

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.

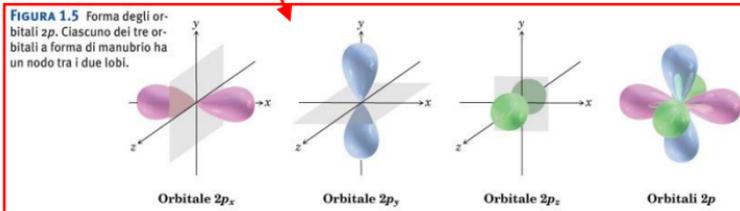
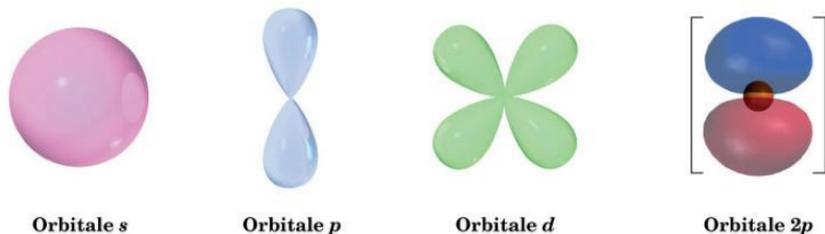
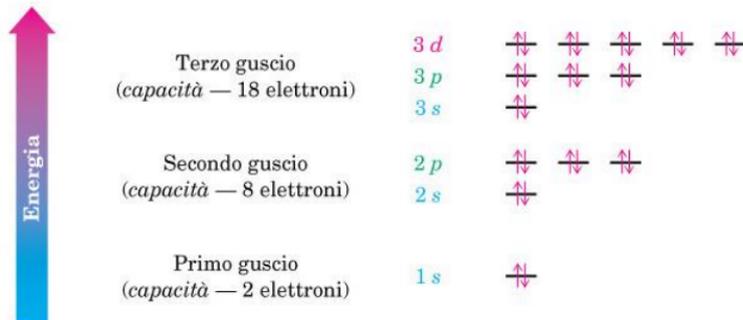


FIGURA 1.4 Livelli energetici degli elettroni in un atomo. Il primo guscio contiene un solo orbitale $1s$; il secondo guscio contiene un massimo di otto elettroni in un orbitale $2s$ e tre orbitali $2p$; il terzo guscio contiene un massimo di diciotto elettroni in un orbitale $3s$, tre orbitali $3p$ 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 $3d$.



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

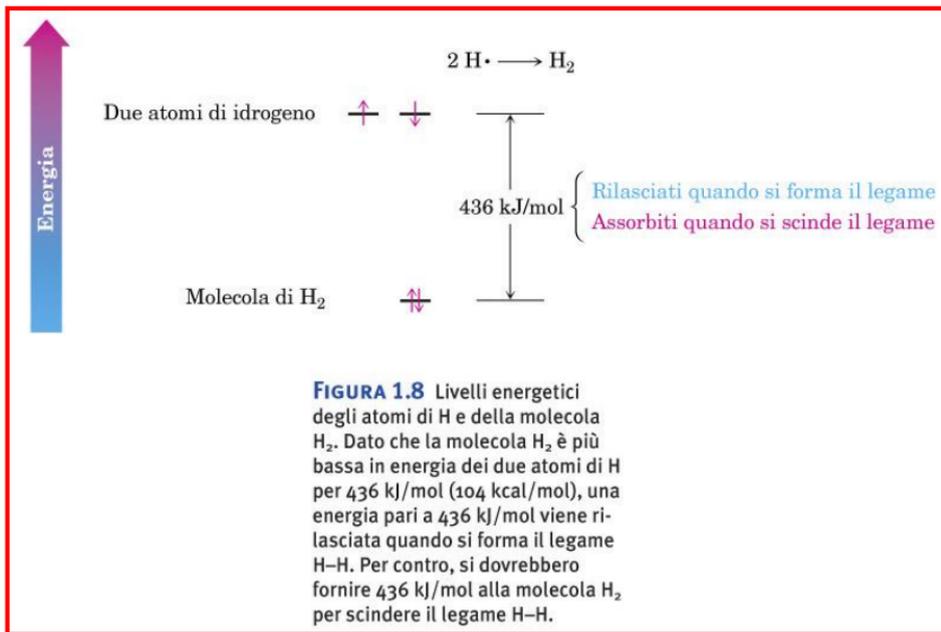
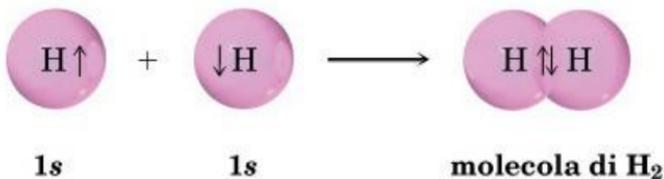
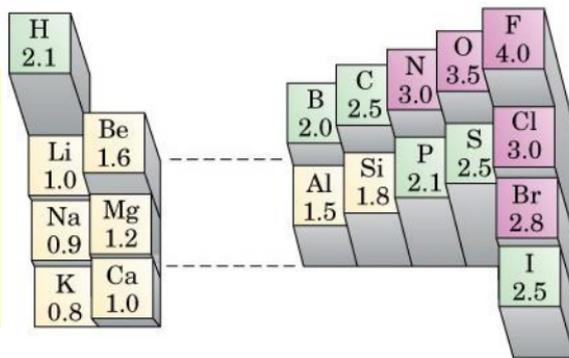


