

# 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

Molecole che contengono atomi di C.

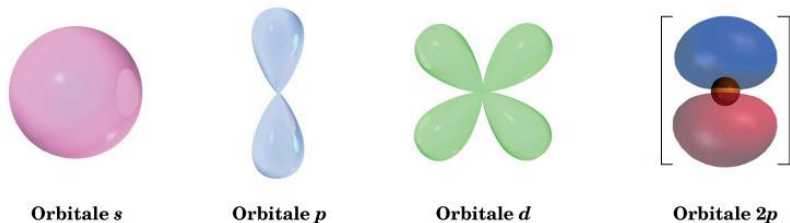
Eccezione: ossidi di carbonio e loro sali, cianuri metallici

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**

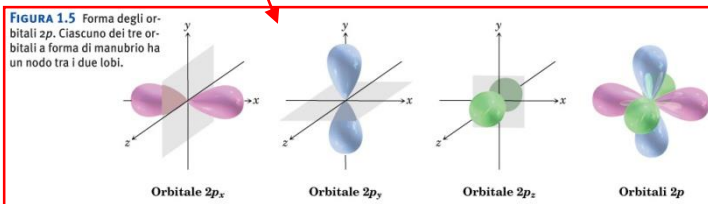
 Diversi milioni di composti, 98% dei composti noti



**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.



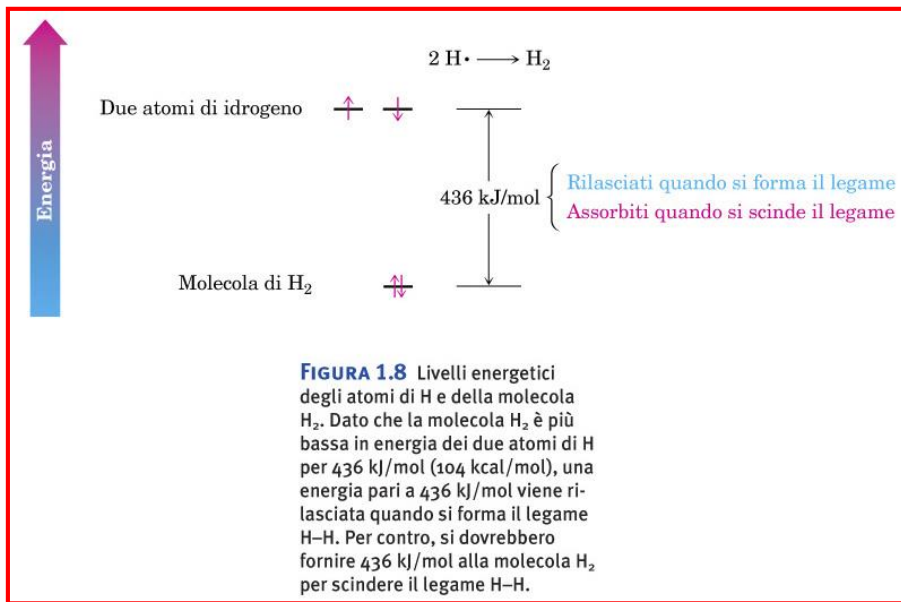
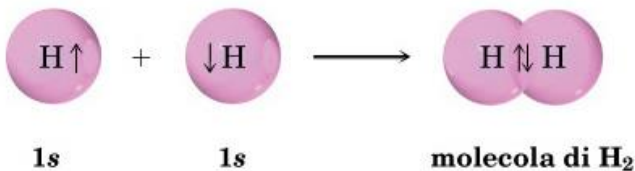
**FIGURA 1.4** Livelli energetici degli elettroni in un atomo. Il primo guscio contiene un solo orbitale *1s*; il secondo guscio contiene un massimo di otto elettroni in un orbitale *2s* e tre orbitali *2p*; il terzo guscio contiene un massimo di diciotto elettroni in un orbitale *3s*, tre orbitali *3p* 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)	3 <i>d</i>	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
	3 <i>p</i>	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
	3 <i>s</i>	$\uparrow\downarrow$
Secondo guscio (capacità — 8 elettroni)	2 <i>p</i>	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
	2 <i>s</i>	$\uparrow\downarrow$
Primo guscio (capacità — 2 elettroni)	1 <i>s</i>	$\uparrow\downarrow$

