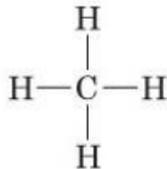


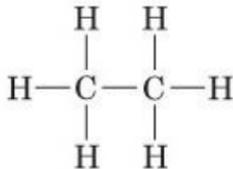
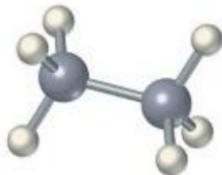
Il legame chimico

- ✓ Elettronegatività e polarità
- ✓ Strutture di Lewis
- ✓ Carica Formale
- ✓ Strutture limite di risonanza
- ✓ Angoli di legame e geometria delle molecole
- ✓ Ibridazione degli orbitali

Le molecole organiche sono “piccole” e non possono essere “osservate” direttamente. Occorre raccogliere indizi, per es. Raggi X, proprietà spettroscopiche (interazione con lo spettro elettromagnetico , luce)



Metano, CH₄



Etano, C₂H₆

Le molecole organiche

Molecole che contengono atomi di C.

Eccezione: ossidi di carbonio e loro sali,
cianuri metallici

Il C è l'unico elemento in grado di legarsi fortemente a se stesso e formare lunghe catene o anelli e allo stesso tempo legarsi a elementi non metallici: **H, O, N e alogeni**

 Diversi milioni di composti, 98% dei composti noti

Un po' di «ricordi» della chimica generale....

(vero/falso)

Orbitali e configurazione elettronica

1. Un orbitale è una regione di spazio che può contenere due elettroni
2. Nella configurazione elettronica fondamentale di un atomo sono occupati solo gli orbitali a minore energia
3. In accordo con il modello di Lewis, gli atomi si legano in modo tale che ciascun atomo coinvolto nel legame acquisti una configurazione elettronica del guscio di valenza uguale a quella dei gas nobili.
4. Atomi che perdono elettroni per ottenere un guscio di valenza completo diventano cationi e formano legami ionici

FIGURA 1.3 Rappresentazione degli orbitali s , p e d . Gli orbitali s sono sferici, gli orbitali p hanno una forma a manubrio, e quattro dei cinque orbitali d hanno una forma a quadrifoglio. I differenti lobi degli orbitali p vengono spesso raffigurati per convenienza a forma di lacrima, ma la loro vera forma rassomiglia piuttosto ad una maniglia, come indicato nella rappresentazione generata al computer di un orbitale $2p$ dell'idrogeno sulla destra.

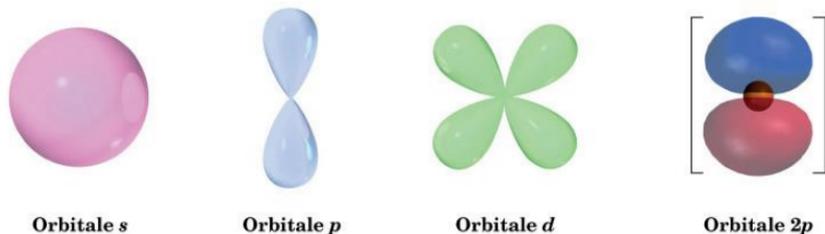


FIGURA 1.5 Forma degli orbitali $2p$. Ciascuno dei tre orbitali a forma di manubrio ha un nodo tra i due lobi.

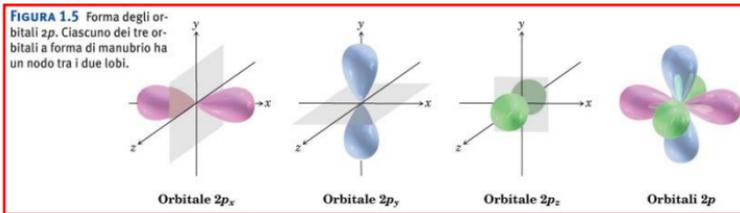


FIGURA 1.4 Livelli energetici degli elettroni in un atomo. Il primo guscio contiene un solo orbitale $1s$; il secondo guscio contiene un massimo di otto elettroni in un orbitale $2s$ e tre orbitali $2p$; il terzo guscio contiene un massimo di diciotto elettroni in un orbitale $3s$, tre orbitali $3p$ e cinque orbitali $3d$, e così via. I due elettroni in ciascun orbitale sono rappresentati da frecce in su e in giù, $\uparrow\downarrow$. Anche se non viene mostrato, il livello energetico dell'orbitale $4s$ cade tra il $3p$ ed il $3d$.



| | |
|--|---|
| Terzo guscio (capacità — 18 elettroni) | $3d$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $3p$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $3s$ $\uparrow\downarrow$ |
| Secondo guscio (capacità — 8 elettroni) | $2p$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $2s$ $\uparrow\downarrow$ |
| Primo guscio (capacità — 2 elettroni) | $1s$ $\uparrow\downarrow$ |

Tabella 1.3 Configurazione elettronica dello stato fondamentale degli elementi 1–18

| Primo Periodo* | | | Secondo Periodo | | | Terzo Periodo | | |
|----------------|---|--------|-----------------|----|-------------------------|---------------|----|-------------------------|
| H | 1 | $1s^1$ | Li | 3 | $[\text{He}] 2s^1$ | Na | 11 | $[\text{Ne}] 3s^1$ |
| He | 2 | $1s^2$ | Be | 4 | $[\text{He}] 2s^2$ | Mg | 12 | $[\text{Ne}] 3s^2$ |
| | | | B | 5 | $[\text{He}] 2s^2 2p^1$ | Al | 13 | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ |
| | | | C | 6 | $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ | Si | 14 | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ |
| | | | N | 7 | $[\text{He}] 2s^2 2p^3$ | P | 15 | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ |
| | | | O | 8 | $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ | S | 16 | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ |
| | | | F | 9 | $[\text{He}] 2s^2 2p^5$ | Cl | 17 | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ |
| | | | Ne | 10 | $[\text{He}] 2s^2 2p^6$ | Ar | 18 | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$ |

*Gli elementi sono indicati con il loro simbolo, numero atomico e configurazione elettronica semplificata dello stato fondamentale.

Gli atomi si legano tra loro in modo da acquisire una configurazione elettronica del guscio elettronico esterno uguale a quella del gas nobile più simile come configurazione elettronica.

Il C è l'unico elemento in grado di legarsi fortemente a se stesso e formare lunghe catene o anelli e allo stesso tempo legarsi a elementi non metallici: H, O, N e alogeni. **Perchè?**

Perché due atomi si legano attraverso legami e la condivisione di elettroni? Che vantaggio ne consegue?

Prova a vedere il video

<https://www.youtube.com/watch?v=9G2MtdI1bLk>

Un po' di «ricordi» dalla chimica generale....

