



Appunti universitari
Tesi di laurea
Cartoleria e cancelleria
Stampa file e fotocopie
Print on demand
Rilegature

NUMERO: 2210A

ANNO: 2017

A P P U N T I

STUDENTE: Caruso Carlotta

MATERIA: Fondamenti di Chimica organica - 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.**

FONDAMENTI DI CHIMICA ORGANICA

Ibridazione

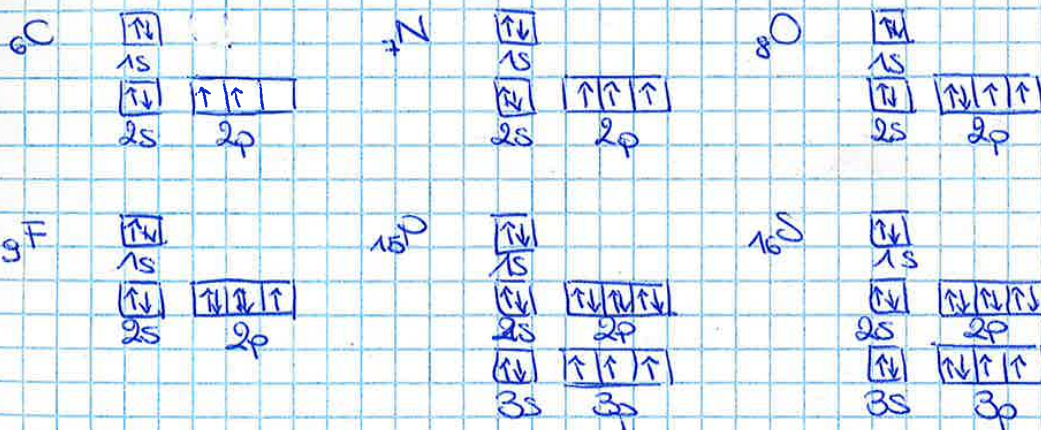
Per "CHIMICA ORGANICA" intendiamo la chimica dei composti contenenti CARBONIO, tuttavia sono presenti anche ALTRI ELEMENTI quali azoto, ossigeno, fosforo, zolfo, zolfo, zolfo, zolfo e zolfo. In chimica organica, inoltre, nonostante siano in gioco pochi elementi essi danno origine ad un numero molto grande di composti.

• CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE

Gli ELETTRONI si dispongono in ORBITALI, regioni di spazio in cui ha massima probabilità di trovarsi, che sono caratterizzati da NUMERI QUANTICI:

- PRIMARIO: $1, 2, 3, \dots$ → in relazione alla DIMENSIONE dell'orbitale
- SECONDARIO: s, p, d, f, \dots → in relazione alla FORMA dell'orbitale
- MAGNETICO: x, y, z → in relazione alla DIREZIONE dell'orbitale
- SPIN: $\pm 1/2$ → in relazione al VERSO in cui girano gli elettroni

Ogni orbitale ha un'ENERGIA BEN DEFINITA ed accoglie fino a 2 ELETTRONI. Gli elettroni occupano l'ORBITALE disponibile a PIU' BASSA ENERGIA (→ PAU) e quando sono disponibili più orbitali a pari energia essi occupano il MAGGIOR NUMERO di ORBITALI (SCENERGETICI (→ Hund))



Gli ELETTRONI del LIVELLO ENERGETICO MAGGIORE sono detti di VALENZA, quelli del LIVELLO ENERGETICO MINORE sono detti di CORE. Secondo la TEORIA della VALENZA gli ELEMENTI TENDONO a COMPLETARE il GUSCIO di VALENZA (= otetto) formando LEGAMI.

• IBRIDAZIONE del CARBONIO

La formazione del METANO (CH_4) implica che il carbonio dispone di 4 elettroni di valenza invece che 2, pertanto si assume che avvenga lo SPOSTAMENTO di un elettrone, dall'orbitale 2s al 2p, detto PROPORZIONE ELETTRONICA, in modo da formare 4 ORBITALI IBRIDI EQUIVALENTI e ISENERGETICI. Si parla in questo caso di IBRIDAZIONE sp^3 in cui i 4 orbitali si dispongono secondo una GEOMETRIA TETRAEDRICA con angoli di 109° . Tale processo determina un dispendio energetico bilanciato dalla minore repulsione elettronica e dalla formazione di legami σ . L'ORBITALE IBRIDO infatti può ospitare un lone pair o formare legami σ . Nel caso in cui contenga un doppietto elettronico libero si parla di GEOMETRIA TETRAEDRICA DISTORTA.

Legame Chimico Primario

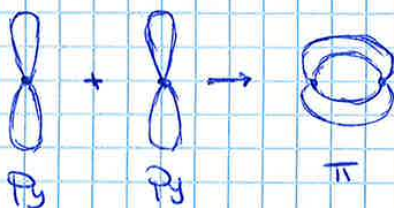
• TEORIA dell'ORBITALE MOLECOLARE (TOM)

Per SOVRAPPOSIZIONE di ORBITALI ATOMICI di ATOMI DISTINTI con CONDIVISIONE di DUE ELETTRONI si formano gli ORBITALI MOLECOLARI: l'ORBITALE di LEGAME ad ENERGIA più BASSA e l'ORBITALE di ANTI-LEGAME ad ENERGIA più ALTA. Le COPPE ELETTRONICHE NON CONDIVISE occupano gli ORBITALI di NON-LEGAME. Gli ORBITALI di LEGAME possono essere:

- ORBITALI σ → a MASSIMA DENSITA' ELETTRONICA LUNGO l'ASSE dei NUCLEI, FORTI, originati per SOVRAPPOSIZIONE di $s, s, sp_x, p_x + p_x$



- ORBITALI π → a MASSIMA DENSITA' ELETTRONICA SOPRA e SOTTO l'ASSE dei NUCLEI, DEBOLI, originati per SOVRAPPOSIZIONE di $p_y + p_y, p_z + p_z$



• CLASSIFICAZIONE dei TIPI di LEGAME PRIMARIO:

I legami primari possono essere:

- LEGAME IONICO → Un ATOMO PIÙ ELETTRONEGATIVO (A) Cede un ELETTRONE all'altro ATOMO PIÙ ELETTRONEGATIVO (B). L'atomo A assume la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede diventando un CATIONE, l'atomo B acquista l'elettrone e assume la configurazione elettronica del gas nobile che lo segue diventando un ANIONE. Questo legame è caratteristico di ACIDI e SALI

- LEGAME COVALENTE → si forma per CONDIVISIONE di 2 ELETTRONI forniti dai DUE ATOMI. Si parla di LEGAME COVALENTE PURO quando i due atomi hanno STESSA ELETTRONEGATIVITA', di LEGAME COVALENTE POLARE quando vi è DIFFERENZA di ELETTRONEGATIVITA'. La molecola polare viene detta DIPOLO a cui viene associato un MOMENTO DIPOLORE $\mu = e \cdot d$ (con e = carica, d = distanza in Å, μ = mom. dip. in Debye). Per le molecole biatomiche il momento dipolare è il dipolo di legame, per quelle poliatomiche è pari alla somma vettoriale dei dipoli dei singoli legami.

Si definisce CARATTERE IONICO (CI) del legame:

$$\% CI = ((E_A - E_B) / E_A) \cdot 100 \quad (\text{con } E_A > E_B)$$

- LEGAME DATIVO → si forma per CONDIVISIONE di DUE ELETTRONI forniti da UN SOLO ATOMO e diventa un LEGAME COVALENTE.

Solubilità e Tensione superficiale:

• SOLVENTE e SOLUTO

Una soluzione liquida è costituita da un soluto solido o liquido che si dissolve in un solvente liquido. Le molecole e gli ioni del soluto non esistono in soluzione come particelle isolate, sono bensì solvate. Ogni particella di soluto è circondata da un certo numero di molecole di solvente ed è la formazione di questi legami secondari che fornisce l'energia necessaria per rompere quelli che tengono insieme le molecole del soluto.

• TIPI di SOLVENTE

La solubilità dei composti organici, tipicamente non ionici, dipende principalmente dalla loro polarità e disponibilità a formare legami idrogeno. Per questo motivo distinguiamo:

- SOLVENTI POLARI → Solventi con spiccata polarità, come acqua o alcoli
- SOLVENTI APOLARI → Solventi non polari, detti anche idrofili, come gli idrocarburi
- SOLVENTI PROTICI → Solventi che contengono idrogeno legato ad ossigeno o azoto e formano legami idrogeno
- SOLVENTI APROTICI → Solventi con elevata costante dielettrica, ma non in grado di formare legami idrogeno.

Per i soluti ionici occorre una GRANDE ENERGIA per vincere le forze che tengono il reticolo cristallino e questa energia è fornita dalle INTERAZIONI tra soluto e solvente che si uniscono con LEGAMI IONE-DIPOLO. Il solvente deve quindi essere FORTEMENTE POLARE e con ALTA COSTANTE DIELETTRICA, ovvero con proprietà isolanti che diminuiscono l'attrazione tra ioni opposti nel solvente. Anche i SOLVENTI APROTICI possono sciogliere composti ionici: essi sono molto polari, ma non possono formare legami idrogeno e vengono i composti ionici PER SOLVATAZIONE dei cationi e non legandosi con gli anioni, possono esistere le reattivi del questi ioni.

I liquidi ionici sono solventi soggetti di ricerca in quanto sono SALI allo STATO LIQUIDO a BASSE TEMPERATURE poiché contengono grandi cationi organici.

• TENSIONE SUPERFICIALE

La TENSIONE SUPERFICIALE è la forza che AGISCE TANGENZIALMENTE per opporsi all'ESPANSIONE della superficie libera del liquido. Le INTERAZIONI MOLECOLARI all'INTERNO del liquido sono in EQUILIBRIO poiché agiscono in tutte le direzioni. Le molecole in SUPERFICIE risentono di una FORZA ATTRATTIVA VERSO il LIQUIDO CONTROBILANCIATA dalla TENSIONE SUPERFICIALE (γ) espressa in dyne/cm (mN/m).

Quando INTRODUCENDO un SOLUTO si MODIFICA la TENSIONE SUPERFICIALE significa che si sono create DIFFERENZE di CONCENTRAZIONE tra l'interno della soluzione e la sua superficie perché le molecole/ioni del soluto si ATTRAGGONO con FORZE di INTENSITÀ DIVERSA rispetto alle molecole del solvente. Se le molecole del soluto si ATTRAGGONO PIÙ di quelle del solvente, si avrà una MAGGIORE CONCENTRAZIONE all'INTERNO della soluzione a cui segue un INNALZAMENTO della TENSIONE SUPERFICIALE e VICEVERSA per le molecole del solvente.

I Composti della Chimica Organica: Composti Base

Secondo la International Union of Pure and Applied Chemistry (-IUPAC) i composti si distinguono in:

- COMPOSTI BASE → IDROCARBURI ed ETEROCICLICI
- COMPOSTI DERIVATI → COMPOSTI BASE a cui vengono SOSTITUITI uno o più ATOMI d'IDROGENO

CLASSIFICAZIONE degli IDROCARBURI

Gli IDROCARBURI sono MOLE COLE contengono SOLO CARBONIO e IDROGENO. Possono essere:

- ALIFATICI → CATENE APERTE di atomi di carbonio
- ALI CICLICI → CICLI di ATOMI di carbonio
- AROMATICI → COMPOSTI CICLICI, PLANARI, con $4n+2$ ELETTRONI DELOCALIZZATI ↓ sp^2

Gli IDROCARBURI ALIFATICI possono avere CATENA LINEARE o RAMIFICATA. Essi possono essere:

- SATURI → SOLO LEGAMI SETTRICI, ibridi sp^3
- INSATURI → LEGAMI MULTIPLI, ibridi sp^2 ed sp

Gli IDROCARBURI SATURI sono gli ALCANI (o PARAFFINE) ed i CICLOALCANI. Gli IDROCARBURI INSATURI sono: ALCHENI, se hanno doppio legame, CICLOALCHENI, DIENI, ALCHINI, se hanno triplo legame.

Gli IDROCARBURI AROMATICI sono gli ARENI.

ALCANI o PARAFFINE

Rispondono alla FORMULA BRUTA C_nH_{2n+2}

n	Formula bruta	nome
1	CH_4	metano
2	C_2H_6	etano
3	C_3H_8	propano
4	C_4H_{10}	butano
5	C_5H_{12}	pentano
...
9	C_9H_{20}	nonano
...
18	$C_{18}H_{38}$	ottadecano
...
20	$C_{20}H_{42}$	eicosano

Da questo termine della serie in poi, ad uguale formula bruta possono corrispondere formule di strutture diverse, ovvero composti diversi detti ISOMERI PIANI di POSIZIONE

I RADICALI delle catene ramificate possono essere PRIMARI, SECONDARI o TERZIARI a seconda che il CARBONIO sia LEGATO rispettivamente ad ALTEURO DE, SOLO UNO o NESSUN ATOMO di IDROGENO.

Gli ALCANI possono essere GASSOSI (C_1-C_4), LIGUIDI (C_5-C_9), SOLIDI ($C_{10}-\infty$). Sono poco reattivi poiché APOLARI e SATURI. Reagiscono industrialmente attraverso solo: la COMBUSTIONE,

• ALCHINI

Rispondano alla FORMULA BRUTA C_nH_{2n-2}

n	formula bruta	nome
2	C_2H_2	acetilene ^{gommolo}
3	C_3H_4	propino
4	C_4H_6	butino
5	C_5H_8	pentino
7	C_7H_{12}	eptino
9	C_9H_{16}	nonino
18	$C_{18}H_{34}$	ottadecino
20	$C_{20}H_{38}$	eicosino

Con riferimento ai materiali polimerici, l'ALCHINO più interessante è l'ACETILENE (ciclino gommolo).

Gli ALCHINI sono APOLARI, ma REATTIVI poiché INSATURI. La PRESENZA del TRIPLO LEGAME permette REAZIONI di ADDIZIONE per ROTTURA dei LEGAMI π .

• ALCICLI

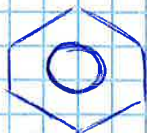
Sono costituiti da CICLI di ATOMI di CARBONIO e possono essere sia SATURI, come i CICLOALCANI, che INSATURI, come i CICLOALCHENI e i CICLOALCHINI.

I CICLOALCANI sono SOLVENTI ampiamente usati industrialmente.

• AROMATICI

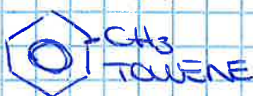
ME/N

Un IDROCARBURO è AROMATICO se è una MOLECOLA CICLICA, PIANA, con $4n+2$ ($n =$ numero intero) ELETTRONI DELOCALIZZATI. Capostipite degli aromatici è il BENZENE (C_6H_6) in cui i 3 LEGAMI π sono DELOCALIZZATI sulla molecola, pertanto si indica come



Le omoplette di legame sono tutte uguali e con valore intermedio tra il legame semplice e doppio

Ricordiamo:



TOLUENE



STIRENE



CUMENE

• COMPOSTI ETEROCICLICI

Composti ciclici con UNO o PIU' ATOMI DIVERSI da CARBONIO



FURANO



TIOFENE



PIRROLO



IMIDAZOLO



OSSIDO di ETILENE



TETRAIDRO FURANO



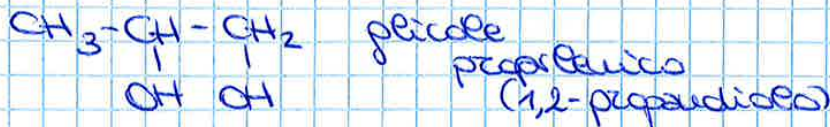
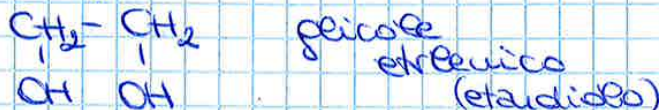
2,3-DIIDROFURANO
↳ Derivati idrofenoli



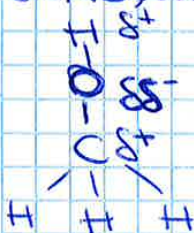
PIRIDINA

► **ALCOLI**

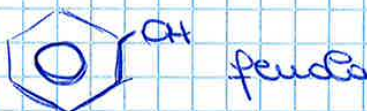
- Caratterizzati dal GRUPPO OSSIDRILE, -OH
- Possono essere INSATURI: con DOPIO LEGAME sono detti ENOLI, con TRIPLO LEGAME sono detti INDI. Sono poco stabili.
- Possono essere PRIMARI, SECONDARI o TERZIARI a seconda se il gruppo OH è legato ad un C a sua volta legato rispettivamente a due, uno o nessun atomo d'idrogeno.
- Possono presentare PIU' FUNZIONI -OH e vengono detti POLIOL. Sono importanti i DIOLi che prendono le forme di GLICOLI se i gruppi OH sono su due carboni adiacenti



- Sono POLARI: il gruppo -OH è RESPONSABILE della formazione di LEGAMI IDROGENO, una anche DIPOLO-DIPOLO



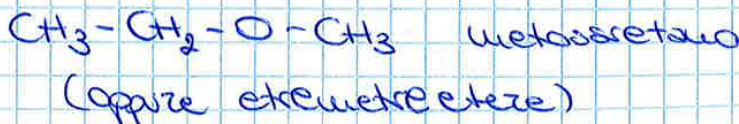
- Possono essere LEGATI ad un ANELLO BENZENICO e vengono detti FENOLI



- Possono presentare il GRUPPO -SH invece del gruppo -OH e vengono detti TIOLI o MERCAPTANI

► **ETERI**

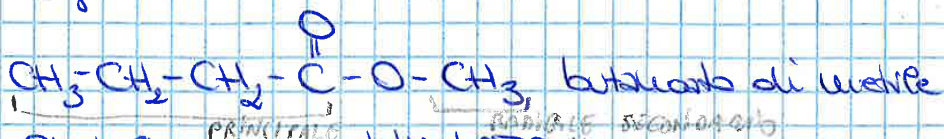
- Caratterizzati dalla struttura R-O-R', ottenuto per sostituzione di un IDROGENO con un GRUPPO ALCHILICO o ARI LICO
- Sono POLARI: presentano deboli INTERAZIONI DIPOLO-DIPOLO
- Possono essere CICLICI e sono detti EPOSSIDI
- Possono presentare lo ZOLFO al posto dell'ossigeno e sono detti TIOETERI
- Possono presentare il SILICIO al posto dell'ossigeno e sono detti SILANI



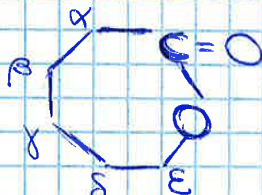
► **ESTERI**

- Caratterizzati dal GRUPPO $R-C(=O)-OR'$

- Possono essere legati a RADICALI ALCILI



- Possono essere ciclici e sono detti LATTONI



ε-Caprolattone
(che origina i poliesteri)

→ Se numerano gli atomi di C con le lettere greche

► **ALOGENURI ALCILI**

- Caratterizzati dal GRUPPO $R-C(=O)-X$ con X un alogeno

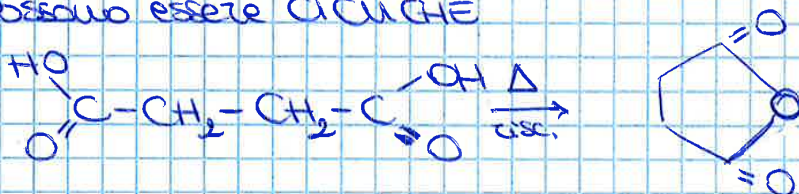
- Possono essere legati a RADICALI ALCILI

► **ANIDRIDI**

- Caratterizzate dalla struttura:



- Possono essere CICLICHE



Anidride butanoica

• **COMPONENTI DERIVATI con l'AZOTO**

Ottenuti per sostituzione di un atomo d'idrogeno con un GRUPPO FUNZIONALE CONTENENTE l'AZOTO.