Ogni guscio può contenere massimo  $2n^2$  elettroni  
 $n =$  numero del guscio

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

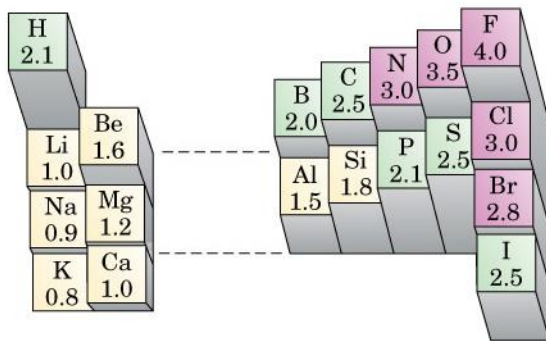


**Tabella 1.5** Valori di elettronegatività di alcuni atomi (scala di Pauling)

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		

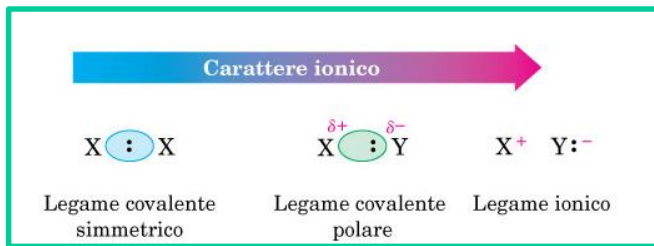
<span style="background-color: #e0f2f1; border: 1px solid black; padding: 2px;"> </span> <1.0	<span style="background-color: #e1bee7; border: 1px solid black; padding: 2px;"> </span> 1.5 – 1.9	<span style="background-color: #ffe0b2; border: 1px solid black; padding: 2px;"> </span> 2.5 – 2.9
<span style="background-color: #e2efda; border: 1px solid black; padding: 2px;"> </span> 1.0 – 1.4	<span style="background-color: #d1c4e9; border: 1px solid black; padding: 2px;"> </span> 2.0 – 2.4	<span style="background-color: #ffccbc; border: 1px solid black; padding: 2px;"> </span> 3.0 – 4.0

**FIGURA 5.1** Elettronegatività di alcuni comuni elementi.

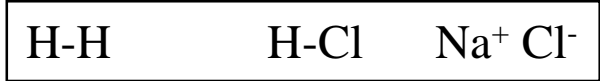


L'elettronegatività è una misura della forza di attrazione di un atomo per gli elettroni che esso condivide in un legame chimico con un altro atomo

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

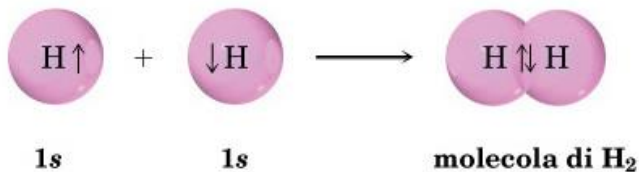


Il carbonio ha elettronegatività (2.5) inferiore rispetto a N, O e alogeni, ma superiore all'H



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

0.5 ÷ 1.9

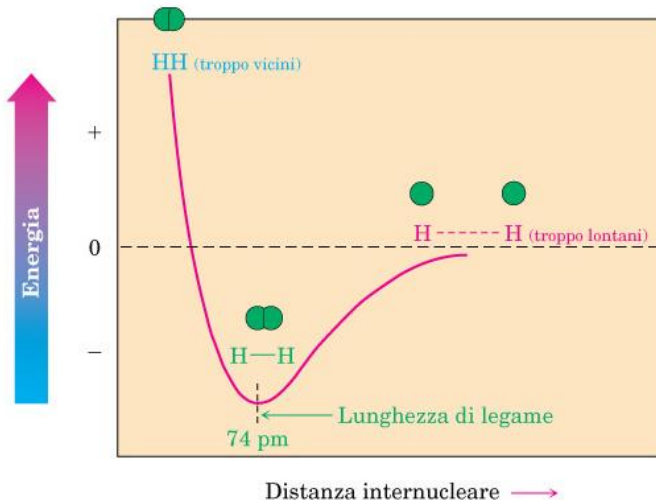


Bond	Length	Energy
H--H	74 pm	436 kJ/mol)

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<sup>-10</sup> m  
 pm                    10<sup>-12</sup> m



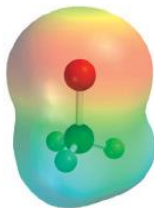


# Legami polari

## Mappe di potenziale elettrostatico:



(a)



Rosso  $\delta^-$   
Blu  $\delta^+$



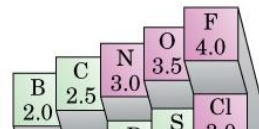
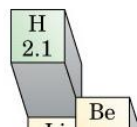
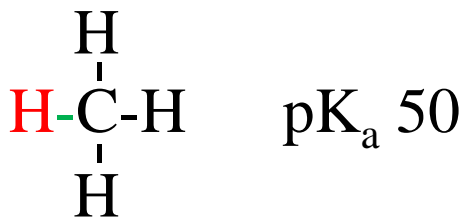
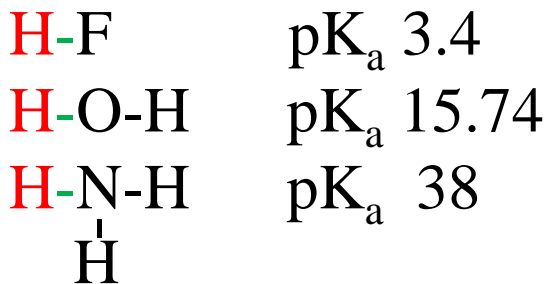
Clorometano

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

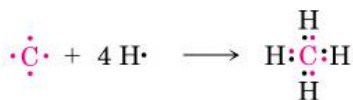
# La polarità dei legami influisce sulla loro reattività: per esempio reattività acida



# 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 (CH<sub>4</sub>)



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



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

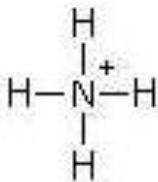


Metanolo (CH<sub>3</sub>OH)

**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 <sub>2</sub> O)	$\text{H}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\cdot:\text{H}$	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	Metano (CH <sub>4</sub> )	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot:\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
Ammoniaca (NH <sub>3</sub> )	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}\cdot:\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \end{array}$	Metanolo (CH <sub>3</sub> OH)	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\cdot:\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$

