



# Fondamenti di chimica organica

**Janice Gorzynski Smith**  
*University of Hawai'i*

## Capitolo 1

# Struttura e legame

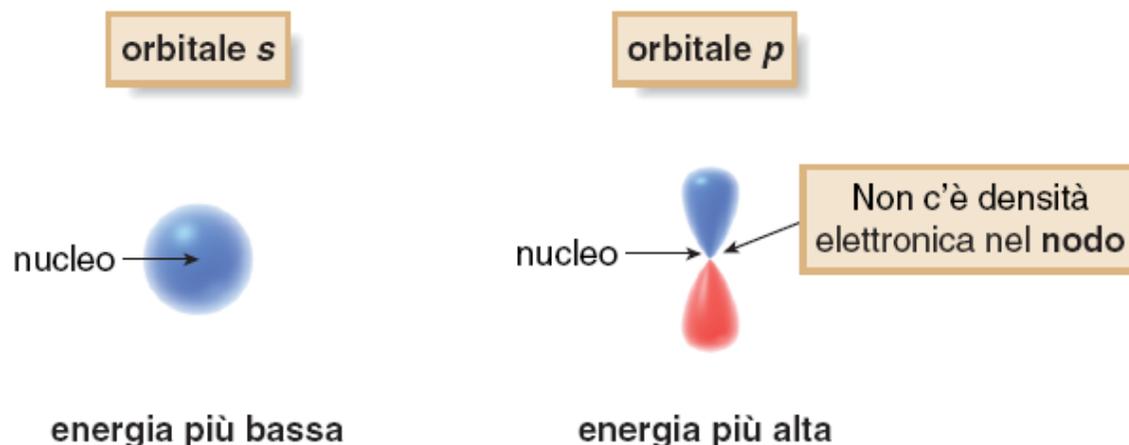
**Prepared by Rabi Ann Musah**  
State University of New York at Albany

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

# Struttura e Legame

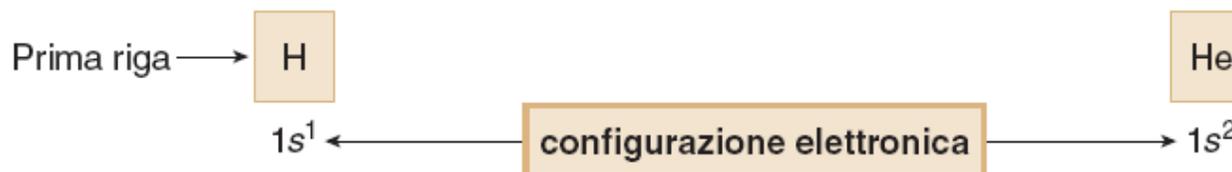
## La Tavola Periodica

- 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  $s$ .



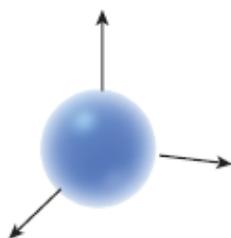
# Struttura e Legame

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.

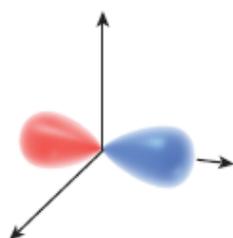


Ogni elemento della seconda riga della tavola periodica presenta quattro orbitali disponibili ad accettare ulteriori elettroni: *un orbitale 2s. e tre orbitali 2p.*

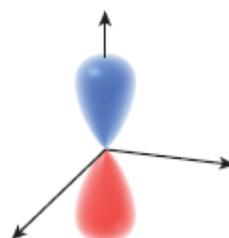
I quattro orbitali del secondo livello



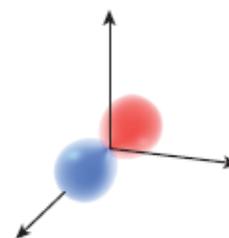
orbitale 2s



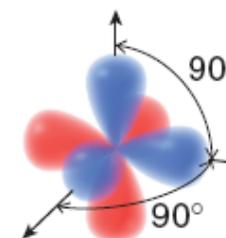
orbitale 2p<sub>x</sub>



orbitale 2p<sub>y</sub>



orbitale 2p<sub>z</sub>



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

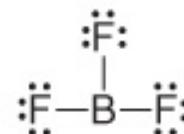
## Eccezioni alla regola dell'ottetto

### Elementi nei Gruppi 2A e 3A

Two second-row elements without an octet



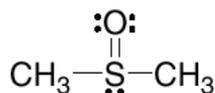
four electrons around Be



six electrons around B

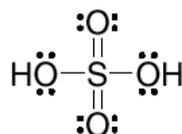
## Elementi nella terza riga

10 electrons around S



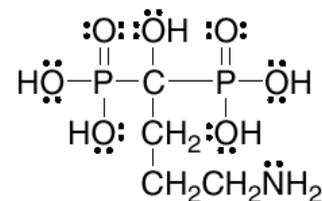
dimethyl sulfoxide  
(abbreviated as DMSO)

12 electrons around S



sulfuric acid

10 electrons around each P



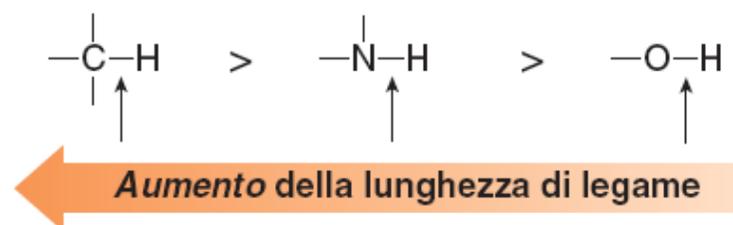
alendronic acid

# Struttura e Legame

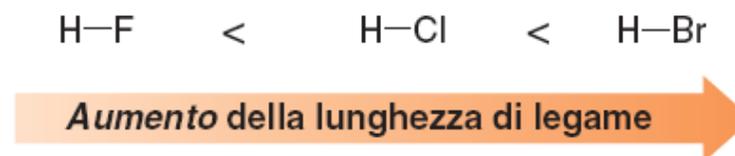
## La forma delle molecole

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.

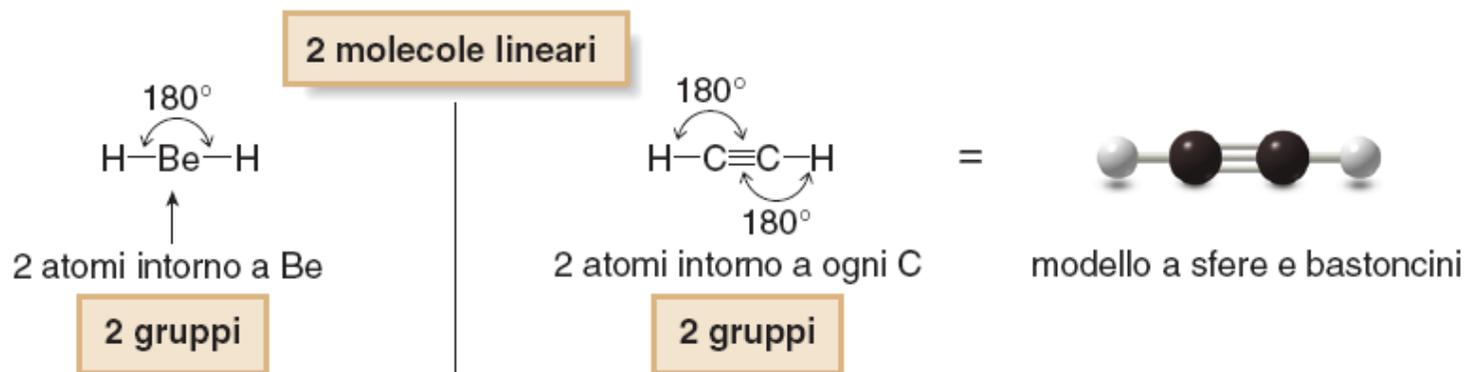
- Il numero di gruppi che circonda un particolare atomo determina la sua geometria. Un gruppo è sia un atomo sia una coppia solitaria di elettroni.
- La disposizione più stabile tiene questi gruppi il più possibile distanti uno dall'altro. Questo è esemplificato nella teoria della Repulsione tra le coppie 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

