

L'atomo di carbonio

L'elemento chimico carbonio ha numero atomico 6 ($Z = 6$) e massa atomica relativa 12,011.

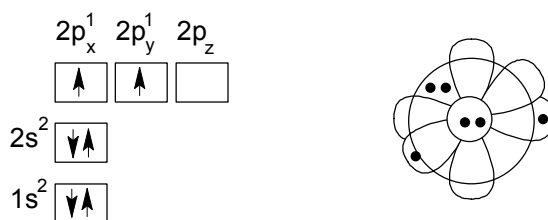
I suoi elettroni tendono a riempire progressivamente gli orbitali atomici, partendo dai sottolivelli dei livelli interni, più poveri di energia.

Il primo livello energetico, che coincide anche con il suo sottolivello, presenta un solo orbitale di forma sferica ($1s$) al cui interno possono stare al massimo due elettroni con spin opposto o antiparallelo.

Il secondo livello energetico è suddiviso in due sottolivelli:

- il più povero di energia è il sottolivello $2s$, con un solo orbitale di forma sferica che ha il raggio maggiore rispetto a quello dell'orbitale $1s$; l'orbitale $2s$ può contenere al massimo due elettroni, purché dotati di spin opposto;
- il sottolivello $2p$ è costituito invece da tre orbitali a forma di doppia pera contrapposta (2 lobi), con l'asse di maggiore allungamento coincidente con uno degli assi cartesiani dello spazio (x, y, z). Il secondo sottolivello può contenere al massimo sei elettroni (cioè due per ogni orbitale).

Il secondo livello energetico può quindi contenere un massimo di otto elettroni.



Rappresentazione schematica degli orbitali e degli elettroni del carbonio

Principio di esclusione di Pauli (si può enunciare in due modi equivalenti):

- All'interno di un orbitale atomico possono essere presenti contemporaneamente al massimo due elettroni, purché abbiano spin opposti (= spin antiparalleli).
- In uno stesso edificio atomico non vi possono essere due elettroni con tutti e quattro i numeri quantici uguali. Questo significa che se, per esempio, sono uguali i primi tre $[n, l, m]$ i due elettroni stanno nello stesso orbitale e quindi il quarto numero quantico $[s]$ deve essere diverso. Poiché si ha $s = + 1/2$ oppure $s = - 1/2$ è chiaro che i due elettroni devono avere spin opposti.

Orbitali degeneri o isoenergetici

Sono degli orbitali che, appartenendo allo stesso sottolivello energetico, hanno uguale forma, uguale dimensione, uguale contenuto energetico, ma sono orientati in modo diverso nello spazio attorno al nucleo.

Ad esempio i tre orbitali $2p$ sono fra loro degeneri (o isoenergetici) e sono orientati con la direzione di massimo allungamento secondo i tre assi cartesiani dello spazio (x, y, z). Condizione di stabilità di un atomo (o di una molecola) è che si raggiunga un certo grado di simmetria spaziale, possibilmente il più elevato.

Principio di massima molteplicità di spin o regola di Hund

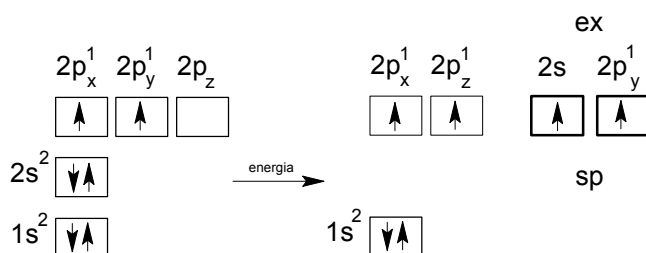
Se vi sono degli orbitali degeneri liberi, due elettroni piuttosto che rimanere con spin opposti all'interno di uno stesso orbitale, si dispongono sugli orbitali degeneri ancora liberi e con spin uguale (o parallelo).

Ibridazione degli orbitali del carbonio

Per spiegare la grande varietà di composti naturali del carbonio, oltre a quella che potremmo definire la struttura fondamentale, sono state ipotizzate altre tre strutture: le forme ibridate del carbonio.

Fornendo energia sufficiente all'atomo di carbonio, si ottengono alcuni orbitali di forma nuova rispetto a quella di partenza: questi orbitali, che risultano da una specie di rimescolamento energetico, vengono definiti come orbitali ibridi.

Nei processi di ibridazione del carbonio vengono coinvolti l'orbitale 2s ed i tre orbitali 2p (due sono orbitali $2p^1$ e uno è orbitale 2p vuoto).

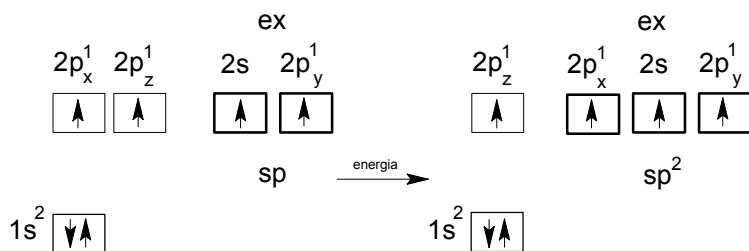


Fornendo una certa quantità di energia (E_1) all'atomo di carbonio normale, vengono interessati i due elettroni che fanno parte dell'orbitale 2s e l'orbitale 2p vuoto, privo di elettroni.

Si vengono a formare **due orbitali ibridi sp**, a forma di mazza da baseball, ognuno dei quali contiene un elettrone.

Nei due orbitali ibridi i singoletti elettronici si dispongono uno per orbitale e con spin uguali, paralleli.

Avere degli **orbitali ibridi sp** significa che alla loro formazione hanno **contribuito un orbitale s** (il 2s) ed **un orbitale p** (l'orbitale 2p vuoto).

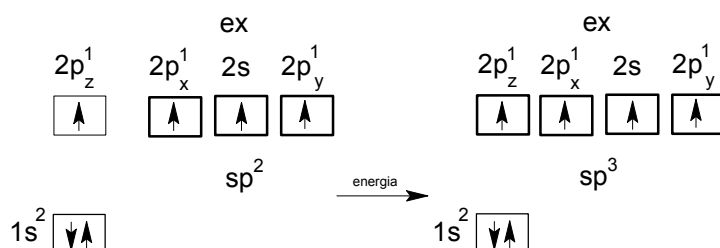


Fornendo ancora energia (E_2) all'atomo di carbonio sp, viene ad essere interessato anche uno degli orbitali 2p che conteneva un singoletto elettronico.

Si vengono a formare **tre orbitali ibridi sp²**, a forma di mazza da baseball, ognuno dei quali contiene un elettrone.

Nei tre orbitali ibridi sp^2 i singoletti elettronici si dispongono uno per orbitale e con spin uguali, paralleli.

Avere degli **orbitali ibridi sp^2** significa che alla loro formazione hanno **contribuito un orbitale s** (il 2s) e **due orbitali p** (l'orbitale 2p vuoto e uno dei due orbitali 2p¹ con il singoletto elettronico).



Fornendo ancora energia (E_3) all'atomo di carbonio sp^2 , viene ad essere interessato anche uno degli orbitali 2p che conteneva un singoletto elettronico.

Si vengono a formare **quattro orbitali ibridi sp^3** , a forma di mazza da baseball, ognuno dei quali contiene un elettrone.

Nei quattro orbitali ibridi sp^3 i singoletti elettronici si dispongono uno per orbitale e con spin uguali, paralleli.

Avere degli **orbitali ibridi sp^3** significa che alla loro formazione hanno **contribuito un orbitale s** (il 2s) e **tre orbitali p** (l'orbitale 2p vuoto e tutti e due gli orbitali 2p¹ con il singoletto elettronico).

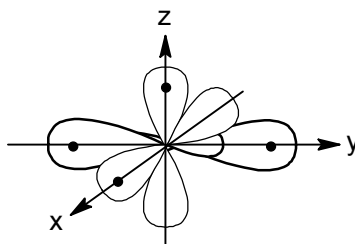
Tipi di legame che si formano tra due atomi di carbonio

Se **sono interessati due orbitali ibridi**, che si sovrappongono secondo il loro asse di maggiore allungamento, si ottiene un **legame di tipo σ** (sigma), legame che si forma per primo e si distrugge per ultimo.

Se **sono interessati due orbitali non ibridi di tipo 2p¹**, in compenetrazione parallela, si ottiene un **legame di tipo π** , che si forma dopo il legame di tipo σ e si distrugge prima di quest'ultimo.

Disposizione nello spazio degli orbitali ibridi del carbonio

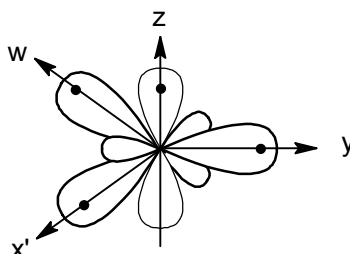
L'ibridazione sp è detta ibridazione lineare.



I due orbitali ibridati sp sono asimmetrici e quindi la distribuzione più simmetrica dei loro volumi si ottiene se, rispetto al nucleo, noi li rivolghiamo uno da una parte ed uno dall'altra, lungo la stessa direzione (ad esempio lungo l'asse y), quindi con una disposizione a 180°.

Si devono però sistemare ancora i due orbitali $2p^1$ non ibridi, che hanno la forma a doppia pera contrapposta. Verranno disposti nel piano xz , perpendicolare all'asse y , e i loro assi di allungamento coincideranno con gli assi x e z .

L'ibridazione sp^2 è detta ibridazione trigonale o planare.

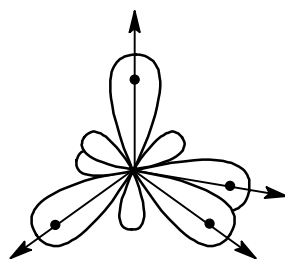


I tre orbitali ibridati sp^2 sono asimmetrici e quindi la distribuzione più simmetrica dei loro volumi si ottiene se, rispetto al nucleo, noi li disponiamo sul piano, con gli assi di maggiore allungamento disposti reciprocamente a 120° : possiamo definire questi assi con dei simboli di comodo (ad esempio: a , b , c).

Queste direzioni corrispondono infatti a quelle che, in un triangolo equilatero, congiungono il baricentro con i tre vertici. E' da ricordare che la minima figura chiusa nel piano è quella del triangolo e che il triangolo più simmetrico è quello equilatero (ed equiangolo).

Si deve però sistemare ancora l'orbitale $2p^1$ non ibrido, che ha la forma a doppia pera contrapposta. Verrà disposto con l'asse di allungamento che coinciderà, ad esempio, con l'asse z , perpendicolare al piano in cui giacciono gli assi a , b , c degli orbitali sp^2 ibridi.

L'ibridazione sp^3 è detta ibridazione tetraedrica o spaziale.