# Carica formale



Ione ammonio

		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

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:

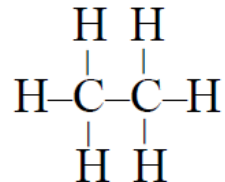
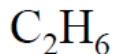
**TABELLA 2.2** Cariche formali su atomi di carbonio, azoto e ossigeno

Atomo	C			N			O		
Struttura	$\text{—C}^+$ 	$\text{—C—}$ 	$\text{—}\ddot{\text{C}}^-$ 	$\text{—N}^+$ 	$\text{—}\ddot{\text{N}}^-$ 	$\text{—}\ddot{\text{N}}^-$ 	$\text{—}\ddot{\text{O}}^+$ 	$\text{—}\ddot{\text{O}}^-$ 	$\text{—}\ddot{\text{O}}^-$ 
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

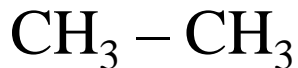
# Rappresentazione e scrittura delle molecole organiche: esempio ETANO

Formula strutturale molecolare

Formula molecolare

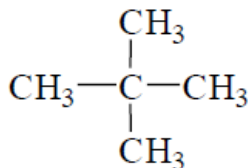
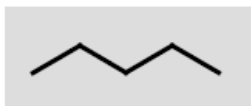
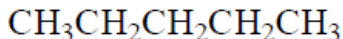


Struttura condensata

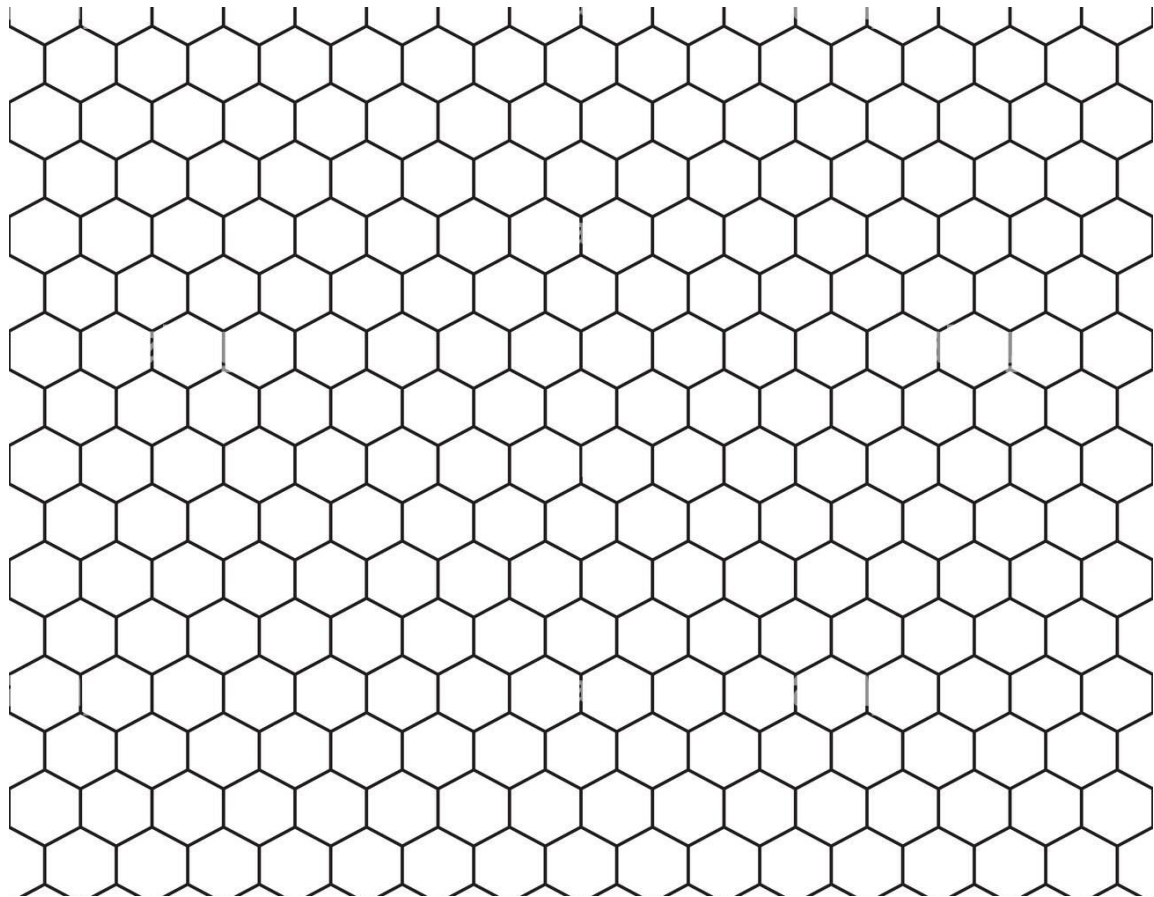


# Scrittura a scheletro

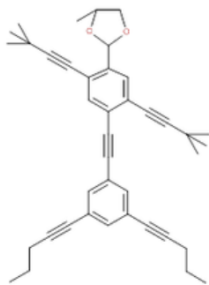
- Minima informazione ma non ambigua
- I carboni non sono mostrati, si assume che siano all'intersezione di due o più linee e al termine di ogni linea
- Gli idrogeni non sono mostrati
- Tutti gli atomi diversi da C e H sono mostrati



