3-diethyl - pentano



1,1 - dimetilciclopropano

(1)vinilcicloesano



idrocarburo alifatico



Stirene

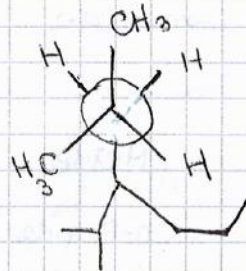
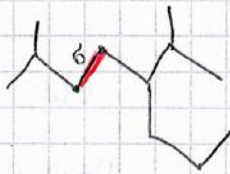
idrocarb. aromatico

qualsiasi posizione è equivalente

REGOLE

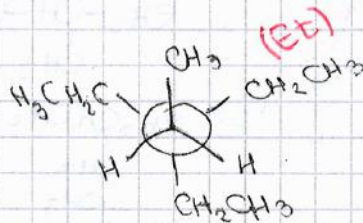
- 1) individuare il sistema base (s.b.)
- 2) riconoscere le ramificazioni
- 3) nome del s.b.
- 4) nome delle ramificazioni
- 5) posizioni (tramite numerazione s.b.)
- 6) scrivere i R- in ordine alfabetico

④: Proiezione di Newmann



C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>

②



Esercizio

Individuare gli enanti

• (2-etil-1-propene) no

2-metil-1-butene



non può esserci isomeria geometrica



2 reattività dei sistemi ad quello:

1<sup>a</sup>: aprirsi

2<sup>a</sup>: addizione al doppio legame

## ISOMERIA OTTICA

R e S.

La luce piano polarizzata, quando incontra 1 isomero ottico, subisce una rotazione del piano di polarizzazione.

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

d = rotazione osservata

c = concentrazione (g/mL)

l = lunghezza della cella (dm)

D = luce gialla da lampada a sodio

t = temperatura (Celsius)

• Tipi di attività ottica:

Destrogiro  
Levo giro

(+)

(-)

nuova notazione

d-

l-

vecchia notazione

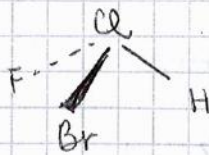
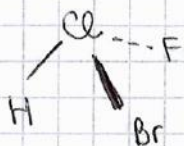
Sono puramente sperimentali

Ci sono molecole con lo stesso contenuto atomico ma si differenziano per attività ottica (che poi implica reattività chimica, utilizzo farmaceutico...)

Un oggetto senza simmetria è CHIRALE → associato a isomeria ottica

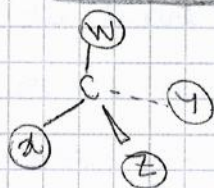
Es: mani: sono speculari ma non sono sovrapponibili

### ENANTIOMERI



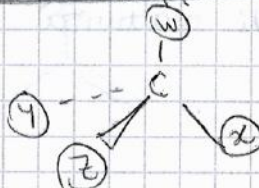
Molecola chirale

Gli enantiomeri danno uguali ed opposte notazioni



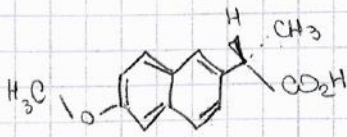
destrogiro

Enantiomeri

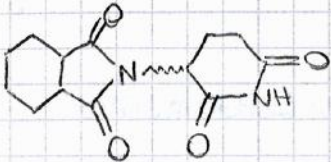


levogiro

Es: Aleve® → Naprozen



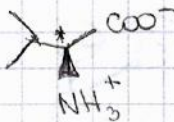
Es: Talidomide



1<sup>a</sup> ip: era una miscela dei 2 isomeri

2<sup>a</sup> ip: era completamente benefico, ma poi ha isomerizzato nell'organismo

Es: valina

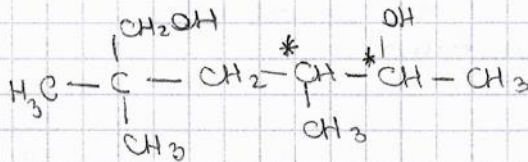


Quanti stereoisomeri sono possibili?

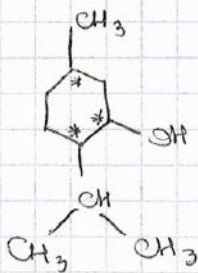
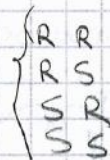
Massimo  $m^{\circ}$  di stereoisomeri ottici =  $2^m$

con  $m = m^{\circ}$  di stereocentri

Es:



$$2^2 = 4$$



$$2^3 = 8 \text{ stereoisomeri}$$



più  
(indica che non ci sono stereoisomeri)

2 enantiomeri non sono separabili con distillazione  
 2 diastereoisomeri si.

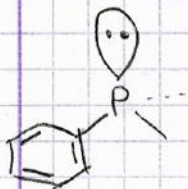
Un modo: prendere 1 cristallo per volta e fare la polarimetria su ogni cristallo.

Altro modo: trasformo gli enantiomeri in diastere, poi li separo.

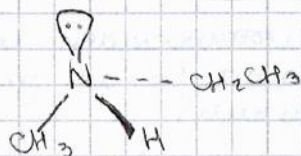
### Altri stereocentri oltre al carbonio stereogenico

Ogni atomo tetraedrico con 4 diversi gruppi è potenzialmente stereogenico.

- Atomi piramidali con 1 coppia non condivisa.

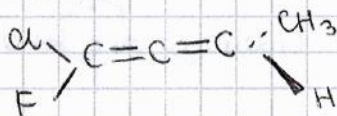


- Inversione delle piccole ammine

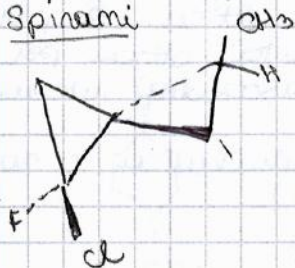


Da un istante all'altro la config. si inverte. Isomerizzazione rapidissima e continua  $\Rightarrow$  non crea un  $d \neq 0$   
 Effetto ombrello.

- Ammine grane e rigide  $\rightarrow$  bloccano l'ombrello, attività ottica
- Non tutti gli stereocentri sono atomi, possono essere gruppi di atomi



- Spinami



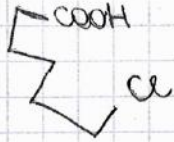
- Molecole ad elica

ALCOU

Prefisso: idrossi-  
 Suffisso: -olo

ACIDI CARBOSSILICI

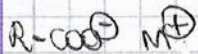
Prefisso: carboni-  
 Suffisso: acido ...-oico



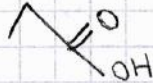
acido 6-cicloesanoico

R-COOH o Ar-COOH  
 ↳ gruppo alchilico ↳ gruppo aromatico

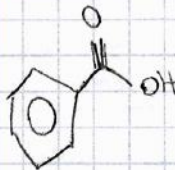
SALI CON ACIDI CARBOSSILICI




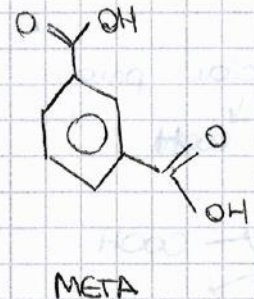
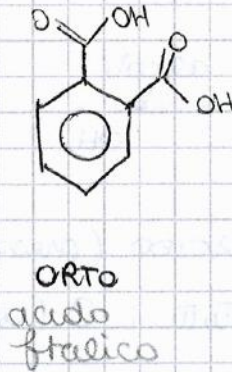
- H-COOH acido metanoico, acido formico (formiche nere)
- CH<sub>3</sub>COOH acido acetico
- CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH acido propanoico, a. propionico



- CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH acido butanoico, a. butirico

-  (acido benzoicarbossilico), a. benzoico

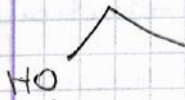
-  A. tereftalico  
 (3 isomeri di posizione, metameri)  
 PARA



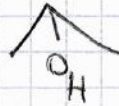
acido ftalico?