I quattro orbitali ibridati sp^3 sono asimmetrici e quindi la distribuzione più simmetrica dei loro volumi si ottiene se, rispetto al nucleo, noi li disponiamo non più sul piano, ma nello spazio, con gli assi di maggiore allungamento disposti reciprocamente a $109^\circ 28'$, come nei cavalli di Frisia (sbarramenti militari contro le incursioni dei carri armati nemici): possiamo definire questi assi con dei simboli di comodo (ad esempio: a , b , c , d).

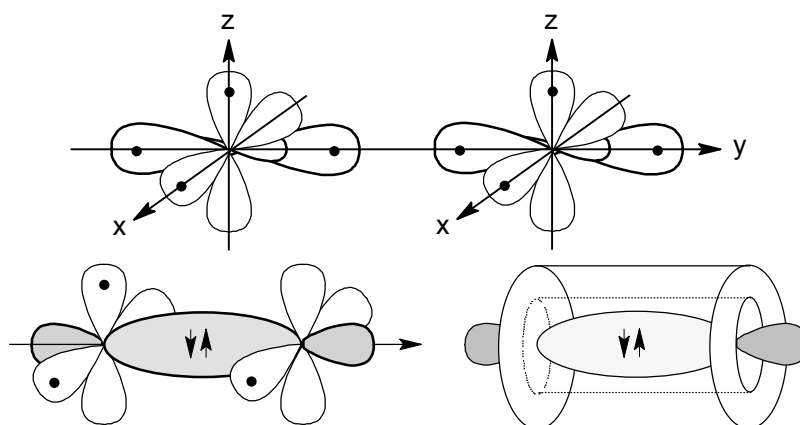
Queste direzioni corrispondono infatti a quelle che, in un tetraedro regolare, congiungono il baricentro con i quattro vertici. E' da ricordare che la minima figura poliedrica regolare e chiusa nello spazio è proprio quella del tetraedro regolare.

Inoltre questo solido ha un'altra interessante proprietà: tutte e quattro le sue facce sono dei triangoli equilateri, cioè delle figure poligonali chiuse che nel piano presentano la massima simmetria con il minor numero di lati possibili.

Tipi e numero di legami tra due atomi di carbonio ibridati e adiacenti

Nella Chimica Organica, la possibilità che ha l'atomo di carbonio di generare lunghe e articolate catene è detta **desmalusogenia**.

A) Ibridazione sp



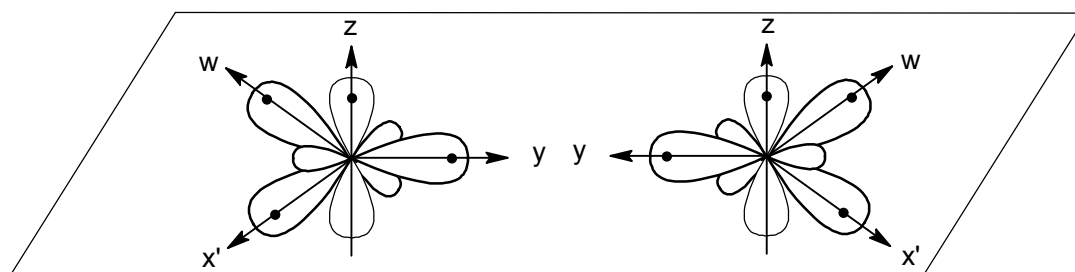
Se si hanno due atomi di carbonio adiacenti che sono ibridati sp , tra di essi si forma un triplo legame:

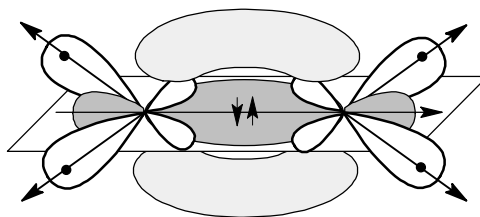
- 1) per primo si forma **un legame di tipo σ** , dovuto alla sovrapposizione massima e collineare dei due orbitali ibridati sp che, contrapposti (appartengono a due atomi diversi) si avvicinano nello spazio da destra e da sinistra lungo la direzione (per esempio) dell'asse y .
- 2) Si formano quindi **due legami di tipo π** , dovuti alle compenetrazioni parallele degli orbitali $2p^1$ che, nei due atomi di carbonio, sono orientati secondo le direzioni x e z . La struttura del doppio legame π viene rappresentata come la parte solida di un tubo cilindrico: in questa nube sono presenti i quattro elettroni coinvolti nei legami.

Ognuno dei due atomi di carbonio ha poi la possibilità di formare, alla sua destra o alla sua sinistra, un altro legame di tipo σ verso altri atomi di carbonio, contribuendo ad allungare la catena di atomi di carbonio.

Nella posizione del triplo legame non è permessa la rotazione molecolare.

B) Ibridazione sp^2





Se si hanno due atomi di carbonio adiacenti che sono ibridati sp^2 , tra di essi si forma un doppio legame:

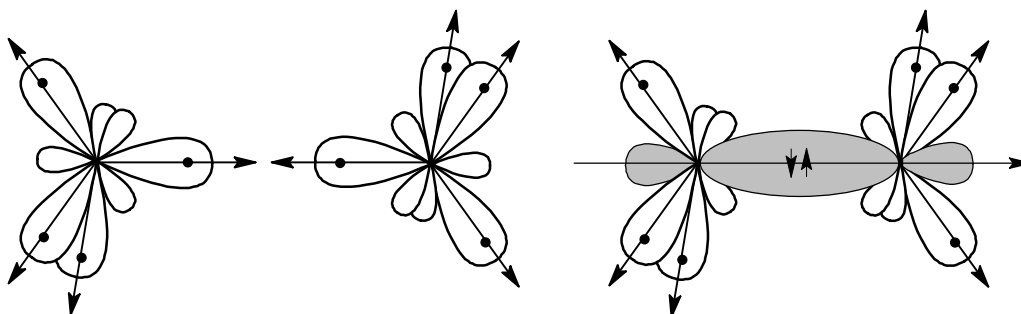
3) per primo si forma **un legame di tipo σ** , dovuto alla sovrapposizione massima e collineare dei due orbitali ibridati sp che, contrapposti (appartengono a due atomi diversi) si avvicinano nello spazio da destra e da sinistra lungo la direzione (per esempio) dell'asse y .

4) Si forma quindi **un legame di tipo π** , dovuto alla compenetrazione parallela degli orbitali $2p^1$ che, nei due atomi di carbonio, sono orientati secondo la direzione z .

Ognuno dei due atomi di carbonio ha poi la possibilità di formare, alla sua destra o alla sua sinistra e nel piano, altri due legami di tipo σ verso altri atomi di carbonio distinti, contribuendo ad allungare la catena di atomi di carbonio zigzagando sul piano e, al limite, la catena può chiudersi ad anello su se stessa (in genere ciò può avvenire facilmente con 5 o 6 atomi di carbonio ibridati sp^2).

Nella posizione del doppio legame non è permessa la rotazione molecolare.

C) Ibridazione sp^3



Se si hanno due atomi di carbonio adiacenti che sono ibridati sp^3 , tra di essi si forma un singolo legame: è **un legame di tipo σ** , dovuto alla sovrapposizione massima e collineare dei due orbitali ibridati sp^3 che, contrapposti (appartengono a due atomi diversi) si avvicinano nello spazio da destra e da sinistra lungo la direzione (per esempio) dell'asse y .

Ognuno dei due atomi di carbonio ha poi la possibilità di formare, lungo assi disposti a $109^\circ 28'$ tra di loro nello spazio, altri quattro legami singoli di tipo σ verso altri atomi di carbonio distinti, contribuendo ad allungare la catena di atomi di carbonio, zigzagando nello spazio e, al limite, la catena può chiudersi ad anello su se stessa (in genere ciò può avvenire con 5 o 6 atomi di carbonio ibridati, come nelle forme furanosiche e piranosiche degli zuccheri esosi).

Nella posizione del singolo legame è permessa la rotazione molecolare.

Serie alifatica

Idrocarburi saturi e insaturi

Gli idrocarburi sono composti binari, costituiti cioè da soli atomi di idrogeno (H) e di carbonio (C).

Sono classificati in idrocarburi alifatici ed idrocarburi aromatici.

Gli idrocarburi alifatici sono tutti quelli a catena lineare aperta o chiusa (idrocarburi ciclici) e sono denominati genericamente come alcani, alcheni, alchini o cicloalcani, cicloalcheni e cicloalchini.

Gli idrocarburi aromatici sono caratterizzati da una struttura elettronica particolare (*delocalizzazione*) che conferisce loro caratteristiche chimiche e strutturali tali da farli considerare una classe a parte.

Gli idrocarburi, a qualunque classe appartengano, hanno proprietà fisiche e chimiche assai simili. La natura covalente dei legami C-C e C-H (minima differenza di elettronegatività tra i due elementi) fa sì che in tali molecole non vi siano addensamenti elettronici e quindi non ci sia polarizzazione dei legami.

Ciò significa che gli idrocarburi sono sostanze con caratteristiche tipicamente apolari: infatti sono pochissimo solubili in acqua, hanno densità inferiore a quella dell'acqua, per cui vi galleggiano sopra.

Se ci sono solo legami semplici tra gli atomi di carbonio consecutivi, si hanno degli **idrocarburi saturi e tutti gli atomi di carbonio sono ibridati sp^3** (coordinazione tetraedrica o spaziale).

Se ci sono **due (o più) atomi adiacenti di carbonio collegati con doppio legame (ibridazione sp^2 o trigonale planare)** o con **triplo legame (ibridazione sp o lineare)** si hanno degli **idrocarburi insaturi**.

Idrocarburi	A catena aperta		A catena chiusa
Saturi	Alcani		Cicloalcani
Insaturi	Un doppio legame	Alcheni	Cicloalcheni
	Due doppi legami	Dieni	Cicloalcheni
	Più di due doppi legami	Polieni	Ciclopoli alcheni
	Un triplo legame	Alchini	Cicloalchini
			Aromatici o Areni

Alcani

Hanno formula generale C_nH_{2n+2} .

Vengono definiti anche come **paraffine** (dal latino *parum* = poco e *affinis* = reattivo) perché normalmente reagiscono, in modo esotermico, con l'ossigeno dell'aria solo quando c'è l'innesco con una scintilla o con una fiamma.

Sono degli idrocarburi saturi, a catena aperta, con soli legami semplici, perché tutti gli atomi di carbonio sono ibridati sp^3 (coordinazione tetraedrica).

Gli alcani hanno desinenza **-ano**.

Fino a quattro atomi di carbonio si fa riferimento alla nomenclatura tradizionale (metano, etano, propano, butano); proseguendo, da cinque atomi di carbonio in poi, si fa riferimento alla numerazione greca (pentano, esano, eptano, ottano, ecc..).

