CAPITOLO

1

Struttura e reattività dei composti organici

Una molecola organica non reagisce a caso: reagisce dove i suoi elettroni abbondano o scarseggiano.

OBIETTIVI

1. Dare il nome IUPAC a composti polifunzionali, insaturi e ciclici e disegnare la struttura a partire dal nome.
2. Riconoscere l'effetto induttivo e la risonanza e usarli per prevedere dove una molecola è ricca o povera di elettroni.
3. Distinguere la rottura omolitica da quella eterolitica e confrontare la stabilità di carbocationi, carbanioni e radicali.
4. Classificare i reagenti in nucleofili ed elettrofili e le reazioni in addizioni, sostituzioni, eliminazioni, riarrangiamenti e ossidoriduzioni, descrivendole con le frecce curve.
5. Spiegare l'acidità e la basicità dei composti organici con la stabilità della base coniugata e calcolare il pH di soluzioni di acidi organici deboli.

INDICE DEL CAPITOLO

1.1 Dalla struttura alla reattività 2
1.2 La nomenclatura sistematica 3
1.3 Legami polari ed effetti elettronici 6
1.4 La rottura dei legami e gli intermedi di reazione 9
1.5 Reagenti e tipi di reazione 12
1.6 Acidità e basicità dei composti organici 14

Scienze naturali 5 · Parte I · La chimica organica: struttura, reattività, materiali · versione 1.0
Capitolo 1: Struttura e reattività dei composti organici · pagine 23–46 del volume completo · estratto per lo studio

L'aceto deve il suo sapore all'acido etanoico (acido acetico), CH_3COOH, un acido debole: una soluzione 0,10 mol/L ha pH vicino a 3. Basta sostituire un solo atomo di idrogeno del gruppo metile con un atomo di cloro per ottenere l'acido cloroetanoico (cloroacetico), $ClCH_2COOH$, che nelle stesse condizioni è circa 78 volte più forte e dà un pH vicino a 2. Eppure l'atomo di cloro non tocca il gruppo –COOH: è legato a un altro carbonio. Come fa a «farsi sentire» a distanza? E perché il fenolo, che ha un gruppo –OH come l'etanolo, è un acido un milione di volte più forte?

In *Scienze naturali 4* hai conosciuto le classi dei composti organici con un nome e una reazione per ciascuna, quasi come le voci di un catalogo. In questo capitolo cominciamo a chiederci **perché** i composti organici reagiscono come reagiscono. La risposta sta quasi sempre nello stesso posto: nel modo in cui gli elettroni sono distribuiti nella molecola, e in come si spostano quando due molecole si incontrano. Prima, però, serve uno strumento per parlare con precisione di molecole che portano più gruppi funzionali insieme: la nomenclatura sistematica.

1.1 Dalla struttura alla reattività

DA RICORDARE

Richiamo: il carbonio e i gruppi funzionali

Il carbonio forma quattro legami covalenti. Con quattro legami semplici è ibridato sp^3 (tetraedrico, circa 109,5°), con un doppio legame sp^2 (trigonale planare, 120°), con un triplo legame sp (lineare, 180°); ogni legame semplice è un legame σ, il doppio è σ + π, il triplo σ + 2 π (vedi *Scienze naturali 3*, cap. 7). Le proprietà di una classe di composti dipendono dal suo gruppo funzionale: alogenoderivati (–X), alcoli e fenoli (–OH), eteri (–O–), aldeidi (–CHO), chetoni (C=O interno), acidi carbossilici (–COOH), esteri (–COO–), ammine ($–NH_2$), ammidi ($–CONH_2$). Nomi, formule e una reazione tipica di ciascuna classe sono nella tabella dei gruppi funzionali di *Scienze naturali 4*, cap. 6.

Una molecola non è un insieme di palline e bastoncini, ma un gruppo di nuclei positivi immersi in una nuvola di elettroni. Se gli atomi legati hanno elettronegatività diverse, la nuvola non è uniforme: dove c'è un atomo molto elettronegativo, come l'ossigeno, l'azoto o un alogeno, la densità elettronica è più alta e compare una carica parziale negativa δ−; l'atomo a cui è legato, spesso un carbonio, resta con una carica parziale positiva δ+. La Figura 1.1 mostra due casi che incontreremo continuamente: il gruppo carbonilico del propanone e il legame C–Cl del clorometano.

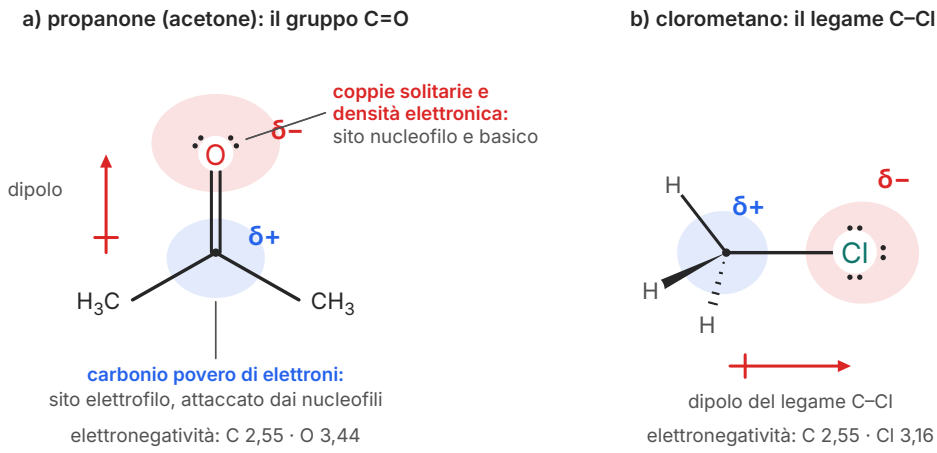

Figura 1.1 Distribuzione della densità elettronica (schema) nel propanone e nel clorometano. Le zone rosse sono ricche di elettroni (δ−), quelle blu povere (δ+); la freccia del dipolo punta verso l'estremità negativa. Nel clorometano i legami C–H sono disegnati con le convenzioni a cuneo (verso l'osservatore) e a trattini (dietro il piano).

Questa mappa delle cariche parziali è già una previsione sulla reattività. Il carbonio del carbonile, povero di elettroni, attirerà le specie che portano una coppia di elettroni da condividere; l'ossigeno, con le sue due coppie solitarie, attirerà le specie povere di elettroni, a cominciare dallo ione H^+. La regola generale della chimica organica è quindi semplice da enunciare: **una reazione comincia quando una zona ricca di elettroni di una molecola incontra una zona povera di elettroni di un'altra**. La sequenza dei passaggi con cui i legami si rompono e si formano è il meccanismo di reazione, che in *Scienze naturali 4*, cap. 2, hai descritto con gli stadi elementari e gli intermedi; qui impareremo a disegnarlo, elettrone per elettrone.

1.2 La nomenclatura sistematica

Le regole IUPAC che conosci bastano per i composti con un solo gruppo funzionale, come il propan-2-olo o il butanone. Molte molecole importanti, a cominciare da quelle dei viventi, ne portano però due o più: l'acido lattico ha un gruppo –OH e un gruppo –COOH, gli amminoacidi un $–NH_2$ e un –COOH, gli zuccheri un carbonile e diversi ossidrili. Per dare loro un nome occorre decidere quale gruppo «comanda».

1.2.1 Gruppo principale e catena principale

I gruppi funzionali sono ordinati in una scala di priorità (Tabella B.1 dell'appendice): in testa gli acidi carbossilici e i loro derivati (anidridi, esteri, alogenuri acilici, ammidi), poi nitrili, aldeidi, chetoni, alcoli, tioli e ammine. Il gruppo di priorità più alta presente nella molecola è il **gruppo**

principale: è l'unico che si indica con il **suffisso** (la desinenza del nome), mentre tutti gli altri diventano **prefissi**: idrossi- per –OH, osso- per un C=O, ammino- per $–NH_2$. Alogeni, gruppi alcossi e gruppi nitro sono sempre prefissi, perché non hanno un suffisso.

La **catena principale** è quella che contiene il gruppo principale (o il maggior numero di gruppi principali, se ce n'è più di uno); fra le catene che lo contengono si sceglie quella con più legami multipli e, a parità, la più lunga. È la regola tradizionale, che estende quella di *Scienze naturali 4* (la catena più lunga che contiene il doppio legame); le raccomandazioni IUPAC del 2013 mettono invece la lunghezza prima dei legami multipli, ma in tutti i composti di questo capitolo i due criteri scelgono la stessa catena. La catena si numera dando il locante più basso al gruppo principale, poi ai legami multipli, poi all'insieme dei prefissi. Se il gruppo principale è un –COOH o un –CHO, il suo carbonio fa parte della catena ed è sempre il C1, per cui il locante 1 non si scrive.

IN SINTESI

Come si costruisce un nome IUPAC

1. riconosci tutti i gruppi funzionali e scegli il **gruppo principale** con la Tabella B.1: dà il suffisso;
2. scegli la **catena principale**: contiene il gruppo principale, poi più legami multipli possibili, poi è la più lunga; un anello fa da catena principale quando porta il gruppo principale;
3. numera la catena: locante più basso al gruppo principale, poi ai doppi e tripli legami (*-ene*, *-ino*), poi ai prefissi;
4. scrivi i prefissi in **ordine alfabetico** (ammino, bromo, cloro, idrossi, metil, osso…), ciascuno con il suo locante;
5. componi: prefissi + radice della catena + *-en-*/*-in-* con locante + suffisso del gruppo principale con locante (acido …-oico per gli acidi).

Ecco qualche esempio, tutti di molecole reali. Nel $CH_3CH(OH)CH_2CHO$ il gruppo principale è l'aldeide (suffisso *-ale*), il cui carbonio è C1; l'ossidrile sta su C3: **3-idrossibutanale**. Nel $CH_3CH(NH_2)COOH$ comanda l'acido: **acido 2-amminopropanoico**, cioè l'amminoacido alanina. Nel $CH_3COCH_2CH(OH)CH_3$ il chetone ha priorità sull'alcol, e la numerazione parte dall'estremità più vicina al C=O: **4-idrossipentan-2-one**. Nel CH_3COCH_2COOH il chetone diventa un prefisso: **acido 3-ossobutanoico** (acido acetoacetico, che incontrerai nel metabolismo dei grassi).