Vediamo ora i composti principali:

► **AMMINE**

- Caratterizzate dal gruppo $-NH_n$, con n che varia da 0 a 2. Se l'atomo è legato a due, uno o nessun atomo d'idrogeno è ammida e rispettivamente PRIMARIA, SECONDARIA o TERZIARIA.
(NH₂ primario, NH secondario, N terziario)

- Possono essere sia ALIFATICHE che AROMATICHE

- Presentano LEGAMI IDROGENO se PRIMARIE o SECONDARIE, INTERAZIONI DIPOLO-DIPOLO se TERZIARIE

- Possono essere ETEROCICLICHE



Anilina



Pyridina

Isomeria nei Composti Organici

Si definiscono ISOMERI due composti con STESSA FORMULA BRUTA ma DIVERSA CONNETTIVITA' o DISPOSIZIONE nello SPAZIO degli ATOMI.

L'ISOMERIA può essere:

- METAMERIA o ISOMERIA PIANA → Atomi con DIVERSA CONNETTIVITA'
 - ISOMERI di POSIZIONE o CATENA → Stessa CLASSE FUNZIONALE
 - ISOMERI COSTITUZIONALI → DIVERSA CLASSE FUNZIONALE
- STEREOISOMERIA → Stessa connettività, ma DIVERSA DISPOSIZIONE degli atomi nello spazio
 - ENANTIOMERI → Sono SPECULARI, quindi NON SOVRAPPONIBILI
 - DIAStereoISOMERI → Non speculari, quindi SOVRAPPONIBILI

• METAMERIA

- ISOMERI di POSIZIONE o CATENA

I composti hanno DIVERSA CONCATENAZIONE, pertanto hanno DIVERSE PROPRIETA' FISICHE, ma poiché appartengono alla STESSA CLASSE FUNZIONALE hanno PROPRIETA' CHIMICHE SIMILI.



- ISOMERI COSTITUZIONALI

Come gli isomeri di posizione hanno DIVERSA CONCATENAZIONE, ma hanno sia PROPRIETA' FISICHE che CHIMICHE DIVERSE poiché appartengono a CLASSI FUNZIONALI DIVERSE.



• STEREOISOMERIA

La STEREOISOMERIA può essere CONFORTEZIONALE, GEOMETRICA, OTTICA.

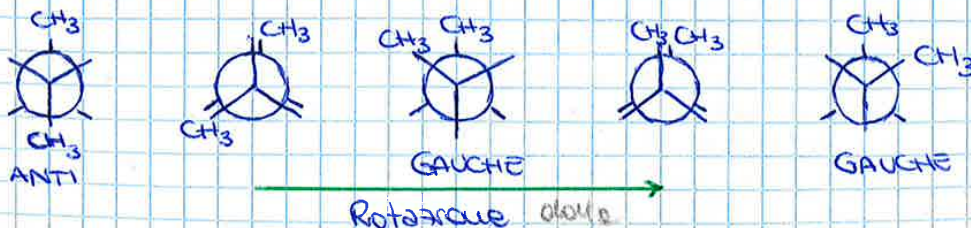
► ISOMERIA CONFORTEZIONALE

È CONSEGUENZA della SIMMETRIA di un LEGAME SEMPLICE.

I SOSTITUENTI legati agli atomi di carbonio, a causa della rotazione sull'asse del legame C-C, possono assumere DIVERSE POSIZIONI SPAZIALI RELATIVE delle CONFORTEZIONI. Ogni conformazione ha un ben preciso CONTENUTO ENERGETICO, e quindi una PRECISA STABILITA', data dalla repulsione elettrostatica.



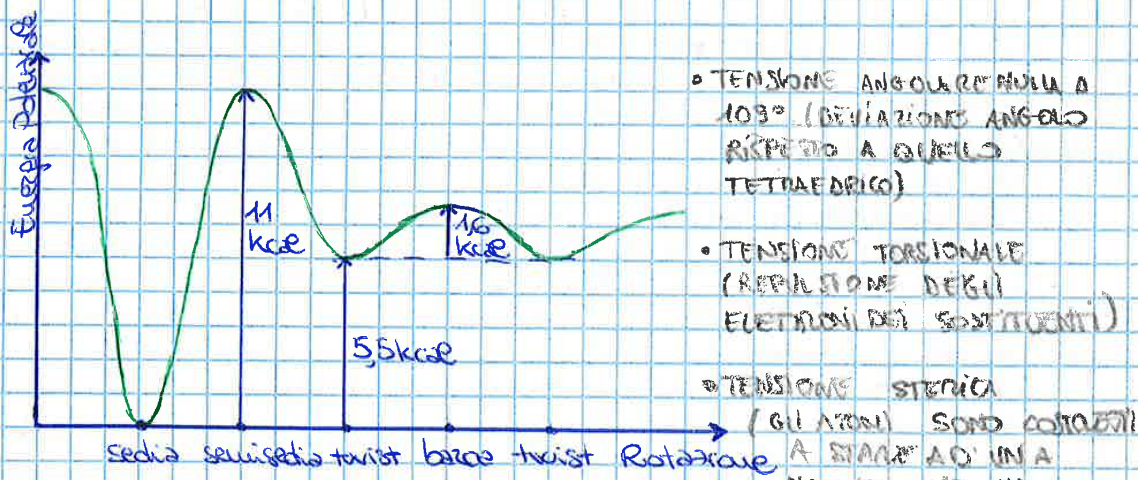
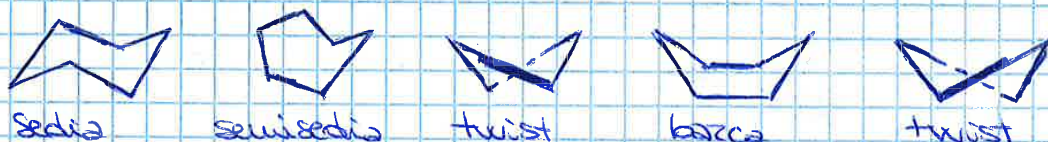
Esistono più conformazioni possibili, rappresentabili con le FORMULE di NEWTON.



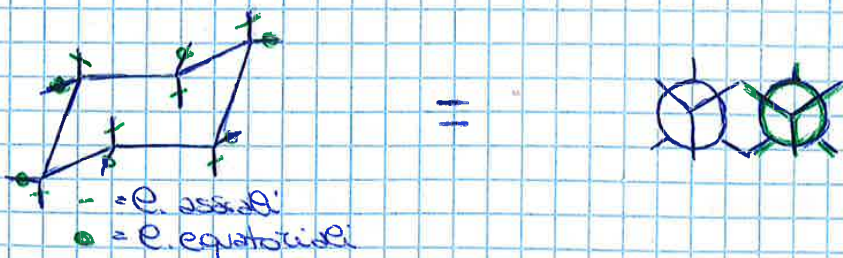
Considerando il CICLOPENTANO: esiste UNA CONFORMAZIONE PIANA e PIU' CONFORMAZIONI FLESSIBILI. La CONFORMAZIONE PIANA e' la MENO STABILE poiche' anche se NON c'e' TENSIONE ANGOLARE (= TENSIONE dovuta alla DEVIAZIONE dell'ANGOLO di LEGAME rispetto a quello tetraedrico) e gli angoli sono tutti di 108° , si ha una FORTISSIMA TENSIONE TORSIONALE ($\rightarrow 10 \text{ kcal}$). Sono piu' stabili le CONFORMAZIONI a BUSTA e a SEMISEDIA:



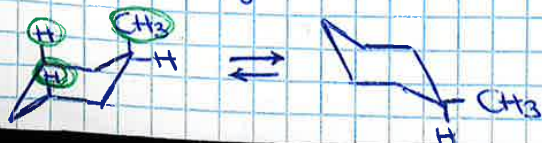
Anche nel caso del CICLOESANO si ha una CONFORMAZIONE PIANA e VARIE FLESSIBILI. La PIANA e' INSTABILE poiche' forma gli angoli a 120° e si ha una FORTISSIMA TENSIONE ANGOLARE ($\rightarrow 12 \text{ kcal}$). Le CONFORMAZIONI LIBERE sono:



La conformazione a sedia e' la piu' stabile poiche' la tensione angolare e' nulla (\rightarrow angoli 109°) e i legami sfalsati tendono a essere anche la tensione torsionale.

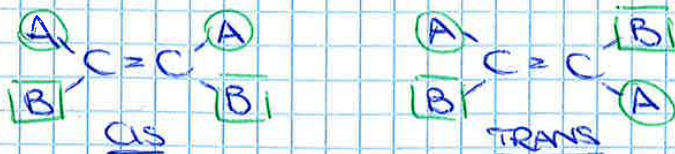


La conformazione a barca ha molti legami eclissati e si ha tensione torsionale anche se questi angoli restano liberi. Si crea poi anche una tensione sterica. Ad essa si oppongono le conformazioni a twist, ma i legami incrociati diminuiscono la tensione torsionale.



Nel metilcicloesano le SEDIE NON SONO EQUIVALENTI poiche' una e' il CH₃ e' in POSIZIONE LIBERA

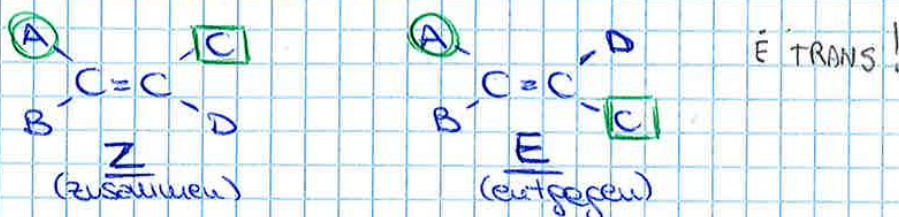
Cette 2º caso con $A \neq B$



esiste 1º caso con DUE SOSTITUENTI UGUALI su 4 (A, A, B, C)

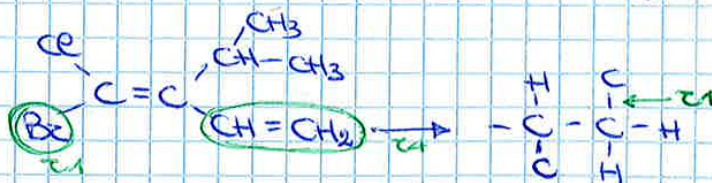
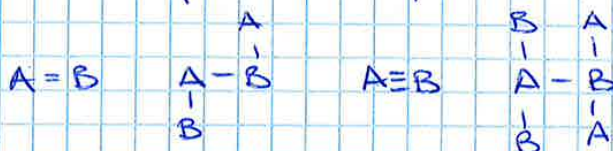


ed 1º caso con QUATTRO SOSTITUENTI DIVERSI (A, B, C, D) in cui siano PRIORITARI A e C.

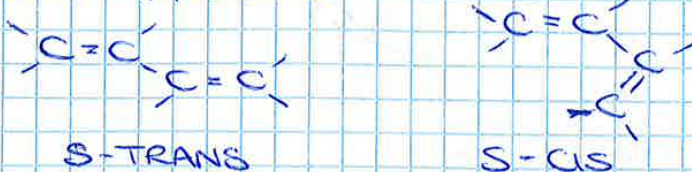


Per definire la PRIORITÀ dei SOSTITUENTI si applicano le REGOLE CIP:

- 1) L'ATOMO che ha NUMERO ATOMICO MAGGIORE è prioritario su quello con numero atomico minore
- 2) A PARITÀ di NUMERO ATOMICO è prioritario quello con la MASSA ATOMICA MAGGIORE (es. t -butio su n -butano)
- 3) Se gli ATOMI sono UGUALI si deve PROCEDERE verso l'ESTERNO della CATENA finché le catene sono diverse in modo da poter applicare le regole 1 e 2.
- 4) I DOPPI e TRIPLI LEGAMI vengono CONSIDERATI come se OGNI ATOMO LEGATO in questo modo fosse RADDOPPIATO o TRIPPLICATO



L'ISOMERIA GEOMETRICA può essere data dai composti con doppi LEGAMI CONIUGATI ($-C=C-C=C-$) in quanto le LEGAME SEMPLICE costituiscono un ASSE di ROTAZIONE e genera INFINITE CONFORTAZIONI. Le CONFORTAZIONI PIANE sono:



Essendo in entrambe gli orbitali p tutti parziali sono le PIÙ STABILI. La PIÙ STABILE è la S-TRANS poiché PIÙ LIBERA, ma se i SOSTITUENTI sono VOLUMINOSI è PIÙ STABILE la S-CIS per minor repulsione sterica.

► ISOLERIA OTTICA

L'ISOLERIA OTTICA è relativa a MOLECOLE che sono IMMAGINI SPECULARI l'una dell'altra e NON sono SOVRAPPONIBILI. Pertanto essa è caratteristica delle MOLECOLE CHIRALI. Gli ISOLERI OTTICI sono detti ENANTIOMERI e possiedono PROPRIETÀ FISICHE TUTTE UGUALI TRANNE la CAPACITÀ di RUOTARE il PIANO CARATTERISTICO di un FASCIO di LUCE POLARIZZATA. Tale capacità è detta ATTIVITÀ OTTICA. Ogni ISOLERO OTTICO possiede un POTERE ROTATORIO SPECIFICO detto $[\alpha]_D^{T^\circ C}$.

$$[\alpha]_D^{T^\circ C} = \alpha / (l \cdot c)$$

dove α è la rotazione, l è la lunghezza della cella e c la concentrazione della soluzione.

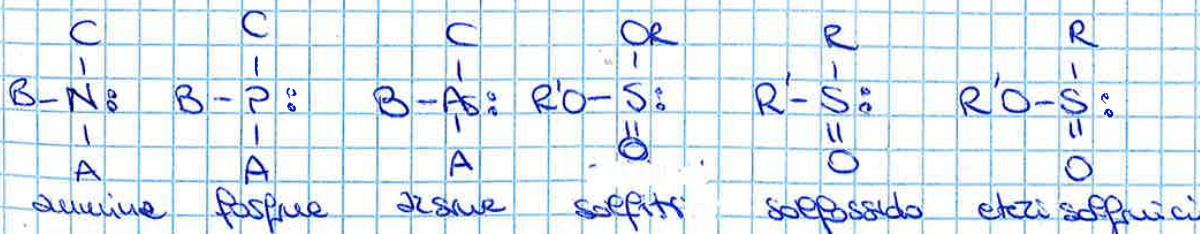
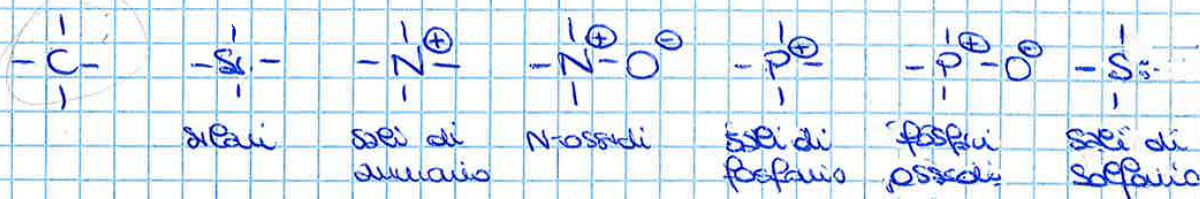
Esso viene DETERMINATO SPERIMENTALMENTE con un POLARIMETRO dove la luce bianca, viene polarizzata e fatta passare nella soluzione da studiare, infine passa nell'analizzatore che individua il valore di α . Tale valore tuttavia dipende dalla lunghezza d'onda della luce usata (λ) e dalla temperatura a cui si svolge l'esperimento ($T^\circ C$).

Le ROTAZIONI INDOTTE da due MOLECOLE ENANTIOMERE TRA LORO sono UGUALI ed OPPOSTE. Sono indicate con + o "d" le MOLECOLE DESTROGIRE, con - o "e" le MOLECOLE LEVOGIRE.

La CHIRALITÀ è dovuta alla DISSIMMETRIA MOLECOLARE, cioè o all'ASSENZA COMPLETA di ELEMENTI di SIMMETRIA (= dissimmetria) o alla PRESENZA di ELEMENTI di SIMMETRIA che sono ASSI di ROTAZIONE (= dissimmetria).

Consideriamo una MOLECOLA CHIRALE per ASIMMETRIA. Essa è ASIMMETRICA poiché ha uno STEREOCENTRO, ovvero un atomo che porta TUTTI i SOSTITUENTI DIVERSI.

La NATURA dello STEREOCENTRO può essere VARIA:



Sono infatti strutture CHIRALI:

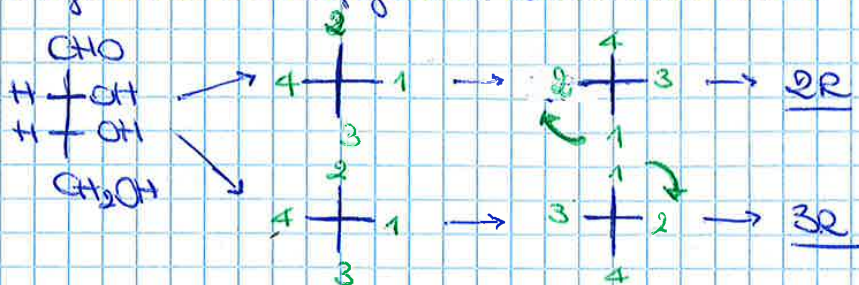


EFFETTO OTTICO: ribaltamento dei legami per spostamento dell'apparecchio elettrico che si trova ad attività ottica. (batteria elettrica molto bassa)

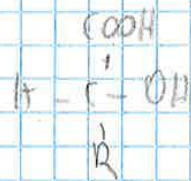
Le forme I e II sono enantiomeri tra loro, come anche le forme III e IV. Invece la forma III è diastereoisomero di I e II, così come lo è anche IV.

Se una MOLECOLA ha n STEREOCENTRI NON EQUIVALENTI allora ESISTONO 2^n STEREOISOMERI.

