



Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 2379A

ANNO: 2018

A P P U N T I

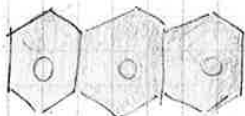
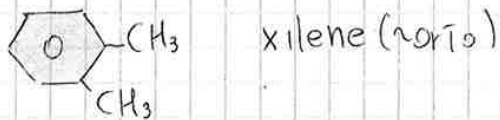
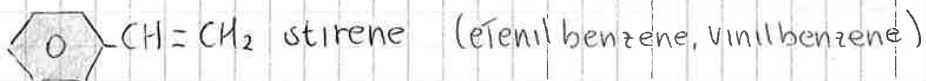
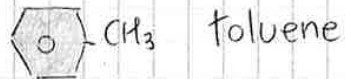
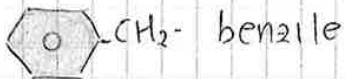
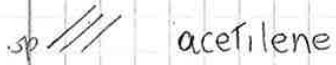
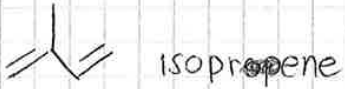
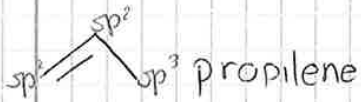
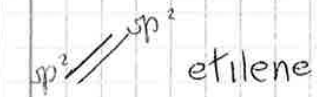
STUDENTE: De Vivo Maria

MATERIA: Fondamenti di Chimica Organica - Prof. Bongiovanni

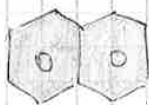
Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

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.

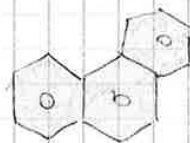
**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**



Antracene



Naftalene

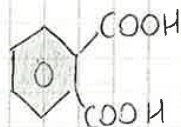


Fenantrene

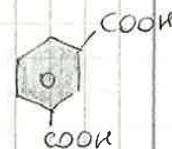
a.a. 2016/17

Maria de Vito

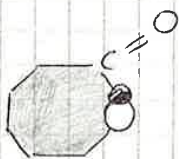
Voto chimica organica = 29/30



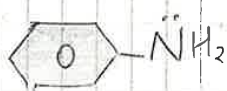
acido ftalico aromatico



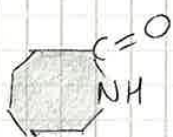
isoftalico



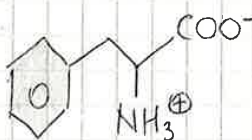
ϵ -caprolattone (estere, L7)



anilina aromatica



ϵ -caprolattamone (ammide ciclica, L7)



fenilalanina (amminoacido) aromatico



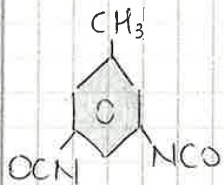
acetonitrile



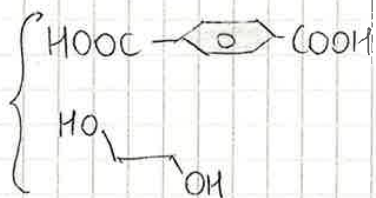
acrilonitrile



metil isocianato ($H_3C-N=C=O$)



(di) toluen isocianato aromatico



polietilentereftalato (PET)



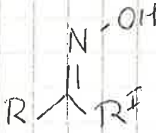
tiofene aromatico



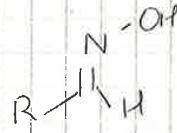
acetale



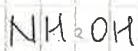
emiacetale



chet-ossima



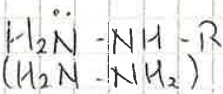
ald-ossima



idrossilammia



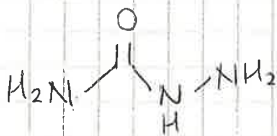
urea
(carbammide)



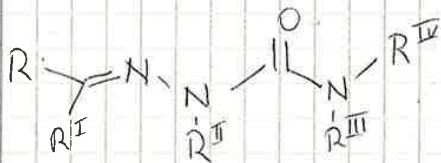
idrazina (diammina)



idrazone (aldeide + idrazina - H₂O)



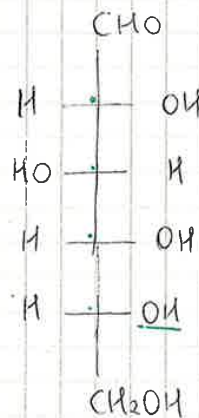
semicarbazone



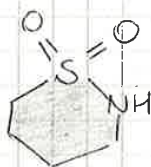
semicarbazone



D-gliceraldeide



D-glucosio



sulfamici

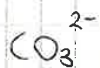


succinammide



cloruro di tionile

OSSOANIONI



carbonato



ione ossido



H carbonato



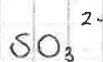
ione idrossido



acido carbonico



acqua



solfite



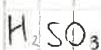
solfato



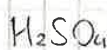
H solfite



H solfato



acido solforoso



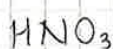
acido solforico



nitrato



nitrito



acido nitrico



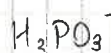
acido nitroso



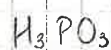
ione fosfito



ione solfonio



H fosfito



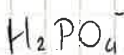
acido fosforoso



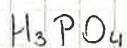
fosfato



H fosfato



diidrogeno fosfato



acido fosforico



ione cianuro

ISOMERIA

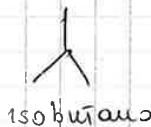
• Piana (o metameria)

- di posizione
- di catena
- costituzionale

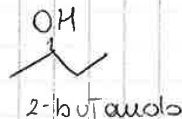
- stereoisomeria
- conformazionale
- Geometrica
- Ottica

• PIANA = [gli atomi sono collegati in modi diversi fra loro.]

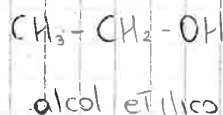
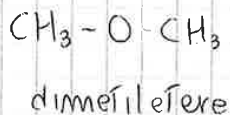
- DI POSIZIONE = [proprietà chimiche uguali / fisiche diverse] cambia il tipo e il n° di ramificazioni



- DI CATENA = [proprietà chimiche uguali / fisiche diverse] stessa catena base, cambia dove sono attaccate le ramificazioni.



- COSTITUZIONALE = [proprietà chimiche diverse / fisiche diverse] stessi atomi ma rimescolati e cambia la classe di appartenenza.



nota: in inglese "constitutional" vuol solo dire "isomeria piana"

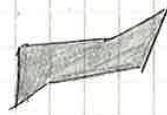
• stereoisomeria: stessi collegamenti tra gli atomi ma diversa disposizione nello spazio

Se la molecola è un CICLOALCANO subentra anche la **TENSIONE AD ANELLO**, dovuta alla differenza tra l'angolo teorico ideale della molecola e quello dovuto alla sua forma

non planari

in ordine di energia crescente:

• conformazione a SEDIA



più stabile, $\alpha = 109^\circ$
no tensione di anello
legami assiali ed equatoriali

• e TWIST

tensione sterica e torsionale minori rispetto alla barca

• conformazione a BARCA



tensione angolare = 0

• conformazione a BUSTA



• GEOMETRICA (n legami = 2^n isomeri geometrici)

sussiste se c'è blocco di rotazione intorno ad un legame e i sostituenti degli atomi tra cui sussiste sono diversi tra loro.

|| proprietà chimiche simili ||
|| fisiche diverse ||

↳ uso le diverse proprietà fisiche per separarle (tipo Tcb)

↓
oppure
cicloalcani
(molecole
sature)

• Danno le stesse anidridi, ma per vie diverse.

1) CONVENZIONE CIS-TRANS



trans



cis

in generale trans è più stabile perché ha minor ingombro sterico

se su entrambi ci sono gli stessi sostituenti trans = Apolare
cis = Polare

Per passare dall'una all'altra bisogna fornire energia.

Trans è molto più stabile

6) sui cicli per assiali ed equatoriali:

- OTTICA (n° stereocentri = 2^n isomeri - forme mesomeriche)

sono molecole che presentano gli stessi legami, ma in modo che siano una speculare all'altra.

↳ di conseguenza, immagini non sovrapponibili

caratteristiche chimiche uguali
fisiche uguali

|| MOLECOLE ||
|| CHIRALI ||

diverse caratteristiche farmacologiche e di deviazione della luce.

• si distinguono con il POLARIMETRO

• I 2 enantiomeri danno stesso angolo, ma con segno diverso, si hanno quindi isomeri DESTROTORATORI (+) e LEVOROTATORI (-). (Ogni isomero ha, cioè, una rotazione specifica).

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

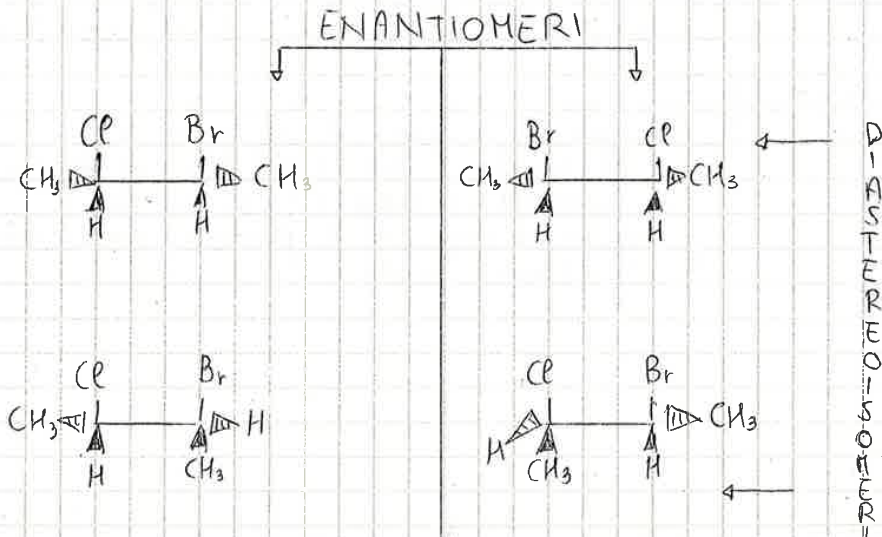
α → α osservato
 $c \cdot l$ → lunghezza cella di misura
 c → concentrazione in g/ml

• L'atomo con i 4 sostituenti diversi si chiama **STEREOCENTRO**

- MOLECOLA ASIMMETRICA → 4 sostituenti diversi

- MOLECOLA DISIMMETRICA → presenta un asse di simmetria

→ 2 stereocentri non equivalenti = 2^n isomeri



SISTEMI PIRAMIDALI → tipo ammine, zolfo, fosforo, e per tutti quelli che hanno sostituenti fantasmi.

Anche se ci sono sostituenti ASIMMETRICI c'è l'EFFETTO OMBRELLA, cioè il centro chirale passa da sp^3 a sp^2 , mettendo il doppio sul piano; torna poi sp^3 con il doppio dall'altra parte



NOTAZIONE R/S : prendo una molecola con 4 sostituenti asimmetrici.
(config. assoluta)

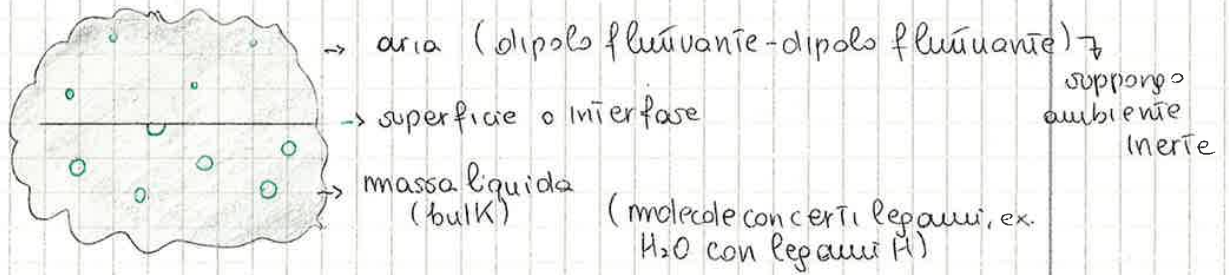
- 1) Posiziono il centro
- 2) Posiziono il sostituito meno prioritario più lontano dall'osservatore
- 3) Posiziono gli altri
- 4) Stabilisco le loro priorità secondo le CIP
- 5) Collego i sostituenti in ordine di priorità
- 6) ↻ orario → isomero R
↻ antiorario → isomero S

NON C'È CORRELAZIONE TRA R/S E +/- !!

SE C'È PIÙ DI UNO STEREOCENTRO, SI ORDINANO LE LETTERE DEGLI STEREOCENTRI.

Diversa dalla D/L

TENSIONE SUPERFICIALE



SUPERFICIE = interfaccia, separa 2 fasi diverse, 1 gassosa
 INTERFASE = interfaccia, separa L/S, L/L, S/S

Ogni molecola "immersa" interagisce con tutte quelle circostanti, e risente di un equilibrio complessivo in tutte le direzioni (le forze si annullano)

↳ lo stesso succede nella 2^a fase

↳ INTERFACCIA? sopra e sotto ci sono 2 tipi diversi di interazione.

• molecole in superficie NON in equilibrio

↓
 tendono ad andare giù: fuggono dalla superficie (posizione scomoda, difettiva), trascinate verso la massa.

MA IN SUPERFICIE LE MOLECOLE CI SONO COMUNQUE !!
 COME TENERLE FERME? - TENSIONE SUPERFICIALE

Si ammette l'esistenza di una F secondaria in eccesso (solo in superficie) che ponga in equilibrio il sistema.

CONTROPROVA: per creare/estendere una superficie impiego lavoro, per poter controbilanciare un eccesso di ΔE

derivante dalla $\gamma = \text{TENSIONE SUPERFICIALE}$
 [mN/m]

γ dipende dalle forze: interazioni secondarie (composti organici) o legami primari (ex metalli) in gioco.

