



Fondamenti di chimica organica

Janice Gorzynski Smith
University of Hawai'i

Capitolo 1

Struttura e legame

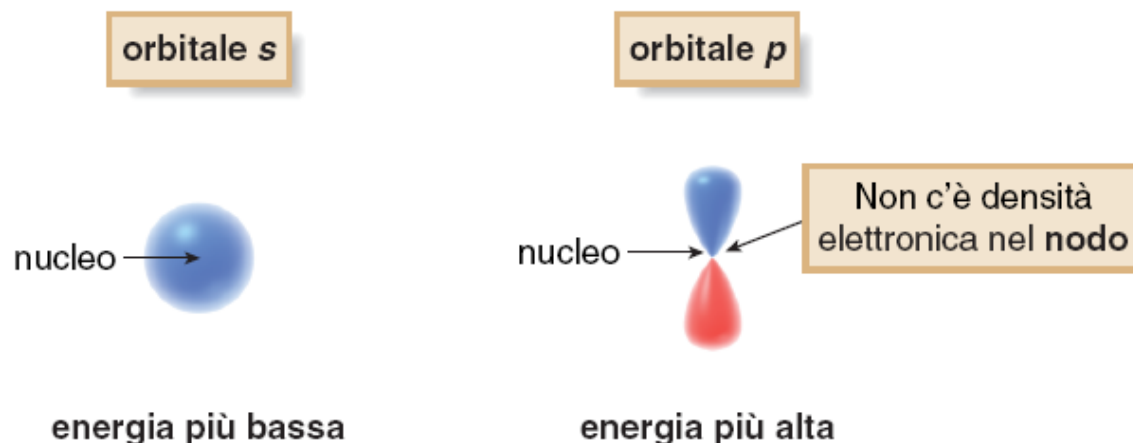
Prepared by Rabi Ann Musah
State University of New York at Albany

Copyright © 2009 The McGraw-Hill Companies. Permission required for reproduction or display.

Struttura e Legame

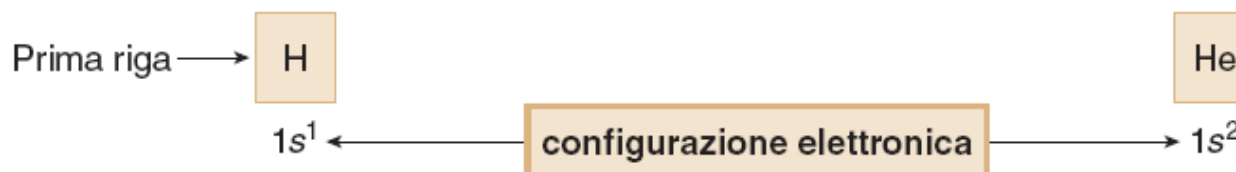
La Tavola Periodica

- Un orbitale *s* presenta una densità elettronica sferica e una energia più bassa di altri orbitali nello stesso livello.
- Un orbitale *p* presenta una forma a due lobi e contiene un nodo di densità elettronica presso il nucleo. Presenta una energia più alta di un orbitale *s*.



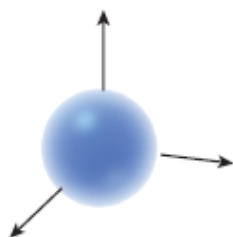
Struttura e Legame

Dal momento che è presente un solo orbitale nel primo livello, ed ogni **orbitale** può contenere al massimo due elettroni, ci sono due elementi nella prima riga, H ed He.

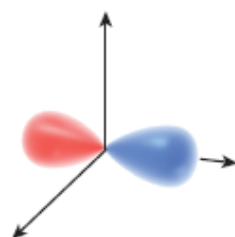


Ogni elemento della seconda riga della tavola periodica presenta quattro orbitali disponibili ad accettare ulteriori elettroni: *un orbitale 2s. e tre orbitali 2p.*

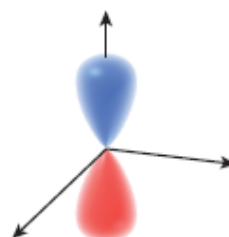
I quattro orbitali del secondo livello



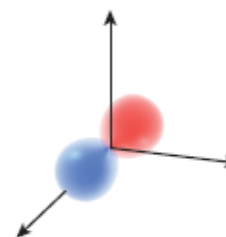
orbitale 2s



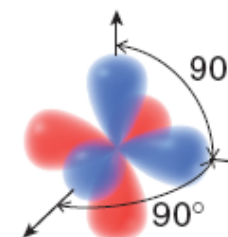
orbitale 2p_x



orbitale 2p_y



orbitale 2p_z



Tutti e tre gli orbitali 2p sullo stesso sistema di assi



Struttura e Legame

TABELLA 1.1 Carica formale osservata nelle comuni configurazioni di legame per C, N e O

Atomo	Numero di elettroni di valenza	Carica formale		
		+1	0	-1
C	4	$\begin{array}{c} + \\ \\ \text{---C---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{---C---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}\ddot{\text{C}}\text{---} \\ \\ - \end{array}$
N	5	$\begin{array}{c} \\ \text{---N}^+ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}\ddot{\text{N}}\text{---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}\ddot{\text{N}}\text{---} \\ \\ - \end{array}$
O	6	$\begin{array}{c} \text{---}\ddot{\text{O}}^+ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}\ddot{\text{O}}\text{---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}\ddot{\text{O}}\text{---} \\ \\ - \end{array}$

Struttura e Legame

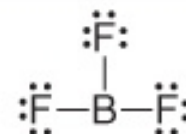
Eccezioni alla regola dell'ottetto

Elementi nei Gruppi 2A e 3A

Two second-row elements without an octet



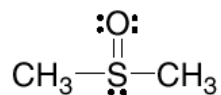
four electrons around Be



six electrons around B

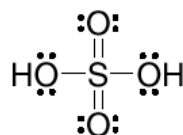
Elementi nella terza riga

10 electrons around S



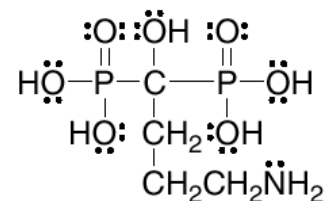
dimethyl sulfoxide
(abbreviated as DMSO)

12 electrons around S



sulfuric acid

10 electrons around each P



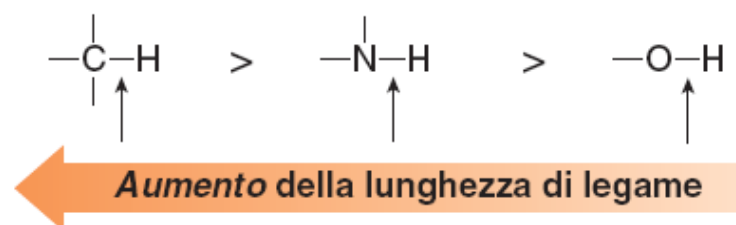
alendronic acid

Struttura e Legame

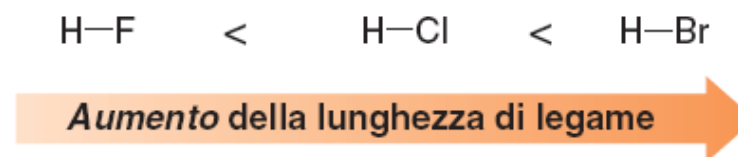
La forma delle molecole

Due variabili definiscono la struttura di una molecola: lunghezza di legame e angolo di legame.

- La lunghezza di legame diminuisce lungo una riga della tavola periodica con la diminuzione della dimensione dell'atomo.



- La lunghezza di legame aumenta scendendo lungo una colonna della tavola periodica con l'aumento della dimensione dell'atomo.



Struttura e Legame



TABELLA 1.2 Lunghezze medie di legame

Legame	Lunghezza (Å)	Legame	Lunghezza (Å)	Legame	Lunghezza (Å)
H-H	0.74	H-F	0.92	C-F	1.33
C-H	1.09	H-Cl	1.27	C-Cl	1.77
N-H	1.01	H-Br	1.41	C-Br	1.94
O-H	0.96	H-I	1.61	C-I	2.13



Struttura e Legame

La forma delle molecole-L'angolo di legame

L'angolo di legame determina la forma intorno ad ogni atomo legato ad altri due atomi.

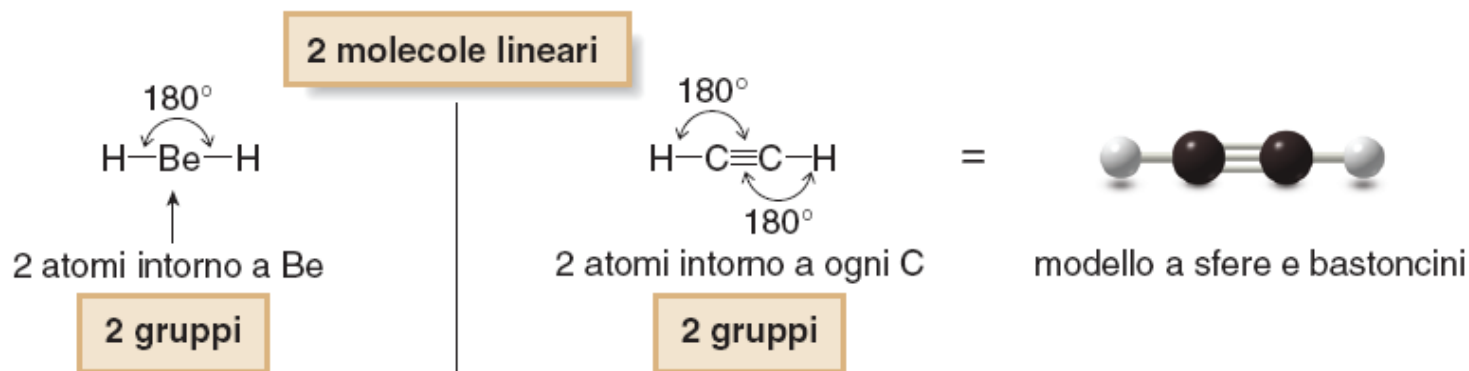
- Il numero di gruppi che circonda un particolare atomo determina la sua geometria. Un gruppo è sia un atomo sia una coppia solitaria di elettroni.
- La disposizione più stabile tiene questi gruppi il più possibile distanti uno dall'altro. Questo è esemplificato nella teoria della Repulsione tra le coppie Elettroniche nel Livello di Valenza - Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) theory.