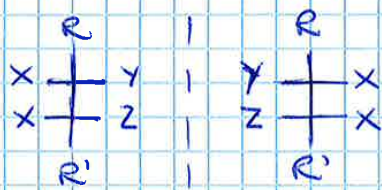
Se assegniamo le configurazioni all'entusiasmo:



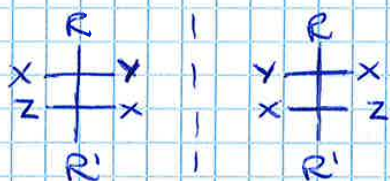
→ l'entusiasmo sarà 2S3S



In generale:



Sono ENANTIOMERI con le SOSTITUENTE X, uguale per entrambi gli stereocentri: stessa STESSA PARTE → FORMA ERITRO

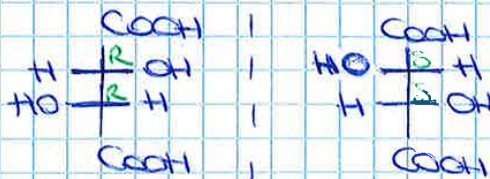


Sono ENANTIOMERI → FORMA TREO

→ lo stesso vale per $Y=Z$

Se la MOLECOLA ha PIU' STEREOCENTRI EQUIVALENTI si RIDUCE il NUMERO degli ISOMERI.

Consideriamo l'ACIDO TARTRICO:



La MOLECOLA è DISSIMMETRICA

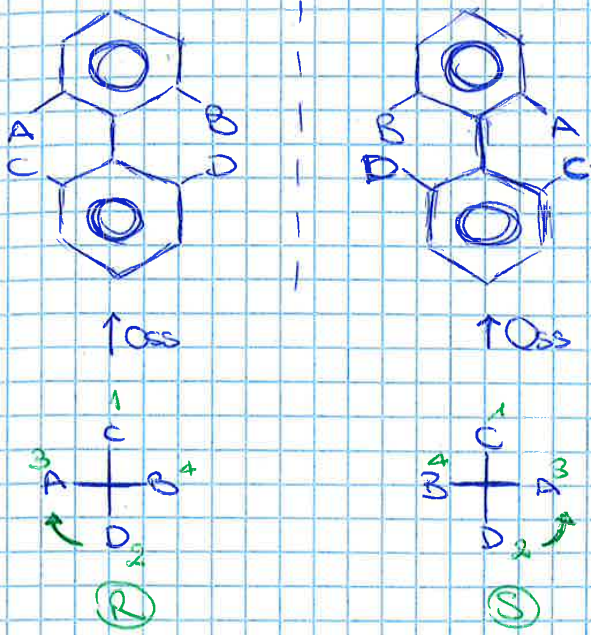


Questo STEREOISOMERO è un DIASTEREODIOMERO di ENTRAMBE le FORME precedenti, pertanto ha DIVERSE PROPRIETA' FISICHE.

Esso presenta un ASSE di SIMMETRIA. Questa forma è detta MESA ed ha POTERE ROTATORIO NULO poiché è INATTIVA PER COMPENSAZIONE INTERNA

Esistono MOLECOLE CHIRALI PRIVE di STEREOCENTRI, ovvero CHIRALI PER DISSIMMETRIA. È il caso, ad esempio, degli ALLENI, CUMULENI con DUE DOPPI LEGAMI (o numero pari):

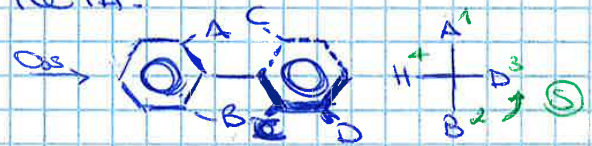




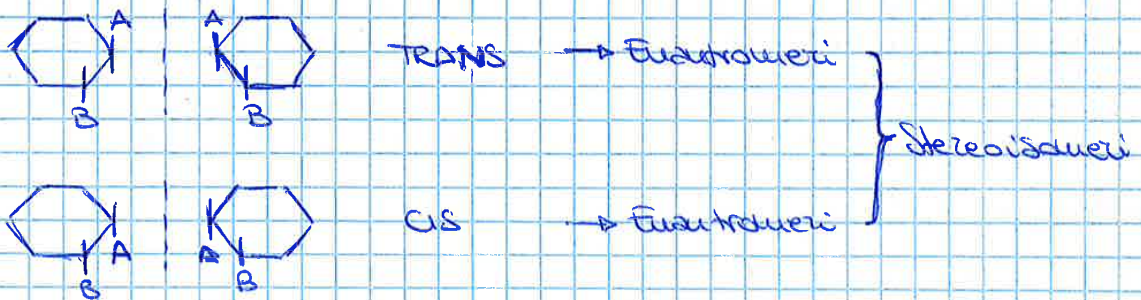
Questo tipo particolare di ISOMERIA è detta: ATROISOMERIA. Ammettendo che $A > B$ e $C > D$ otterremo questi due atropisomeri.

La rotazione attorno al legame C-C è bloccata anche dopo presenza di solo tre o due sostituenti, ma solo in casi molto rari.

I SOSTITUENTI possono anche essere inversi in posizione META.



Anche nei COMPONENTI CICLICI vi è ISOMERIA OTTICA se si ha la BISOSTITUZIONE con due sostituenti diversi o due diversi atomi di carbonio. Avremo così 2ⁿ STEREOISOMERI e coppie enantiomeriche tra loro con $n =$ numero sostituenti. Consideriamo il cicloesano:

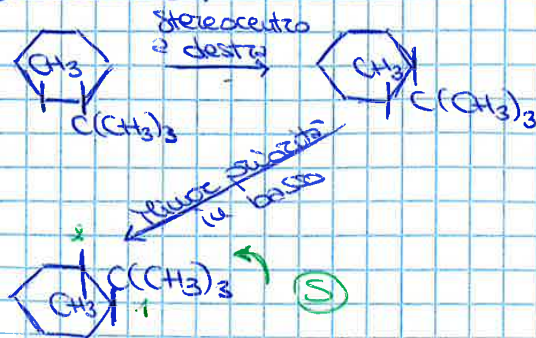


Se i SOSTITUENTI sono UGUALI si ottiene una FORMA MESO CIS.



Ciò vale per le SOSTITUZIONI in POSIZIONI 1,2 e 1,3. La BISOSTITUZIONE 1,4 ha solo ISOMERIA GEOMETRICA (= forme CIS e TRANS). Lo stesso per tutti i cicli a numero pari di C.

Consideriamo:



Per assegnare la configurazione otterremo lo stereocentro alla destra del ciclo ed il sostituito a minor priorità in basso. A questo punto è possibile determinare il senso di rotazione e la configurazione R o S.

Reazioni e Meccanismi di Reazione

Le REAZIONI avvengono tra DUE COMPONENTI di cui una, nelle reazioni organiche, quello il cui viene modificato almeno in parte con il CARBONIO, è detto SUBSTRATO e l'altro REAGENTE, generalmente di NATURA INORGANICA. Il risultato è dato dai PRODOTTI.

Le REAZIONI si classificano secondo l'ESITO della reazione o secondo il MECCANISMO di REAZIONE.

Classificando IN BASE ALL'ESITO distinguiamo:

- REAZIONI di ADDIZIONE



- REAZIONI di SOSTITUZIONE



- REAZIONI di ELIMINAZIONE



- REAZIONI di RIARRANGIAMENTO



- OSSIDORIDUZIONI

- COMBINAZIONI delle PRECEDENTI

Classificando IN BASE AL MECCANISMO di REAZIONE, intesa come l'insieme dei processi attraverso i quali la reazione ha luogo, possiamo distinguere:

- REAZIONI a SINGOLO STADIO o a SUCCESSIONE di STADI

Nelle REAZIONI che avvengono in un UNICO STADIO (= MECCANISMO SEMPLICE) i REAGENTI vengono CONVERTITI DIRETTAMENTE IN PRODOTTI secondo l'equazione $R \rightarrow P$. La VELOCITÀ di REAZIONE, ovvero la VARIAZIONE di CONCENTRAZIONE MOLARE nell'UNITÀ di TEMPO, è definita come $v = k[R]$.

Le REAZIONI in PIÙ STADI possono essere descritte come $R \rightarrow IR \rightarrow P$ dove IR è detto INTERMEDIO REATTIVO. Si distinguono in 2 o 3 FASI:



La CINETICA di REAZIONE nelle REAZIONI a DUE STADI dipende dallo STADIO PIÙ LENTO (= rate determining step) che genera come è il PRIMO che prevede la FORMAZIONE dell'INTERMEDIO REATTIVO. Pertanto $v = k[IR] = k[R][R] = k[R]^2$.

- REAZIONI per MECCANISMO ETEROUTICO o CIOOUTICO

Indipendentemente dal numero dei passaggi della reazione, essa può essere classificata in base al tipo di rottura dei legami, in quanto ogni reazione prevede la rottura di legami e la formazione di legami nuovi.

I CARBANIONI presentano il CARBONIO CARICO NEGATIVAMENTE, hanno 3 legami e un doppietto elettronico, pertanto essendo completo il guscio vengono STABILIZZATI da SOSTITUENTI ELETTRON-ATTRATTORI (-I) o con EFFETTO MESEMERICO ELETTRON-ATTRATTIVO (-M). L'ORDINE di STABILITÀ è:
 METILICO > PRIMARIO > SECONDARIO ≈ ALLILICO > TERZIARIO

• ENERGIA e CINETICA di REAZIONE

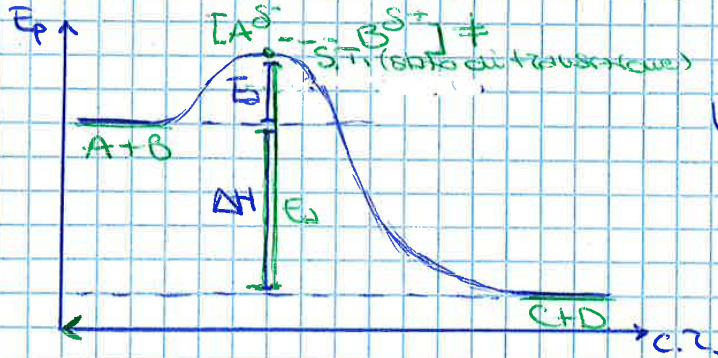
Una reazione consiste nella rottura di alcuni legami e nella conseguente formazione di nuovi legami, perciò comporta una VARIAZIONE di ENERGIA.

Possono suddividete le REAZIONI in:

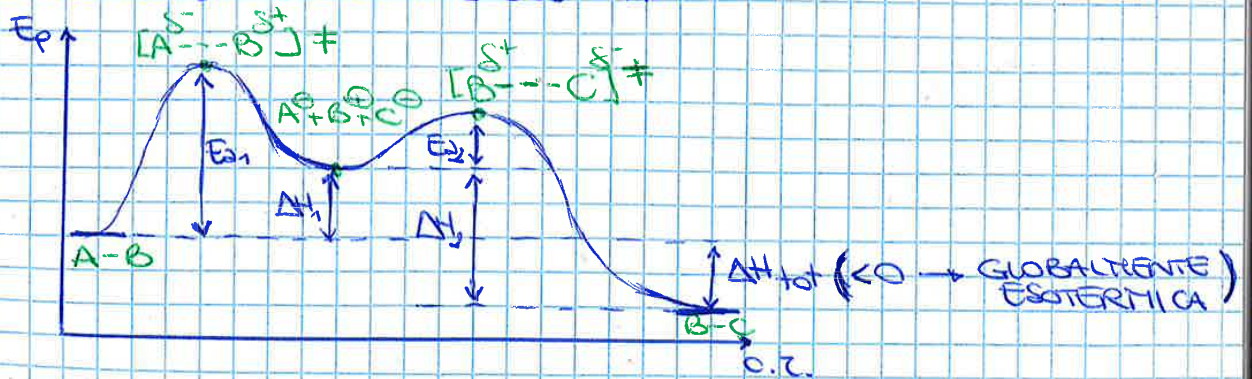
- ENDOTERMICHE → I PRODOTTI hanno ENERGIA MAGGIORE dei REAGENTI, $\Delta H > 0$, E_a : E_{ess}
- ESOTERMICHE → I PRODOTTI hanno ENERGIA MINORE dei REAGENTI, $\Delta H < 0$, E_a : E_{ess}



osserviamo le DIAGRAMMA di ENERGIA



Nel caso di una REAZIONE a DUE STADI



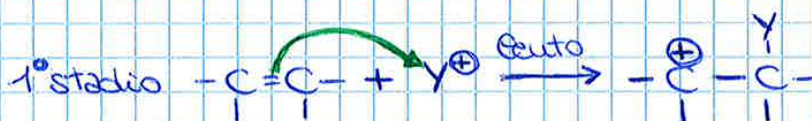
Le REAZIONI possono essere REVERSIBILI se $E_{a,ess} \approx E_{a,ess}$ in una REAZIONE ESOTERMICA, mentre una REAZIONE ENDOTERMICA è SEMPRE REVERSIBILE poiché $E_{a,ess} < E_{a,ess}$. Una REAZIONE ESOTERMICA può quindi essere anche IRREVERSIBILE.

Reazioni di Addizione e Legame Multiplo C=C e C≡C

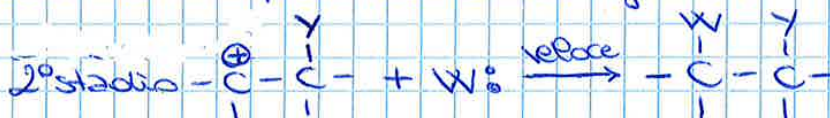
L'ADDIZIONE A LEGAME DOPIO O TRIPLO PUÒ AVERE LUOGO ATTRAVERSO QUATTRO MECCANISMI. Tre di questi avvengono in due stadi, uno in un unico stadio.
 LE CONDIZIONI DI REAZIONE, IL TIPO DI REAGENTE e di SUBSTRATO DETERMINANO IL MECCANISMO EFFETTIVO TRA I QUATTRO.

• ADDIZIONE ELETTROFILA

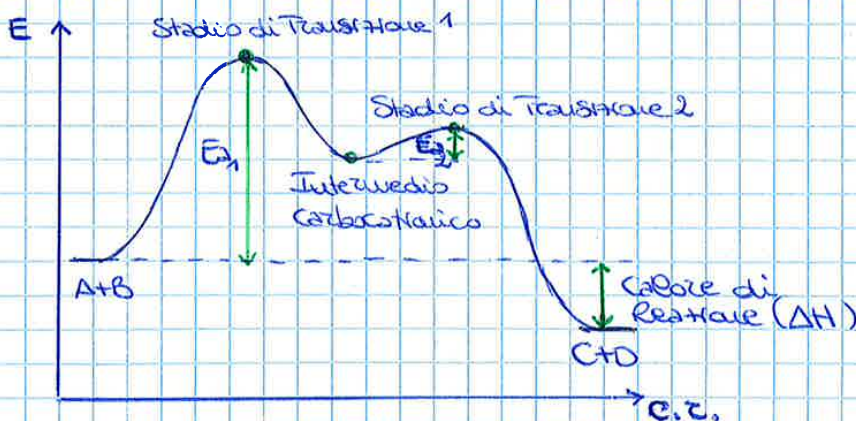
È IL MECCANISMO PIÙ DIFFUSO. Una SPECIE POSITIVA (=ELETTOFILO) ATTACCA IL LEGAME MULTIPLO e nel PRIMO STADIO si forma un LEGAME trasformando il doppio elettronico π in uno σ. Si ottiene così una SPECIE INTERMEDIA, il CARBOCATIONE. L'ELETTOFILO NON È NECESSARIAMENTE una SPECIE IONICA, ma può anche essere l'ESTREMITÀ POSITIVA di un DIPOLO o un DIPOLO INVERTITO. IL PRIMO STADIO È IL PIÙ LENTO.



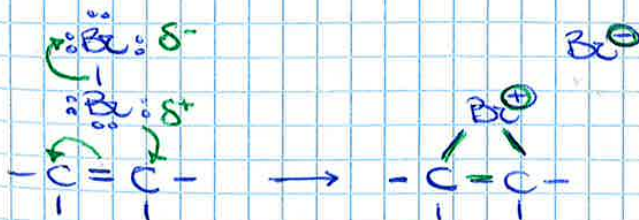
DURANTE IL SECONDO STADIO avviene la COMBINAZIONE della SPECIE INTERMEDIA CARBOCATIONICA con una SPECIE PORTANTE COPPIA ELETTRONICA spesso con carica negativa.



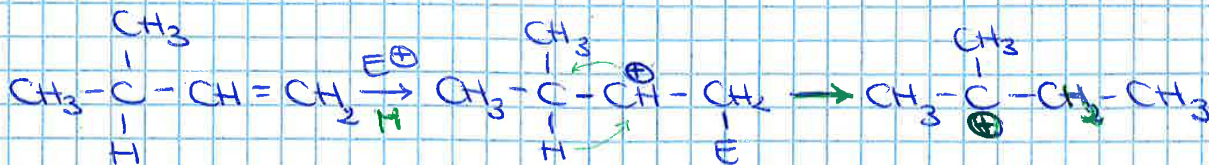
IL DIAGRAMMA dell'ENERGIA di REAZIONE a DUE STADI è:



Alcune reazioni, come la BROMAZIONE, hanno INTERMEDIO con STRUTTURA CICLICA anziché a catena aperta



Quando è l'INTERMEDIO di una reazione di addizione elettrofila evolve verso una FORMA PIÙ STABILE rispetto a quella assunta inizialmente, se verifica una REAZIONE di TRASPOSIZIONE.



Ciò accade poiché si privilegia la formazione di un carbocatione terziario rispetto ad uno secondario in quanto più stabile.

► STEREOCHIMICA delle ADDIZIONI ELETTROFILI

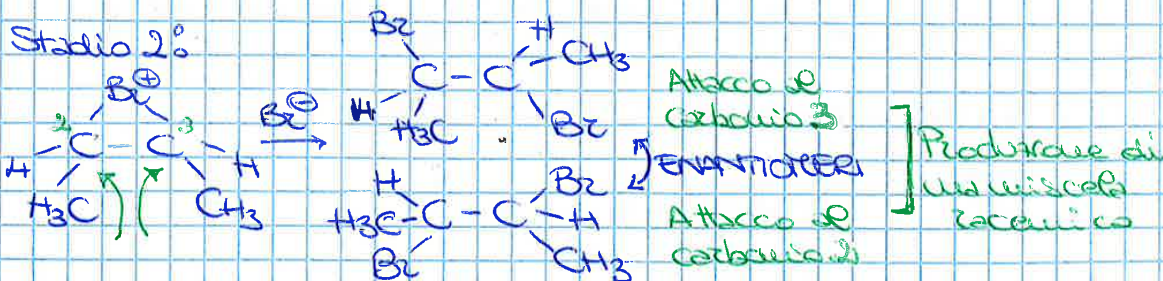
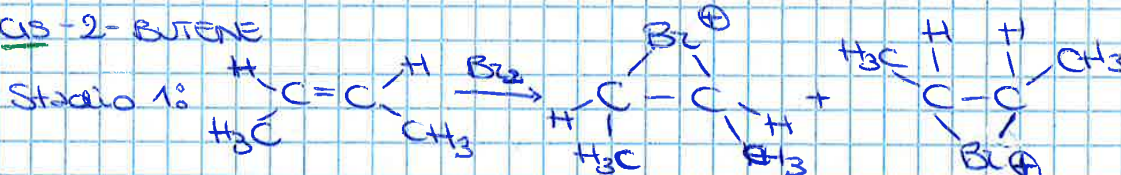
Nell'ADDIZIONE ELETTROFILA di Y-W al LEGAME DOPIPIO tutti gli ATOMI del SUBSTRATO si trovano sullo STESSO PIANO.