• γ di forza legami secondari
 • γ inv. prop. a T (all'aumentare di T, i legami 2^e si indeboliscono)

$$\gamma = \frac{F}{dx}$$

$\gamma_{SA, SA, LA, SL, LL, SS, S_2}$

galleggiamento: $\gamma \cdot l \gg m \cdot g$

CLASSIFICABILI IN BASE ALLA TESTA:

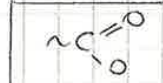
1) ANIONICI



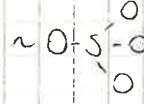
il gruppo polare, in soluzione acquosa, si dissocia dando un anione

almeno C₁₂/C₁₆ (ex. acido stearico)

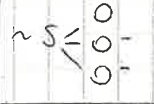
• carbonati



• solfati



• solfonati



• carbossilati

2) CATIONICI



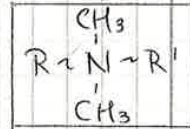
gruppo polare cationico

• sali di ammonio quaternario - R₄N⁺

• almeno C₁₆

• controione (Cl⁻)

• bagnoschiuma e germicidi



3) NON IONICI



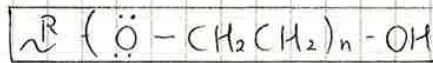
no gruppi ionogeni, ma gruppi polari

• n >> 18 R >> 16

• formano legami di polo

• comuni, usati soprattutto in cosmetici (propossilato, etossilato...)

• polarità data da O sp³

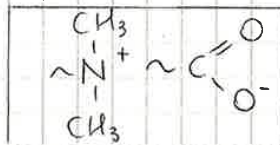


4) ZWITERIONICI O ANFOTERI



contemporaneamente presenti gruppi anionici e cationici

parte anionica e parte cationica (in amb. acido)
usati in cosmetici



alcoli a lunga catena

~~definizione per se stessa:~~

In soluzione ogni ione ha il proprio controione, e può essere più o meno legato ad esso per attrazione elettrostatica, a seconda del solvente.

Solvatazione debole → coppia ionica stretta

Solvatazione forte → coppia ionica libera

controione e solvente hanno effetto stabilizzante

↳ Ioni solvatati sono tipicamente meno reattivi.

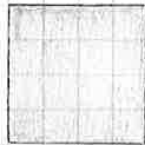
CICLOALCANI

$\Delta\theta$ (tra angolo reale di legame e angolo teorico)

\propto ANGLE STRAIN = TENSIONE D'ANELLO

\propto reattività (legami più deboli)

ex.



ciclobutano

angolo interno = 90°

legami $\sigma = sp^3 + sp^3$ sovrapposti

109°

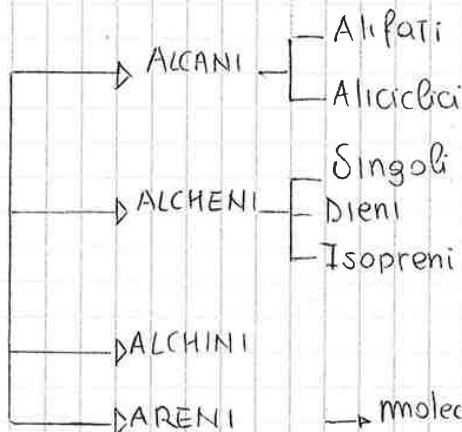
Nasce una tensione (detta "d'anello"): gli orbitali p devono sovrapporsi per modificare θ , che non sarà né di 90° né di 109° .

NON VIENE RAGGIUNTA LA SOVRAPPOSIZIONE IDEALE

↳ quindi il legame è più debole rispetto al σ atteso (ideale)

→ (N.B) è più facile far reagire i sistemi ciclici, grazie ai legami più deboli rispetto agli alcani lineari. ←

CLASSIFICAZIONE



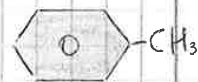
→ molecola ciclica planare con lo scheletro costituito da Csp^2 .



gruppo fenile



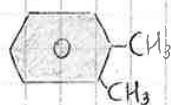
gruppo benzile



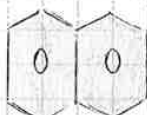
toluene



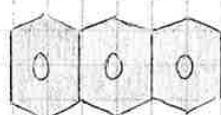
stirene



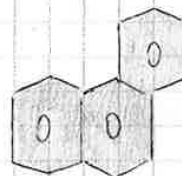
xilene (orto)



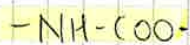
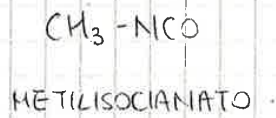
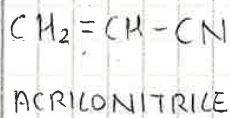
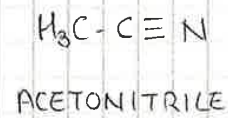
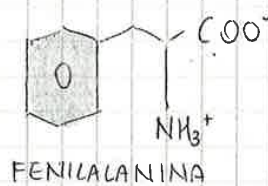
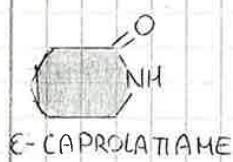
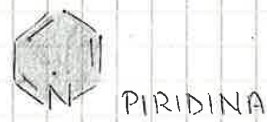
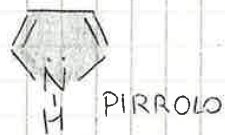
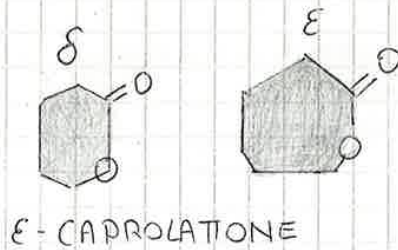
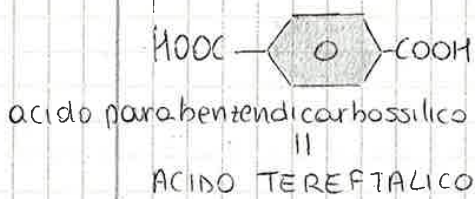
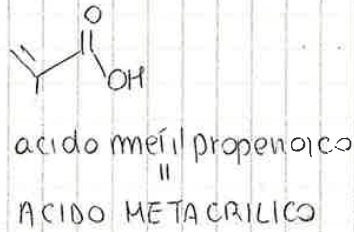
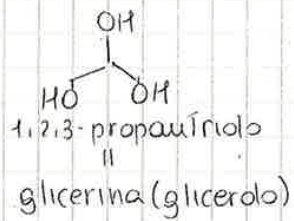
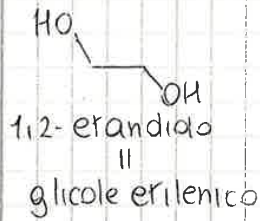
naffalene



Antracene



Fenantrene



GRUPPO URETANICO

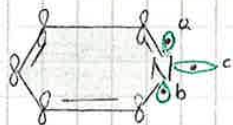


GRUPPO NITRILE

ETEROCICLI

- sistemi ciclici, aromatici o meno
- almeno un atomo \neq da C, H presente nel ciclo.

PIRIDINA



a, b = legame N-C (sp^2-sp^2)
c = lone pair

5 C $sp^2 \rightarrow$ 5 e⁻ pⁱ disponibili

AROMATICA

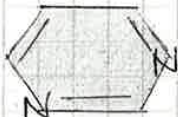
per arrivare a $(4n+2)e^-$ serve almeno un altro e⁻ p \rightarrow se N può collaborare al diavolo verso l'aromaticità.

N sp^2 2 e⁻ sp^2 formano i legami con i 2 C sp^2 .

LONE PAIR sul piano dell'anello! Nel 3° orbitale sp^2 bisogna sistemare 2e⁻ \rightarrow 5 e⁻ di valenza, come si conviene all'azoto.

- struttura aromatica stabile
- legami quasi identici (C-N solo leggermente \neq da C-C)

PIRIMIDINA



AROMATICA

• 4 e⁻ forniti dagli atomi di C (sp^2)
(4 e⁻ p delocalizzati)

• Gli N devono ~~formare~~ fornire almeno altri 2 e⁻ di tipo n per soddisfare Huckel

N sp^2 , ognuno ha 2 e⁻ p, di cui uno impegnato in un legame col C.

\downarrow
il restante sp^2 ospita un lone pair, che non fa parte dell'anello aromatico.

PIRROLO



AROMATICA

• C $sp^2 \rightarrow$ 4 e⁻ p

• N dà un e⁻ pⁱ (invece di un lone pair)

\downarrow
 sp^2 , necessita di un sistema planare

ogni sp^2 avrà un unico e⁻ (C, C, H)
 \rightarrow legami σ

lone pair = lone pair "p"

\downarrow
dentro l'anello, fa parte del sistema aromatico.

N sp^2 ognuno contiene un solo e⁻ \rightarrow C, C, H (legami σ con H)

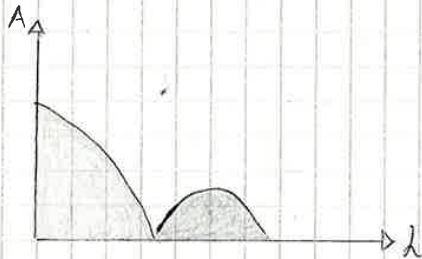
TRASMITTANZA

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

luce trasmessa su
luce incidente

ASSORBANZA

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$



ex. di utilità: E' assorbita e usata → c'è legame C-C (soche e idrocarburo)

E non assorbita → probabilmente non c'è legame

ex.

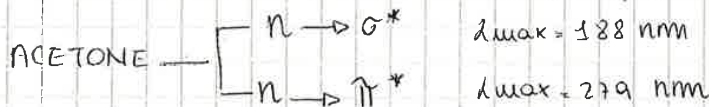
- possibile transizione $\pi \rightarrow \pi^*$
il materiale assorbe la radiazione a λ
 - 135 nm = ETANO (C-C)
 - 165 nm = ETILENE (π)
↳ doppio legame

- possibile transizione $n \rightarrow \pi^*$



legami σ e π , lone pairs sistemati su orbitali non leganti (sistemi 'n')

↳ è possibile che l'e- 'n' scappi dall' sp^2 di non legame e vada in un orbitale π non occupato.



λ diverso \forall stato energetico, ma si possono fare delle generalizzazioni. Alcune transizioni avvengono entro un certo ambito energetico.

↳ diagramma $\Delta E = h\nu$
diagramma gruppi funzionali

ANALISI QUANTITATIVA DI LAMBERT-BEER

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

A = assorbanza

ϵ = coeff. di estinzione molare

b = cammino ottico

c = concentrazione molare

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA O VIBRAZIONALE

SONDA → luce IR $2.5 < \lambda < 25 \mu\text{m}$

FUNZIONAMENTO → la molecola è un oscillatore armonico e la luce IR fornisce abbastanza energia da far oscillare la molecola. In base alla FORZA DI LEGAME e alla MASSA degli atomi legati

↓
di diverse interagiscono con la molecola.

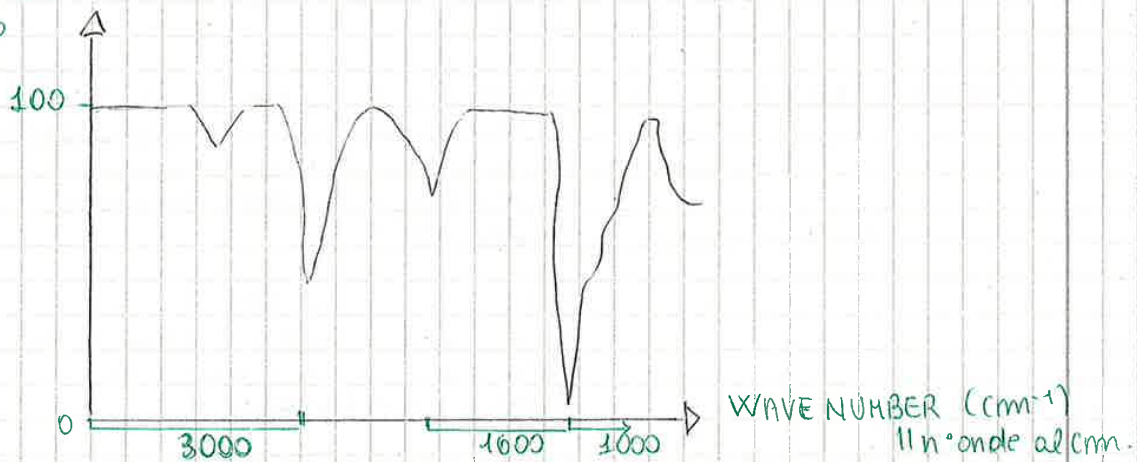
UTILITA' → capire quali gruppi funzionali sono presenti nella molecola.

Le vibrazioni permesse sono $(3 \cdot n^\circ \text{atomi} - 6)$ → ci sono tanti livelli di energia:



↘ cambia l'angolo di legame

TRASMITTANZA I/I_0



Vale la legge di Lambert-Beer e si capisce quante sia la molecola $A = \epsilon \cdot b \cdot c$

Utile anche per monitorare la velocità di reazione:

$$\text{velocità} = \frac{\Delta A (\text{assorbanza})}{\Delta T}$$

14 CHEMICAL SHIFT È MISURATO IN PPM

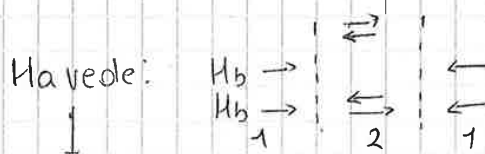
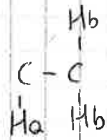
$$\delta = \frac{\text{spostamento di B da TMS [Hz]}}{\text{frequenza spettrofotometro [MHz]}} \sim 10^{-6} \text{ ppm}$$



REGOLA DELLO SPLITTING

gli H si influenzano tra loro e il segnale si divide a seconda di quanti sono gli H equivalenti vicini.

ex.