## Alcoli

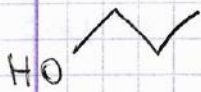
• 1-propanolo



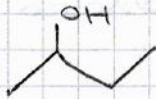
2-propanolo



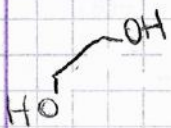
• 1-butano



2-butano

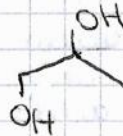


• etanodio

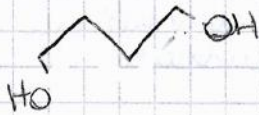


glicole  
etilenico

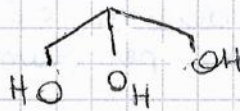
• 1-2-propanodio



• 1-4-butandio



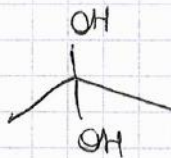
• 1-2-3-propanodio



glicerina  
glicerolo

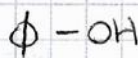
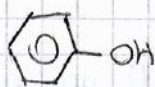
Pet  $\swarrow$  glicole etilenico  
 $\nwarrow$  acido tereftalico

• 2,2-propanodio



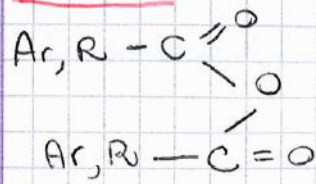
è un (diolo geminale.) Non è tipico avere 2 gruppi OH sullo stesso C

• Alcoli aromatici FENOLI (Ar-OH)



R può essere anche idrogeno

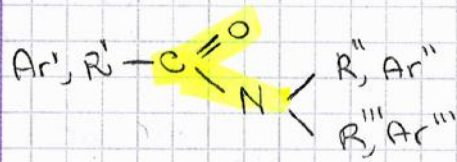
⊗ ANIDRIDI



gruppo anidride ?

⊗ derivati degli acidi carbonilici

AMIDI e AMMIDI



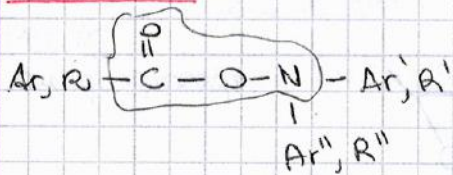
ESTERI e AMMIDI CICLICHE

Gli Ar, R possono unirsi a formare un ciclo

LATONI → esteri ciclici

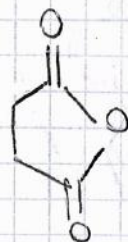
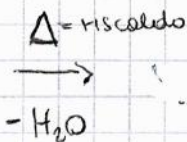
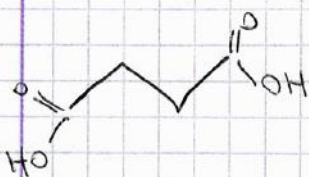
LATAMI → ammidi cicliche

URETANO



Es

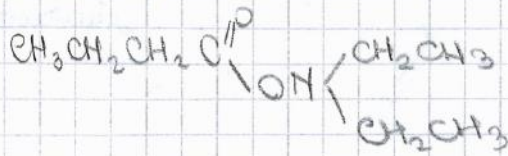
Acido succinico (acido butandiaco)



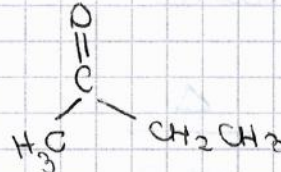
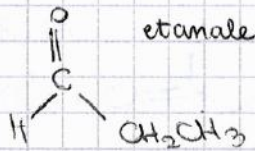
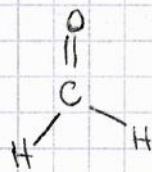
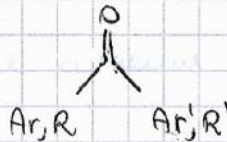
anidride succinica (anidride butandiaca)

N,N - dietilbutanamide

N = sostituzione fatta sull'N



$\text{C}=\text{O}$   
Gruppo carbonile



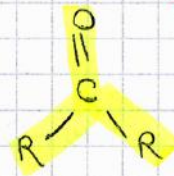
$\text{C}=\text{O}$   
 GRUPPO CARBONILE



ALDEIDI

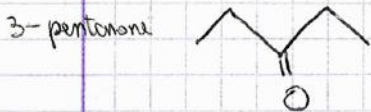
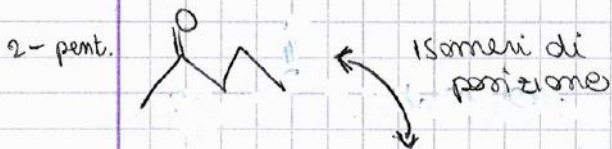
-ALDE

CHETONI

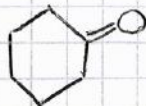


-ONE

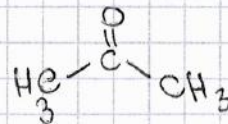
• Pentanone :



• Cicloesetanone

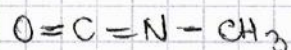
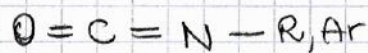


Propanone (acetone)

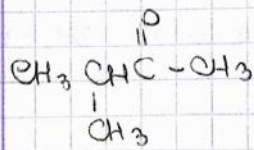


ISOCIANATO

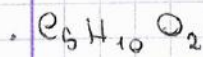
Gruppo isocianato



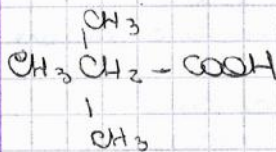
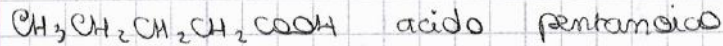
Metilisocianato, Gas. Precursore dei fertilizzanti.  
 Bho Pal: incidente chimico



3-metil-2-butanone

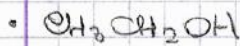


R-COOH (acidi carbossilici)

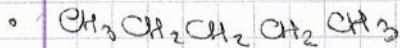


acido 2,2-dimetilpropanoico

→ Isomeri di costituzione



↑  
etanolo

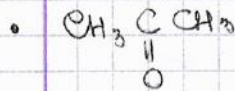


n-pentano

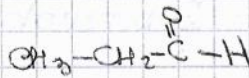


ciclopentano

non sono isomeri

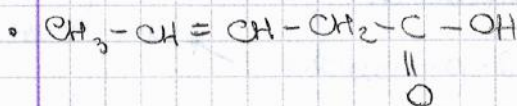


propanone

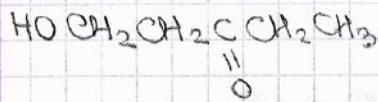


propanale

isomeri



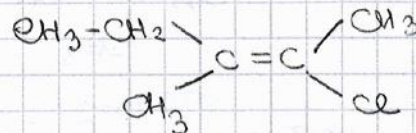
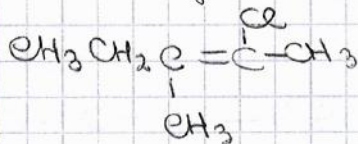
acido 3-pentenoico



1-idrossi-3-pentanone

} non sono isomeri

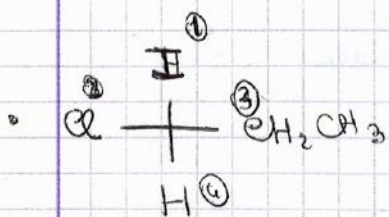
→ Isomeri geometrici



Trans

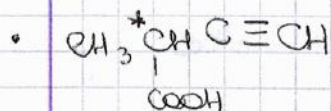
2-cloro-3-metil-2-pentene



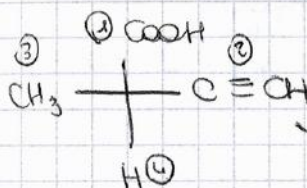
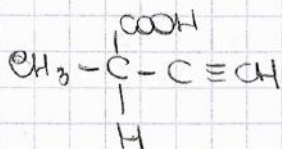