Vi sono TRE CASI di ATTACCO ADDITIVO del REAGENTE Y-W:

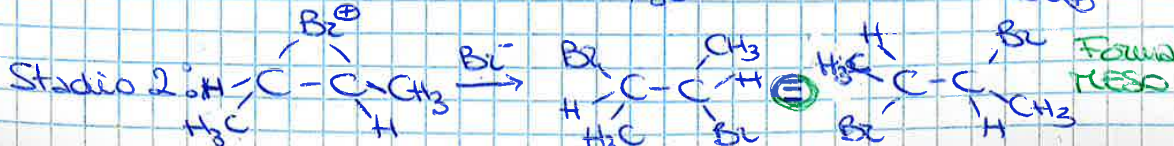
- ADDIZIONE SIN → Y e W dalla STESSA PARTE del PIANO
- ADDIZIONE ANTI → Y e W da PARTI OPPOSITE del PIANO
- ADDIZIONE NON STEREOSPECIFICA → I prodotti non dipendono dalla stereochimica di partenza

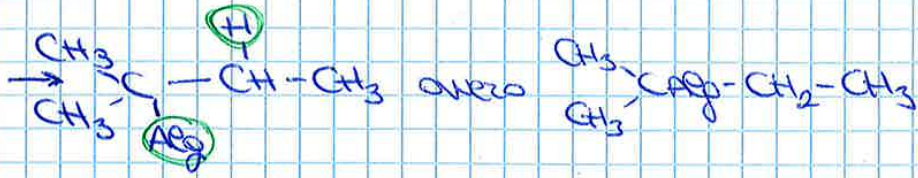
Il MECCANISMO che prevede un ATTACCO ANTI è PREFERITO. Nelle REAZIONI con INTERMEDIO CICLICO ad esempio l'ATTACCO è NECESSARIAMENTE ANTI dal momento che nel secondo stadio può essere attaccato solo da dietro. Ne consegue che la REAZIONE è STEREOSPECIFICA, OUNDO STEREODISOTOPRI DIVERSI concludono nella STESSA REAZIONE ORIGINANO STEREODISOTOPRI DIVERSI. In quanto stereospecifica, essa è anche STEREOSELETTIVA, OUNDO INDIFFERENTEMENTE verso STEREODISOTOPRI di PARTENZA la REAZIONE FAVORISCE la PRODUZIONE di UN DATO STEREODISOTOPRO tra tutti i possibili. Tuttavia non tutti i PROCESSI STEREOSELETTIVI sono STEREOSPECIFICI. Consideriamo la BROMURAZIONE del 2-BUTENE:

► CIS-2-BUTENE

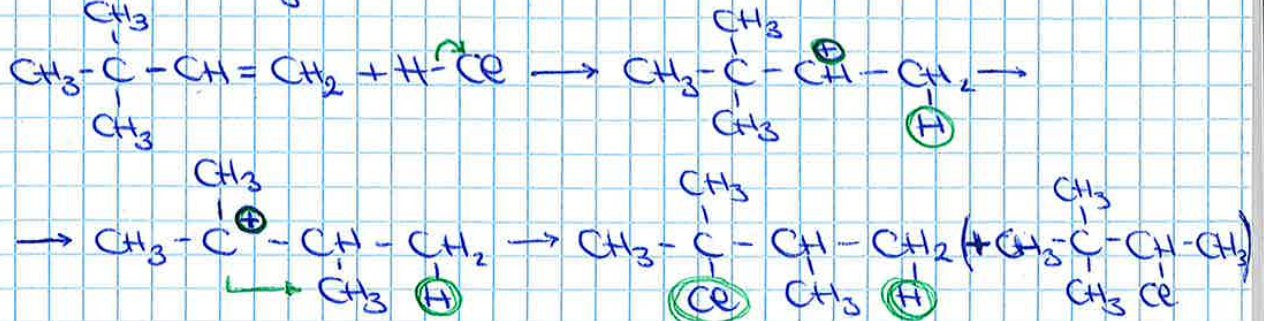


► TRANS-2-BUTENE

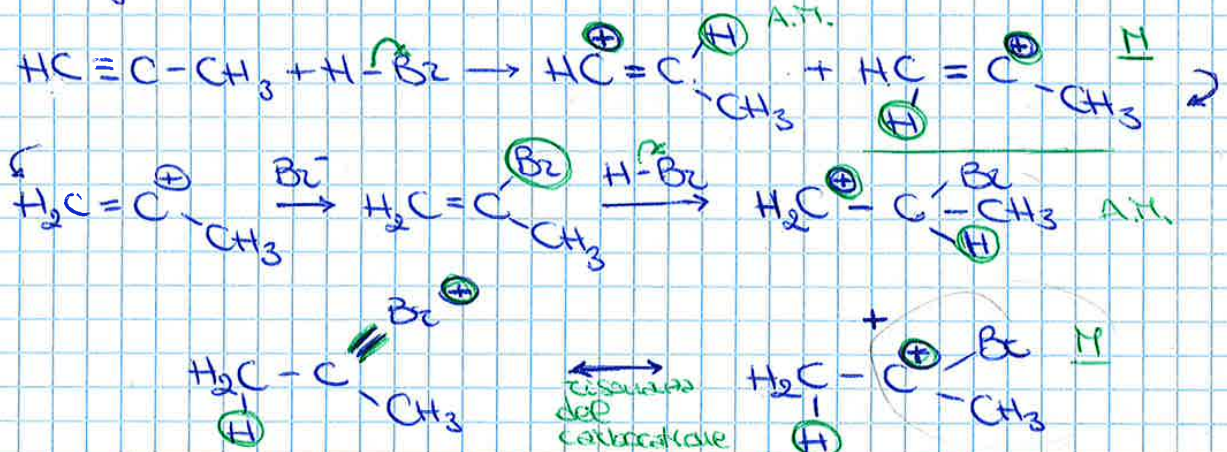




L'addizione segue la REGOLA di MARKOVNIKOV ed è REGIOSELETTIVA.



Poiché il CARBOCATIONE SECONDARIO è MENO STABILE di quello TERZIARIO, la MOLECOLA subisce RIARRANGIAMENTO e forma un IONE CLORURO di CARBOCATIONE TERZIARIO.

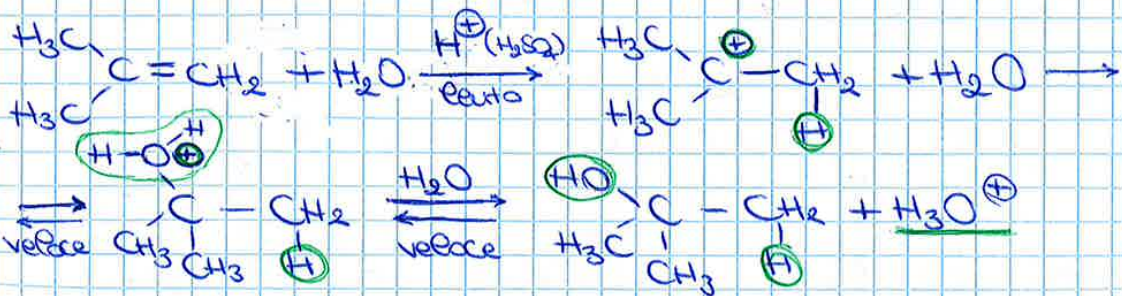


RIVEDERE BENE

* L'ADDIZIONE a TRIPLO LEGAME avviene tramite due ADDIZIONI SUCCESSIVE dell'ACIDO FORTE. L'addizione è sempre regiospecifica con orientamento Markovnikov.

• Con ACIDI DEBOLI → Catalizzate da un ACIDO FORTE

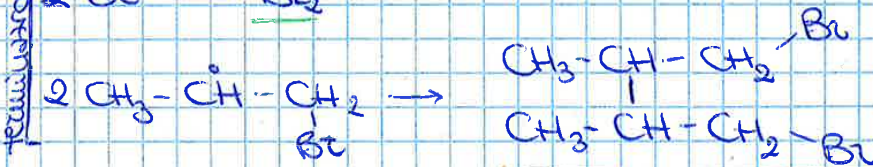
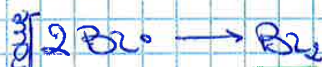
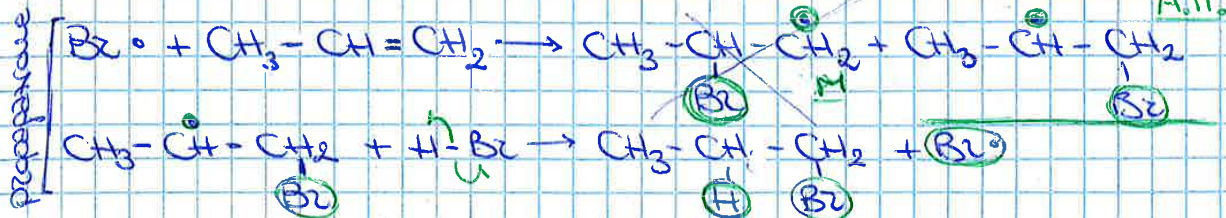
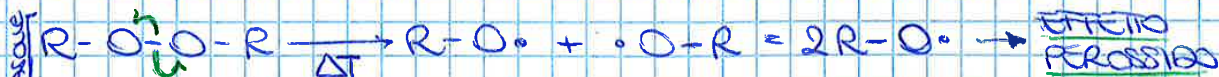
Acido
non forma
solo il
carbocatione.



L'ADDIZIONE di ACQUA agli ALCHENI forma ALCOOL. Si segue anche in questo caso la regola di Markovnikov.

► ESEMPI di ADDIZIONE RADICALE

- Con ACIDI ALOGENIDRICI → Presenza di PEROSSIDI e CALORE



Le fasi di propagazione e terminazione sono in concorrenza finché quest'ultima non ha il sopravvento

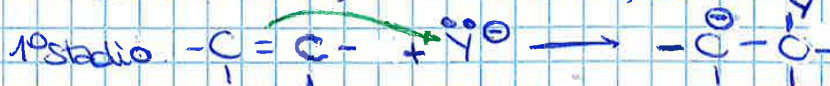
- Con ALOGENI → Presenza di iniziatori

Stesso meccanismo con?

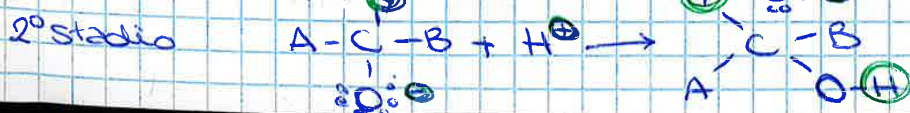
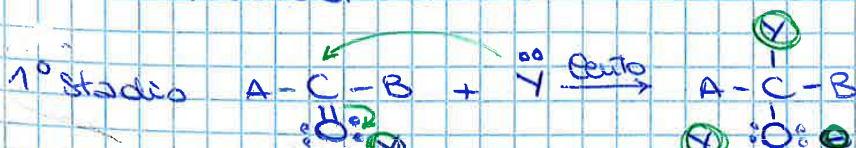


• ADDIZIONE NUCLEOFILA al LEGAME C=O e (C=C)

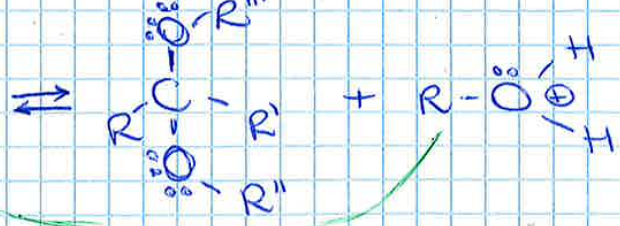
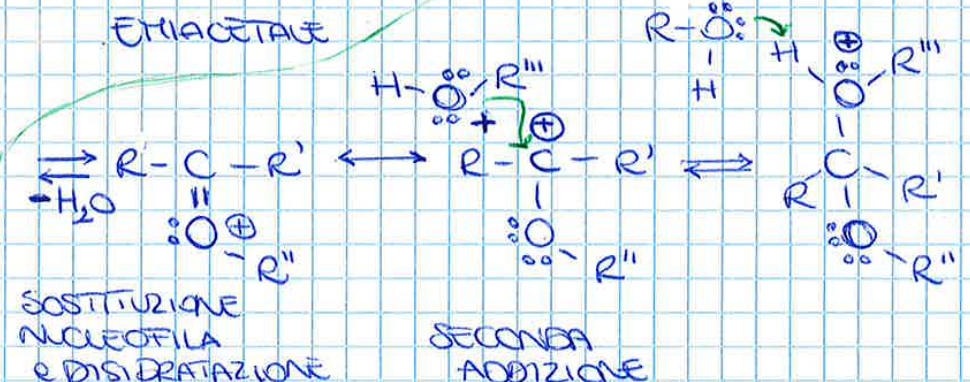
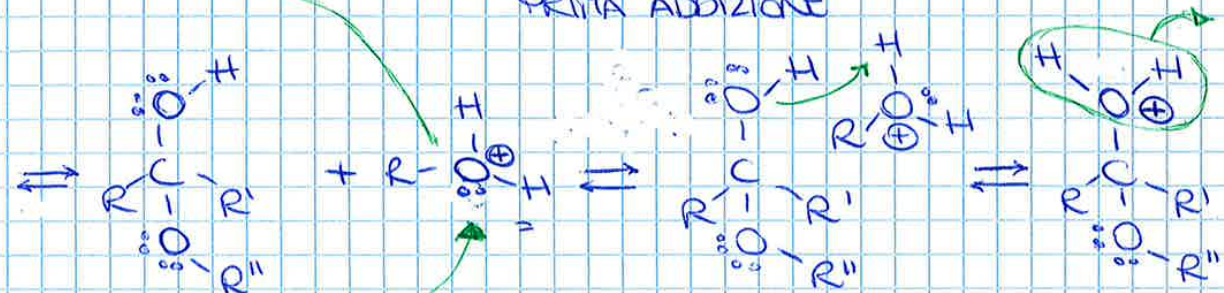
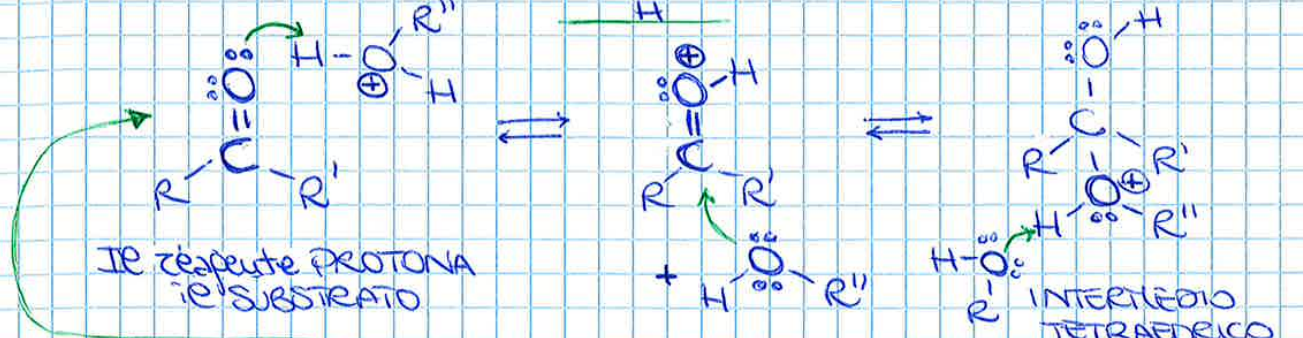
AVVIENE TIPICAMENTE su SUBSTRATI, quali ALDEIDI e CHETONI, che presentano il GRUPPO CARBONILE (C=O). Nel PRIMO STADIO il NUCLEOFILO porta la COPPIA di ELETTRONI ad un ATOMO del DOBBIO o TRIPLO LEGAME creando un CARBANIONE. Nel SECONDO STADIO il CARBANIONE si COMBINA con una SPECIE POSITIVA per il LEGAME C=C, NON È COMUNE, ma avviene così:



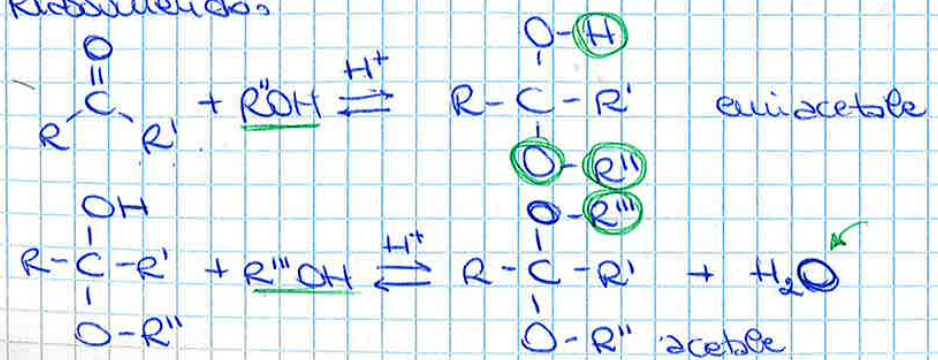
• ADDIZIONE NUCLEOFILA al LEGAME C=O



Poiché il CATALISI è ACIDA, il REAGENTE NUCLEOFILO viene PROTONATO:



Riassumendo:

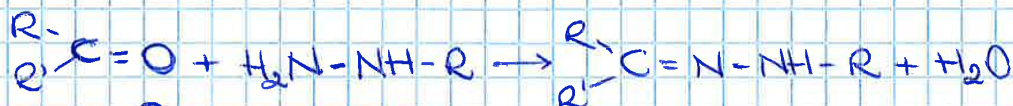


Alle variazioni del GRUPPO G si ottengono REAGENTI DIVERSI e quindi PRODOTTI DIVERSI:

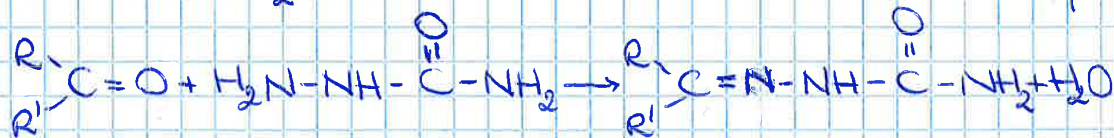
- NH_2OH IDROSSILAMMINE \rightarrow OSSIME (+ acqua)



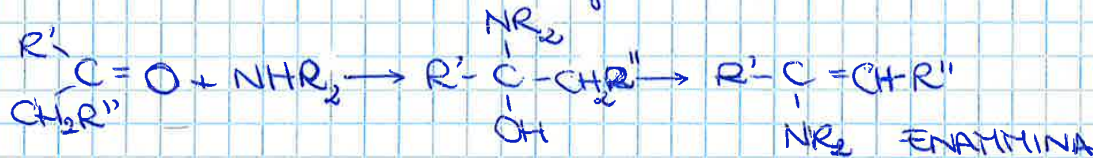
- $\text{NH}_2-\text{NH}-\text{R}$ IDRAZINE \rightarrow IDRAZONI (+ acqua)



- $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ SEMICARBAZINE \rightarrow SEMICARBAZONI (+ acqua)