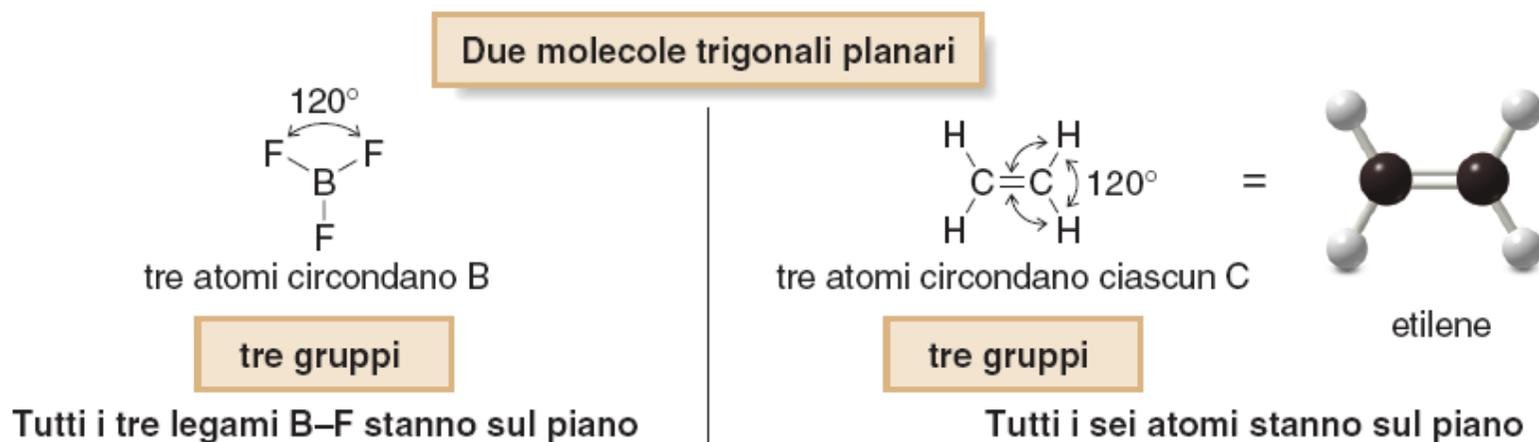
Atomo circondato da due gruppi—



# Struttura e Legame

## La forma delle molecole—L'angolo di legame

### Atomo circondato da tre gruppi—

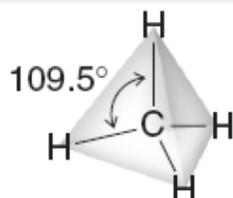


# Struttura e Legame

## La forma delle molecole

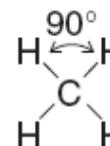
### Atomo circondato da quattro gruppi—

#### 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  $\text{CH}_4$ .

Quattro rappresentazioni equivalenti di  $\text{CH}_4$

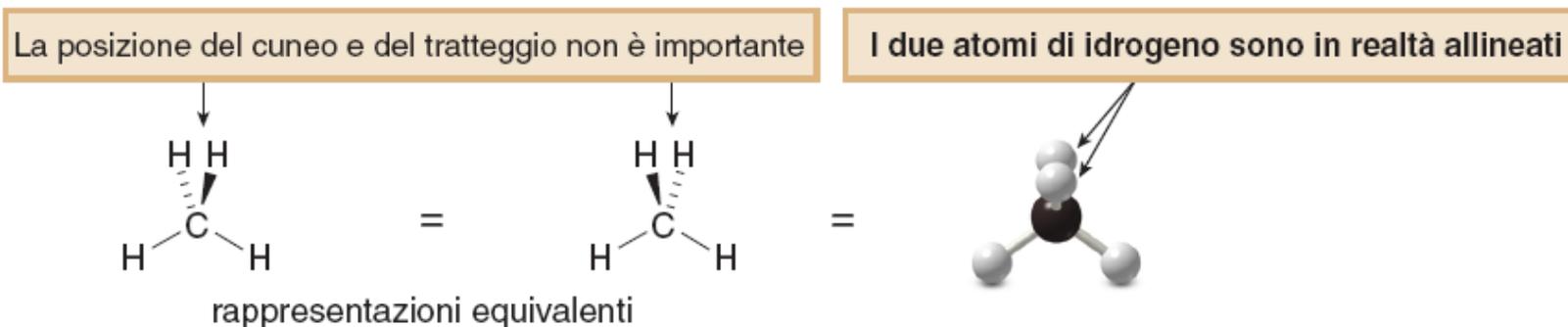


Ogni rappresentazione ha due linee piene, un cuneo e una linea tratteggiata

# Struttura e Legame

## Disegnare strutture tridimensionali

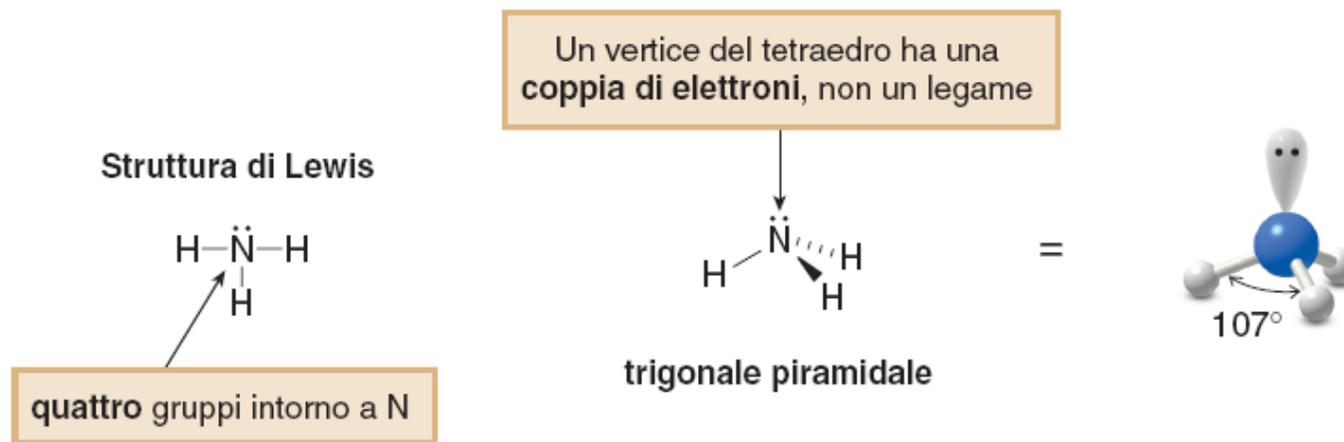
Cunei e tratteggi sono usati per rappresentare gruppi che stanno in realtà allineati uno dietro l'altro. Nelle due rappresentazioni seguenti, non importa se il tratteggio o il cuneo siano a destra o a sinistra, in quanto i due H sono in realtà allineati.



# Struttura e Legame

Una coppia elettronica solitaria viene considerata un “Gruppo”

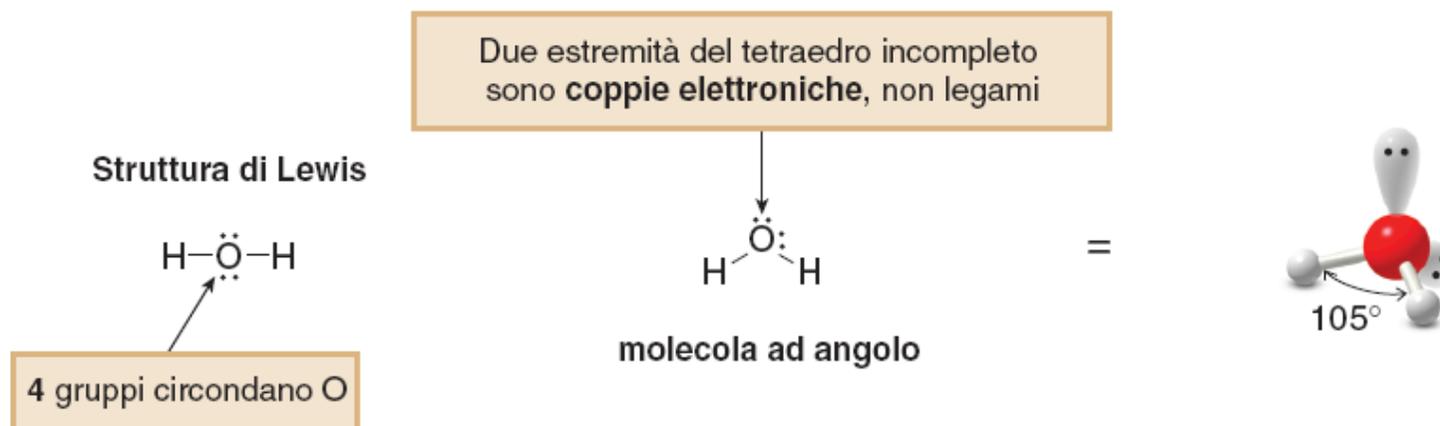
Nell’ ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ), uno dei quattro gruppi legati all’ N centrale è una coppia solitaria. I tre H e la coppia solitaria sono direzionati secondo i vertici di un tetraedro. L’angolo H-N-H di  $107^\circ$  è prossimo all’angolo di legame teorico tetraedrico di  $109.5^\circ$ . La forma di riferimento è una **piramide trigonale**.



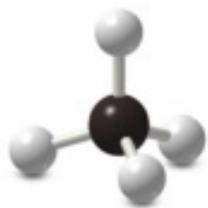
# Struttura e Legame

Una coppia elettronica solitaria viene considerata un “Gruppo”

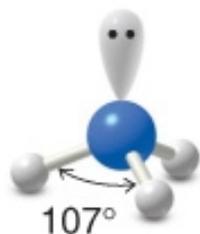
Nell’acqua ( $H_2O$ ), due dei quattro gruppi legati all’ O centrale sono coppie solitarie. I due H e le due oppie libere sono direzionati secondo i vertici di un tetraedro. L’angolo H-O-H di  $105^\circ$  è prossimo all’angolo di legame teorico tetraedrico di  $109.5^\circ$ . L’acqua ha una forma ad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



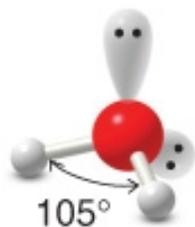
## Struttura e Legame



**Metano (CH<sub>4</sub>)**



**Ammoniaca (NH<sub>3</sub>)**



**Acqua (H<sub>2</sub>O)**

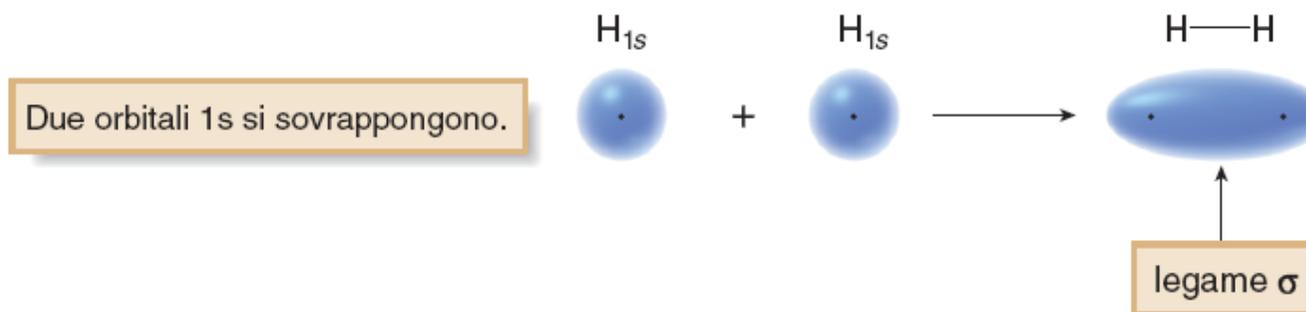
In entrambe le molecole NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O, l'angolo di legame è di poco inferiore all'angolo teorico tetraedrico a causa della repulsione delle coppie solitarie di elettroni. Gli atomi legati sono quindi compressi in uno spazio minore con un angolo di legame più piccolo.