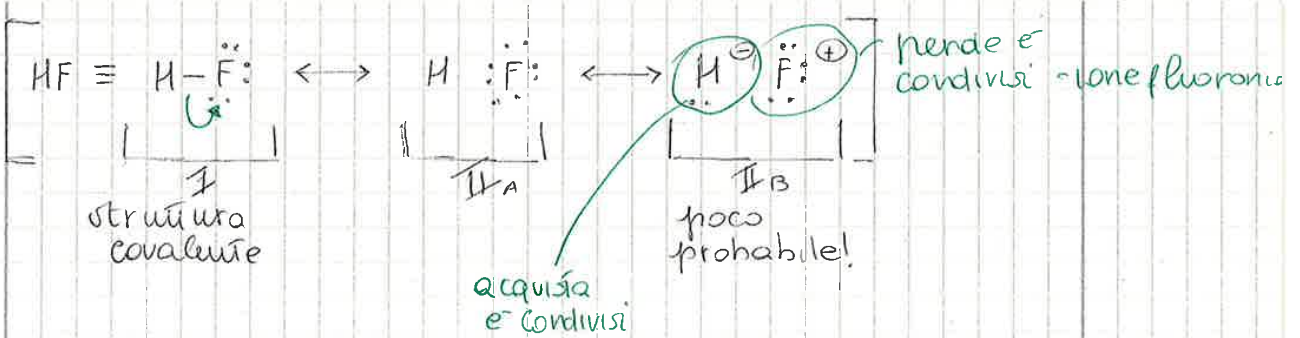
Ha ha 3 picchi, in rapporto 1:2:1



Hb ha un doppietto in rapporto 1:1

REGOLA

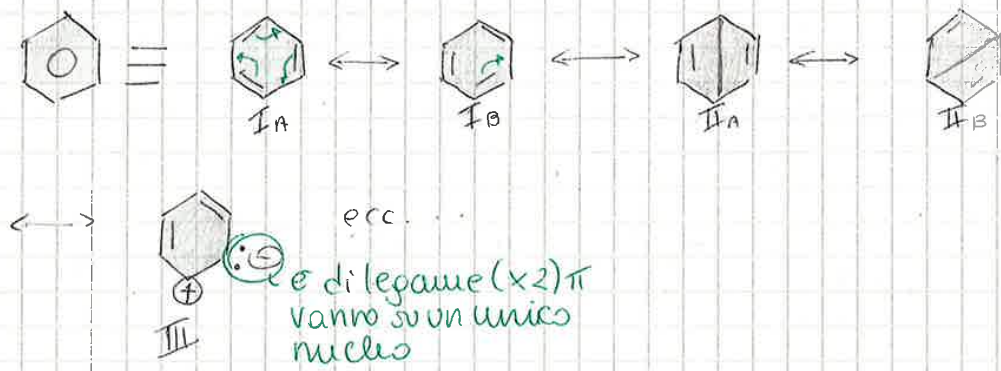
Ha vede... protequivalenti	Ha... picchi	Rapporto tra i picchi di Ha				
0	1 (SINGOLETTO)	1				
1	2 (DOPPIETTO)	1		1		
2	3 (TRIPLETTO)	1	2	1		
3	4 (QUADRUPLETTO)	1	3	3	1	
4	5 (QUINTETTO)	1	4	6	4	1



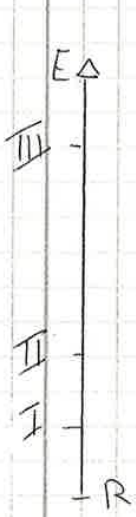
la molecola reale (R) è diversa da I, II_A, II_B ma è grossolanamente rappresentata da esse, pur essendo molto più stabile.

II_B molto instabile (altissima E. di risonanza) → molto poco probabile.

ex. BENZENE



• i nuclei non si spostano mai



I_{A, B}: sistema covalente non carico, legami π delocalizzati come in figura. Più stabili.

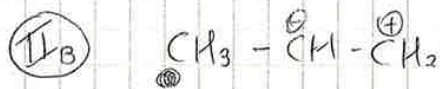
II_{A, B}: gli e fanno interagire due nuclei non vicinissimi. Grandi distanze tra nuclei, condivisione di e più difficile.

III = terribile! C^{\ominus} e C^{\oplus} : tra 2 nuclei uguali non si può avere separazione di carica (polarità)!

Effetto iperconiugativo: σ del sistema C-H trasistano, coprono la carica positiva del C e formano un doppio legame

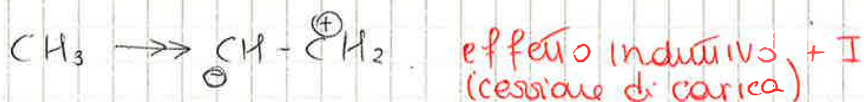
Nuova posizione del doppio legame!!

Il legame σ C-C formatosi ha lunghezza minore rispetto al classico σ di un idrocarburo saturo (ex: 1° struttura) !!!
 → RICORDA: la densità elettronica può essere variabile.



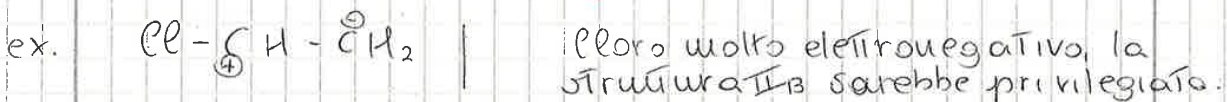
$E_{IIA} \neq E_{IIB}$ (diversa probabilità) perché il metile ha una capacità di donare e^- (come tanti altri gruppi), come se avesse una certa attività elettronica.

Si rappresenta con la freccia: \rightarrow



Tra II_A e II_B la migliore è A, in cui CH_3 DONA al C elettronpovero.

EFFETTO INDUTTIVO -I



-N.B. LA DISPERSIONE DI CARICA STABILIZZA QUALSIASI SISTEMA -

Immagino una reazione che posso portarmi ai prodotti intermedi II_A o II_B, partendo da propilene: è favorita la strada che porta a II_A. (metodo utile per capire l'andamento delle reazioni)

ex. 1,3-BUTADIENE (CONIUGATA)

Nei sistemi coniugati (in cui si ha delocalizzazione di e^- p sia di legame sia di non legame), cioè idrocarburi alifatici coniugati, idrocarburi aromatici, sistemi eteroatomici, sistemi coniugati con sostituenti!

CONIUGAZIONE \rightarrow delocalizzazione e^- dovuta alla sovrapposizione tra orbitali p degli atomi C sp^2 .

ETILENE = molte meno strutture limite rispetto al butilene (più nuclei, più e, più doppi legami)

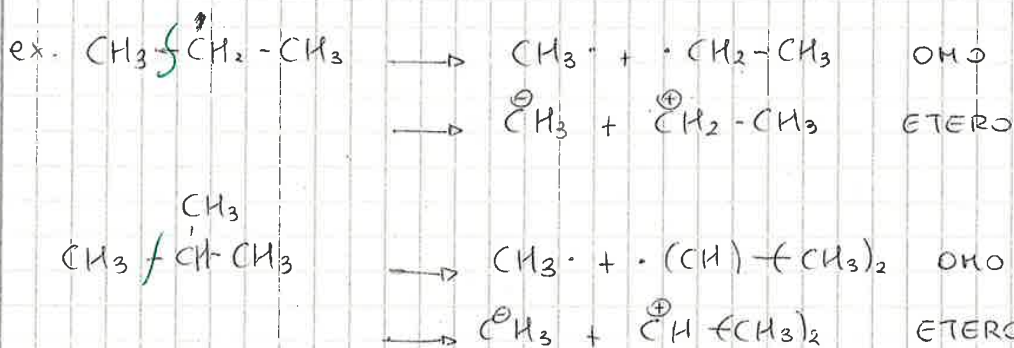
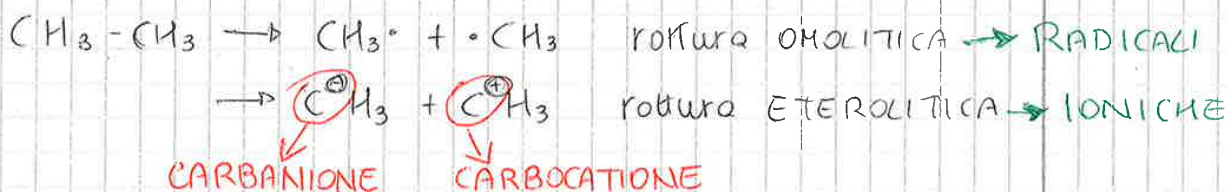
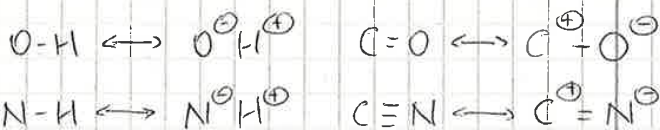
PIÙ STRUTTURE = sistema potenzialmente più stabile, più libertà di disposizione elettronica

Nel caso di legami covalenti polari (alogenuri alchilici) e altri composti contenenti eteroatomi, la seguente struttura è tanto più importante quanto maggiore è la differenza di elettronegatività:



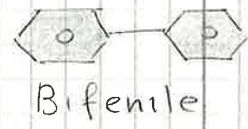
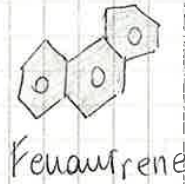
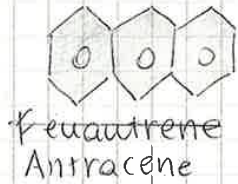
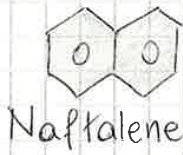
⊖ sul più elettronegativo
⊕ sull'altro

è il caso di:

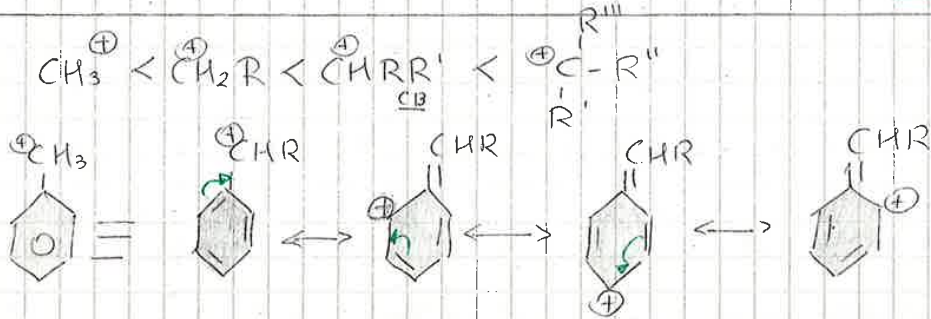


A seconda del meccanismo di rottura la reazione prende strade diverse.

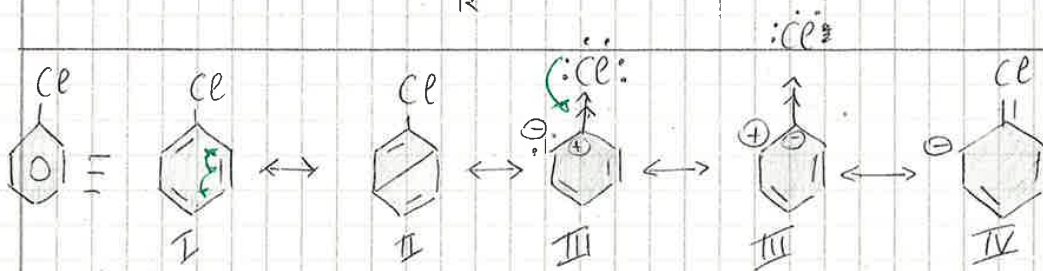
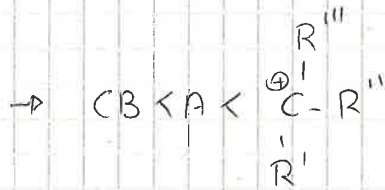
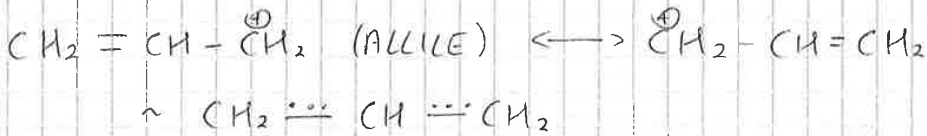
Prendiamo frammenti carichi (carbocationi / carbanioni) e scriviamo strutture risonanti, per avere un ordine di stabilità.



→ più anelli
più stabilità



CARBOCATIONE BENZILICO (CB) = più stabile del C secondario,
meno stabile del C terziario



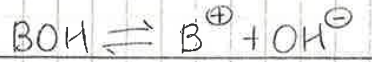
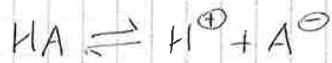
III = effetto induttivo -I (ce più stabile perché "succhia" carica)

IV = effetto +M (coniugativo o mesomerico)

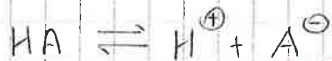
Massa e carica NON devono variare!

ACIDI E BASI

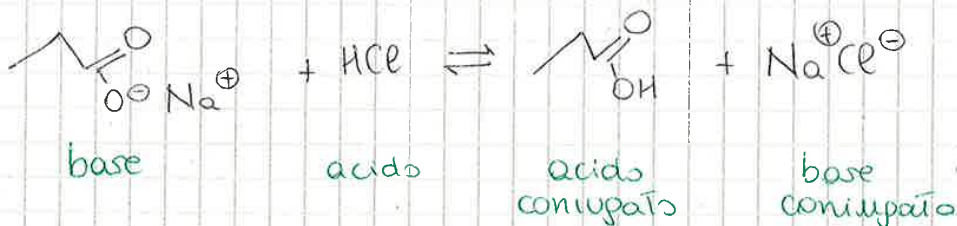
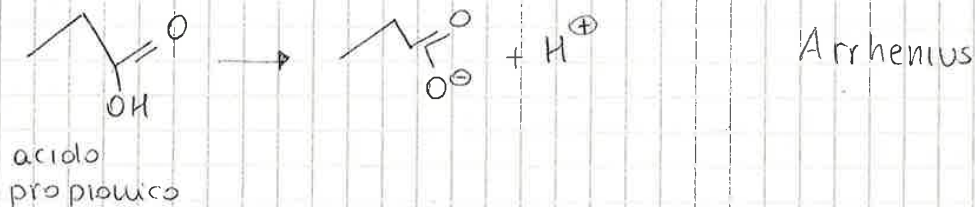
1) Teoria Arrhenius $\left\{ \begin{array}{l} \text{ACIDO} = \text{sa dissociare un protone} \\ \text{BASE} = \text{dissocia un ossidrile} \end{array} \right.$



2) Bronsted-Lowry $\left\{ \begin{array}{l} \text{ACIDO} = \text{in grado di cedere un protone} \\ \text{BASE} = \text{in grado di legare a se un protone} \end{array} \right.$



guardando la reazione da dx verso sx: BH^{\oplus} cede un protone che A^{\ominus} accetta.