ESEMPIO SVOLTO

Dalla struttura al nome

Problema. Dai il nome IUPAC a: a) $HOCH_2CH_2CH(CH_3)CHO$; b) $CH_3COCH_2CH_2COOH$; c) $CH_3CH(OH)CH{=}CHCH_3$.

Soluzione. a) Gruppi: –CHO e –OH; comanda l'aldeide, C1 = CHO. La catena di quattro carboni porta un metile su C2 e un ossidrile su C4. Prefissi in ordine alfabetico, *i* prima di *m*: **4-idrossi-2-metilbutanale**.

b) Gruppi: –COOH e C=O chetonico; comanda l'acido, C1 = COOH. Il carbonile è su C4: **acido 4-ossopentanoico** (acido levulinico, ottenuto dalla cellulosa e studiato come materia prima rinnovabile).

c) Gruppo principale –OH; la catena di cinque carboni contiene anche il doppio legame. Numerando dal lato dell'ossidrile, –OH su C2 e C=C fra C3 e C4: **pent-3-en-2-olo**. Numerando dall'altro lato avremmo –OH su C4: vietato, perché il gruppo principale vuole il locante più basso anche se così il doppio legame prende un numero più alto. È lo stesso motivo per cui si scrive 4-idrossipentan-2-one e non 2-idrossipentan-4-one.

1.2.2 Composti insaturi, ciclici e aromatici

Quando nella catena principale c'è un doppio o un triplo legame, la desinenza *-ene* o *-ino* si inserisce prima del suffisso, ciascuna con il suo locante: $CH_2{=}CHCOCH_3$ è il **but-3-en-2-one**, $CH_2{=}CHCH_2OH$ il **prop-2-en-1-olo** (alcol allilico). Se il gruppo principale sta su un anello, l'anello è la catena principale e il carbonio che porta il gruppo è C1: cicloesanolo, **3-metilcicloesan-1-olo**, **cicloes-2-en-1-one**. Per i derivati del benzene la IUPAC conserva nomi tradizionali come fenolo, anilina e acido benzoico, e numera l'anello a partire dal carbonio che porta il gruppo principale: 4-metilfenolo, acido 4-amminobenzoico. Nel linguaggio di laboratorio si usano ancora i prefissi *orto-*, *meta-* e *para-* (1,2-, 1,3- e 1,4-), che ritroverai nel capitolo 3.

Alcuni gruppi sostituenti hanno un nome proprio, accettato dalla IUPAC accanto a quello sistematico e usatissimo in pratica: sono raccolti nella Tabella 1.1. Con essi il 2-metilpropan-2-olo si legge anche alcol *terz*-butilico, il $CH_3COC_6H_5$ (acetofenone) è l'**1-feniletan-1-one**, il $C_6H_5CH_2OH$ (alcol benzilico) il **fenilmetanolo**.

Tabella 1.1 Gruppi sostituenti con nome tradizionale. Il trattino indica il legame con cui il gruppo si attacca al resto della molecola; il nome sistematico IUPAC è fra parentesi.

Nome	Formula	Esempio
isopropil (propan-2-il)	$(CH_3)_2CH–$	isopropilbenzene (cumene), $C_6H_5CH(CH_3)_2$
sec-butil (butan-2-il)	$CH_3CH_2CH(CH_3)–$	*sec*-butilbenzene
terz-butil (2-metilpropan-2-il)	$(CH_3)_3C–$	4-*terz*-butilfenolo
fenil	$C_6H_5–$	1-feniletan-1-one (acetofenone)
benzil (fenilmetil)	$C_6H_5CH_2–$	fenilmetanolo (alcol benzilico)

ESEMPIO SVOLTO

Dal nome alla struttura

Problema. Scrivi la formula condensata dell'acido 4-ammino-3-idrossibutanoico e del 4-metil-pent-3-en-2-one.

Soluzione. Si legge il nome dalla fine. «Acido …butanoico»: catena di quattro carboni, C1 è il –COOH. «3-idrossi»: –OH su C3; «4-ammino»: $–NH_2$ su C4. Formula: $H_2N–CH_2–CH(OH)–CH_2–COOH$. «Pent-3-en-2-one»: cinque carboni, C=O su C2, doppio legame fra C3 e C4; «4-metil»: un metile su C4. Formula: $CH_3–CO–CH=C(CH_3)–CH_3$. Controllo: i due metili su C4 rendono equivalenti le due estremità del doppio legame da quel lato, quindi la molecola non ha isomeri *cis*/*trans*.

1.3 Legami polari ed effetti elettronici

1.3.1 L'effetto induttivo

Nella scala di Pauling il carbonio ha elettronegatività 2,55, l'idrogeno 2,20, il cloro 3,16, l'azoto 3,04, l'ossigeno 3,44, il fluoro 3,98 (vedi *Scienze naturali 3*, cap. 5). Un legame C–Cl è quindi polarizzato verso il cloro. Ma il carbonio C1 dell'1-clorobutano, rimasto parzialmente positivo, attira a sua volta un po' degli elettroni del legame con C2, che li richiama da C3, e così via: la polarizzazione si propaga lungo la catena dei legami σ, indebolendosi rapidamente. Questo spostamento di densità elettronica trasmesso attraverso i legami σ si chiama **effetto induttivo** (Figura 1.2a).

I gruppi che attirano elettroni più dell'idrogeno esercitano un effetto **–I** (elettron-attrattore): gli alogeni, i gruppi con ossigeno o azoto (–OH, –OR, $–NH_2$, $–NO_2$), i carbonili. I gruppi alchilici, invece, cedono un po' di densità elettronica al carbonio a cui sono legati: hanno un effetto **+I** (elettron-donatore), debole ma importante, come vedremo per i carbocationi. L'effetto induttivo

si somma (tre atomi di cloro agiscono più di uno) e si smorza con la distanza: dopo tre o quattro legami è quasi nullo.

Lo si misura bene con l'acidità degli acidi carbossilici. Un cloro su C2 dell'acido butanoico abbassa il pK_a da 4,83 a 2,86, cioè rende l'acido circa 90 volte più forte; lo stesso cloro su C3 lo porta a 4,05, su C4 a 4,52, appena il doppio dell'acido di partenza (Figura 1.2b; acidi clorobutanoici da J. McMurry, *Organic Chemistry*, OpenStax, 2023; acido butanoico dal CRC Handbook). Come vedremo nell'ultimo paragrafo, il cloro attira verso di sé un po' della carica negativa dello ione carbossilato e così lo stabilizza; più è lontano, meno ci riesce.

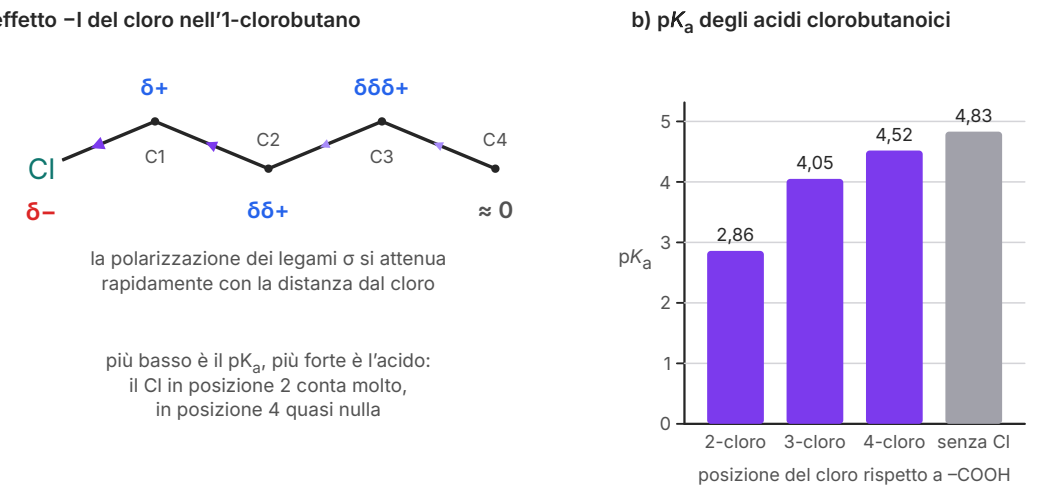

Figura 1.2 L'effetto induttivo. a) Nell'1-clorobutano la polarizzazione del legame C–Cl si trasmette lungo la catena (le punte viola indicano lo spostamento degli elettroni dei legami σ) e si attenua: δ+ > δδ+ > δδδ+. b) pK_a a 25 °C dell'acido butanoico e dei suoi derivati monoclorurati: il cloro abbassa il pK_a tanto più quanto è vicino al gruppo –COOH (acidi clorobutanoici: J. McMurry, *Organic Chemistry*, OpenStax, 2023; acido butanoico: CRC Handbook).

1.3.2 La risonanza e l'effetto mesomerico

In *Scienze naturali 3*, cap. 6, hai rappresentato lo ione nitrato e l'ozono con più formule limite e hai visto che la struttura reale è un ibrido. In chimica organica la risonanza è uno strumento quotidiano, perché descrive la **delocalizzazione** degli elettroni: elettroni π o coppie solitarie che non appartengono a un solo legame o a un solo atomo, ma sono distribuiti su tre o più atomi adiacenti, ciascuno con un orbitale p, allineati in un sistema coniugato.

Nello ione etanoato (Figura 1.3a) possiamo scrivere il doppio legame con l'uno o con l'altro ossigeno: le due formule limite sono equivalenti, e infatti i due legami C–O dello ione hanno la stessa lunghezza, intermedia fra quella di un legame semplice e quella di un doppio, e ogni ossigeno porta mezza carica negativa. Nello ione fenossido, $C_6H_5O^-$, una coppia solitaria dell'ossigeno entra nel sistema π dell'anello e la carica negativa si distribuisce sull'ossigeno e sui carbo-

ni 2, 4 e 6 (Figura 1.3b). Nelle ammidi, la coppia solitaria dell'azoto si delocalizza verso l'ossigeno del carbonile; nel gruppo nitro, $-NO_2$, i due legami N–O sono uguali.