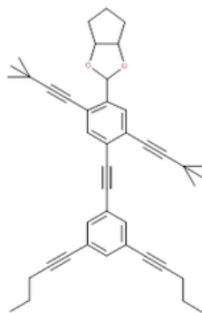




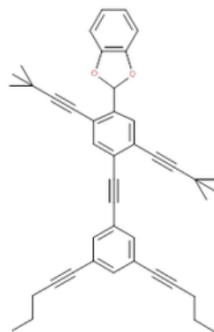
## NanoPutians – Human-Like Molecules



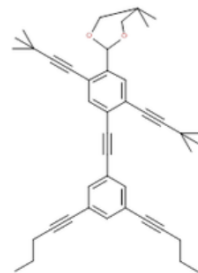
**NanoGreenBeret**



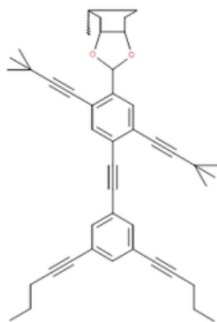
**NanoJester**



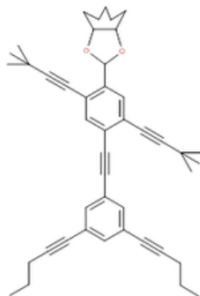
**NanoChef**



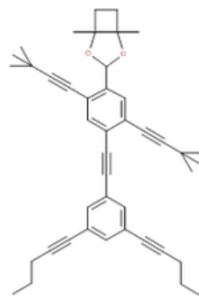
**NanoAthlete**



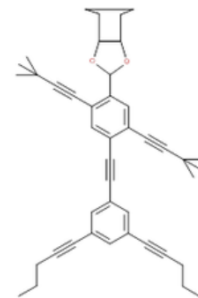
**NanoScholar**



**NanoMonarch**



**NanoPilgrim**



**NanoBaker**

(J. M. Tour et al. JOC 2003, 68, 8750)

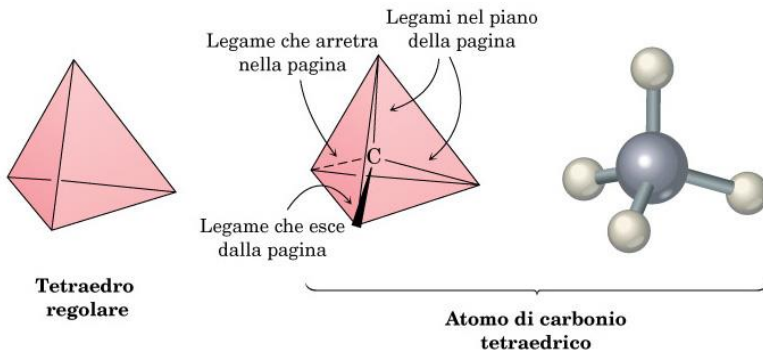
# Angoli di legame e geometria molecolare

**CASO 1 – C con legami singoli  
(C tetraedrico)**

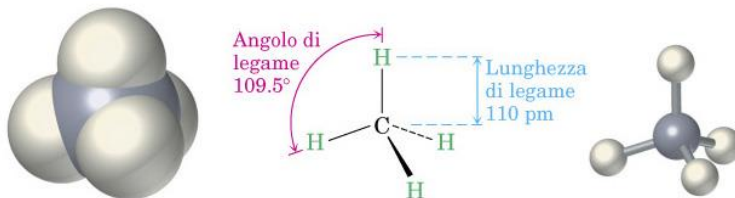
# Angoli di legame e geometria molecolare

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.

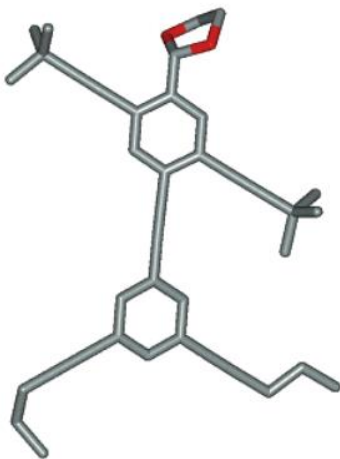


**FIGURA 1.11** Struttura del metano che mostra gli angoli di legame di  $109.5^\circ$ .



Valence Shell Electron Pair Repulsion

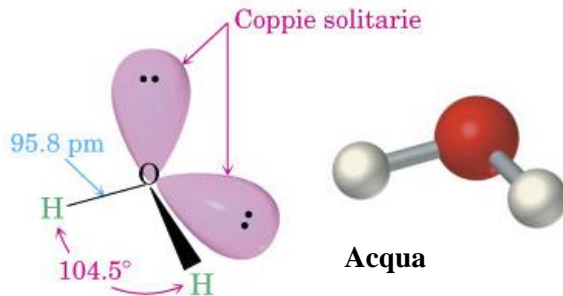
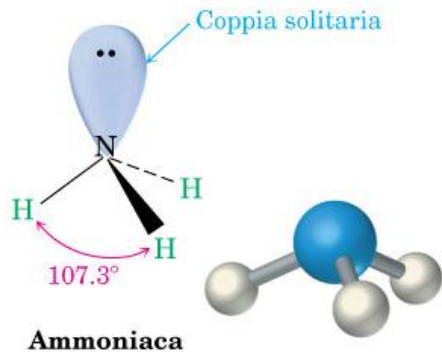
Modello molecolare (in silico) del nanopuziano!