Tabella 1.5 Valori di elettronegatività di alcuni atomi (scala di Pauling)

| 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 | | |

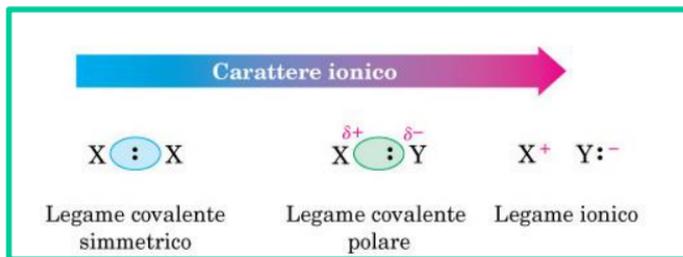
| | | | | | |
|---|-----------|---|-----------|---|-----------|
|  | <1.0 |  | 1.5 – 1.9 |  | 2.5 – 2.9 |
|  | 1.0 – 1.4 |  | 2.0 – 2.4 |  | 3.0 – 4.0 |

FIGURA 5.1 Elettronegatività di alcuni comuni elementi.

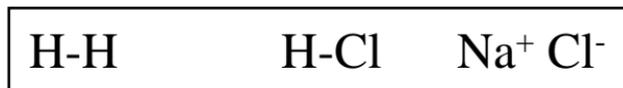


L'elettronegatività è una misura della forza di attrazione di un atomo per gli elettroni che esso condivide in un legame chimico con un altro atomo

FIGURA 2.1 Il passaggio dal legame covalente al legame ionico è il risultato di una distribuzione elettronica non simmetrica. Il simbolo 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.

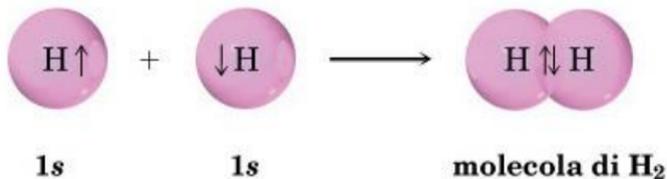


Il carbonio ha elettronegatività (2.5) inferiore rispetto a N, O e alogeni, ma superiore all'H



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

$0.5 \div 1.9$

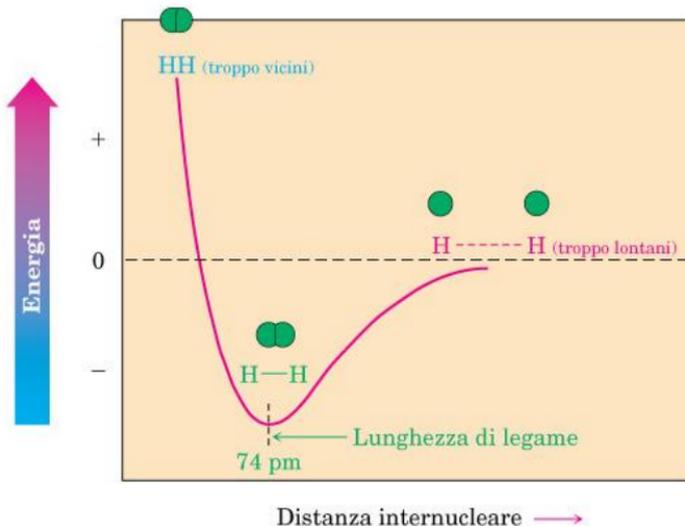


| Bond | Length | Energy |
|------|--------|-------------|
| H--H | 74 pm | 436 kJ/mol) |