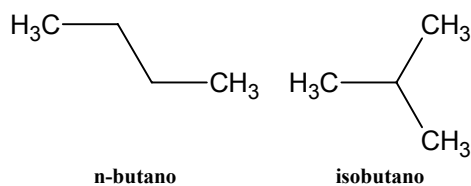
Fino a catene con 4 atomi di carbonio si hanno degli alcani gassosi; da 5 a 17 atomi di carbonio, si hanno alcani liquidi; più oltre si hanno alcani solidi.

La cosiddetta **serie omologa** inizia con il metano (CH_4) e continua perché ogni composto dopo l'etano (C_2H_6) differisce dal precedente per un gruppo ($-CH_2-$) in più.

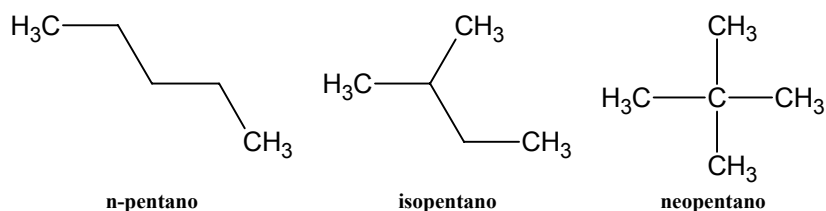
Stato fisico	n.	Formula bruta	Formula razionale	Nome	t_{fus}	t_{eb}	Densità kg/m^3
gas	1	CH_4	CH_4	Metano	- 182 °C	- 162 °C	
	2	C_2H_6	$CH_3 - CH_3$	Etano	- 172 °C	- 88,5 °C	
	3	C_3H_8	$CH_3 - CH_2 - CH_3$	Propano	- 187 °C	- 42 °C	
	4	C_4H_{10}	$CH_3 - (CH_2)_2 - CH_3$	n - Butano	- 138 °C	- 0,5 °C	
	4	C_4H_{10}		Isobutano	- 159 °C	- 11,7 °C	
liquido	5	C_5H_{12}	$CH_3 - (CH_2)_3 - CH_3$	n - Pentano	- 130 °C	36 °C	626
	5	C_5H_{12}		Isopentano	- 160 °C	28 °C	626
	6	C_6H_{14}	$CH_3 - (CH_2)_4 - CH_3$	n - Esano	- 195 °C	69 °C	659
	7	C_7H_{16}	$CH_3 - (CH_2)_5 - CH_3$	n - Eptano	- 90,5 °C	98 °C	684
	8	C_8H_{18}	$CH_3 - (CH_2)_6 - CH_3$	n - Ottano	- 57 °C	126 °C	703
	9	C_9H_{20}	$CH_3 - (CH_2)_7 - CH_3$	n - Ennano	- 54 °C	151 °C	718
10	$C_{10}H_{22}$	$CH_3 - (CH_2)_8 - CH_3$	n - Decano	- 30 °C	174 °C	730	

Quando il numero di atomi di carbonio è uguale o superiore a quattro ($C \geq 4$) si possono avere sia **catene lineari**, sia **catene ramificate** in modo vario.

I composti che ne derivano sono detti **isomeri di struttura** (alcuni Autori li definiscono **isomeri di catena**).



Il butano ha due isomeri



Il pentano ha tre isomeri

La molecola di alcano che ha perso un atomo di idrogeno è detta **radicale alchilico**; si sostituisce la desinenza *-ano* con la desinenza *-ile* e si indica un trattino vicino al carbonio interessato dalla sottrazione dell'idrogeno.

n.	Alcano			Radicale alchilico		
	Formula bruta	Formula razionale	Nome	Formula bruta	Formula razionale	Nome
1	CH ₄	CH ₄	Metano	- CH ₃	- CH ₃	Metile
2	C ₂ H ₆	CH ₃ - CH ₃	Etano	- C ₂ H ₅	- CH ₂ - CH ₃	Etile
3	C ₃ H ₈	CH ₃ - CH ₂ - CH ₃	Propano	- C ₃ H ₇	- CH ₂ - CH ₂ - CH ₃	Propile
4	C ₄ H ₁₀	CH ₃ - (CH ₂) ₂ - CH ₃	Butano	- C ₄ H ₉	- CH ₂ - (CH ₂) ₂ - CH ₃	Butile
5	C ₅ H ₁₂	CH ₃ - (CH ₂) ₃ - CH ₃	Pentano	- C ₅ H ₁₁	- CH ₂ - (CH ₂) ₃ - CH ₃	Pentile
6	C ₆ H ₁₄	CH ₃ - (CH ₂) ₄ - CH ₃	Esano	- C ₆ H ₁₃	- CH ₂ - (CH ₂) ₄ - CH ₃	Esile
7	C ₇ H ₁₆	CH ₃ - (CH ₂) ₅ - CH ₃	Eptano	- C ₇ H ₁₅	- CH ₂ - (CH ₂) ₅ - CH ₃	Eptile
8	C ₈ H ₁₈	CH ₃ - (CH ₂) ₆ - CH ₃	Ottano	- C ₈ H ₁₇	- CH ₂ - (CH ₂) ₆ - CH ₃	Ottile
9	C ₉ H ₂₀	CH ₃ - (CH ₂) ₇ - CH ₃	Ennano	- C ₉ H ₁₉	- CH ₂ - (CH ₂) ₇ - CH ₃	Ennile
10	C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ - (CH ₂) ₈ - CH ₃	Decano	- C ₁₀ H ₂₁	- CH ₂ - (CH ₂) ₈ - CH ₃	Decile

Posizione e tipologia degli atomi di carbonio nella catena idrocarburica

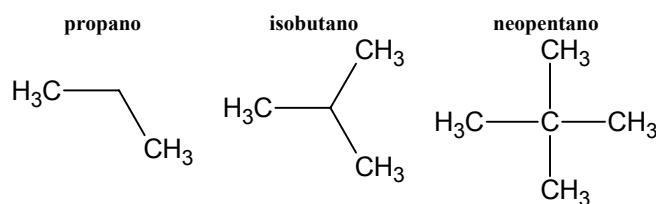
Il **carbonio terminale** della catena idrocarburica lineare e/o ramificata è detto **carbonio primario**.

Nel **metano** e nell'**etano** esistono solo atomi di carbonio primari.

Nel **propano** ognuno dei due atomi di carbonio terminale della catena idrocarburica è detto **carbonio primario**, perché contrae un solo legame con un altro atomo di carbonio; quello centrale è **carbonio secondario**, perché contrae legami con i due atomi di carbonio adiacenti.

Il carbonio centrale dell'**isobutano** è un **carbonio terziario**, perché contrae tre legami singoli con i tre atomi di carbonio adiacenti.

Quello centrale del **neopentano** è detto **carbonio quaternario**, perché contrae tutti e quattro i legami semplici possibili con altrettanti atomi di carbonio a lui adiacenti nella molecola.



Il numero degli isomeri possibili per un alcano aumenta enormemente per gli omologhi superiori (ad esempio C₃₀H₆₂ ne potrebbe avere ben 4.111.846.763).

Negli isomeri strutturali, il grado di ramificazione della catena influisce in modo determinante sulle proprietà fisiche (temperatura di fusione, di ebollizione, ecc.) mentre le proprietà chimiche sono assai simili.

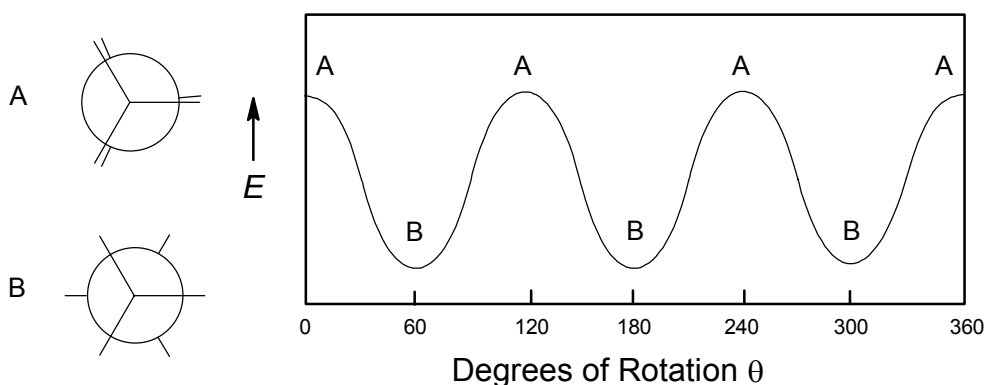
Nella **molecola dell'etano**, i due atomi di carbonio sono ibridati sp³; essendo uniti da un legame semplice è permessa la rotazione di un gruppo -CH₃ rispetto all'altro.

Si possono quindi ottenere due forme: la **forma sfalsata B** (più stabile) e la **forma eclissata A** (meno stabile).

Nel primo caso la molecola è dotata di una simmetria centrale e gli atomi di idrogeno sono posti il più lontano possibile nello spazio.

Nel secondo caso la molecola è dotata di una simmetria speculare: il piano di simmetria passa per il punto medio del legame tra i due atomi di carbonio ed è perpendicolare alla direzione da esso generata.

Nella tabella vengono rappresentate le **proiezioni di Newman** per le due condizioni e il relativo stato di energia potenziale. Si ricordi che «minore energia potenziale» equivale a «maggiore stabilità molecolare».



Per dare correttamente il nome ad un idrocarburo (o a qualsiasi altro composto organico) è necessario determinare, per prima cosa, la catena di atomi di carbonio più lunga.

La numerazione degli atomi di carbonio viene fatta in modo da assegnare ai sostituenti il numero più basso possibile.

Preparazione degli alcani dal petrolio

Le principali fonti di alcani sono il petrolio greggio ed i gas naturali che lo accompagnano (metano, etano, propano, butano), sviluppandosi sulla sua superficie.