Numero di gruppi	Geometria	Angolo di legame
• due gruppi	lineare	180°
• tre gruppi	trigonale planare	120°
• quattro gruppi	tetraedrica	109.5°

Struttura e Legame

La forma delle molecole—L'angolo di legame

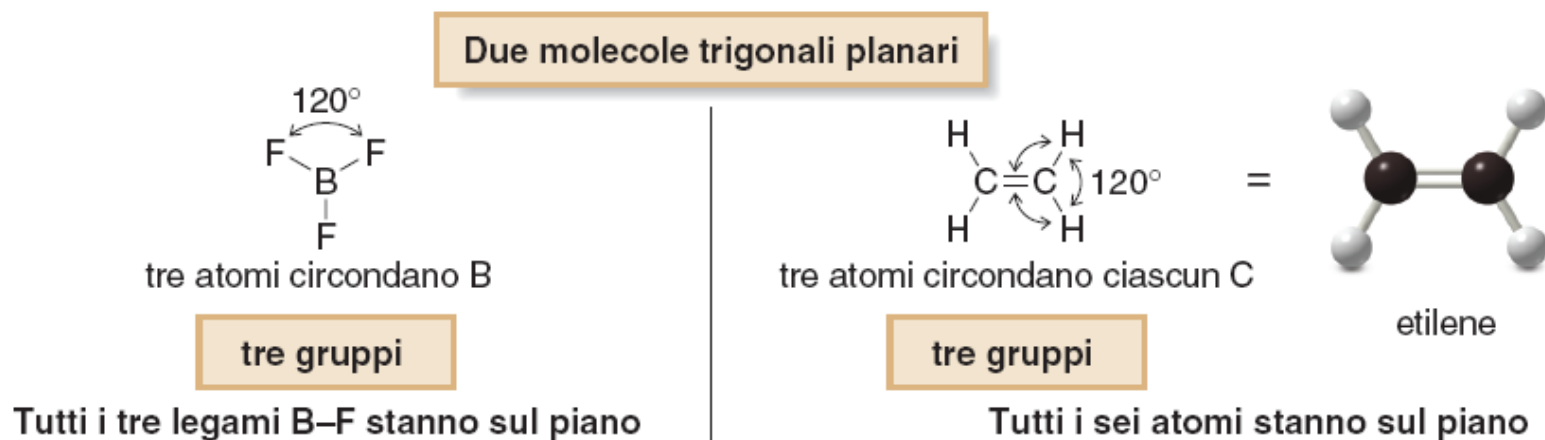
Atomo circondato da due gruppi—



Struttura e Legame

La forma delle molecole—L'angolo di legame

Atomo circondato da tre gruppi—

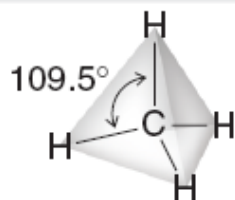


Struttura e Legame

La forma delle molecole

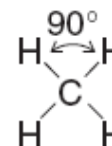
Atomo circondato da quattro gruppi—

Disposizione tetraedrica



geometria preferita
angolo di legame H-C-H maggiore

Disposizione planare quadrata



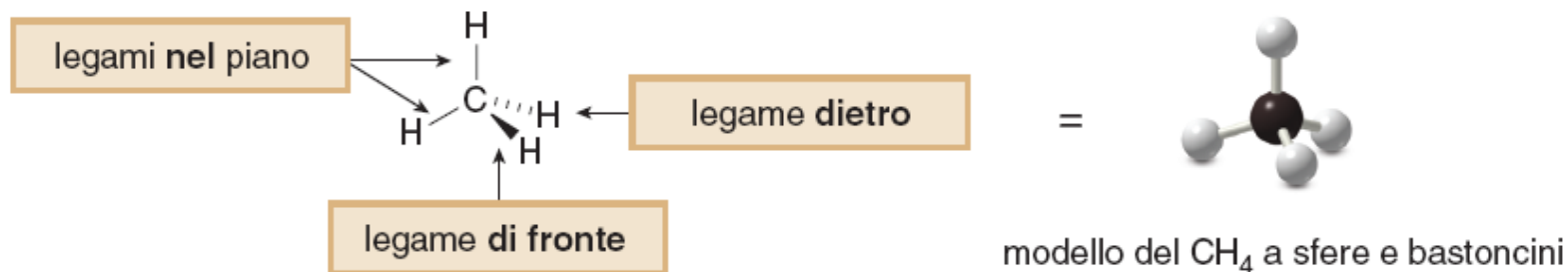
Questa geometria **non** esiste

Struttura e Legame

Disegnare strutture tridimensionali

- Il legame nel piano è indicato con una linea piena.
- Il legame davanti al piano è indicato con un cuneo.
- Il legame dietro al piano è indicato con una linea tratteggiata.

Rappresentazione sul piano del foglio di un tetraedro tridimensionale



Struttura e Legame

Disegnare strutture tridimensionali

Le molecole possono essere ruotate nei modi più diversi, generando molte rappresentazioni equivalenti. Tutte queste sono accettabili rappresentazioni del CH_4 .

Quattro rappresentazioni equivalenti di CH_4

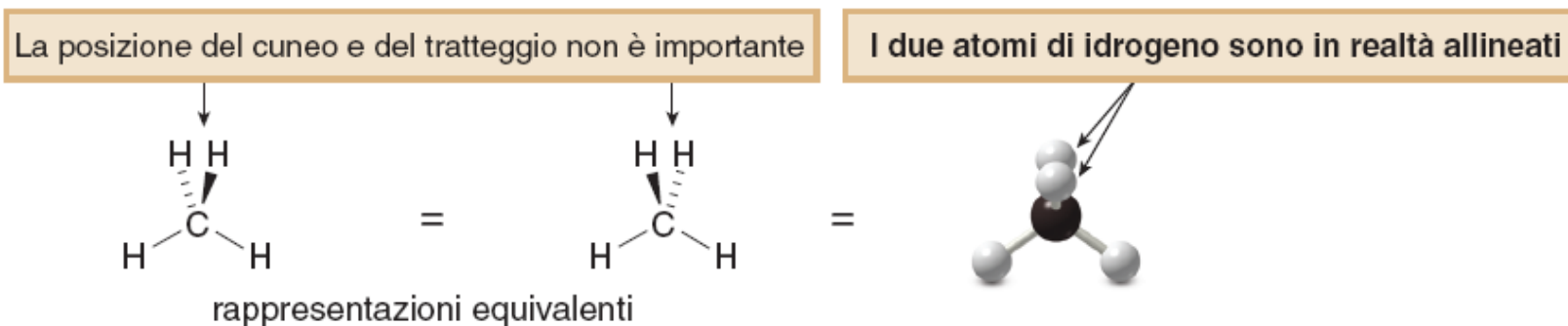


Ogni rappresentazione ha due linee piene, un cuneo e una linea tratteggiata

Struttura e Legame

Disegnare strutture tridimensionali

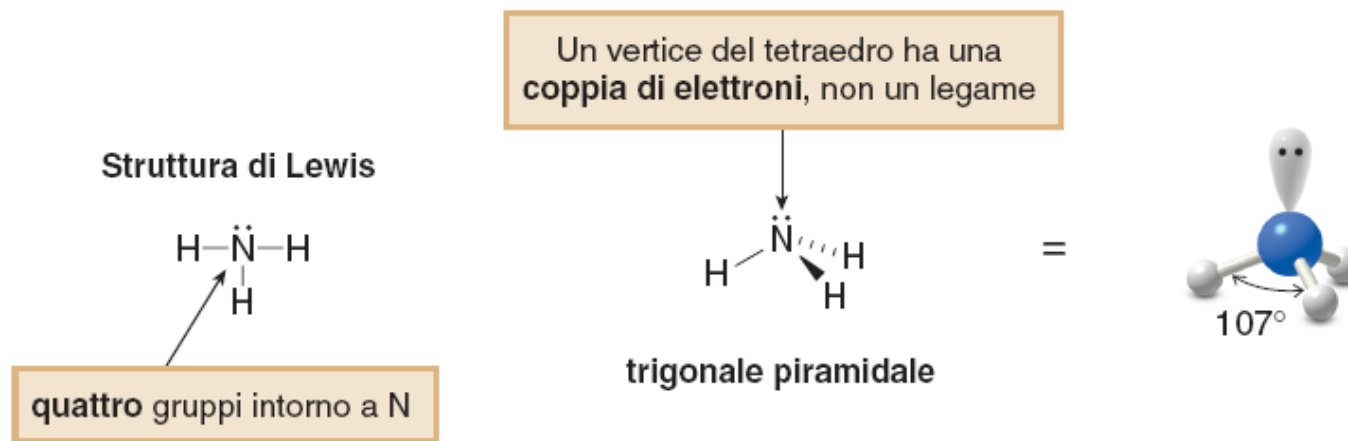
Cunei e tratteggi sono usati per rappresentare gruppi che stanno in realtà allineati uno dietro l'altro. Nelle due rappresentazioni seguenti, non importa se il tratteggio o il cuneo siano a destra o a sinistra, in quanto i due H sono in realtà allineati.



Struttura e Legame

Una coppia elettronica solitaria viene considerata un “Gruppo”

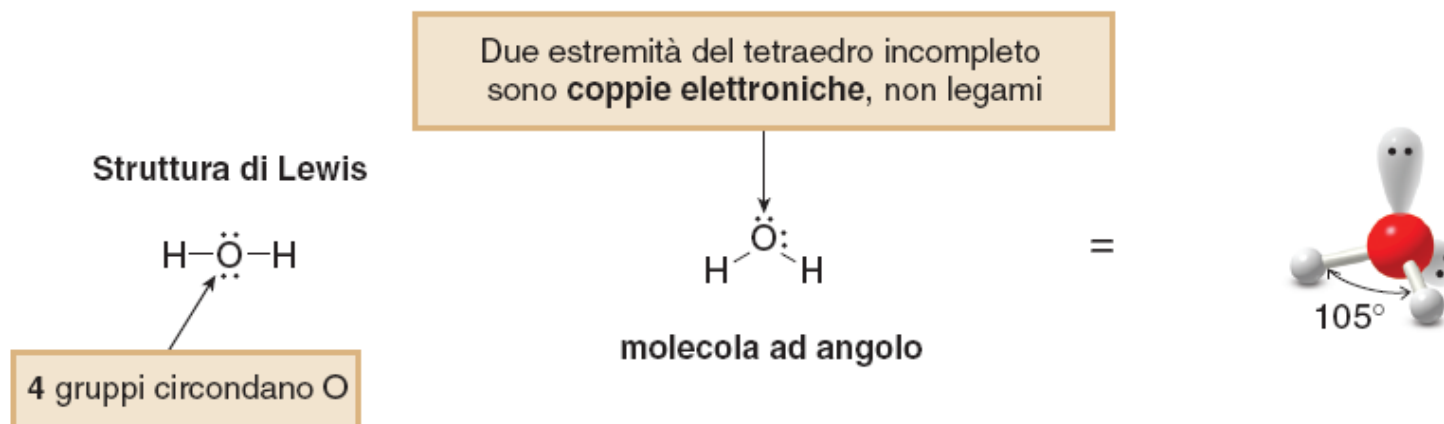
Nell’ ammoniaca (NH_3), uno dei quattro gruppi legati all’ N centrale è una coppia solitaria. I tre H e la coppia solitaria sono direzionati secondo i vertici di un tetraedro. L’angolo H-N-H di 107° è prossimo all’angolo di legame teorico tetraedrico di 109.5° . La forma di riferimento è una **piramide trigonale**.