## 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 ( $\sigma$ ) 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.

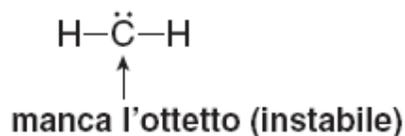


# Struttura e Legame

## Orbitali e legame: il metano

In questa descrizione, il carbonio dovrebbe formare solo due legami poichè ha solo due elettroni di valenza spaiati, e  $\text{CH}_2$  dovrebbe essere una molecola stabile. In realtà,  $\text{CH}_2$  è una specie altamente reattiva che non può essere isolata nelle normali condizioni di laboratorio. Nel  $\text{CH}_2$ , il carbonio non avrebbe un ottetto di elettroni.

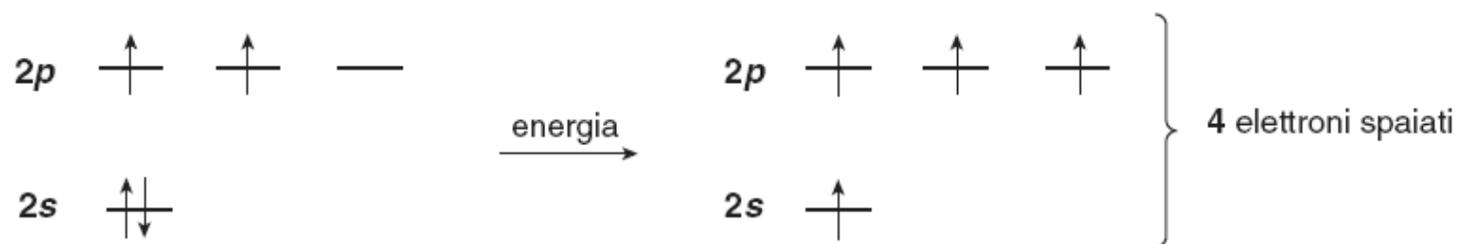
Due legami da due elettroni spaiati



# 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

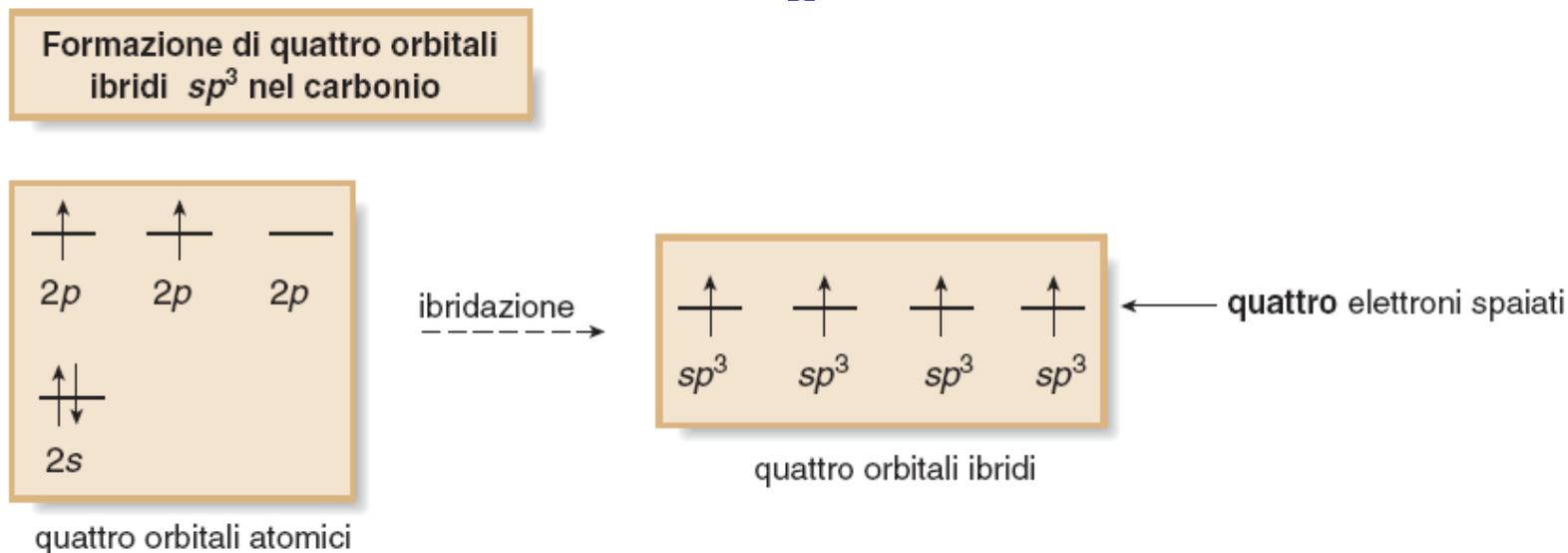
Questa descrizione però non è ancora adeguata. Il carbonio formerebbe due tipi di legame: tre con orbitali  $2p$  e uno con l'orbitale  $2s$ . Tuttavia prove sperimentali evidenziano che nel **metano il carbonio forma quattro legami identici**.

# 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.

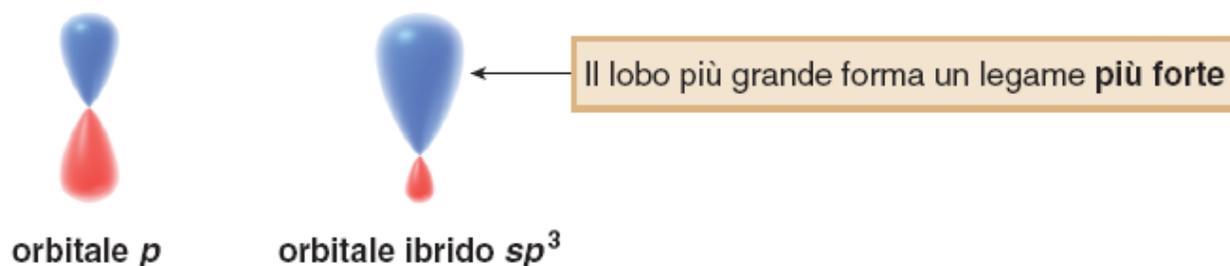
*L' ibridazione* è la combinazione di due o più orbitali atomici per formare lo stesso numero di orbitali ibridi, ognuno dei quali ha la stessa forma ed energia.