(vero/falso)

Elettronegatività

1. L'elettronegatività generalmente aumenta all'aumentare del numero atomico
2. L'elettronegatività è una misura dell'attrazione di un atomo per gli elettroni che esso condivide in un legame chimico con un altro atomo
3. L'elettronegatività generalmente aumenta dall'alto verso il basso lungo un gruppo della tabella periodica
4. I seguenti legami sono disposti in ordine di polarità crescente:
C-H N-H O-H

Tabella 1.5 Valori di elettronegatività di alcuni atomi (scala di Pauling)

| 1A | | 2A | | | | | | | | | | | | 3A | 4A | 5A | 6A | 7A |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | | |
| 1.0 | 1.5 | | | | | | | | | | | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 | 4.0 | | |
| Na | Mg | 3B | | 4B | 5B | 6B | 7B | 8B | | | 1B | 2B | Al | Si | P | S | Cl | |
| 0.9 | 1.2 | | | | | | | | | | | | 1.5 | 1.8 | 2.1 | 2.5 | 3.0 | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | | |
| 0.8 | 1.0 | 1.3 | 1.5 | 1.6 | 1.6 | 1.5 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.9 | 1.6 | 1.6 | 1.8 | 2.0 | 2.4 | 2.8 | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | | |
| 0.8 | 1.0 | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.8 | 1.9 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 1.9 | 1.7 | 1.7 | 1.8 | 1.9 | 2.1 | 2.5 | | |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | | |
| 0.7 | 0.9 | 1.1 | 1.3 | 1.5 | 1.7 | 1.9 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.4 | 1.9 | 1.8 | 1.8 | 1.9 | 2.0 | 2.2 | | |

| | | | | | |
|---|-----------|---|-----------|---|-----------|
|  | <1.0 |  | 1.5 – 1.9 |  | 2.5 – 2.9 |
|  | 1.0 – 1.4 |  | 2.0 – 2.4 |  | 3.0 – 4.0 |

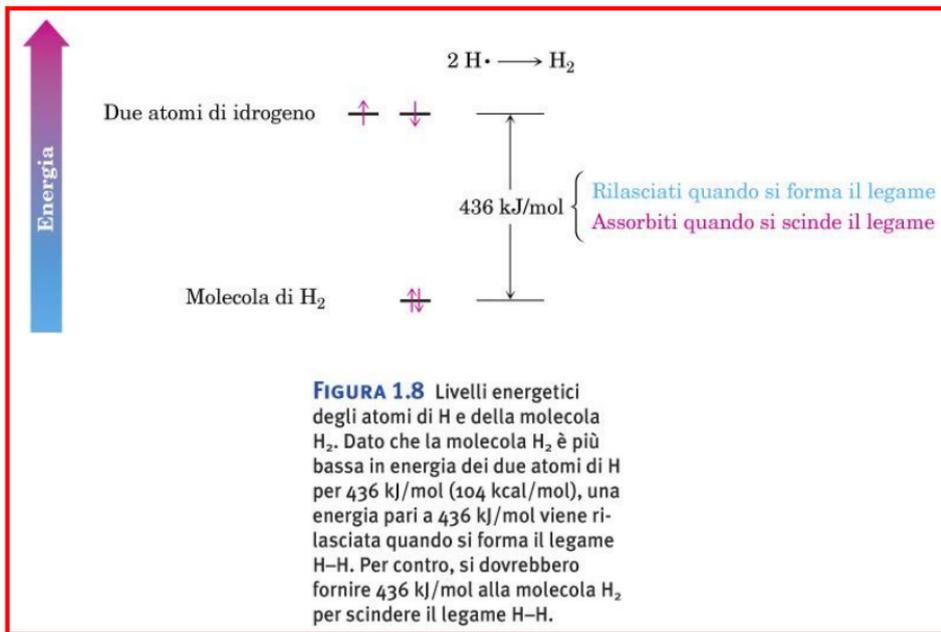
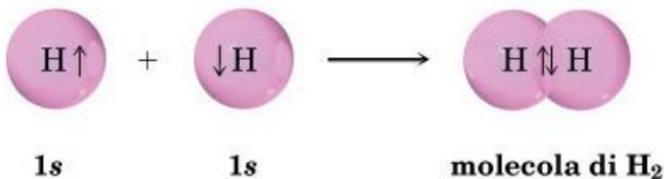
Un po' di «ricordi» dalla chimica generale....

(vero/falso)

Elettronegatività

- ~~1. L'elettronegatività generalmente aumenta all'aumentare del numero atomico~~
2. L'elettronegatività è una misura dell'attrazione di un atomo per gli elettroni che esso condivide in un legame chimico con un altro atomo
- ~~3. L'elettronegatività generalmente aumenta dall'alto verso il basso lungo un gruppo della tabella periodica~~
4. I seguenti legami sono disposti in ordine di polarità crescente:
C-H N-H O-H

Perchè esistono le molecole? Ci deve essere un vantaggio energetico rispetto alla condizione di atomo isolato



Un po' di «ricordi» dalla chimica generale....

(vero/falso)

Legami polari

1. L'acqua e l'ammoniaca sono molecole polari mentre il metano è non polare
2. Tutte le molecole con legami polari sono polari
3. Per stabilire se una molecola covalente è polare o apolare è necessario conoscere sia la polarità di ciascun legame covalente sia la geometria (forma della molecola)
4. In un legame covalente polare l'atomo più elettronegativo possiede una parziale carica negativa mentre l'atomo meno elettronegativo possiede una parziale carica positiva

Un po' di «ricordi» dalla chimica generale....

(vero/falso)

Legami polari

1. L'acqua e l'ammoniaca sono molecole polari mentre il metano è non polare
- ~~2. Tutte le molecole con legami polari sono polari~~
3. Per stabilire se una molecola covalente è polare o apolare è necessario conoscere sia la polarità di ciascun legame covalente sia la geometria (forma della molecola)
4. In un legame covalente polare l'atomo più elettronegativo possiede una parziale carica negativa mentre l'atomo meno elettronegativo possiede una parziale carica positiva

Un po' di «ricordi» dalla chimica generale....

(vero/falso)

Risonanza

1. Tutti gli atomi nelle strutture limite di risonanza devono avere i gusci di valenza completi
2. Tutte le strutture limite di risonanza devono avere lo stesso numero di elettroni di valenza
3. Nel creare legami ibridi il numero degli orbitali ibridi generati è uguale al numero di orbitali atomici coinvolti nell'ibridazione

Un po' di «ricordi» dalla chimica generale....

(vero/falso)

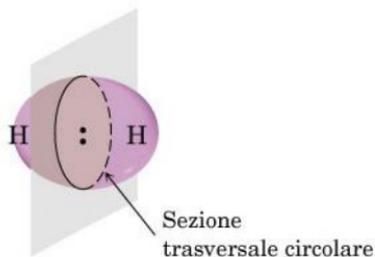
Geometria dei legami e ibridazione degli orbitali

1. La teoria VSEPR considera le due coppie di elettroni di un doppio legame e le tre coppie di un triplo legame come se fossero una sola regione di densità elettronica
2. Per un atomo circondato da tre regioni di densità elettronica, la teoria VSEPR prevede angoli di legame di $360^\circ/3 = 120$

Un po' di «ricordi» della chimica generale....