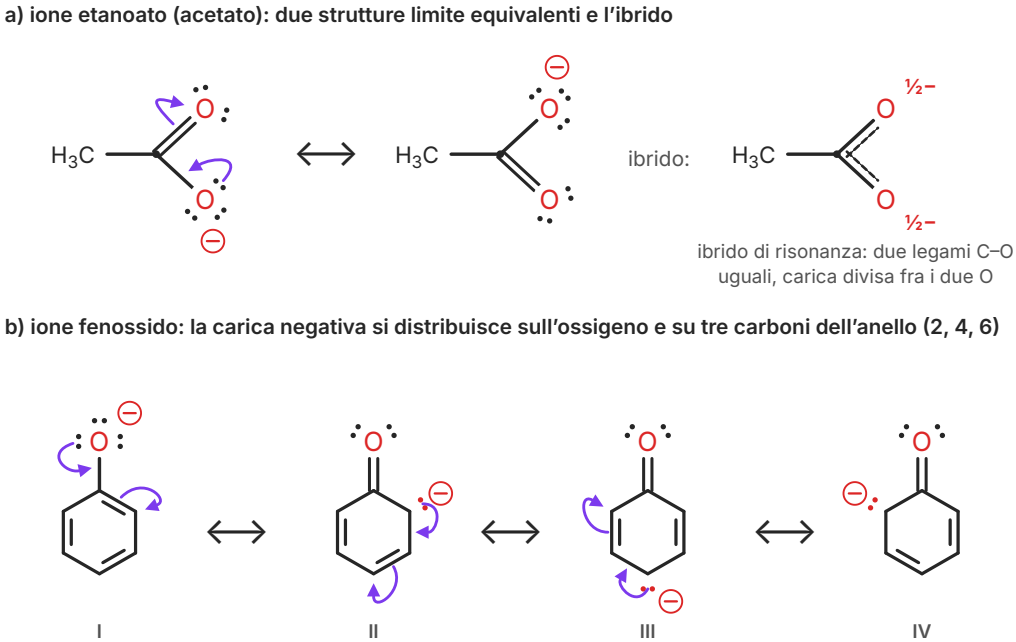

Figura 1.3 Strutture di risonanza (formule limite) collegate dalla freccia a due punte. Le frecce curve viola mostrano come si passa da una struttura alla successiva spostando solo coppie di elettroni: una coppia solitaria diventa un legame π, un legame π diventa una coppia solitaria. a) Ione etanoato. b) Ione fenossido: la struttura I, con due legami C=C come nel benzene e la carica sull'ossigeno, ha una seconda forma di Kekulé, non disegnata.

Per scrivere strutture di risonanza corrette valgono poche regole:

- **si spostano solo elettroni** (coppie solitarie ed elettroni π), mai i nuclei: lo scheletro di legami σ resta identico;
- il numero totale di elettroni e la carica complessiva non cambiano;
- nessun atomo del secondo periodo (C, N, O) può avere più di otto elettroni di valenza;
- contano di più le strutture con più legami covalenti, con tutti gli ottetti completi, con meno cariche separate e con la carica negativa sull'atomo più elettronegativo;
- la molecola reale è l'ibrido, più stabile di ciascuna formula limite: tanto più stabile quanto più le formule sono numerose ed equivalenti.

Quando un sostituente cede o sottrae elettroni a un sistema π per risonanza si parla di **effetto mesomerico**. I gruppi con una coppia solitaria sull'atomo legato al sistema π (–OH, –OR, $-NH_2$, $-O^-$) hanno un effetto **+M**: donano elettroni. I gruppi con un legame multiplo verso un atomo

elettronegativo (C=O, –COOH, –C≡N, $–NO_2$) hanno un effetto **–M**: li attirano. Un gruppo può avere effetti di segno opposto: l'ossigeno del fenolo è –I (è elettronegativo) ma +M (dona all'anello la sua coppia), e sull'anello aromatico l'effetto mesomerico di solito prevale, come vedrai nel capitolo 3.

ERRORE FREQUENTE

Le formule limite non si alternano nel tempo

La freccia a due punte ↔ non indica un equilibrio, che si scrive con due frecce ⇄. Lo ione etanoato non passa avanti e indietro fra due strutture con un legame doppio e uno semplice: esiste in un'unica forma, con due legami C–O uguali, che nessuna formula di Lewis da sola riesce a disegnare. Le formule limite sono come due fotografie parziali dello stesso oggetto: l'ibrido è l'oggetto. Per lo stesso motivo il benzene non «oscilla» fra le due strutture di Kekulé.

1.4 La rottura dei legami e gli intermedi di reazione

1.4.1 Rottura omolitica ed eterolitica

In ogni reazione si rompe almeno un legame covalente, cioè una coppia di elettroni condivisa. Ci sono due modi per farlo (Figura 1.4). Nella **rottura omolitica** ogni atomo si tiene uno dei due elettroni e si formano due radicali, specie con un elettrone spaiato: è ciò che accade alla molecola di Cl_2 colpita dalla luce ultravioletta, all'inizio dell'alogenazione degli alcani che hai visto in *Scienze naturali 4* e di cui studierai il meccanismo nel capitolo 3. Nella **rottura eterolitica** la coppia di elettroni resta a uno solo dei due atomi, in genere il più elettronegativo, e si formano due ioni: un catione e un anione.

La rottura omolitica è favorita da legami poco polari, dalla luce, dalle alte temperature e dai solventi apolari o dalla fase gassosa. La rottura eterolitica richiede legami polari e, quasi sempre, un solvente polare come l'acqua, che circonda e stabilizza gli ioni appena formati: in fase gassosa, senza solvente, separare due cariche opposte costa moltissima energia. La grande maggioranza delle reazioni organiche in soluzione, e quasi tutte quelle che avvengono nelle cellule, procede per via eterolitica.

Per descrivere il movimento degli elettroni i chimici usano le **frecce curve**, introdotte dal chimico inglese Robert Robinson nel 1922. Una freccia a punta intera indica lo spostamento di una **coppia** di elettroni; una freccia con mezza punta («ad amo») lo spostamento di un **solo** elettrone. La freccia parte sempre dagli elettroni (una coppia solitaria o un legame) e arriva dove gli elettroni vanno: su un atomo, dove diventano una coppia solitaria, o fra due atomi, dove formano un nuovo legame. Non parte mai da una carica positiva o da un nucleo, che elettroni da dare non ne ha.

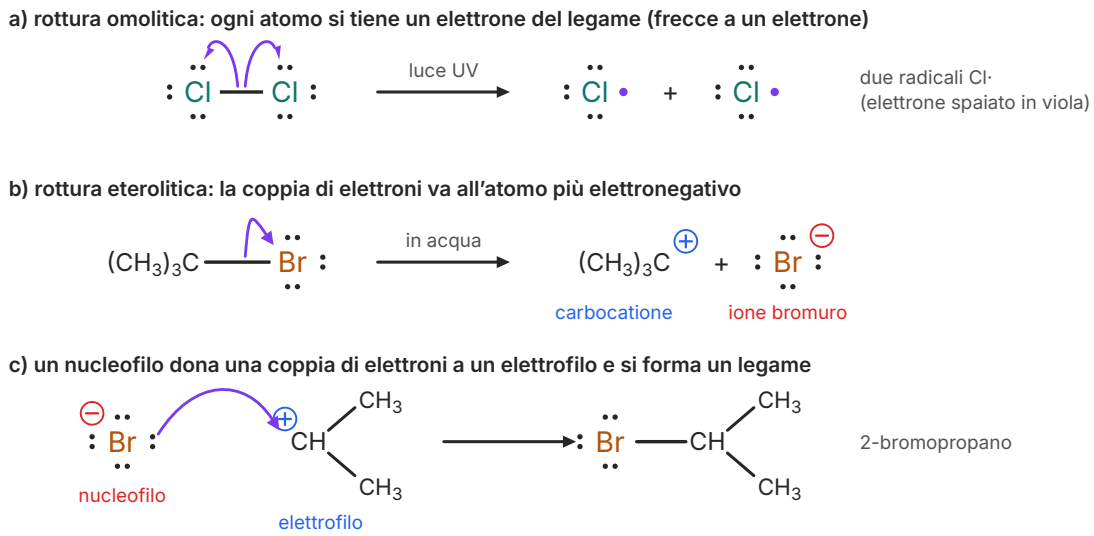

Figura 1.4 Rottura dei legami e frecce curve. a) Rottura omolitica di Cl_2: due frecce a un elettrone, una per ciascun atomo. b) Rottura eterolitica del 2-bromo-2-metilpropano in acqua: la coppia di elettroni del legame C–Br passa al bromo. c) Il processo opposto alla rottura eterolitica: lo ione bromuro (nucleofilo) dona una coppia solitaria al carbocatione isopropilico (elettrofilo) e si forma il 2-bromopropano.

1.4.2 Carbocationi, carbanioni e radicali

La rottura di un legame del carbonio produce tre tipi di intermedi molto reattivi. Un **carbocatione** è uno ione con una carica positiva su un carbonio che forma solo tre legami e ha sei elettroni di valenza invece di otto. Il carbonio è ibridato sp^2: i tre legami stanno su un piano a 120° e l'orbitale p rimasto, vuoto, è perpendicolare al piano (Figura 1.5a). Un carbocatione è quindi un elettrofilo forte, che cerca una coppia di elettroni per completare l'ottetto. Se ne distinguono quattro tipi secondo il numero di gruppi alchilici legati al C^+: metilico (CH_3^+), primario, secondario e terziario.

La loro stabilità segue l'ordine **terziario > secondario > primario > metilico** (Figura 1.5b), per due motivi. Il primo è l'effetto +I dei gruppi alchilici, che cedono un po' di densità elettronica al carbonio positivo e ne riducono la carica. Il secondo è l'**iperconiugazione**: gli elettroni dei legami C–H (o C–C) adiacenti al carbocatione, allineati con l'orbitale p vuoto, si delocalizzano parzialmente in esso; più gruppi alchilici ci sono, più legami possono partecipare. A lungo i carbocationi furono solo un'ipotesi dedotta dalla cinetica: negli anni Sessanta George Olah riuscì a prepararli e a osservarli in soluzioni di acidi fortissimi, i «superacidi», e per questo ricevette il premio Nobel per la chimica nel 1994.