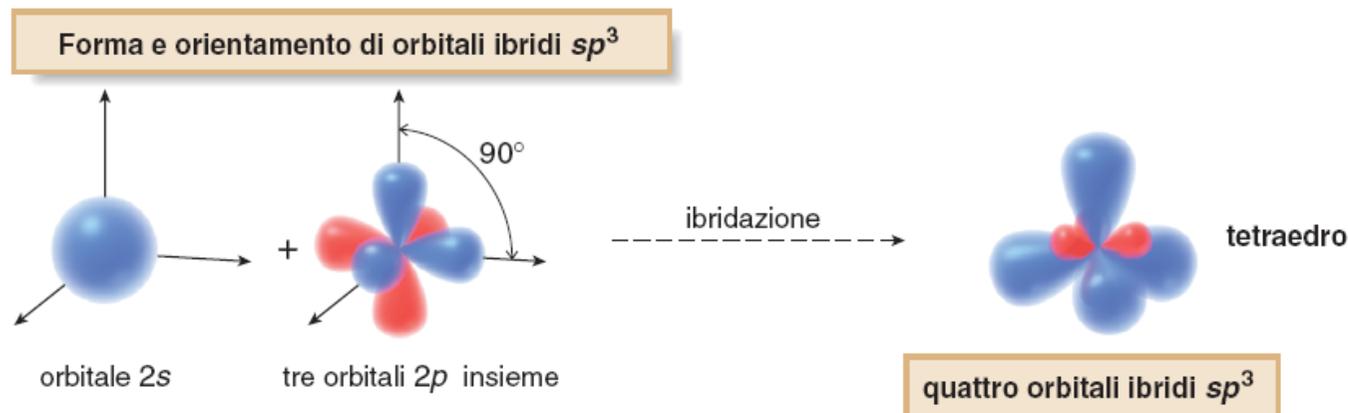
# Struttura e Legame

## 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.

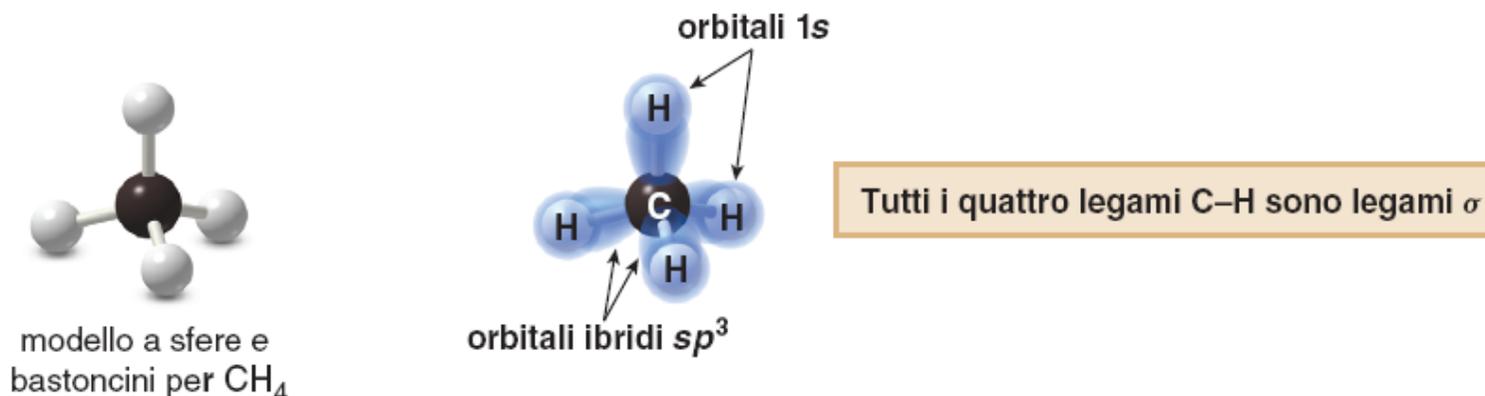


## Struttura e Legame

### Il legame attraverso gli orbitali ibridi $sp^3$

Ogni legame nel  $\text{CH}_4$  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.

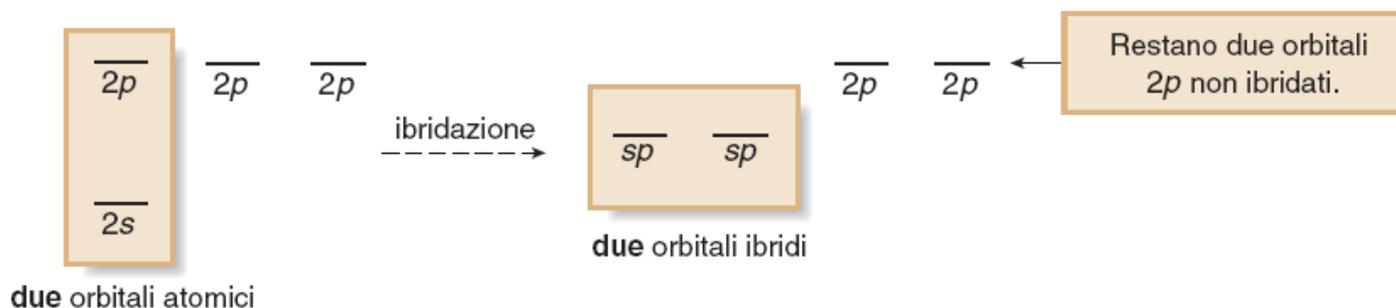
Figura 1.8 Legami in  $\text{CH}_4$  con gli orbitali ibridi  $sp^3$



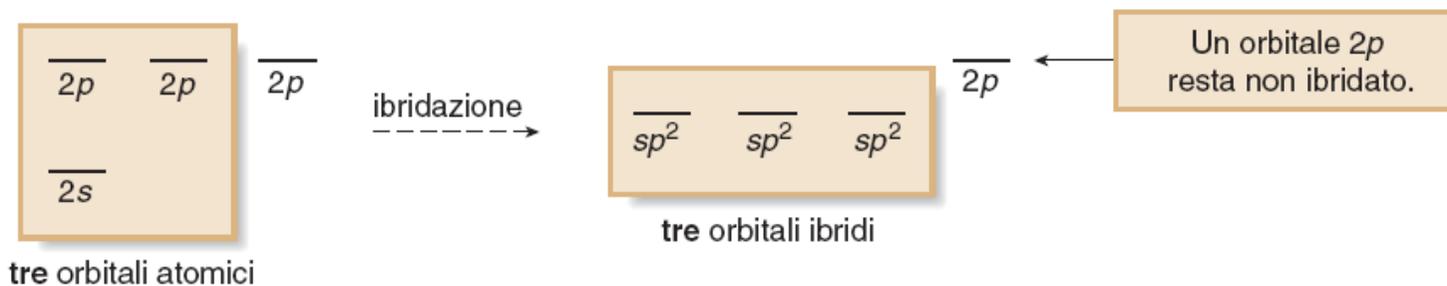
# Struttura e Legame

## 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.



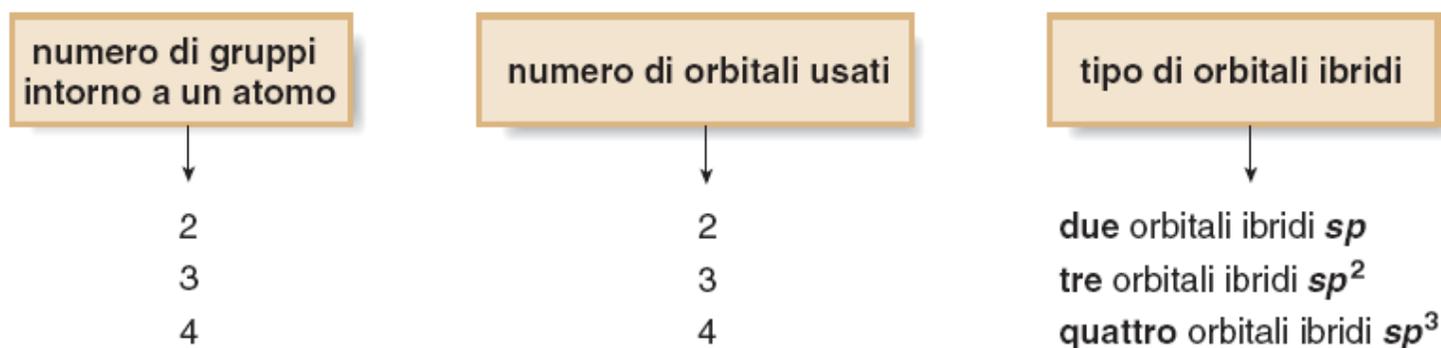
- La formazione di tre orbitali ibridi  $sp^2$  usa un orbitale  $2s$  e due orbitali  $2p$ , lasciando un orbitale  $2p$  non ibridato.



# Struttura e Legame

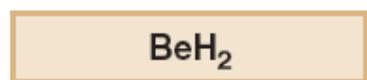
## Altri modelli di ibridazione

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.



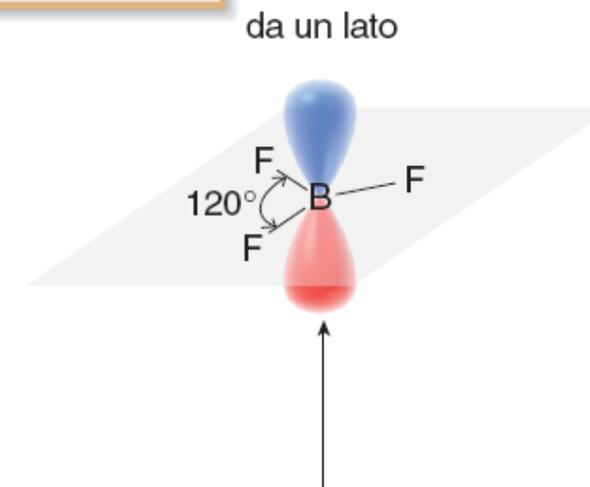
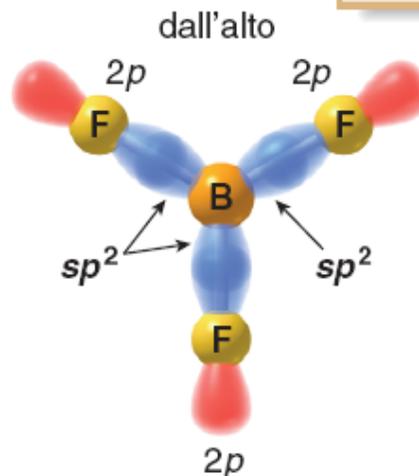
# Struttura e Legame

## Esempi di ibridazione



orbitali ibridi sp

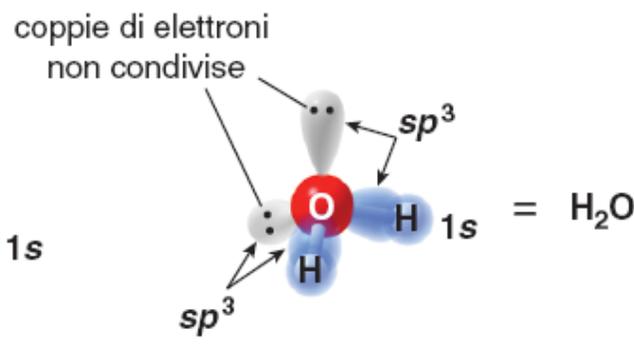
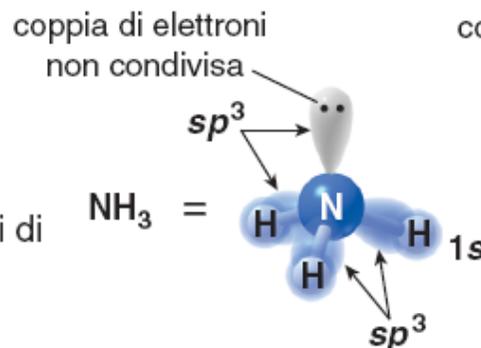
due legami Be-H