S

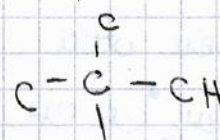
eloroiodopropano



acido 2-metil-3-butinoico

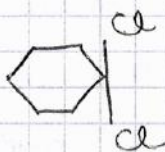


R



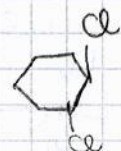
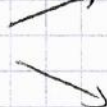
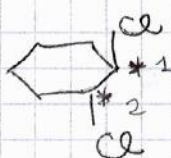
• Composti sostituiti:

1,1



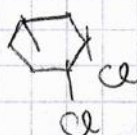
isomeria conformazionale

1,2



TRANS

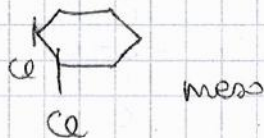
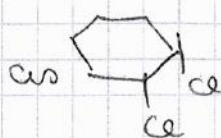
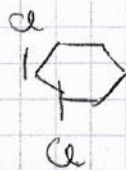
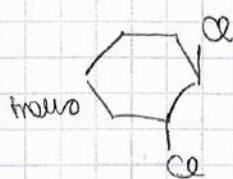
1R



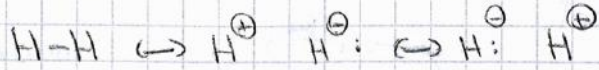
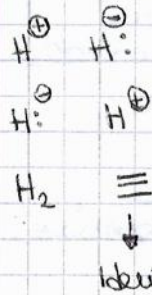
CIS

C\* ha 4 sostituenti

- Cl
- H
- ciclo in 1 verso
- ciclo nell'altro verso



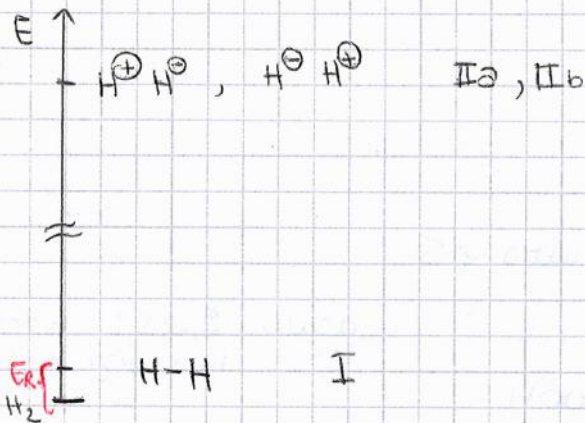
Altre proposte possibili



3 strutture  
limiti:  
una covalente  
due ioniche

3 facce della stessa molecola, possono essere pensate come  
coesistenti  
coesistono, si alternano. Formano il sistema di risonanza della  
molecola.

Vi sono strutture limite che meglio rappresentano la molecola  
reale? Sì, la 1<sup>a</sup>



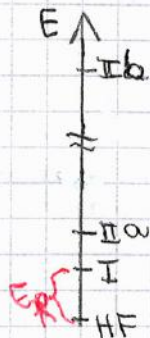
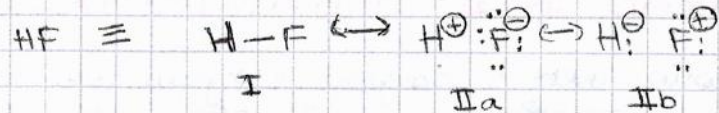
è molto meno probabile  
che due atomi di H  
si incontrino e delocalizzino gli e-

Struttura reale: ibrido di tutte le strutture limiti

la sua energia è inferiore a quella di I, la differenza è  
chiamata energia di risonanza ( $E_R$ )

Più strutture limiti ci sono e più sono probabili, maggiore è  $E_R$ .

• ACIDO FLUORIDRICO



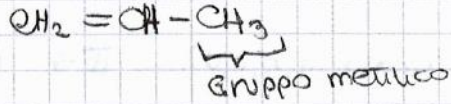
$E_R$  è molto maggiore di prima

Infatti ci sono 2 strutture limite che  
hanno un certo peso



Doppio LEGAME DELOCALIZZATO

oss

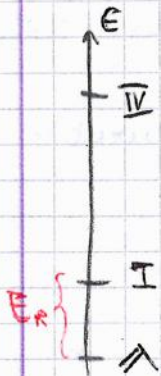


Il gruppo metilico cede degli e<sup>-</sup> di legame sul sistema C-C impoverendo il sistema C-H. Spesso il metile fa questo effetto.

Si parla di EFFETTI ELETTRONICI

Questo:

effetto iperconiugativo (trasferisce elettroni di un legame  $\sigma$  su un altro legame)  
(Iperconiugazione del metile)



• Etilene = (non gode dell'effetto iperconiugativo del metile)

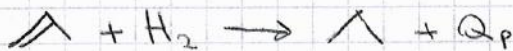
l' $E_R$  è minore perché gode di meno strutture limiti

$$E_R, \text{ } \text{I, IV}$$

∨

$$E_R, = \text{I}$$

•  $\text{//} + \text{H}_2 \rightarrow \text{/} + Q_e$  (addizione di H sul doppio legame)



$$Q_e = 32,8 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$Q_p = 30,1 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$$

l'etilene è meno stabile del propilene  $\Rightarrow$  c'è un legame  $\pi$  diverso da differenza di 2 kcal. mole<sup>-1</sup> è l'energia di stabilizzazione del propilene

Benzolo = benzene  
 ↓  
 nome da evitare

cicloesene





cicloesadiene



cicloesatriene

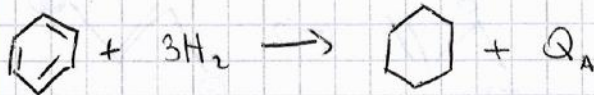


$$E_R = 36 \text{ kcal/mole}$$

 è in realtà  → ibrido



Esercizio: stimare  $Q_A$  idrogenazione 

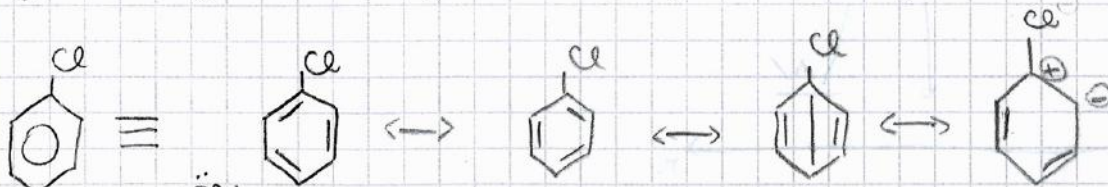
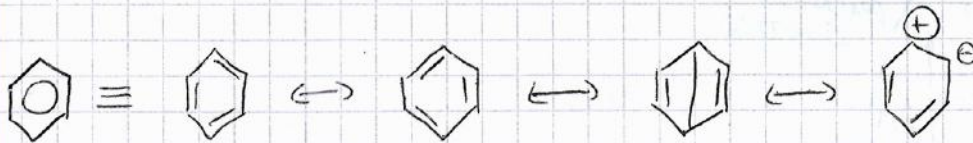


$$119,7 \text{ KJ/mole} \cong 30 \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}} \Rightarrow Q_A = 90 \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}}$$



$$Q_B = Q_A - E_R = 90 - 36 = 54 \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}}$$

$Q_B$  (valore vero) è << valore che ci aspettavamo ( $Q_A$ )

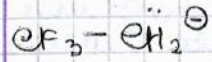
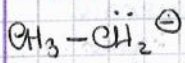


il cloro deposita un suo doppietto atomo per farlo risuonare. la carica è + sul cl