Struttura e Legame

Una coppia elettronica solitaria viene considerata un “Gruppo”

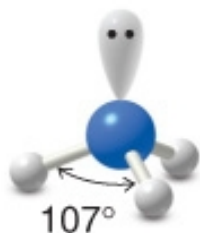
Nell’acqua (H_2O), due dei quattro gruppi legati all’ O centrale sono coppie solitarie. I due H e le due oppie libere sono direzionati secondo i vertici di un tetraedro. L’angolo H-O-H di 105° è prossimo all’angolo di legame teorico tetraedrico di 109.5° . L’acqua ha una forma ad angolo, perchè due dei gruppi che circondano l’ossigeno sono coppie solitarie di elettroni



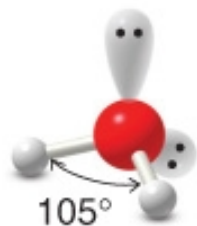
Struttura e Legame



Metano (CH₄)



Ammoniaca (NH₃)



Acqua (H₂O)

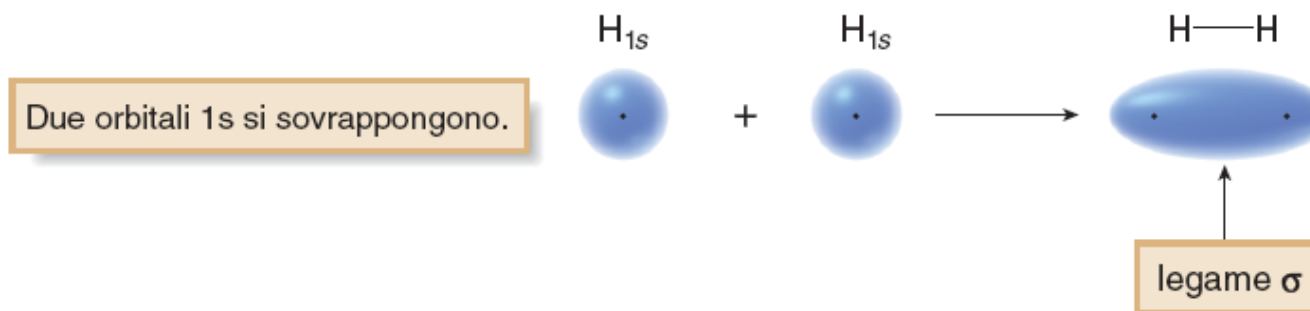
In entrambe le molecole NH₃ e H₂O, l'angolo di legame è di poco inferiore all'angolo teorico tetraedrico a causa della repulsione delle coppie solitarie di elettroni. Gli atomi legati sono quindi compressi in uno spazio minore con un angolo di legame più piccolo.

Struttura e Legame

Orbitali e legame: L' idrogeno

Quando un orbitale 1s di un atomo di idrogeno si sovrappone all' orbitale 1s di un altro atomo di idrogeno, si forma tra i due nuclei un legame sigma (σ) che concentra la densità elettronica tra i due nuclei.

Questo legame ha simmetria cilindrica perchè gli elettroni che formano il legame sono distribuiti simmetricamente attorno ad una linea immaginaria che congiunge i due nuclei.



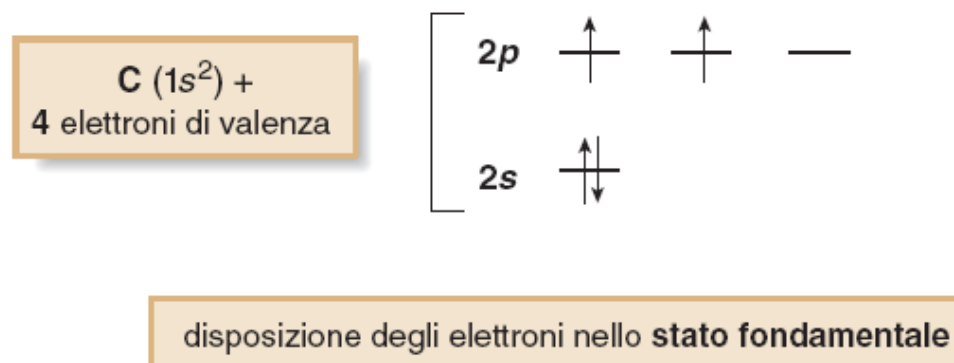


Struttura e Legame

Orbitali e legame: Il metano

Per rendere conto dei tipi di legame osservati in molecole più complesse, dobbiamo esaminare più da vicino gli orbitali $2s$ e $2p$ degli atomi della seconda riga.

Il carbonio ha due elettroni interni più quattro elettroni di valenza. Per riempire gli orbitali atomici nella configurazione più stabile, gli elettroni sono disposti negli orbitali a più bassa energia. Per questo nel carbonio abbiamo due elettroni nell'orbitale $2s$ ed un elettrone ciascuno nei due orbitali $2p$.



Nota: La disposizione a più bassa energia degli elettroni per un atomo prende il nome di stato fondamentale.

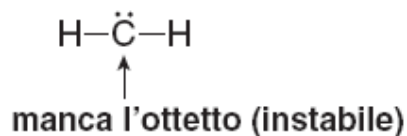


Struttura e Legame

Orbitali e legame: il metano

In questa descrizione, il carbonio dovrebbe formare solo due legami poichè ha solo due elettroni di valenza spaiati, e CH_2 dovrebbe essere una molecola stabile. In realtà, CH_2 è una specie altamente reattiva che non può essere isolata nelle normali condizioni di laboratorio. Nel CH_2 , il carbonio non avrebbe un ottetto di elettroni.

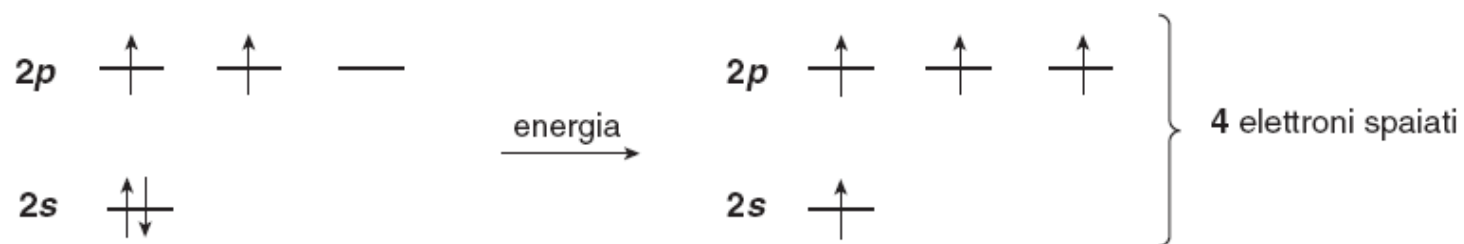
Due legami da due elettroni spaiati



Struttura e Legame

Orbitali e legame: il metano

C'è una seconda possibilità. L'avanzamento di un elettrone da un orbitale $2s$ a un orbitale $2p$ libero darebbe origine a quattro elettroni spaiati per formare legami. Questo processo richiede energia perchè sposta un elettrone su un orbitale ad energia più elevata. Questa nuova disposizione di elettroni su orbitali a più alta energia è chiamata **stato eccitato**.



stato fondamentale per il carbonio

stato eccitato per il carbonio

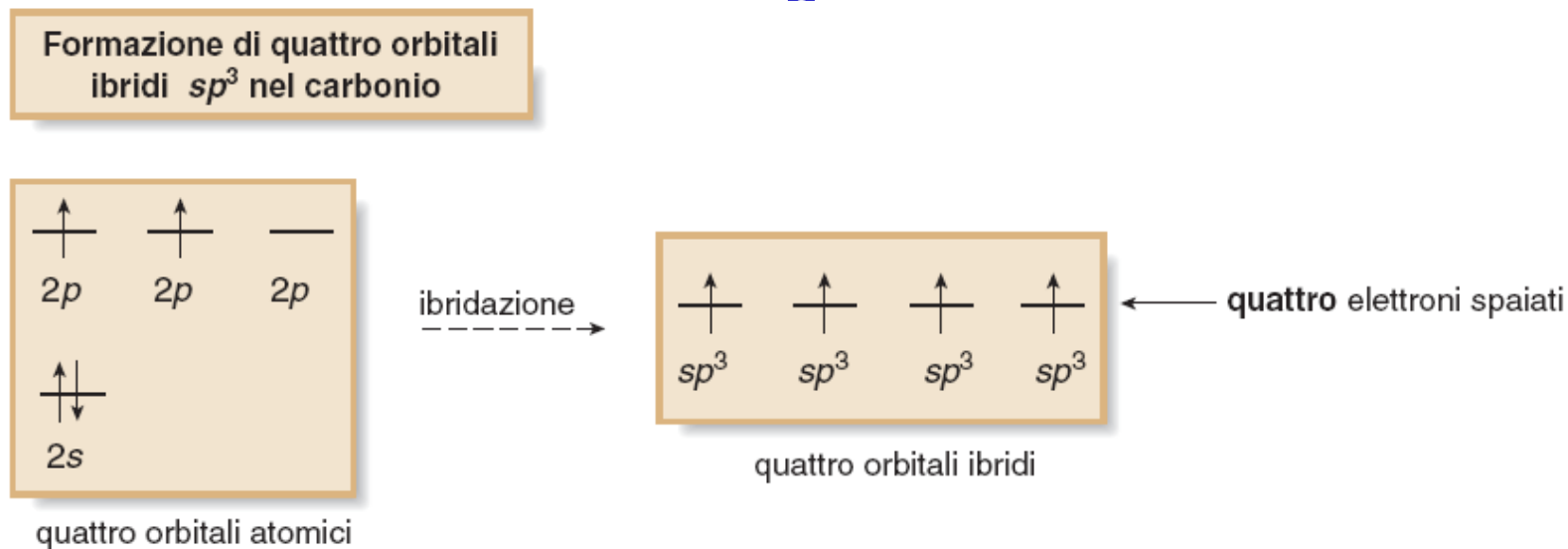
Questa descrizione però non è ancora adeguata. Il carbonio formerebbe due tipi di legame: tre con orbitali $2p$ e uno con l'orbitale $2s$. Tuttavia prove sperimentali evidenziano che nel **metano il carbonio forma quattro legami identici**.

Struttura e Legame

Orbitali e legame: il metano

Per risolvere questa incongruenza, i chimici hanno postulato che atomi come il carbonio non usino orbitali puri s e p per formare i legami, bensì un insieme di nuovi orbitali chiamati orbitali ibridi.

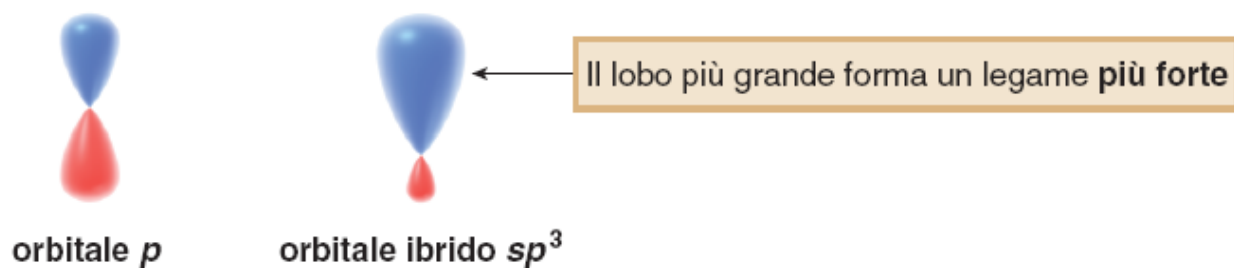
L' ibridazione è la combinazione di due o più orbitali atomici per formare lo stesso numero di orbitali ibridi, ognuno dei quali ha la stessa forma ed energia.



