

Introduzione ai composti del carbonio

Contenuto

1. Il significato di chimica organica
2. L'atomo di carbonio
3. Gli idrocarburi

1.1 Il significato di chimica organica

In passato, i composti chimici erano suddivisi in due grandi gruppi, inorganici e organici, in base alla loro origine. Con il termine *organico* si indicavano le sostanze prodotte dagli *organismi viventi*, mentre si classificavano come inorganiche tutte le altre.

Già dalla fine del Settecento, le tecniche analitiche avevano mostrato che le sostanze definite organiche contenevano sempre carbonio e idrogeno (e spesso ossigeno, azoto e fosforo) ed erano caratterizzate da una discreta complessità di composizione e da particolari proprietà, quale ad esempio la combustibilità. Si riteneva tuttavia che i composti organici sottostessero a leggi diverse da quelle della chimica inorganica e, soprattutto, che fossero prodotti esclusivamente sotto l'influenza della cosiddetta *forza vitale* e che quindi non potessero essere preparati artificialmente.

Nella prima metà dell'Ottocento, il susseguirsi delle prime sintesi artificiali di composti considerati di esclusiva origine animale (la prima di esse fu storicamente quella dell'urea) fece cadere la distinzione fra le due classi, che fu tuttavia mantenuta pur perdendo il significato originale. La chimica organica diveniva così **la chimica dei composti del carbonio**, definizione che è tuttora valida.

Il mantenimento della distinzione era ed è giustificato dal fatto che tutti i cosiddetti composti organici contengono il carbonio, che i composti del carbonio sono molto più numerosi (alcuni milioni) dei composti di tutti gli altri elementi messi insieme e che il carbonio ha reattività e caratteristiche del tutto particolari, in virtù della sua configurazione elettronica.

Le "origini" della Chimica Organica e la sconfitta del Vitalismo

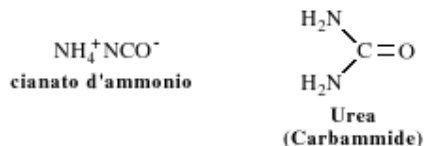
Liberamente tratto da "Breve storia della Chimica" di Isaac Asimov,

Dalla scoperta del fuoco in poi fu inevitabile che l'uomo dividesse tutte le sostanze in due categorie: quelle che bruciavano e quelle che non bruciavano. I principali combustibili dell'antichità erano il legno, il grasso e l'olio. Il legno era un prodotto del regno vegetale, mentre il grasso e l'olio erano prodotti sia del regno animale che di quello vegetale. D'altra parte, le sostanze appartenenti al regno minerale, salvo poche eccezioni come carbone e zolfo, non bruciavano. Le due categorie di sostanze, quelle combustibili e quelle incombustibili, sembravano così coincidere con le categorie di un'altra classificazione altrettanto utile, quella cioè che divideva le sostanze a seconda che derivassero o meno da organismi viventi. I chimici del diciottesimo secolo cominciarono a rendersi conto che, oltre a quello basato sulla combustibilità, vi erano numerosi altri fattori che discriminavano il comportamento delle due categorie di sostanze. Ad esempio, i prodotti del mondo vivente si mostravano molto più "labili" di fronte a trattamenti drastici e le trasformazioni subite apparivano irreversibili. I vapori dell'acqua bollente potevano essere ritrasformati in acqua; oppure un metallo fuso riacquistava le caratteristiche del metallo di origine dopo il raffreddamento. Viceversa, riscaldando l'olio di oliva o lo zucchero, queste sostanze cominciano a emettere vapori e fumo, fino a carbonizzarsi. Inoltre il residuo carbonizzato non poteva essere riconvertito nei composti di partenza. Fu **Berzelius**, nel 1807, il primo a suggerire di chiamare *organiche* le sostanze come l'olio d'oliva e lo zucchero, prodotti caratteristici di organismi, e *inorganiche* le sostanze come l'acqua o il sale, caratteristiche dell'ambiente non-vivente. Un'altra osservazione cui si attribuiva fondamentale importanza, era il fatto che le sostanze organiche potevano essere trasformate, sia pure con trattamenti drastici, in sostanze inorganiche, mentre il processo inverso era considerato impossibile. A quell'epoca molti chimici ritenevano che la vita fosse uno speciale fenomeno non necessariamente legato alle stesse leggi dell'universo valide per gli oggetti inanimati. La dottrina che sostiene questa speciale posizione della vita prende il nome di **vitalismo**; le sue teorie erano state predicate vigorosamente, un secolo prima, da **Stahl**, l'inventore del *flogisto*. In base al vitalismo sembrava ragionevole supporre che, per trasformare materie inorganiche in materie organiche, fosse necessario un determinato influsso (o « **forza vitale** ») presente soltanto all'interno dei tessuti viventi. I chimici, che si servivano di sostanze e di tecniche comuni, ed erano privi della possibilità di manipolare forze vitali nelle loro provette, non sarebbero stati in grado di operare questa trasformazione. Questa *forma mentis* rappresentò per lungo tempo un notevole ostacolo al progresso della chimica organica, e fu solo il caso che ne decise l'abbattimento. Il vitalismo subì un primo duro colpo nel 1828 grazie all'opera di **Friedrich Wöhler** (1800-82), un chimico tedesco, allievo di Berzelius. Un giorno, Wohler era intento a riscaldare un composto detto *cianato d'ammonio* (sostanza già all'epoca considerata inorganica, priva di qualsiasi legame con la materia vivente). Nel corso dell'esperimento Wohler scoprì che si stavano formando dei cristalli simili a quelli dell'*urea*, un prodotto di rifiuto che viene eliminato in notevole quantità insieme all'urina da molti animali, tra i quali l'uomo. Un esame approfondito rivelò che si trattava proprio

di cristalli di urea, la quale era naturalmente un composto di indubbio carattere organico. Dopo aver ripetuto diverse volte l'esperimento, Wohler informò Berzelius di questa scoperta, e quell'uomo testardo fu costretto a riconoscere che la linea da lui tracciata tra organico e inorganico non era, in realtà, un confine insormontabile.

Il cianato di ammonio e l'urea sono l'esempio di due **isomeri**, ovvero di due composti che hanno la stessa formula bruta, ma differente struttura.

Il riscaldamento del sale operato da Wohler provocò il riarrangiamento degli atomi in una nuova disposizione, attraverso un meccanismo che in qualche modo ricorda la formazione delle **ammidi**, e che probabilmente implica anche il fenomeno della tautomeria. L'urea è infatti una ammide: il suo nome alternativo di **carbammide**, ne mette in evidenza la specifica natura chimica.