2) **Effetto mesomerico +M** (+ perché ceduto)

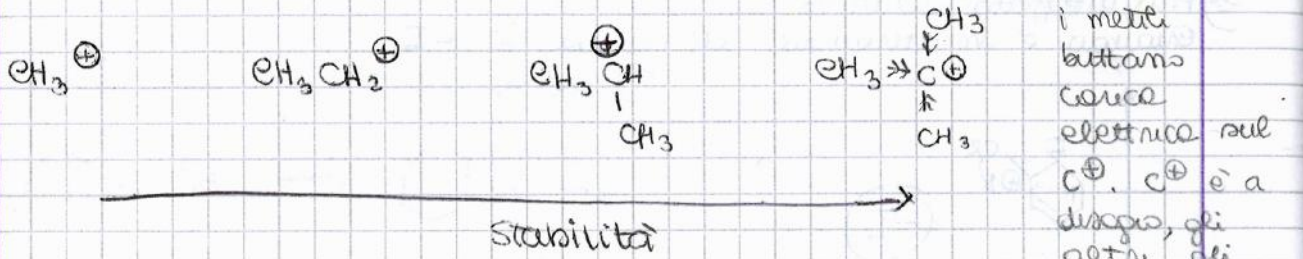
Spostamento fatto sui doppietti di non legame (n) → cariche e risonanze dei suoi doppietti

**CARBANIONI**



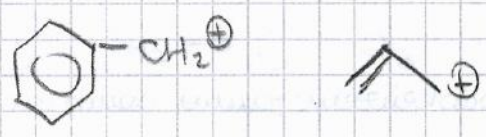
Carbocationi => (effetti tabulati)

Sostituito  $\text{CH}_3$ : +I, +M → doppio elettronico  $\sigma$ , di non legame, di cede.  
 ↓  
 spinge la carica

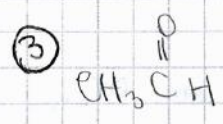
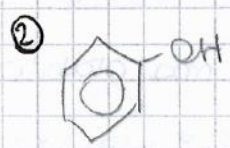
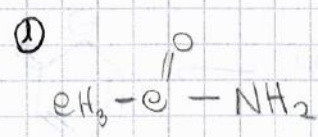


i metili buttano carica elettronica sul  $\text{C}^+$ .  $\text{C}^+$  è a disopra, gli altri gli danno un po' di nuvola elettronica

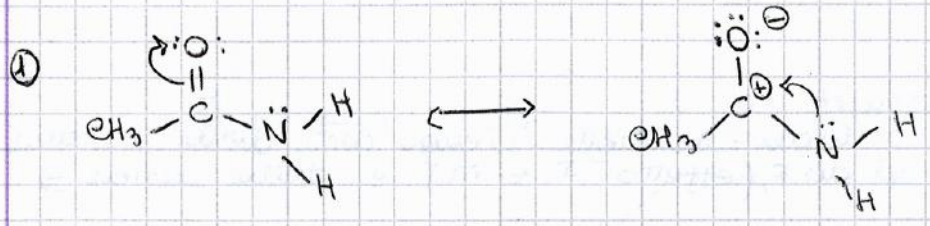
Permettere i carbocationi alilico e benzilico



ESERCIZIO

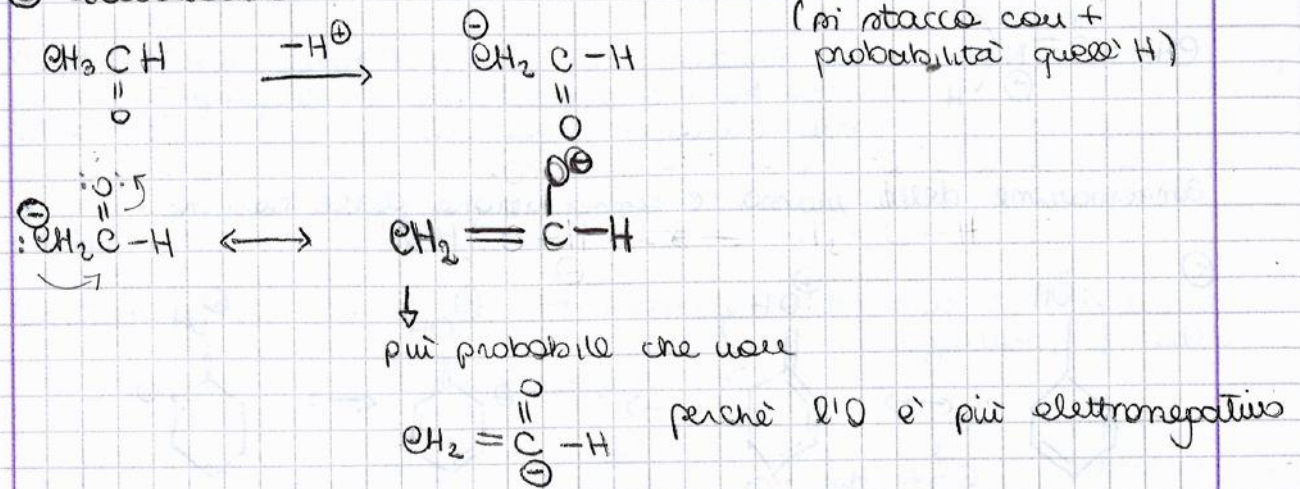


- ① Acetamide (etanamide)
- ② Fenolo
- ③ Acetaldeide (etale)



d'origine è elettronegativo => si carica negativamente

③ acetaldeide



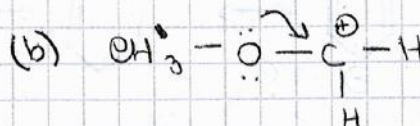
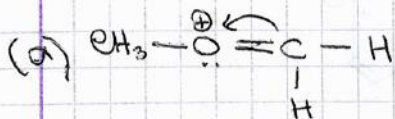
Anche questo anione è facile da formare

Regole di risonanza

- 1) Tutte le strutture limite devono avere lo stesso n° di elettroni di valenza
- 2) obbedire alla regola del  
legame covalente
- 3) Mai permutare gli spettramenti di nuclei. Non sono equilibri, sono risonanze. Non forme isomere, sono sistemi mesomere  
es: un alcol non diventa un etere
- 4)