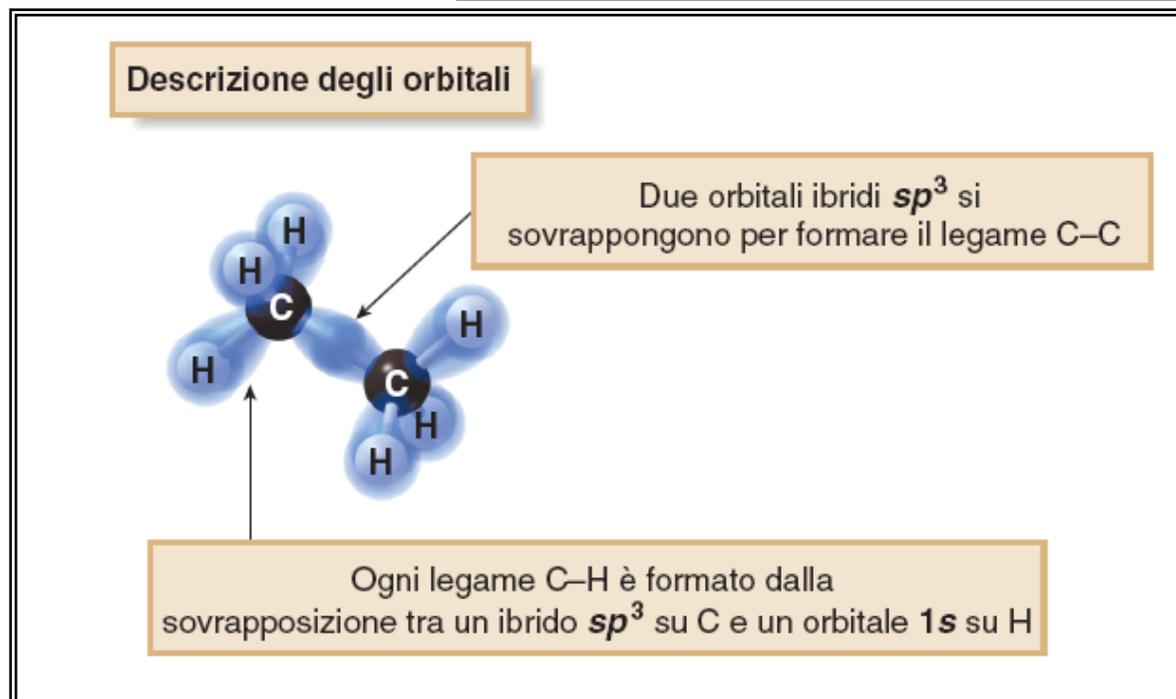
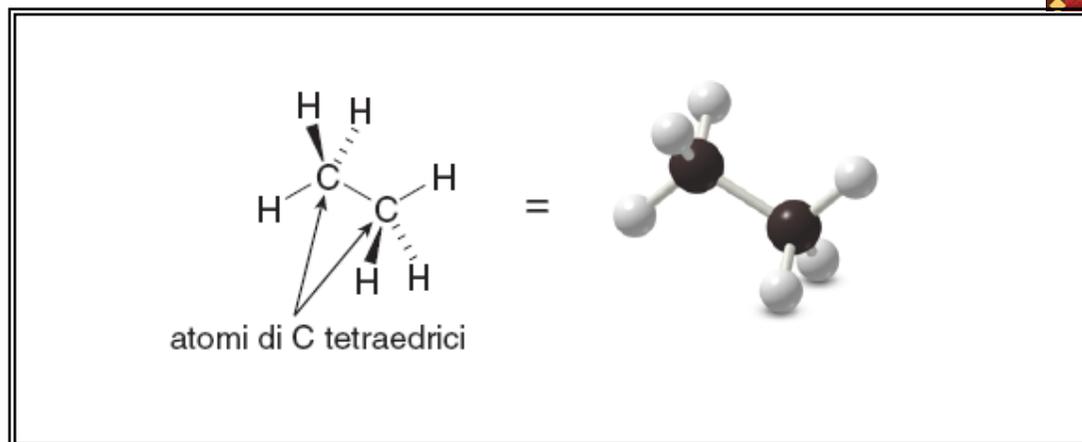
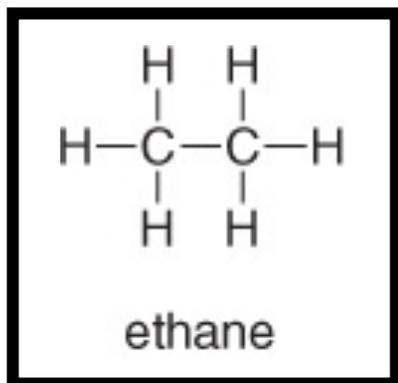
I tre legami B-F sono disposti tutti su di un piano, separati di 120°

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

**Figura 1.11** Orbitali ibridi di NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O

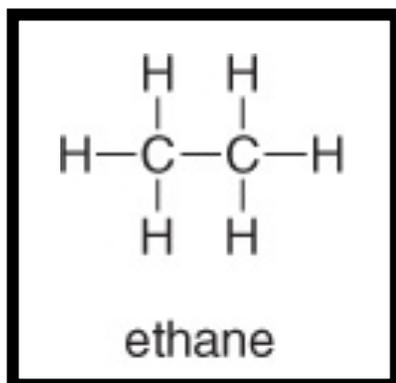


# Ibridazione e legame nelle molecole organiche

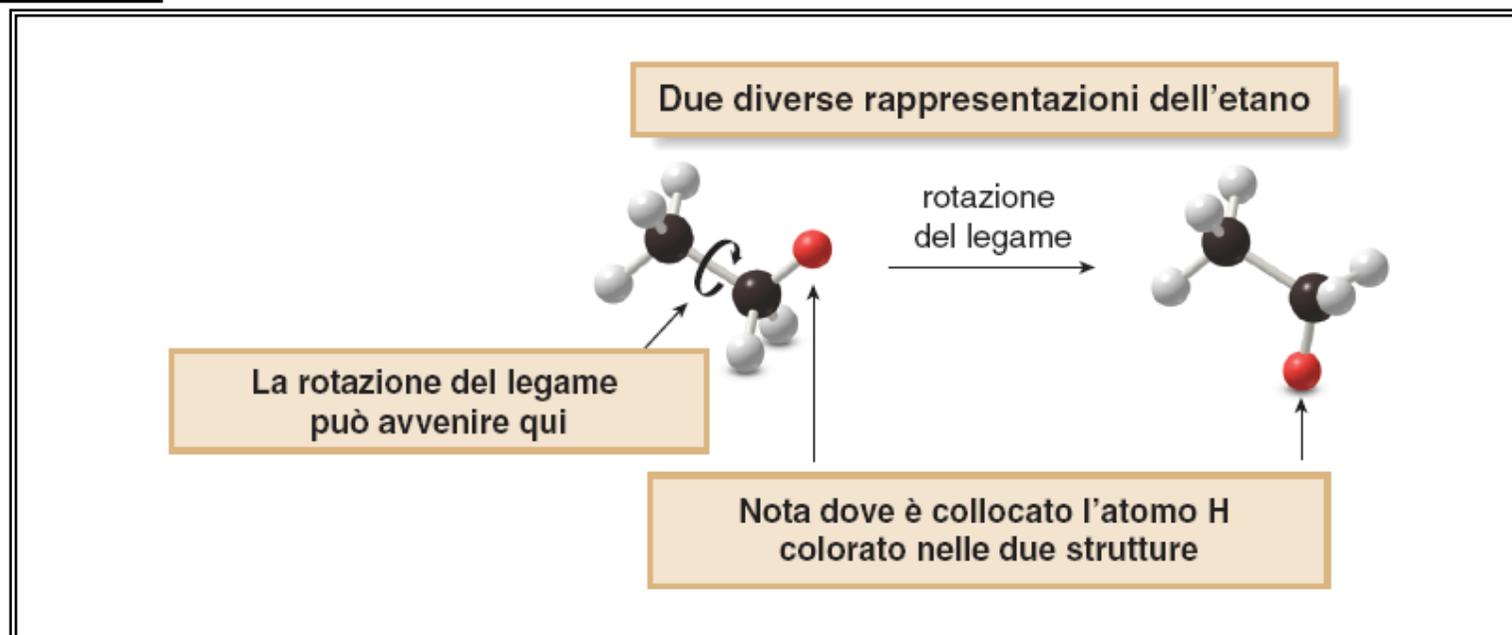


# Struttura e Legame

## Ibridazione e legame nelle molecole organiche

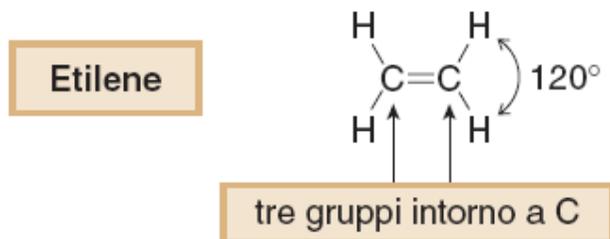


La realizzazione di un modello dell'etano illustra un'ulteriore caratteristica circa la sua struttura. Attorno al legame  $\sigma$  C—C esiste libera rotazione.