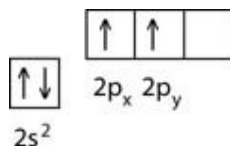


Di per sé, l'esperimento di Wohler non è molto significativo. Tuttavia, il fatto che un sale, un composto inorganico, potesse essere convertito, in seguito a semplice riscaldamento, in un composto organico, se non altro, servì a sfatare falsi miti e idee preconcepite, inducendo i chimici dell'epoca a tentare la via delle sintesi organiche, e ad impegnare risorse che altrimenti sarebbero state indirizzate in direzioni diverse. Un'altra data cruciale è il 1845, anno in cui **Adolph Wilhelm Hermann Kolbe** (1818-84), a sua volta allievo di Wohler, realizzò la sintesi dell'*acido acetico*, con un metodo che dimostrava definitivamente come si potesse operare una trasformazione chimica completa a partire dai semplici elementi costituenti - carbonio, idrogeno e ossigeno - al prodotto finale, l'acido acetico (sintesi totale, ovvero il massimo che si possa chiedere al chimico). Se la sintesi dell'urea di Wohler aveva lasciato qualche dubbio sulla questione della forza vitale, la sintesi dell'acido acetico di Kolbe le diede il colpo di grazia. Il chimico francese **Pierre Eugène Marcellin Berthelot** (1827-1907) si spinse oltre. Tra il 1850 e il 1860 egli affrontò, in maniera sistematica, la sintesi dei composti organici, producendone a dozzine, tra cui sostanze note e importanti come l'alcool metilico, l'alcool etilico, il metano, il benzene e l'acetilene. Grazie a Berthelot il passaggio del confine tra inorganico e organico cessò di essere un'emozionante incursione nel regno del « proibito » e divenne un'operazione di ordinaria amministrazione. Oltre a questi semplici composti organici, **Berthelot** riuscì a preparare anche molecole complesse, tipiche della biochimica, quali alcuni trigliceridi. Nel 1854 egli fece riscaldare del glicerolo con l'acido stearico, uno dei più comuni acidi grassi che si ottengono dai grassi, e scoprì che riusciva effettivamente a produrre una molecola costituita da un elemento di glicerolo unito a tre elementi di acido stearico. Era una molecola di *tristearina*, che si rivelò identica alla tristearina ottenuta dai grassi naturali. Si trattava del più complesso prodotto naturale che si fosse riusciti a sintetizzare fino a quel momento. Proseguendo su questa via, Berthelot fece qualche cosa di ancora più sensazionale: invece dell'acido

stearico, adoperò degli acidi simili ad esso, ma non ottenuti dai grassi naturali. Riscaldando questi acidi con il glicerolo, ottenne delle sostanze molto simili ai grassi comuni, ma non del tutto identiche a qualunque grasso del quale si conoscesse l'esistenza in natura. Nonostante la semplicità o, se si vuole, la banalità dei metodi usati - il lettore avrà notato che si trattava sempre di riscaldare insieme le sostanze -, ormai la strada era tracciata. Il chimico poteva spingersi più avanti, preparando composti simili ai composti organici in tutte le loro proprietà, ma diversi da qualsiasi composto organico effettivamente prodotto da tessuti viventi. Verso la metà dell'800, era ormai definitivamente superata la divisione tra composti organici e composti inorganici, basata sull'attività dei tessuti viventi. Esistevano infatti composti organici che non erano mai stati prodotti da alcun organismo. Tuttavia la divisione era utile, perché tra le due categorie rimanevano ancora delle differenze importanti. Queste differenze erano talmente importanti che la tecnica del chimico organico sembrava completamente diversa da quella del chimico inorganico. Risultava sempre più evidente che la differenza consisteva nella struttura chimica; sembrava infatti di avere a che fare con due tipi di molecole completamente diversi. Quasi tutte le sostanze inorganiche note ai chimici del diciannovesimo secolo possedevano molecole piccole, costituite da un numero di atomi che andava da due a otto. Esistevano ben poche molecole inorganiche importanti che arrivassero a dodici atomi. Anche le sostanze organiche più semplici possedevano molecole di dodici atomi o più; spesso arrivavano a diverse dozzine. In quanto alle sostanze come l'amido e le proteine, esse possedevano molecole letteralmente giganti, i cui atomi si contavano a migliaia e perfino a centinaia di migliaia. Nello stesso tempo diventava sempre più degno di nota il fatto che tutte le sostanze organiche, senza eccezione, contenessero, nelle rispettive molecole, uno o più atomi di carbonio. Quasi tutte contenevano anche atomi di idrogeno. Il chimico tedesco **Friedrich August Kekulé von Stradonitz** (1829-86), generalmente noto con il solo nome di Kekulé, prese una decisione logica: in un libro di testo pubblicato nel 1861, definì la chimica organica semplicemente come *"lo studio dei composti del carbonio"*. Questa definizione è stata accettata quasi universalmente.

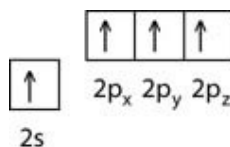
1.2 L'atomo di carbonio : il concetto di ibridazione

Il carbonio ha configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$ e sembrerebbe pertanto divalente, avendo solo due elettroni spaiati negli orbitali p .



Configurazione elettronica del carbonio nello stato fondamentale

In realtà, tranne pochissime eccezioni (ad esempio CO), il carbonio forma sempre **quattro** legami. Affinché ciò sia possibile, occorre che siano coinvolti tutti e quattro gli elettroni dello strato esterno e cioè che tutti e quattro siano spaiati, in modo da poter essere accoppiati ciascuno con un elettrone di un altro atomo. Questa condizione si può realizzare promuovendo un elettrone dall'orbitale $2s$ nell'orbitale $2p$ vuoto (eccitazione), così da assumere una configurazione elettronica esterna di tipo: $2s 2p^3$.



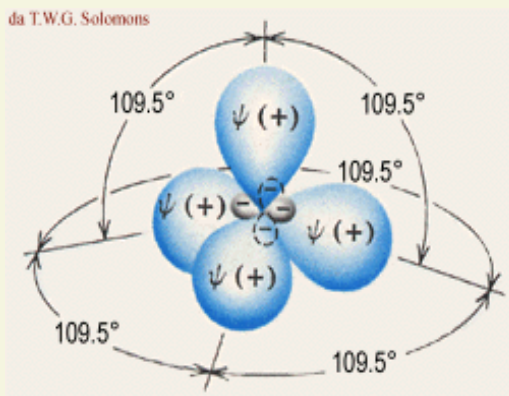
Configurazione elettronica del carbonio nello stato eccitato

Ovviamente, questa operazione richiede una spesa di energia (circa 96 kcal/mole), ma tale energia è ampiamente compensata dalla possibilità di formare due ulteriori legami. Ad esempio, l'energia di un legame C-H è circa 100 kcal/mole.

BOX DI APPROFONDIMENTO

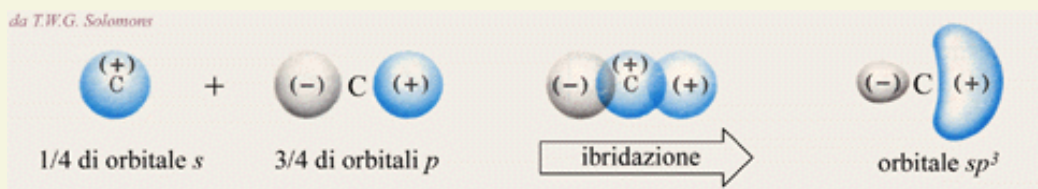
L'ipotesi dell'eccitazione dell'atomo di carbonio ne giustifica la tetravalenza, ma non è *ancora* sufficiente a spiegare l'osservazione sperimentale che i quattro legami del carbonio in composti come gli alcani (gli idrocarburi saturi, di cui il metano, CH_4 , è il primo termine) siano tutti equivalenti. Infatti, in base alla *semplice* eccitazione dell'atomo di carbonio con la promozione di un elettrone dell'orbitale $2s$ al $2p$ vuoto, ci si aspetterebbe che uno dei legami del carbonio avesse caratteristiche diverse da quelle degli altri tre. Ad esempio, nel caso di quattro legami con altrettanti atomi di idrogeno, tre legami C-H (quelli che coinvolgono gli elettroni $2p$) dovrebbero trovarsi a 90° tra loro, mentre il quarto legame (quello che coinvolge l'elettrone $2s$) si dovrebbe disporre il più lontano possibile dagli altri tre, senza una orientazione ben precisa. La teoria dell'ibridazione propone un modello in grado di spiegare le osservazioni sperimentali di "perfetta" equivalenza dei quattro legami del carbonio negli alcani. In termini semplicistici, l'ibridazione può essere concepita come una