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

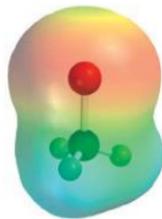


Legami polari

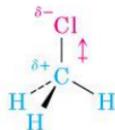
Mappe di potenziale elettrostatico:



(a)



Rosso δ^-
Blu δ^+



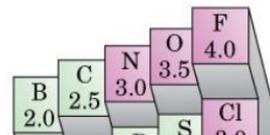
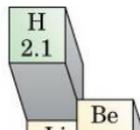
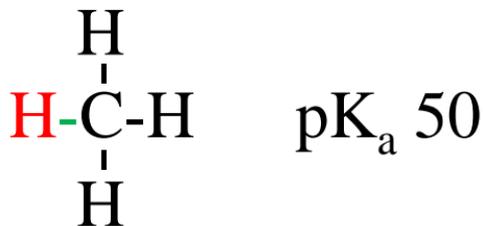
Clorometano

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

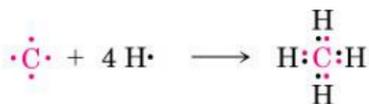
La polarità dei legami influisce sulla loro reattività: per esempio reattività acida



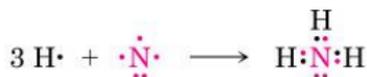
Rappresentazione delle molecole organiche

- 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

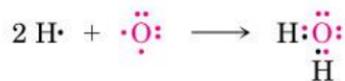
Rappresentazione degli elettroni di valenza: strutture di Lewis



Metano (CH₄)



Ammoniaca (NH₃)



Acqua (H₂O)

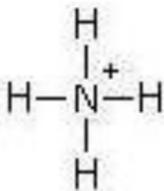


Metanolo (CH₃OH)

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

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:

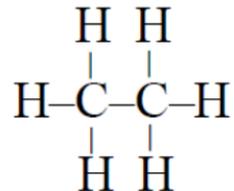
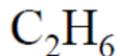
TABELLA 2.2 Cariche formali su atomi di carbonio, azoto e ossigeno

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

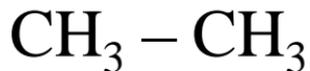
Rappresentazione e scrittura delle molecole organiche: esempio ETANO