**FIGURE 2.** NanoKid (13) in its energy-minimized conformation that was determined using molecular mechanics (Spartan).

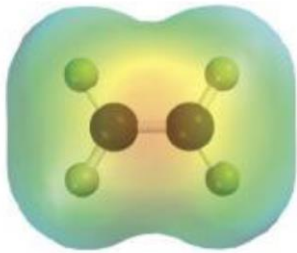
(J. M. Tour et al. JOC 2003, 68, 8750)

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



**CASO 2 – C con un DOPPIO legame  
(trigonale PLANARE)**

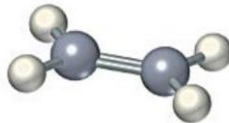
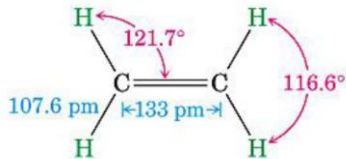


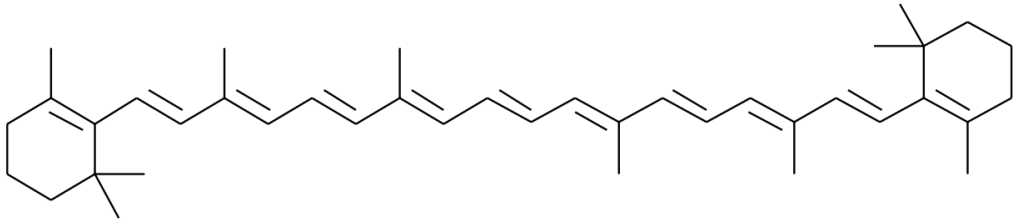


# Geometria trigonale planare



**Alchene**



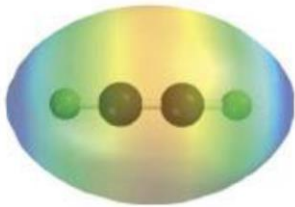


*Il  $\beta$ -carotene appartiene alla categoria dei carotenoidi, pigmenti vegetali che rappresentano i precursori della vitamina A (retinolo).*

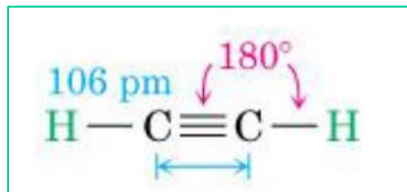
*Tante proprietà anche come antiossidante.*

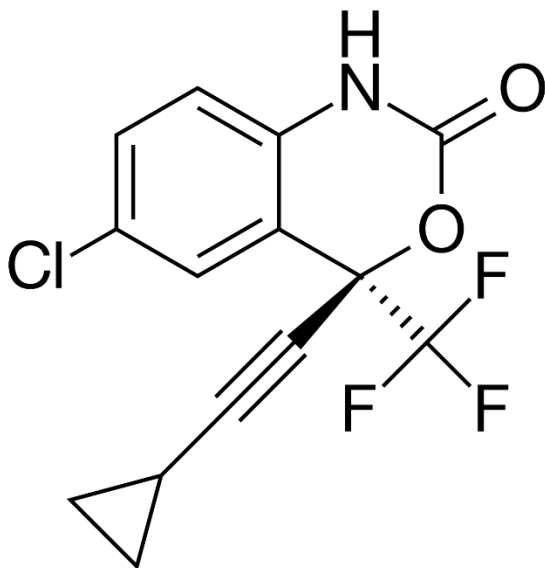
**CASO 3 – C con un TRIPLO legame  
(LINEARE)**

# Geometria lineare



**Alchino**





EFAVIRENZ

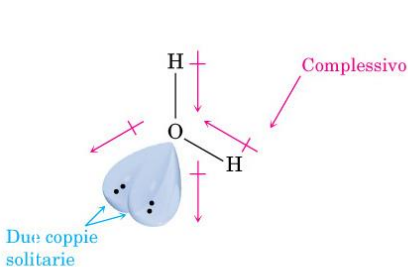
Farmaco antivirale  
Per HIV/AIDS

# Come la geometria della molecola influisce sulla sua polarità:

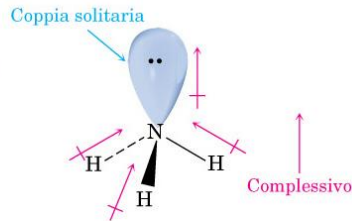
Molecole polari:

-possiedono legami polari

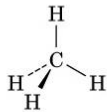
-il baricentro delle parziali cariche negative non coincide con il baricentro delle parziali cariche positive (i.e. i vettori somma non si annullano)-



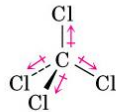
Acqua,  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\mu = 1.85 \text{ D}$ )



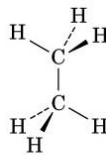
Ammoniaca,  $\text{NH}_3$  ( $\mu = 1.47 \text{ D}$ )



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<br/>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.



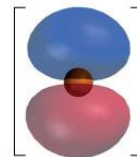
Orbitale  $s$



Orbitale  $p$

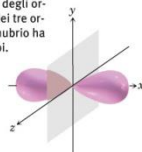


Orbitale  $d$

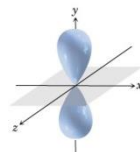


Orbitale  $2p$

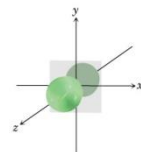
**FIGURA 1.5** forma degli orbitali  $2p$ . Ciascuno dei tre orbitali a forma di manubrio ha un nodo tra i due lobi.