sorta di "rimescolamento" dei quattro orbitali atomici, s e p "puri", del carbonio a formare quattro nuovi orbitali di legame, detti ibridi sp^3 , tutti equivalenti. Per illustrare questo concetto, il prof. Rapi ricorre all'esempio, molto calzante anche in termini di meccanica ondulatoria, dei colori che si fondono per dare un nuovo colore, diverso dai colori di partenza, così come giallo e blu si combinano per dare il verde. In realtà, l'ibridazione degli orbitali atomici è un complesso procedimento matematico che, nel caso del carbonio, consiste nel combinare le funzioni d'onda (Ψ) dell'orbitale 2s e degli orbitali p. Il risultato è una nuova funzione d'onda totale, il cui quadrato, analogamente alle funzioni d'onda degli orbitali atomici, ci dà la probabilità di trovare l'elettrone in una determinata regione dello spazio, e quindi la "forma" dell'orbitale. In sintesi, si ottengono quattro orbitali atomici ibridi con proprietà (energia e geometria) diverse da quelle degli O.A. di partenza, ma tutti equivalenti fra loro, ciascuno dei quali assomma per un quarto le caratteristiche dell'orbitale s e per tre quarti quelle degli orbitali p. Nel rispetto della regola che vuole che gli orbitali si dispongano nello spazio alla massima distanza l'uno dall'altro per minimizzare la repulsione elettrostatica fra le nubi elettroniche, gli orbitali ibridi sp^3 si orientano secondo una geometria **tetraedrica**, ovvero formando angoli di $109^\circ 28'$ fra di loro.



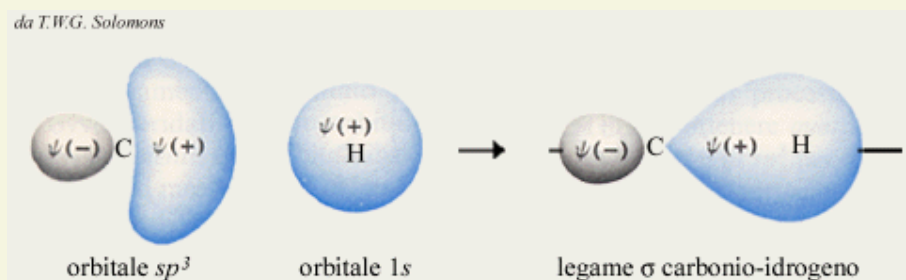
Orientazione spaziale tetraedrica degli orbitali ibridi sp^3

La forma di un orbitale ibrido sp^3 è analoga a quella di un orbitale p, ma le dimensioni dei due lobi sono molto diverse. Ciò dipende dal fatto che lungo una determinata direzione i segni delle funzioni d'onda degli orbitali s e p sono entrambi positivi e di conseguenza in questa direzione le Ψ **si sommano**, dando origine all'ampio lobo "positivo". Nella direzione opposta, le Ψ sono invece di segno contrario e quindi **si sottraggono**, formando il piccolo lobo "negativo".



Formazione di un orbitale ibrido sp^3 . I segni + e - indicano il segno delle Ψ e non cariche elettriche

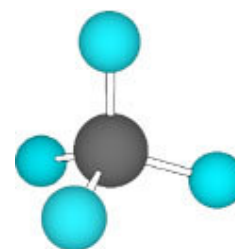
La particolare geometria degli orbitali ibridi sp^3 è ideale per la formazione di legami covalenti ottimali. Infatti, il legame che risulta dalla combinazione di un elettrone sp^3 e, ad esempio, l'elettrone $1s$ dell'idrogeno è un legame fortemente concentrato nella regione fra i due nuclei ed è simmetrico rispetto alla linea che li unisce. Questo tipo di legame è definito **legame σ** . È un legame direzionale e di massima sovrapposizione degli orbitali atomici coinvolti; ha quindi simmetria cilindrica lungo l'asse che unisce i due nuclei degli atomi legati.



Legame sigma carbonio-idrogeno

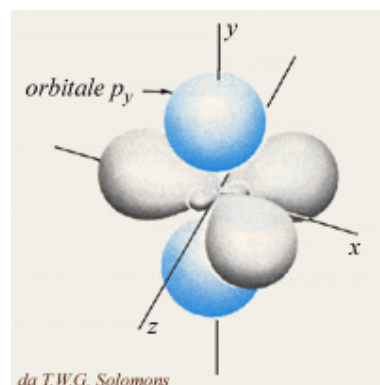
Si tenga infine ben presente che gli orbitali ibridi **non esistono** nell'atomo isolato, ma solo quando questo forma legami covalenti.

La situazione che abbiamo appena descritto - l'ibridazione sp^3 - caratterizza gli **ALCANI**, gli idrocarburi in cui il carbonio forma quattro legami di tipo σ , disposti nello spazio con geometria **tetraedrica**. Il composto più semplice di questa famiglia è il **metano**, CH_4 , che è anche il più semplice dei composti organici. Nell'immagine a fianco è rappresentata la struttura 3D della molecola del metano.

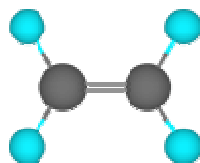


L'ibridazione sp^3 non è tuttavia l'unica possibilità del carbonio di ibridare i suoi quattro orbitali atomici. Oltre a questa, ve ne sono altri due tipi: l'ibridazione sp^2 e l'ibridazione sp .

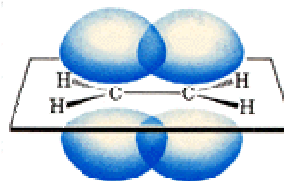
Nell' **ibridazione sp^2** , vengono ibridati l'orbitale $2s$ e solo due orbitali $2p$, in modo da formare **tre** orbitali ibridi equivalenti, che si dispongono su un piano con angoli di 120° l'uno dall'altro. La geometria è quindi **planare-triangolare**. L'orbitale $2p$ che non partecipa all'ibridazione è disposto perpendicolarmente al piano sul quale giacciono gli orbitali ibridi. Si tenga presente che nella rappresentazione degli ibridi sp^2 riportata a fianco, abbiamo supposto che l'orbitale che non ha partecipato all'ibridazione sia il $2p_y$, ma avrebbe potuto essere uno qualsiasi dei tre orbitali $2p$. I tre orbitali ibridi complanari formano legami σ , mentre l'orbitale $2p$ non ibridato forma un cosiddetto legame π con un orbitale $2p$ di un altro atomo di carbonio con la stessa ibridazione.



L'ibridazione sp^2 si incontra nei composti che contengono un doppio legame C-C. Il doppio legame è quindi costituito da un forte legame σ tra due orbitali ibridi sp^2 , e da un legame più debole, π , che si forma dalla sovrapposizione "laterale" di due orbitali puri 2p non ibridati. Tra gli idrocarburi, il doppio legame C-C caratterizza la classe degli **ALCHENI**. L'**etene**, C_2H_4 , è il primo termine di questa serie.