Privilegio la reazione da sx a dx, perché si va sempre dai sistemi più forti a quelli più deboli.

PERCHÉ UN ACIDO È PIÙ FORTE?

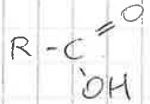
1) EFFETTI ELETTRONICI (+I, -I)

considero la base coniugata A^- e vedo se l'effetto elettronico la stabilizza o la destabilizza.

ex. $HCOOH$ (più forte) $\rightarrow HCOO^-$ (più stabile)

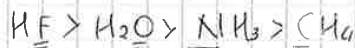
CH_3COOH (più debole) $\rightarrow CH_3COO^-$ (meno stabile) *

2) EFFETTI DI RISONANZA



valuto sempre la stabilità di A^- .

3) ELETTRONEGATIVITÀ (α)



acidi di B-L se c'è rottura eterolitica.

Electronegatività decrescente:

atomi più elettronegativi gestiscono meglio carica negativa (base coniugate).

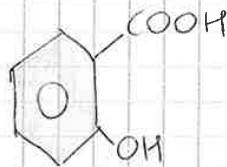
3b) ESTENSIONE DELL'ATOMO

* l'acidità cresce scendendo lungo un gruppo \rightarrow la grandezza dell'atomo permette maggiore stabilità di carica negativa.

base coniugate = acido
più stabile più forte

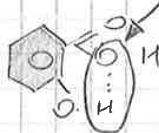
$H_2S > H_2O$ perché S è più grande di O.

4) EFFETTO DEL LEGAME AD IDROGENO



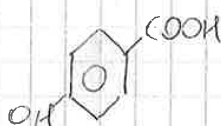
$pK_a = 3$

tra le molecole organiche si trovano legami H INTRAMOLECOLARI



ORTO
ACIDO ~~ORTO~~-IDROSSI BENZOICO

●
PARA



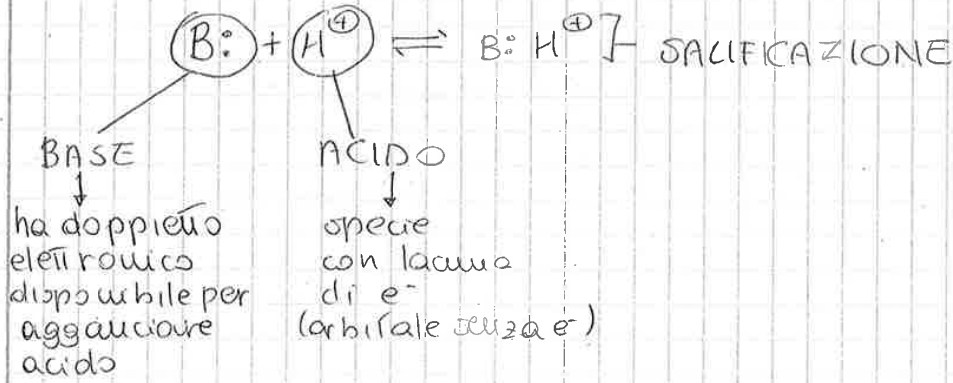
$pK_a = 4$

Guardando le basi coniugate:

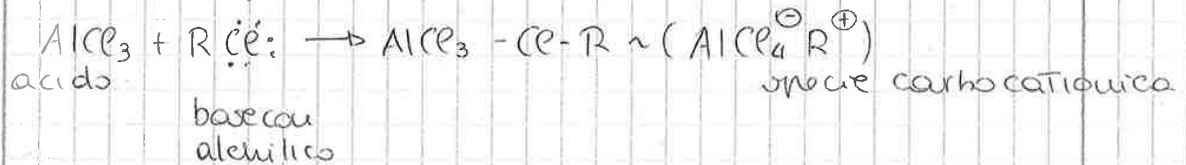
perché? i gruppi sono troppo lontani per poter formare legami H

legame H intramolecolare \rightarrow acido più forte!

TEORIA DI LEWIS

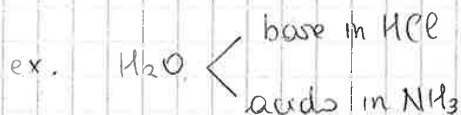


BF₃, AlCl₃ molecole elettronedeficienti (non raggiungono l'ottetto) hanno lacune \rightarrow possono essere acidi di Lewis



Elettrofili \rightarrow Acidi | Non esattamente sinonimi!
 Nucleofili \rightarrow Basi

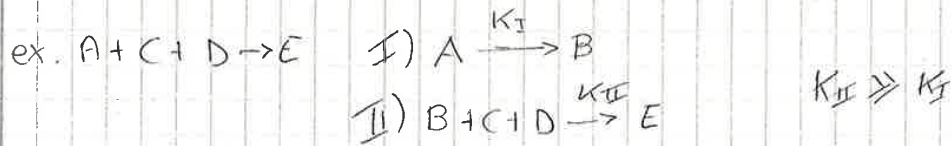
ANFOTERA = sostanza capace di comportarsi da base con le sostanze più acide di sé, e da acido con le basi più forti.



Semplificazione: il processo dipende dallo stadio più lento (K_I minore)

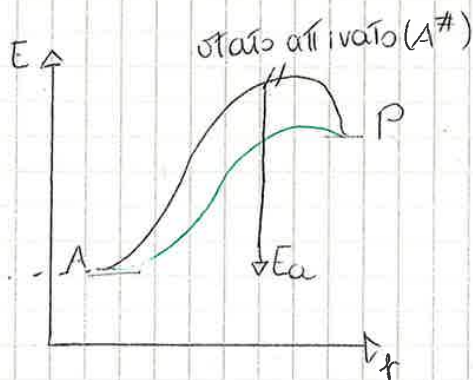
RATE DETERMINING STEP

Per determinare quali siano gli stati elementari bisogna fare delle proposte:

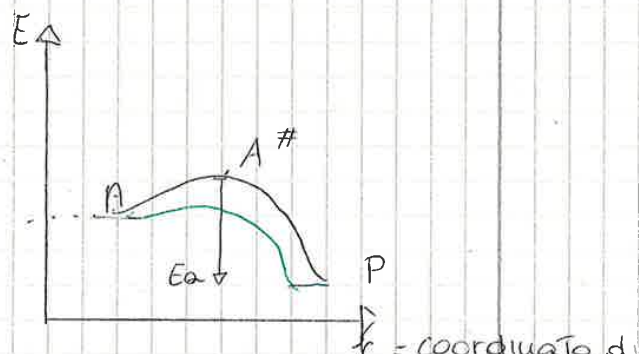


$$v_I = -\frac{dA}{dt} = K_I [A]$$

• vanno rispettate Invarianza di massa e di carica



ENDO



ESO
(ambiente, non ambiente)

r = coordinata di reazione

Pressione costante, trascuriamo il fattore entropico

$A^\#$ | E maggiore rispetto ad A e P . Contribuisce a K secondo la legge di Arrhenius.

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

E_a = **Energia di attivazione**

2° percorso: E_a minore (ex. attraverso catalizzatore) \rightarrow K maggiore (più veloce). Entrambi i cammini sono affrontabili.

P.S. A = molte molecole, \exists varie distribuzioni di v ed E_a , non valori unici.

• C'è sempre un certo n° di molecole che prende la prima via, anche se c'è la seconda.

P = probabile che alcune molecole si ritrasformano in A .

A seconda del Δt entro cui guardo il sistema trovo una quantità diversa di A trasformata in P (considerando $P \rightarrow A$, $A \rightarrow P$, anche attraverso percorsi diversi).

Situazione favorita: quella che porta al sistema termodinamicamente più stabile

↳ carbocatione secondario (2-Br-propano) per effetto induttivo del metile

REGIOSELETTIVITÀ (REGOLA DI MARKOVNIKOV)

- H^+ attacca il C più idrogenato! -

CHI SI FORMA?

1) Regola di Markovnikov

se l'alchene è asimmetrico rispetto al doppio legame, l'elettrofilo (acido) attacca il C più idrogenato.

2) Ordine di probabilità e PRINCIPIO DI AMMOND

- si forma l'intermedio più stabile possibile -

TERZIARIO → SECONDARIO → PRIMARIO

L'energia dello stato di transizione è α a quella della fase intermedia.

Meno stabile = E_a più alta:

$$V = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

costante cinetica minore: se si forma lo fa più lentamente ed è più probabile che la reazione retroceda per percorrere la strada più stabile.

3) TEORIA DELLA RISONANZA

effetto induttivo stabilizzante / destabilizzante

• Se il reagente (l'alchene o entrambi) sono simmetrici → la molecola dà un solo prodotto

• Se entrambi sono asimmetrici → si possono formare 2 prodotti

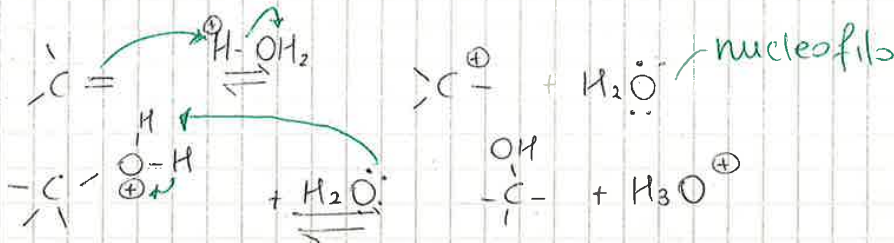
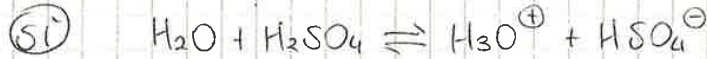
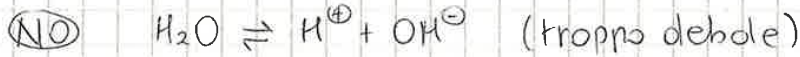
REGIOISOMERI

se si forma solo uno dei 2 = REAZIONE REGIOSPECIFICA

se si forma uno in prevalenza = REAZIONE REGIOSELETTIVA

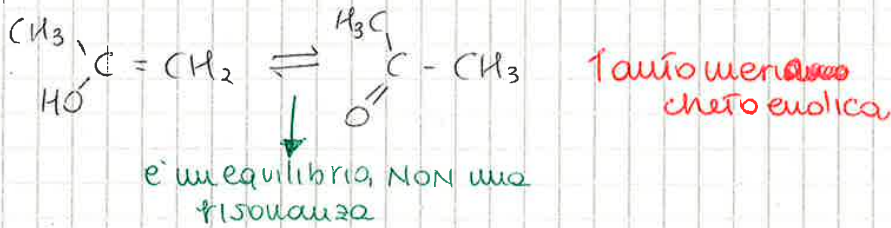
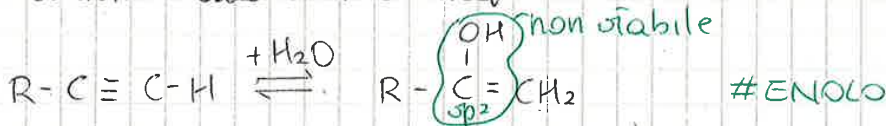
IDRATAZIONE ALCENI

- Alchene → Alcol
- Regioselettivo
- Catalizza acida H_2SO_4



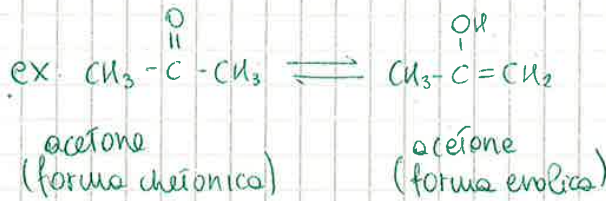
IDRATAZIONE ALCHINI

- Alchino → Chetone
- Tautomerismo cheto enolico



α = adiacente a gruppo carbonilico β = legato a $C \alpha$

Aldeide/Chetone che hanno almeno un H in α sono in equilibrio con dei loro isomeri costituzionali → "ENOLI" (alcol da alchene)



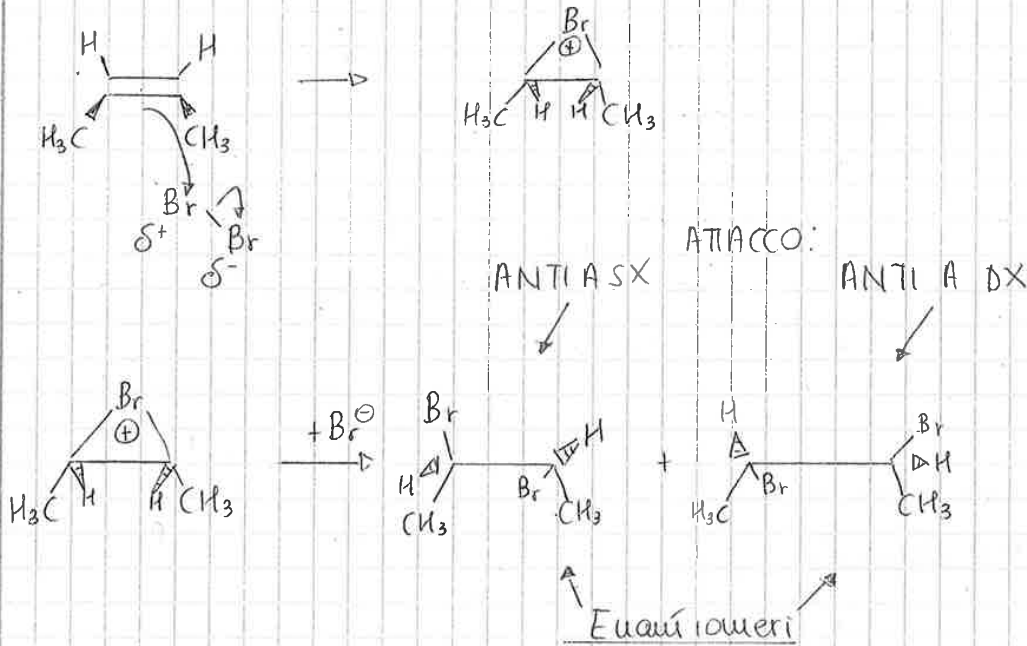
TAUTOMERI = isomeri costituzionali in equilibrio fra loro e che differiscono nella localizzazione di un H o di un doppio legame rispetto a un eteroatomo (O, S, N).