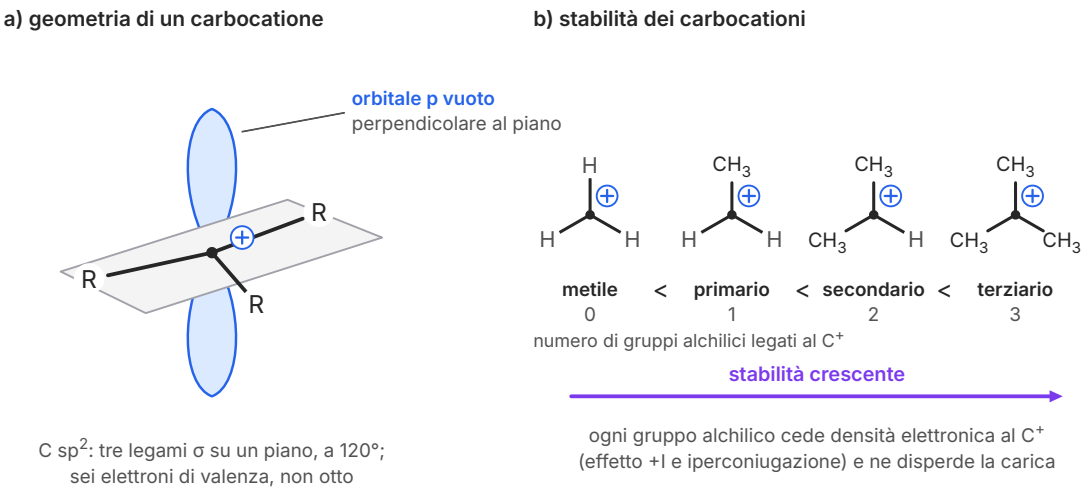

Figura 1.5 I carbocationi. a) Geometria (schema): il carbonio positivo è ibridato sp^2, con tre legami σ su un piano e un orbitale p vuoto perpendicolare; R indica un atomo di H o un gruppo alchilico. b) Ordine di stabilità: ogni gruppo metile legato al C^+ ne disperde la carica.

Un **carbanione** è invece uno ione con una carica negativa su un carbonio che forma tre legami e ha una coppia solitaria: è ricco di elettroni, quindi un nucleofilo e una base molto forte. Di solito ha geometria piramidale, come l'ammoniaca. Per i carbanioni l'ordine di stabilità è opposto a quello dei carbocationi (metilico > primario > secondario > terziario), perché i gruppi alchilici, cedendo elettroni, aumentano ancora la carica negativa; un carbanione è stabilizzato invece dai gruppi –I e soprattutto dalla risonanza, quando la coppia solitaria può delocalizzarsi su un carbonile vicino. Infine, un radicale centrato sul carbonio ha sette elettroni di valenza, uno dei quali spaiato, e una geometria quasi planare; come i carbocationi, anche i radicali sono più stabili quando sono terziari, per l'iperconiugazione.

1.4.3 Gli intermedi nel profilo energetico

In *Scienze naturali 4*, cap. 2, hai visto che una reazione in più stadi ha un profilo energetico con più massimi, uno per ogni stadio elementare. Gli intermedi come i carbocationi corrispondono ai **minimi** fra due massimi: hanno una vita breve, ma reale, a differenza degli stati di transizione (i complessi attivati), che sono solo il punto più alto del percorso. La Figura 1.6 mostra il profilo dell'addizione di HBr al propene, che studierai nel capitolo 3: nel primo stadio uno ione H^+ si lega al doppio legame e si forma un carbocatione secondario; nel secondo, lo ione bromuro si lega al carbocatione. Il primo stadio ha l'energia di attivazione più alta ed è quello cineticamente determinante.

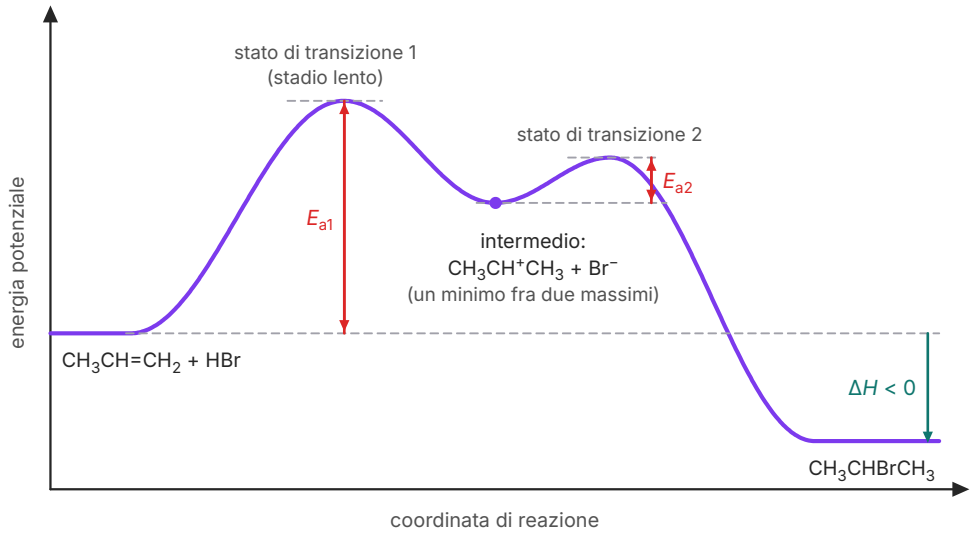

Figura 1.6 Profilo energetico di una reazione in due stadi con un intermedio: l'addizione di HBr al propene. La curva è calcolata con un modello che raccorda in modo continuo i livelli di reagenti, stati di transizione, intermedio e prodotti (andamento qualitativo, senza valori numerici). Il carbocatione è l'intermedio, in un minimo fra due massimi; il primo stadio, con l'energia di attivazione maggiore, è il più lento.

Il profilo suggerisce anche un criterio che useremo spesso: **più un intermedio è stabile, più è bassa l'energia dello stato di transizione che porta a esso**, perché i due si somigliano. Se dal propene potessero formarsi un carbocatione secondario o uno primario, si formerebbe molto più rapidamente il secondario: è la spiegazione della regola di Markovnikov, che in *Scienze naturali 4* hai usato come regola osservata.

1.5 Reagenti e tipi di reazione

1.5.1 Nucleofili ed elettrofili

I reagenti delle reazioni eterolitiche si dividono in due famiglie, i cui nomi furono introdotti dal chimico inglese Christopher Ingold nel 1933. Un **nucleofilo** («che ama i nuclei») è una specie ricca di elettroni, con una coppia solitaria o un legame π, che dona una coppia di elettroni a un atomo povero di elettroni formando un nuovo legame: OH^-, H_2O, NH_3, CN^-, gli ioni alogenuro, gli alcoli, le ammine, il doppio legame di un alchene. Un **elettrofilo** («che ama gli elettroni») è una specie povera di elettroni che accetta quella coppia: lo ione H^+, i carbocationi, il carbonio δ+ di un carbonile o di un legame C–X, il bromo polarizzato che incontrerai nell'addizione agli alcheni.

Sono gli stessi concetti di base e acido di Lewis di *Scienze naturali 4*, cap. 4, visti dal punto di vista della chimica organica. Una differenza di linguaggio è però utile: chiamiamo una specie **base** quando la sua coppia di elettroni si lega a uno ione H^+, **nucleofilo** quando si lega a un altro atomo, di solito un carbonio. Lo ione OH^- è sia una base forte sia un buon nucleofilo; che cosa faccia in una certa reazione dipende dal substrato e dalle condizioni, come vedrai nel capitolo 4. Nella Figura 1.4c lo ione bromuro agisce da nucleofilo verso il carbocatione isopropilico: la freccia parte dalla sua coppia solitaria e arriva sul carbonio positivo.

1.5.2 Quattro tipi di reazione

Le reazioni organiche si classificano in base a ciò che accade al substrato, e i tipi principali sono quattro (Tabella 1.2). In un'**addizione**, già incontrata negli alcheni, due molecole si uniscono in una sola e un legame π si trasforma in due legami σ. In una **reazione di sostituzione** un atomo o un gruppo del substrato è rimpiazzato da un altro. In una reazione di eliminazione si staccano due atomi o gruppi da carboni adiacenti e si forma un legame multiplo: è il contrario di un'addizione. In un **riarrangiamento** gli atomi di una molecola si riorganizzano e ne danno un isomero.

Tabella 1.2 I quattro tipi principali di reazioni organiche, con un esempio per ciascuno e il capitolo in cui se ne studia il meccanismo.

Tipo	Che cosa accade	Esempio	Capitolo
addizione	A + B → C; un legame π diventa due legami σ	$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3CHBrCH_3$	3, 5
sostituzione	A–X + Y → A–Y + X	$CH_3Cl + OH^- \rightarrow CH_3OH + Cl^-$	3, 4, 5
eliminazione	si staccano due gruppi da carboni adiacenti; si forma un C=C	$CH_3CHBrCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + H_2O + Br^-$	4
riarrangiamento	la molecola si trasforma in un suo isomero	$CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow (CH_3)_2CHCH_3$ (isomerizzazione del butano nelle raffinerie)	—

Molte reazioni appartengono a più di una famiglia, e lo stesso substrato può reagire in modi diversi: il 2-bromopropano con lo ione OH^- può dare sostituzione (propan-2-olo) o eliminazione (propene), e le condizioni decidono quale prevale. I capitoli che seguono studiano i meccanismi di ciascun tipo.

1.5.3 Ossidazioni e riduzioni in chimica organica

In chimica inorganica un'ossidazione è una perdita di elettroni, ossia un aumento del numero di ossidazione (vedi *Scienze naturali 3*, cap. 10). In chimica organica gli elettroni raramente si trasferiscono interi, e conviene un criterio pratico: un carbonio si **ossida** quando forma più le-

gami con l'ossigeno (o con altri atomi più elettronegativi del carbonio) o perde legami con l'idrogeno; si **riduce** nel caso opposto. Per misurare l'ossidazione si calcola il numero di ossidazione del singolo atomo di carbonio: ogni legame con un atomo più elettronegativo (O, N, alogeni) conta +1, ogni legame con H conta −1, i legami con altri atomi di carbonio contano 0; un doppio legame conta due volte.

Tabella 1.3 La scala di ossidazione del carbonio nei composti con un solo atomo di carbonio. Ogni passaggio verso il basso è un'ossidazione a due elettroni.