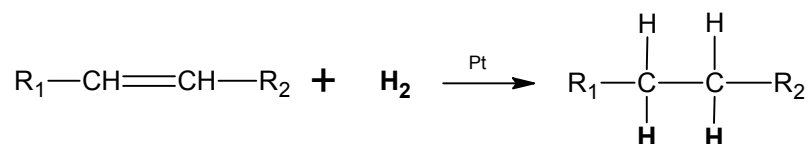
Nella miscela liquida del petrolio greggio, è possibile attivare una separazione dei suoi diversi componenti, sfruttando il diverso punto di ebollizione di questi ultimi.

residuo contenente	paraffine (alcani), bitume, asfalto	
dopo distillazione sotto vuoto	olio pesante	miscela C ₂₀ – C ₇₀
a 380 °C	olio combustibile	miscela C ₁₆ – C ₂₀
a 320 °C	gasolio	miscela C ₁₄ – C ₁₈
a 230 °C	kerosene	miscela C ₉ – C ₁₅
a 130 °C	benzina (meno del 20%)	miscela C ₆ – C ₁₂
a 70 °C	etere di petrolio	miscela C ₇ – C ₇

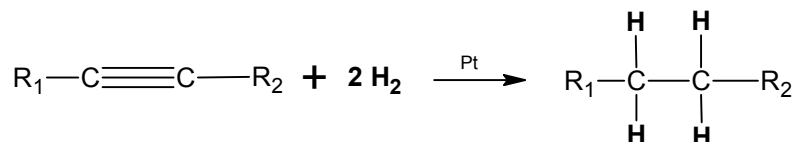
cracking

Metodi di riparazione degli alcani

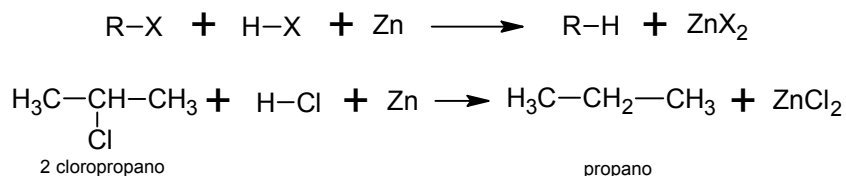
1. idrogenazione di alcheni:



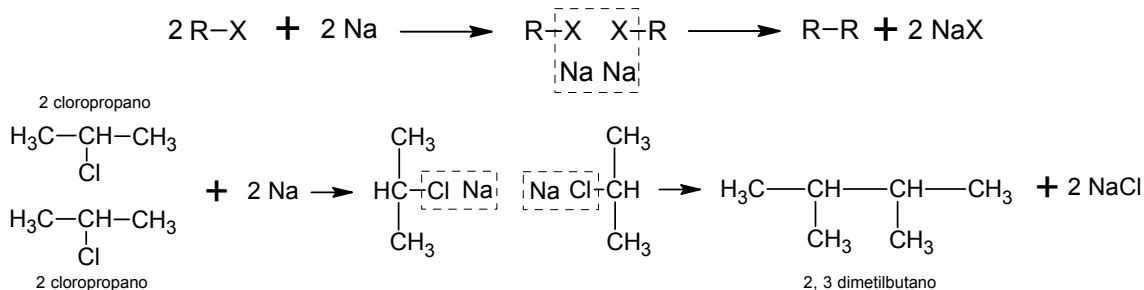
2. **doppia idrogenazione di alchini:**



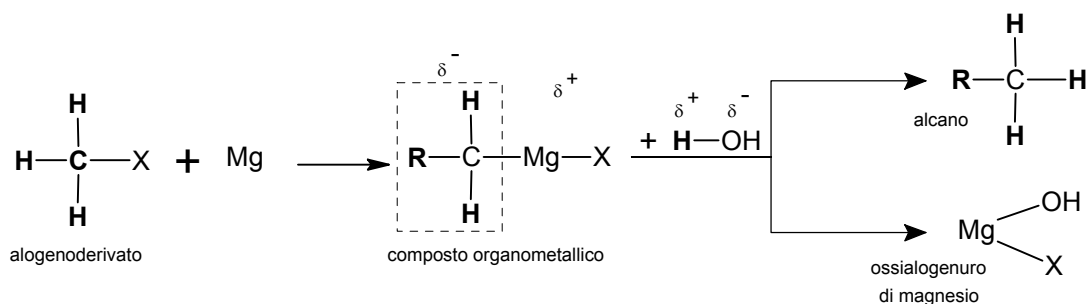
3. **riduzione di un alogenuro alchilico** (nell'esempio: 2-cloropropano) con Zn e un acido alogenidrico:



4. **sintesi di Wurtz con alogenuri e sodio** (molto reattivo); si ottengono solo alcani con numero pari di atomi di carbonio (la lunghezza è doppia di quella dell'alogenuro):

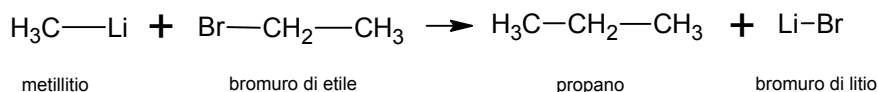


5. **reazione di Grignard:**



6. **sintesi di Corey-House:** si possono accoppiare dei radicali alchilici diversi ed ottenere alcani con un numero dispari di atomi di carbonio, superando il limite imposto dalla sintesi di Wurtz; si fanno reagire un alchillitio ed un alogenuro alchilico, otte-

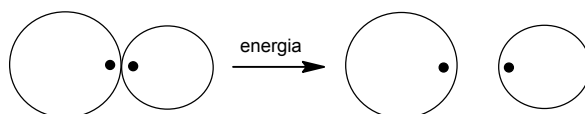
nendo un alcano con un numero dispari di atomi di carbonio ed un sale alogenuro di litio:



Scissione omolitica

Si verifica quando due atomi (o due gruppi) che in una molecola sono uniti da un doppietto elettronico, vengono separati e ognuno di essi mantiene il proprio elettrone spaiato (singoletto elettronico).

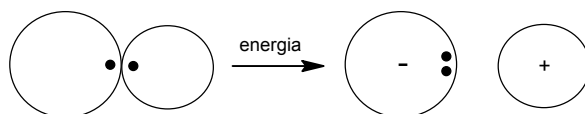
I due atomi (o gruppi) neutri, isolati, vengono definiti **radicali**.



Scissione eterolitica

Si verifica quando due atomi (o due gruppi) che in una molecola sono uniti da un doppietto elettronico, vengono separati e uno dei due (generalmente quello più elettronegativo) cattura il doppietto elettronico.

I due atomi (o gruppi) neutri, isolati, vengono definiti **ioni**.



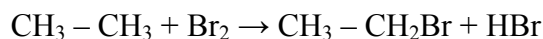
Le reazioni chimiche degli alcani

Sostituzione radicalica

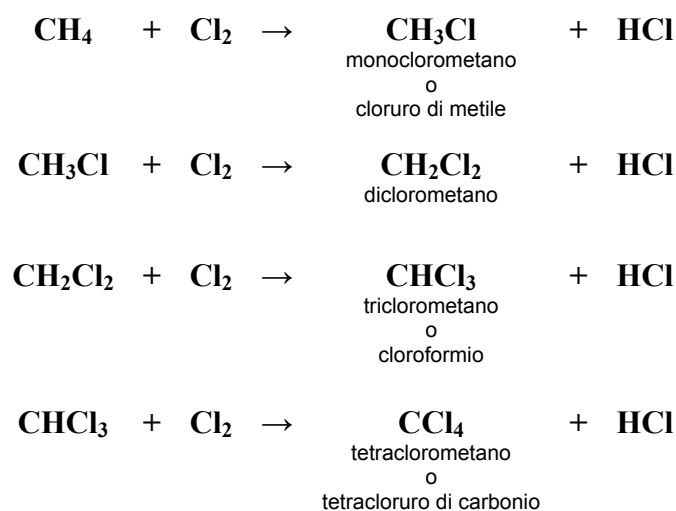
La sostituzione radicalica si ottiene mediante la sostituzione di uno o più atomi di idrogeno di un alcano con altri atomi o gruppi di atomi (es.: radicali alchilici).

Se si fa reagire la **molecola biatomica di un alogeno (reazione di alogenazione)**, un idrogeno dell'**alcano** viene sostituito da un atomo di alogeno e, tra i prodotti, si ottengono un **alogenoderivato** e l'**acido alogenidrico**.

Ad esempio, se si fa reagire l'etano con il bromo, si ottengono il bromoetano e l'acido bromidrico.

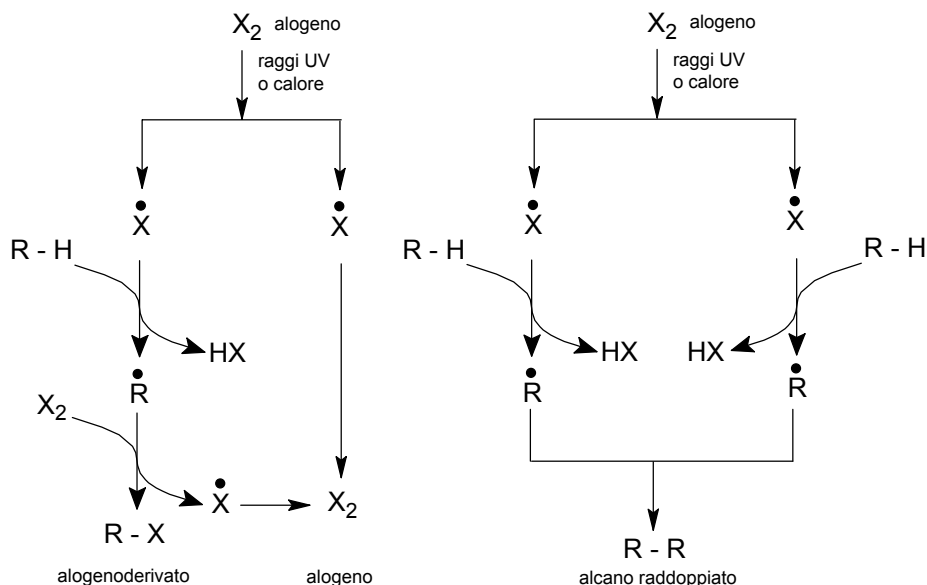


Nel caso del metano, la clorazione fornisce quattro diversi composti:

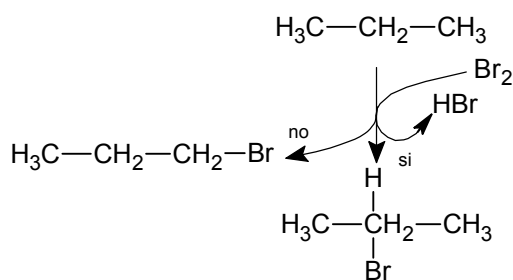


Meccanismo della reazione di alogenazione

1. la molecola biatomica dell'alogeno viene scomposta nei due atomi, ciascuno dei quali si riprende l'elettrone che aveva condiviso nel doppietto di legame (**scissione omolitica**); per fare questo si usano i raggi ultravioletti o si fornisce calore;
2. l'alogeno libero è fortemente reattivo, instabile, poiché gli manca un elettrone per avere l'ottetto periferico completo;
3. questo fatto permette all'alogeno libero di attaccare l'alcano, di strappargli uno ione idrogeno e di formare una molecola di acido alogenidrico;
4. rimane però, allo stato libero, un radicale alchilico;
5. il radicale alchilico libero reagisce con un'altra molecola biatomica di alogeno: si formano il composto alogenoderivato dell'alcano e un atomo di alogeno libero, con ottetto incompleto;
6. l'atomo di alogeno libero attacca un'altra molecola di alcano e, fino a quando ci sono dei radicali alchilici liberi, la reazione a catena continua;
7. la reazione a catena viene a cessare quando due radicali alchilici si accoppiano per formare un alcano a catena lineare a catena più lunga oppure quando due atomi di alogeno si accoppiano per costituire una molecola biatomica.