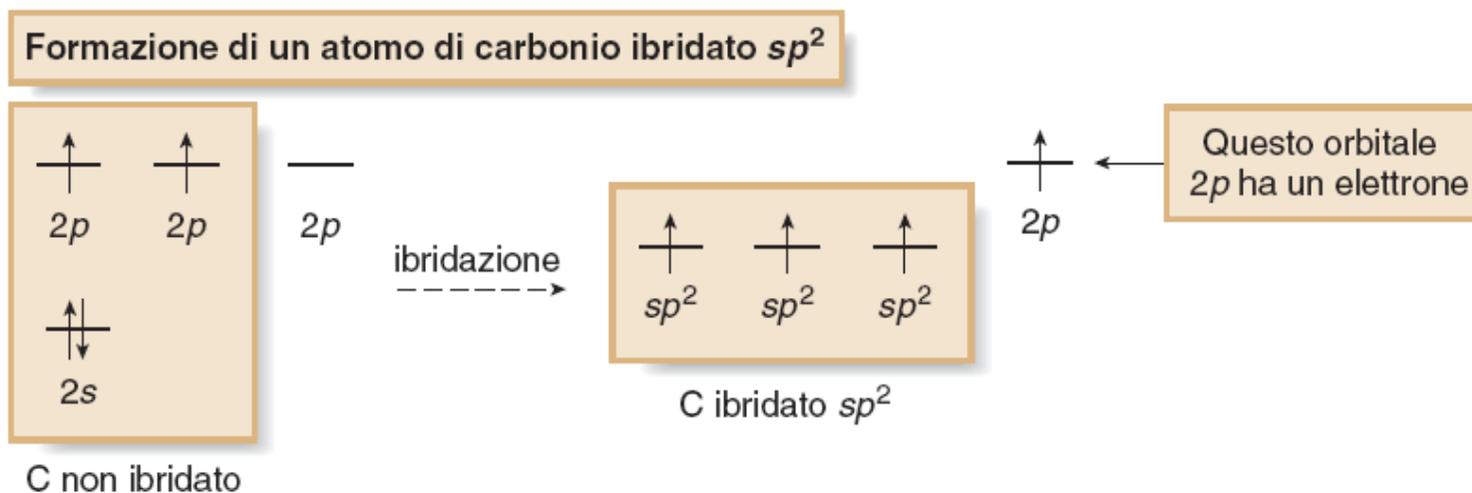
# Struttura e Legame

## Ibridazione e legame nelle molecole organiche



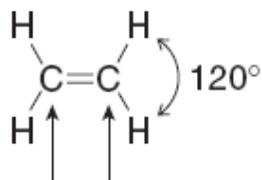
Ogni carbonio è trigonale e planare.

Ogni carbonio è ibridato  $sp^2$



# Ibridazione e legame nelle molecole organiche

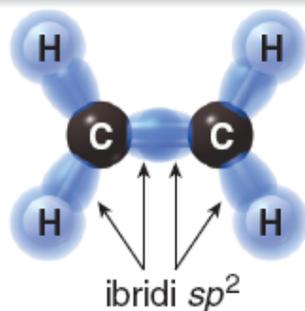
Etilene



tre gruppi intorno a C

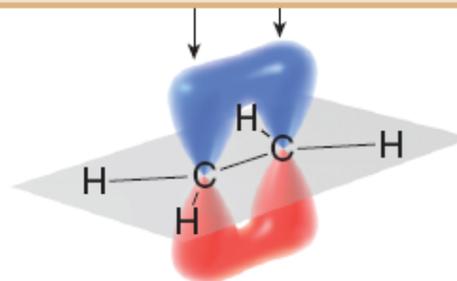
Tre orbitali ibridi  $sp^2$  su ogni carbonio

vista dall'alto

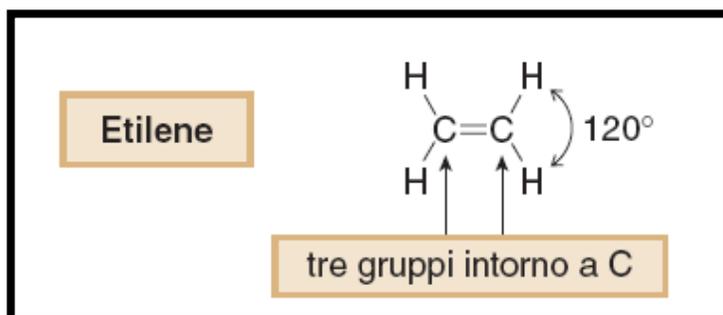


Tutti i legami C-H e il legame C-C sono legami  $\sigma$

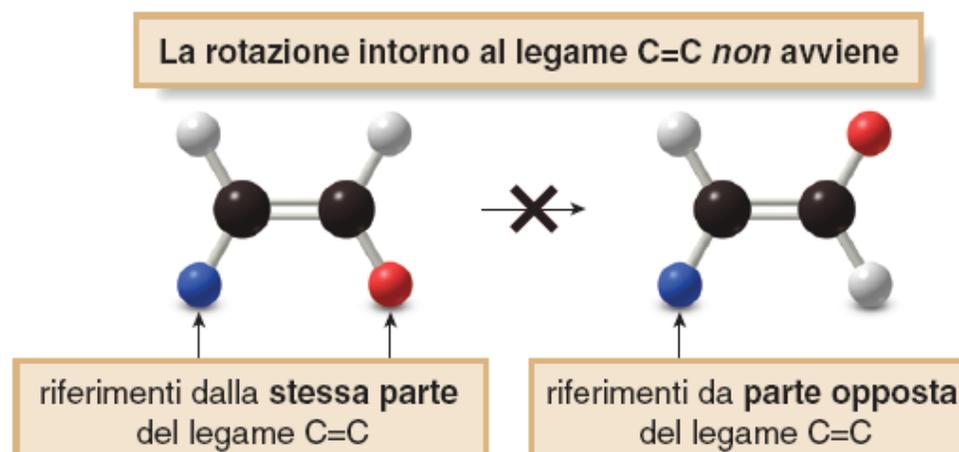
La sovrapposizione degli orbitali  $2p$  forma il secondo legame C-C



# Ibridazione e legame nelle molecole organiche

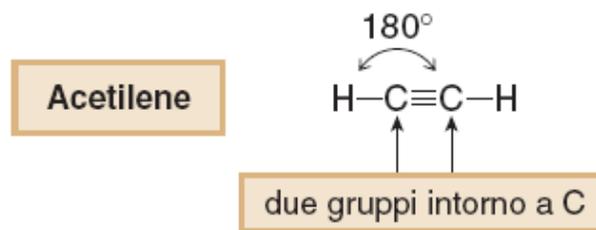


Diversamente dal legame singolo C—C nell' etano, la rotazione attorno al doppio legame C—C nell' etilene è limitata. Può verificarsi solo se il legame  $\pi$  prima si rompe e poi si riforma, un processo che richiede un apporto considerevole di energia.

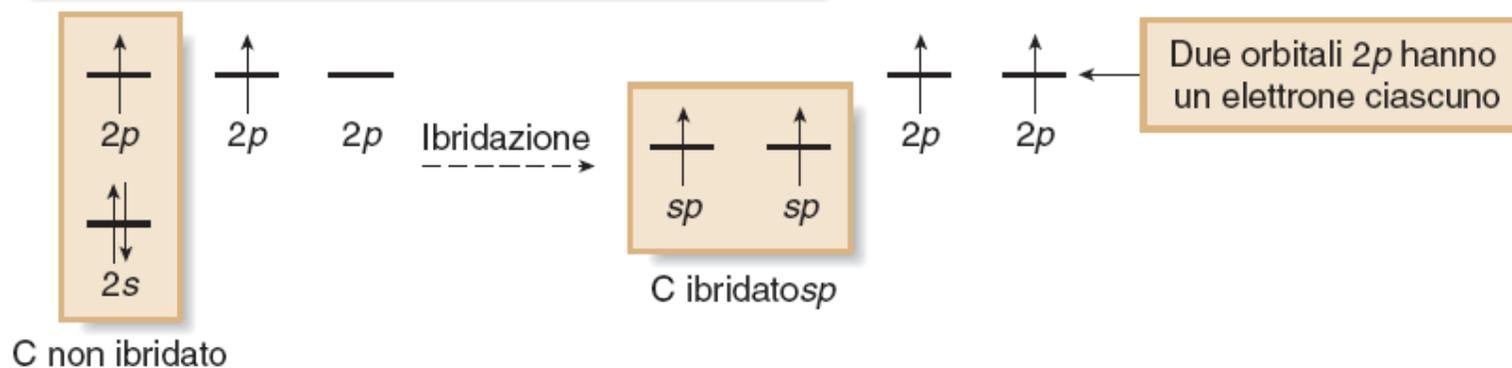


# Struttura e Legame

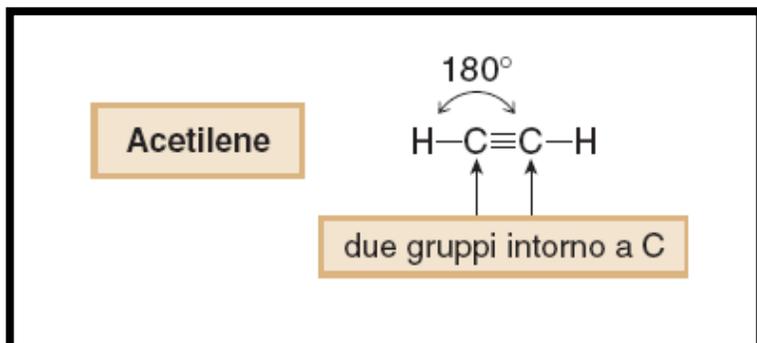
## Ibridazione e legame nelle molecole organiche