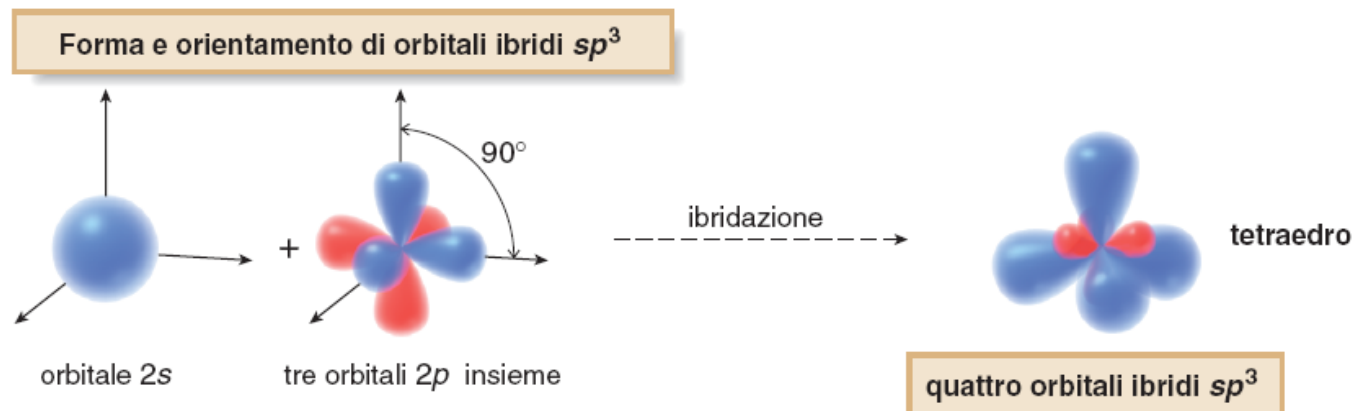
Struttura e Legame

Forma ed orientamento di orbitali ibridi sp^3

Combinando insieme un orbitale $2s$ sferico e tre orbitali a forma bilobata $2p$ si ottengono quattro orbitali formati da un lobo grande ed un lobo piccolo.



I quattro orbitali ibridi sono orientati secondo i vertici di un tetraedro, e formano quattro legami equivalenti.

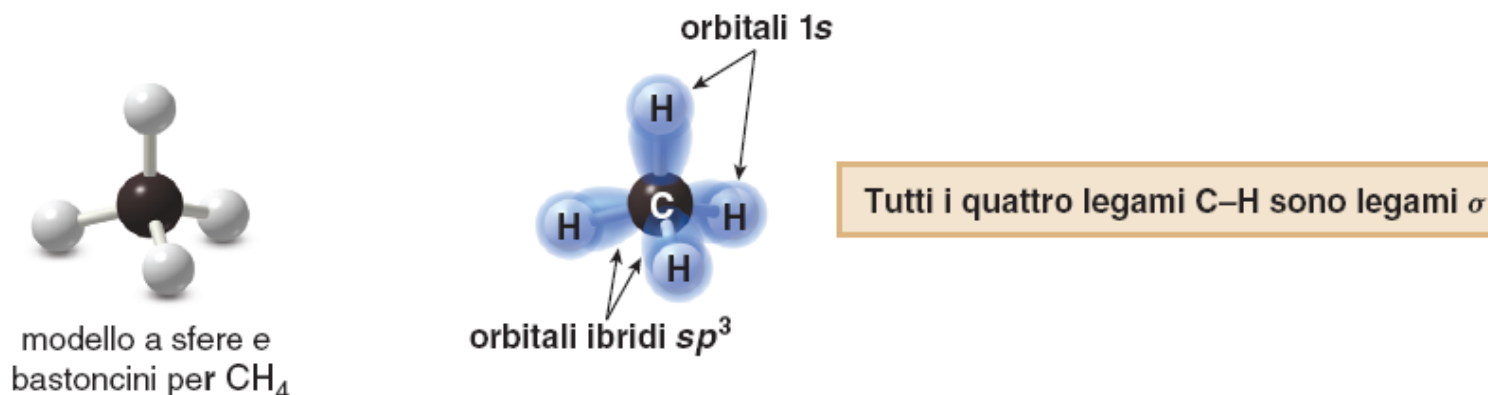


Struttura e Legame

Il legame attraverso gli orbitali ibridi sp^3

Ogni legame nel CH_4 è formato dalla sovrapposizione di un orbitale ibrido sp^3 del carbonio con un orbitale $1s$ di un idrogeno. Questi quattro legami puntano verso i vertici di un tetraedro.

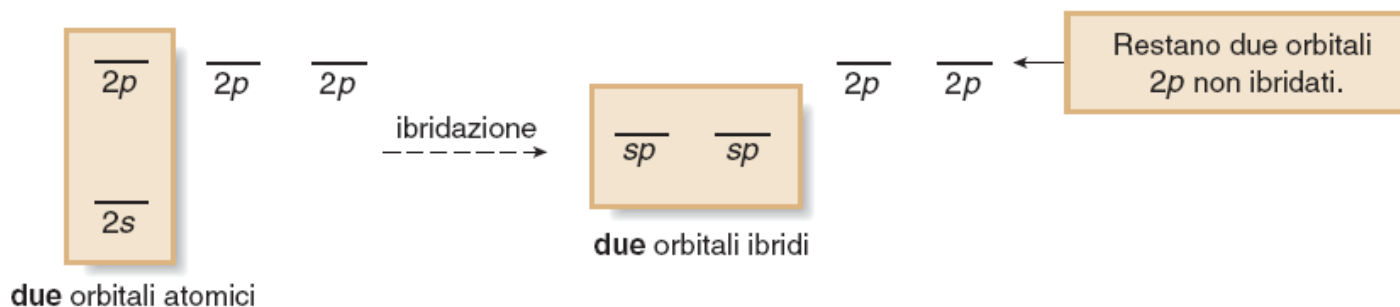
Figura 1.8 Legami in CH_4 con gli orbitali ibridi sp^3



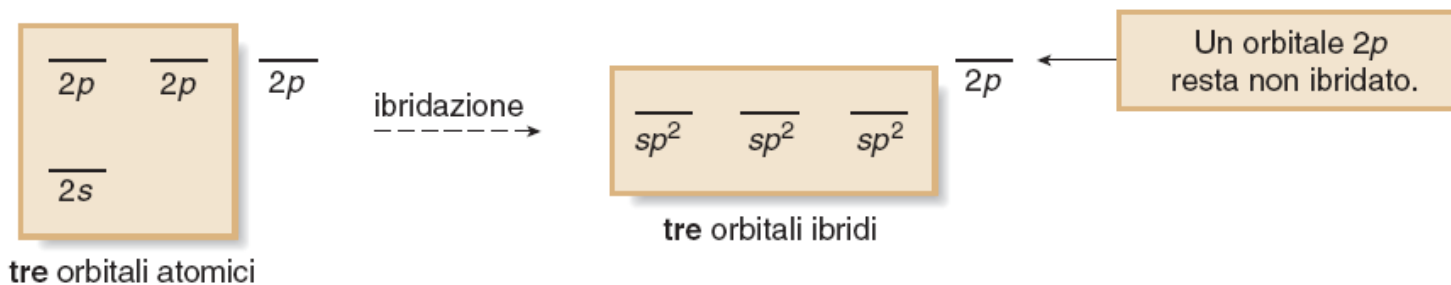
Struttura e Legame

Altri modelli di ibridazione

- Un orbitale $2s$ e tre orbitali $2p$ formano quattro orbitali ibridi sp^3 .
- Un orbitale $2s$ e due orbitali $2p$ formano tre orbitali ibridi sp^2 .
- Un orbitale $2s$ e un orbitale $2p$ formano due orbitali ibridi sp .



- La formazione di **due orbitali ibridi sp** usa un orbitale $2s$ e un orbitale $2p$, lasciando **due orbitali $2p$ non ibridati**.



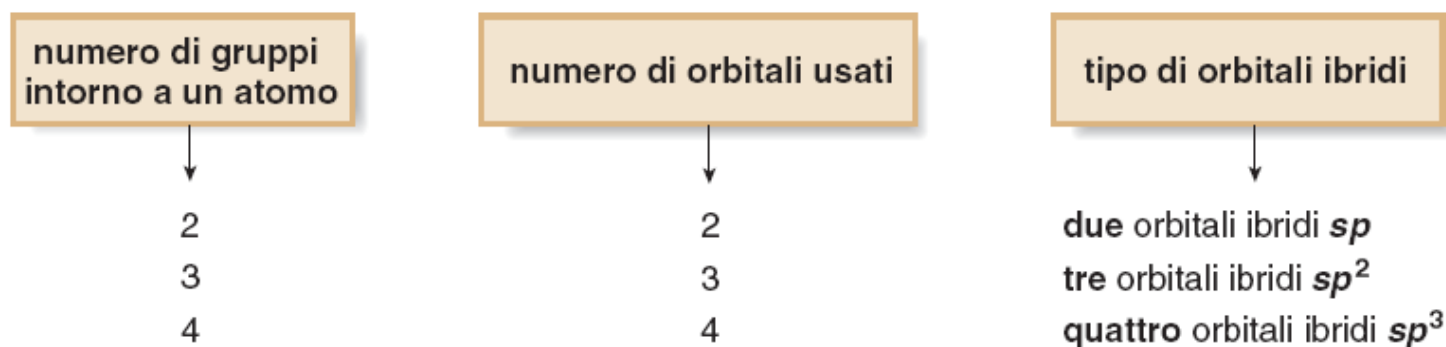
- La formazione di **tre orbitali ibridi sp^2** usa un orbitale $2s$ e due orbitali $2p$, lasciando **un orbitale $2p$ non ibridato**.



Struttura e Legame

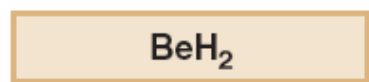
Altri modelli di ibridazione

Per determinare l'ibridazione di un atomo in una molecola contare i gruppi intorno all'atomo. Il numero dei gruppi (atomi e coppie elettroniche di non legame) corrisponde al numero degli orbitali atomici che devono essere ibridati per formare gli orbitali ibridi.