Orbitale  $2p_x$



Orbitale  $2p_y$

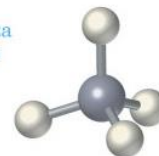
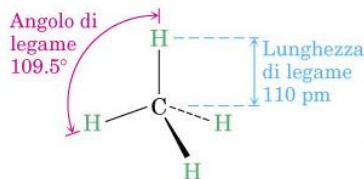


Orbitale  $2p_z$



Orbitali  $2p$

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



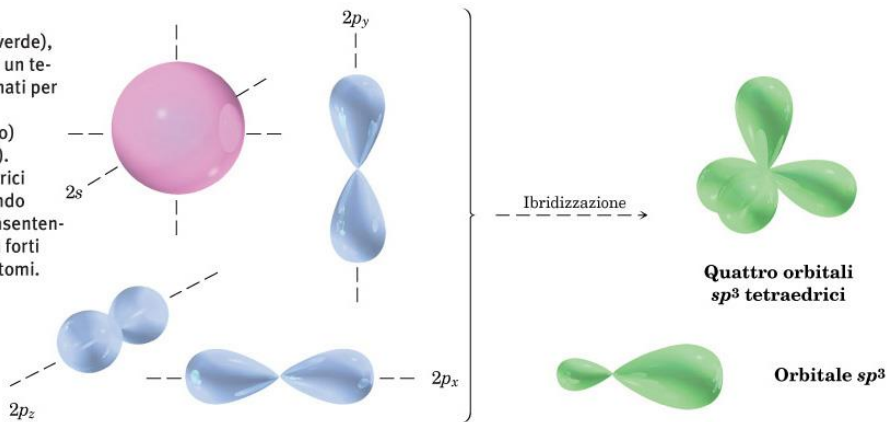


Per spiegare come gli orbitali di atomi diversi riescono a sovrapporsi e formare legami occorre ricorrere alla teoria degli orbitali ibridi

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

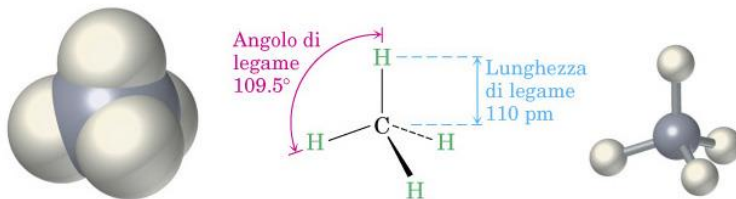
**FIGURA 1.10**

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.



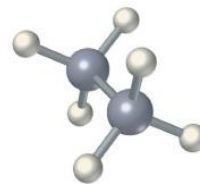
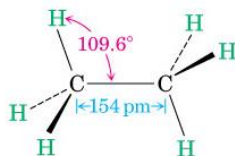
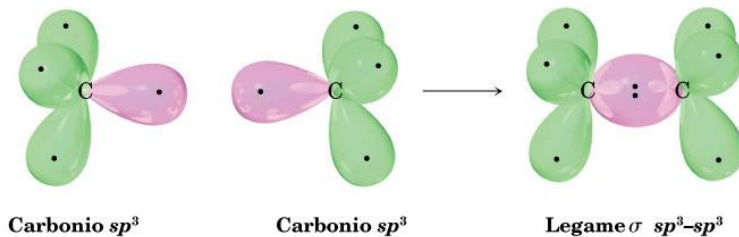
**FIGURA 1.11**

Struttura del metano che mostra gli angoli di legame di  $109.5^\circ$ .



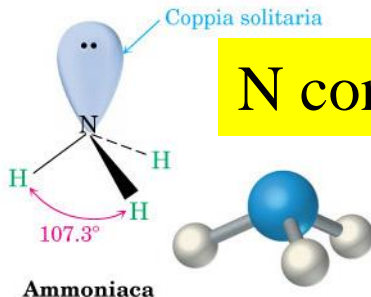
# C con 4 orbitali ibridi $sp^3$

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



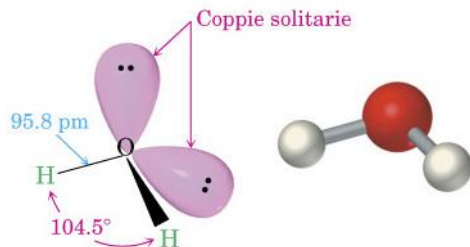
Metano ed etano sono **ALCANI**: molecole organiche che contengono solo C e H legati tramite legami singoli

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

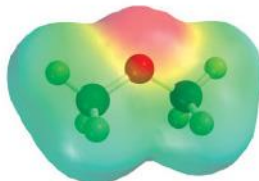
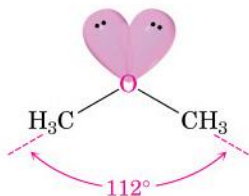


N con 4 orbitali ibridi  $sp^3$

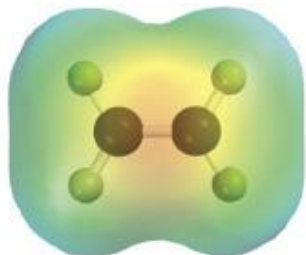
**FIGURA 1.19** Struttura dell'acqua. L'atomo di ossigeno è ibridizzato  $sp^3$  e possiede due coppie elettroniche solitarie. L'angolo di legame H-O-H è di  $104.5^\circ$ .