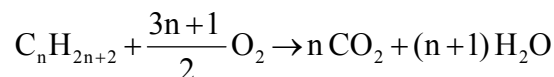
Le sperimentazioni permettono di osservare che un idrogeno legato ad un carbonio terziario viene sostituito più facilmente di un idrogeno legato ad un carbonio secondario e quest'ultimo più facilmente di un idrogeno legato ad un carbonio primario.



Combustione

Gli alcani non reagiscono spontaneamente con l'ossigeno dell'aria, ma solo in seguito all'innesco con una scintilla o con una fiamma (reazione di combustione). I prodotti della reazione esotermica (spesso esplosiva) sono anidride carbonica ed acqua.

La formula generale della reazione di combustione degli alcani è:



Esempi di combustione di alcuni alcani. E' da notare che se n è pari, i coefficienti iniziali dell'equazione di reazione devono essere moltiplicati tutti per due (motivo: l'ossigeno naturale esiste praticamente come molecola biatomica O_2).

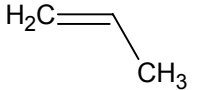
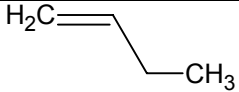
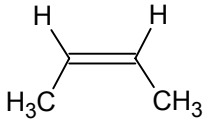
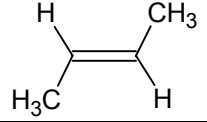
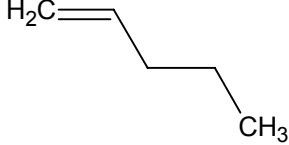
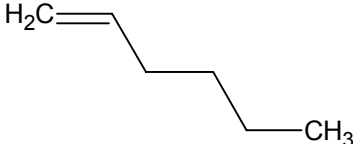
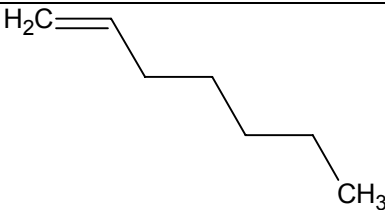
metano	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$
etano	$C_2H_6 + 7/2 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$ $2 C_2H_6 + 7 O_2 \rightarrow 4 CO_2 + 6 H_2O$
propano	$C_3H_8 + 6 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$
butano	$C_4H_{10} + 13/2 O_2 \rightarrow 4 CO_2 + 5 H_2O$ $2 C_4H_{10} + 13 O_2 \rightarrow 8 CO_2 + 10 H_2O$

Alcheni

Hanno **formula generale** C_nH_{2n} con $n \geq 2$.

La nomenclatura è la stessa degli alcani, ma la desinenza *-ano* è sostituita con la desinenza *-ene*.

Si possono ottenere dall'alcano corrispondente per deidrogenazione (= ossidazione) di due atomi di carbonio adiacenti.

n.	Formula bruta	Formula razionale	Nome	t_{fus}	t_{eb}	Densità kg/m^3
2	C_2H_4	$H_2C=CH_2$	Etene	- 169 °C	- 102 °C	
3	C_3H_6		Propene	- 185 °C	- 48 °C	
4	C_4H_8		1-butene	- 150 °C	- 6,5 °C	
4	C_4H_8		2-cis-butene	- 139 °C	4 °C	
4	C_4H_8		2-trans-butene	- 106 °C	1 °C	
5	C_5H_{10}		1-pentene	- 165 °C	30 °C	643
6	C_6H_{12}		1-esene	- 138 °C	63,5 °C	675
7	C_7H_{14}		1-eptene	- 119 °C	93 °C	698

Gli alcheni sono degli idrocarburi insaturi, a catena aperta, con un doppio legame (σ e π) tra due atomi di carbonio adiacenti. Questi due atomi adiacenti sono ibridati sp^2 (coordinazione planare, triangolare). Tutti gli altri atomi della molecola dell'alchene sono ibridati sp^3 .

Il più semplice alchene si chiama **etene** o **etilene**.

Negli alcheni, la presenza del doppio legame impedisce qualsiasi rotazione (non ci possono essere forme eclissate o sfalsate come nel caso dell'etano).

Negli alcheni sono presenti tre tipi di isomeria:

- isomeria di struttura;

- isomeria di posizione del doppio legame;
- isomeria geometrica *cis* – *trans*.

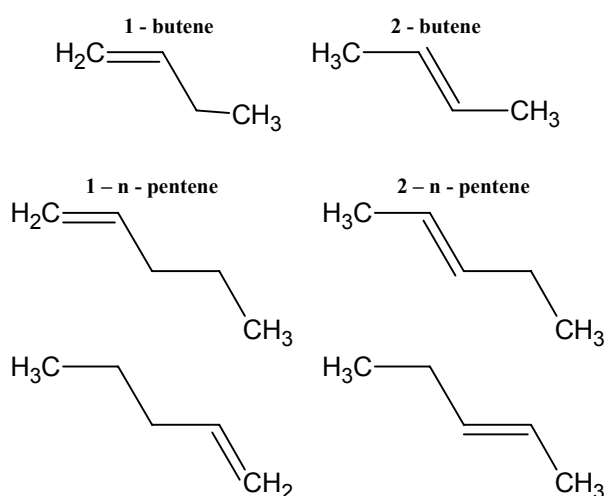
Isomeria di struttura

Si procede in modo analogo a quanto visto per gli alcani.

Isomeria di posizione del doppio legame

Nella nomenclatura, a partire da una catena a quattro o più atomi di carbonio, ha importanza fondamentale la posizione del doppio legame. In ogni caso si parte dall'estremità della catena più vicina al doppio legame.

Il doppio legame rende gli alcheni più reattivi dei rispettivi alcani, a parità di atomi di carbonio in catena lineare.

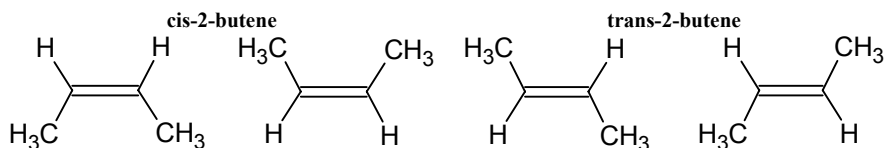


Isomeria geometrica

Il 2-butene esiste in due forme isomere (isomeria geometrica), a seconda che i due gruppi metilici ($-CH_3$) si trovino dalla stessa parte (*cis*) o da parte opposta (*trans*) rispetto al piano del doppio legame.

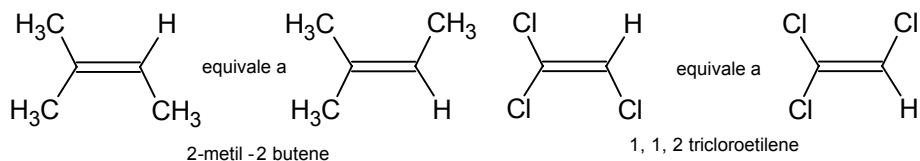
I due isomeri *cis* e *trans* non si convertono spontaneamente l'uno nell'altro e sono separabili (**diastereoisomeri**), avendo proprietà fisiche diverse.

Quindi il 2-butene esiste in quattro forme isomere.



Per gli omologhi superiori, la possibilità di isomeri aumenta.

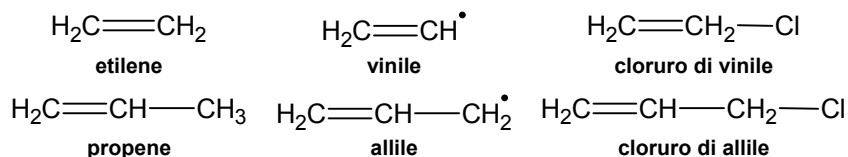
Attenzione: non c'è isomeria geometrica quando uno dei due atomi di carbonio impegnati nel doppio legame porta legati a sé gruppi (o atomi) uguali.



Gruppi alchenici

Derivano dalla eliminazione di un atomo di idrogeno della catena alchenica.

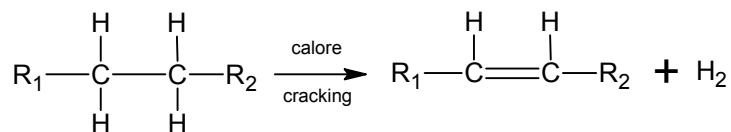
I derivati alogenati (specie quelli clorurati) sono molto utilizzati a livello industriale.



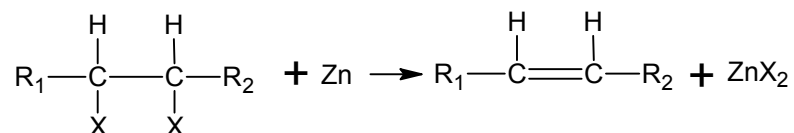
Preparazione degli alcheni

Gli alcheni si ottengono su scala industriale soprattutto nel processo di cracking del petrolio, cioè nella sua decomposizione in molecole via via più piccole ad opera del calore.