per le forme più semplici, questo equilibrio è spostato verso la forma chetonica. ($C=O$ è più forte di $C=C$)

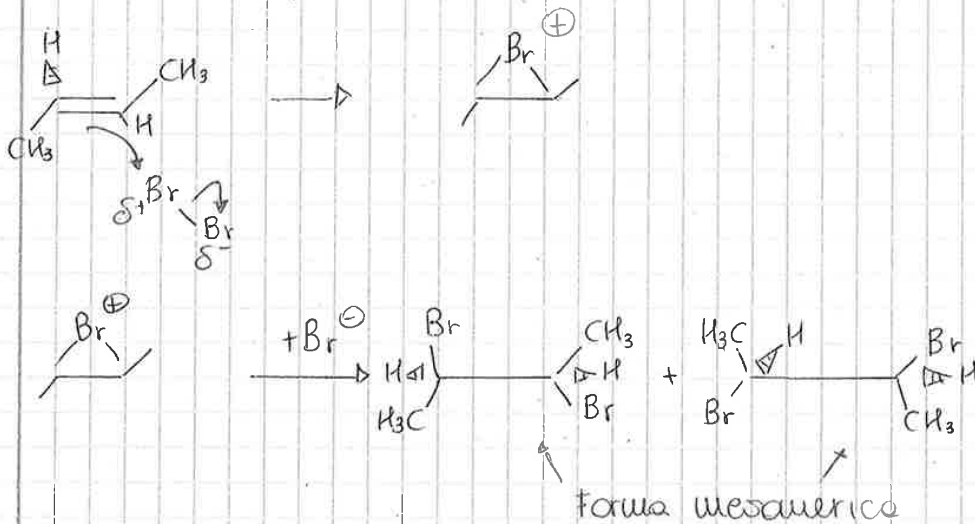
ALOGENAZIONE DOPPIO LEGAME-LINEARE

• alchene → diabbalcauo

ex. 2-cis-butene



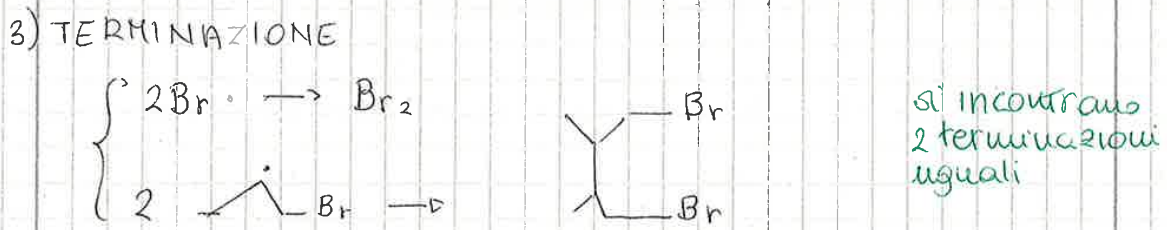
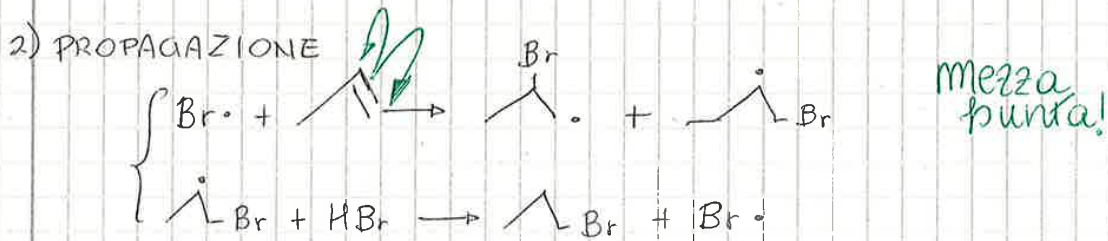
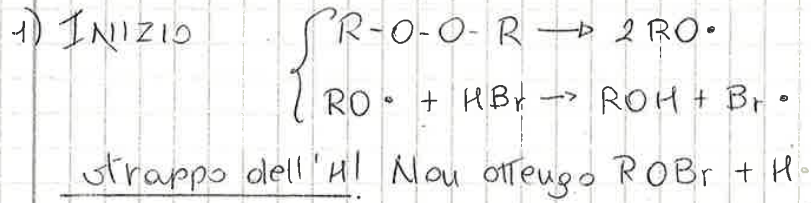
ex. 2-trans-butene



- Br attacca solo ANTI
- Se c'è risonanza che stabilizza il carbocatione, forma aperta e carbocatione competono.
- APERTA → Syn + anti, No stereoselettiva, a volte dà stereoisomeri.
- PONTE → ANTI, stereoselettiva, dà stereoisomeri
- Se c'è risonanza i solventi polari (tranne H₂O) stabilizzano la forma aperta.

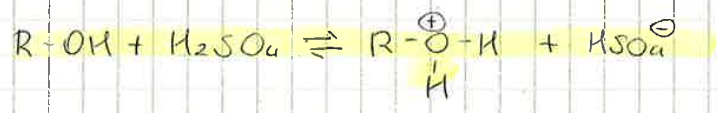
REAZIONI DI ADDIZIONE RADICALICA

- Avvengono solo in presenza di sostanze molto elettroaffinative, che indeboliscono il doppio legame.
- **EFFETTO PEROSSIDO** → si forma l'anti Markovnikov

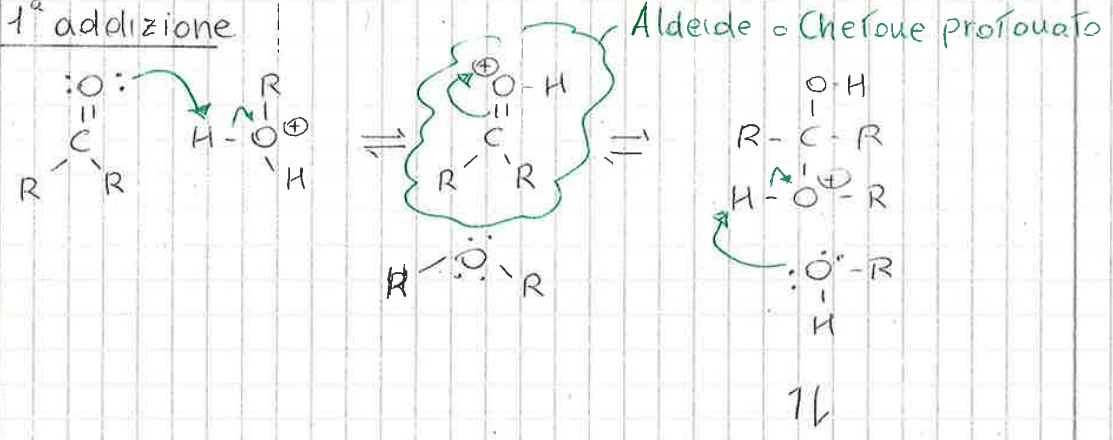


ACETALIZZAZIONE

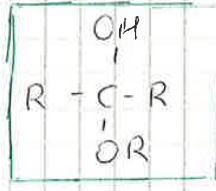
• C=O + alcool (cat. acida) → emiacetale → acetale
 (da aldeide o chetone)



1^a addizione



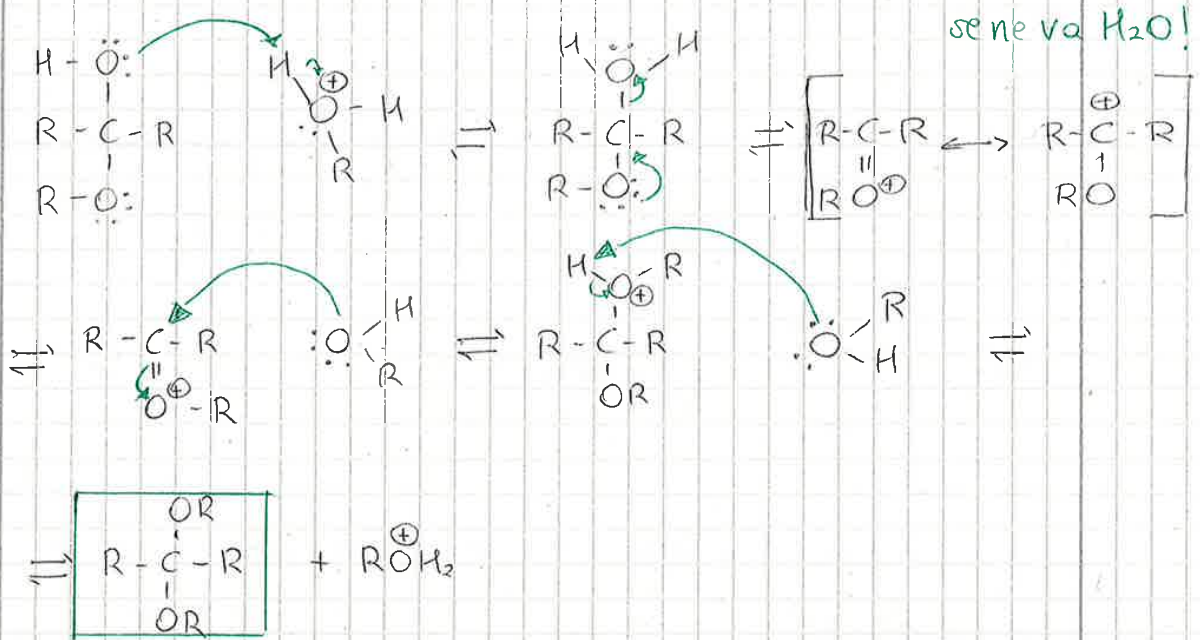
Alcol Protonato



Emiacetale - stabile in ambiente acido

2^a addizione

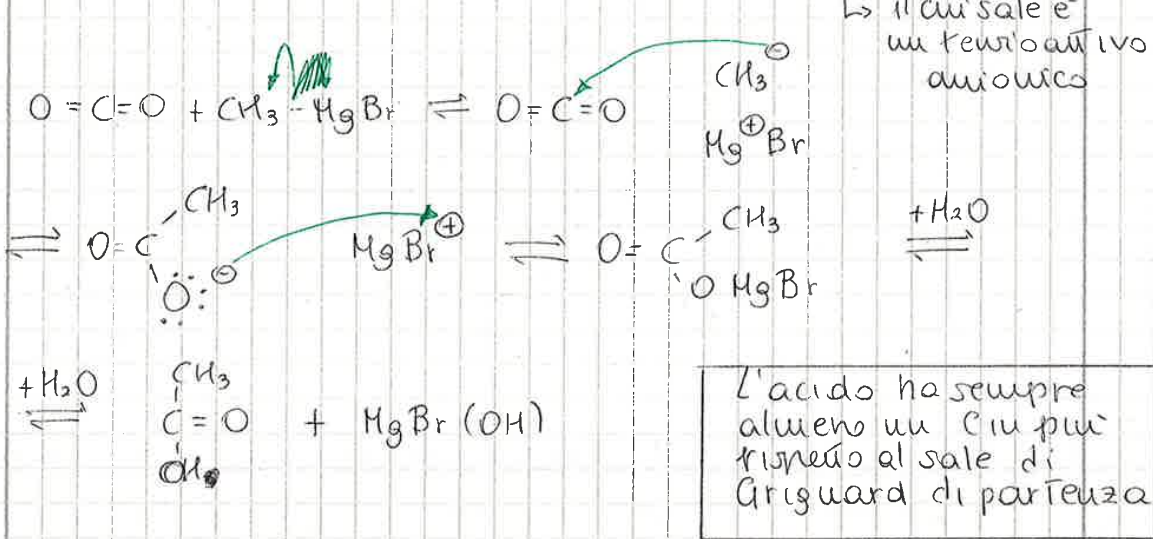
- serve accesso di alcol protonato



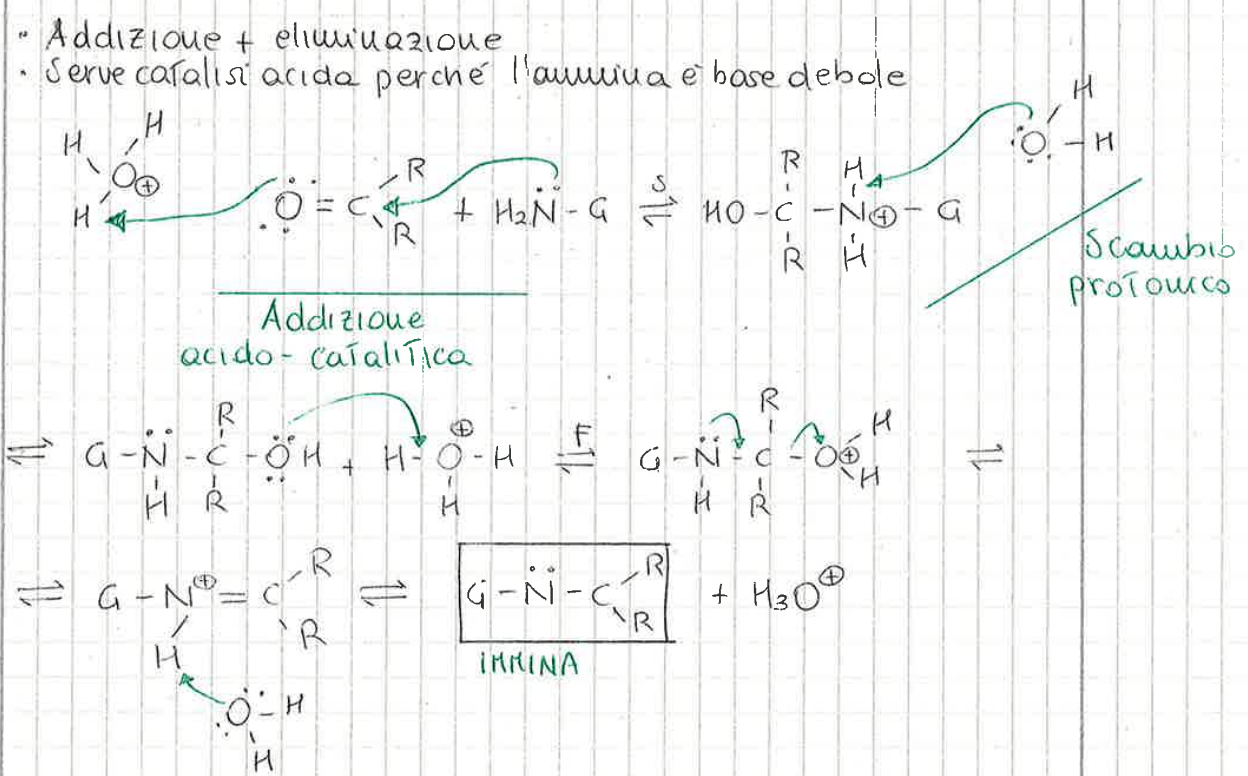
ACETALE (stabile in ambiente basico)

IDROLISI DEGLI ACETALI - reazione reversibile → in eccesso di H₂O si ritengono aldeide (chetone) + Alcol. (serve sempre catalisi acida)

CO₂ + GRIGNARD + H₂O → ACIDO CARBOSSILICO



ALDEIDE / CHETONE + AMMINA PRIMARIA → IMMINA + H₂O



ALDEIDE / CHETONE + AMMINA 2^a → ENAMMIDE

le ammine terziarie non reagiscono!