Composto	Formula	Legami C–H	Legami C–O	Numero di ossidazione di C
metano	CH_4	4	0	−4
metanolo	CH_3OH	3	1	−2
metanale (formaldeide)	HCHO	2	2	0
acido metanoico (formico)	HCOOH	1	3	+2
diossido di carbonio	CO_2	0	4	+4

ESEMPIO SVOLTO

Il numero di ossidazione di un carbonio

Problema. Nell'ossidazione dell'etanolo ad acido etanoico, passando per l'etanale, quale carbonio si ossida? E che cosa accade al carbonio centrale del propan-2-olo quando diventa propanone?

Soluzione. Nell'etanolo, CH_3–CH_2OH, il carbonio del metile ha tre legami C–H e un legame C–C: −3. Il carbonio che porta l'ossidrile ha due C–H (−2), un C–O (+1) e un C–C (0): −1. Nell'etanale, CH_3–CHO, lo stesso carbonio ha un C–H e un doppio legame C=O: −1 + 2 = +1. Nell'acido etanoico, CH_3–COOH, ha tre legami con l'ossigeno: +3. Il metile resta a −3: si ossida solo il carbonio funzionale, di due unità a ogni passaggio. Nel propan-2-olo il carbonio centrale ha un C–H, un C–O e due C–C: 0; nel propanone ha un doppio legame C=O e due C–C: +2. Anche questa è un'ossidazione, e un alcol terziario, che sul carbonio dell'ossidrile non ha idrogeni, non può subirla senza rompere legami C–C.

1.6 Acidità e basicità dei composti organici

Ora possiamo tornare alle domande dell'inizio. Un acido di Brønsted–Lowry, HA, cede uno ione H^+ all'acqua e lascia la sua base coniugata, A^-; la forza dell'acido si misura con la costante di acidità K_a o con il pK_a (vedi *Scienze naturali 4*, cap. 4). Per confrontare due acidi organici simili conviene guardare il prodotto, non il reagente: **un acido è tanto più forte quanto più è stabile la sua base coniugata**, perché l'equilibrio si sposta verso la coppia più stabile. E una carica negati-

va è stabilizzata quando sta su un atomo elettronegativo, quando è distribuita su più atomi per risonanza, o quando un gruppo –I vicino ne attira una parte.

Tabella 1.4 Acidità di alcuni composti con un gruppo –OH (pK_a a 25 °C dalla Tabella C.1 dell'appendice; $K_a = 10^{-pK_a}$). Il pK_a dell'etanolo è indicativo, perché in acqua non si misura direttamente.

Acido	pK_a	K_a	Che cosa stabilizza la base coniugata
etanolo	≈ 16	$\approx 10^{-16}$	nulla: carica tutta su un O, aumentata dall'effetto +I dell'etile
fenolo	9,99	$1{,}0 \times 10^{-10}$	risonanza: carica distribuita su O e su tre C dell'anello
acido etanoico	4,76	$1{,}7 \times 10^{-5}$	risonanza: carica divisa fra due O equivalenti
acido cloroetanoico	2,87	$1{,}3 \times 10^{-3}$	risonanza + effetto –I di un Cl
acido dicloroetanoico	1,35	$4{,}5 \times 10^{-2}$	risonanza + effetto –I di due Cl
acido tricloroetanoico	0,66	$2{,}2 \times 10^{-1}$	risonanza + effetto –I di tre Cl

La Tabella 1.4 si legge dall'alto in basso. Nello ione etossido, $CH_3CH_2O^-$, la carica è tutta su un solo ossigeno, e il gruppo etile la accentua con il suo effetto +I: l'etanolo è un acido più debole dell'acqua. Nel fenossido la carica si distribuisce in parte sull'anello (Figura 1.3b): il fenolo è circa un milione di volte più acido dell'etanolo, abbastanza da reagire con una base forte come NaOH ($C_6H_5OH + OH^- \rightarrow C_6H_5O^- + H_2O$). Nell'etanoato la carica è divisa fra due ossigeni equivalenti, una delocalizzazione molto più efficace di quella del fenossido, che porta la carica anche su atomi di carbonio, meno elettronegativi. Infine ogni atomo di cloro, con il suo effetto –I, stabilizza ancora un po' il carbossilato: l'acido tricloroetanoico, con un pK_a inferiore a 1, in soluzione diluita è in gran parte ionizzato.

COLLEGAMENTI

Storia e salute: il fenolo di Lister

Il fenolo era chiamato un tempo «acido fenico» (in inglese *carbolic acid*) proprio per il suo carattere acido. Con questo nome entrò nella storia della medicina: nel 1867 il chirurgo Joseph Lister lo usò per disinfettare ferite e strumenti, e nacque l'antisepsi, una vicenda che ritroverai nel capitolo 4. Il fenolo denatura le proteine dei microrganismi, ma anche le nostre: sulla pelle provoca ustioni chimiche ed è tossico se assorbito.

Le basi organiche più importanti sono le ammine, che devono il loro carattere basico alla coppia solitaria dell'azoto, capace di legare uno ione H^+: $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + OH^-$. Per le basi la Tabella C.1 riporta il pK_a dell'acido coniugato: più è alto, più la base è forte. La metilammina (pK_a dello ione metilammonio 10,6) è più basica dell'ammoniaca (9,25), perché il metile, con il suo effetto +I, rende la coppia dell'azoto più disponibile e stabilizza lo ione positivo. L'anilina (4,6) è invece circa un milione di volte meno basica della metilammina: la coppia solitaria

del suo azoto è delocalizzata nell'anello aromatico per risonanza e non è libera di legare H^+. Nelle ammidi la delocalizzazione verso l'ossigeno del carbonile è ancora più forte, e in acqua le ammidi non si comportano da basi.

ERRORE FREQUENTE

Gli alcoli non sono basi in acqua

Il gruppo –OH di un alcol è legato al carbonio con un legame covalente e non si stacca come ione OH^-: una soluzione di etanolo è neutra. Le coppie solitarie dell'ossigeno possono sì legare uno ione H^+, ma solo in presenza di acidi molto forti e concentrati, come l'acido solforico: si forma allora uno ione ossonio, $R–OH_2^+$, il primo passo di molte reazioni degli alcoli che studierai nel capitolo 4. In acqua l'etanolo è, semmai, un acido debolissimo.

Lo ione $CH_3CH_2OH_2^+$, come lo stesso ione H_3O^+, è un **ione ossonio**: un catione in cui un atomo di ossigeno forma tre legami e conserva una coppia solitaria. Lo ritroverai nei meccanismi dei prossimi capitoli, ogni volta che un acido attiva un alcol, un etere o un carbonile.

ESEMPIO SVOLTO

Il pH di due acidi organici

Problema. Calcola il pH di una soluzione 0,10 mol/L di acido etanoico (pK_a 4,76) e di una 0,10 mol/L di acido cloroetanoico (pK_a 2,87), e la percentuale di molecole ionizzate.

Soluzione. Per l'acido etanoico $K_a = 10^{-4,76} = 1,74 \times 10^{-5}$. All'equilibrio $[H_3O^+] = [A^-] = x$ e $[HA] = 0,10 - x$; poiché K_a è piccola, $0,10 - x \approx 0,10$, e $x = \sqrt{(K_a \cdot 0,10)} = 1,32 \times 10^{-3}$ mol/L: pH = 2,88, con l'1,3% delle molecole ionizzate (l'approssimazione è lecita).

Per l'acido cloroetanoico $K_a = 1,35 \times 10^{-3}$: l'approssimazione darebbe una ionizzazione dell'11%, troppo alta per trascurare x. Si risolve l'equazione di secondo grado $x^2 + K_a x - 0,10\ K_a = 0$: $x = 1,10 \times 10^{-2}$ mol/L, pH = 1,96, con l'11% di molecole ionizzate. Un solo atomo di cloro abbassa il pH di quasi un'unità: la concentrazione di ioni H_3O^+ è circa 8 volte maggiore, anche se il rapporto fra le due costanti è circa 78.

COLLEGAMENTI

Matematica: perché i logaritmi

Il pK_a è un logaritmo, quindi una differenza di pK_a è un rapporto fra costanti: $\Delta pK_a = 1{,}89$ fra acido etanoico e cloroetanoico significa $K_a(\mathrm{Cl})/K_a(\mathrm{H}) = 10^{1{,}89} \approx 78$. Dall'etanolo (≈ 16) al fenolo (9,99) il pK_a scende di circa 6 unità: un fattore 10^6, un milione. Una scala lineare non potrebbe contenere sullo stesso grafico costanti che vanno da 10^{-1} a 10^{-16}. Ma il pH dipende dalla radice quadrata di K_a solo per gli acidi deboli e poco ionizzati: per questo un fattore 78 fra le costanti diventa, nell'esempio svolto, un fattore 8 fra le concentrazioni di H_3O^+, e non 9 come darebbe la radice quadrata, perché l'acido cloroetanoico è già ionizzato per l'11%. Nel corso di Matematica 5 ritroverai i logaritmi nello studio delle funzioni.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Una mappa della reattività e l'acidità di due acidi

Scopo. Individuare sui modelli molecolari i siti δ+ e δ− di alcune molecole e misurare l'effetto induttivo di un atomo di cloro sull'acidità.

Materiali. Kit di modelli molecolari, etichette adesive rosse e blu; pH-metro tarato con tamponi a pH 4 e 7; due becher da 50 mL; soluzioni 0,10 mol/L di acido etanoico e di acido cloroetanoico preparate dall'insegnante; acqua distillata, spruzzetta, guanti e occhiali.

Procedimento. 1) Costruisci i modelli di clorometano, etanolo, propanone e acido etanoico. 2) Con la tabella delle elettronegatività, segna con un'etichetta rossa gli atomi δ− e con una blu gli atomi δ+; segna con una freccia i siti che saranno attaccati da un nucleofilo e quelli che legheranno uno ione H^+. 3) Versa circa 30 mL di ciascuna soluzione acida in un becher, immergi l'elettrodo, attendi che la lettura sia stabile e annota il pH; sciacqua l'elettrodo fra una misura e l'altra. 4) Calcola il pH atteso con i pK_a dell'appendice e confrontalo con quello misurato.