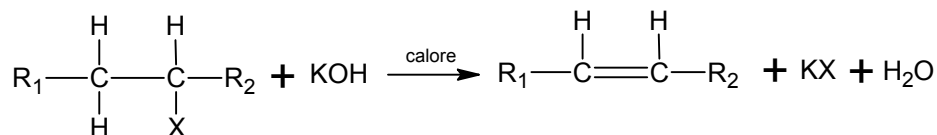
1. deidrogenazione di alcani



2. dealogenazione di dialogenuri vicinali, con Zn



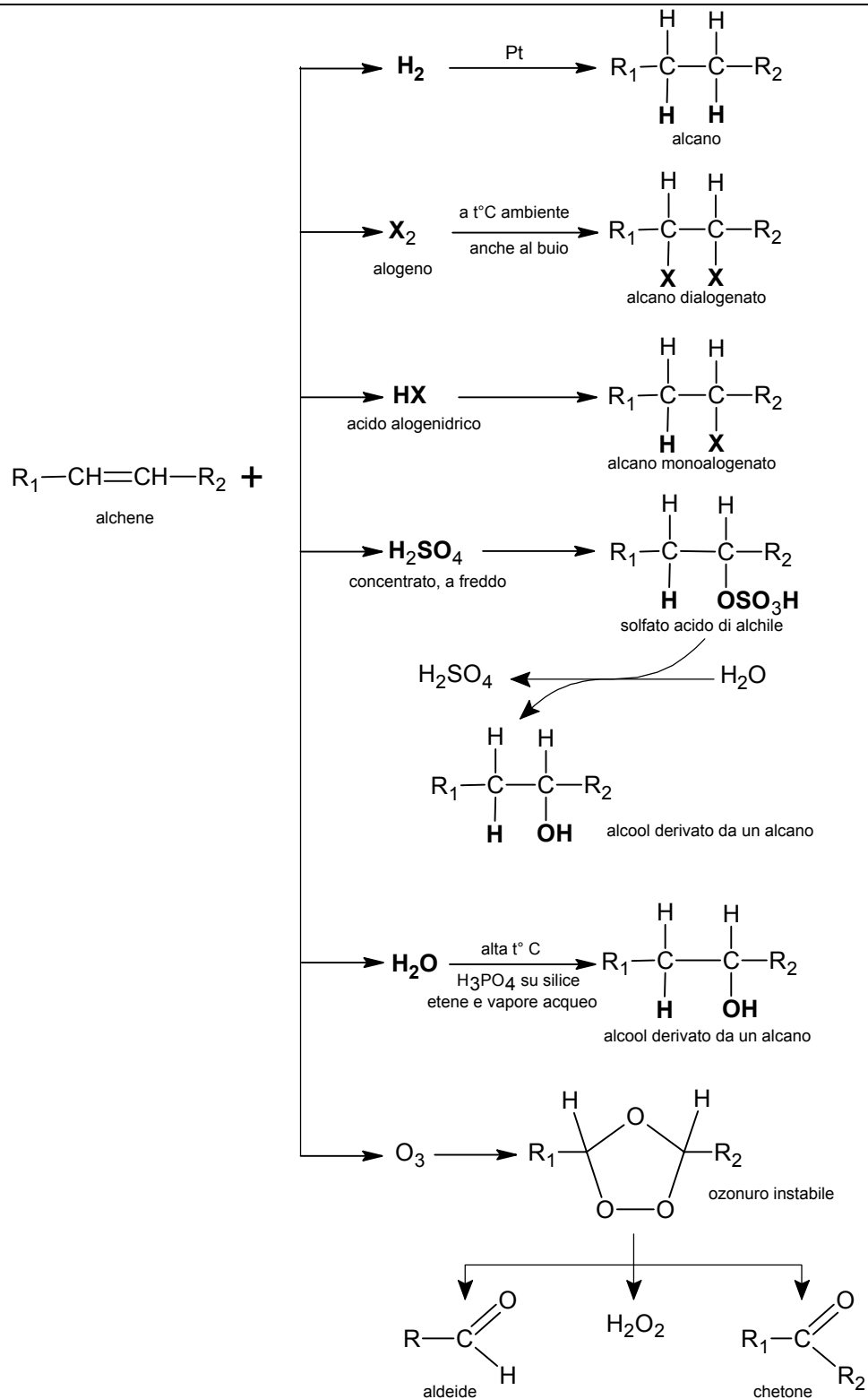
3. deidroalogenazione di un alogenuro alchilico, con KOH



4. disidratazione di un alcool in ambiente acido



Reazioni di addizione al doppio legame degli alcheni



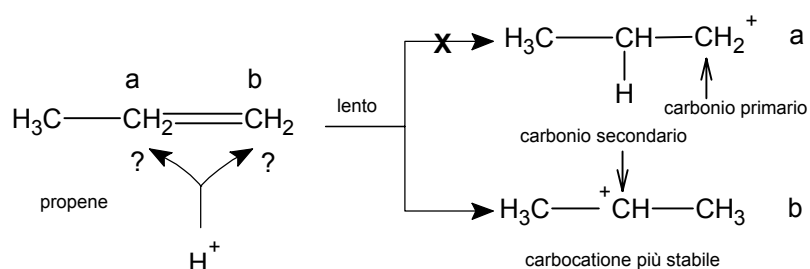
Reazioni di sostituzione degli idrogeni adiacenti al doppio legame

In una reazione di addizione nucleofila, due molecole si combinano per formare un unico prodotto, senza che ci sia eliminazione di acqua.

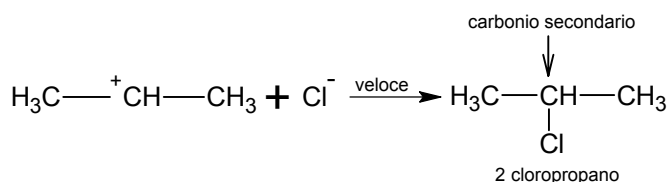
Regola di Markovnikov e addizione elettrofila

«Quando si fa reagire un acido alogenidrico (es. HCl, HBr) con un alchene non simmetrico, si osserva che l'idrogeno dell'acido si lega a quel carbonio del doppio legame che ha il numero più elevato di atomi di idrogeno e l'alogeno si lega al carbonio che è meno sostituito (cioè che ha meno idrogeni legati a sé)».

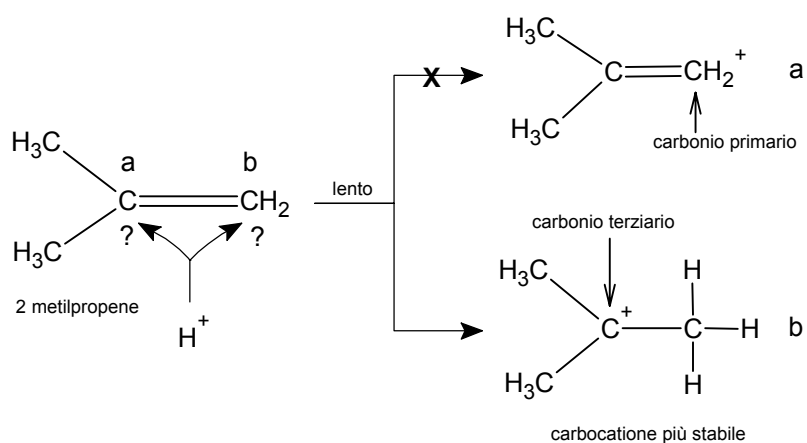
1° stadio



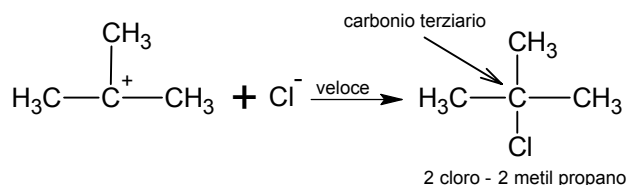
2° stadio



1° stadio

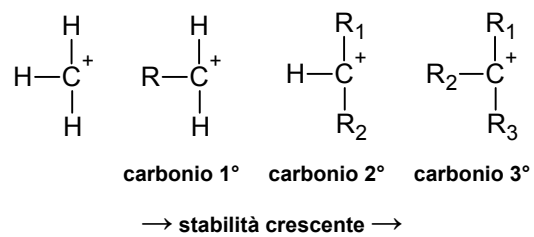


2° stadio



Dagli esempi proposti si ricava che **un carbocatione è tanto più stabile, quanto più è sostituito, cioè se porta legati a sé meno idrogeni.**

La carica positiva è distribuita infatti un volume più grande.



polimerizzazione

Cicloalcani o idrocarburi alifatici aliciclici

Si tratta di idrocarburi con catena carboniosa chiusa ad anello (**cicloalcani**), con $C \geq 3$.

Sono **alcani omociclici**, perché l'anello è costituito solo da atomi di carbonio e non da altri tipi di atomi (eteroatomi, che danno origine invece a composti eterociclici).

Si possono immaginare come derivati dagli alcani lineari per deidrogenazione.

La deidrogenazione (= ossidazione) si verifica tra due idrogeni che si trovano alle estremità opposte della catena.

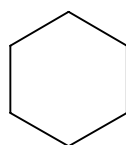
E' necessario avere una catena di almeno tre atomi di carbonio (propano), per poter generare la configurazione minima che è quella del ciclopropano.

Tutti gli atomi di carbonio dei cicloalcani sono ibridati sp^3 .

Se questo fenomeno interessasse un atomo di carbonio primario ed il suo adiacente o due atomi di carbonio interni alla catena e adiacenti si otterrebbe un alchene.

Poiché gli atomi di carbonio dei cicloalcani sono ibridati sp^3 , chiudendo la catena si otterranno delle strutture ad anello in cui gli assi di legame si allontanano chi più, chi meno dalla angolazione di $109,5^\circ$ prevista nella coordinazione tetraedrica (la più simmetrica e quindi la più stabile).

Isomeria di conformazione del cicloesano

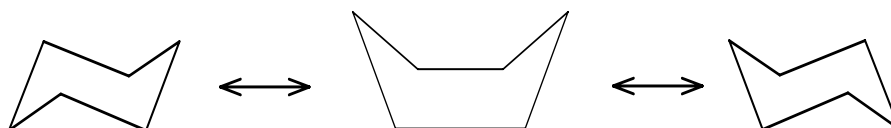


cicloesano

Nell'ambito del cicloesano si possono avere le tipologie *a barca*, *a sedia* e *twist*.

Le diverse conformazioni dipendono dagli angoli di legame tra gli atomi della catena.

Vedere, come confronto, la possibile rotazione attorno al legame C-C nell'esano (forma eclissata e forma sfalsata).



Nella **tipologia a barca**, quattro atomi di carbonio giacciono sullo stesso piano e gli altri due si trovano dalla stessa parte rispetto a questo piano e alla distanza AB.

La molecola è simmetrica per specularità: ci sono due piani di simmetria, perpendicolare a quello precedentemente considerato.

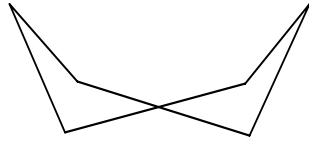
Questa tipologia non ha il massimo grado di simmetria possibile perché i due atomi di carbonio che stanno dalla stessa parte tendono a respingersi (non sono però consentite rotazioni di legame).

Nella **tipologia a sedia**, quattro atomi di carbonio giacciono sullo stesso piano e gli altri due si trovano uno da una parte e l'altro dall'altra rispetto a questo piano: sono anche disposti il più lontano possibile nello spazio, alla distanza A'B'.

Si noti che la distanza A'B' è maggiore della distanza AB della tipologia a barca.

La molecola è infatti simmetrica attraverso il centro di simmetria.

Tipologia a twist



Alchini

Hanno **formula generale** C_nH_{2n-2} , con $n \geq 2$.

Sono degli idrocarburi insaturi, a catena aperta, con un triplo legame tra due atomi di carbonio adiacenti. Questi ultimi sono ibridati sp (coordinazione lineare).

Viene quindi impedito, a livello del triplo legame, che ci possano essere delle rotazioni (come nelle forme eclissata e sfalsata del cicloesano) o che si instaurino delle strutture di tipo *cis – trans* (come nel caso degli alcheni).

Tutti gli altri atomi di carbonio della molecola dell'alchino sono ibridati sp^3 .

La desinenza degli alchini è in *-ino*.