- Gli orbitali atomici, la loro forma, geometria e l'energia associata agli elettroni che li popolano

FIGURA 1.7 Simmetria cilindrica del legame H-H. L'intersezione di un piano che passa attraverso l'orbitale è un cerchio.



| Bond | Length | Energy |
|------|--------|-------------|
| H--H | 74 pm | 436 kJ/mol) |

0.74 Å

FIGURA 1.9 Grafico dell'energia contro la distanza internucleare per due atomi di idrogeno. La distanza tra i nuclei al punto di minima energia è la lunghezza di legame.

Å 10^{-10} m
 pm 10^{-12} m

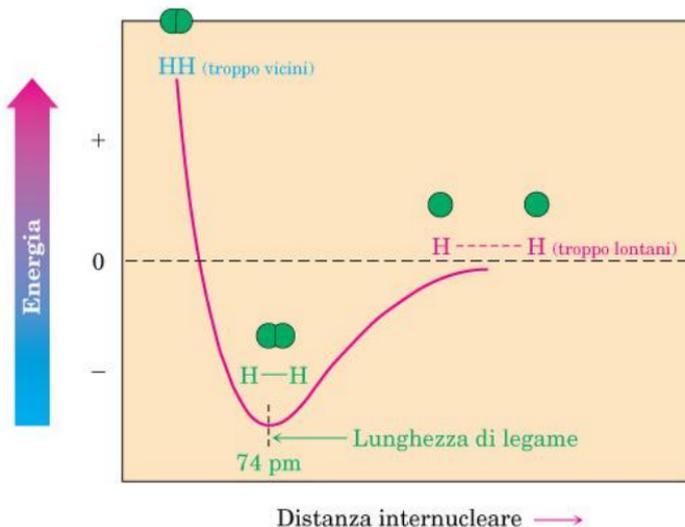
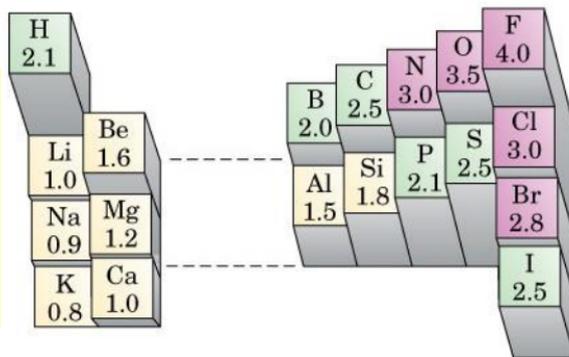
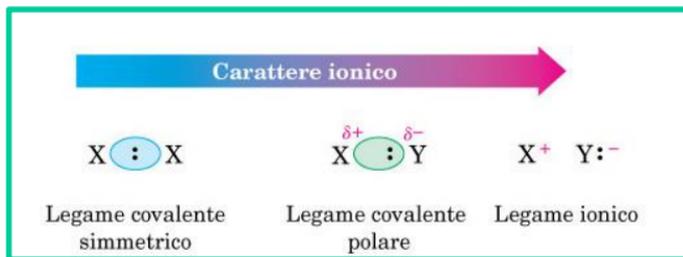


FIGURA 5.1 Elettronegatività di alcuni comuni elementi.

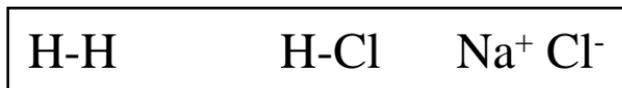


L'elettronegatività è una misura della forza di attrazione di un atomo per gli elettroni che esso condivide in un legame chimico con un altro atomo

FIGURA 2.1 Il passaggio dal legame covalente al legame ionico è il risultato di una distribuzione elettronica non simmetrica. Il simbolo δ (lettera greca delta minuscola) indica una carica parziale, sia positiva (δ^+) per gli atomi poveri di elettroni sia negativa (δ^-) per gli atomi ricchi di elettroni.



Il carbonio ha elettronegatività (2.5) inferiore rispetto a N, O e alogeni, ma superiore all'H



$$\Delta EN = \quad 0 \quad \quad 0.9 \quad \quad 2.1$$

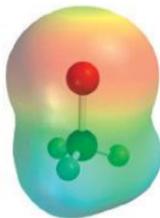
$$0.5 \div 1.9$$

Legami polari

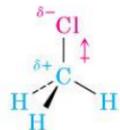
Mappe di potenziale elettrostatico:



(a)



Rosso δ^-
Blu δ^+



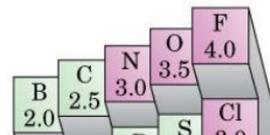
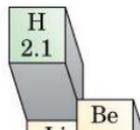
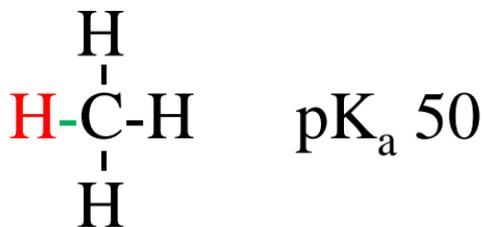
Clorometano

Cloro: EN = 3.0
Carbonio: EN = 2.5
Differenza = 0.5

Conseguenza della
condivisione
diseguale degli
elettroni

Il carbonio ha
elettronegatività (2.5)
inferiore rispetto a N,
O e alogeni, ma
superiore all'H

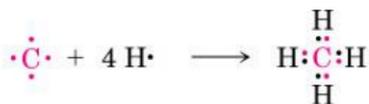
La polarità dei legami influisce sulla loro reattività: per esempio reattività acida



Rappresentazione delle molecole organiche

- Determinare il numero degli elettroni di valenza della molecola o dello ione
- Determinare la disposizione degli atomi
- Sistemare gli elettroni residui in coppie in modo che ciascun atomo abbia un guscio di valenza completo (legami o doppietti solitari/spaiati)
- Inserire dove necessario legami multipli

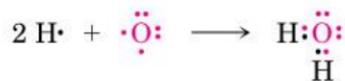
Rappresentazione degli elettroni di valenza: strutture di Lewis



Metano (CH₄)



Ammoniaca (NH₃)



Acqua (H₂O)

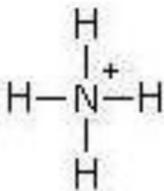


Metanolo (CH₃OH)

TABELLA 1.2 Strutture di Lewis e Kekulé di alcune molecole semplici

| Nome | Struttura di Lewis | Struttura di Kekulé | Nome | Struttura di Lewis | Struttura di Kekulé |
|------------------------------|---|--|-------------------------------|--|--|
| Acqua (H ₂ O) | $\text{H}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\cdot\text{H}$ | $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ | Metano (CH ₄) | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\cdot\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| Ammoniaca (NH ₃) | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\cdot\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \end{array}$ | Metanolo (CH ₃ OH) | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\cdot\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |