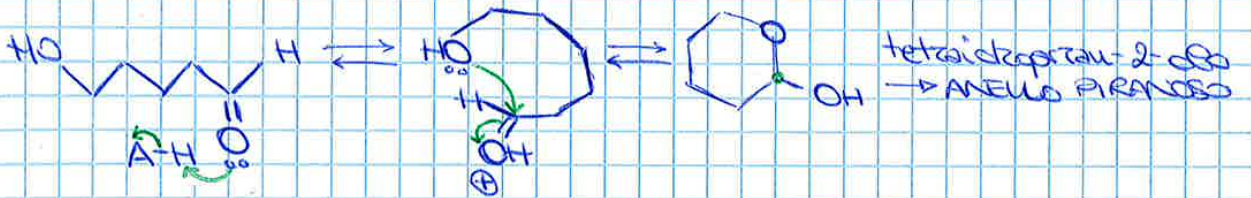
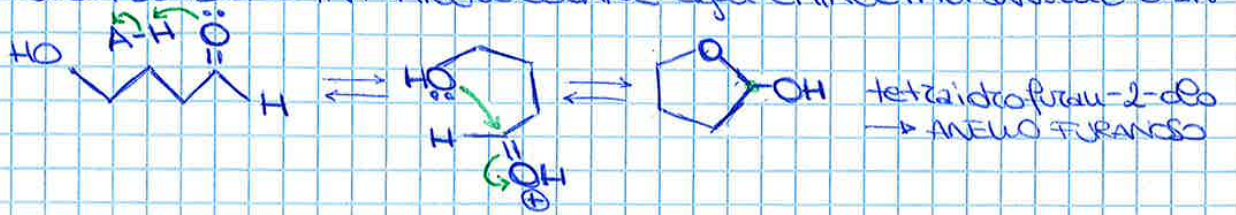


Le AMMINE SECONDARIE invece reagiscono così:

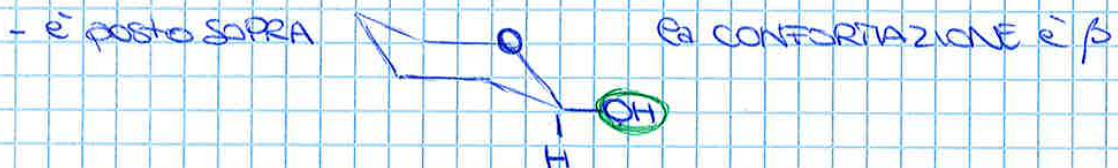
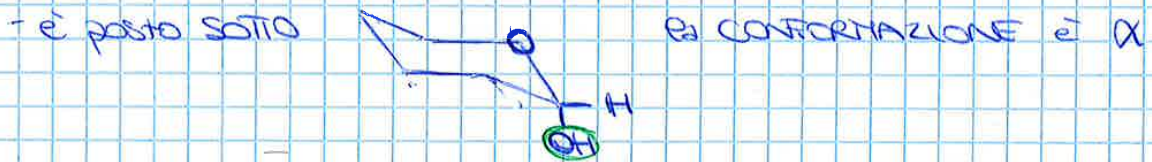


• CICLIZZAZIONE dei MONOSACCARIDI

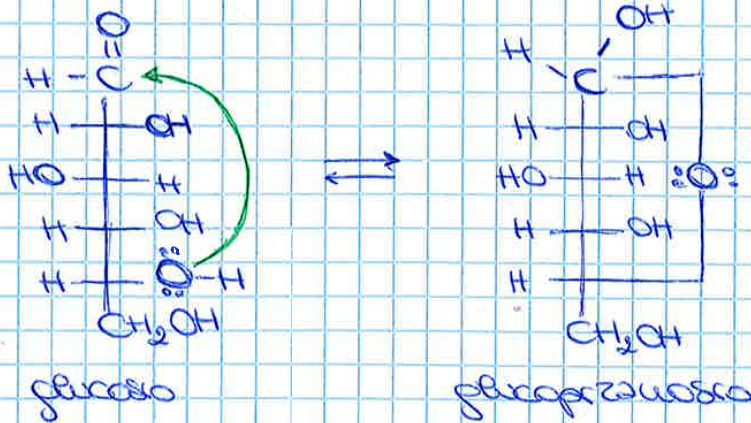
I MONOSACCARIDI CICLIZZANO formando EMIAcETALI. La CICLIZZAZIONE INTRA MOLECOLARE degli EMIAcETALI avviene così:



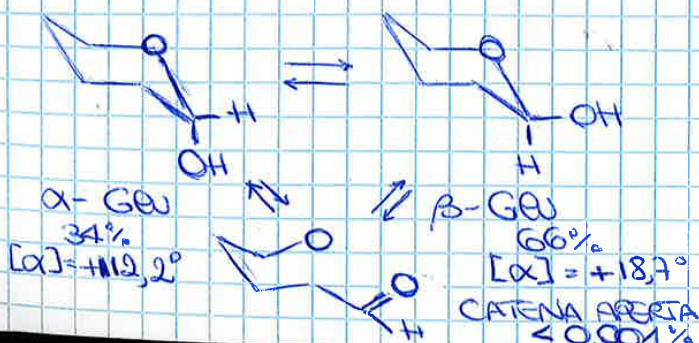
Il CARBONIO in POSIZIONE 2 è il CARBONIO EMIAcETALICO STEREOCENTRICO detto ANOMERICO. Se il GRUPPO OH sul CARBONIO ANOMERICO:



Nel caso dei MONOSACCARIDI:



Gli EMIAcETALI sono composti molto INSTABILI, ma STABILI NEGLI ZUCCHERI.

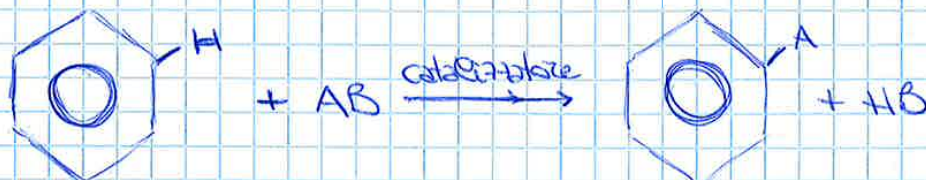


α -glucosio e β -glucosio sono in EQUILIBRIO DINAMICO, pertanto formano una MISCELA RACEMICA con [α] = +52,7°

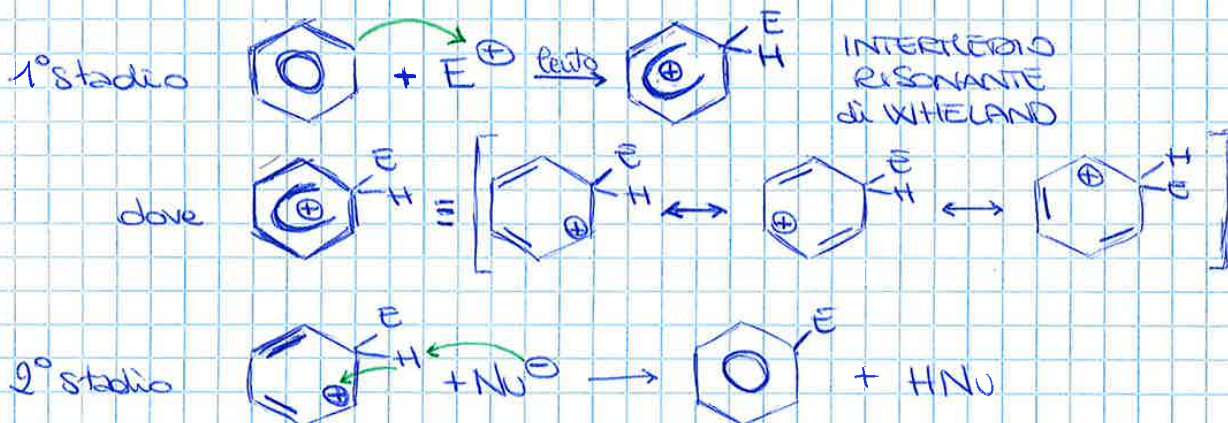
Reazioni di Sostituzione Elettrofila Aromatica

• SOSTITUZIONE ELETTROFILA AROMATICA

Sui SISTEMI AROMATICI avvengono reazioni di SOSTITUZIONE poiché PERMETTONO di NON PERDERE l'AROMATICITÀ del COMPOSTO. Generalmente sono ELETTROFILI poiché l'ELEVATA DENSITÀ ELETTRONICA dell'ANELLO AROMATICO ATTRAIE specie ELETTROFILI e questi IONI POSITIVI o ESTREMITÀ POSITIVE di DIPOLO.

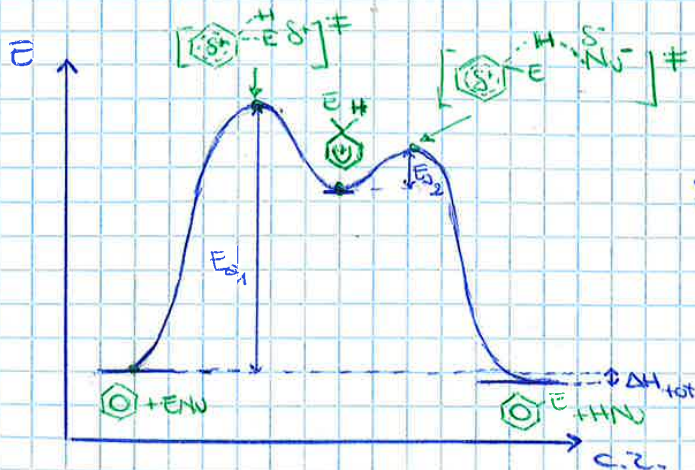


La SOSTITUZIONE ELETTROFILA AROMATICA avviene in DUE STADI.



Nel PRIMO STADIO l'ELETTROFILIO ATTAICA il SISTEMA AROMATICO che, poiché è una struttura molto stabile, costituisce lo STADIO LENTO della REAZIONE. Si ottiene un CARBOCATIONE come INTERMEDIO di REAZIONE che è MOLTO INSTABILE. Questo carbocatione, detto INTERMEDIO RISONANTE di WHELAND presenta un CARBONIO TRONTOCIAMENTE IBRIDO sp^3 che tende a STRUTTURA NON PLANARE.

Nel SECONDO STADIO il NUCLEOFILO STABILIZZA il CARBOCATIONE. Il ΔH COMPLESSIVO è MOLTO PICCOLO poiché REAGENTE e PRODOTTO sono ENTRAMBI SISTEMI AROMATICI con ENERGIA SIMILE.

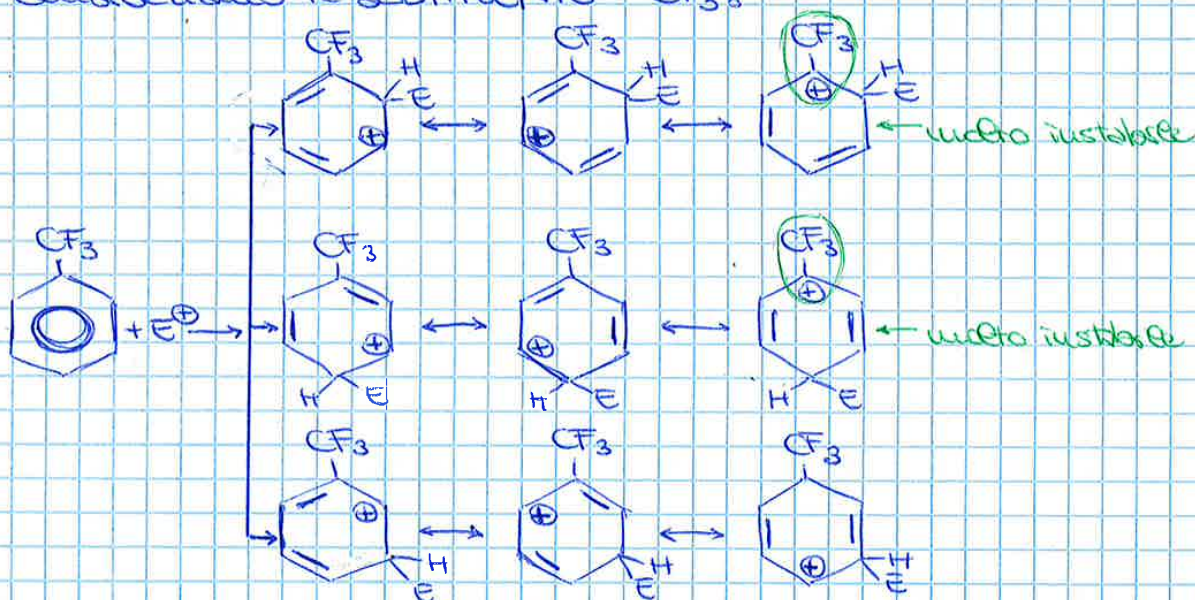


L'intermedio σ -COMPLEX è MENO STABILIZZATO poiché MANCANO le FORTE IPERCONIUGATE e la STRUTTURA con CARBOCATIONE LEGATO al SOSTITUENTE (\rightarrow carbocatione terziario). Quest'intermedio è PIÙ STABILE perché stabilizzato da EFFETTO INDUTTIVO e IPERCONIUGATIVO. Pertanto il TOLUENE REAGIRÀ PIÙ FACILMENTE del benzene.

Per gli ALOGENI la REATTIVITÀ è MINORE rispetto al benzene, infatti TUTTE le FORMULE LITTI sono INSTABILI, ma nel CASO ORTO-PARA sono presenti le FORTE IPERCONIUGATE, che sono le MENO INSTABILI, assenti nel caso meta. Questo stabilisce l'orientazione di tutti per i doppi come ORTO-PARA.

Tutti per ALOGENI sono DISATTIVANTI UGUALMENTE. L'EFFETTO INDUTTIVO $-I$ cresce secondo ELETTRONEGATIVITÀ, quindi $F > Cl > Br > I$ (F più dissolvante). L'EFFETTO $+R$ non dipende in questo caso dalla capacità di donare un doppietto elettronico, bensì quella di ospitare più facilmente per di mesurazioni maggiori di ossidazione, si ha quindi $F < Cl < Br < I$ che si oppone all'effetto $-I$ (qui I più dissolvante). Pertanto hanno tutti stesso comportamento.

Consideriamo il SOSTITUENTE $-CF_3$:



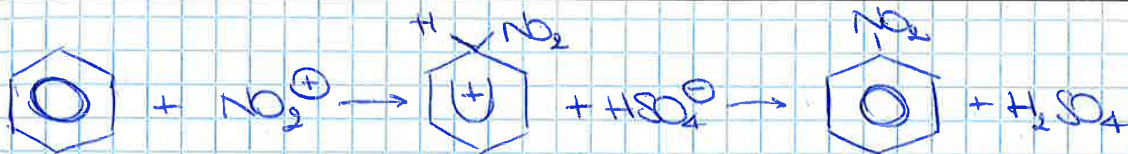
In questo caso tutti i sistemi hanno STRUTTURE LITTI INSTABILI, ma nel CASO ORTO-PARA compaiono STRUTTURE MOLTO INSTABILI: la CARICA POSITIVA formalizzata sul CARBONIO LEGATO a CF_3 dove il CARBONIO ha carica parziale positiva dovuta all'elettronegatività del fluoro, pertanto se due CARICHE POSITIVE sono MOLTO VICINE e la FORTE è MOLTO INSTABILE. Pertanto il sistema meta è il più stabile e si ha ORIENTAZIONE META.

► ESEMPLI di SOSTITUZIONE ELETTROFILA AROMATICA

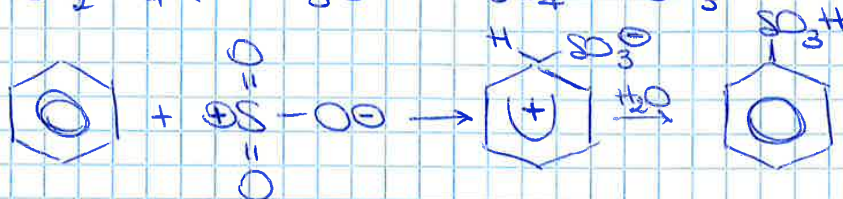
- Con ALOGENI \rightarrow Catalizzatori Friedel-Crafts



Otteniamo così lo IONE CLORONIO elettrofilo che attacca il benzene.

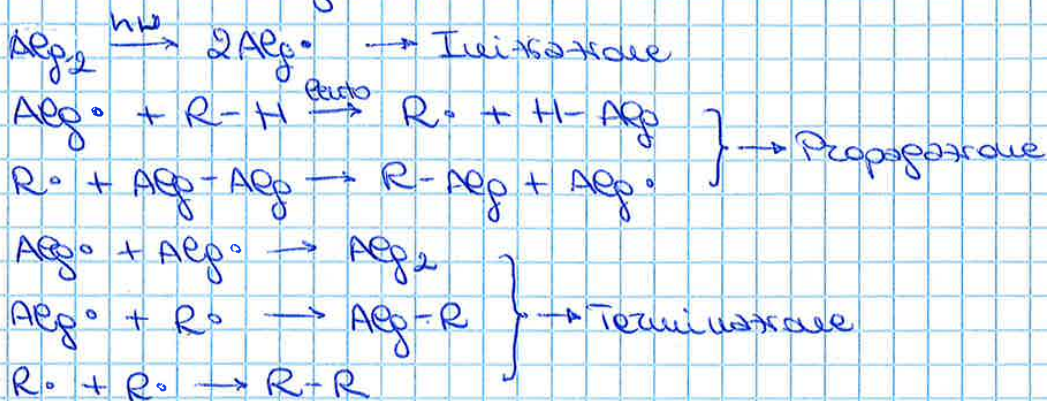


• **SOLFONAZIONE** → Trattamento con H_2SO_4 concentrato

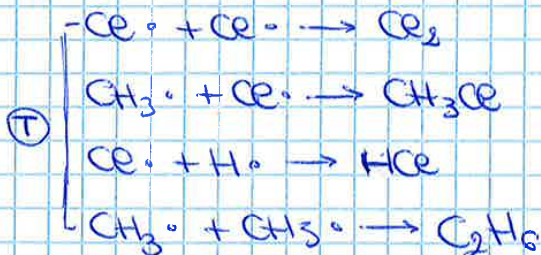
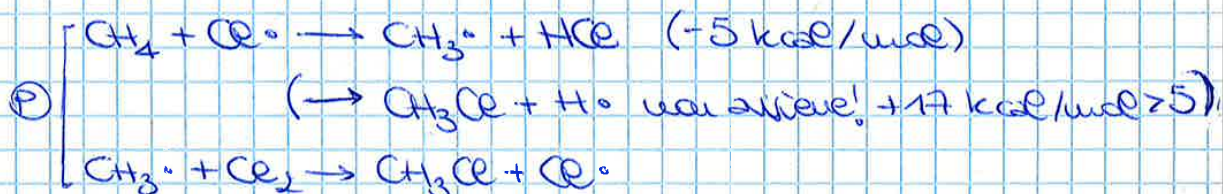
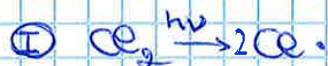