Sicurezza. L'acido cloroetanoico è tossico e corrosivo anche per la pelle: lo maneggia solo l'insegnante, che prepara la soluzione diluita sotto cappa; gli studenti usano solo le soluzioni 0,10 mol/L, con guanti e occhiali. In caso di contatto si lava subito con abbondante acqua. Le soluzioni usate vanno nel contenitore dei rifiuti acidi indicato dall'insegnante, non nel lavandino.

Risultati attesi e domande. pH circa 2,9 per l'acido etanoico e circa 2,0 per il cloroetanoico (calcolati 2,88 e 1,96). Perché l'ossigeno del propanone è segnato δ− ma il carbonio a cui è legato δ+? Quale sito dell'acido etanoico cede lo ione H^+, e perché la presenza del cloro su un altro carbonio cambia il pH? Da quali fattori dipende la differenza fra pH misurato e calcolato (temperatura, taratura, concentrazione effettiva)?

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · La spettroscopia: come si «vede» una struttura

Come fa un chimico a sapere che la molecola appena preparata è proprio quella che voleva? Oggi la risposta viene soprattutto dalla spettroscopia, lo studio dell'interazione fra la radiazione elettromagnetica e la materia. Una molecola assorbe un fotone solo se la sua energia, $E = hf$ (in molti testi di chimica $h\nu$; vedi Fisica 5), corrisponde a una differenza fra due suoi livelli di energia.

Nella **spettroscopia infrarossa (IR)** la radiazione fa vibrare i legami. Ogni tipo di legame assorbe in un intervallo caratteristico, espresso dal numero d'onda $1/\lambda$ in cm^{-1}: il legame C=O di un chetone dà una banda intensa intorno a 1715 cm^{-1}, il legame O–H di un alcol una banda larga fra circa 3200 e 3600 cm^{-1}. Uno spettro IR dice quindi quali gruppi funzionali sono presenti. Nella **risonanza magnetica nucleare (NMR)** i nuclei di idrogeno, posti in un campo magnetico intenso, assorbono onde radio a frequenze che dipendono dagli atomi vicini: lo spettro rivela come gli atomi di H sono distribuiti nella molecola. La stessa fisica è alla base della risonanza magnetica usata in medicina (RM), che ricostruisce immagini del corpo dai nuclei di idrogeno dell'acqua e dei grassi. Nella **spettrometria di massa**, infine, le molecole ionizzate si separano in base al rapporto massa/carica (vedi *Scienze naturali 3*, cap. 3) e lo strumento ne misura la massa molecolare e quella dei frammenti.

SINTESI

- Le reazioni organiche nascono dall'incontro fra una zona ricca di elettroni (δ−, coppie solitarie, legami π) di una molecola e una zona povera di elettroni (δ+) di un'altra.
- Nella nomenclatura dei composti polifunzionali il gruppo di priorità più alta (Tabella B.1) è il gruppo principale e dà il suffisso; gli altri gruppi sono prefissi in ordine alfabetico. La catena principale contiene il gruppo principale, che riceve il locante più basso.
- L'effetto induttivo è lo spostamento di densità elettronica lungo i legami σ: −I per alogeni, O e N, +I per i gruppi alchilici; si somma e si attenua con la distanza.
- La risonanza descrive la delocalizzazione di elettroni π e coppie solitarie; si spostano solo elettroni, la molecola reale è l'ibrido. I gruppi +M donano elettroni a un sistema π, i gruppi −M li attirano.
- Nella rottura omolitica si formano due radicali, in quella eterolitica due ioni. Le frecce curve indicano lo spostamento di una coppia di elettroni (punta intera) o di un elettrone (mezza punta) e partono sempre dagli elettroni.
- I carbocationi sono planari (C sp^2, orbitale p vuoto); la stabilità cresce da metilico a terziario per l'effetto +I e l'iperconiugazione. I carbanioni seguono l'ordine opposto; i radicali lo stesso ordine dei carbocationi.
- Gli intermedi di reazione sono minimi del profilo energetico fra due stati di transizione; più un intermedio è stabile, più rapidamente si forma.
- I nucleofili donano una coppia di elettroni (basi di Lewis), gli elettrofili la accettano (acidi di Lewis). I tipi principali di reazione sono addizione, sostituzione, eliminazione e riarrangiamento.
- Un carbonio si ossida quando aumentano i suoi legami con O (o altri atomi più elettronegativi) o diminuiscono quelli con H; il suo numero di ossidazione va da −4 (metano) a +4 (CO_2).
- Un acido è tanto più forte quanto più è stabile la sua base coniugata: per questo pK_a scende da etanolo a fenolo, ad acido etanoico, agli acidi cloroetanoici. Le ammine sono basi per la coppia solitaria dell'azoto; l'anilina è molto meno basica delle alchilammine e le ammidi non sono basiche.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● Nel nome IUPAC di un composto con più gruppi funzionali, il suffisso indica:
   A. il gruppo funzionale di priorità più alta
   B. il gruppo funzionale legato al carbonio 1 della catena più lunga
   C. il gruppo funzionale presente più volte
   D. l'ultimo gruppo funzionale in ordine alfabetico

2. ● In un carbocatione il carbonio che porta la carica positiva:

   A. è ibridato sp^3 e ha una coppia solitaria

   B. forma quattro legami ed è tetraedrico

   C. è ibridato sp^2 e ha un orbitale p vuoto

   D. ha sette elettroni di valenza, uno spaiato

3. ● Una freccia curva con mezza punta («ad amo») indica lo spostamento di:

   A. una coppia di elettroni

   B. un solo elettrone

   C. un protone

   D. un atomo di idrogeno con la sua coppia

4. ● Quale di queste specie si comporta da nucleofilo?

   A. H^+

   B. $(CH_3)_3C^+$

   C. BF_3

   D. NH_3

5. ●● Quale sequenza ordina correttamente i carbocationi dal più stabile al meno stabile?

   A. $CH_3^+ > CH_3CH_2^+ > (CH_3)_2CH^+ > (CH_3)_3C^+$

   B. $(CH_3)_3C^+ > (CH_3)_2CH^+ > CH_3CH_2^+ > CH_3^+$

   C. $(CH_3)_2CH^+ > (CH_3)_3C^+ > CH_3CH_2^+ > CH_3^+$

   D. hanno tutti la stessa stabilità, perché la carica è sempre +1

6. ●● Quale gruppo esercita un effetto induttivo elettron-donatore (+I)?

   A. $-CH_3$

   B. $-Cl$

   C. $-OH$

   D. $-NO_2$

7. ●● Quale di questi composti è l'acido più forte?

   A. etanolo

   B. fenolo

   C. acido etanoico

   D. acido cloroetanoico

8. ●● Il numero di ossidazione del carbonio nel metanale, HCHO, è:

   A. −2

   B. +2

   C. 0

   D. +4

9. ●●● Quale coppia NON è una coppia di strutture di risonanza della stessa specie?
   A. le due strutture di Kekulé del benzene
   B. propanone, CH_3COCH_3, e prop-1-en-2-olo, $CH_2=C(OH)CH_3$
   C. le due formule dello ione etanoato con il doppio legame su ossigeni diversi
   D. le due formule del nitrometano, CH_3NO_2, con il doppio legame N=O su ossigeni diversi

Vero o falso

10. ● L'effetto induttivo si trasmette attraverso i legami σ e diventa trascurabile dopo tre o quattro legami.

11. ●● Passando da una struttura di risonanza a un'altra si può spostare un atomo di idrogeno, purché il numero di elettroni resti lo stesso.

12. ●● Un carbanione terziario è più stabile di un carbanione metilico, come accade per i carbocationi.

13. ● Nella rottura eterolitica di un legame si formano due radicali.

14. ●● Il fenolo è un acido più forte dell'etanolo perché la carica negativa della sua base coniugata è delocalizzata per risonanza.

Applicare

15. ● Dai il nome IUPAC ai composti: a) $CH_3CH(OH)CH_2CHO$; b) $CH_3COCH_2CH(OH)CH_3$; c) $HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$; d) $CH_2=CHCOCH_3$.

16. ●● Scrivi la formula condensata di: a) acido 2-idrossipropanoico (acido lattico); b) 2-amminoetan-1-olo; c) 3-metilcicloes-2-en-1-one (disegnalo in formula topologica); d) 1-fenilpropan-2-one; e) 4-*terz*-butilfenolo.

17. ●●● Nel composto $HOCH_2CH_2COCH_2COOH$ individua i gruppi funzionali, ordinali per priorità con la Tabella B.1, indica il gruppo principale e la numerazione della catena e scrivi il nome IUPAC.

18. ●● Calcola il numero di ossidazione del carbonio in: a) CH_3OH; b) CH_3Cl; c) $HCOOH$; d) CH_3NH_2. Poi indica, per ciascun atomo di carbonio dell'etanale, CH_3CHO, il numero di ossidazione, e di' quale carbonio cambia quando l'etanale si riduce a etanolo.

19. ● Classifica ciascuna reazione come addizione, sostituzione, eliminazione o riarrangiamento: a) $CH_2=CH_2 + Br_2 \rightarrow BrCH_2CH_2Br$; b) $CH_3CH_2Br + CN^- \rightarrow CH_3CH_2CN + Br^-$; c) $(CH_3)_3COH \rightarrow (CH_3)_2C=CH_2 + H_2O$ (catalizzatore acido); d) $CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow (CH_3)_2CHCH_3$. Calcola i numeri di ossidazione dei carboni che cambiano legami: in quale delle quattro reazioni i carboni del substrato si ossidano, cioè aumenta la somma dei loro numeri di ossidazione?

20. ●●● Il 2-cloro-2-metilpropano, sciolto in acqua, subisce una rottura eterolitica del legame C–Cl; il catione formato reagisce poi con una molecola d'acqua. Disegna i due stadi con le frecce curve, indica in ciascuno il nucleofilo e l'elettrofilo e il nome della specie positiva che si forma nel secondo stadio. Perché questa rottura eterolitica avviene in acqua e non in un solvente apolare come l'esano?

21. ●●● Calcola il pH e la percentuale di ionizzazione di una soluzione 0,10 mol/L di acido 2-idrossipropanoico (acido lattico, pK_a 3,86, appendice), verificando se l'approssimazione $0{,}10 - x \approx 0{,}10$ è accettabile.

22. ●●● Ordina per acidità crescente: acido dicloroetanoico, etanolo, acido etanoico, fenolo, acido propanoico. Calcola quante volte l'acido dicloroetanoico è più forte dell'acido etanoico e spiega le differenze fra acido etanoico e acido propanoico e fra acido etanoico e acido dicloroetanoico con gli effetti elettronici.