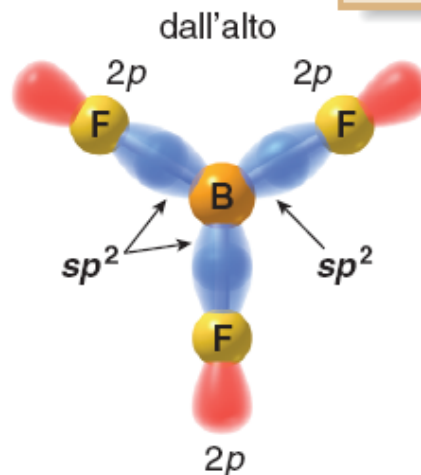
Struttura e Legame

Esempi di ibridazione

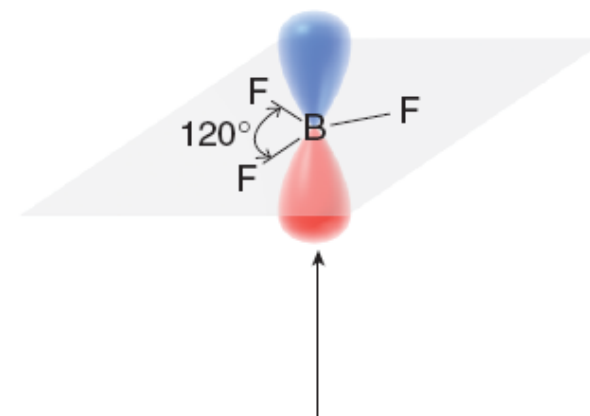


orbitali ibridi sp

due legami Be-H



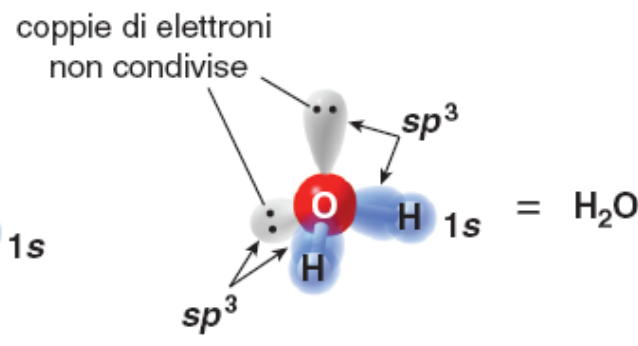
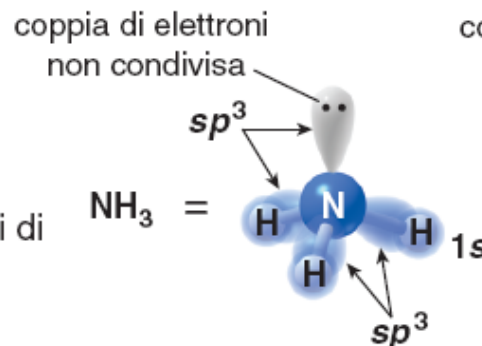
da un lato



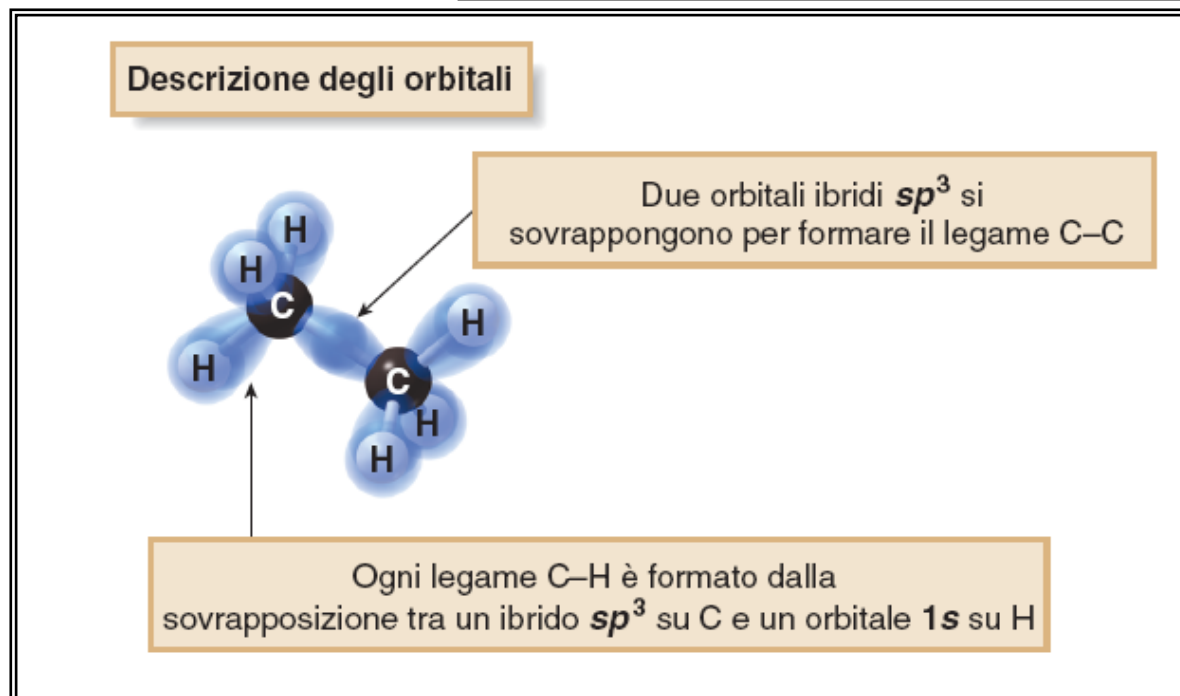
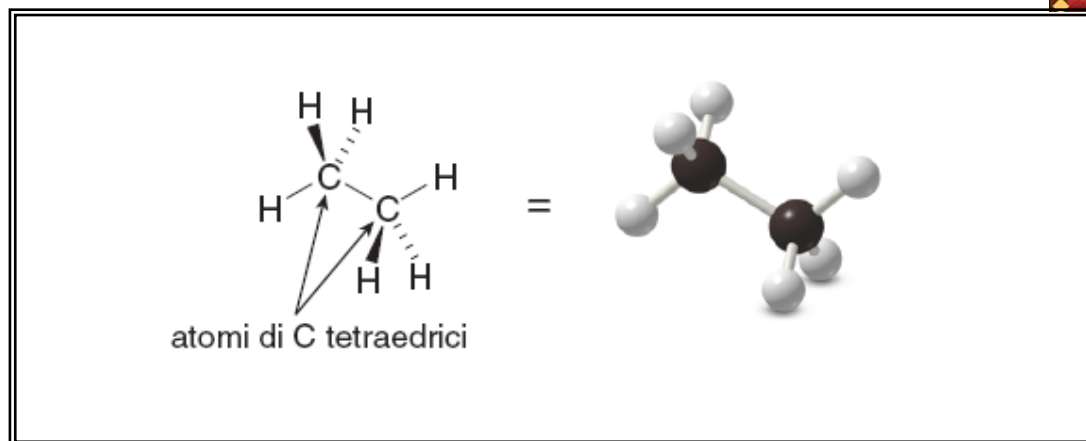
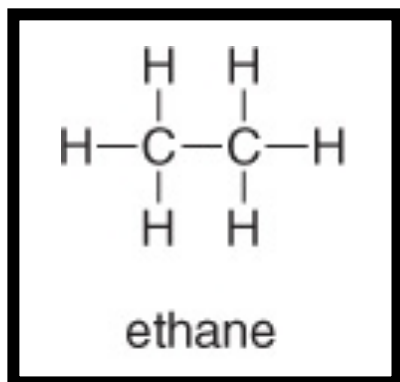
I tre legami B-F sono disposti tutti su di un piano, separati di 120°

L'orbitale π non ibridato si estende sopra e sotto il piano

Figura 1.11 Orbitali ibridi di NH₃ e H₂O

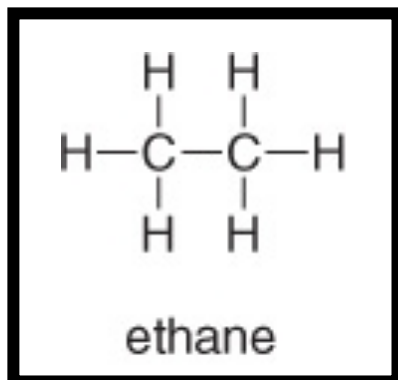


Ibridazione e legame nelle molecole organiche

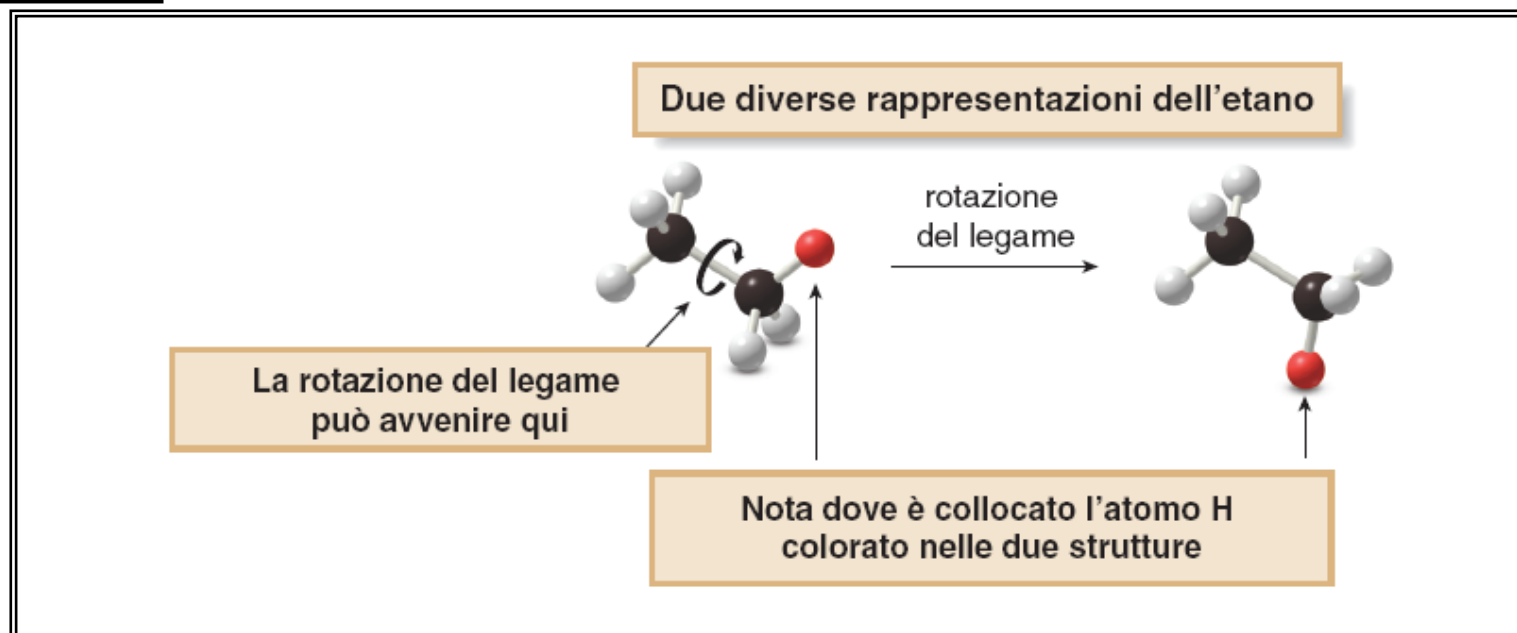


Struttura e Legame

Ibridazione e legame nelle molecole organiche



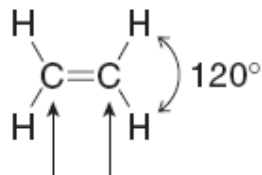
La realizzazione di un modello dell'etano illustra un'ulteriore caratteristica circa la sua struttura. Attorno al legame σ C—C esiste libera rotazione.