▶ ESEMPLI di SOSTITUZIONE RADICALE

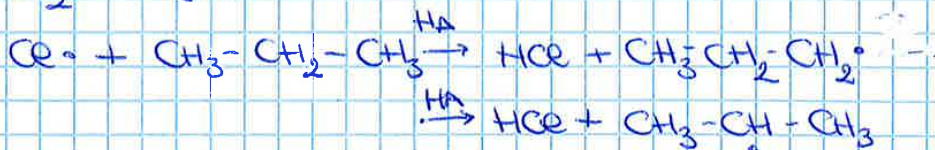
• ALOGENAZIONE degli ALCANI



Nel caso della CLORURAZIONE del metano ad esempio:



Se consideriamo invece il PROPANO:

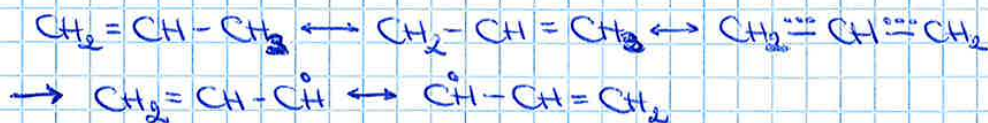


La reazione con il cloro è POCO REGIOSELETTIVA.
 Per giustificare le quantità relative dei due isomeri occorre considerare sia la REATTIVITÀ del RADICALE che la PROBABILITÀ di FORTAZIONE del RADICALE.
 Infatti sebbene il RADICALE SECONDARIO sia PIÙ STABILE del PRIMARIO, il RADICALE PRIMARIO si può ottenere con lo strappo di 6 IDROGENI mentre il SECONDARIO da 2

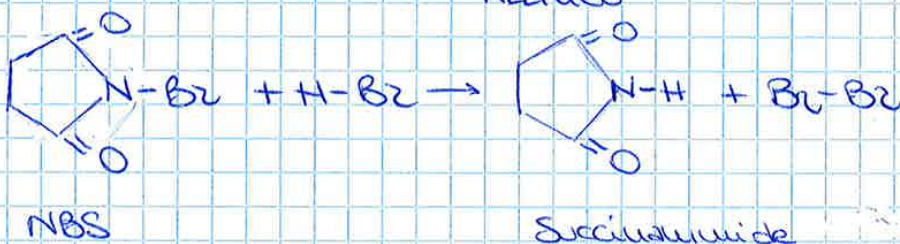
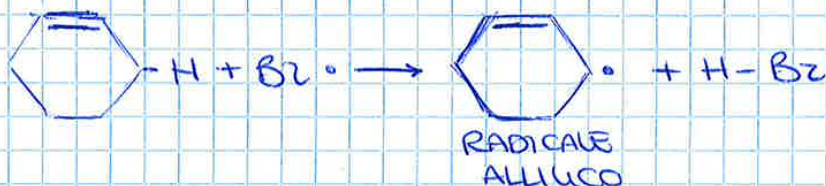
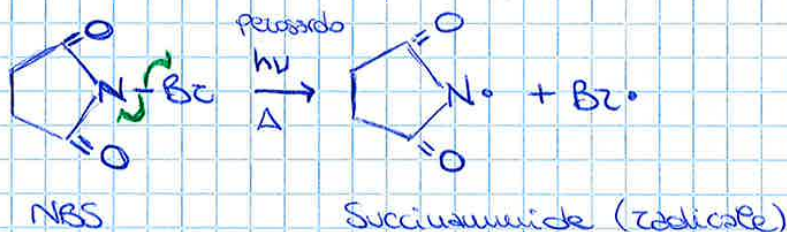


• ALOGENAZIONE degli ALCENI

IL RADICALE ALLILICO, ottenuto facendo reagire gli alcheni, ha una BUONA REATTIVITA' poiché PRESENTA FORTE di RISONANZA



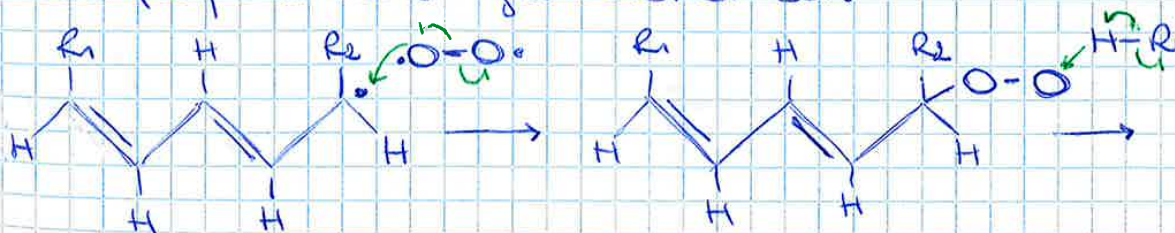
Pertanto gli ALCENI possono essere ALOGENATI in POSIZIONE ALLILICA, in condizioni bratte, con REAGENTI come la N-BROMOSUCCINAMMIDE (NBS).



La REAZIONE RADICALE è piú VELOCE di una ELETTROFILA e poiché viene FORNITA una BASSA CONCENTRAZIONE di ALOGENO la SOSTITUZIONE RADICALE è NETTAMENTE FAVORITA.

• AUTOSSIDAZIONE

La BUONA REATTIVITA' dei RADICALI ALLILICI in PRESENZA di OSSIGENO determina la FORMAZIONE del RADICALE PEROSSIDICO e quindi degli IDROPEROSSIDI. Questo accade frequentemente negli ACIDI GRASSI:



Acidi e Basi

• TEORIA di BRÖNSTED-LOWRY

Un ACIDO è un DONATORE di PROTONI, una BASE è un ACCETTORE di PROTONI. Le REAZIONI ACIDO-BASE consistono quindi in un TRASFERIMENTO di un PROTONE dall'ACIDO alla BASE, pertanto seguono questa equazione:



Una BASE deve avere una COPPIA di ELETTRONI DISPONIBILI rappresentata da un LONE PAIR o da ELETTRONI in un ORBITALE π. L'ACIDO CEDA un PROTONE e la SPECIE RESTANTE MANTIENE la COPPIA ELETTRONICA che, poiché può teoricamente RACQUISTARE il PROTONE, è definita come BASE CONIUGATA. In questo modo TUTTI gli ACIDI hanno BASI CONIUGATE e TUTTE le BASI hanno ACIDI CONIUGATI.

Definiamo la FORZA di un ACIDO come TENDENZA a DONARE un PROTONE, viceversa FORZA di una BASE come TENDENZA ad ACCETTARE un PROTONE. L'EQUILIBRIO ACIDO-BASE è SEMPRE SPOSTATO VERSO la FORMAZIONE di ACIDO e BASE DEBOLI.

Occorre infine ricordare che la SCALA di ACIDITÀ e di BASICITÀ sono RELATIVE e COMPLEMENTARI, ovvero esistono sostanze più acide o più basiche di altre e più un acido è considerato forte e più al tempo stesso è una base debole, e viceversa.

La FORZA degli ACIDI o delle BASI ORGANICHE dipende da alcuni effetti:

► **EFFETTI ELETTRONICI:** L'EFFETTO INDUTTIVO -I, quando è presente, AUMENTA l'ACIDITÀ degli acidi poiché permette la DISPERSIONE della CARICA NEGATIVA dell'ANIONE formato con la dissociazione. I GRUPPI ELETTRON-ATTRATTORI AUMENTANO l'ACIDITÀ e DIMINUISCONO la BASICITÀ, viceversa i GRUPPI ELETTRON-DONATORI AUMENTANO la BASICITÀ e DIMINUISCONO l'ACIDITÀ. Inoltre MAGGIORE è la DISTANZA tra il SOSTITUENTE con EFFETTO INDUTTIVO e il GRUPPO ACIDO, MINORE è l'INFLUENZA su ACIDITÀ e BASICITÀ.

	pK_a	
H-COOH	3,75	
CH ₃ -COOH	4,75	→ Effetto +I di CH ₃
ClCH ₂ -COOH	2,85	
Cl ₂ CH-COOH	1,30	→ Effetto -I di Cl
Cl ₃ C-COOH	0,52	
FC-COOH	acid. fortissimo	→ Effetto -I di F > Cl
CH ₃ CH ₂ CHCl-COOH	2,85	
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ -COOH	4,52	→ Effetto -I di Cl e posizione

► **EFFETTO di RISONANZA:** Un ACIDO STABILIZZATO per RISONANZA è PIÙ ACIDO e una BASE STABILIZZATA per RISONANZA è PIÙ BASICA.

In particolare nei COMPOSTI AROMATICI i composti PARA sono PIÙ ACIDI dei META.

Anche in questo caso la DISPERSIONE di CARICA PORTA ad una MAGGIORE STABILITÀ, pertanto gli ELETTRON-ATTRATTORI ACCRESCONO l'ACIDITÀ e DIMINUISCONO la BASICITÀ, e viceversa.

Sostituzione Nucleofila Alifatica

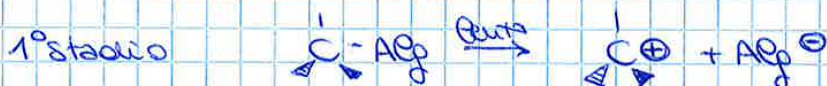
La SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ALIFATICA è sempre del tipo:



Tuttavia tale PROCESSO può avvenire con MECCANISMO BICOLECOLARE in un UNICO STADIO (S_N2) o MONOCOLECOLARE in DUE STADI (S_N1).
 Il SUBSTRATO deve contenere un GRUPPO USCENTE che SOSTENTA BENE una CARICA NEGATIVA o una COPPIA ELETTRONICA, come un alogenuro. Pertanto spesso i substrati sono ALOGENURI ALCHILICI.

MECCANISMO S_N1

MECCANISMO UNICOLECOLARE che avviene in DUE STADI SUCCESSIVI di cui il PRIMO molto LENTO determina la CINETICA di REAZIONE che risulta essere di PRIMO ORDINE.



Il PRIMO STADIO è il PIÙ LENTO poiché porta alla ROTTURA di un LEGAME e FORMAZIONE di un CARBOCATIONE. Quindi

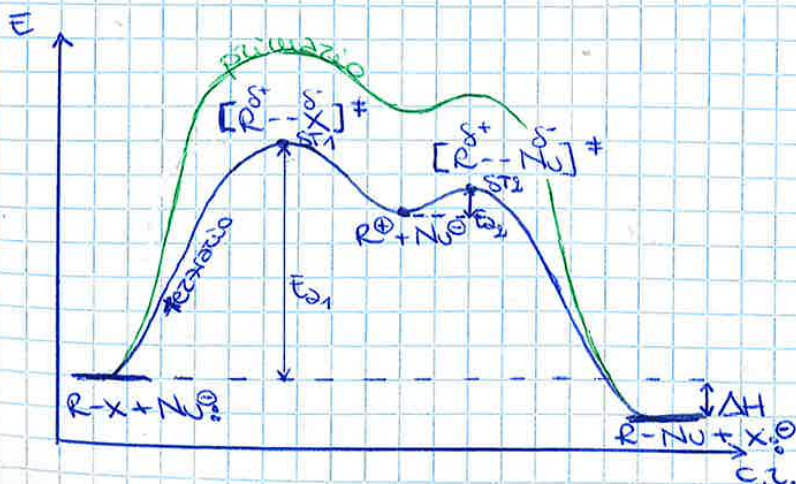
$$v = k[R-Alo]$$

Pertanto la CONCENTRAZIONE del NUCLEOFILO NON INFLUISCE sulla VELOCITÀ di REAZIONE.

La REAZIONE è invece INFLUENZATA dagli EFFETTI ELETTRONICI poiché si passa attraverso la FORMAZIONE di SPECIE CARICHE. Pertanto l'ORDINE di REATTIVITÀ segue l'ORDINE di STABILITÀ CRESCENTE dei CARBOCATIONI:

metilico < primario < secondario < terziario

Il profilo energetico della reazione sarà:



La CINETICA di REAZIONE è

$$V = k [R-AE_0] [Nu^-]$$

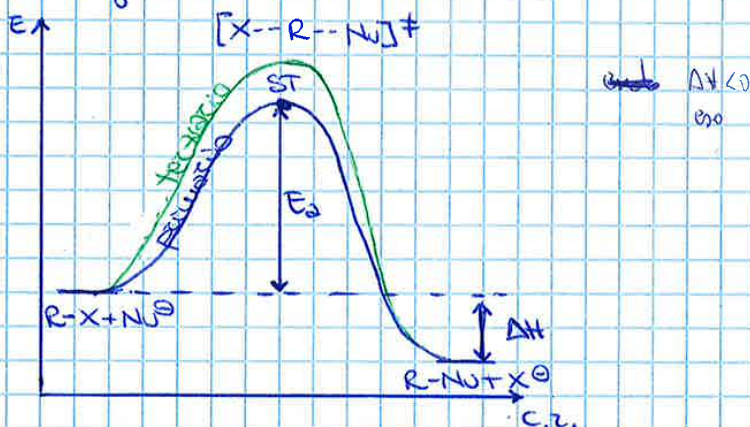
Per tanto la VELOCITÀ di REAZIONE AUMENTA all' AUMENTARE della CONCENTRAZIONE sia dell' ALOGENURO che del NUCLEOFILO. Inoltre MINORE è la BASICITÀ del GRUPPO USCENTE, MAGGIORE è la VELOCITÀ di REAZIONE poiché si forma una base debole e quindi più stabile. Per tanto l' ORDINE di REATTIVITÀ sarà:



basicità
cresce
← reattività

La MAGGIOR REATTIVITÀ si deve anche alla SOLVATAZIONE che INVERTE l' ORDINE.

Il profilo energetico della reazione sarà:

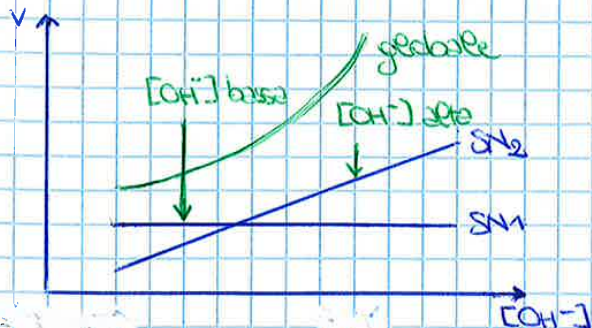


Anche in questo caso la REAZIONE è INFLUENZATA dal SOLVENTE: il SOLVENTE APROTICO, NON SOLVANDO il NUCLEOFILO, FAVORISCE la REAZIONE anche se polare.

• CONFRONTO tra SN1 ed SN2

Generalmente:

- i composti PRIMARI reagiscono per SN2
- i composti TERZIARI reagiscono per SN1
- i composti SECONDARI reagiscono per SN1 ed SN2



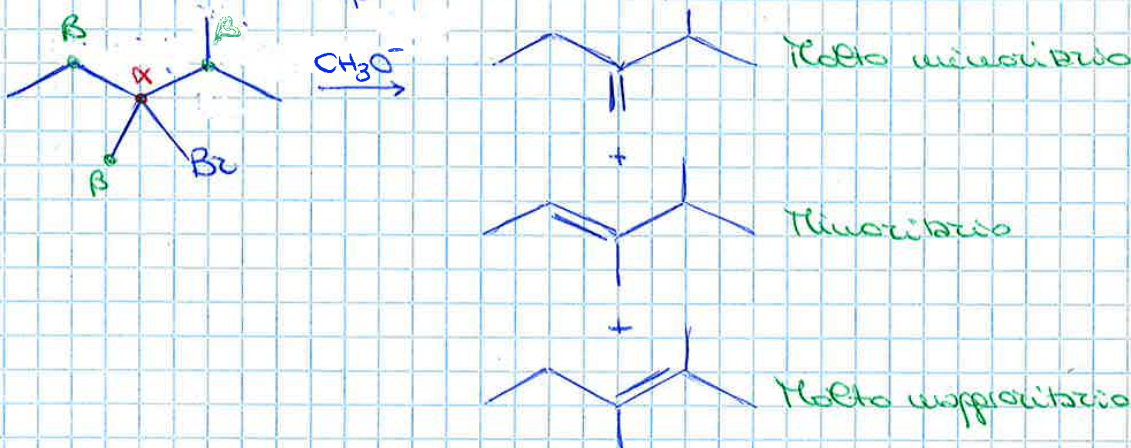
A BASSA CONCENTRAZIONE di $[OH^-]$ PREDOMINA la SN1, ad ALTA CONCENTRAZIONE di $[OH^-]$ PREDOMINA la SN2.

• Etere	SN2 FAVORITA	SN1 NON AVVIENE
• Primario	SN2 FAVORITA	SN1 RARISSIMA
• Secondario	SN2 FAVORITA con SOLVENTI APROTICI	SN1 FAVORITA con SOLVENTI POLARI PROTICI
• Terziario	SN2 NON AVVIENE	SN1 FAVORITA

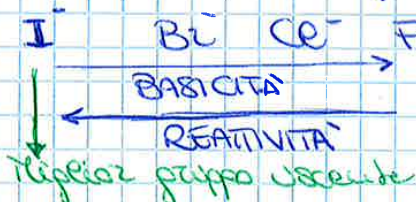
Un MAGGIOR GRADO di SOSTITUZIONE del substrato comporta una MAGGIORE REATIVITÀ poiché ciò rende PIÙ STABILE la molecola che ha quindi MINORE ENERGIA. Se otterremo ALCHENI PIÙ SOSTITUITI a partire da ALOGENURI TERZIARI, pertanto l'ORDINE di REATIVITÀ sarà:

(alogenuri terziari) TERZIARI > SECONDARI > PRIMARI

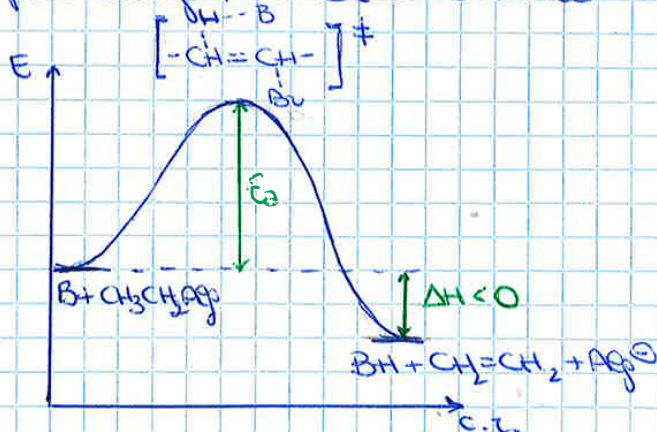
Ciò determina la REGIOSELETTIVITÀ della REAZIONE. Se ci si trova in PRESENZA di PIÙ CARBONI β (= carboni adiacenti al carbonio legato all'alogeno, detto carbonio α) si segue la REGOLA di (SAYTZEV) secondo cui si forma il PRODOTTO con DOPIPIO LEGAME PIÙ SOSTITUITO poiché PIÙ STABILE.



La NATURA del GRUPPO USCENTE condiziona la REATIVITÀ del SUBSTRATO. Nel caso di alogenuri terziari si ha:



Il profilo energetico della reazione è:



BASI FORTI FAVORISCONO questa REAZIONE. Le più usate sono: -OH, -OR, -NH₂, come NaOH, EtOH, NaOR, NaNH₂, con i RISPETTIVI ACIDI CONIUGATI come SOLVENTI, ovvero H₂O, ROH, NH₃.