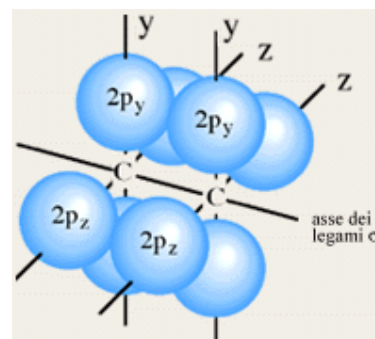
Doppio legame C-C
nell'Etene



Legame π nella molecola
dell'Etene

Affinché possa realizzarsi il legame π , gli orbitali p coinvolti devono essere **paralleli** fra loro: solo in queste condizioni, infatti, la sovrapposizione fra i due orbitali è massima. Ogni deviazione da questa reciproca orientazione riduce il grado di sovrapposizione, che diventa nulla quando gli orbitali p sono disposti a 90° l'uno rispetto all'altro. Per questo motivo, lungo l'asse di un doppio legame **non si può avere libera rotazione**, che è invece possibile attorno al legame semplice σ . L'energia del legame π è circa 60 kcal/mole e questo valore corrisponde alla barriera energetica che si oppone alla rotazione intorno al doppio legame. Viceversa, essendo il legame σ un legame a simmetria assiale, non vi sono motivi che impediscano la rotazione intorno all'asse di legame: comunque sia "ruotato", il legame σ mantiene la stessa sovrapposizione degli orbitali impegnati nel legame. Nel caso del legame σ , la barriera energetica che si oppone alla rotazione è abbondantemente inferiore (3-6 kcal/mole) e dipende principalmente da fattori sterici strutturali che esamineremo in seguito. In sintesi, il doppio legame **C-C** rappresenta un punto di "rigidità" della molecola, che ha numerose implicazioni sulle proprietà chimico-fisiche della molecola stessa.

Nel caso, infine, dell' **ibridazione sp**, solo l'orbitale 2s e un orbitale 2p ($2p_x$ nell'esempio a fianco) sono ibridati, generando 2 orbitali ibridi equivalenti, orientati in direzioni opposte lungo una linea retta. I due rimanenti orbitali 2p puri ($2p_y$ e $2p_z$ nell'esempio) si dispongono ortogonalmente all'asse degli ibridi sp e ortogonalmente l'uno rispetto all'altro. Questo tipo di ibridazione si incontra negli **ALCHINI**, gli idrocarburi caratterizzati dal triplo legame **C-C**. Gli ibridi sp formano due legami σ , uno dei quali con un orbitale ibrido sp di un altro atomo di carbonio; ciascuno dei due orbitali 2p puri forma invece un legame di tipo π con il corrispondente orbitale 2p puro dell'altro atomo di carbonio. Il triplo legame è quindi costituito da un legame σ e due legami π . La sua geometria è pertanto **lineare**, con angoli di 180° .



*I due atomi di carbonio impegnati nel triplo legame
Per motivi di chiarezza, gli ibridi sp non sono rappresentati*

Energie e distanze di alcuni legami tipici della chimica organica

Legame	Energia (Kcal/mole)	Distanza (Å)	Legame	Energia (Kcal/mole)
C - H	99	1.12	C = N	147
C - C	83	1.53	C - N (triplo legame)	207
C = C	145	1.34	C - Cl	78
C = C (benzene)		1.40	Cl - Cl	58
C - C (triplo legame)	192	1.21	H - Cl	102
C - O	80	1.43	C - S	65
C = O	166	1.20	O - H	111
C - N	68	1.47	H - H	103

Scissione del legame

Le reazioni della chimica organica implicano normalmente la rottura di legami e la formazione di nuovi. Poiché il legame è sempre formato da una *coppia di elettroni condivisa* da due atomi (A:B), esso può scindersi essenzialmente in due modi:

1) OMOLITICO o RADICALICO. In questo caso, ciascun atomo si "prende" un elettrone ($A:B \rightarrow A\bullet + B\bullet$) e si originano dei *radicali*. Le reazioni che comportano questo tipo di scissione si dicono *radicaliche*; sono piuttosto violente, esplosive, e spesso procedono con un meccanismo "a catena" poiché i radicali, per la presenza dell'elettrone spaiato, sono molto reattivi ed hanno un tempo di vita molto breve. La formazione di radicali è un processo che richiede una certa energia: è favorita dal calore e dai raggi U.V. Molto difficile in solventi polari, avviene più rapidamente in solventi apolari. La rottura omolitica è tipica del legame σ .

2) ETEROLITICO o IONICO. In questo tipo di scissione il doppietto è preso interamente da uno dei due atomi e si formano quindi un *anione* e un *catione* ($A:B \rightarrow A:^- + B^+$). La rottura eterolitica è frequente nei legami π , oppure quando vi sia una certa differenza di elettronegatività tra i due atomi legati. Gli ioni che si formano sono anch'essi piuttosto reattivi, ma hanno una vita media

più lunga dei radicali. La maggioranza delle reazioni organiche procede attraverso meccanismi "ionici"; le reazioni radicaliche sono per lo più limitate agli alcani o a reazioni di polimerizzazione.

1.3 Gli idrocarburi : classificazione

Come suggerisce il nome, gli idrocarburi sono i composti del carbonio con l'idrogeno. Sono le molecole di base della chimica organica poiché, oltre ad essere molto numerosi, tutti gli altri composti si possono considerare come derivati da essi per sostituzione di un atomo di idrogeno con un cosiddetto **gruppo funzionale**, quel gruppo chimico, cioè, che conferisce al composto proprietà caratteristiche, diverse da quelle dell'idrocarburo di origine.

Gli idrocarburi, come del resto tutti i composti organici, possono essere suddivisi in tre grandi gruppi:

- **Alifatici e Aliciclici**
- **Aromatici**
- **Eterociclici**

Il primo gruppo comprende i composti **alifatici** (dal greco $\alpha\lambda\epsilon\iota\phi\alpha$: olio, grasso), sinonimo di composti **a catena aperta**, o aciclici, e gli **aliciclici**, o ciclici, composti chiusi **ad anello**, con proprietà relativamente simili agli alifatici. Gli idrocarburi alifatici possono essere ulteriormente suddivisi in varie sottoclassi.

Gli **aromatici** sono composti caratterizzati da proprietà chimiche del tutto particolari che, come vedremo in seguito, ne fanno un gruppo omogeneo, completamente distinto dagli altri idrocarburi. Gli aromatici in senso stretto sono gli idrocarburi che contengono almeno un anello benzenico.

Gli **eterocicli**, infine, sono composti ciclici, contenenti nell'anello atomi **diversi dal carbonio**. Al limite, possono esserci eterocicli che non contengono nessun atomo di carbonio.



Gli idrocarburi *saturi* (Alcani) sono caratterizzati da una certa inerzia chimica. Il termine alternativo di PARAFFINE (dal latino *parum affinis*) deriva appunto dal fatto che questi composti hanno scarsa tendenza a reagire, perfino con acidi e basi forti. Quando reagiscono danno principalmente **reazioni di sostituzione**. Le reazioni caratteristiche degli idrocarburi *insaturi* sono invece **reazioni di addizione**, le quali tendono a portare la molecola alla condizione satura di ibridazione sp^3 .