Carica formale



Ione ammonio

| | | | | | | |
|----|----|---|---|---|---|---|
| H | 1 | 1 | | | | |
| He | 2 | 2 | | | | |
| Li | 3 | 2 | 1 | | | |
| Be | 4 | 2 | 2 | | | |
| B | 5 | 2 | 2 | 1 | | |
| C | 6 | 2 | 2 | 1 | 1 | |
| N | 7 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| O | 8 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| F | 9 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 |
| Ne | 10 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

Elettroni di valenza nell'atomo neutro non legato: **5**

meno il numero totale di **elettroni non condivisi** (cioè di non legame o solitari): **0**

e la **metà degli elettroni condivisi**: **$8/2=4$**

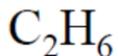
Carica formale:

TABELLA 2.2 Cariche formali su atomi di carbonio, azoto e ossigeno

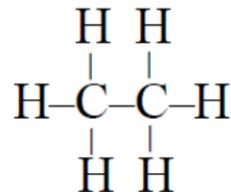
| Atomo | C | | | N | | | O | | |
|-----------------------------------|-------------------|------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|--|
| Struttura | —C^+ | —C— | $\text{—}\ddot{\text{C}}^-$ | —N^+ | $\text{—}\ddot{\text{N}}^-$ | $\text{—}\ddot{\ddot{\text{N}}}^-$ | $\text{—}\ddot{\text{O}}^+$ | $\text{—}\ddot{\text{O}}^-$ | $\text{—}\ddot{\ddot{\text{O}}}^-$ |
| Numero di legami | 3 | 4 | 3 | 4 | 3 | 2 | 3 | 2 | 1 |
| Coppie elettroniche non condivise | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| Carica formale | +1 | 0 | -1 | +1 | 0 | -1 | +1 | 0 | -1 |

Rappresentazione e scrittura delle molecole organiche: esempio ETANO

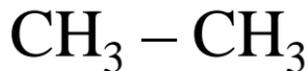
Formula



Formula strutturale molecolare

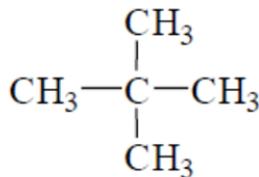


Struttura condensata



Scrittura a scheletro

- Minima informazione ma non ambigua
- I carboni non sono mostrati, si assume che siano all'intersezione di due o più linee e al termine di ogni linea
- Gli idrogeni non sono mostrati
- Tutti gli atomi diversi da C e H sono mostrati



Angoli di legame e geometria molecolare



Angoli di legame e geometria molecolare

Con quale geometria il C forma i legami ?

| | | 1s | 2s | 2px | 2py | 2pz |
|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| H | 1 | 1 | | | | |
| He | 2 | 2 | | | | |
| Li | 3 | 2 | 1 | | | |
| Be | 4 | 2 | 2 | | | |
| B | 5 | 2 | 2 | 1 | | |
| C | 6 | 2 | 2 | 1 | 1 | |
| N | 7 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| O | 8 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| F | 9 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 |
| Ne | 10 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

Angoli di legame e geometria molecolare

I doppietti elettronici si sistemano nello spazio in maniera da minimizzare gli effetti repulsivi

FIGURA 1.6 L'atomo di carbonio tetraedrico secondo van't Hoff. Le linee continue giacciono nel piano della pagina, la linea a cuneo pieno esce dal piano della pagina, e la linea tratteggiata va all'interno della pagina.

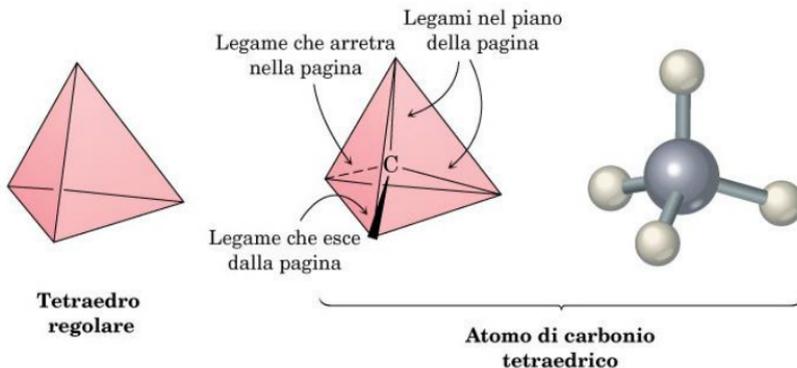
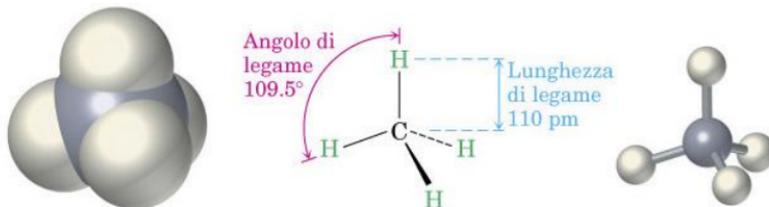
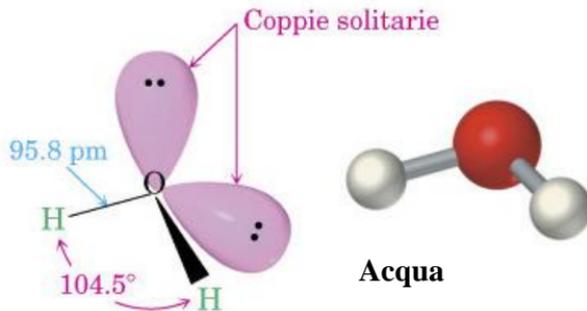
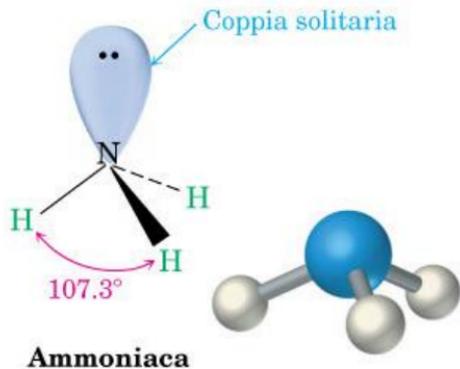


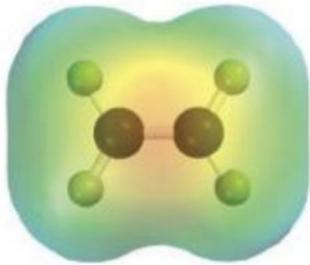
FIGURA 1.11 Struttura del metano che mostra gli angoli di legame di 109.5° .