Basi fortemente ingombrate stericamente possono influenzare la regiochimica di reazione in opposizione alla regola di Saytzev.

La REAZIONE NON È STEREOSPECIFICA poiché si ottiene un INTERMEDIO CARBONATIONICO che può RUOTARE su LEGAME SEMPLICE C-C o su 2° secondario che fa COPPIA IONICA tra anione e catione sia STABILE (= RUSTA) o NON STABILE (= NON RUSTA, reagisce immediatamente).

Indetta la REAZIONE, per gli stessi motivi, NON È nemmeno STEREOSLETTIVA, si formano indifferentemente i solceti cis e trans. In generale però l'isomero più stabile è l'ISOMERO TRANS poiché si ha minor ingombro sterico.

• CONFRONTO tra E1 ed E2

In generale:

► E1

- Meno comune e meno utile poiché competitiva con sostituzione nucleofila
- Favorita da BASI DEBOLI
- REATTIVITÀ data dalla STABILITÀ dei CARBONATIONI

► E2

- Più comune
- Favorita da BASI FORTI
- REATTIVITÀ data dalla SOSTITUZIONE degli ALOGENURI (3° > 2° > 1°)

Con alogenuri:

	E1	E2
Primario RCH ₂ X	Non avviene: Carbocatione instabile	Favorita. Richiesta BASE FORTE VOLUTINOSA.
Secondario R ₂ CHX	Favorita con BASI DEBOLI come H ₂ O, ROH	Favorita con BASI FORTI come OH ⁻ e RO ⁻
Ternario R ₃ CX	Favorita con BASI DEBOLI come H ₂ O, ROH	Favorita con BASI FORTI come OH ⁻ e RO ⁻

→ COMPETITIVITÀ tra SOSTITUZIONE e ELIMINAZIONE

In PRESENZA di BASI DEBOLI:

- E1 è FAVORITA a TEMPERATURE ALTE
- S_N1 è FAVORITA a TEMPERATURE BASSE

Tuttavia la competitività è tale che spesso si ottengono entrambi simultaneamente.

In PRESENZA di BASI FORTI:

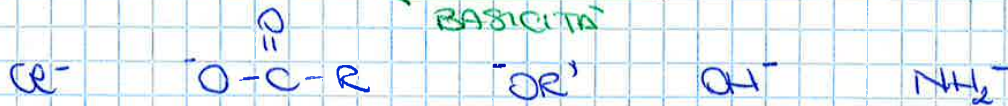
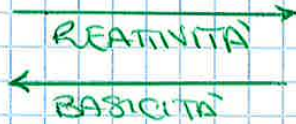
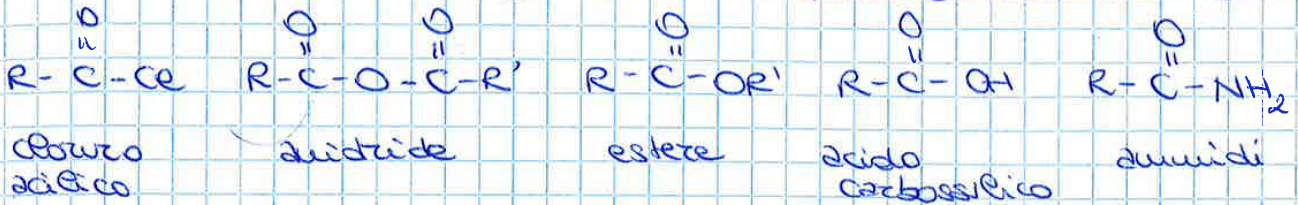
- E2 è FAVORITA da REAGENTI che sono BASI FORTI / NUCLEOFILI DEBOLI; un GRAN NUMERO di RAMIFICAZIONI sui carboni α e β che AUMENTANO la STABILITÀ dell'ALCHENE prodotto e sfavoriscono la S_N2 poiché determinano forte ingombro sterico. TEMPERATURE ALTE. Ad esempio: OH⁻ e RO⁻ (EtO⁻) (pKa acidi coniugati > 11).
- S_N2 è FAVORITA da REAGENTI che sono BASI (ENO) FORTI / NUCLEOFILI FORTI. SCARSO INGOMBRO STERICO sui carboni α e β. Oppositamente di TEMPERATURE BASSE. Ad esempio: I⁻ e CH₃COO⁻ (pKa acidi coniugati < 11).

Derivati degli Acidi Carbossilici, Sostituzione Nucleofila Acilica

Alcoli ed e chetoni ~~sono~~ hanno un gruppo uscente γ ANIONICO NON STABILE. Pertanto ALDEIDI e CHETONI danno ADDIZIONE NUCLEOFILA. Al contrario, gli ACIDI CARBOSSILICI POSSIEDONO un GRUPPO USCENTE γ ANIONICO STABILE, pertanto danno SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ACILICA. Lo stesso vale per i derivati degli acidi carbossilici.

La REATTIVITÀ degli ACIDI CARBOSSILICI dipende da:

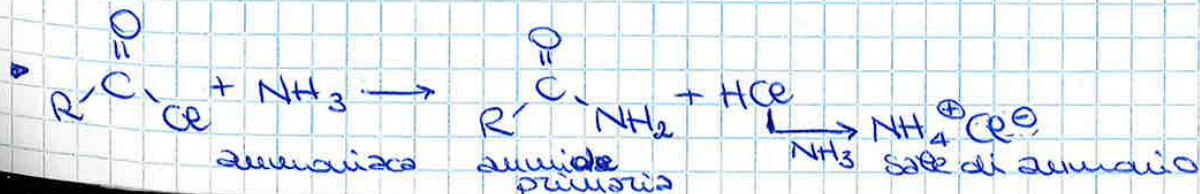
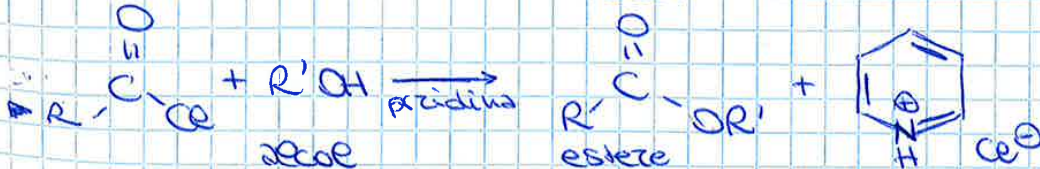
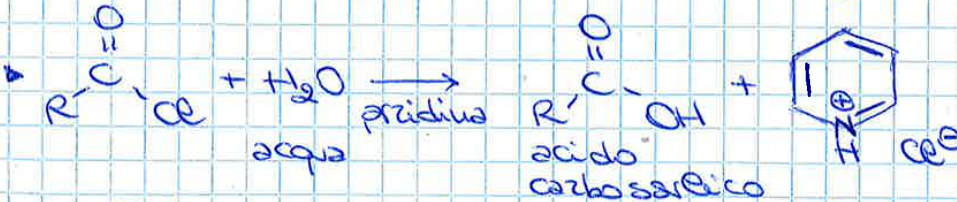
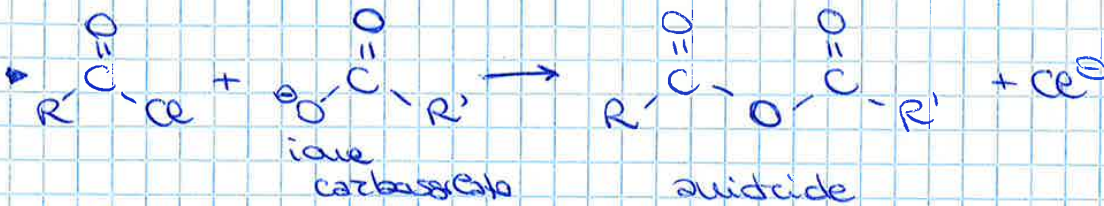
- STABILITÀ del GRUPPO USCENTE: TENO BASICO è, MIGLIORE sarà il GRUPPO USCENTE
 - CARICA PARZIALE del CARBONILE: PIÙ SPICCATA è, TENO è REATIVO
- L'ORDINE di REATTIVITÀ è dei DERIVATI di ACIDI CARBOSSILICI è:



La BASICITÀ del GRUPPO USCENTE determina la STABILITÀ dell'IBRIDO di RISONANZA.

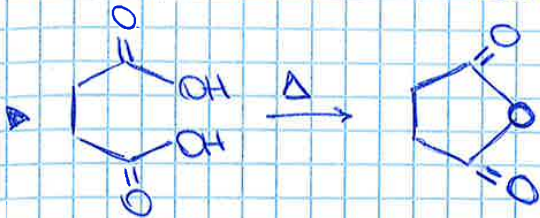
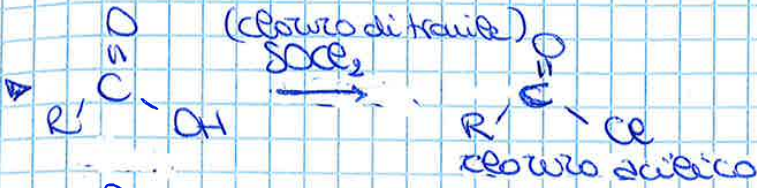
• REAZIONI degli Alogenuri Acilici

Prendiamo un cloruro acilico:

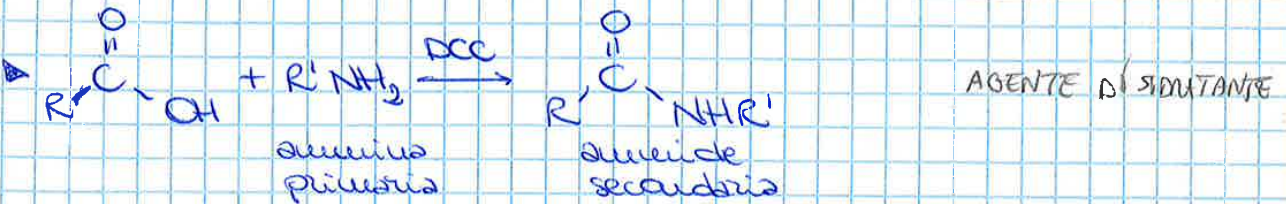
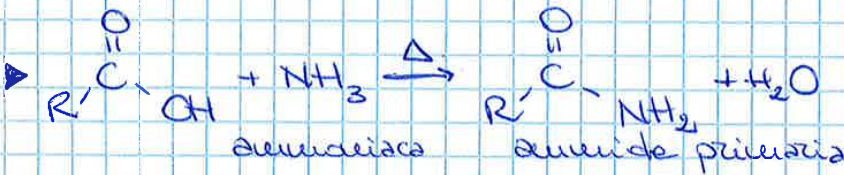


• REAZIONI degli ACIDI CARBOSSICI

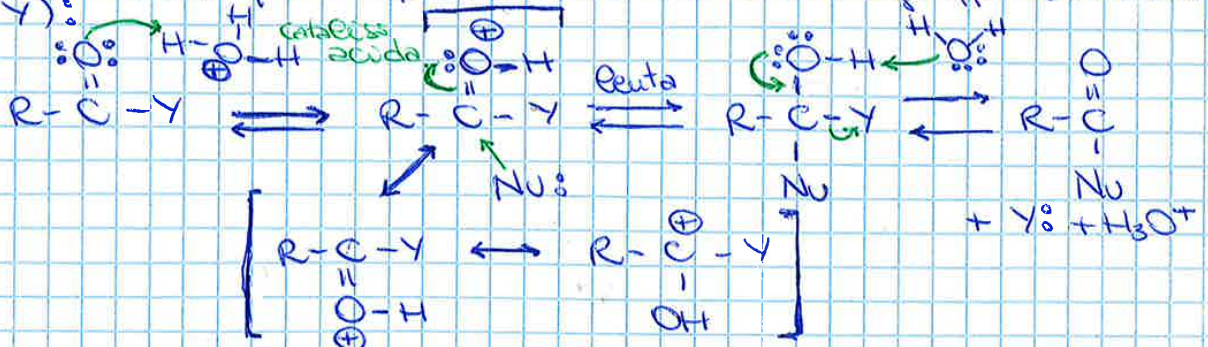
Gli ACIDI CARBOSSICI fanno REAZIONI ACIDO-BASE oppure SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ACILICA in CATALISI ACIDA.



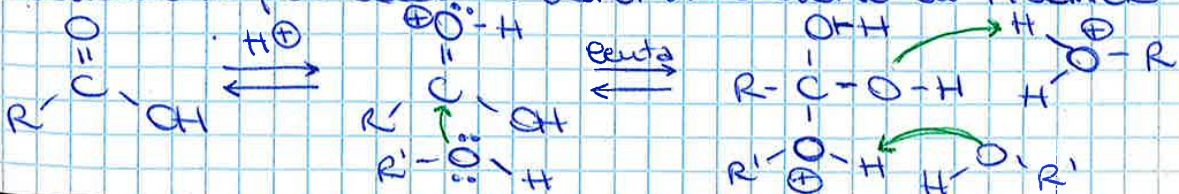
acido dicarbossilico anidride ciclica



Notiamo che molte reazioni possono essere SOSTITUZIONI NUCLEOFILICHE di questo tipo (indichiamo l'OH del gruppo carbossilico con Y):

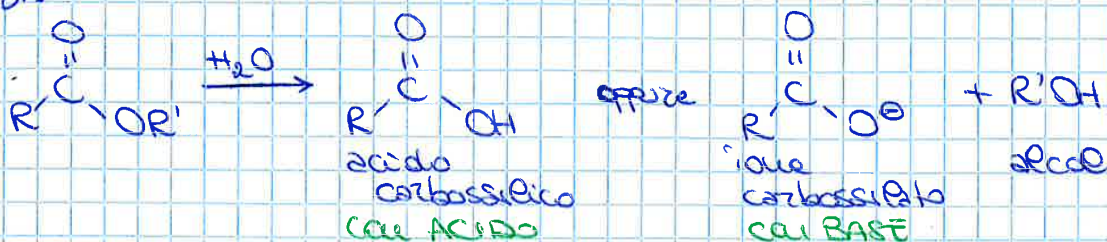


Studiamo in particolare l'ESTERIFICAZIONE di FISCHER

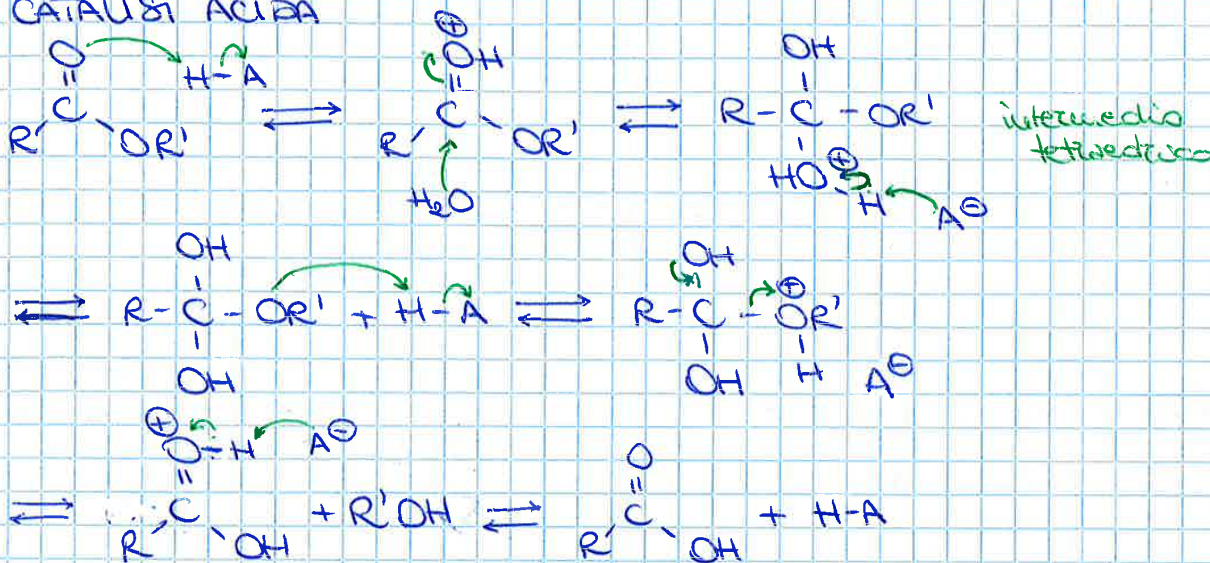


REAZIONI degli ESTERI

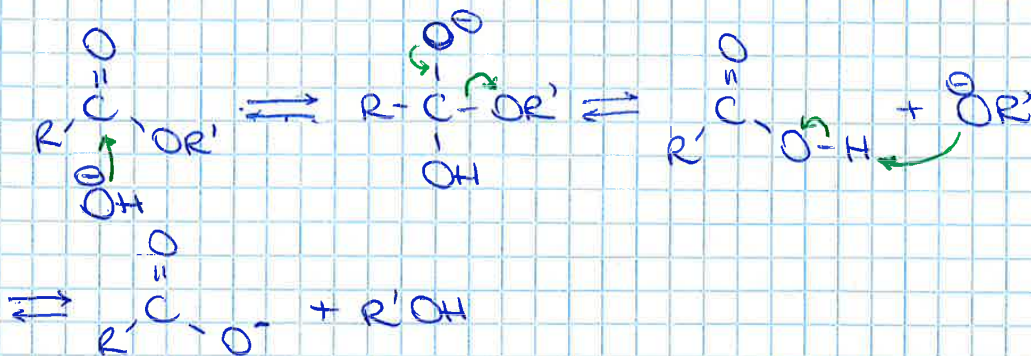
Gli ESTERI REAGISCONO con l'ACQUA in PRESENZA di ACIDI o BASI.



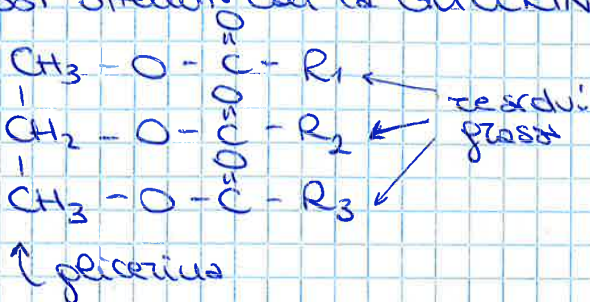
CATALISI ACIDA



PRESENZA di BASE → la BASE è un REAGENTE



Un caso particolare di esteri sono i TRIGLICERIDI, ESTERI di ACIDI GRASSI ottenuto con la GLICERINA.