A partire da $C \geq 4$, si ha anche la isomeria di posizione del triplo legame.

n.	Formula bruta	Formula razionale	Nome	t_{fus}	t_{eb}	Densità kg/m^3
2	C_2H_2	$HC \equiv CH$	Etino	- 82 °C	- 75 °C	
3	C_3H_4	$H_3C - C \equiv CH$	Propino	- 101 °C	- 23 °C	
4	C_4H_6	$HC \equiv C - CH_2 - CH_3$	1-butino	- 122 °C	40 °C	
4	C_4H_6	$H_3C - C \equiv C - CH_3$	2-butino			
5	C_5H_8	$HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$	1-pentino	- 98 °C	30 °C	695
6	C_6H_{10}	$H_3C - C \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$	2-esino	- 92 °C	84 °C	730
6	C_6H_{10}	$H_3C - CH_2 - C \equiv C - CH_2 - CH_3$	3-esino	- 51 °C	81 °C	725

Gli alchini sono più densi degli alcheni (a parità di atomi di carbonio) ed hanno temperature di fusione e di ebollizione più elevate.

Ragionamenti sugli **alchini ramificati**

Gli alchini danno reazione di addizione al triplo legame:

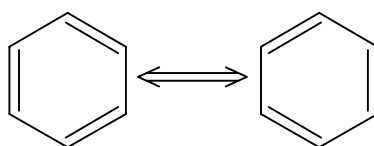
Il benzene e la serie aromatica

Il composto più semplice e rappresentativo dei composti aromatici è il **benzene** (C_6H_6). Il termine «aromatico» non è strettamente legato all'odore dei composti della serie (lo è solo in alcuni casi) ma alla delocalizzazione degli elettroni sull'anello benzenico (vedi oltre).

Gli **idorcarburi aromatici** sono detti anche **areni** ed hanno simbolo generale **Ar**.

Il benzene ha teoricamente una struttura ad anello esa-atomico con tre doppi legami alternati a tre legami semplici: tutto questo per rispettare la condizione tetravalente di ogni atomo di carbonio.

Poiché non sappiamo tra quali coppie alternate di atomi di carbonio si viene a formare il doppio legame, si può immaginare che la situazione reale oscilli continuamente tra due formule estreme (**formule di risonanza di von Kekulé**).



formule di risonanza di von Kekulé

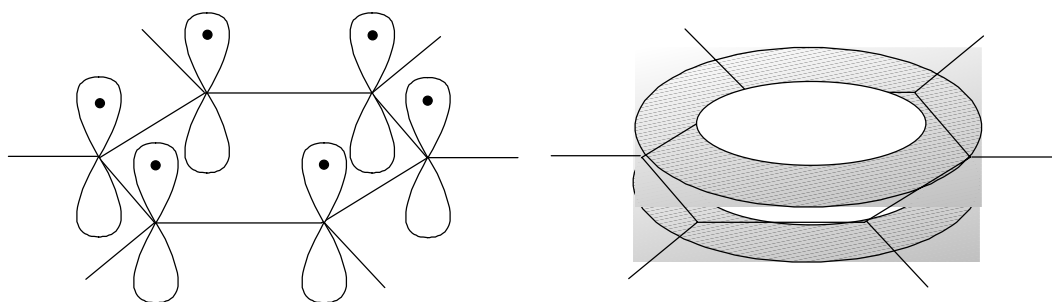
Nell'**anello benzenico** (planare) tutti gli atomi di carbonio hanno ibridazione sp^2 e ciò consente a tutti e sei gli atomi di carbonio di formare dei legami σ (sigma) tra di loro e con gli atomi di idrogeno ad essi collegati.

Questo fatto spiega perché l'anello sia perfettamente planare, a struttura esagonale, con angoli di legame a 120° , e perché le direzioni di legame verso gli atomi di idrogeno giacciono sullo stesso piano dell'anello.

La caratteristica singolare del benzene, che spiega la sua grande stabilità e la scarsa tendenza a dare delle reazioni di addizione, è dovuta al particolare modo con cui avviene la formazione dei legami π (pi greco).

Lo scheletro esagonale è rappresentato da legami σ tra carbonio e carbonio.

Ogni atomo di carbonio dispone inoltre di un elettrone spaiato (singoletto) su di un orbitale $2p_z$ non ibridato: l'asse di allungamento di quest'ultimo è perpendicolare al piano su cui giace l'anello esagonale.



La possibilità di accoppiare lateralmente i lobi superiori e quelli inferiori degli orbitali $2p_z$ non ibridati e disponibili con i loro elettroni spaiati per formare il legame π non privilegia nessuna particolare coppia di atomi di carbonio, dal momento che tutti hanno la stessa possibilità energetica e geometrica di formare il legame π con l'atomo di carbonio vicino.

In pratica, il legame si forma quindi con una sovrapposizione parallela ed equivalente di tutti i lobi superiori e di tutti i lobi inferiori degli orbitali $2p_z$, in modo tale che i tre legami di tipo π non sono esattamente localizzati su particolari coppie di atomi di carbonio adiacenti (vedi le due formule di risonanza di von Kekulé).

Sono invece **elettroni delocalizzati**, distribuiti in misura omogenea su tutto l'anello: questo fatto è anche coerente con il principio di indeterminazione di Heisenberg e con il fatto che una molecola che presenta un'elevata simmetria è generalmente molto stabile.

Si può pensare a questo legame, per semplicità, come a due camere d'aria disposte una al di sopra ed una al di sotto del piano esagonale.

Sperimentalmente si è dimostrato che tutti gli atomi di carbonio sono legati a quelli adiacenti con legami che hanno lunghezza intermedia (139 pm) tra quelli singoli (C – C: vale 154 pm) e quelli doppi (C = C: vale 133 pm).

Per questo motivo la formula del benzene viene descritta simbolicamente da un esagono regolare che ha una circonferenza al suo interno.

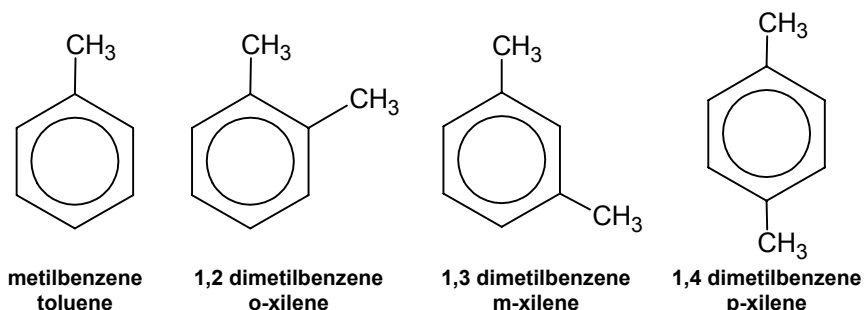


elettroni singoli degli orbitali $2p_z$ benzene con l'anello delocalizzato

Derivati del benzene

Sono degli idrocarburi aromatici (omologhi superiori) del benzene.

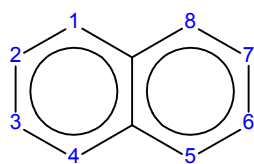
Si immagina di ottenerli sostituendo, con dei radicali, uno o più idrogeni del benzene.



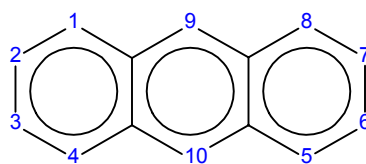
I tre composti o-xilene, m-xilene e p-xilene sono tra loro isomeri con due sostituenti uguali (gruppi metile).

Nuclei benzenici condensati

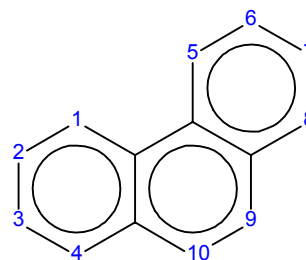
Sono tipici di composti con due o più anelli di benzene. Tra i più comuni derivati policiclici del benzene si ricordano la **naftalina** (o **naftalene**), con due anelli benzenici e l'**antracene** ed il **fenantrene**, tra loro isomeri, costituiti da tre anelli benzenici condensati.



naftalina
naftalene



antracene



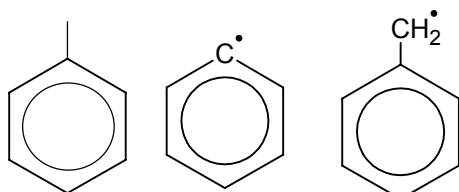
fenantrene

Regola di Hückel

«Perché un composto presenti caratteristiche aromatiche, è necessario che il numero di elettroni situati in orbitali p con disposizione tra loro parallela sia $4n + 2$ (con n intero e positivo). In questo modo essi possono concorrere alla formazione del legame π (nuvola elettronica delocalizzata)».

Esempi del benzene, della piridina e del pirrolo (con spiegazione)

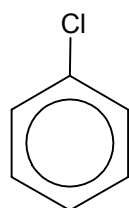
I radicali degli idrocarburi aromatici o **areni** sono derivati da questi ultimi per eliminazione di un atomo di idrogeno e vengono definiti **arili**.



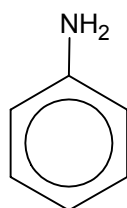
fenile
(dal benzene)

benzile
(dal toluene)

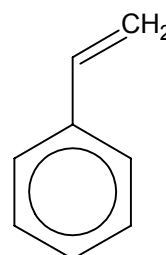
La **nomenclatura dei composti aromatici** è per lo più quella di uso comune; meno frequente è l'utilizzo di quella IUPAC.



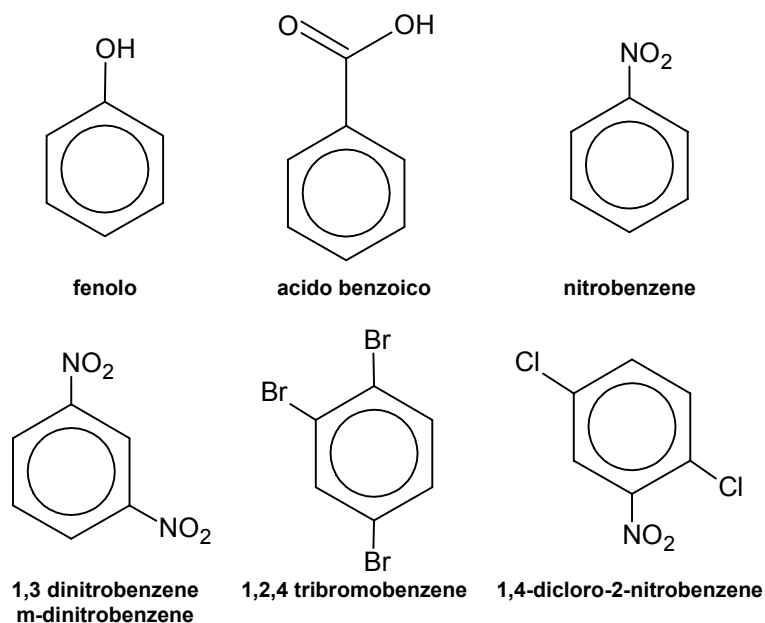
clorobenzene



fenilammina
anilina



vinilbenzene



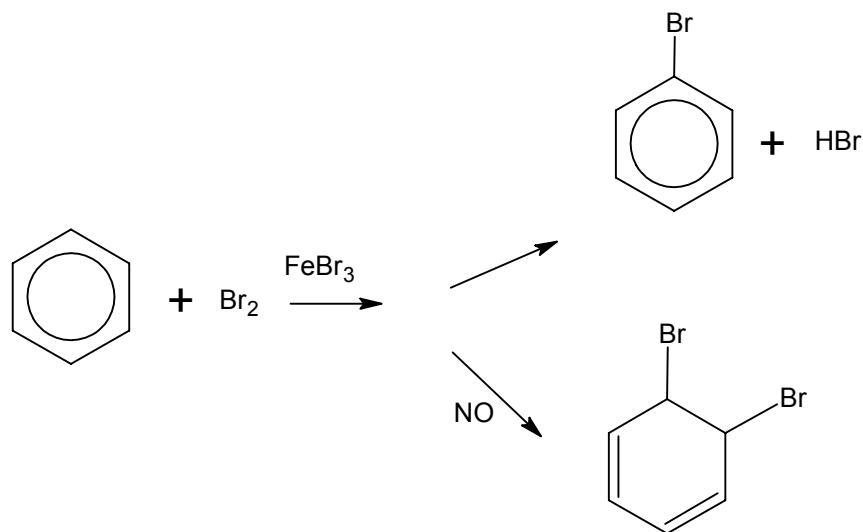
Proprietà chimiche degli idrocarburi aromatici

Gli idrocarburi aromatici danno facilmente luogo a reazioni di sostituzione.