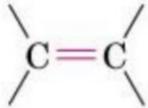
Valence Shell Electron Pair Repulsion

I doppietti elettronici si sistemano nello spazio in maniera da minimizzare gli effetti repulsivi

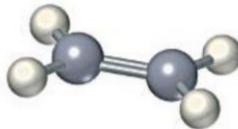
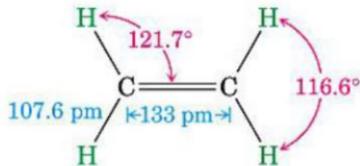




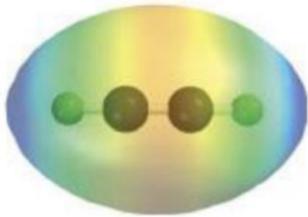
Geometria trigonale planare



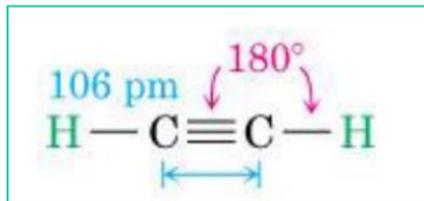
Alchene



Geometria lineare



Alchino

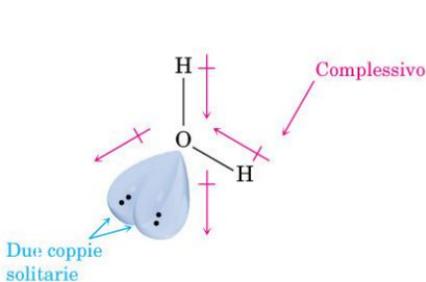


Come la geometria della molecola influisce sulla sua polarità:

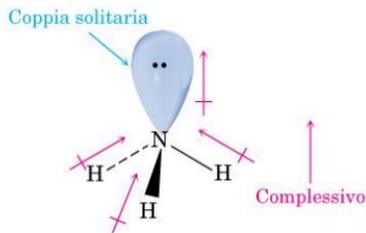
Molecole polari:

-possiedono legami polari

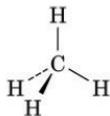
-il baricentro delle parziali cariche negative non coincide con il baricentro delle parziali cariche positive



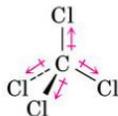
Acqua, H_2O ($\mu = 1.85 \text{ D}$)



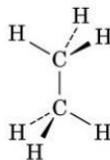
Ammoniaca, NH_3 ($\mu = 1.47 \text{ D}$)



Metano
($\mu = 0 \text{ D}$)



Tetraclorometano
($\mu = 0 \text{ D}$)



Etano
($\mu = 0 \text{ D}$)

$\mu =$ momento dipolare

D = Debay

ORBITALI IBRIDI

Come si sovrappongono gli orbitali nella formazione dei legami chimici?

[https://www.youtube.com/watch?v=ty
sMdDp5HeU](https://www.youtube.com/watch?v=ty
sMdDp5HeU)

FIGURA 1.3 Rappresentazione degli orbitali s , p e d . Gli orbitali s sono sferici, gli orbitali p hanno una forma a manubrio, e quattro dei cinque orbitali d hanno una forma a quadrifoglio. I differenti lobi degli orbitali p vengono spesso raffigurati per convenienza a forma di lacrima, ma la loro vera forma rassomiglia piuttosto ad una maniglia, come indicato nella rappresentazione generata al computer di un orbitale $2p$ dell'idrogeno sulla destra.



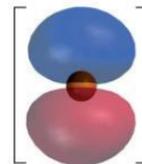
Orbitale s



Orbitale p

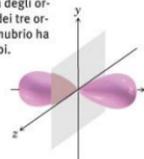


Orbitale d

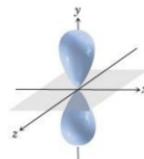


Orbitale $2p$

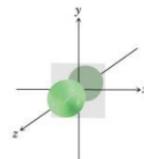
FIGURA 1.5 forma degli orbitali $2p$. Ciascuno dei tre orbitali a forma di manubrio ha un nodo tra i due lobi.



Orbitale $2p_x$



Orbitale $2p_y$

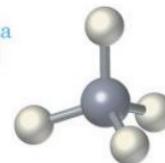
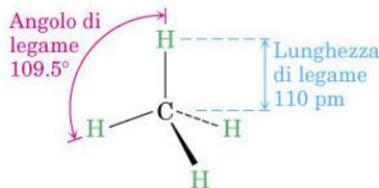


Orbitale $2p_z$



Orbitali $2p$

Però la geometria dei legami di metano, ammoniaca ed acqua non è compatibile con la geometria degli orbitali che abbiamo studiato!



Per spiegare come gli orbitali di atomi diversi riescono a sovrapporsi e formare legami occorre ricorrere alla teoria degli orbitali ibridi

<https://www.youtube.com/watch?v=tysMdDp5HeU>

FIGURA 1.10

Quattro orbitali ibridi sp^3 (verde), orientati verso gli angoli di un tetraedro regolare, sono formati per combinazione di un orbitale atomico s (rosso) e tre orbitali atomici p (blu). Gli ibridi sp^3 sono asimmetrici rispetto al nucleo, conferendo loro una direzionalità e consentendogli di formare legami più forti quando si legano ad altri atomi.

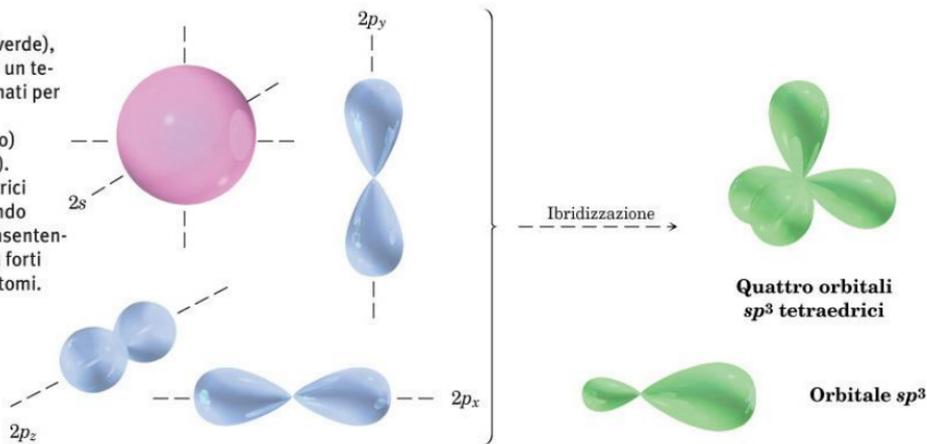
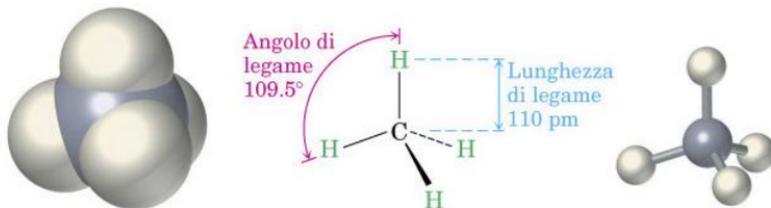


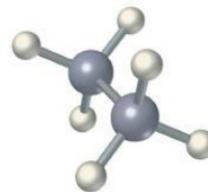
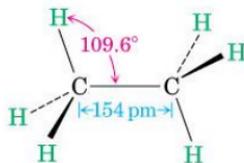
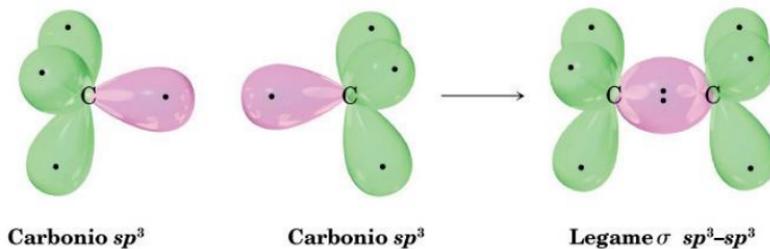
FIGURA 1.11

Struttura del metano che mostra gli angoli di legame di 109.5° .