Struttura e Legame

Ibridazione e legame nelle molecole organiche

Etilene

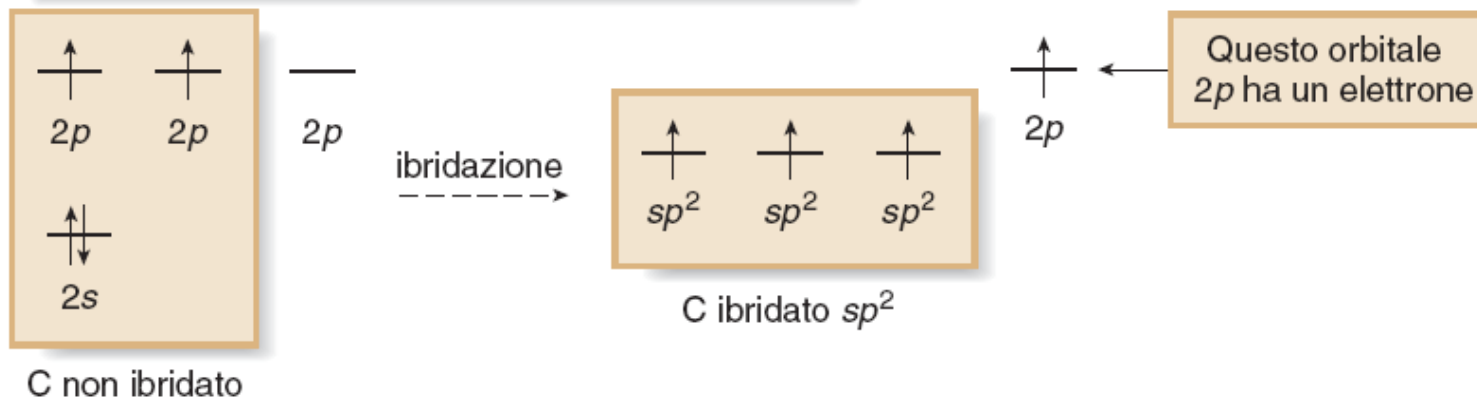


tre gruppi intorno a C

Ogni carbonio è trigonale e planare.

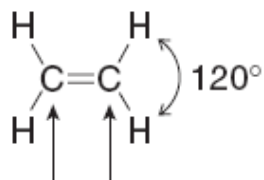
Ogni carbonio è ibridato sp^2

Formazione di un atomo di carbonio ibridato sp^2



Ibridazione e legame nelle molecole organiche

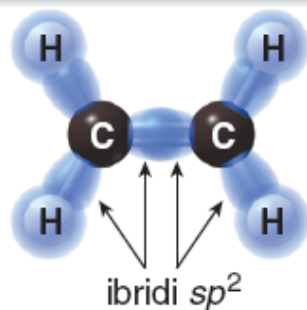
Etilene



tre gruppi intorno a C

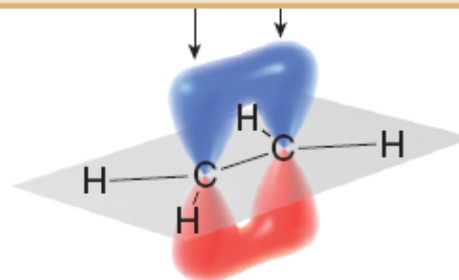
Tre orbitali ibridi sp^2 su ogni carbonio

vista dall'alto

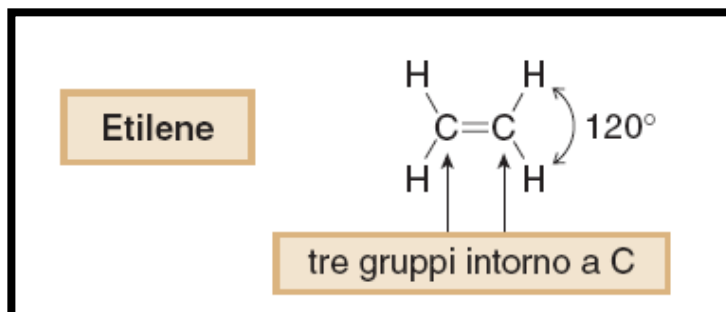


Tutti i legami C-H e il legame C-C sono legami σ

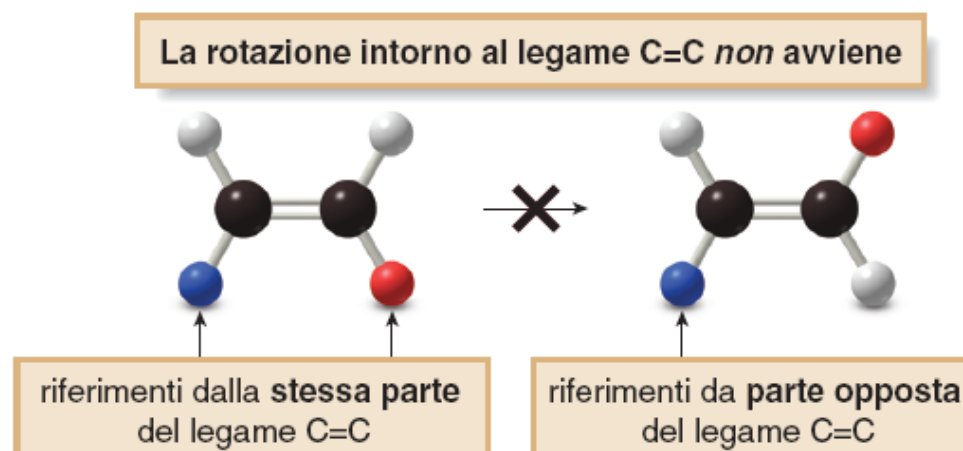
La sovrapposizione degli orbitali $2p$ forma il secondo legame C-C



Ibridazione e legame nelle molecole organiche

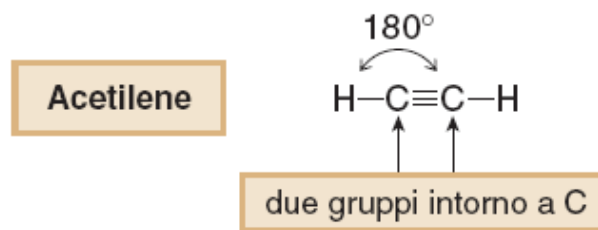


Diversamente dal legame singolo C—C nell' etano, la rotazione attorno al doppio legame C—C nell' etilene è limitata. Può verificarsi solo se il legame π prima si rompe e poi si riforma, un processo che richiede un apporto considerevole di energia.

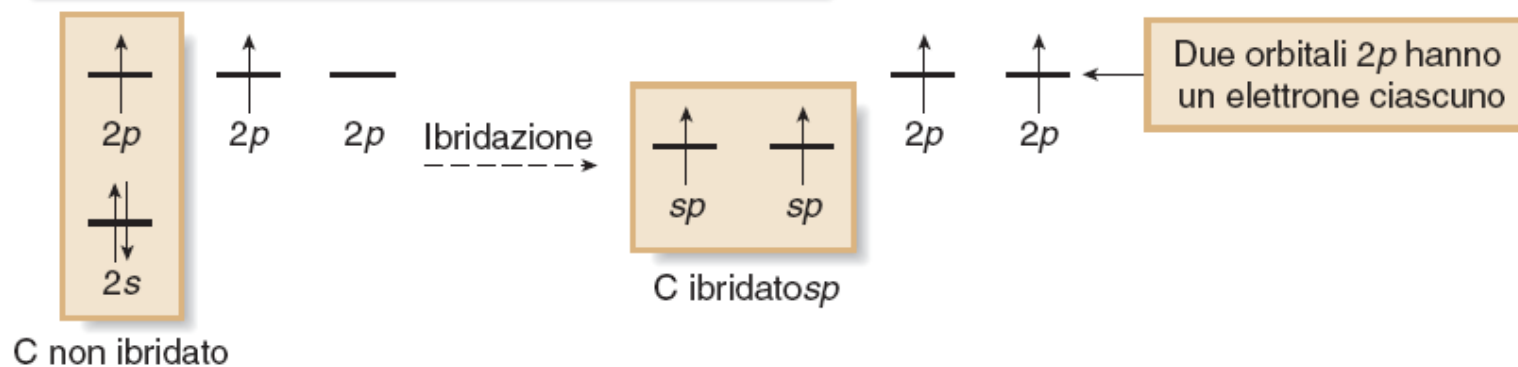


Struttura e Legame

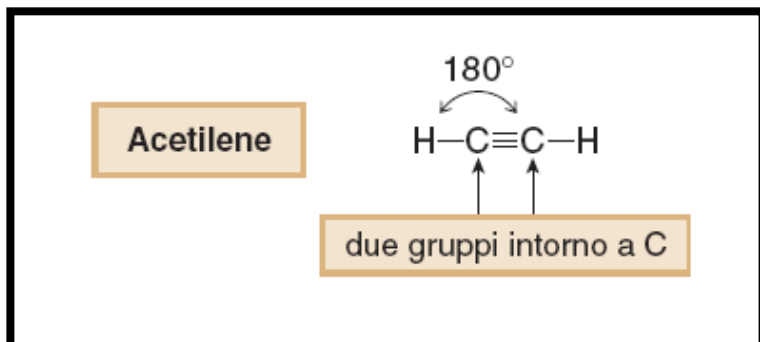
Ibridazione e legame nelle molecole organiche