C'è la tendenza a lasciare integro l'anello π delocalizzato che, come già detto, conferisce una notevole stabilità (= simmetria) al nucleo aromatico del benzene.

La reazione di addizione (che è tipica degli idrocarburi insaturi come gli alcheni e gli alchini) tenderebbe infatti a distrutturare questo nucleo e la sostanza che ne deriva perderebbe le sue caratteristiche aromatiche. Nell'esempio sottostante viene evidenziato che non si può ottenere il 5,6-dibromo-1,3-cicloesadiene.

Quando si attiva una reazione di sostituzione sul benzene, si ottiene un solo prodotto (nell'esempio sottostante: il **bromobenzene**) perché le sei posizioni degli atomi di idrogeno sono perfettamente equivalenti.

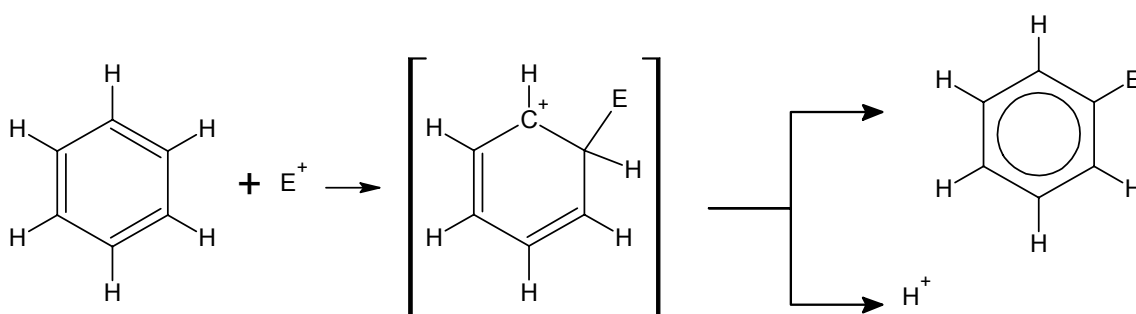


Con le reazioni di sostituzione è possibile legare all'anello aromatico diversi tipi di gruppi funzionali e in vario numero, da uno fino ad un massimo di sei.

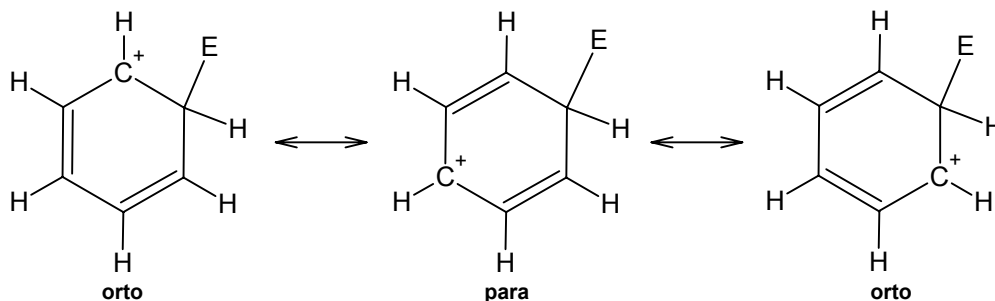
Sostituzioni elettrofile aromatiche

Le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica si verificano in presenza di opportuni **catalizzatori**. La funzione catalizzatrice è quella di promuovere la formazione del **reagente elettrofilo E^{\oplus}** , se quest'ultimo non è presente nella miscela della reazione.

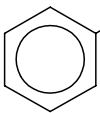
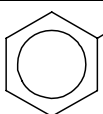
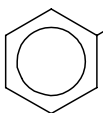
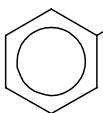
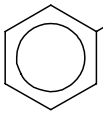
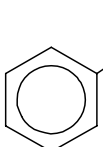
Reagendo con il benzene, il reagente elettrofilo E^{\oplus} permette la formazione di un **carbocatione intermedio (ione benzenonio)** e poi, per perdita di uno ione H^+ , si ha il benzene con agganciato il termine che ha sostituito un idrogeno dell'anello benzenico.



Nello **ione benzenonio**, che può essere visto come un **ibrido di risonanza**, si ha una delocalizzazione della carica positiva con una maggiore concentrazione nelle posizioni orto e para, rispetto alla posizione del gruppo entrante.



Reazioni di sostituzione nel benzene

Reagenti	Catalizzatori e prodotti	Reagente elettrofilo	Tipo di reazione
 +	$\xrightarrow{\text{Br}_2}$	$\xrightarrow{\text{FeBr}_3}$  + HBr	Br ⁺ Alogenazione
	$\xrightarrow{\text{HNO}_3}$	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$  + H ₂ O	NO ₂ ⁺ Nitrazione
	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$	 + H ₂ O	SO ₃ Solfonazione
	$\xrightarrow{\text{R}-\text{Cl}}$	$\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$  + HCl	R ⁺ Alchilazione di Friedel-Crafts
	$\xrightarrow{\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{H}}$	$\xrightarrow{\text{AlCl}_3}$  + HCl	R-C ⁺ =O Acilazione di Friedel-Crafts

Sostituzione con un secondo gruppo nell'anello benzenico

Quando l'anello benzenico ha già legato a sé un sostituito, la molecola risultante presenta un orbitale π delocalizzato che è deformato rispetto a quello simmetrico del benzene di partenza.

La nube elettronica deformata mostra quindi delle zone in cui si hanno delle reattività preferenziali, proprio là dove c'è una corrispondenza dei valori massimi di densità elettronica.

Teoricamente, con la seconda sostituzione elettrofila, si dovrebbero ottenere tre isomeri (orto, meta e para) nelle stesse percentuali.

Nelle pratica, partendo dal benzene monosostituito, non è così. In alcuni casi prevalgono gli isomeri orto e para rispetto a quello meta, in altri l'isomero meta prevale rispetto agli altri due.

La posizione in cui andrà a legarsi il nuovo sostituito dipende solo dalle caratteristiche del gruppo che è già legato al benzene.

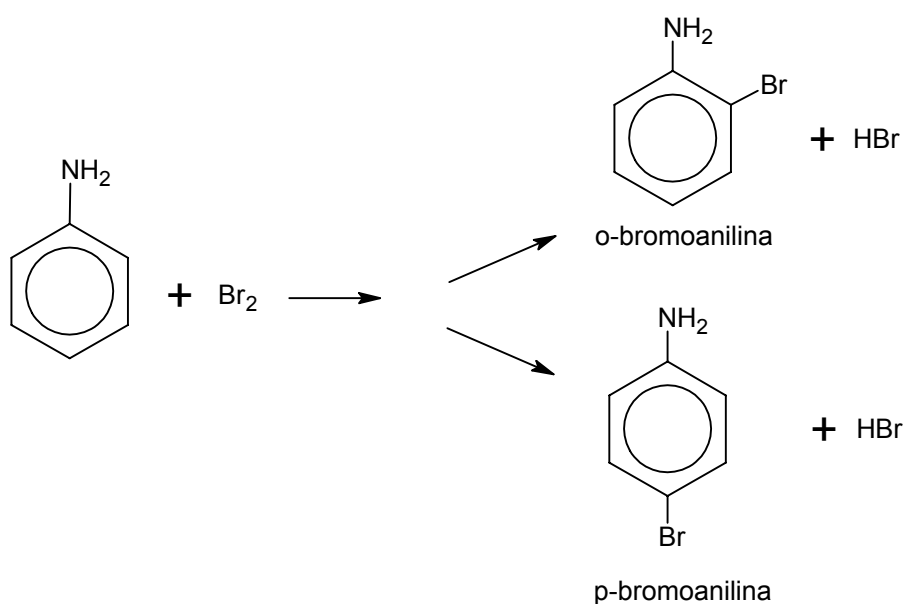
Gruppi orientanti in		
orto e para attivanti	orto e para disattivanti	meta disattivanti
-R	-F	-NO ₂
-Ar	-Cl	-COOH
-NH ₂	-Br	-COOR

-NHR	-I	-CHO
-NR ₂		-CONH ₂
-OH		-SO ₃ H
-OR		
-SH		

Quando nell'anello benzenico è già legato un **sostituente attivante**, l'intera molecola diventa più attiva e tende a legare a sé un secondo sostituente, poiché è esaltata la reattività del nucleo aromatico.

Tutti i gruppi attivanti sono, senza eccezioni, orientanti in orto e in para.

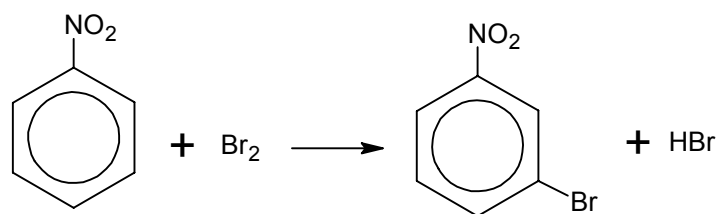
Ad esempio, aggiungendo all'anilina una molecola di bromo, si ottengono due prodotti: la o-bromoanilina e la p-bromoanilina.



Se invece è presente un **sostituente disattivante**, la reattività del nucleo aromatico viene depressa e la struttura lega a sé con più difficoltà un secondo sostituente.

I gruppi disattivanti orientano in meta, con l'eccezione degli alogeni che orientano in orto e in para.

Ad esempio, aggiungendo al nitrobenzene una molecola di bromo, si ottiene un solo prodotto: il m-bromonitrobenzene.



Formazione del m-bromonitrobenzene