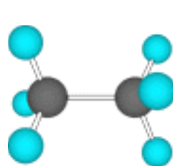
Idrocarburi saturi: Alcani

Contenuto

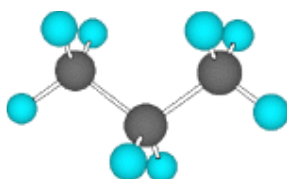
1. Generalità
2. Nomenclatura IUPAC
3. Proprietà fisiche
4. Proprietà chimiche
5. Reazioni caratteristiche
6. Metodi di preparazione

Generalità

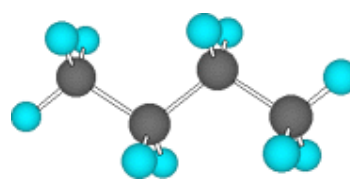
Il primo termine della serie degli alcani è il **metano** (CH₄); seguono **etano** (C₂H₆), **propano** (C₃H₈) e **butano** (C₄H₁₀).



etano



propano

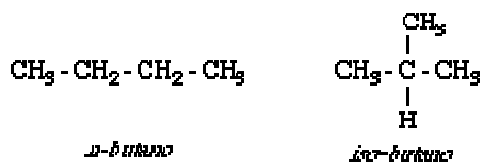


butano

I termini successivi vengono chiamati genericamente *n-ano* (dove n = penta, esa, epta, otta, ecc.)

A partire dal butano si incontra negli alcani il fenomeno della **isomeria**. *Si ha isomeria quando due molecole che hanno la stessa formula bruta, hanno struttura diversa.*

Il **butano** ha due isomeri: il **normalbutano** (*n*-butano) e l'**isobutano** (o 2-metilpropano).



Si definisce "normale" la struttura lineare, mentre si parla di forme "iso" quando la catena è ramificata, e più precisamente quando, comunque si consideri la molecola, la massima lunghezza è sempre la stessa. Lo studente verifichi che, in pratica, gli isoalcani hanno sempre un metile laterale legato al *secondo* carbonio della catena *normale*.

Nomenclatura IUPAC degli Alcani

Sono elencate di seguito alcune delle regole principali, definite dalla IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) per la nomenclatura degli alcani:

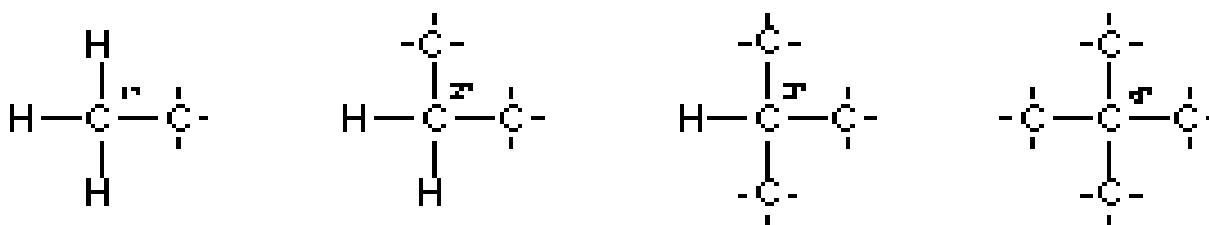
1. Si sceglie come struttura base la catena più lunga possibile.
2. Si considera il composto come derivato da questa struttura per sostituzione degli atomi di idrogeno con gruppi alchilici.

[Si dicono alchilici quei gruppi che contengono un idrogeno in meno del relativo alcano. Il nome di questi gruppi si ottiene semplicemente sostituendo con *-ile* il suffisso *-ano* dell'alcano corrispondente: CH₃-, metile; CH₃-CH₂-, etile; CH₃-CH₂-CH₂-, propile; ecc.]

3. Si numerano gli atomi di carbonio della catena principale cominciando dall'estremità che permette di usare i numeri più bassi per indicare i sostituenti.
4. Se lo stesso gruppo compare più di una volta come catena laterale, si aggiunge il prefisso *di-*, *tri-*, *tetra-*, ecc.
5. Se vi sono gruppi alchilici diversi legati alla catena principale si elencano in ordine di grandezza crescente (prima i metili, poi gli etili, i propili, i butili, ecc.).

Classificazione degli atomi di carbonio

È spesso utile classificare un atomo di carbonio di un alcano *in base al numero di altri atomi di carbonio a cui è legato*. Un atomo di carbonio potrà quindi essere detto: **primario**, **secondario**, **terziario** o **quaternario**, a seconda che legni uno, due, tre o quattro altri atomi di carbonio.



Proprietà fisiche degli alcani

La molecola degli alcani è **apolare** in quanto comprende solo legami covalenti, disposti in modo del tutto simmetrico. Le attrazioni intermolecolari sono dunque dovute a deboli forze di **Van der Waals**, tanto più forti quanto più grande è la molecola. Per questo motivo, il punto di fusione ed il punto di ebollizione sono piuttosto bassi ed aumentano con le dimensioni della molecola. I primi quattro termini della serie sono infatti *gassosi* a temperatura ambiente. Inoltre si può osservare che gli isomeri ramificati hanno punto di ebollizione più basso dell'isomero a catena lineare. Gli alcani non sono solubili in acqua, mentre lo sono in solventi apolari, quali benzene, cloroformio, etere, ecc.

Reazioni degli alcani

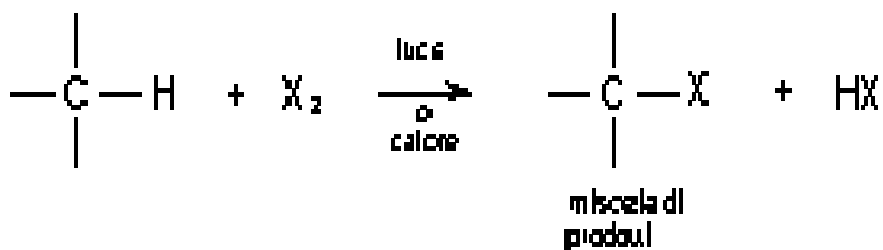
Gli alcani sono **inerti** verso la maggior parte dei reagenti e danno solo poche reazioni che avvengono *in condizioni drastiche, con produzione di miscele di prodotti*. Oltre che nell'acqua, sono insolubili in acidi e basi diluiti e nell'acido solforico concentrato, mentre la maggior parte delle sostanze organiche si scioglie in almeno uno di questi solventi.

Poiché in essi sono presenti legami covalenti pressoché omopolari, non si possono avere reazioni di tipo ionico. Gli alcani danno, invece, **reazioni radicaliche**, esplosive se l'alcano è di basso peso molecolare. Solo una particella altamente reattiva (come un atomo o un radicale libero) è infatti in grado di rompere un legame **C-H** o **C-C** dell'alcano. Il processo che richiede condizioni drastiche è la formazione della particella reattiva.