Formula strutturale molecolare

Formula molecolare

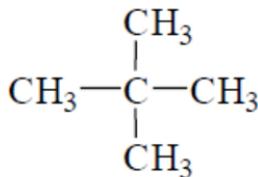


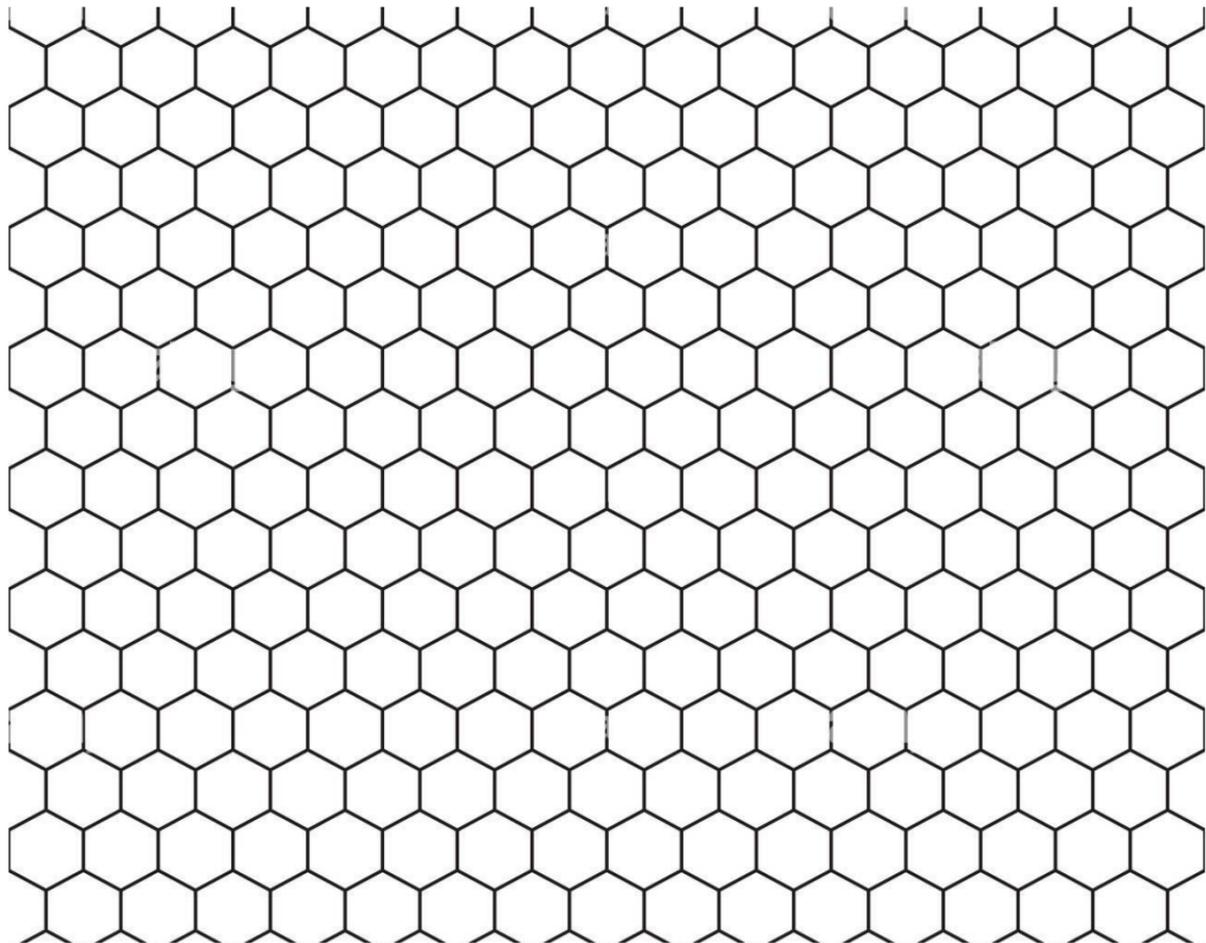
Struttura condensata



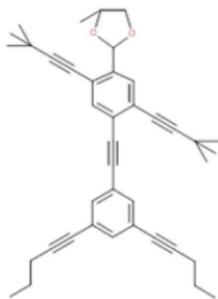
Scrittura a scheletro

- 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

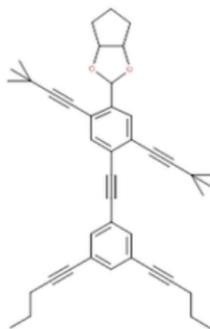




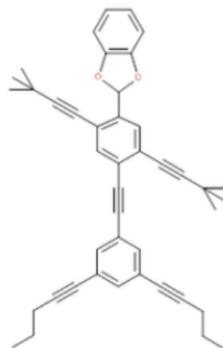
NanoPutians – Human-Like Molecules



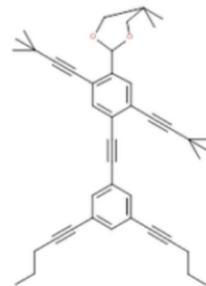
NanoGreenBeret



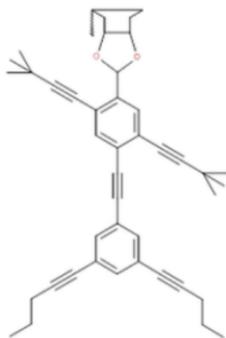
NanoJester



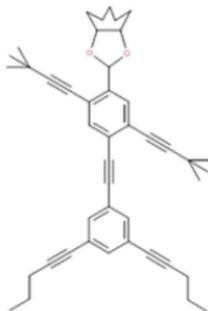
NanoChef



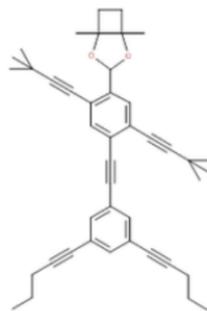
NanoAthlete



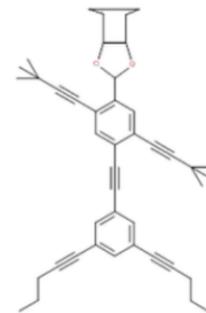
NanoScholar



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.