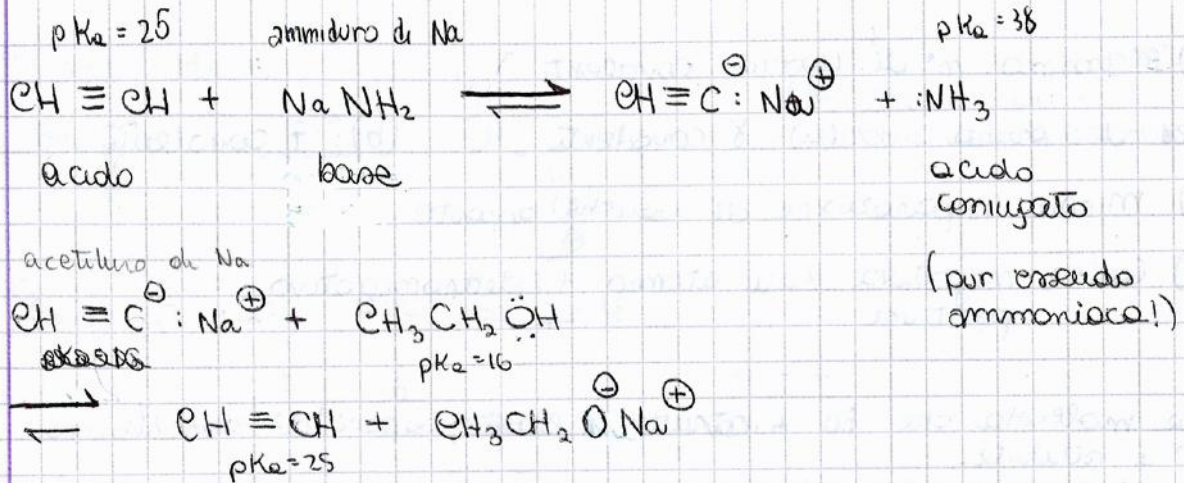
Importanza delle strutture

- 1) Gruppi di valenza riempiti  
es:  $\text{H}^+$  è + grado di  $\text{H}^-$



Contributo maggiore

Contributo minore



**Costanti Acide  $K_a$**

$$K_a \quad \text{p}K_a \quad K_a : \text{p}K_a = [\text{H}^+] : \text{pH}$$

• Acido perclorico:  $K_a = 10^8 \Rightarrow \text{p}K_a = -8$

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$$

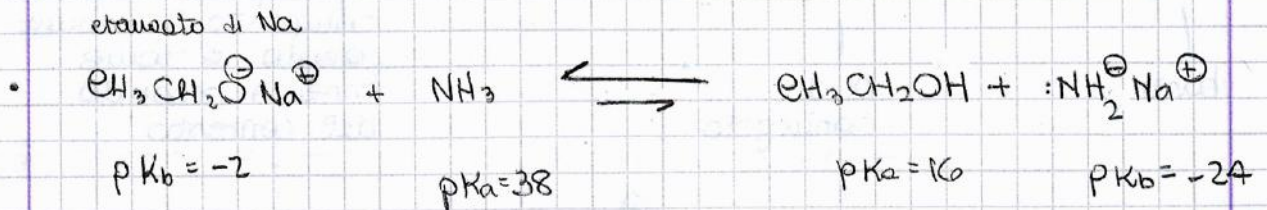
• Metano  $K_a = 10^{-40} \Rightarrow \text{p}K_a = 40$

$\text{p}K_a \uparrow \Rightarrow$  difficoltà dissociazione  $\Rightarrow$  acidi deboli

• Acetilene  $\text{p}K_a = 25$

•  $\text{NH}_3$   $\text{p}K_a = 38$

Gli equilibri acido/base si spostano sempre verso l'acido più debole ( $\text{p}K_a$  + alto)



**Costante basica  $K_b$**

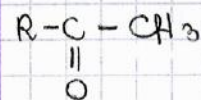
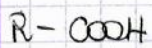
$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$  (approssimazione dell' $\text{H}_2\text{O}$ )

della sua base coniugata

Bornola ↑ ⇒ instabilità del sistema

Acidità ↑ ⇒ stabilità

Esercizio : ORDINE DI ACIDITÀ



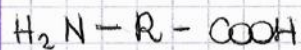
↑  
acidità

acidi carbossilici >

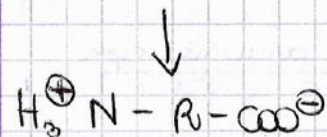
ammidi >

chetoni

Esercizio

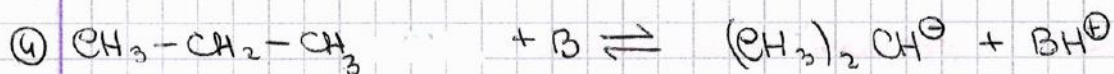
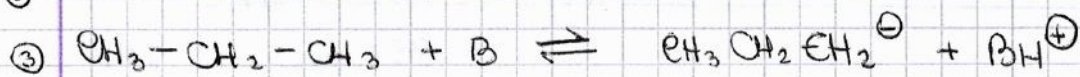
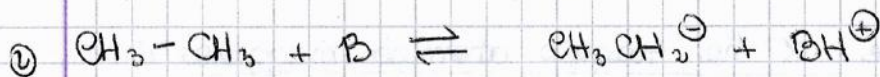


Aminoacido



d'acido + forte cede il  
protoni → l'equilibrio  
si gioca nella stessa  
struttura

### EFFETTI ELETTRONICI



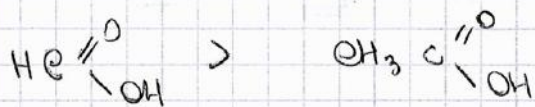
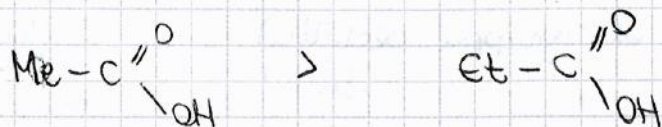
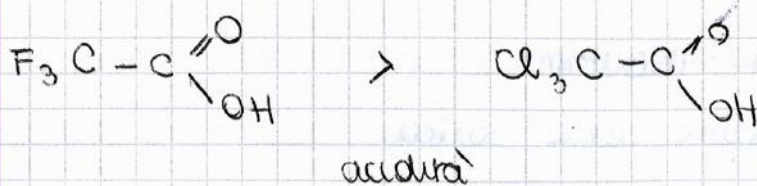
③ ④ d'H m' entro del metile (C primario) o del  
metilene (C secondario)

pKa    ① 40    ② 42    ③ 42    ④ 44

④ : acido + debole

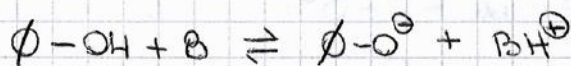
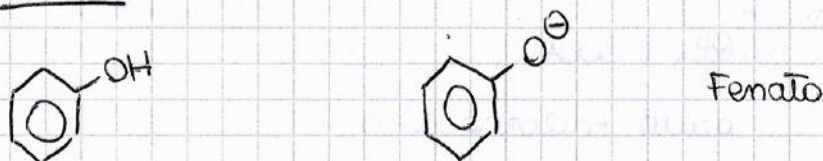
E' più difficile spostare un H<sup>+</sup> dal C secondario che dal  
C primario



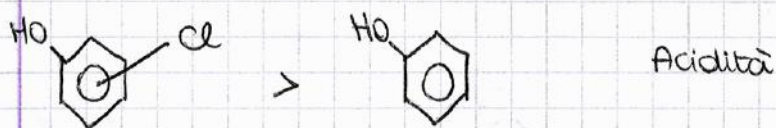


Per aumentare l'acidità di  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{mi libero del Me} \\ \text{uso degli alogeni} \end{array} \right.$

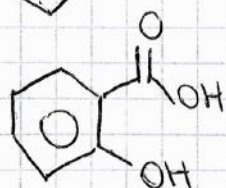
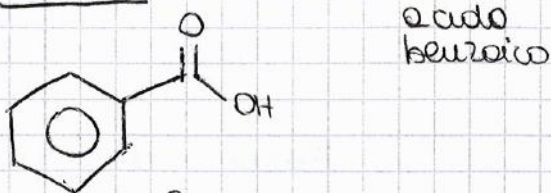
Esercizio