Le reazioni caratteristiche degli alcani sono:

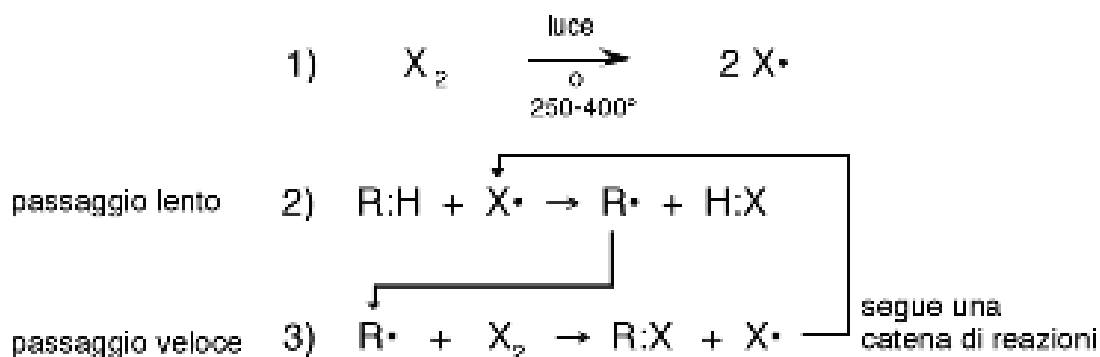
1. **Alogenazione**
2. **Ossidazione**

1 Alogenazione



Meccanismo di reazione

1. Per azione della luce U.V. (o della temperatura: 250°-400°) il Cl₂ o il Br₂ si scindono in radicali Cl• o Br•, estremamente reattivi.
2. Un radicale alogeno strappa un H all'alcano, che forma un *radicale alchilico*, R•
3. Questo, a sua volta, strappa un atomo di alogeno da una molecola di alogeno per formare l'*alogenuro alchilico*, R:X



La catena di reazioni può interrompersi per uno dei seguenti eventi:



La reazione (2), che è il *passaggio difficile*, controlla la velocità di tutta la reazione. La formazione di un radicale alchilico è in realtà difficile ma, una volta formatosi, il radicale si trasforma rapidamente in alogenuro alchilico.

2 Ossidazione

Nella chimica organica è importante tener presente che:

Un atomo di carbonio si ossida tanto più facilmente, quanto più il suo grado di ossidazione è elevato. Il legame preferenziale per l'ossidazione è il legame C - H.

Gli alcani si ossidano quindi piuttosto difficilmente e, quando lo fanno, vanno automaticamente al massimo grado di ossidazione (CO₂):



La combustione totale fino a H_2O e CO_2 è una proprietà caratteristica dei composti organici; viene anzi spesso usata per la determinazione del contenuto di C e H in una sostanza organica. Altrimenti l'ossidazione per combustione non ha altra importanza che per la *produzione di calore*: la combustione degli idrocarburi produce infatti notevoli quantità di calore (ad esempio, il "calore di combustione" del metano è di 213 kcal/mole).

Metodi di preparazione degli alcani

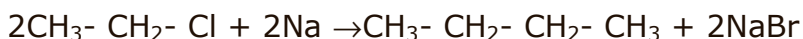
1. Idrogenazione degli alcheni
2. Reazione di Wurtz
3. Riduzione di alogenuri alchilici
 - a) Mediante reattivi del Grignard
 - b) Riduzione con metalli
4. Distillazione frazionata dei petroli (solo per alcani inferiori: da C_1 a C_5)

1 Reazione di Wurtz

Questa sintesi serve solo per preparare alcani simmetrici a numero pari di atomi di carbonio.

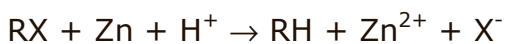


Esempi:



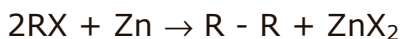
2 Riduzione di alogenuri con metalli

Questa reazione si fa in ambiente **acido** e comporta semplicemente la sostituzione di un atomo di alogeno con un atomo di idrogeno:



Si tratta di una reazione di ossidoriduzione, in cui il C che lega l'alogeno si riduce e il metallo si ossida.

Oppure, analogamente alla reazione di Wurtz, si può sfruttare lo Zn metallico per strappare l'alogeno all'alogenuro e si ottengono così due radicali che si legano per dare un alcano, anche in questo caso simmetrico e con numero pari di atomi di carbonio (*reazione di Frankland*):



Cap. 3 Idrocarburi insaturi: Alcheni

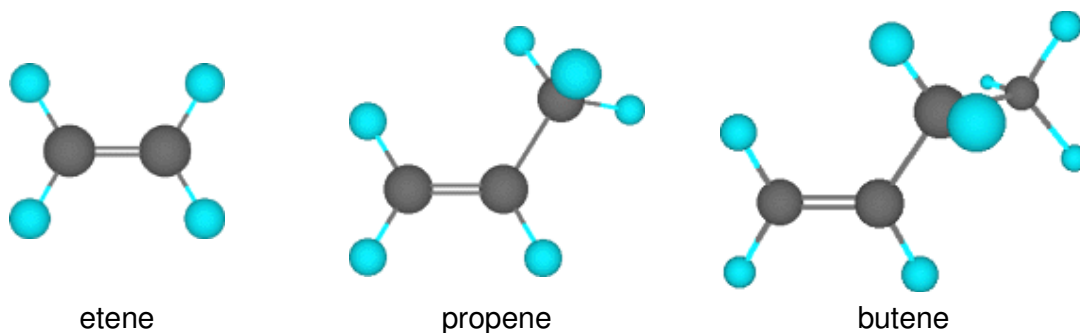
Contenuto

1. Generalità
2. Isomeria cis-trans
3. Addizione elettrofila
4. Reazioni di ossidazione
5. Metodi di preparazione

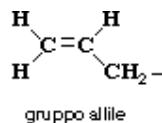
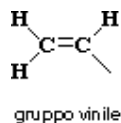
3.1 Generalità

Gli alcheni sono gli idrocarburi caratterizzati dalla presenza di un *doppio legame* carbonio-carbonio.

Il suffisso distintivo della serie è **-ene**: il primo termine è l'**Etene**, o etilene, cui seguono *Propene* (C₃H₆) e *Butene* (C₄H₈).

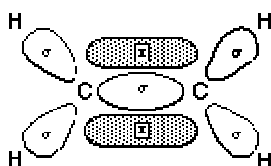


È importante ricordare il nome di due gruppi alchenilici, **vinile** (CH₂ = CH -) e **allile** (CH₂ = CH - CH₂-):



Questi termini, non ricavati dal nome dell'alchene corrispondente, sono nomi correnti, accettati dalla IUPAC, e sono spesso usati nella nomenclatura di alcuni alcheni-derivati.

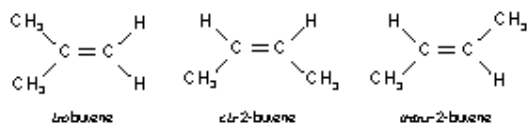
Il doppio legame carbonio-carbonio è formato da un forte legame σ (energia di legame ca. 83 kcal/mole), derivante dalla sovrapposizione di due orbitali sp^2 dei due atomi di carbonio e da un debole legame π (energia di legame ca. 62 kcal/mole), dato dalla parziale sovrapposizione dei due orbitali p non ibridati. Il doppio legame è quindi più forte di un legame semplice (145 contro 83 kcal/mole) e la distanza di legame risulta inferiore (1,34 contro 1,53 Å). Anche la lunghezza del legame C-H nell'etene è minore di quella nell'etano (1.09 contro 1.12 Å); di conseguenza nell'etene l'energia del legame C-H è maggiore di quella nell'etano. Questo è spiegato dal fatto che nell'etene il legame C-H è di tipo sp^2-s , mentre nell'etano è di tipo sp^3-s : cioè nell'etene ha un maggior carattere "s" (ed un minor carattere "p") che nell'etano. L'orbitale s è molto più vicino al nucleo di un orbitale p e quindi, aumentando il carattere "s", diminuisce la dimensione reale dell'orbitale ibrido e con essa la lunghezza del legame che si forma con un altro atomo.



3.2 Isomeria geometrica

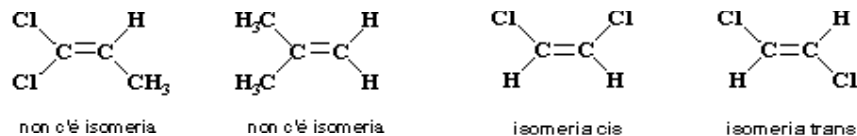
A partire dal butene si incontra il fenomeno dell'**isomeria** negli alcheni.