Nomenclatura immine?

Aldeidi più reattive dei chetoni, per ingombro sterico minore. Inoltre i gruppi R sono e repulsori → tendono a neutralizzare δ⁺ del C carbonilico e fanno diminuire la reattività rispetto ai nucleofili.

CARBOIDRATI E ZUCCHERI ~ $C_n(H_2O)_m$

- Sono "polidrossi aldeidi" e "polidrossi chetoni" e contengono gruppi ossidrilici a fianco di un gruppo aldeidico o chetonico.

MONOSACCARIDI

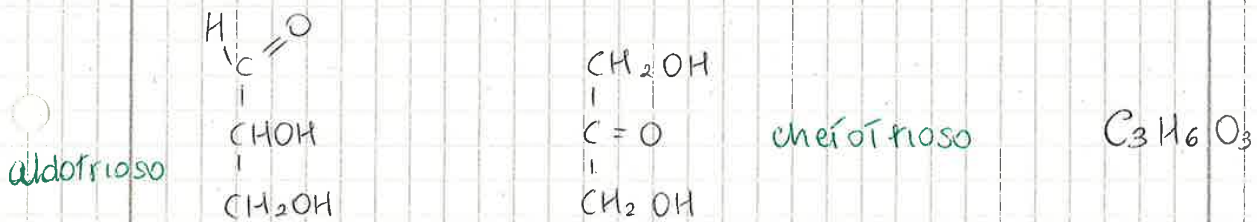


uno dei C fa parte del carbonile di un'aldeide o di un chetone

ALDOSI o CHETOSI - a seconda del gruppo che contengono e NON possono essere idrolizzati.

Triososi C_3 , Tetrosi C_4 , Pentosi, Esosi, Eptosi, Ottosi

Sono due, isomeri costituzionali tra loro



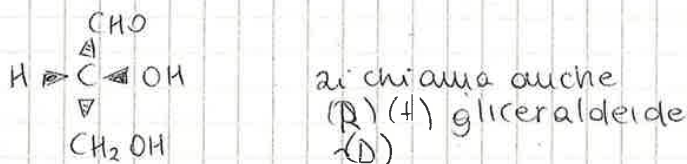
Gliceraldeide

Diidrossichetone

- Non hanno isomeri geometrici
- Solo l'aldoso ha isomero ottico → in natura infatti si trova come (R) gliceraldeide

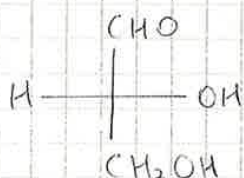


convenzione: la gliceraldeide va sempre scritta così:

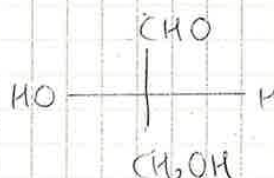


PROIEZIONI DI FISHER

usano D (OH a dx del penultimo C) ed L (OH a sx del penultimo C). Poi Red & sono sbagliati.

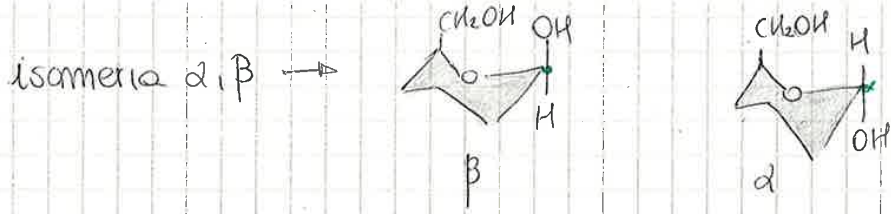


D-gliceraldeide



L-gliceraldeide (Z in natura)

riferimento = stereocentro più lontano dal carbonile (penultimo carbonio)



• = CARBONIO ANOMERICO
 (1 negli aldosi, 2 nei chetosi)

ANOMERI

stereoisomeri che differiscono solo per la configurazione del carbonio

β -D-glucois e α -D-glucois → Mutazione rotazionale:

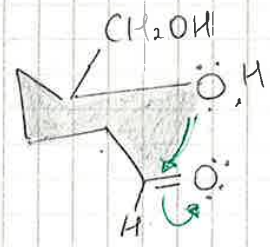
l'anello non è chiuso in modo statico, ma continua ad aprirsi e chiudersi, passando da α a β , e viceversa. Ciò fa sì che anche se avessi una soluzione pura di uno dei due, dopo poco l'angolo caratteristico sarebbe diverso, perché parte delle molecole avrà cambiato costituzione. Per fissare una delle 2 forme bisogna cambiare le condizioni.

α -D-glucois (34%)

β -D-glucois (66%)

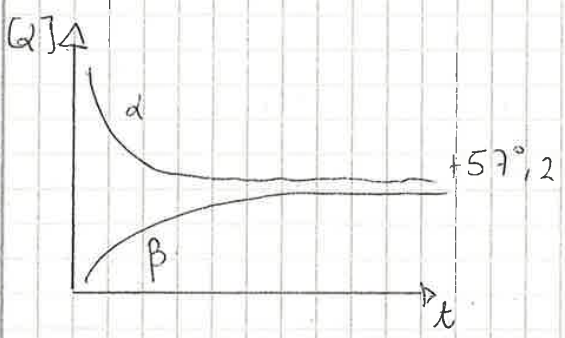
$d = +112,2$

$d = +18,7$



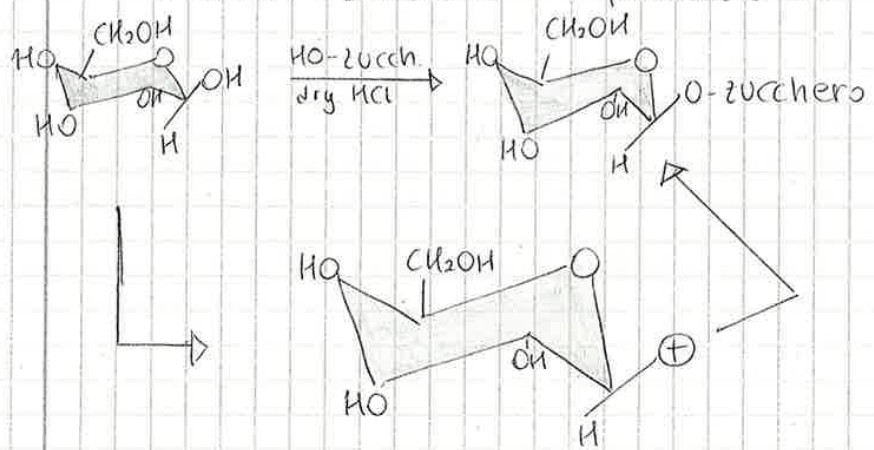
Mutazione rotazionale = cambiamento rotazione specifica che accompagna l'interconversione degli anomeri α e β in soluzione acquosa. Fenomeno comune a tutti i carboidrati che esistono in forma emiacetale.

per emiacetale!?



ACETALIZZAZIONE

Zucchero + Zucchero → polisaccaride



Non presenta più gruppi aldeidici o chetonici e può essere idrolizzato

Polisaccaridi = gran numero di unità monosaccaridiche
legate insieme da legami glicosidici.

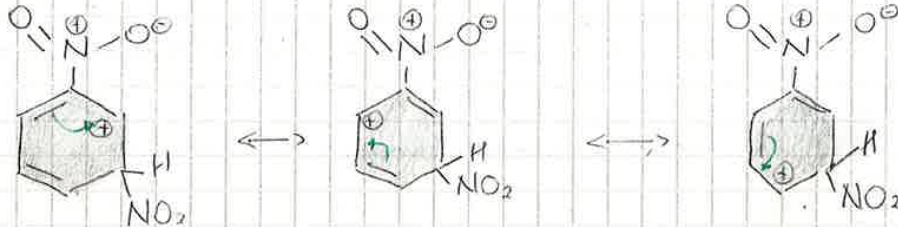
GRUPPI META-ORIENTANTI

tipici di tutti gli atomi, o gruppi di atomi, che sono legati all'anello con un atomo a propria volta legato (con doppio o triplo legame) ad un atomo più elettronegativo.

~ cioè tutte le volte che il sostituyente ha carica parziale o totale positiva.

Con questi gruppi la carica \oplus dell'anello non è MAI sotto il sostituyente. \rightarrow meno repulsione.

\rightarrow mai carbocatione terziario



EFFETTI CINETICI

• meta-orientanti:

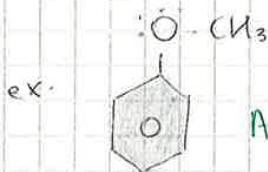
attraono gli e⁻ dell'anello, che quindi è meno elettronegativo
 \rightarrow la reazione procede più lentamente che sul benzene
 \rightarrow **DISATTIVANTI**

• orto/para:

forniscono e⁻ all'anello:
 \rightarrow la reazione procede più velocemente che con il benzene
 \rightarrow **ATTIVANTI**

• eccezione:

alogeni (Cl, Br, I) sono molto elettronegativi
 attraggono \rightarrow Disattivanti
 ma a causa dei doppietti che hanno sono spesso orto-para orientanti!

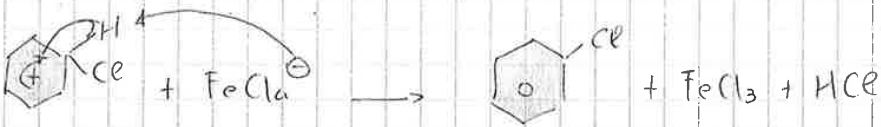


ANISOLE

• attivante
 • orto-para orientante

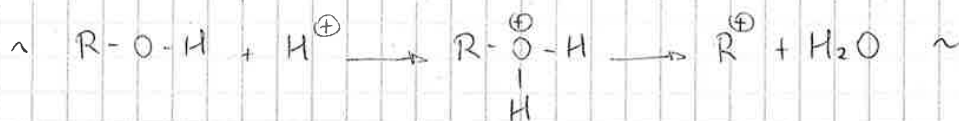
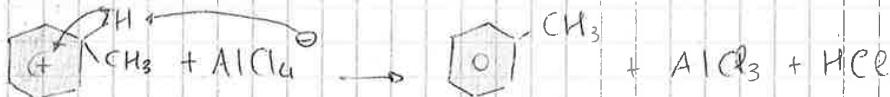
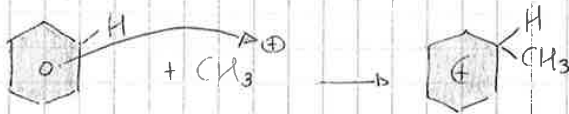
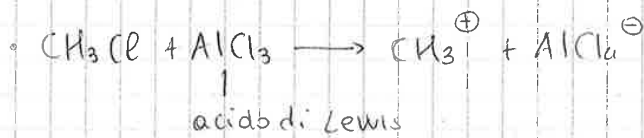
ALOGENAZIONE

• serve catalisi



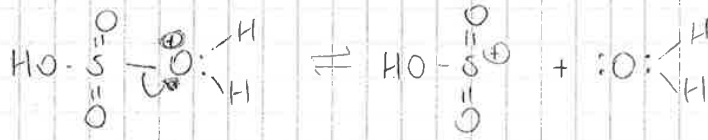
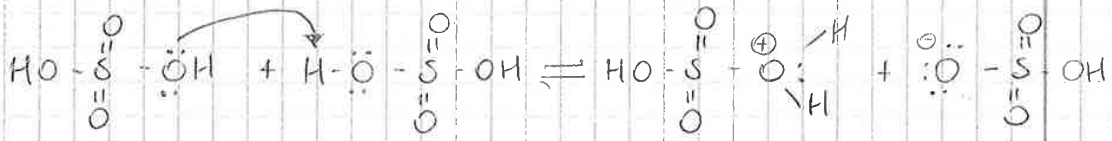
ALCHILAZIONE DI FRIEDEL-CRAFT

• serve catalisi

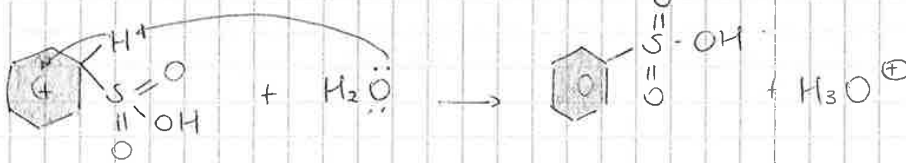
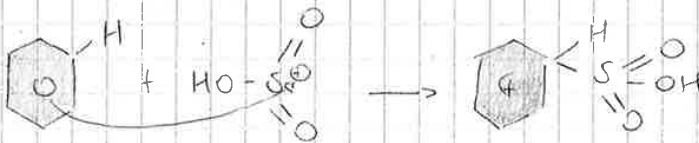


SOLFONAZIONE DEL BENZENE

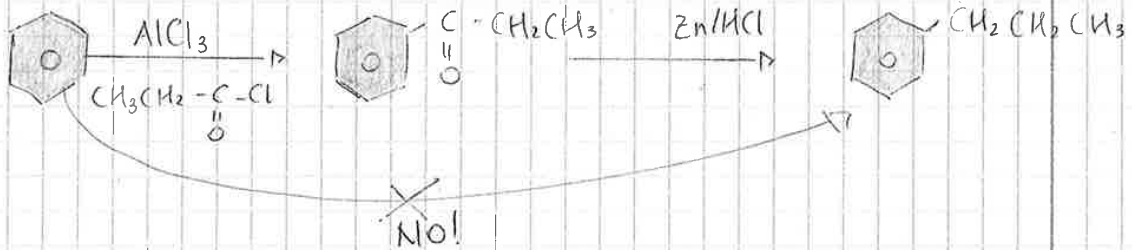
• serve H_2SO_4 come catalizzatore



IONE
SOLFONIO



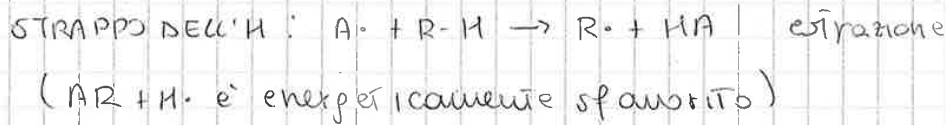
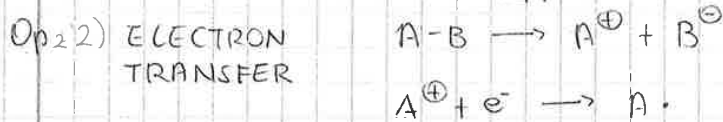
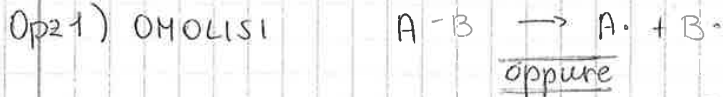
ATTENZIONE!!