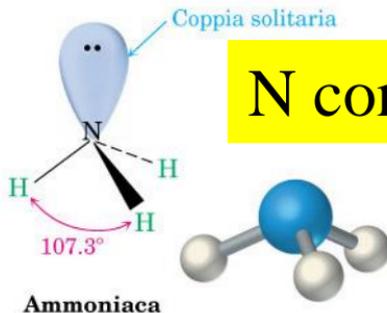
C con 4 orbitali ibridi sp^3

FIGURA 1.12 Struttura dell'etano. Il legame carbonio-carbonio viene formato per sovrapposizione σ di due orbitali ibridi sp^3 . (Per chiarezza, i lobi piú piccoli degli orbitali ibridi sp^3 non vengono mostrati).



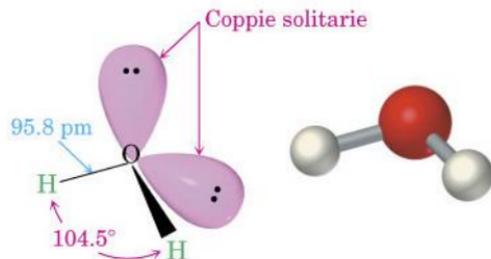
Metano ed etano sono **ALCANI**: molecole organiche che contengono solo C e H legati tramite legami singoli

FIGURA 1.18 Ibridizzazione dell'azoto nell'ammoniaca. L'atomo di azoto è ibridizzato sp^3 , dando angoli di legame H-N-H di 107.3° .

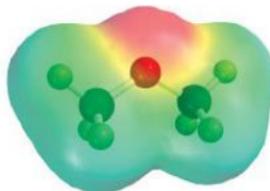
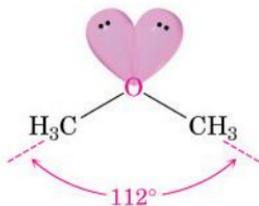


N con 4 orbitali ibridi sp^3

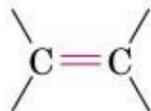
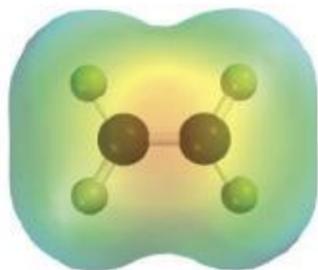
FIGURA 1.19 Struttura dell'acqua. L'atomo di ossigeno è ibridizzato sp^3 e possiede due coppie elettroniche solitarie. L'angolo di legame H-O-H è di 104.5° .



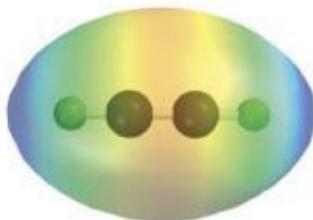
O con 4 orbitali ibridi sp^3



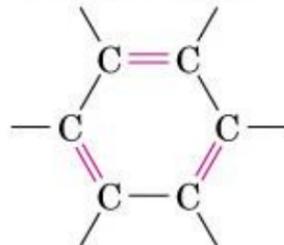
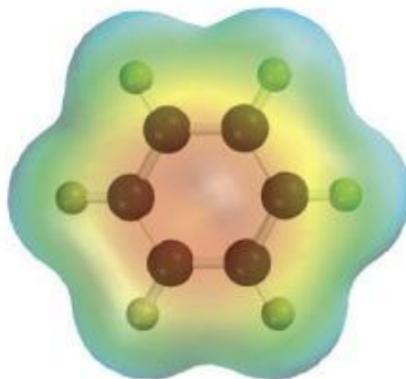
I legami multipli e la geometria delle molecole



Alchene



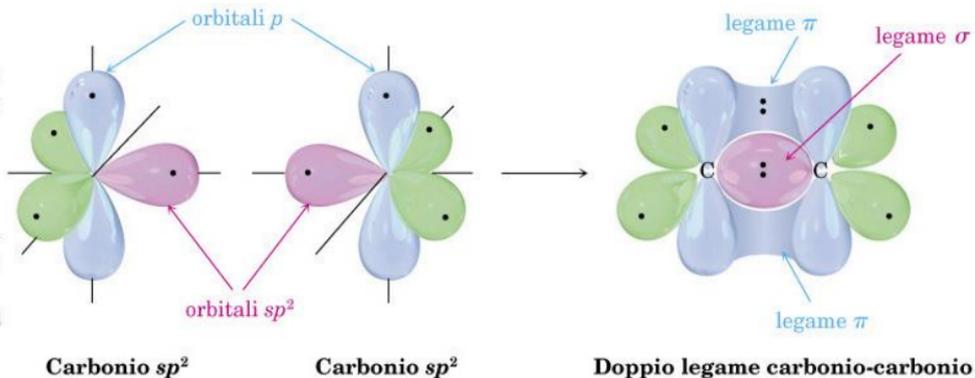
Alchino



Arene
(anello aromatico)

Alcheni

FIGURA 1.14 Sovrapposizione orbitale di due atomi di carbonio ibridati sp^2 a formare un doppio legame carbonio-carbonio. Una parte del doppio legame deriva dalla sovrapposizione σ (testa-testa) degli orbitali sp^2 (rosso), e l'altra parte deriva dalla sovrapposizione π (laterale) degli orbitali p non ibridizzati (blu). Il legame π ha regioni di densità elettronica su ciascun lato di una linea tracciata tra i nuclei.



C con 3 orbitali ibridi sp^2 e 1 orbitale p «puro»

FIGURA 1.15 Struttura dell'etilene.