A seconda della posizione del doppio legame, il butene può esistere come 1-butene o 2-butene; il 2-butene può a sua volta avere **tre** strutture diverse:



I 2-buteni sopra illustrati non sono semplicemente *isomeri*, ma sono **stereoisomeri**. Si definiscono infatti così quegli isomeri che differiscono *soltanto* per la disposizione nello spazio degli atomi. Più precisamente sono **diastereoisomeri** perché **non sono l'uno l'immagine speculare dell'altro** (non sono *enantiomeri*). Se osserviamo bene, possiamo notare che la loro isomeria è dovuta alla mancanza di rotazione attorno al doppio legame carbonio-carbonio. Questo tipo di isomeria si definisce *isomeria geometrica* (o isomeria cis-trans) e quindi i 2-buteni sono **isomeri geometrici**.

Il fenomeno della isomeria geometrica si ritrova in tutte le classi di composti che contengono *un doppio legame*. Tuttavia, l'isomeria geometrica non può esistere se uno dei due atomi impegnati nel doppio legame è legato a due gruppi uguali:



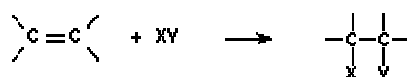
Due diastereoisomeri hanno proprietà fisiche diverse (punto di fusione, punto di ebollizione, densità, indice di rifrazione diversi).

Due diastereoisomeri hanno proprietà chimiche simili ma non uguali (ad esempio, reagiscono con un dato reagente con velocità diverse).

I *cis*-alcheni hanno un leggero momento polare, che è invece zero nei *trans*-alcheni: per questo motivo, l'isomero *cis* ha un p.e. un po' più alto dell'isomero *trans*.

3.3 Addizione elettrofila

Per il fatto di possedere un doppio legame carbonio-carbonio, gli alcheni *sono molto reattivi* e danno reazioni tipiche di addizione, che portano alla formazione di composti saturi.

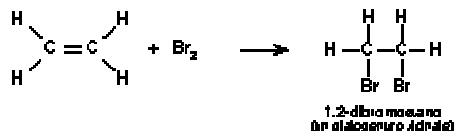


La reazione di addizione è quella reazione in cui il reagente viene semplicemente sommato alla molecola; questo tipo di reazione è evidentemente limitato ai composti contenenti atomi di carbonio legati da legami multipli.

Gli elettroni π esercitano nel legame un'azione molto minore degli elettroni σ e inoltre si trovano ad una distanza maggiore dal nucleo: sono quindi meno saldamente legati e perciò *più disponibili* per un reattivo alla ricerca di elettroni. Il doppio legame risulta, in definitiva, una *sorgente di elettroni*; agisce cioè come una *base di Lewis*. È ovvio quindi che tenda a reagire con composti (acidi di Lewis) che sono alla ricerca di elettroni (elettrofili). La reazione tipica degli alcheni è l'**addizione elettrofila**, l'addizione cioè di reagenti acidi. La reazione di addizione al doppio legame è un esempio di reazione che procede con rottura eterolitica del legame.

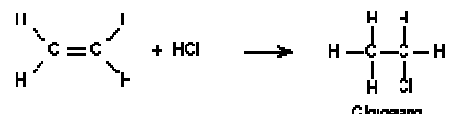
Le reazioni di addizione tipiche degli alcheni sono:

3.3.1. Addizione di alogeni



Si usa Cl_2 o Br_2 ; lo iodio generalmente non reagisce. Questa reazione avviene bene in solventi apolari e a temperatura ambiente o più bassa; è bene evitare temperature più alte e l'esposizione alla luce U.V. per possibili reazioni di sostituzione.

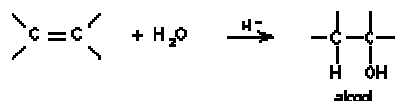
3.3.2 Addizione di acidi alogenidrici



Il meccanismo è del tutto analogo al precedente.

3.3.3 Addizione di acqua o idratazione

Gli alcheni sono inerti rispetto all'acqua pura: la dissociazione in H_3O^+ e OH^- è infatti troppo piccola per poter dar luogo a reazioni elettrofile. Se invece operiamo *in ambiente acido*, avviene la reazione di addizione con formazione di un alcol, secondo il solito meccanismo.

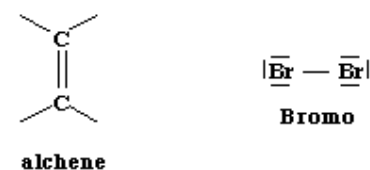


C'è solo da notare che nel secondo passaggio si ha l'addizione al carbocatione di un'intera molecola di H_2O (evidentemente non di OH^- dato che siamo in ambiente acido) e successivamente l'eliminazione di un H^+ (che va a ricostituire l'ambiente) da parte dell'ossigeno divenuto temporaneamente positivo.

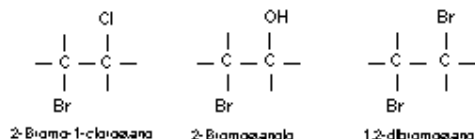
Meccanismo dell'addizione elettrofila

Il meccanismo della reazione di addizione elettrofila è qui esemplificato per l'addizione di un alogeno.

Poiché il doppio legame è *sorgente di elettroni*, è logico pensare che ci sia un primo passaggio in cui l'addendo agisce come *reagente elettrofilo*, in cui cioè si comporta come un acido, legandosi come ione positivo e dando luogo alla formazione di un **carbocatione**. Mentre ciò è facilmente comprensibile nel caso di un reattivo polare quale un acido alogenidrico o l'acqua stessa, più difficile è spiegare come possa essere strappato un alogenione positivo da una molecola apolare come quella di un alogeno. In realtà, man mano che la molecola di alogeno si avvicina al doppio legame, questo induce in essa una *polarizzazione* in modo che, per effetto elettrostatico, l'atomo più vicino al doppio legame vede respinto dalla parte opposta il doppietto di legame e si carica positivamente, mentre l'altro atomo, su cui si addossa il doppietto, assume una carica parzialmente negativa. L'atomo di alogeno reso parzialmente positivo diviene un reattivo elettrofilo (un acido di Lewis) ed è fortemente attratto dal doppio legame. Si spezza il legame alogeno-alogeno e si formano uno *ione bromonio ciclico* intermedio e un alogenione negativo. L'esistenza di un effettivo catione intermedio parrebbe confermata dal fatto che questa reazione dà sempre l'addizione *trans* (è cioè stereospecifica). Infatti, il Br^+ impedirebbe l'attacco da parte del Br^- dal lato a cui si trova legato e quindi l'attacco sarebbe possibile solo dalla parte opposta, dando luogo ad una forma *trans*.