23. ●● Ordina per basicità decrescente in acqua: anilina, etanammide, metilammina, ammoniaca. Giustifica l'ordine con gli effetti elettronici e con i pK_a della Tabella C.1.

Leggere dati e figure

24. ●● Usa i dati della Figura 1.2b. a) Quante volte l'acido 2-clorobutanoico è più forte dell'acido butanoico? E l'acido 4-clorobutanoico? b) Che cosa dicono questi due numeri sulla dipendenza dell'effetto induttivo dalla distanza? c) Prevedi, senza calcolare, se l'acido 2,2-diclorobutanoico avrà un pK_a maggiore o minore di 2,86.

25. ●● Osserva la Figura 1.6. a) Quale stadio è cineticamente determinante, e perché? b) Il primo stadio è esotermico o endotermico? E la reazione complessiva? c) A quale punto della curva corrisponde il carbocatione? d) Se nel primo stadio si formasse un carbocatione primario invece del secondario, come cambierebbe E_{a1}?

26. ●●● In laboratorio si misura il pH di soluzioni 0,10 mol/L di tre acidi: acido etanoico 2,9; acido cloroetanoico 2,0; un acido incognito X 2,4. a) Confronta i primi due valori con quelli calcolati nell'esempio svolto del paragrafo sull'acidità. b) Calcola K_a e pK_a di X. c) Quale acido della Tabella C.1 potrebbe essere X?

Indagare e argomentare

27. ●●● Progetta un esperimento per confrontare l'acidità di etanolo, fenolo e acido etanoico, usando soluzioni acquose diluite, un pH-metro e una soluzione di idrogenocarbonato di sodio, $NaHCO_3$. Indica le variabili da tenere costanti, il controllo, i risultati attesi e le norme di sicurezza (il fenolo è tossico e corrosivo).

28. ●●● Le ammidi non sono basiche in acqua e il legame C–N delle ammidi non ruota liberamente. Spiega entrambi i fatti con le strutture di risonanza del gruppo ammidico, e prevedi che conseguenza ha la rigidità di questo legame sulla forma delle proteine, in cui gli amminoacidi sono uniti proprio da legami ammidici (vedi il capitolo 8).

29. ●●● Il clorometano reagisce con lo ione OH^- sul carbonio e non sul cloro; il propanone viene attaccato dai nucleofili sul carbonio del carbonile e dallo ione H^+ sull'ossigeno. Spiega queste due osservazioni con la distribuzione delle cariche parziali (Figura 1.1) e con le definizioni di nucleofilo ed elettrofilo, e disegna per ciascun caso la prima freccia curva.

Verso l'esame

30. ●●● **Dal documento al colloquio.** *Documento* (testo dell'autore): «Nel 1671 il naturalista inglese John Ray descrisse un liquido acido ottenuto distillando un gran numero di formiche. Il composto si chiama ancora oggi acido formico, dal latino *formica*.» a) Scrivi la formula e il nome IUPAC dell'acido formico, e spiega perché è un acido. b) Usando i pK_a della Tabella C.1, confronta la sua acidità con quella dell'acido etanoico e spiega la differenza con gli effetti elettronici di questo capitolo. c) In quale forma si trova l'acido formico a pH 7,4? Calcola il rapporto fra la forma ionizzata e quella neutra. d) Collegare: contro il bruciore del morso di alcune formiche si usa talvolta una soluzione di idrogenocarbonato di sodio. Scrivi la reazione e spiega perché avviene, ricordando che l'acido carbonico ha $pK_{a1} \approx 6{,}35$ (*Scienze naturali 4*, cap. 4).

31. ●●● **Collegare.** In *Scienze naturali 4*, cap. 4, hai studiato acidi deboli, K_a e soluzioni tampone; nel capitolo 8 di questo volume studierai gli amminoacidi, che hanno un gruppo –COOH e un gruppo $–NH_2$. Spiega, con gli effetti elettronici di questo capitolo, perché il gruppo –COOH di un amminoacido è più acido di quello dell'acido etanoico, e calcola il rapporto $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ a pH 7,0 per l'acido etanoico. Che cosa ne deduci sulla forma in cui si trovano i gruppi carbossilici nelle cellule?

Approfondimento

32. ●● (Approfondimento) Un liquido di formula C_3H_6O può essere propanone o prop-2-en-1-olo. Il suo spettro IR mostra una banda intensa a 1715 cm^{-1} e nessuna banda fra 3200 e 3600 cm^{-1}. a) Di quale composto si tratta? b) Calcola l'energia di un fotone di numero d'onda 1715 cm^{-1} e l'energia di una mole di questi fotoni, con $E = hc/\lambda$.

PER APPROFONDIRE

- [CLA] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*: i capitoli iniziali sulla struttura delle molecole organiche, sulla delocalizzazione e sulle frecce curve, e quello sull'acidità e la basicità, con molti esempi disegnati passo per passo.

Glossario del capitolo

Carbanione
Ione con una carica negativa su un atomo di carbonio che forma tre legami e possiede una coppia solitaria; è un nucleofilo e una base forte (ingl. *carbanion*).

Carbocatione
Ione con una carica positiva su un atomo di carbonio che forma tre legami e ha sei elettroni di valenza; è planare (C sp^2) ed elettrofilo; la stabilità cresce da metilico a terziario (ingl. *carbocation*).

Catena principale
Nella nomenclatura IUPAC, la catena (o l'anello) che contiene il gruppo principale e da cui deriva la radice del nome (ingl. *parent chain*).

Delocalizzazione
Distribuzione di elettroni π o di coppie solitarie su tre o più atomi adiacenti; si rappresenta con più strutture di risonanza e stabilizza la molecola (ingl. *delocalization*).

Effetto induttivo
Spostamento di densità elettronica trasmesso lungo i legami σ a causa della diversa elettronegatività degli atomi; è −I per i gruppi elettron-attrattori, +I per i gruppi alchilici, e si attenua con la distanza (ingl. *inductive effect*).

Effetto mesomerico
Cessione (+M) o sottrazione (−M) di elettroni a un sistema π da parte di un sostituente, per risonanza (ingl. *mesomeric effect*, *resonance effect*).

Elettrofilo
Specie povera di elettroni che accetta una coppia di elettroni da un nucleofilo formando un legame; è un acido di Lewis (ingl. *electrophile*).

Freccia curva
Simbolo che indica lo spostamento di elettroni in un meccanismo: con punta intera una coppia, con mezza punta un solo elettrone; parte sempre dagli elettroni (ingl. *curly arrow*).

Gruppo principale
Il gruppo funzionale di priorità più alta in una molecola; nella nomenclatura IUPAC è l'unico indicato con il suffisso (ingl. *principal characteristic group*).

Ione ossonio
Catione in cui un atomo di ossigeno forma tre legami e conserva una coppia solitaria, come H_3O^+ o un alcol protonato $R–OH_2^+$ (ingl. *oxonium ion*).

Iperconiugazione
Parziale delocalizzazione degli elettroni di un legame σ C–H o C–C adiacente verso un orbitale p vuoto o semipieno; contribuisce a stabilizzare carbocationi e radicali (ingl. *hyperconjugation*).

Nucleofilo
Specie ricca di elettroni che dona una coppia di elettroni a un atomo povero di elettroni, di solito un carbonio, formando un legame; è una base di Lewis (ingl. *nucleophile*).

Reazione di sostituzione
Reazione in cui un atomo o un gruppo di una molecola è sostituito da un altro atomo o gruppo (ingl. *substitution reaction*).

Riarrangiamento
Reazione in cui gli atomi di una molecola si riorganizzano, formando un suo isomero (ingl. *rearrangement*).

Rottura eterolitica
Rottura di un legame covalente in cui la coppia di elettroni resta a uno solo dei due atomi; si formano un catione e un anione (ingl. *heterolytic cleavage*, *heterolysis*).

Rottura omolitica
Rottura di un legame covalente in cui ciascun atomo si tiene uno dei due elettroni; si formano due radicali (ingl. *homolytic cleavage*, *homolysis*).

Soluzioni

1. A. Il gruppo principale, di priorità più alta nella Tabella B.1, è l'unico indicato con il suffisso.

2. C. Sei elettroni di valenza, tre legami σ su un piano a 120° e un orbitale p perpendicolare vuoto.

3. B. La punta intera indica una coppia di elettroni, la mezza punta un solo elettrone (rottura omolitica, radicali).

4. D. NH_3 ha una coppia solitaria da donare; H^+, il carbocatione e BF_3 sono elettrofili (acidi di Lewis).

5. B. Ogni gruppo alchilico stabilizza il C^+ con l'effetto +I e l'iperconiugazione: terziario > secondario > primario > metilico.

6. A. I gruppi alchilici sono elettron-donatori; Cl, OH e NO_2 sono −I.

7. D. pK_a 2,87, il più basso: alla risonanza del carbossilato si aggiunge l'effetto −I del cloro (etanolo ≈ 16, fenolo 9,99, acido etanoico 4,76).

8. C. Due legami C–H (−2) e un doppio legame C=O (+2): 0.

9. B. Propanone e prop-1-en-2-olo differiscono per la posizione di un atomo di H: sono due composti diversi (tautomeri, vedi il capitolo 5), non due formule limite. Nelle altre coppie si spostano solo elettroni.

10. V.

11. F. Nelle strutture di risonanza si spostano solo elettroni (coppie solitarie ed elettroni π); se si sposta un atomo si ottiene un composto diverso.

12. F. Per i carbanioni l'ordine è opposto: i gruppi alchilici, con l'effetto +I, accentuano la carica negativa, quindi il carbanione metilico è il più stabile e il terziario il meno stabile.

13. F. Si formano due ioni, un catione e un anione; due radicali si formano nella rottura omolitica.

14. V. Nel fenossido la carica è distribuita sull'ossigeno e sui carboni 2, 4 e 6; nell'etossido resta su un solo ossigeno.

15. a) 3-idrossibutanale (comanda l'aldeide, C1 = CHO); b) 4-idrossipentan-2-one (il chetone ha priorità sull'alcol e riceve il locante più basso); c) acido 2-amminobutandioico (acido aspartico: due gruppi –COOH, entrambi nella catena, desinenza *-dioico*); d) but-3-en-2-one.