la risonanza del fenato spiega la sua stabilità



Esercizio



acido orto idrossibenzoico

$\text{pK}_a \cong 3$

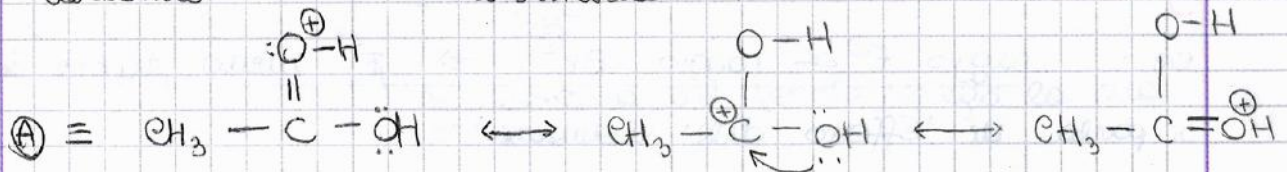
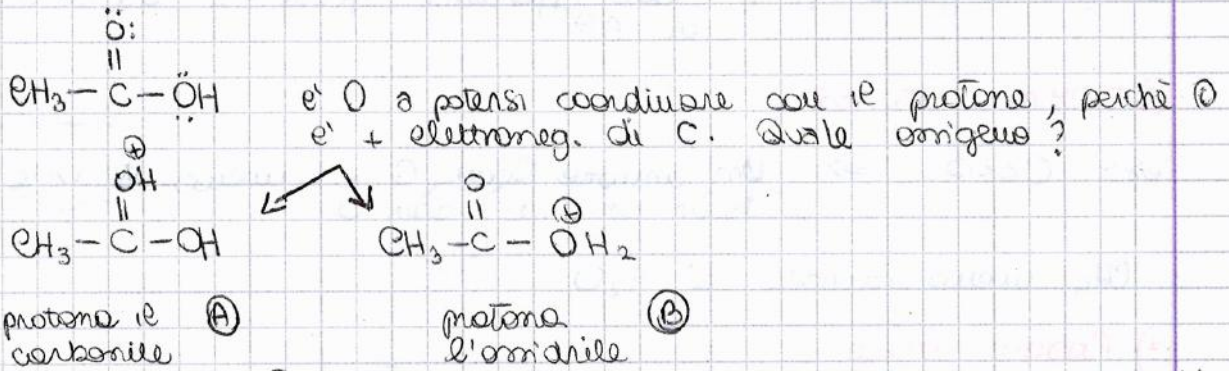
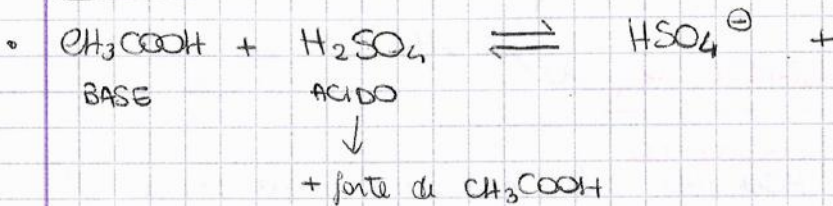
H-bonding (poca distanza tra O e H)

Spiegazione :  $sp^3$   $sp^2$   $sp$

Il contributo s nell'  $sp$  è 1:1 rispetto al p.  
 S nell'  $sp^2$  è 1:2 rispetto a p.  
 S nell'  $sp^3$  è 1:3 rispetto a p.

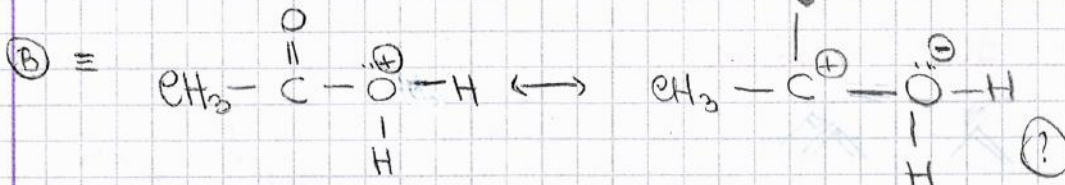
Via via che cresce il carattere s si permette una migliore gestione / localizzazione della carica  $\ominus$

Esercizio

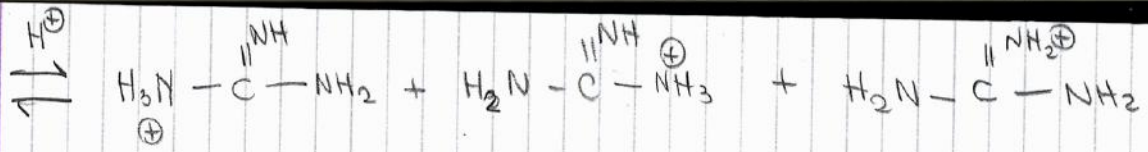


Ci sono diverse strutture limiti, piuttosto stabile

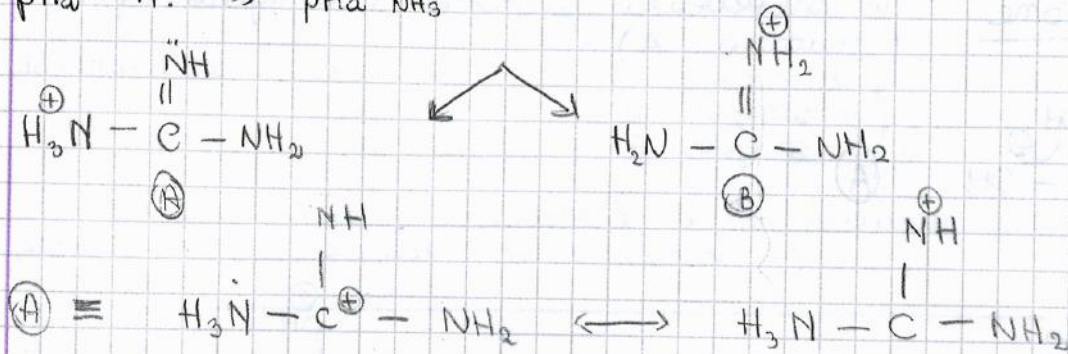
pseudo elettroni N dell'omigeeo dell'omigeeo



Panacea di preferenza sul carbonile



$pK_a = 14. \gg pK_a NH_3$

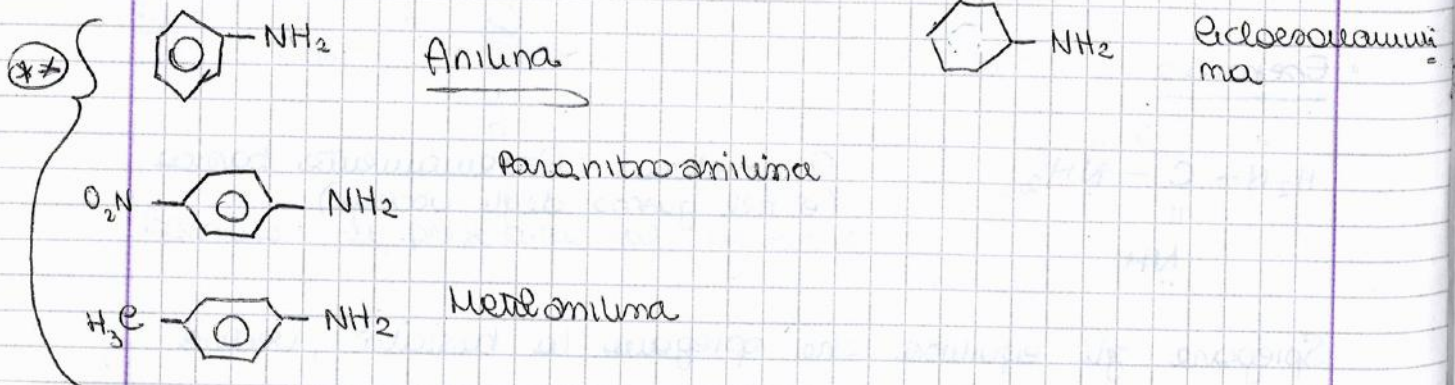


La guanidina può formare 3 sistemi protonati, stabilizzabili dai doppietti N e π

### AMMINE

Composti con N legato a H e gruppi R o Ar. Sono da vedersi come derivati di  $NH_3$

|     |              |      |          |  |            |  |
|-----|--------------|------|----------|--|------------|--|
|     | $NH_3$       | 9,3  | } $pK_a$ |  |            |  |
| I   | $CH_3NH_2$   | 10,6 |          |  | primaria   | ← metilammine<br>(radical funzione)<br>o, meglio,<br>metamammine<br><br>m-metila |
| II  | $(CH_3)_2NH$ | 10,8 |          |  | secondaria |  |
| III | $(CH_3)_3N$  | 9,8  |          |  | terziaria  |  |