Perché $CH_3CH_2CH_2Cl$ forma carbocatione primario $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^{\oplus}$ che è instabile e si riarrangia in $\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}_3$.

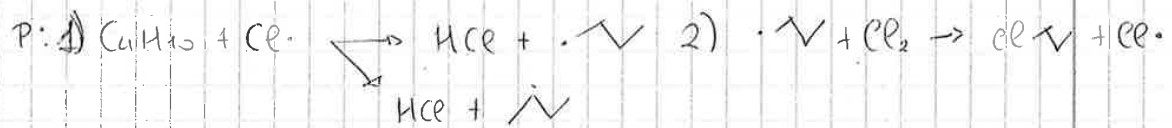
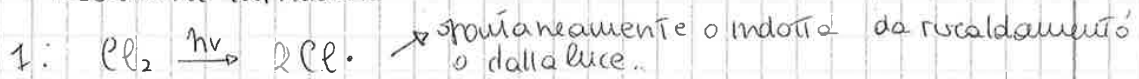
REAZIONE DI SOSTITUZIONE RADICALICA

• Vengono bene sugli alcani, ad opera di Perossidi (R-O-O-R'), Iperossidi (R-O-OH), Azocomposti (R-N=N-R'), Sistemi cherovici (R-CO-R')



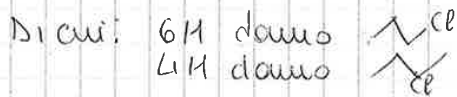
ALOGENAZIONE ALCANI

• Reattività intrinseca



- IN CHE PERCENTUALE SI FORMANO I PRODOTTI? -

$C_2^{\circ} : C_1^{\circ} = 4 : 1$ ~ reattività intrinseca ~



$\rightarrow \frac{C_2^{\circ}}{C_1^{\circ}} = \frac{4}{6}$ normalizzato (per reattività intrinseca)

$\frac{4}{6} \cdot \frac{4}{1} = \frac{16}{6} = \frac{8}{3}$

le percentuali sono: $\frac{8}{8+3} = 73\%$; $\frac{3}{8+3} = 27\%$

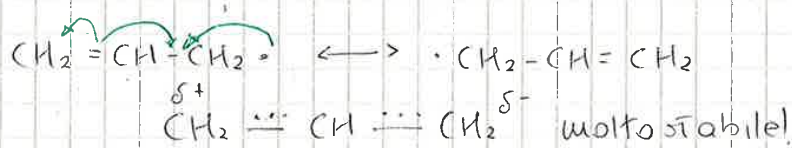
• Insensibili alla presenza di acidi e basi, o a cambi di polarità del solvente.

Postulato di Ammond

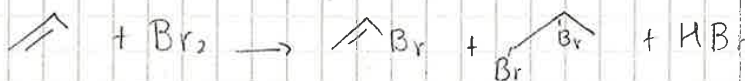
- solo stato di transizione si forma precocemente, esso è più simile ai reagenti.
↳ Poco Radicalico
Processo Esotermico
- solo stato di transizione si forma in maniera tardiva, esso è più simile ai prodotti.
↳ Più Radicalico
Processo Endotermico
- Il rapporto di reattività dipende dalla stabilità dell'intermedio.
- La velocità dipende dalla capacità dei reagenti di strappare H e stabilizzare l'intermedio.

SOSTITUZIONE ALLILICA

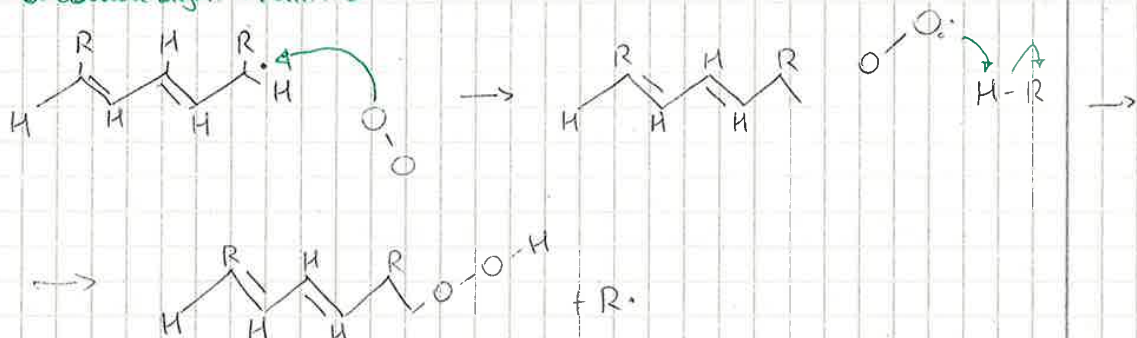
- Parte da alchene
- È concorrenziale all'addizione



mezza piuma!



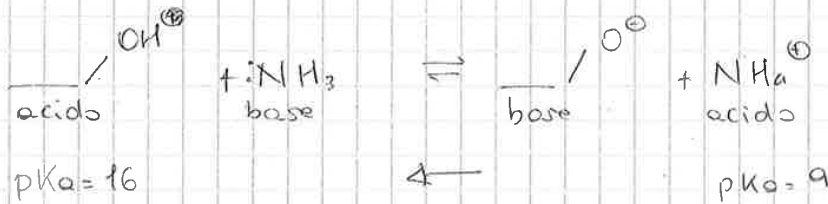
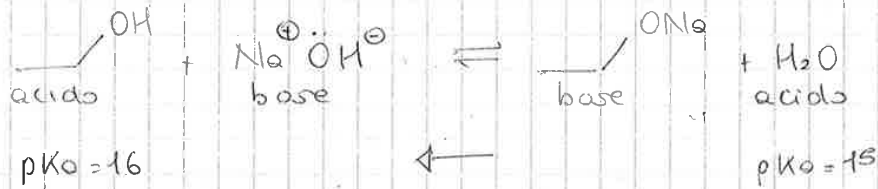
ACIDO → PEROSSIDO (IRRANCIDAMENTO OLIO) a causa degli Alilici



Acido di B-L → CEDE PROTONI

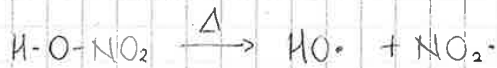
Base di B-L → ACCETTA PROTONI

l'equilibrio è spostato verso pKa maggiore, perché è meno acido. (acido meno forte).

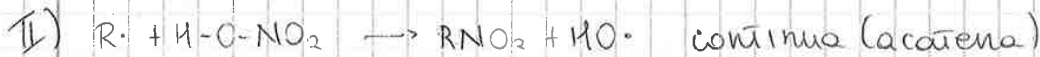
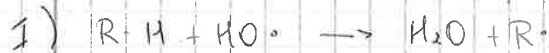


Il catalizzatori, invece, solitamente sono acidi di Lewis, in grado di accettare doppietti elettronici.

NITRAZIONE ALCANI



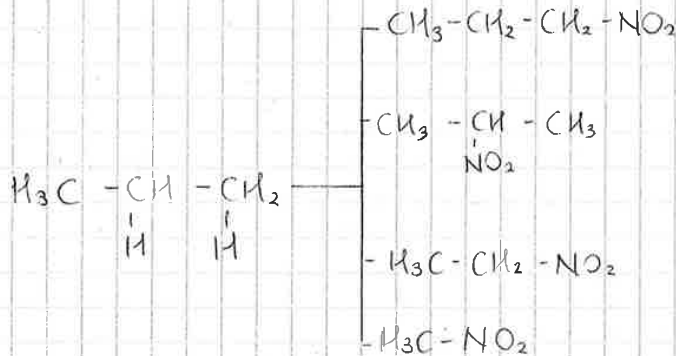
|| Sempre si formano radicali ||

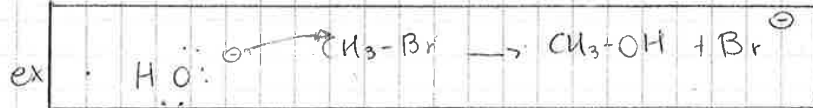
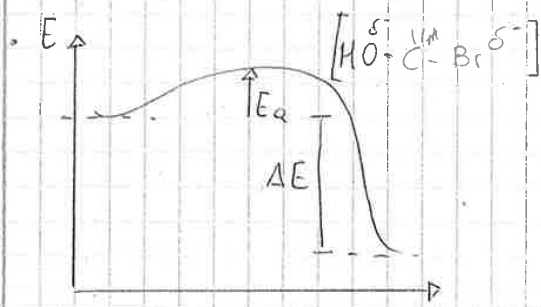


Reazione che viene condotta a 400°C (acidotitrico in stato vapore)

→ si rompono anche i legami C-C.

Ex. Reagente: PROPANO → prodotti:





- importante il nucleofilo perché è bimolecolare
- importante l'impedimento sterico → non si usa sui terziari, ed è più veloce se il gruppo alchilico è primario.

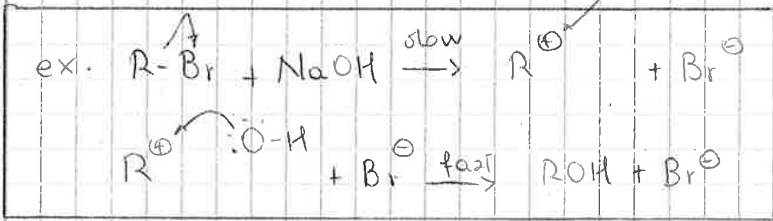
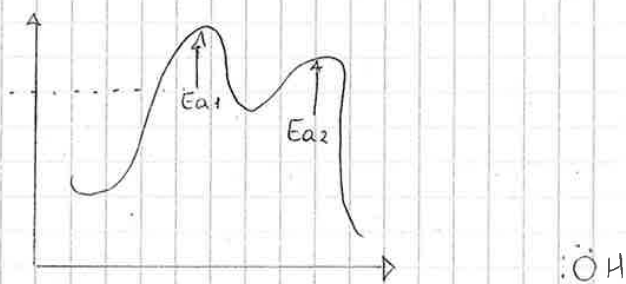
MECCANISMO S_N1

- cationi terziari → molto stabili → carbocatione terziario planare
- cinetica monomolecolare
- meccanismo a 2 passaggi (multi stadio)

NON DIPENDE DAL NUCLEOFILO
che non è coinvolto nel passaggio lento (il primo)

$$v = k [\text{substrato}]$$

- serve:
- nucleofilo NON MOLTO FORTE
 - solvente aprotico. No H₂O perché è polare, uccide il substrato.



• Se C cui è legato il gruppo uscente è stereocentro → perdita dell'attività ottica, perché il C è sp² nel carbocatione, il nucleofilo può attaccare sia da sopra sia da sotto → si forma MISCELA RACEMICA.

Solvatazione: Nu[⊖] è circondato da molecole di solvente, con cui forma composti.
Quando l'alogeno attacca è tutto lo ione solvatato ad attaccare

↳ Più sono piccoli, meno sono nucleofili, meno sono circondati

↳ Più veloce la reazione

Solventi POLARI PROTICI sono buoni solvatanti sia per cationi, sia per anioni.

APROTICI (NO, SO) invece non solvatano.

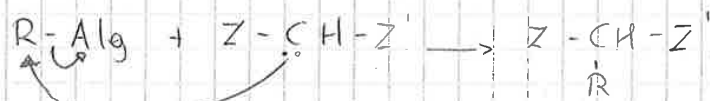
Solvatano gli anioni, ma stabilizzano i cationi.

SINTESI DI WILLIAMSON

• Alogenuro alchilico → eteri (Alogenuro alchilico + Alcol → etere)



ALCHILAZIONE (Alogenuro Alchilico + -CH₂Z')



CIANO DEALOGENAZIONE (Alogenuro Alchilico + CN[⊖]) → Cianuro



EFFETTO ISOTOPICO

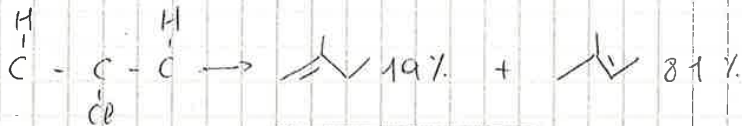
legame C-D più forte di C-H.
 Si è visto che $k_H > k_D$ di un ordine di grandezza

↳ dunque la forza di legame
 ↳ E_2 lo prevede!

REAZIONE DI β -ELIMINAZIONE

H_β = sul C^β , accanto a C^α (quello con l'alogeno)

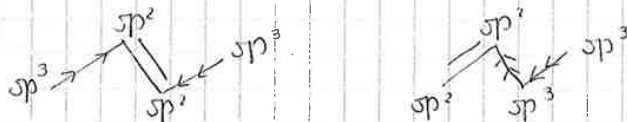
Se ne va sempre $H-\beta$, ma se ce ne sono 2:



Perché?