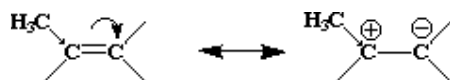


Una prova della validità di questo meccanismo è costituita dal fatto che, se effettivamente si forma un carbocatione tipo quello ipotizzato, questo potrà reagire non solo col bromoione, ma anche con qualsiasi altro anione eventualmente presente, come Cl^- , I^- , NO_3^- , H_2O , etc. Infatti, se si mette l'etene in una soluzione di NaCl , non accade nulla, se invece si introduce il bromo, si possono formare vari composti, tutti contenenti il Br più Cl , OH o altro Br :

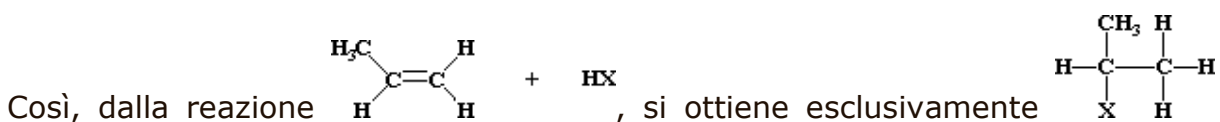


Regola di Markovnikov

Finora abbiamo tacitamente considerato il caso di addizioni a molecole simmetriche, situazioni in cui era indifferente la posizione di addizione dell'elettrofilo. Nel caso dell'addizione ad un termine superiore all'etene, contenente quindi almeno un radicale alchilico, l'alchene possiede già una polarizzazione, dovuta all'*effetto induttivo*, elettrondonatore (elettron-respingente), del radicale alchilico:



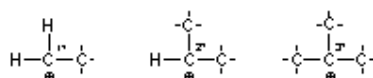
In tal caso, l' H^+ (o l'addendo positivo) si lega al carbanione, mentre l'addendo negativo (o la base) si lega al carbocatione.



Possiamo quindi enunciare la seguente regola, nota come **regola di Markovnikov**:

Nell'addizione di un acido ad un doppio legame carbonio-carbonio, l'idrogeno si lega al carbonio che ha già il maggior numero di idrogeni legati a sé.

La regola di Markovnikov trova spiegazione logica considerando la scala di stabilità dei carbocationi. Analogamente alla classificazione degli atomi di carbonio, un carbocatione può essere *primario*, *secondario* o *terziario*, a seconda che legni uno, due o tre altri atomi di carbonio:

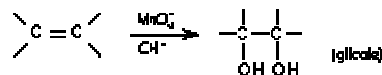


La stabilità dei carbocationi in ordine decrescente può essere ordinata come segue: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3^+$. La spiegazione di ciò è da ricercare *nella capacità dei gruppi alchilici* (elettrondonatori) di "*disperdere*" la carica positiva del carbocatione. Più sono i gruppi alchilici e maggiormente "dispersa" è la carica positiva del carbonio e più stabile è quindi il carbocatione.

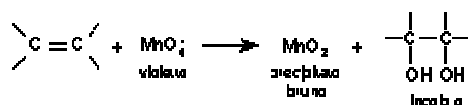
La regola di Markovnikov può essere così generalizzata: *L'addizione elettrofila ad un doppio legame carbonio-carbonio implica la formazione intermedia del carbocatione più stabile e cioè dell'ordine maggiore possibile.*

3.4 Reazioni di ossidazione

a) Reazioni con permanganato



È una *ossidrilazione* dell'alchene che può essere usata per la produzione di *glicoli* (alcoli bioossidrilati). Può anche essere usata come prova analitica (saggio di Baeyer) per riconoscere gli alcani dagli alcheni. Infatti il permanganato, che è violetto, si decolora riducendosi nella reazione con l'alchene:



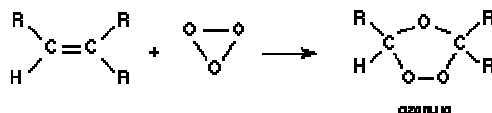
Purtroppo questo avviene anche con alchini, con aldeidi o con altri composti facilmente ossidabili e quindi non è una prova da considerarsi *sufficiente* per poter dire che ciò che ha reagito è sicuramente un alchene.

b) Ozonolisi

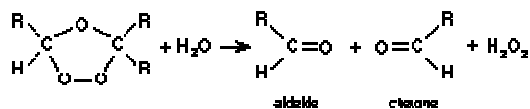
È una reazione di scissione in cui il doppio legame viene completamente spezzato con formazione di due molecole più piccole. L'ozono è un reattivo molto forte ed è capace di impegnare non solo gli elettroni π ma anche i σ del doppio legame.

La reazione avviene in due passaggi:

1) L'ozono si somma al doppio legame carbonio-carbonio per formare l'ozonuro:



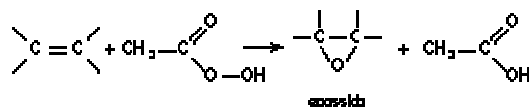
2) Per successiva idrolisi si ottengono aldeidi e chetoni come prodotti di scissione:



Si introduce in genere un agente riducente (es. Zinco) per impedire la formazione di H_2O_2 che, reagendo con l'aldeide, darebbe un acido carbossilico.

c) Reazione con perossiacidi

Trattando un alchene con un perossiacido (ad esempio, acido perossiacetico) si ottiene un **epossido**.



Gli epossidi sono composti *estremamente reattivi*. Devono la loro alta reattività all'anello triatomico il quale, essendo in forte tensione (vedi § 6.5; 6.6), tende ad aprirsi facilmente.



Il più semplice degli epossidi, senza dubbio il più importante, è l'**ossido di etilene** che può essere preparato semplicemente per ossidazione con O_2 a 250° , in presenza di un catalizzatore (Ag).

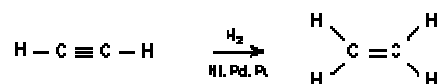


3.5 Metodi di preparazione degli alcheni

Gli alcheni si possono ottenere per:

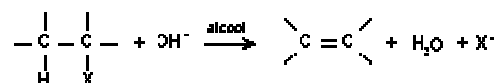
1. Riduzione degli alchini (3.5.1)
2. Deidrogenazione di alogenuri alchilici (3.5.2)
3. Dealogenazione di dialogenuri vicinali (3.5.3)
4. Disidratazione degli alcoli (3.5.4)

3.5.1 Riduzione degli alchini

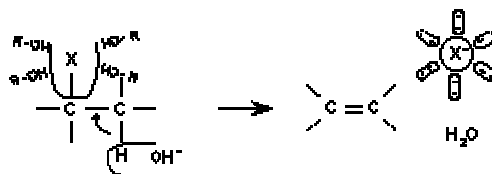


Affinché la idrogenazione dell'alchino non si spinga troppo avanti (si potrebbe infatti arrivare ad un alcano), si usano i cosiddetti catalizzatori "avvelenati" in modo che la loro azione sia un poco "inibita".

3.5.2 Deidroalogenazione di alogenuri alchilici



La funzione dell' OH^- è quella di strappare un H^+ al carbonio; contemporaneamente si stacca l'alogenione (per solvatazione da parte delle molecole del solvente) e si forma il doppio legame.



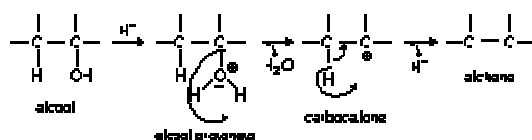
Occorre scegliere un solvente che sia polare (per staccare l'alogenione) e nel quale non sia molto alta la concentrazione degli ossidrioni; altrimenti si avrebbe la sostituzione dell'alogeno con l' OH^- (si formerebbe un alcol) e non il distacco di un idrogenione.

3.5.3 Dealogenazione di dialogenuri vicinali



È una reazione di tipo radicalico: infatti lo Zn strappa due radicali, cioè due atomi di alogeno (e non ioni).

3.5.4 Disidratazione degli alcoli



Si opera in presenza di H_2SO_4 concentrato, a 180°C . Nel primo passaggio l'alcol viene protonato e successivamente elimina una molecola d'acqua. Il carbocatione intermedio a sua volta espelle un protone e forma un doppio legame.