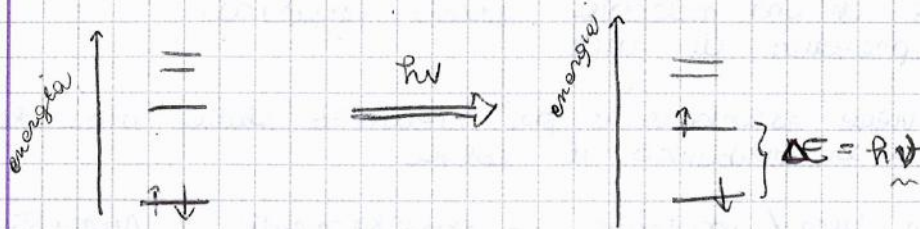
$\therefore VIS < 10^2 \frac{kcal}{mol}$

es:

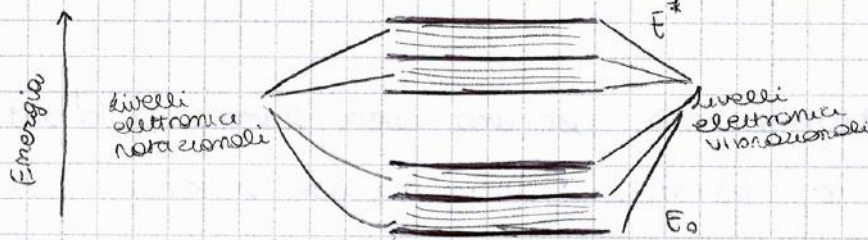
Accendo la luce: trasferisco  $\approx 100 kcal$  per mole di fotoni

Cosa fa una molecola ricevendo  $100 \frac{kcal}{mol}$  ?

• ASSORBIRE

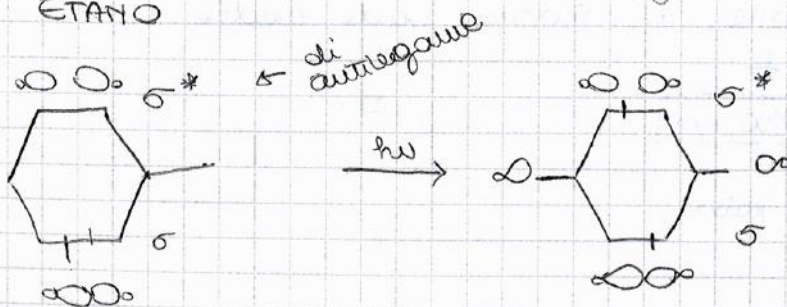


Se riesco a capire se avviene assorbimento e che  $\lambda$  riguarda, posso dire qualcosa sulla sostanza



La radiazione fa muovere elettroni e inoltre ha influenza su vibraz e rotaz

es ETANO



$\lambda_{max} = 135 nm$

Ci vuole l'energia corrispondente a  $\lambda = 135 nm$  per poter avere la transizione.  $\rightarrow$  alta energia

Con queste misure possiamo trarre solo info sul tipo di molecola

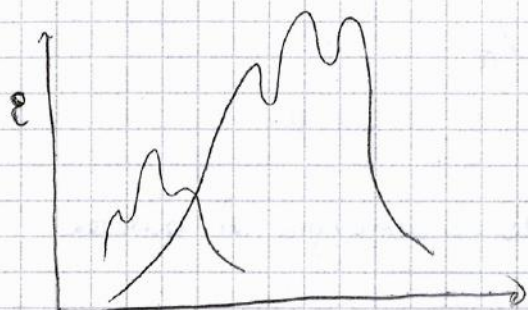
### SISTEMI CONIUGATI

Se aggiungo più di un //, le transizioni tra i  $\pi$  avvengono a energie minori

### QUANTITÀ ALIENI

$\epsilon$ : assorbanza molare

A: assorbanza



### Gruppi Cromofori

Si divide la molecola in parti.

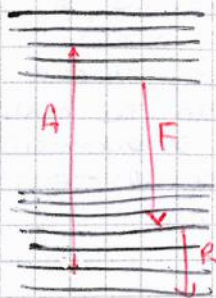
Funzioni in grado di assorbire  $\rightarrow$  CROMOFORO

Nel campo dei coloranti si dice "cromoforo" per una funzione che assorbe nell'UV visibile

• EFFETTI BATOCROMICI - IPSOCROMICI

↓  
spinge l'assorb verso  $\lambda \uparrow$

↓  
Spinge l'assorb verso  $\lambda \downarrow$



A e F come transizione tra spettri rotazionali e vibrazionali

Assorbimento, fluorescenza e rotazione

$I < I_0$  luce che va al detector o rivelatore. Determiniamo lo spettro.

Le riduzioni nel portacouplione hanno concentrazioni  $\neq$

$m =$  molecole ( $\lambda$ )

$S =$  area

$b =$  spessore del couplione (solido) o del portacouplione (liquido)  
CAMMINO OTTICO

distanza alla quale possono avvenire le interazioni tra energia e materia.

Dell'interno  $b$  considero un  $dx$  infinitesimo

$d =$  SEZIONE DI CATTURA DEI FOTONI

possiamo osservare una diminuzione di intensità nella fetta infinitesima

-  $\frac{dI_x}{I_x}$  Come varia  $I_x$  rispetto all'intensità incidente?

Immagino che la diminuzione dipende dal  $m^\circ$  molecole

$dm = m^\circ$  molecole nello spessore  $dx$

Qual è la distribuzione delle molecole?

La diminuzione dell' $I$  dipende dalla capacità delle molecole di assorbire  $\rightarrow d$

$$- \frac{dI_x}{I_x} = \alpha \frac{dm}{S}$$

PROBABILITÀ  
DI COLLISIONE

$$- \int_{I_0}^I \frac{dI_x}{I_x} = \int_0^m \alpha \frac{dm}{S}$$

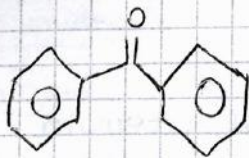
$$- \ln \frac{I}{I_0} = \alpha \frac{m}{S} = \alpha \frac{nb}{V} = \alpha bC$$

Passo ai log decimali:  $-\log \frac{I}{I_0} = \frac{2.303}{2.303} \alpha bC$

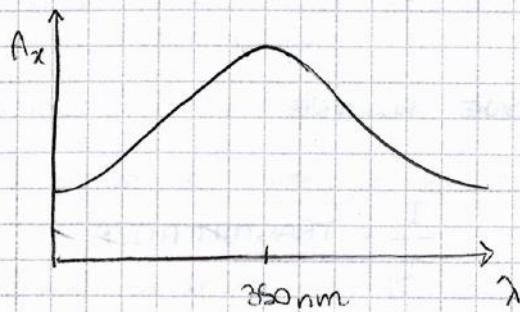
Metodo 1: curva di taratura

$C_x$ : concentrazione dell'analita, ignota

BENZOFENONE (un chetone)



Analisi SPETTROFOTOMETRICA • VISIBILE



Scelgo  $\lambda$  a cui corrisponde  $A_{max}$

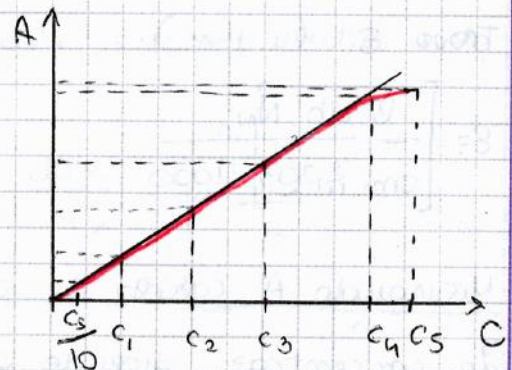
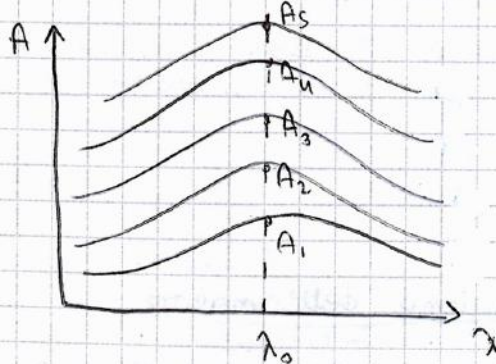
Preparo un certo n° di concentrazioni note crescenti:

$C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$

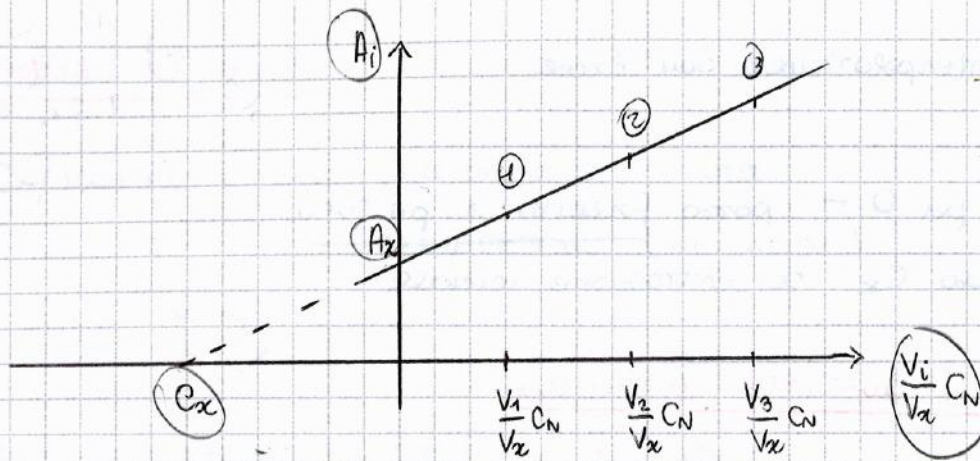
In ogni contesto gli o.d.g. sono più o meno noti. Se no: trial & error

$\lambda_0$  ormai è determinata

|             |       |       |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|             | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $C_5$ |
| $\lambda_0$ | $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ | $A_4$ | $A_5$ |



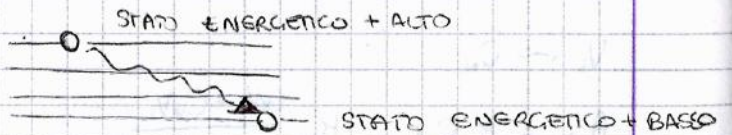
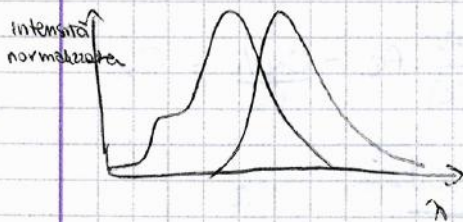
ei possono essere concentrazioni troppo elevate per cui Lambert-Beer non vale +. Allora non considero più quel punto, faccio magari un  $\frac{C_5}{10}$  diluito di 10 volte e trovo un altro pto



- Spettroscopia UV o elettronica fornisce spettri con limitate info strutturali (si ottengono grandi "panettoni")
- Lambert-Beer  $\Rightarrow$  <sup>permette</sup> analisi quantitativa attraverso spettroscopia UV
- Strumenti  $\left\{ \begin{array}{l} \text{curva taratura} \\ \text{metodo aggiunte standard} \end{array} \right.$

Scarsa risoluzione degli spettri = spettri "panciuti"

FLUORESCENZA



Transizioni tra stati con stessa molteplicità di spin

tempi della fluorescenza: nanosecondi

FOSFORESCENZA

Avvengono su tempi + lunghi. Diagramma Jablonski. Rimanipamento degli stati di spin

transizione che comporta variazione della molteplicità di spin (es: tripletto-singletto)

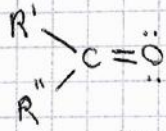
ASSORBIMENTO

transizioni ben specifiche, ma ci sono rotazioni e vibrazioni che danno panciuti a tutto lo spettro.



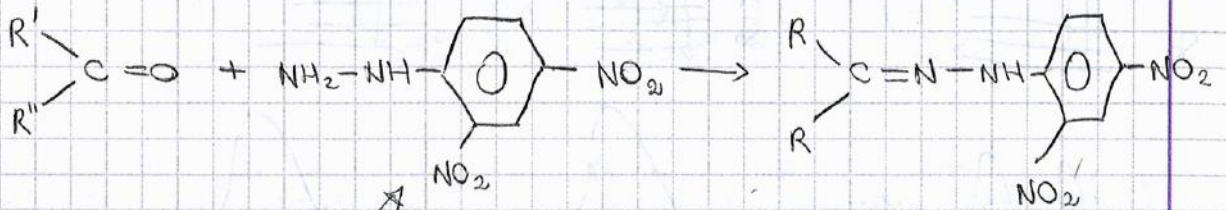
## FARE VERIFICHE CHIMICHE

Composto X, PM<sub>2</sub> incognito. Reagente R che abbia ε molto grande.



$\lambda_R$ . X non ha assorbimento a  $\lambda_R$ , R invece ha assorbimento forte lì.

Devo verificare che sia il composto che mi aspetto



Devo aver  
avuto  
completamente  
(7)

nel prodotto ho gli stessi cromofori di R

$$\lambda_R = 360 \text{ nm}$$

$$\epsilon \approx 20'000$$

$$\lambda = 360 \text{ nm}$$

$$\epsilon \gg 0$$

$$A = \epsilon b C = \epsilon b \frac{w}{PM \cdot V} = \epsilon b \frac{w}{PM \cdot V}$$

w è noto  
b, ε noti

⇒ vedo A sperimentalmente e trovo PM.

## Cinetiche di reazioni chimiche

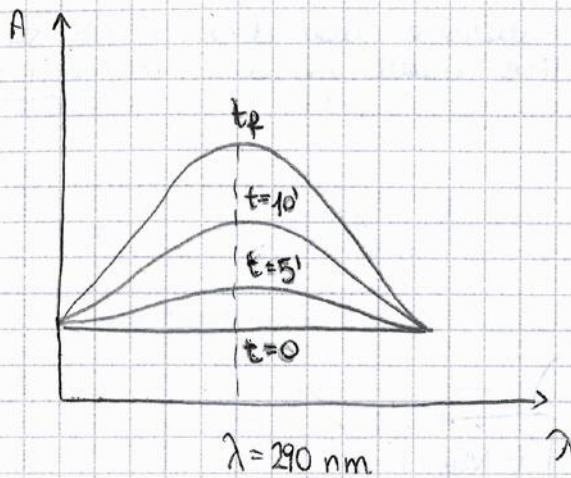
$A \rightarrow B$  velocità della reazione

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$$

$A+B \rightarrow C$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

velocità con cui C appare nel tempo



$$v_{c=N} = \frac{dA_{\lambda=290}}{dt}$$

Invece sperimentalmente la veloc. di formazione del prodotto non è uguale a quella di scomparsa dei reagenti

### RIASSUNTO

Se  $\epsilon$ , metto un composto molto assorbente. Ogni spettroscopia può monitorare le [ ] nel tempo  $\Rightarrow$  informazioni cinetiche.

Data questa reazione, quale spettroscopia useresti per determinare  $v$ ? UV-vis funziona se il composto è ad esempio un'aldeide o un chetone

### RIASSUNTO

$$A = f(c)$$

$$A_t = f(c_t)$$

variazione nel tempo

$$\frac{dc}{dt} = v$$

velocità di reazione

$$v = -\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} \quad \text{prodotto}$$