Opz.1) lo stato di transizione di è più stabile, per effetto induttivo.

Opz.2) Acidità e basicità dei C: sp^2 è acido di Lewis (accetta e^-)
 sp^3 è base di Lewis (cede e^-)

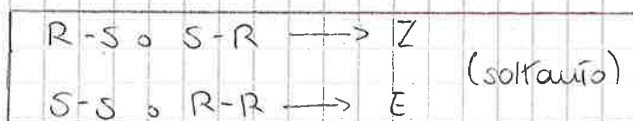


Opz.3) Sperimentalmente con energie di idrogenazione minore per

Opz.4) REGOLA DI SAYTZEV

Il doppio legame si forma tra C^α e C^β più sostituito

- E_2 è:
- regioselettiva
 - stereoselettiva (da isomeri diversi ho prodotti diversi)
 - stereospecifica
 - $v_3^\circ > v_2^\circ > v_1^\circ$ arilo
 - ↓
 - $H_\alpha + \beta$ = più possibilità di reagire



DISTINZIONE S_N1 / S_N2

1) struttura dell'alogenuro su cui procedono
(carbocatione 4° = S_N2, 3° = S_N1)

2) stereochimica alle fine del processo: $\left\{ \begin{array}{l} S_{N2} = \text{inversione configurazione} \\ S_{N1} = \text{miscela racemica} \\ \text{partendo da stereocentro} \end{array} \right.$

3) Solventi (la polarità influisce sulla velocità di reazione):

- POLARI PROTICI (hanno gruppi OH[⊖] che cedono un protone)

→ Accelerano S_N1 perché solvatano gli ioni, e ne formano nell'1° stadio di S_N1.

→ Rallentano S_N2 perché i solventi occupano le coppie elettroniche dei nucleofili, rendendoli meno efficaci.

- POLARI APROTICI (ex. Acetone)

→ Accelerano S_N2, perché solvatano i cationi più degli anioni, e così facendo aumentano il potere nucleofilo degli anioni.

4) Natura del nucleofilo

S_N1: soprattutto nucleofili neutri } COME LO
S_N2: meglio se il nucleofilo è forte } CAPISCO?

- ioni negativi più forti delle molecole neutre corrispondenti
- nucleofilia: aumenta scendendo lungo un gruppo
- nucleofilia: aumenta verso sinistra lungo un periodo

NUCLEOFILI DEBOLI

H₂O

NUCLEOFILI FORTI

OH[⊖]

RO[⊖] > OK[⊖] > C₆H₅O[⊖]
alossido idrossido fenossido

I[⊖] > Br[⊖] > Cl[⊖] > F[⊖]

SH[⊖] > CN[⊖] > I[⊖] > OH[⊖] > N₃[⊖] > Br[⊖] > CH₃COO[⊖] > Cl[⊖] > F[⊖] > H₂O

CONFRONTO E₁/E₂

(E₁)

- meno comune
- servow basi deboli
- 3° > 2° > 1° (velocità)
per maggiore stabilità carbocatione. *si forma carbocatione*
- Non stereospecifico

(E₂)

- più comune
- servow basi forti
- 3° > 2° > 1° (velocità)
perché ha più H disponibili. *teoria Cβ più sottile*
- stereospecifico

QUANDO SOSTITUZIONE E QUANDO ELIMINAZIONE?

- Alq terziario + base debole (ex. EtOH)

- ↳ • E₁ ad alte T
• S_N1 a basse T

- Meccanismus concertato e base forte (ex. OH⁻)

Pre: → E₂ attacca C^β
S_N2 attacca C^α

Alta T = E₂

Bassa T = S_N2

Nucleofila: { S_N2 = nucleofilo migliore
E₂ = base più forte

(nucleofilo e base NON sono esattamente la stessa cosa)

REGIOSELETTIVITÀ

caratt. di una reazione di procedere preferenzialmente con rotura e riformazione di determinati legami tra quelli possibili, con la produzione di un dato composto che risulta favorita rispetto a quella di un altro correlato.

STEREOSELETTIVITÀ

è prodotto preferenzialmente un particolare stereoisomero, nonostante il (singolo) reagente di partenza possa darne di più.

STEREOSPECIFICITÀ

2 o più stereoisomeri, posti nelle stesse condizioni, reagiscono dando prodotti diversi.

E^o SN?

- fluorosulfato di H₂O → ELIMINAZIONE
- è bimolecolare → E2
- la velocità è migliore con solventi aprotici → E2
- la velocità diminuirebbe se l'alogeno fosse primario → ELIMINAZIONE, NON POSSO DIRE SE 1 o 2.

• indicare gruppo uscente migliore del Bromo → IODIO, PERCHÉ È PIÙ BASICO.

E₁ / E₂

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • meno comune • servono basi deboli • 3° > 2° > 1° velocità perché il carbocatione è più stabile. • Non stereospecifico | <ul style="list-style-type: none"> • più comune • servono basi forti • 3° > 2° > 1° velocità perché ha più H disponibili. • stereospecifico |
|--|---|

QUANDO SOSTITUZIONE / QUANDO ELIMINAZIONE

- Alogenuro terziario + Base debole (ex. EtOH)

{

 → E1 ad alte T
 → SN1 a basse T

- Meccanismo concertato + Base forte (ex. OH⁻)

Pre: E2 attacca C^β (con H. accanto a C^α)
 SN2 attacca C^α (con alogeno)

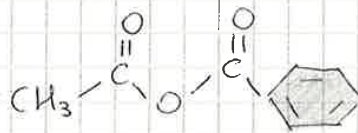
Temperatura {

 alta → E2
 bassa → SN2

Nucleofilia {

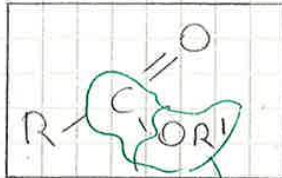
 migliore nucleofilo → SN2
 base più forte → E2

b) Asimmetriche (omiate)



ACIDO ACETICO + ACIDO BENZOICO
↓
ANIDRIDE ACETICO BENZOICA

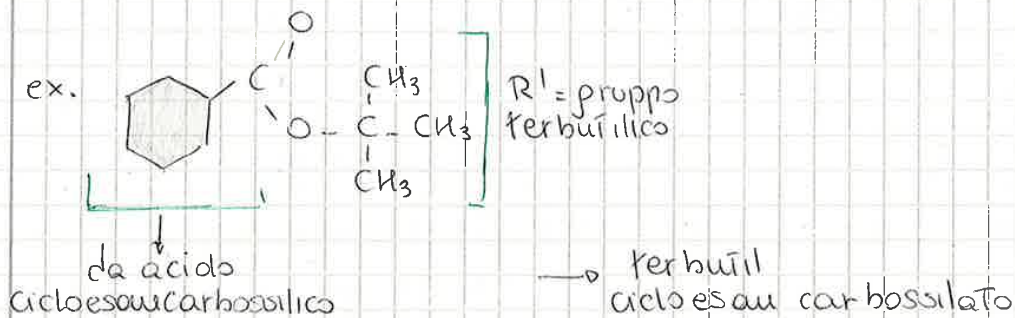
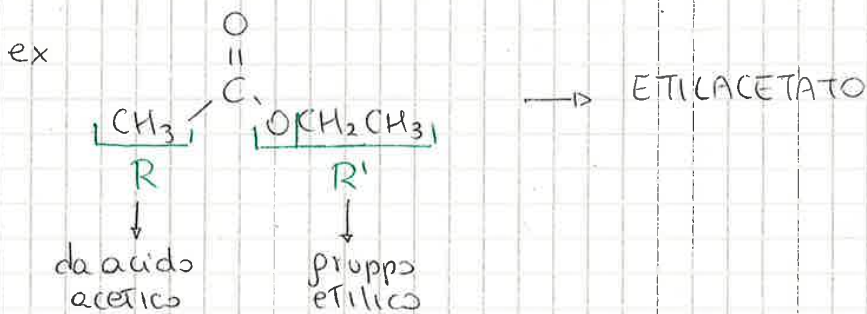
ESTERII



gruppo alcolato

Nomenclatura:

- Possibile che $R = R'$
- 1° parte del nome: nominare R' come gruppo alchilico
- Nominare gruppo $R-CO$, legato ad acido carbossilico di partenza
↳ nuovo suffisso: "ATO"

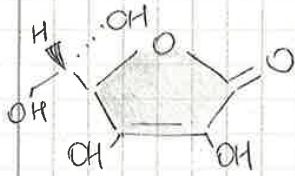


ESTERI e AMMIDI possono avere struttura ciclica.

↓
LATTONI

↓
LATTAMI

importanti attività biologiche

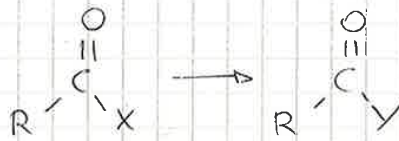


estere + altri gruppi funzionali (ex ossidrilici)
HA ISOMERIA

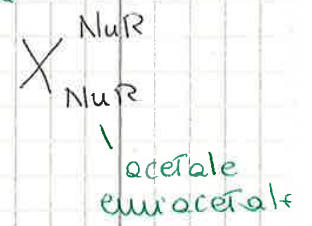
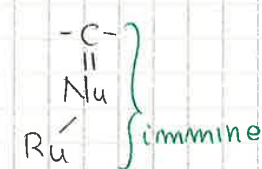
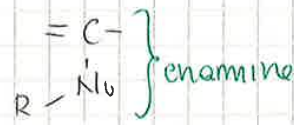
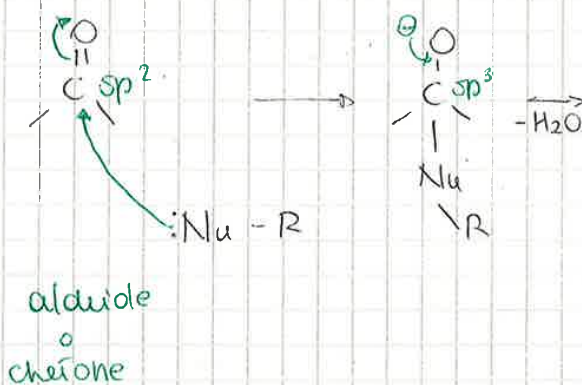
REATIVITÀ

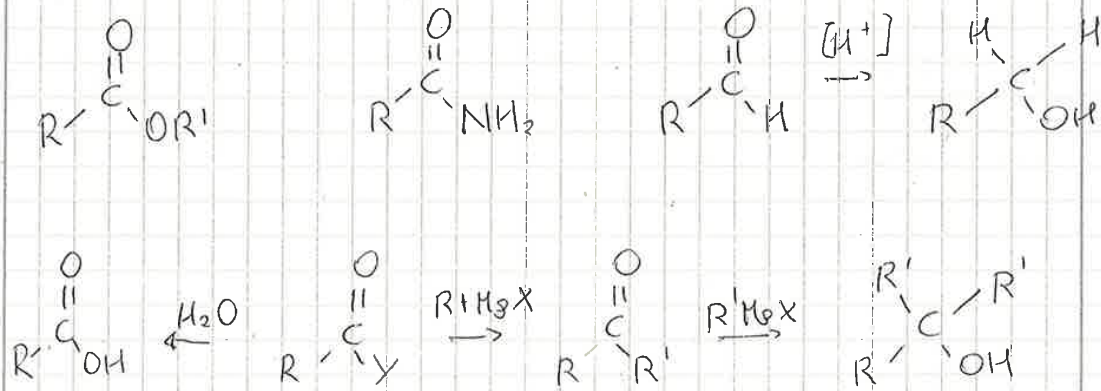
• Col gruppo carbonilico vanno benissimo i REAGENTI NUCLEOFILI, poiché il carbonile ha parziale carica positiva, ed è quindi facilmente attaccabile da una base (= nucleofilo)

• Avviene reazione di SOSTITUZIONE per le 4 categorie appena viste (fin ora, dopo attacchi al carbonile, abbiamo visto solo addizione). ↗ o interconversione



• Aldeidi, Chetoni: tipicamente addizione o addizione + perdita di H₂O



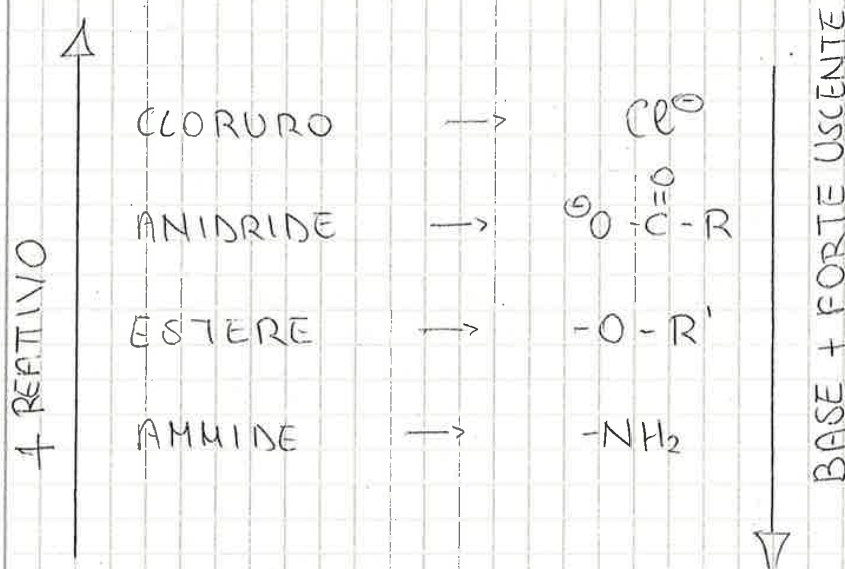


ORDINE DI REATIVITA'

alcuni derivati degli acidi carbossilici possono convertirsi in altri, altri no. (non sempre vale il viceversa)
Se viene chiesto un esempio di conversione scegliere il cloruro, che reagisce con tutti gli altri.

PERCHÉ c'è un ordine di reattività? Dipende dalla STABILITÀ del gruppo uscente!

gruppo debole → lascia un soffio (scarso nucleofilo) perché venga eliminato.



Sono sempre equilibri acido-base.

L'equilibrio si sposta dove c'è la base più forte! ?