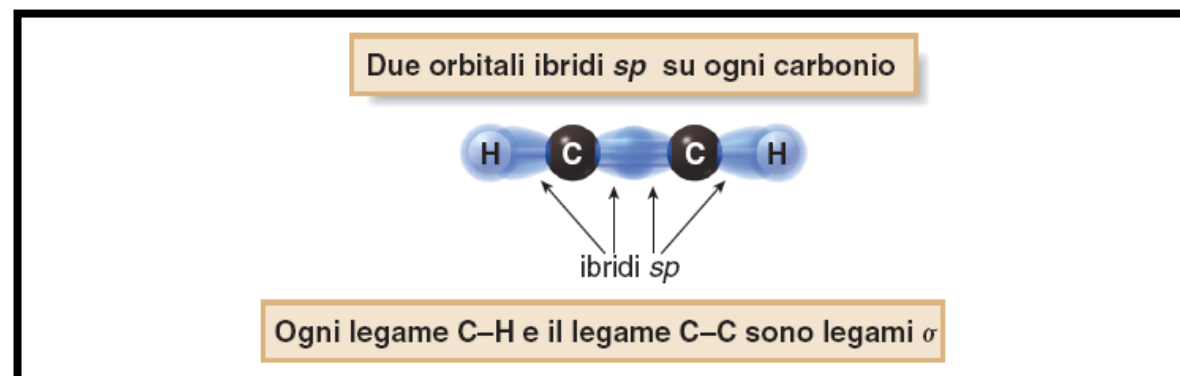
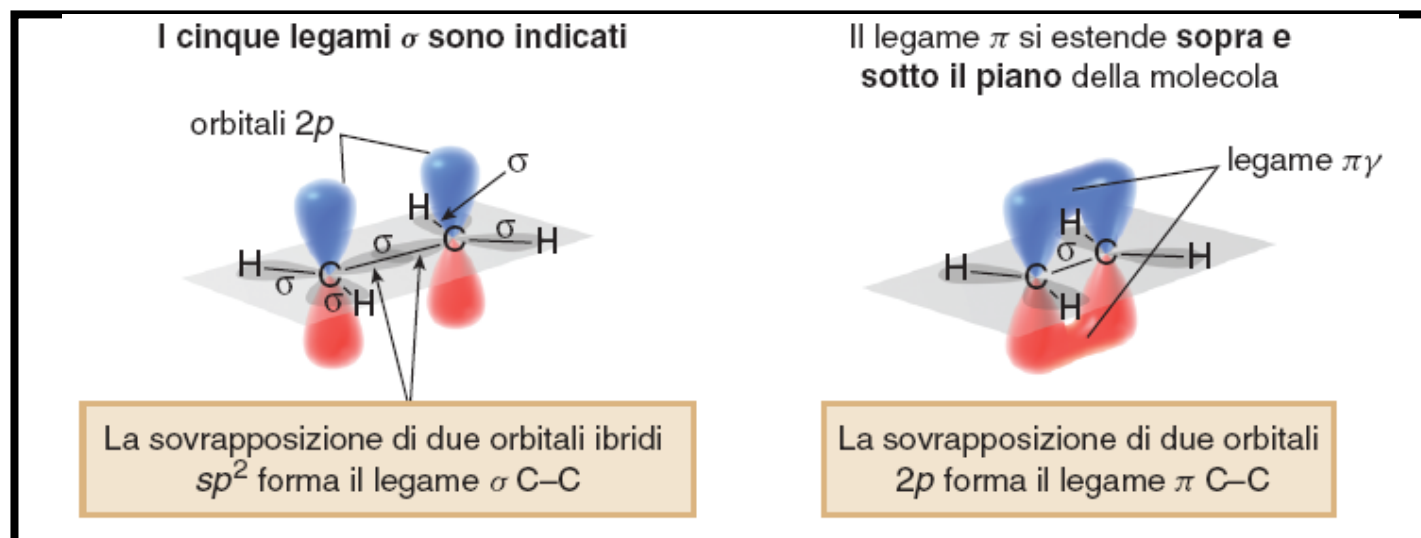
Formazione di un atomo di carbonio ibridato *sp*



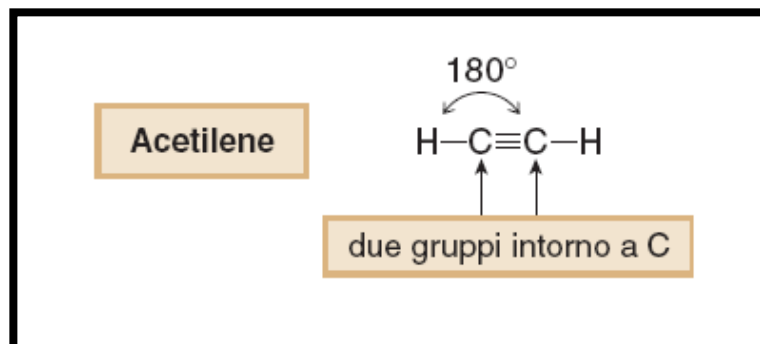
Ibridazione e legame nelle molecole organiche



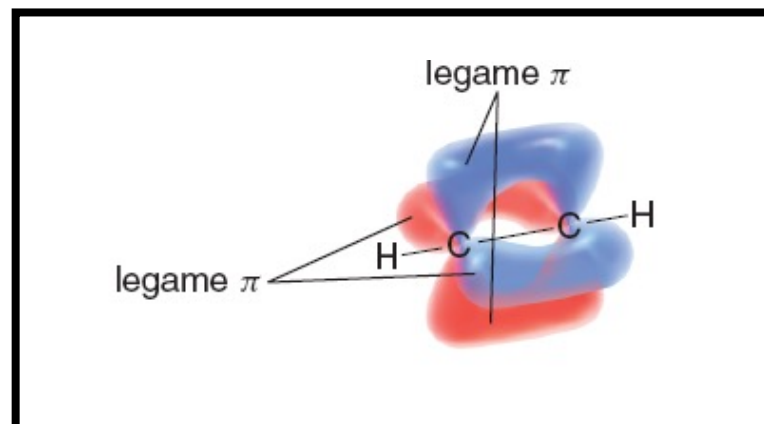
Dalla Figura 1.12



Ibridazione e legame nelle molecole organiche



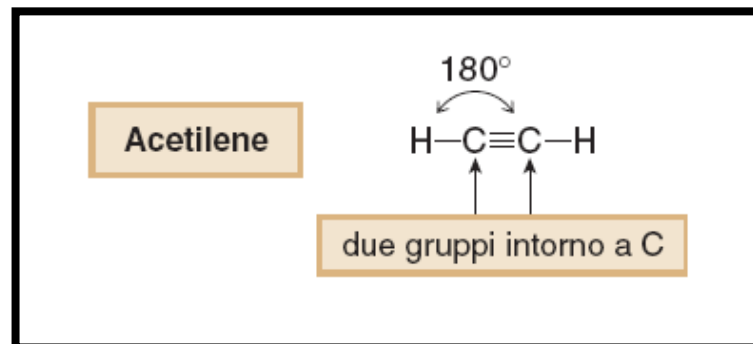
Ogni atomo di carbonio ha due orbitali $2p$ non ibridi che sono perpendicolari fra loro e agli orbitali ibridi sp . La sovrapposizione laterale dei due orbitali $2p$ su un carbonio con due orbitali $2p$ sull'altro carbonio dà origine al secondo e terzo legame del triplo legame. Tutti i tripli legami sono formati da un **legame σ** e due **legami π** .



Struttura e Legame

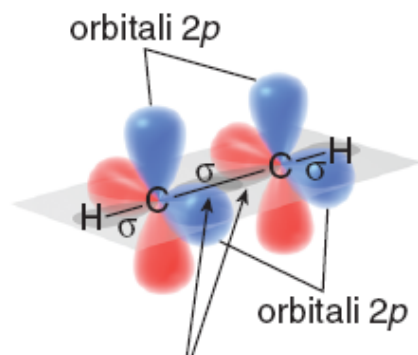
Ibridazione e legame nelle molecole organiche

Dalla Figura 1.13



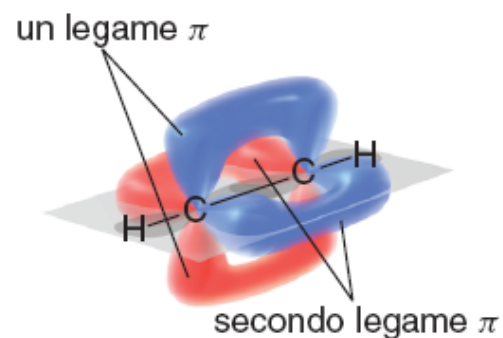
Riassunto dei legami nell' acetilene

I tre legami σ sono indicati



La sovrapposizione di due orbitali ibridi sp forma il legame σ C-C


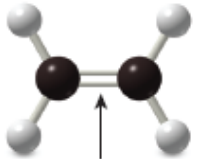
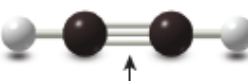
I due legami π si estendono al di fuori dell'asse della molecola lineare



La sovrapposizione di due coppie di orbitali 2p forma due legami π C-C

Struttura e Legame

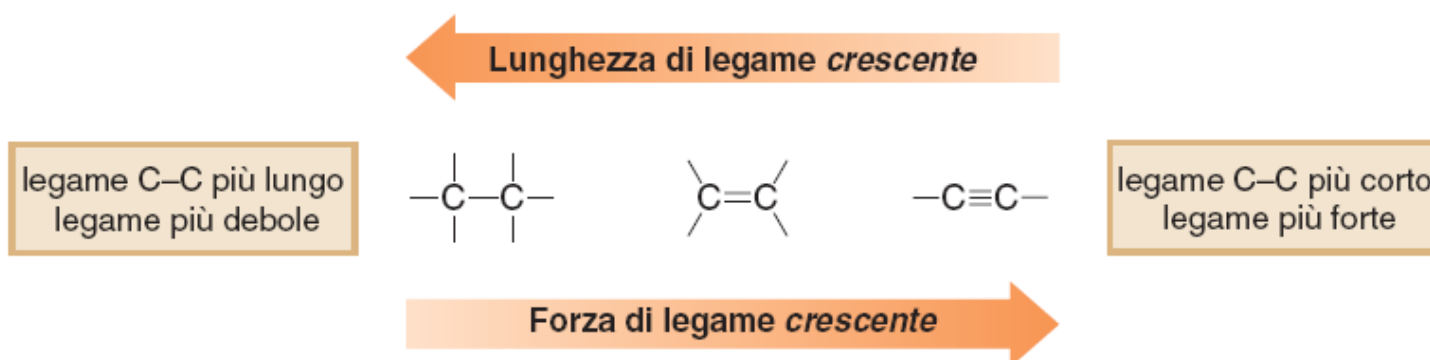
Sommario dei legami covalenti osservati nei composti del carbonio

Numero di gruppi legati a C	Ibridazione	Angolo di legame	Esempio	Legame osservato
4	sp^3	109.5°	CH_3CH_3 etano	 un legame σ $\text{C}_{sp^3}-\text{C}_{sp^3}$
3	sp^2	120°	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ etilene	 un legame σ + un legame π $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$ $\text{C}_{2p}-\text{C}_{2p}$
2	sp	180°	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ acetilene	 un legame σ + due legami π $\text{C}_{sp}-\text{C}_{sp}$ $\text{C}_{2p}-\text{C}_{2p}$ $\text{C}_{2p}-\text{C}_{2p}$

Struttura e Legame

Lunghezza di legame e forza di legame

- All' aumentare del numero di elettroni tra due nuclei, i legami diventano più corti e più forti.
- Quindi, i legami tripli sono più corti e più forti dei legami doppi, che a loro volta sono più corti e più forti dei legami singoli.

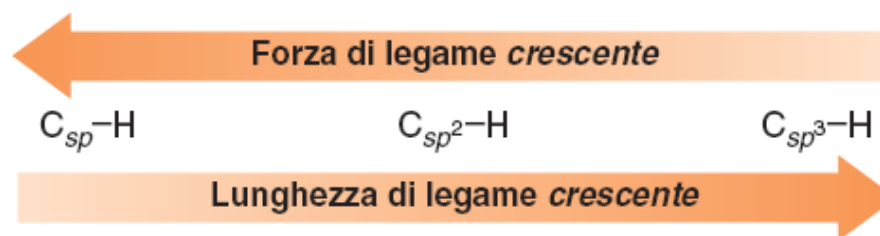




Struttura e Legame

Lunghezza di legame e forza di legame


- La lunghezza e la forza dei legami C—H varia dipendentemente dall'ibridazione dell'atomo di carbonio.