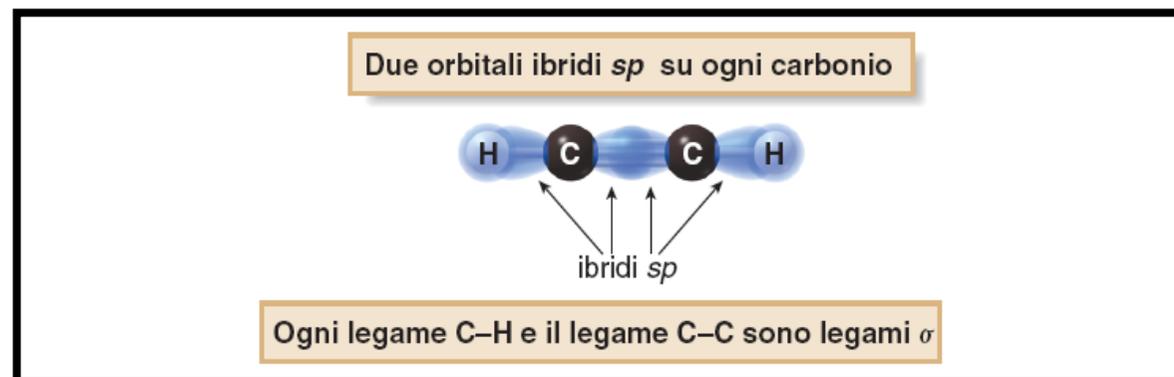
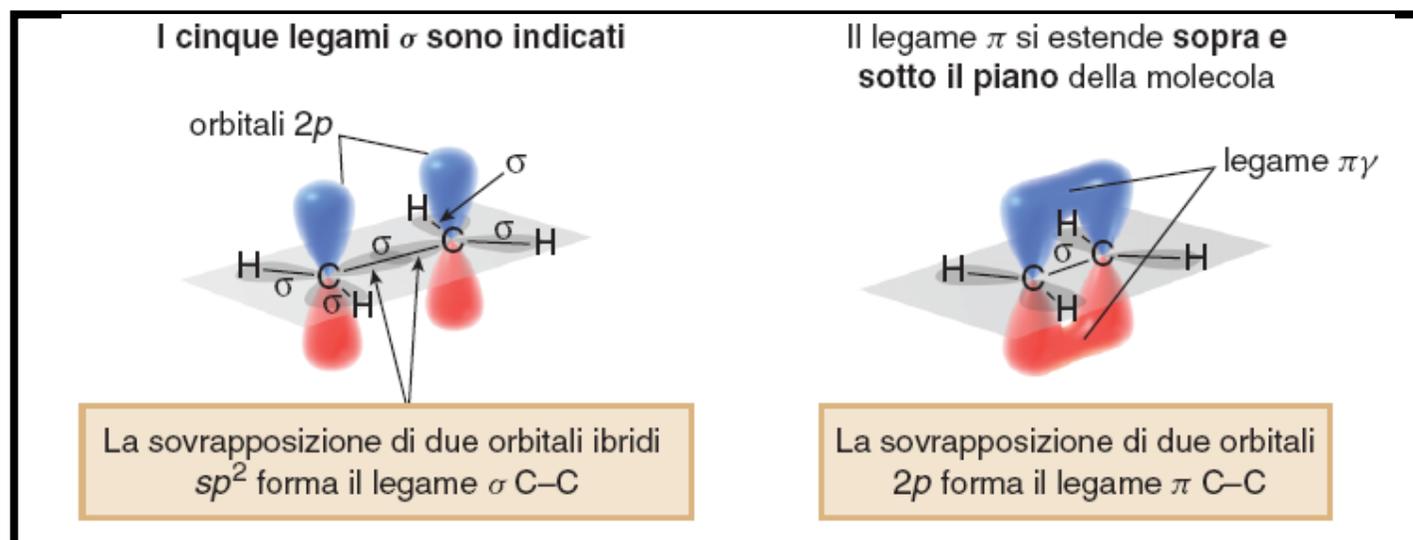
### Formazione di un atomo di carbonio ibridato *sp*



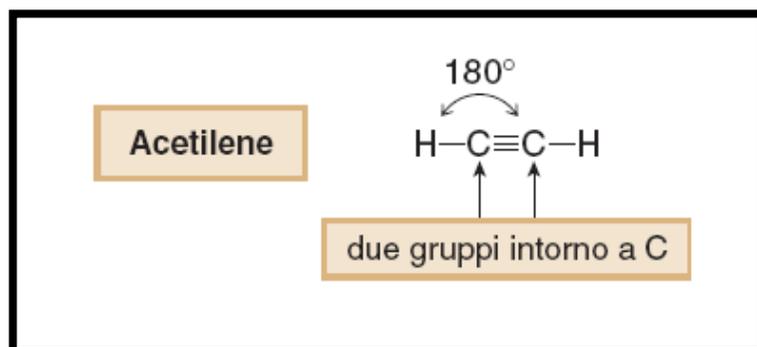
# Ibridazione e legame nelle molecole organiche



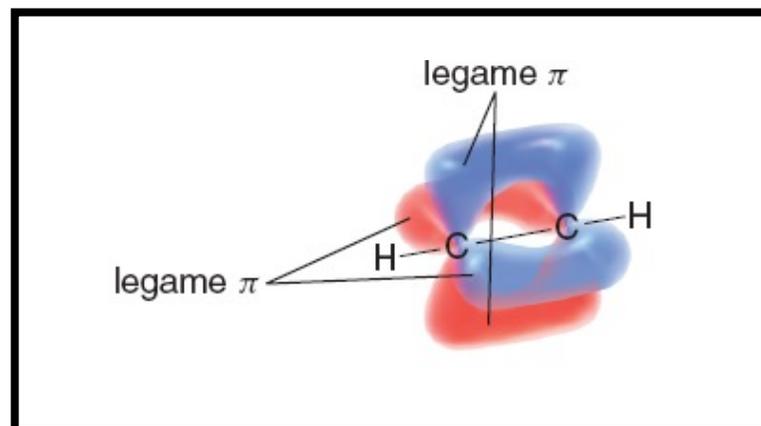
Dalla Figura 1.12



## Ibridazione e legame nelle molecole organiche



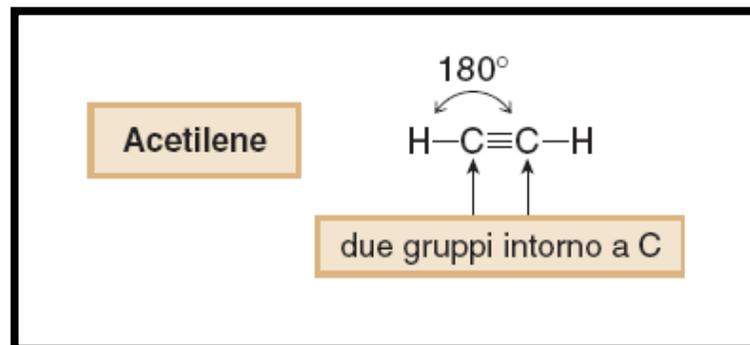
Ogni atomo di carbonio ha due orbitali  $2p$  non ibridi che sono perpendicolari fra loro e agli orbitali ibridi  $sp$ . La sovrapposizione laterale dei due orbitali  $2p$  su un carbonio con due orbitali  $2p$  sull'altro carbonio dà origine al secondo e terzo legame del triplo legame. Tutti i tripli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



# Struttura e Legame

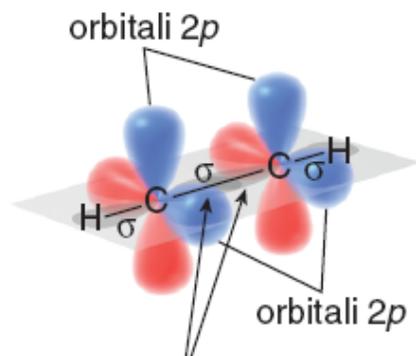
## Ibridazione e legame nelle molecole organiche

Dalla Figura 1.13



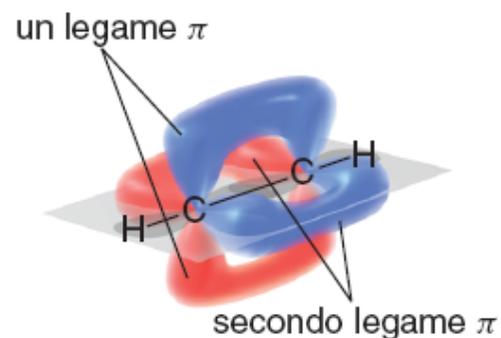
### Riassunto dei legami nell' acetilene

I tre legami  $\sigma$  sono indicati



La sovrapposizione di due orbitali ibridi  $sp$  forma il legame  $\sigma$  C-C

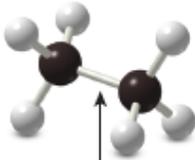
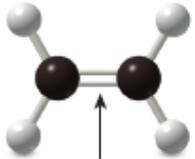
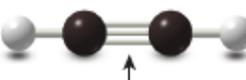
I due legami  $\pi$  si estendono al di fuori dell'asse della molecola lineare