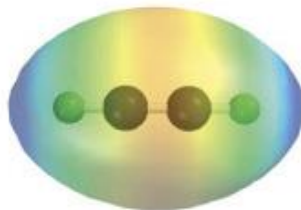
O con 4 orbitali ibridi  $sp^3$



# I legami multipli e la geometria delle molecole



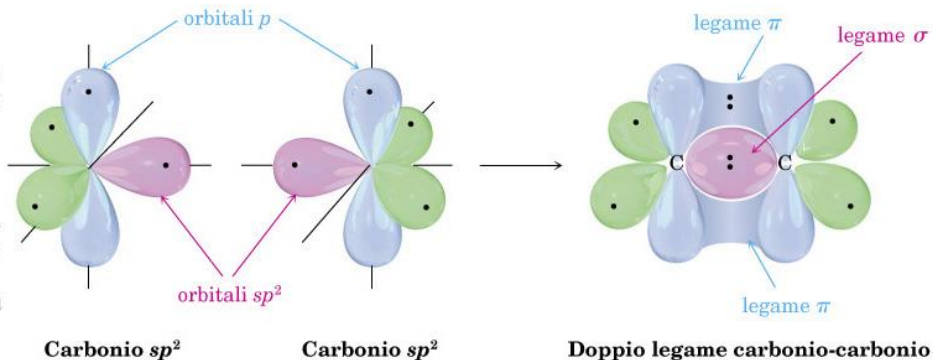
**Alchene**



**Alchino**

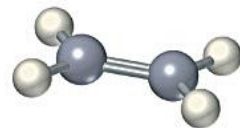
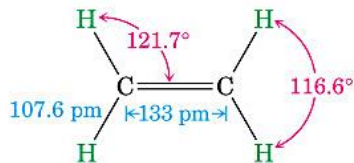
# Alcheni

**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  $\sigma$  (testa-testa) degli orbitali  $sp^2$  (rosso), e l'altra parte deriva dalla sovrapposizione  $\pi$  (laterale) degli orbitali  $p$  non ibridizzati (blu). Il legame  $\pi$  ha regioni di densità elettronica su ciascun lato di una linea tracciata tra i nuclei.

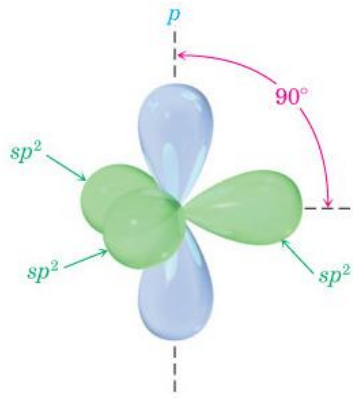


C con 3 orbitali ibridi  $sp^2$  e 1 orbitale  $p$  «puro»

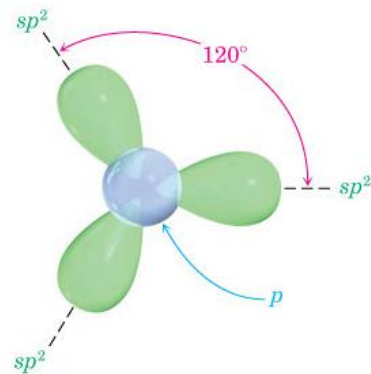
**FIGURA 1.15** Struttura dell'etilene.



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



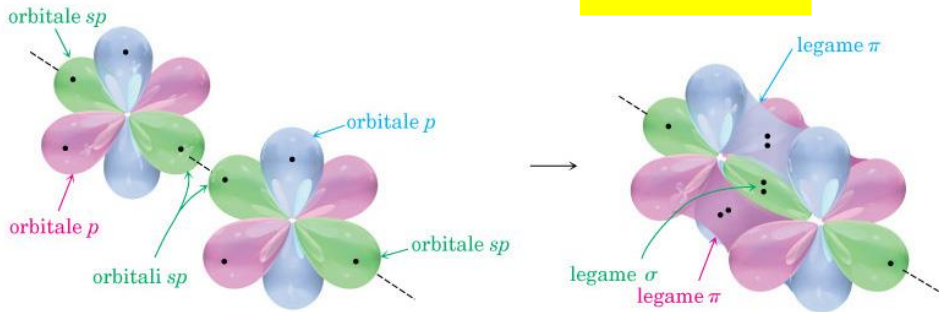
**Vista laterale**



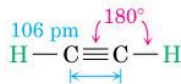
**Vista dall'alto**

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

# Alchini

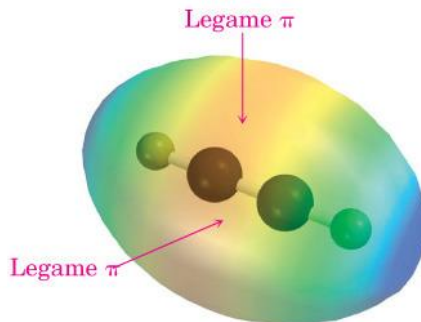


**FIGURA 1.17** Struttura dell'acetilene. I due atomi di carbonio ibridizzati  $sp$  sono uniti da un legame  $\sigma$   $sp-sp$  e da due legami  $\pi$   $p-p$ .