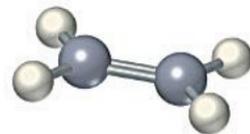
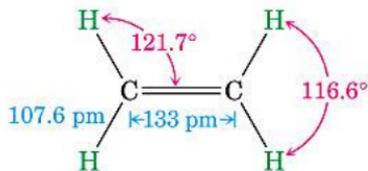
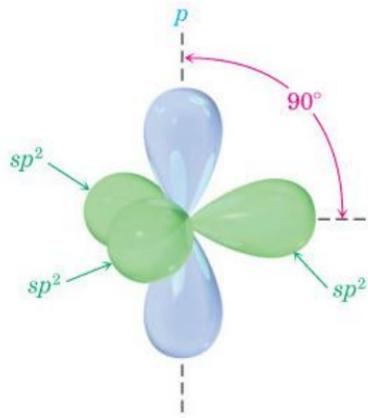
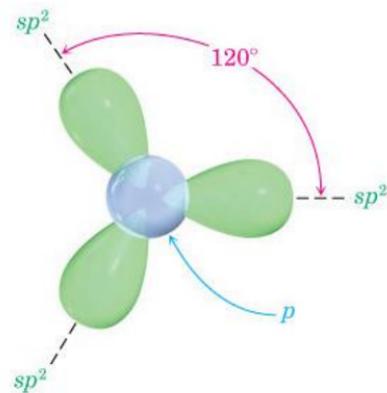


FIGURA 1.13 Un carbonio ibridizzato sp^2 . I tre orbitali ibridi sp^2 equivalenti (verde) giacciono in un piano ad un angolo di 120° l'uno rispetto all'altro, ed un singolo orbitale p non ibridizzato (blu) è perpendicolare al piano sp^2 .



Vista laterale



Vista dall'alto

C con 3 orbitali ibridi sp^2 e 1 orbitale p «puro»

Alchini

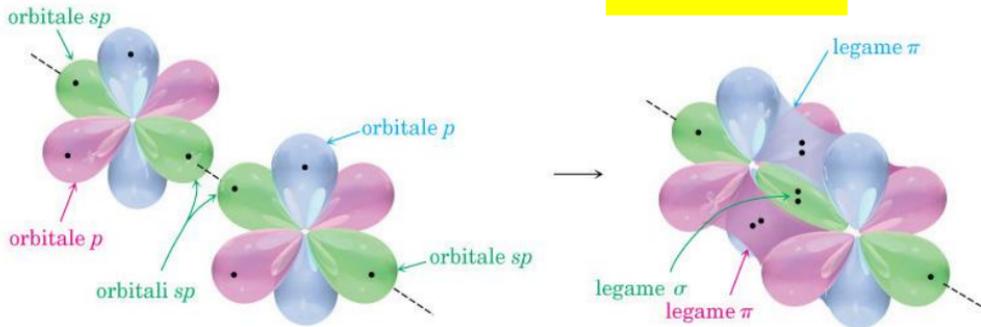


FIGURA 1.17 Struttura dell'acetilene. I due atomi di carbonio ibridizzati sp sono uniti da un legame σ $sp-sp$ e da due legami π $p-p$.

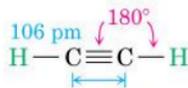
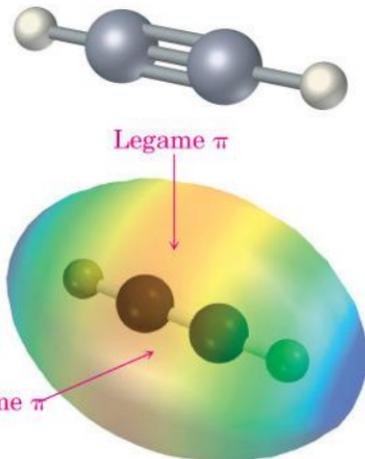


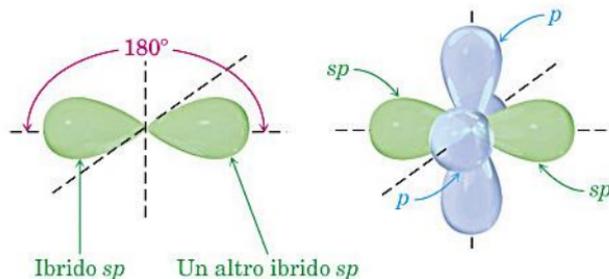
FIGURA 8.1 Struttura dell'aceti-

Triplo legame carbonio-carbonio



C con 2 orbitali ibridi sp e 2 orbitali p «puri»

FIGURA 1.16 Un atomo di carbonio ibridizzato sp . I due orbitali ibridi sp (verde) sono orientati a 180° l'uno dall'altro, e sono perpendicolari ai due orbitali p rimanenti (blu).



C con 2 orbitali
ibridi sp e 2
orbitali p «puri»

| Lunghezza dei legami | | | | | |
|----------------------|------|----------------------------------|----------------|----------------|------|
| C-H | (pm) | C-C | Length (pm) | Multipli | (pm) |
| sp ³ -H | 110 | sp ³ -sp ³ | 154 | <u>Benzene</u> | 140 |
| sp ² -H | 109 | sp ³ -sp ² | 150 | <u>Alchene</u> | 134 |
| sp-H | 108 | sp ² -sp ² | 147 | <u>Alchino</u> | 120 |
| | | sp ³ -sp | 146 | | |
| | | sp ² -sp | 143 | | |
| | | sp-sp | 137 | | |

All'aumentare del carattere s degli orbitali diminuisce la lunghezza dei legami

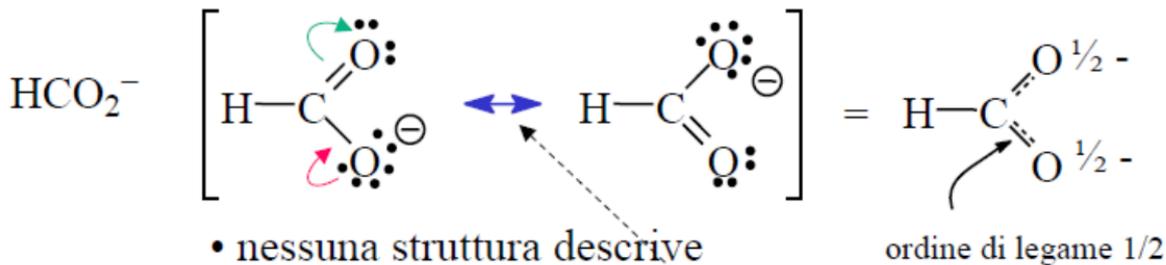
**A volte una struttura di Lewis non basta:
strutture di risonanza**

RISONANZA

- Vi sono molecole le cui proprietà non sono ben spiegate da *una singola* struttura di Lewis che tenga conto cioè delle proprietà osservate (contenuto energetico, lunghezza dei legami, comportamento chimico, etc.)
- Si è allora costretti a sostituire a una singola formula un *insieme di formule* di Lewis.

Esempio: ione formiato

Simultaneamente due elettroni del legame π C=O si spostano sull'ossigeno in alto diventando un lone pair



- nessuna struttura descrive accuratamente lo ione formiato
- la specie reale è una media delle due

La freccia ricurva rossa indica che un lone pair si muove dall'ossigeno in basso per diventare parte del doppio legame C=O

freccia unica a doppia punta

gli elettroni sono delocalizzati

Cos'è un ibrido di risonanza?