La sovrapposizione di due coppie di orbitali 2p forma due legami  $\pi$  C-C

# Struttura e Legame

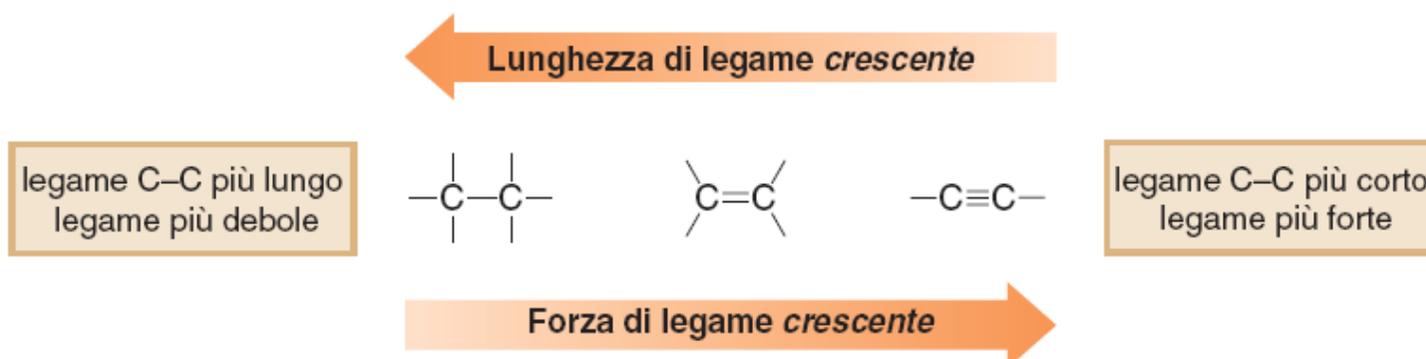
## Sommario dei legami covalenti osservati nei composti del carbonio

Numero di gruppi legati a C	Ibridazione	Angolo di legame	Esempio	Legame osservato
4	$sp^3$	$109.5^\circ$	$\text{CH}_3\text{CH}_3$ etano	 un legame $\sigma$ $\text{C}_{sp^3}-\text{C}_{sp^3}$
3	$sp^2$	$120^\circ$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ etilene	 un legame $\sigma$ + un legame $\pi$ $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$ $\text{C}_{2p}-\text{C}_{2p}$
2	$sp$	$180^\circ$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ acetilene	 un legame $\sigma$ + due legami $\pi$ $\text{C}_{sp}-\text{C}_{sp}$ $\text{C}_{2p}-\text{C}_{2p}$ $\text{C}_{2p}-\text{C}_{2p}$

# 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.

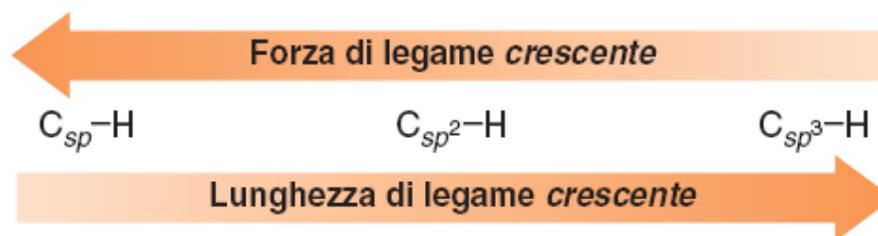




# Struttura e Legame

## 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)			
$\text{CH}_2=\text{C---H}$ $\uparrow$ $\text{H}$	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



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

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

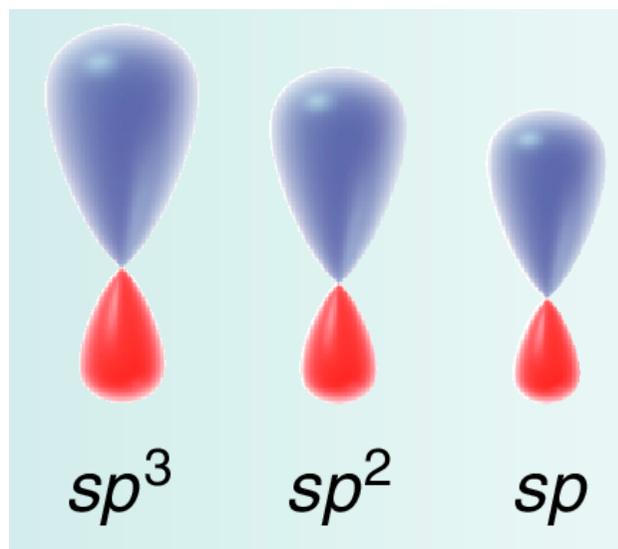
$$\text{ibrido } sp^3 \quad \frac{\text{un orbitale } 2s}{\text{quattro orbitali ibridi}} = 25\% \text{ di carattere } s$$

## 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:

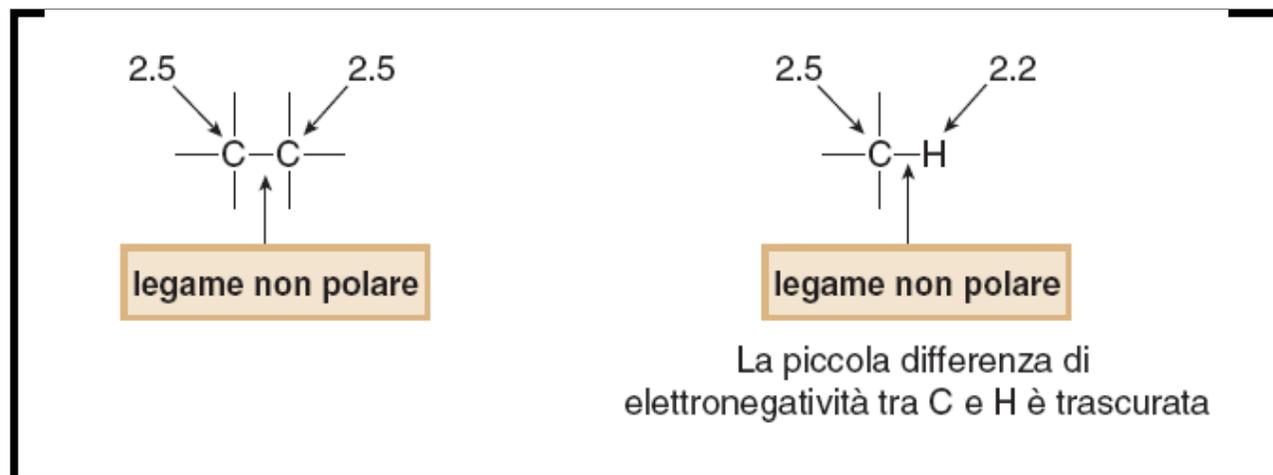
Elettronegatività crescente

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

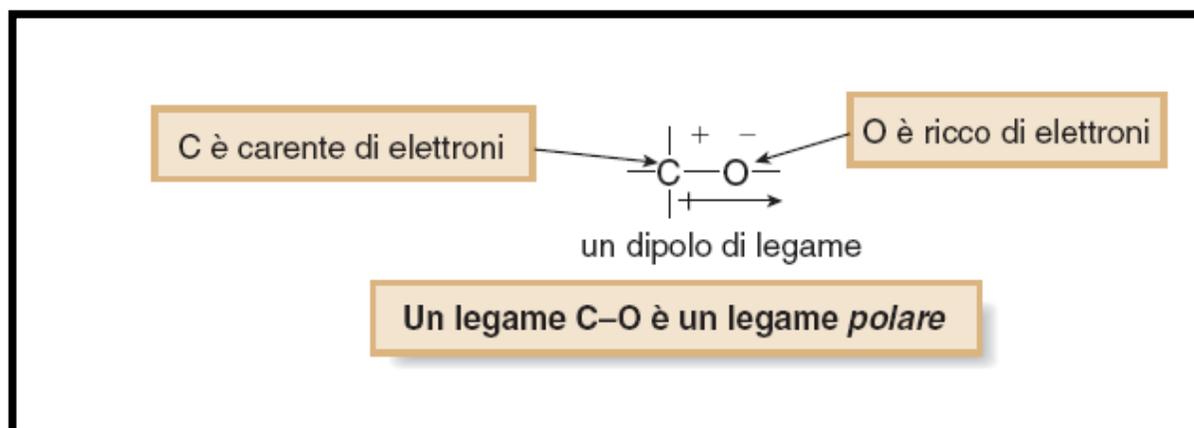
## Elettronegatività e polarità di legame

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**.

$\delta^+$  significa che l' atomo indicato è elettrone deficiente.

$\delta^-$  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.

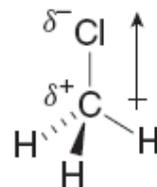
### Mappa del potenziale elettrostatico di $\text{CH}_3\text{Cl}$

[a] Schema di colore utilizzato per la densità elettronica

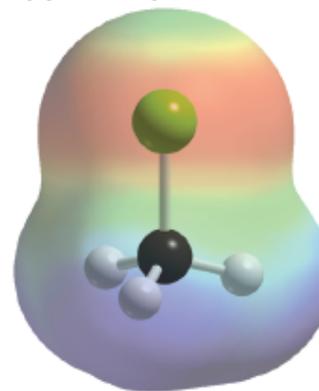


↑ densità elettronica  
crescente

↓ densità elettronica  
decescente



[b] Mappa del potenziale elettrostatico di  $\text{CH}_3\text{Cl}$

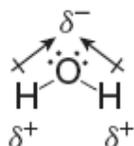


# Struttura e Legame

## 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:

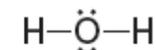
I due singoli dipoli di legame si sommano vettorialmente



$\delta^-$  dipolo molecolare netto  
 $\delta^+$

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

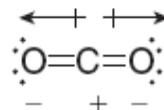
Non disegnare H<sub>2</sub>O come



Risposta: H<sub>2</sub>O 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: CO<sub>2</sub> è una molecola non polare