16. a) $CH_3CH(OH)COOH$; b) $HOCH_2CH_2NH_2$ (comanda l'alcol); c) anello di sei carboni con C=O su C1, doppio legame C2=C3 e un metile su C3, formula $C_7H_{10}O$; d) $C_6H_5CH_2COCH_3$; e) anello benzenico con –OH su C1 e $–C(CH_3)_3$ su C4, $(CH_3)_3C–C_6H_4–OH$.

17. Gruppi: –COOH (acido), C=O chetonico, –OH alcolico; priorità acido > chetone > alcol. Gruppo principale –COOH, C1; catena C1 (COOH)–C2 (CH_2)–C3 (C=O)–C4 (CH_2)–C5 (CH_2OH). Prefissi in ordine alfabetico: **acido 5-idrossi-3-ossopentanoico**.

18. a) −2 (tre C–H, un C–O); b) −2 (tre C–H, un C–Cl); c) +2 (un C–H, un C=O, un C–O); d) −2 (tre C–H, un C–N). Nell'etanale il CH_3 è −3 e il CHO è +1; nella riduzione a etanolo il carbonio del CHO passa da +1 a −1, il metile resta −3.

19. a) addizione; b) sostituzione; c) eliminazione (si perde H_2O e si forma un C=C); d) riarrangiamento (isomerizzazione). Si ossidano solo i carboni di a): ciascuno passa da −2 a −1, perché forma un legame con il bromo, più elettronegativo; la somma sale da −4 a −2, e l'addizione di Br_2 è un'ossidazione del substrato. Nelle altre tre cambiano i numeri di singoli carboni, ma non la somma: in b) il CH_2 scende da −1 a −2 mentre il carbonio di $CN^–$ sale da +2 a +3; in c) il carbonio che portava l'ossidrile scende da +1 a 0 e un metile sale da −3 a −2; in d) la somma resta −10 (nel butano −3, −2, −2, −3; nel 2-metilpropano tre volte −3 e −1). Non sono ossidoriduzioni.

20. Stadio 1: una freccia dal legame C–Cl al cloro; si formano il carbocatione $(CH_3)_3C^+$ (terziario, stabile) e $Cl^–$. Non c'è un nucleofilo esterno: è una ionizza-

zione, e l'elettrofilo che ne nasce è il carbocatione. Stadio 2: una freccia da una coppia solitaria dell'ossigeno dell'acqua (nucleofilo) al carbonio positivo (elettrofilo); si forma lo ione ossonio $(CH_3)_3C–OH_2^+$, che cede poi un H^+ a un'altra molecola d'acqua dando 2-metilpropan-2-olo. L'acqua è un solvente polare che solvata e stabilizza gli ioni formati; nell'esano, apolare, separare due cariche costerebbe troppa energia.

21. $K_a = 10^{-3,86} = 1,38 \times 10^{-4}$. Con l'approssimazione: $x = \sqrt{(1,38 \times 10^{-5})} = 3,72 \times 10^{-3}$ mol/L (3,7%, appena accettabile). Risolvendo l'equazione di secondo grado: $x = 3,65 \times 10^{-3}$ mol/L, pH = 2,44, ionizzazione 3,6%. Le due strade danno lo stesso pH a meno di 0,01: l'approssimazione è accettabile (errore sotto il 5%).

22. Etanolo (≈ 16) < fenolo (9,99) < acido propanoico (4,87) < acido etanoico (4,76) < acido dicloroetanoico (1,35). Rapporto delle costanti: $10^{4,76 - 1,35} = 10^{3,41} \approx 2,6 \times 10^3$. L'acido propanoico è appena più debole dell'etanoico per l'effetto +I dell'etile, che accentua la carica del carbossilato; nel dicloroetanoico i due cloro, con il loro effetto −I, attirano carica dal carbossilato e lo stabilizzano.

23. Metilammina (pK_a dell'acido coniugato 10,6) > ammoniaca (9,25) > anilina (4,6) > etanammide (non basica in acqua). Il metile (+I) rende più disponibile la coppia dell'azoto; nell'anilina la coppia è delocalizzata nell'anello; nell'ammide è delocalizzata verso l'ossigeno del carbonile, ancora più efficacemente.

24. a) $10^{4,83 - 2,86} = 10^{1,97} \approx 93$ volte; $10^{4,83 - 4,52} = 10^{0,31} \approx 2,0$ volte. b) L'effetto induttivo cala rapidamente: spostando il cloro di due legami più lontano dal carbossile l'effetto passa da un fattore 93 a un fattore 2. c) Minore: due cloro su C2 sommano il loro effetto −I.

25. a) Il primo, perché ha l'energia di attivazione maggiore (stato di transizione più alto). b) Il primo stadio è endotermico (il carbocatione ha energia più alta dei reagenti); la reazione complessiva è esotermica (prodotto sotto i reagenti). c) Al minimo fra i due massimi. d) Aumenterebbe: un carbocatione primario è meno stabile, e anche lo stato di transizione che porta a esso ha energia più alta; per questo si forma il secondario (regola di Markovnikov).

26. a) Calcolati 2,88 e 1,96: l'accordo è entro 0,05 unità. b) $[H_3O^+] = 10^{-2,4} = 3,98 \times 10^{-3}$ mol/L; $K_a = x^2/(0,10 - x) = (3,98 \times 10^{-3})^2/(0,0960) = 1,7 \times 10^{-4}$; p$K_a$ = 3,8. c) L'acido metanoico (formico, 3,75) o l'acido lattico (3,86): con una sola cifra decimale di pH non si distinguono; servirebbe una misura più precisa o un'altra prova.

27. *Traccia di risposta.* Soluzioni della stessa concentrazione (per esempio 0,10 mol/L, il fenolo preparato dall'insegnante), stessa temperatura, stesso volume, pH-metro tarato. Misura del pH: attesi etanolo circa neutro, fenolo debolmente acido (circa 5,5), acido etanoico circa 2,9. Prova con $NaHCO_3$: solo l'acido etanoico, più forte dell'acido carbonico (pK_{a1} ≈ 6,35, cioè $K_{a1} = 4,5 \times 10^{-7}$: vedi *Scienze naturali 4*, cap. 4), sviluppa bollicine di CO_2; il fenolo, più debole dell'acido carbonico, no. Controllo: acqua distillata con gli stessi reagenti. Sicurezza: occhiali e guanti; il fenolo è tossico e corrosivo, lo maneggia solo l'insegnante; etanolo infiammabile, nessuna fiamma; rifiuti nei contenitori indicati.

28. *Traccia di risposta.* Formula limite I: C=O e coppia solitaria su N; formula II: $C–O^-$ e $C=N^+$. La coppia dell'azoto è impegnata nella delocalizzazione e non lega H^+: le ammidi non sono basiche. Il legame C–N ha un parziale carattere di doppio legame, quindi non ruota liberamente e i sei atomi del gruppo (C_α, C, O, N, H, C_α) stanno su un piano. Nelle proteine la catena è quindi una successione di piani rigidi uniti da carboni che possono ruotare: questo limita le conformazioni possibili e rende prevedibili strutture come l'α-elica.

29. *Traccia di risposta.* Nel clorometano il carbonio è δ+ (il cloro, più elettronegativo, è δ−): il nucleofilo OH^-, ricco di elettroni, è attratto dal carbonio e la prima freccia va da una coppia solitaria di OH^- al carbonio; il legame C–Cl si rompe con la coppia che passa al cloro (sostituzione, capitolo 4). Nel propanone il carbonio del carbonile è δ+ e l'ossigeno δ−, con due coppie solitarie: un nucleofilo attacca il carbonio (freccia dalla sua coppia al C), mentre lo

ione H^+, elettrofilo, è attratto dall'ossigeno (freccia da una coppia solitaria dell'ossigeno all'H^+).

30. *Traccia di risposta.* a) HCOOH, acido metanoico: cede lo H^+ del gruppo –COOH perché la sua base coniugata, lo ione metanoato, è stabilizzata per risonanza (carica divisa fra due ossigeni equivalenti). b) pK_a 3,75 contro 4,76: l'acido metanoico è circa $10^{1,01} \approx 10$ volte più forte; nell'acido etanoico il metile, con il suo effetto +I, spinge elettroni verso il carbossilato e lo rende meno stabile, mentre nell'acido metanoico al suo posto c'è un H. c) $[HCOO^-]/[HCOOH] = 10^{pH - pKa} = 10^{7,4 - 3,75} = 10^{3,65} \approx 4,5 \times 10^3$: praticamente tutto come ione metanoato. d) $HCOOH + NaHCO_3 \rightarrow HCOONa + H_2O + CO_2$: l'acido metanoico (p$K_a$ 3,75) è più forte dell'acido carbonico (6,35), quindi l'equilibrio è spostato verso destra, e l'acido carbonico che si forma si decompone in acqua e CO_2.

31. *Traccia di risposta.* Nell'amminoacido il gruppo $-NH_3^+$ (a pH fisiologico è protonato) è un forte gruppo –I legato al carbonio vicino al carbossile: stabilizza il carbossilato come fa il cloro nell'acido cloroetanoico, quindi il pK_a del –COOH scende (glicina 2,34, contro 4,76). Rapporto per l'acido etanoico: $[A^-]/[HA] = 10^{pH - pKa} = 10^{7,0 - 4,76} = 10^{2,24} \approx 1,7 \times 10^2$. Nelle cellule, a pH circa 7, i gruppi carbossilici sono quasi tutti in forma di ione carbossilato (si parla di acetato, lattato, piruvato); è la relazione di Henderson–Hasselbalch dei tamponi.

32. a) Propanone: la banda a 1715 cm^{-1} indica un C=O di chetone, e l'assenza di bande fra 3200 e 3600 cm^{-1} esclude un gruppo O–H. b) $E = hc/\lambda = hc \cdot (1/\lambda) = 6,626 \times 10^{-34}$ J·s × $2,998 \times 10^{10}$ cm/s × 1715 $cm^{-1} = 3,41 \times 10^{-20}$ J; per una mole: $3,41 \times 10^{-20}$ J × $6,022 \times 10^{23}$ $mol^{-1} = 2,05 \times 10^4$ J/mol ≈ 20,5 kJ/mol, molto meno dell'energia di un legame.