E' la struttura reale della molecola

- È un **ibrido** delle forme di risonanza, e la struttura reale è chiamata **ibrido di risonanza**.
- L'ibrido di risonanza è più stabile di ogni singola forma di risonanza individuale.

Perché?

- È importante riconoscere la risonanza all'interno delle molecole e ioni perché:
 - Le strutture di risonanza ci informano sulla distribuzione degli elettroni o cariche all'interno della molecola.
 - Conoscere la distribuzione elettronica in una molecola consente di identificare i **siti reattivi** della molecola o dello ione.

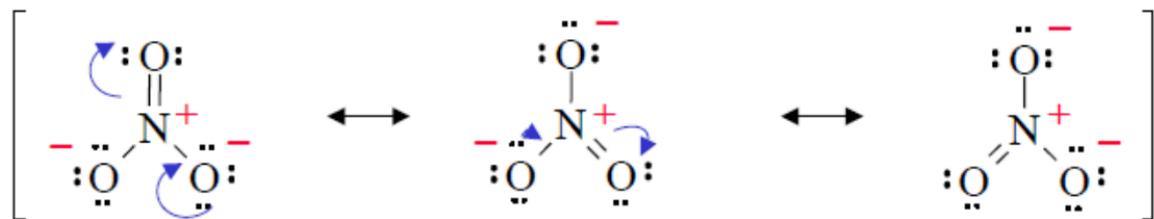
- Le forme di risonanza o *forme contributive* si differenziano solo per la **posizione degli elettroni**.
- Solo gli elettroni (lone pairs o π) possono muoversi.
- I nuclei e gli angoli di legame restano gli stessi.
- La risonanza genera una *delocalizzazione* di carica elettrica.

Strutture contributive

- Tutte le strutture contributive devono essere corrette strutture di Lewis.
- Tutte le strutture contributive devono avere il medesimo numero di elettroni condivisi e non condivisi, solo diversamente distribuiti.
- Gli atomi occupano lo stesso posto in entrambe le forme.
- Le forme di risonanza individuali sono *immaginarie*.

Esempio: ione nitrato

- Possiamo immaginare che gli elettroni si muovano *in coppia* per convertire una forma di risonanza in un'altra.



- Il movimento di *due* elettroni viene indicato con **freccie ricurve** a *doppia* punta.

Risonanza in legami polari

- Per evidenziare la polarità di taluni legami polari, è consentita la separazione delle cariche, anche se lascia uno dei due atomi senza otetto.



- La carica **negativa** deve stare sull'atomo **più elettronegativo**, la carica positiva sull'atomo meno elettronegativo.

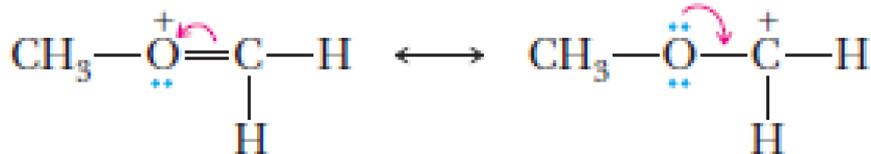
Contributo/importanza delle diverse strutture di risonanza: priorità

1. Gusci di valenza riempiti
2. Massimo numero di legami covalenti
3. Assenza di separazione di carica
4. Carica negativa sull'atomo più elettronegativo



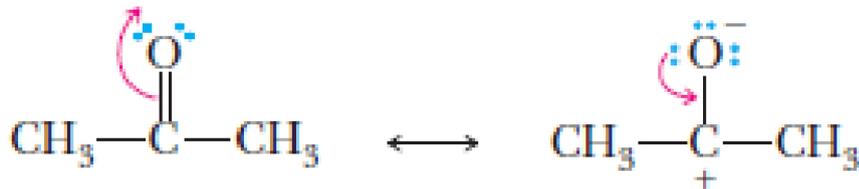
Contributo maggiore: sia l'atomo di carbonio sia l'atomo di ossigeno hanno gusci di valenza completi

Contributo minore: l'atomo di carbonio ha solo sei elettroni nel suo guscio di valenza



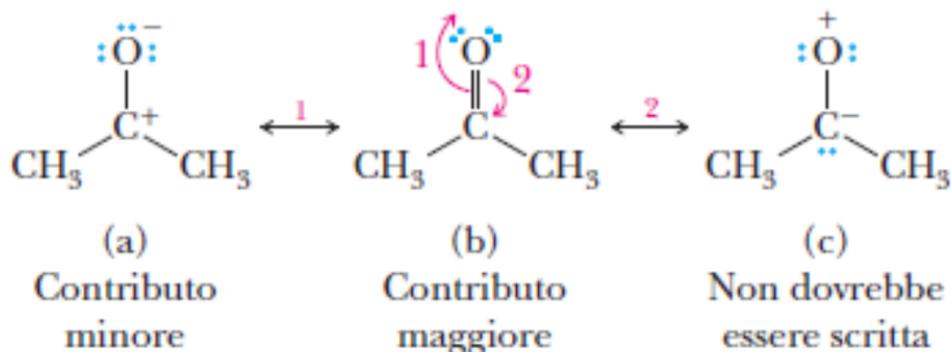
Contributo maggiore: otto legami covalenti

Contributo minore: sette legami covalenti



Contributo maggiore:
nessuna separazione
di cariche opposte

Contributo minore:
separazione
di cariche opposte

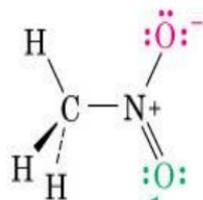
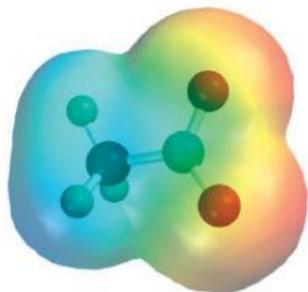


Riassumendo:

Regole per scrivere le strutture di risonanza

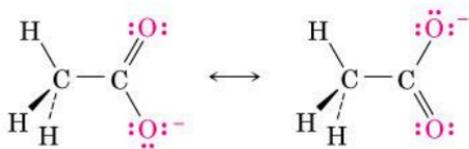
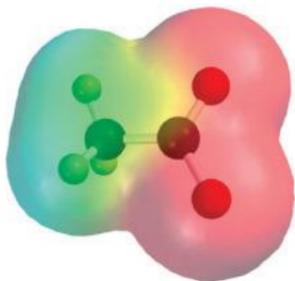
- Stesso numero di elettroni di valenza
- Cambia solo la distribuzione degli elettroni di valenza
- I nuclei non vanno spostati
- Devono essere rispettati i numeri massimi di elettroni nel guscio di valenza (2, 8)

Doppio legame con questo ossigeno?



Nitrometano

O con questo?



Anione acetato (due forme di risonanza)