Struttura e Legame


TABELLA 1.3 Lunghezze di legame e forze di legame per etano, etilene e acetilene


Composto	Lunghezza di legame C-C (Å)	Forza di legame kcal/mol (kJ/mol)
$\text{CH}_3\text{---CH}_3$ \uparrow	1.53	88 (368)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ \uparrow	1.34	152 (635)
$\text{HC}\equiv\text{CH}$ \uparrow	1.21	200 (837)


 Lunghezza di legame crescente


 Forza di legame crescente

Composto	Lunghezza di legame C-C (Å)	Forza di legame kcal/mol (kJ/mol)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{---H}$ \uparrow	1.11	98 (410)
$\text{CH}_2=\text{C---H}$ \uparrow H	1.10	104 (435)
$\text{HC}\equiv\text{C---H}$ \uparrow	1.09	125 (523)

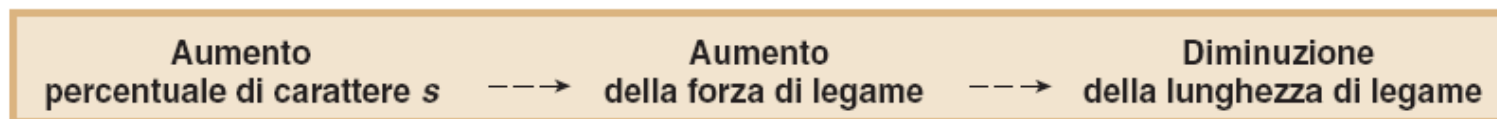

 Lunghezza di legame crescente


 Forza di legame crescente



Struttura e Legame

Lunghezza di legame e forza di legame



$$\text{ibrido } sp \quad \frac{\text{un orbitale } 2s}{\text{due orbitali ibridi}} = 50\% \text{ di carattere } s$$

$$\text{ibrido } sp^2 \quad \frac{\text{un orbitale } 2s}{\text{tre orbitali ibridi}} = 33\% \text{ di carattere } s$$

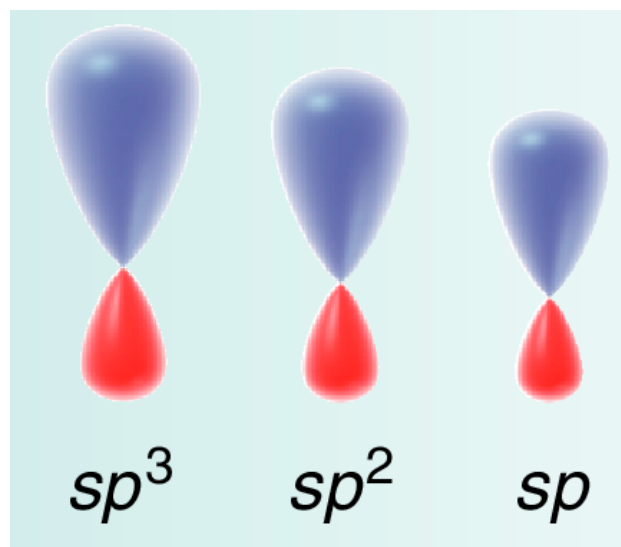
$$\text{ibrido } sp^3 \quad \frac{\text{un orbitale } 2s}{\text{quattro orbitali ibridi}} = 25\% \text{ di carattere } s$$

Struttura e Legame

Lunghezza di legame e forza di legame

Nota:

- All' aumentare della percentuale di carattere *s*, un orbitale ibrido mantiene i suoi elettroni più vicini al nucleo e il legame diventa più corto e più forte.
- Sebbene orbitali ibridi sp^3 , sp^2 e sp siano simili nella forma, sono tuttavia differenti nelle dimensioni.



Struttura e Legame

Elettronegatività e polarità di legame

L' elettronegatività è una misura dell' attrazione di un atomo per gli elettroni in un legame.

Valori di elettronegatività per alcuni elementi comuni:

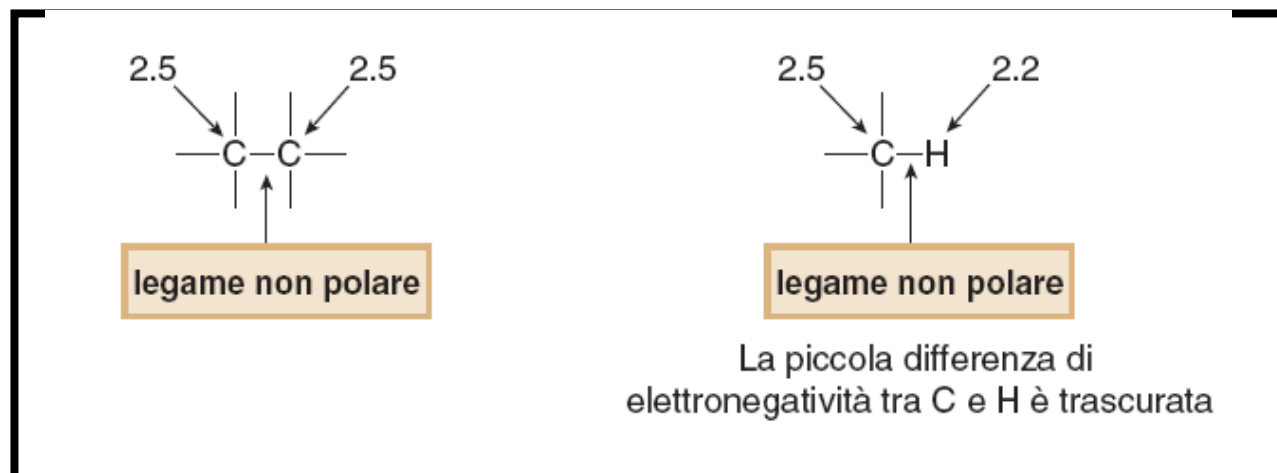
Elettronegatività crescente

1A		2A		3A		4A	5A	6A	7A				
H	2.2												
Li	1.0	Be	1.6	B	1.8	C	2.5	N	3.0	O	3.4	F	4.0
Na	0.9	Mg	1.3			Si	1.9	P	2.2	S	2.6	Cl	3.2
K	0.8											Br	3.0
												I	2.7

Elettronegatività crescente

Elettronegatività e polarità di legame

I valori di elettronegatività sono usati come riferimento per indicare se gli elettroni sono ugualmente condivisi o non ugualmente condivisi tra due atomi. Quando gli elettroni sono ugualmente condivisi il legame è detto non polare. Quando le differenze di elettronegatività producono una diseguale condivisione degli elettroni, il legame è polare, e si dice che ha una “**separazione di carica**” o un “**dipolo**”.



- **Un legame carbonio—carbonio è nonpolare.** Lo stesso è vero ogniqualvolta sono legati insieme due atomi diversi che hanno elettronegatività simile.
- **I legami C—H sono considerati non polari** perchè la differenza di elettronegatività tra C e H è piccola.

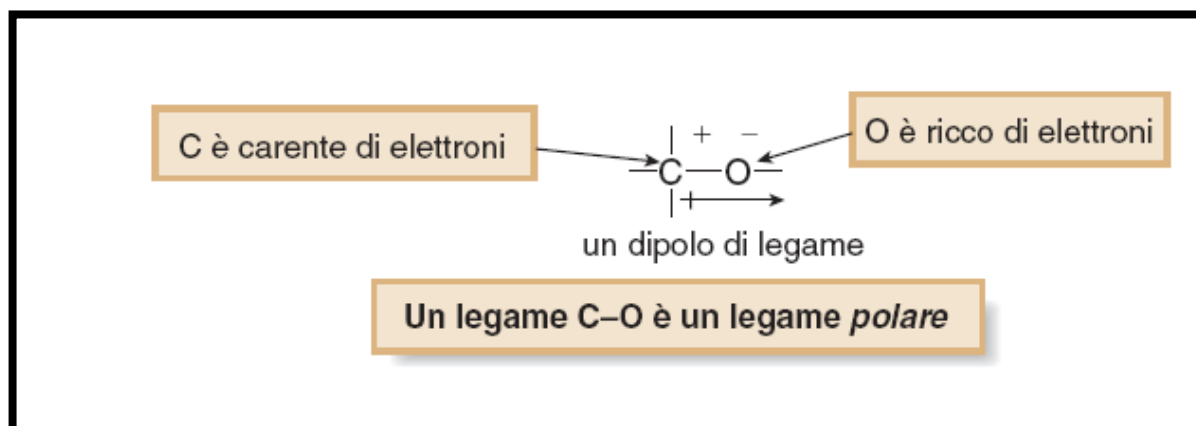
Elettronegatività e polarità di legame

Il legame tra atomi di differente elettronegatività produce una diversa diseguale condivisione degli elettroni.

Esempio: nel legame C—O, gli elettroni sono spinti lontano dal C (2.5) verso l' O (3.4), l' elemento a maggior elettronegatività. Il legame è **polare**, o **covalente polare**. Si dice che il legame presenta un **dipolo**; cioè una **separazione di carica**.

δ^+ significa che l' atomo indicato è elettrone deficiente.

δ^- significa che l' atomo indicato è elettrone ricco.



La direzione della polarità in un legame è indicata da una freccia con la punta della freccia rivolta verso l' elemento più elettronegativo. La coda della freccia, che ha una linea tracciata perpendicolarmente, è rivolta verso l' elemento meno elettronegativo.

Struttura e Legame



Polarità delle molecole

Usare la seguente procedura a due fasi per determinare se una molecola ha un dipolo netto:

1. Usare le differenze di elettronegatività per identificare tutti i legami polari e le direzioni dei dipoli di legame.
2. Determinare la geometria intorno ai singoli atomi contando i gruppi, e stabilire se i dipoli individuali si elidono o si rafforzano a vicenda nello spazio.

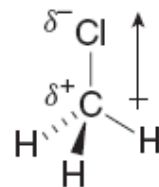
Mappa del potenziale elettrostatico di CH_3Cl

[a] Schema di colore utilizzato per la densità elettronica

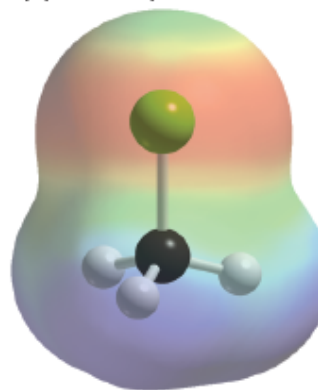


↑ densità elettronica
crescente

↓ densità elettronica
decescente



[b] Mappa del potenziale elettrostatico di CH_3Cl

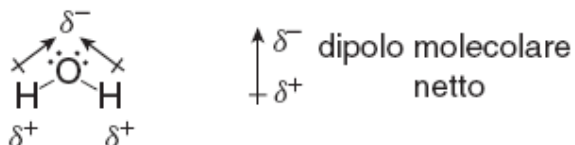


Struttura e Legame

Polarità delle molecole

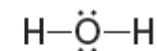
Una molecola polare ha o un legame polare o due o più dipoli di legame che si sommano vettorialmente. Un esempio è l'acqua:

I due singoli dipoli di legame si sommano vettorialmente



Il dipolo netto taglia a metà l'angolo di legame H-O-H
La rappresentazione ad angolo mostra che i dipoli si sommano

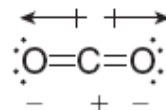
Non disegnare H₂O come



Risposta: H₂O è una molecola polare

Una molecola non polare o non ha legami polari, o ha due o più dipoli di legame che si elidono. Un esempio è il biossido di carbonio:

I due dipoli si elidono



nessun dipolo netto

Risposta: CO₂ è una molecola non polare