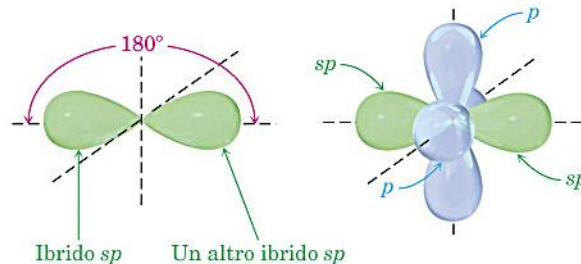
**FIGURA 8.1** Struttura dell'aceti-

**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  $180^\circ$  l'uno dall'altro, e sono perpendicolari ai due orbitali  $p$  rimanenti (blu).



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



Composto	Lunghezza dei legami			
	C-H	(pm)	C-C	(pm)
Alcano	$sp^3-H$	110	$sp^3-sp^3$	154
Alchene	$sp^2-H$	109	$sp^2-sp^2$	134
Alchino	$sp-H$	108	$sp-sp$	120

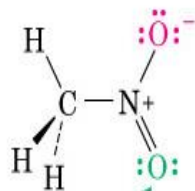
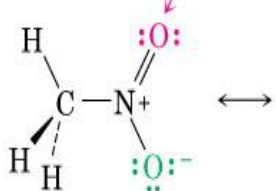
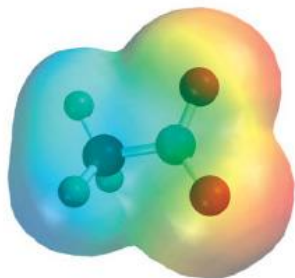
All'aumentare del carattere s degli orbitali diminuisce la lunghezza dei legami

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

# RISONANZA

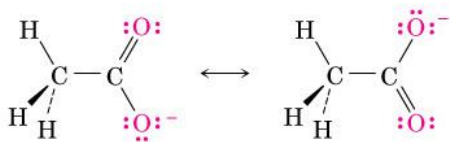
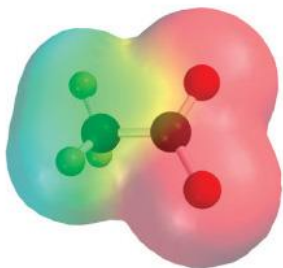
- Vi sono molecole le cui proprietà non sono ben spiegate da *una singola* struttura di Lewis che tenga conto cioè delle proprietà osservate (contenuto energetico, lunghezza dei legami, comportamento chimico, etc.)
- Si è allora costretti a sostituire a una singola formula un *insieme di formule* di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

Doppio legame con questo ossigeno?



Nitrometano

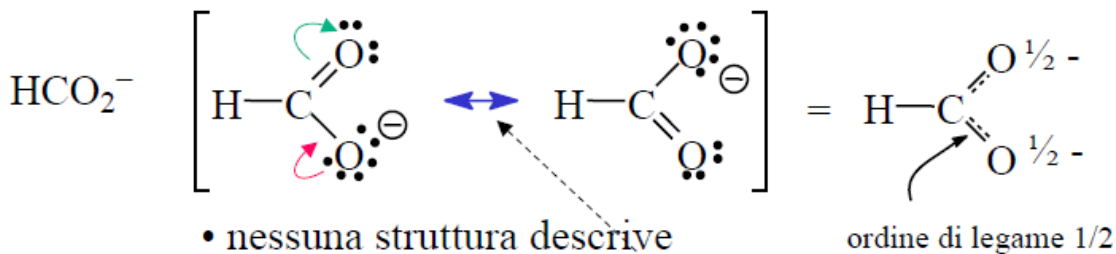
O con questo?



Anione acetato (due forme di risonanza)

# Esempio: ione formiato

Simultaneamente due elettroni del legame  $\pi$  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  $\pi$ ) possono muoversi.
- I nuclei e gli angoli di legame restano gli stessi.
- La risonanza genera una *delocalizzazione* di carica elettrica.



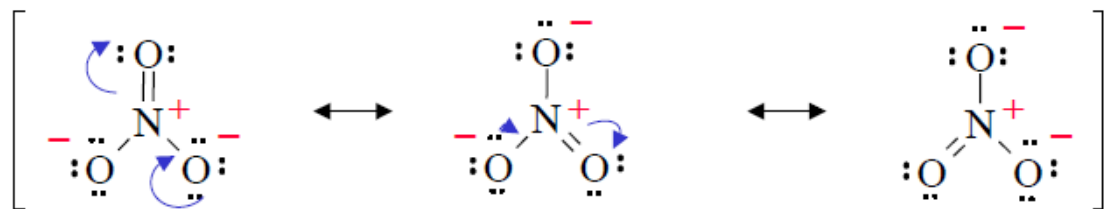
# Riassumendo:

## 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)

## Esempio: ione nitrato

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



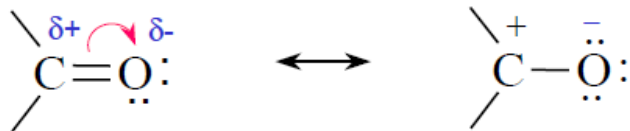
- Il movimento di *due* elettroni viene indicato con **freccie ricurve** a *doppia* punta.

# 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*.

# 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