Spettroscopia

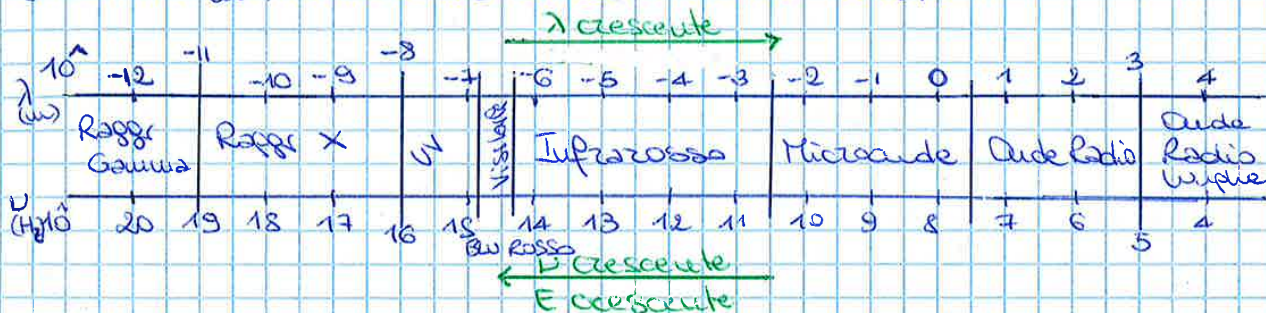
La SPETTROSCOPIA è lo STUDIO della STRUTTURA e della DINAMICA delle MOLECOLE attraverso l'ASSORBIMENTO, EMISSIONE e DISPERSIONE della LUCE. La LUCE è una RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA caratterizzata da una FREQUENZA ν , VELOCITÀ v , LUNGHEZZA d'ONDA λ . La FREQUENZA è in HERTZ e segue la legge:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{dove } c = 3,00 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} = \text{velocità della luce nel vuoto}$$

L'ENERGIA associata ad una mole di FOTONI, particelle elementari che costituiscono la radiazione, è legata quindi anche alla LUNGHEZZA d'ONDA:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

LO SPETTRO ELETTROMAGNETICO comprende RAGGI GAMMA ($\lambda = 10^{-16} - 10^{-12}$), RAGGI X ($\lambda = 10^{-10} - 10^{-8}$), RAGGI UV ($\lambda = 10^{-8} - 10^{-7}$), VISIBILE ($\lambda = 4 \cdot 10^{-7} - 7 \cdot 10^{-7}$), INFRAROSSO ($\lambda = 10^{-6} - 10^{-3}$), MICROONDE ($\lambda = 10^{-2} - 1$), ONDE RADIO ($\lambda = 1 - 10^3$), ONDE RADIO LUNGHE ($\lambda = 10^4 - 10^{10}$).



Le TECNICHE SPETTROSCOPICHE utilizzano i vari tipi d'ONDA a seconda di che cosa vogliono determinare. Infatti le DIVERSE LUNGHEZZE d'ONDA possono essere associate a livelli degli ELETTRONI di LEGAME, in VIBRAZIONI e ROTAZIONI o in VARIAZIONI di SPIN NUCLEARE se si usano rispettivamente RAGGI UV, INFRAROSSI o ONDE RADIO.

• SPETTROSCOPIA UV-VISIBILE

Questo tipo di spettroscopia è basato sull'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche con LUNGHEZZE d'ONDA tra i 100 e 800 nm ovvero della REGIONE dell'ULTRAVIOLETTO e del VISIBILE.

Dividiamo queste lunghezze di onda in: UV LONTANO (= 100-200 nm), UV VICINO (= 200-350 nm) e VISIBILE (= 350-700 nm).

L'ASSORBIMENTO di questi tipi di RADIAZIONI da parte delle molecole è in grado di produrre TRANSIZIONI ENERGETICHE degli ELETTRONI che vengono quindi ECCITATI e spostano ad un ORBITALE MOLECOLARE ad ENERGIA MAGGIORE.

Le MOLECOLE hanno infatti LIVELLI di ENERGIA QUANTIZZATI e pertanto gli ELETTRONI possono AUMENTARE il LIVELLO ENERGETICO saltando ad uno quantizzato superiore, se viene fornito un ΔE che ricordiamo essere PROPORZIONALE alla FREQUENZA d'ONDA (e quindi anche alla lunghezza, $\Delta E = h\nu$). Gli ELETTRONI di LEGAME in STATO FONDAMENTALE occupano gli ORBITALI a PIU' BASSA ENERGIA disponibili rispettando il Principio di Pauli (= 2e⁻ per orbitale al massimo). Si distinguono poi gli ORBITALI di TIPO σ e π LEGANTI, NON LEGANTI e σ^* e π^* ANTI LEGANTI.

Sono invece VISIBILI I GRUPPI FUNZIONALI di CHETONI, ALDEIDI, ATRILIOI, ESTERI, DERIVATI del BENZENE CONIUGATI, C=C CONIUGATI.

Sono detti CROMOFORI le PARTI delle MOLECOLE RESPONSABILI dell' ASSORBIMENTO della RADIAZIONE. Si dicono AUXOCROMI quei GRUPPI che NON ASSORBONO, ma MODIFICANO l' ASSORBIMENTO dei CROMOFORI vicini. Essi posseggono spesso LONE PAIRS, come $-OH$, $-OR$, $-NR_2$, $-X$, e producono un EFFETTO che può essere BATOCROMICO (= Red Shift) o IPSOCROMICO (= Blue Shift).

L'EFFETTO BATOCROMICO consiste nello SPOSTAMENTO a LUNGHEZZE d'ONDA PIU' ALTE (quindi verso il ROSSO) della LUNGHEZZA ASSORBITA della molecola. Viceversa l'EFFETTO IPSOCROMICO consiste in uno SPOSTAMENTO verso LUNGHEZZE d'ONDA PIU' BASSE (quindi verso il BLU) della LUNGHEZZA d'ONDA ASSORBITA della molecola.

Parallelamente all'AUMENTO (o DIMINUIZIONE) della LUNGHEZZA d'ONDA ASSORBITA si osserva rispettivamente un AUMENTO (o DIMINUIZIONE) dell'INTENSITA' del SEGNALE PRODOTTO dalla molecola. Questa variabile di intensità è FUNZIONE di un PARAMETRO CARATTERISTICO per ciascuna MOLECOLA detto COEFFICIENTE di ESTINZIONE MOLARE ϵ .

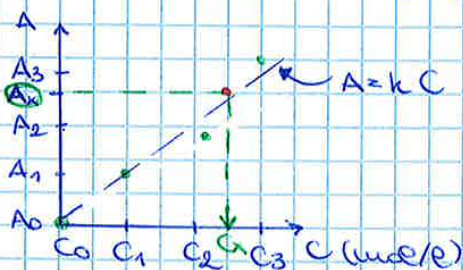
- La CONIUGAZIONE dei DOPPI LEGAMI, ovvero degli ELETTRONI π , porta ad uno SHIFT BATOCROMICO, ovvero ad un aumento di λ , ma anche ad un AUMENTO di ϵ definito EFFETTO IPERCROMICO.
- Al contrario la SATURAZIONE di DOPPI LEGAMI determina uno SHIFT IPSOCROMICO, ovvero una diminuzione di λ , ma anche ad una DIMINUIZIONE di ϵ definito EFFETTO IPOCROMICO. *EdA*

Le BANDE di ASSORBIMENTO, ovvero le zone con λ_{max} e ϵ_{max} (= picchi), sono piuttosto LARGHE e POCO DEFINITE, pertanto PIU' RADIAZIONI in un tempo di decine di nan possono ECCITARE la STESSA TRANSIZIONE ELETTRONICA. Questo però sembra andare contro ciò che sappiamo, ovvero che solo un FOTONE con ENERGIA ESATTAMENTE PARI al GAP ENERGETICO salta di livello. La spiegazione di questo fenomeno è da ricercarsi nel fatto che MOLECOLE in uno STESSO STATO ELETTRONICO possono trovarsi in DIVERSI STATI VIBRAZIONALI e ROTAZIONALI. Pertanto sono POSSIBILI MOLTE TRANSIZIONI di ENERGIA SIMILI ma NON IDENTICA che portano allo STESSO STATO ECCITATO e AUMENTANO così l'ESTENSIONE della BANDA.

Anche l'EFFETTO del SOLVENTE può MODIFICARE lo SPETTRO di una MOLECOLA variando l'ASSORBIMENTO della radiazione. I solventi POLARI, ad esempio, determinano un BLUE SHIFT della TRANSIZIONE $n-\pi^*$, in quanto la SOLVATAZIONE del LONE PAIR DIMINUISCE l'ENERGIA delle orbite n (= aumenta il gap energetico), ma determinano spesso anche un RED SHIFT della TRANSIZIONE $\pi-\pi^*$, in quanto la polarizzazione elettronica determina un ABBASSAMENTO GENERALE degli STATI ENERGETICI, ma soprattutto di quelli ECCITATI diminuendo così il gap energetico tra π e π^* .

Gli SPETTRI UV-VIS delle MOLECOLE ORGANICHE sono caratterizzati da un ASSORBIMENTO PREVALENTE nella regione dell'UV almeno che non si tratti di COMPOSTI ALTAMENTE CONIUGATI. Inoltre essi sono LARGHI e POCO DEFINITI, pertanto NON ADATTI ad un'ANALISI QUALITATIVA, ma ECCELLENTI per l'ANALISI QUANTITATIVA come quella che segue la LEGGE di BEER.

- MISURO L'ASSORBENZA A per ogni soluzione: A_x, A_1, A_2, A_3
- Faccio un GRAFICO $A = f(C)$ riportando i valori sperimentali e determino la RETTA di INTERPOLAZIONE
- DAL GRAFICO è possibile LEGGERE C_x oppure posso DETERMINARE l'EQUAZIONE $A = kC$ e RICAVARE $C_x = A_x / k$



► METODO delle AGGIUNTE STANDARD

- HO una SOLUZIONE con CONCENTRAZIONE INCOGNITA C_x e un MISURO L'ASSORBENZA A_x
- PREPARO una SERIE di SOLUZIONI a partire dalla soluzione C_x prelevandone un VOLUME V_x e AGGIUNGENDO un VOLUME V_i variabile noto a CONCENTRAZIONE NOTA C_m fissa.
- MISURO le ASSORBENZE delle soluzioni e si ha che

$$A_i = k \frac{V_x C_x + V_i C_m}{V_x + V_i} \quad \rightarrow \text{MEDIA PONDERTA}$$

Concentrazione dopo le aggiunte di V_i

- RICAVO C_x

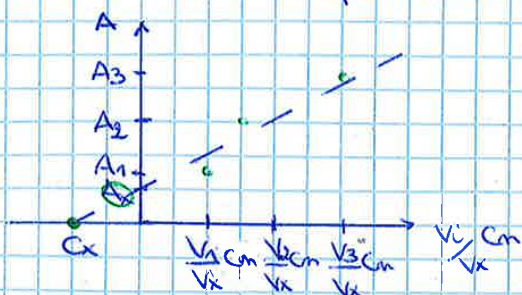
$$C_x = \frac{A_i V_i C_m}{V_x (A_i - A_x) + A_i V_i}$$

- Se $C_m \gg C_x$ e $V_i \ll V_x$ allora $A_i \approx k \left(C_x + \frac{V_i}{V_x} C_m \right)$

quindi per $A=0$

$$C_x = - \frac{V_i}{V_x} C_m$$

- Riproto su GRAFICO i valori sperimentali $A_i = f\left(\frac{V_i}{V_x} C_m\right)$



per $A=0$ estraggo l'equazione della retta e ottengo

$$C_x = - \frac{V_i}{V_x} C_m$$

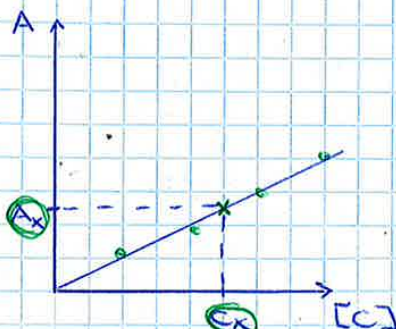
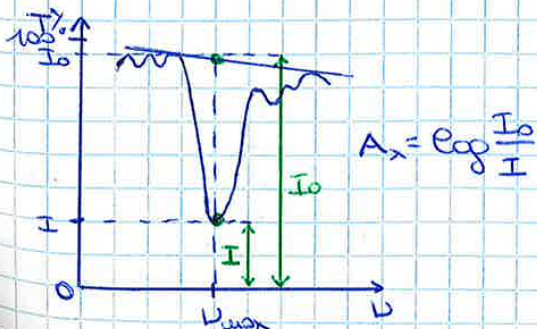
• SPETTROSCOPIA IR

La SPETTROSCOPIA INFRAROSSA (IR) è basata sul l'ASSORBIMENTO della RADIAZIONE sotto forma di ENERGIA VIBRAZIONALE. Le LUNGHEZZE d'ONDA INTERESSATE sono quindi quelle della REGIONE IR VIBRAZIONALE, ovvero tra $2,5 \cdot 10^{-6}$ a $2,5 \cdot 10^{-3}$ m. La RADIAZIONE è comunemente espressa tramite NUMERO d'ONDA $\bar{\nu}$ ($= m^{-1}$) con UNITÀ cm^{-1} . Espressa quindi in numero d'onda la regione IR-vibrazionale si estende dai $4000 cm^{-1}$ ai $400 cm^{-1}$. Nei grafici si riporta il numero d'onda in funzione della trasmittanza che va dallo 0 al 100%, pertanto l'ASSORBIMENTO è un ANALLATTAMENTO.

Sono pertanto IR-INATTIVE le MOLECOLE BIATOMICHE OMONUCLEARI e i DOPI e TRIPI LEGAMI di atomi e alcuni SIMMETRICAMENTE SOSTITUITI. Mentre sono IR-ATTIVE le MOLECOLE POLARI e maggiore è la presenza di legame, maggiore è l'assorbimento. Le TAVOLE di CORRELAZIONE permettono di IDENTIFICARE i TIPI di LEGAME e GRUPPI FUNZIONALI correlandoli con i NUMERI d'ONDA dei PICCHI. In generale si osserva maggiormente la REGIONE tra 3600 e 1500 cm^{-1} in quanto le vibrazioni caratteristiche dei principali gruppi funzionali si trovano in tale regione. La zona tra i 1500 e i 400 cm^{-1} è molto COMPLESSA e DIFFICILE da ANALIZZARE. Tuttavia poiché anche piccole variazioni della struttura della molecola si riflettono in GRANDI VARIAZIONI in questa zona dello spettro esso è altamente specifico e viene detta IMPRONTA DIGITALE.

ALCANI	CH	st	2850-3000	f	
	CH ₂	bd	1450	w	
	CH ₃	bd	1375, 1450	d-w	
ALCHENI	C=C-H	st	3000-3100	d-w	A MEMORIA
	C=C	st	1600-1680	d-w	
ALCHINI	C≡C-H	st	3300	d-w	
	C≡C	st	2100-2260	d-w	
ALCOI	OH (libero)	st	3600-3650	d	
	OH (p.H)	st	3200-3500	f (parza)	
	C-O	st	1050-1250	w	
ETERI	C-O	st	1070-1150	w	(→ assenza CH e C=O)
BENZENE	CH	st	3000	d-w	
	C=C	st	1450-1600	f-w	(→ bande parze 700-2000)
	CH	bd	690-900	f	
AMMINE	N-H	st	3100-3500	d-w	(→ 2 picchi=prim, 1 picco=secund)
ALDEIDI	C=O	st	1630-1820	f	
	CH	st	2720	d	
CHETONI	C=O	st	1630-1820	f	
ACIDI CARBOSSILICI	C=O	st	1700-1725	f	
	OH	st	2500-3300	f (parza)	
AMMIDI	C=O	st	1630-1880	f	
	N-H	st	3200, 3400	w	
ESTERI	C=O	st	1735-1800	f	
	CH sp ²	st	1200-1250	f	
	CH sp ³	st	1000-1100	f	
ANIDRIDI	C=O	st	1740-1760	f	
			e 1800-1850	f	
NITRI	C-O	st	900-1300	f	
	C≡N	st	2200-2250	w	

È inoltre possibile un'ANALISI QUANTITATIVA con il METODO della LINEA di BASE per determinare l'ASSORBENZA e il METODO della CURVA di TARATURA.



Essa è pari a:

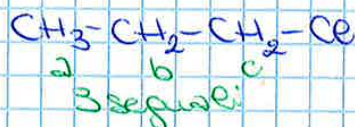
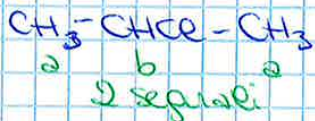
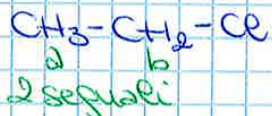
$$\delta = \frac{\text{Spostamento di frequenza rispetto al TMS (Hz)}}{\text{Frequenza del TMS (MHz} \cdot 10^6 \text{ Hz)}}$$

La maggior parte dei CHEMICAL SHIFT ha un valore compreso tra 0 e 13.

In generale si ha per δ pari a:

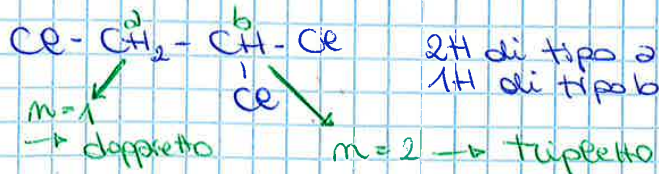
- 0-2 → H legato a C sp³
- 2-4,5 → H legato a C sp³ vicino ad N, O, X.
- 4,6-5,7 → H legato a C sp² di alchene
- 6,5-8,5 → H legato a C sp² di composto aromatico
- 9,5-10,1 → H di un gruppo aldeidico (C=O)
- 10-13 → H di un gruppo carbossilico
- 1-5,5 → H di un gruppo ossidrilico
- 10,5-12 → H di un gruppo ammidico
- 15-17 → H di un gruppo fenolico

In una molecola i PROTONI in STESSA POSIZIONE AMBIENTALE si dicono EQUIVALENTI e ASSORBONO lo STESSO VALORE di INTENSITA' di CAMPO APPLICATA, mentre i non equivalenti hanno diversi valori di assorbimento. Il NUMERO di SEGNAI NMR si dice QUANTI GRUPPI di ATOMI EQUIVALENTI sono PRESENTI. I protoni equivalenti in campo magnetico lo sono anche chimicamente, quindi per RICONOSCERLI basta SOSTITUIRLI con un ATOMO GENERICO X e VERIFICARE se il COMPOSTO CAMBIA di NOME in NOME.



I PICCHI dei SEGNAI NMR hanno ALTEZZA differente perché l'AREA SOTTOSTANTE ad ognuno è DIRETTAMENTE PROPORZIONALE al NUMERO di PROTONI a cui il segnale va attribuito. Sullo spettro è presente una LINEA di INTEGRAZIONE, una CURVA a GRADINI con ALTEZZA PROPORZIONALE all'AREA del segnale.

Ogni SEGNALE può possedere una STRUTTURA FINE ovvero un picco può suddividersi in più picchi fini. Questo fenomeno dipende dai PROTONI CIRCOSTANTI prende il nome di ACCOPPIAMENTO di SPIN. Il GRADO di ACCOPPIAMENTO SPIN-SPIN è identificato dal NUMERO di LINEE che COMPONGONO il MULTIPLETTO e può essere previsto con la REGOLA (m+1). Secondo questa regola, se un IDROGENO ha m IDROGENI ADIACENTI EQUIVALENTI tra loro, ma non a se stesso, il suo SEGNALE sarà SUDDIVISO in (m+1) PICCHI.



Il RAPPORTO tra le INTENSITA' di CIASCUN PICCO del MULTIPLETTO segue il TRIANGOLO di TARTAGLIA (o Pascal)