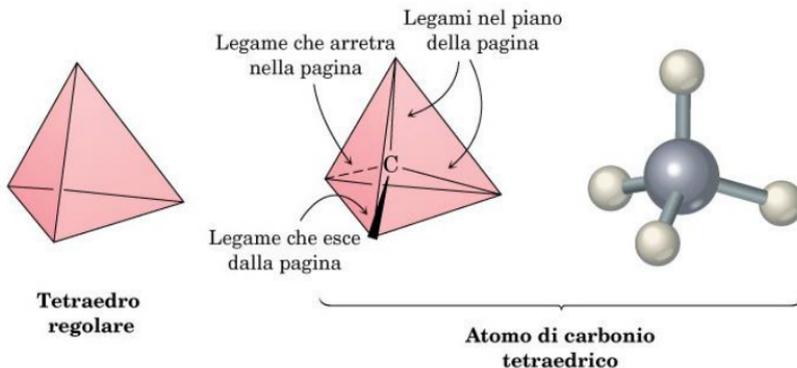
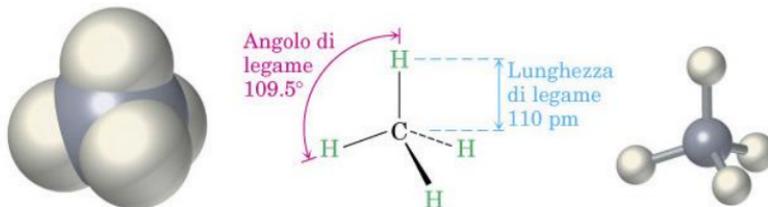


FIGURA 1.11 Struttura del metano che mostra gli angoli di legame di 109.5° .



Valence Shell Electron Pair Repulsion

Modello molecolare (in silico) del nanopuziano!

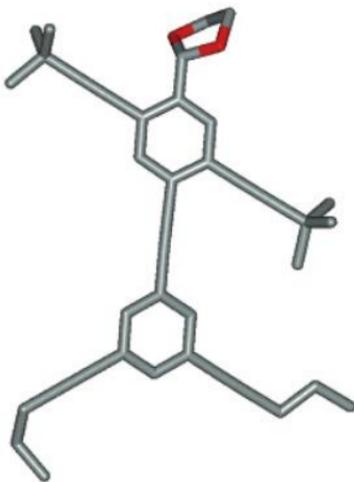
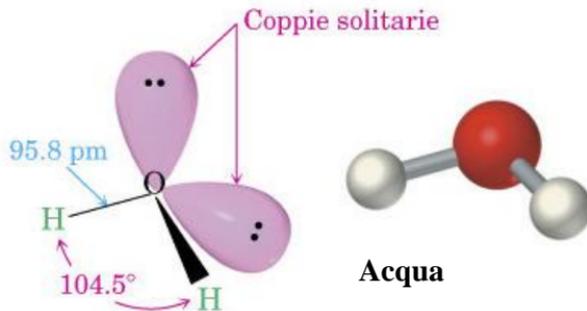
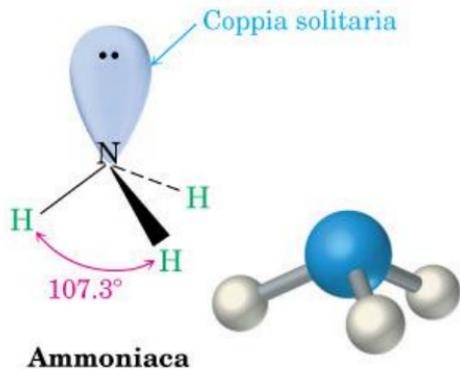


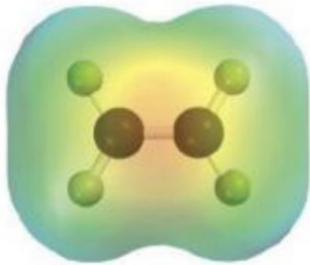
FIGURE 2. NanoKid (13) in its energy-minimized conformation that was determined using molecular mechanics (Spartan).

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

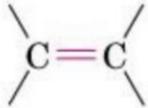
I doppietti elettronici si sistemano nello spazio in maniera da minimizzare gli effetti repulsivi



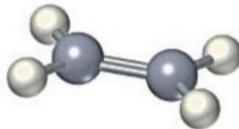
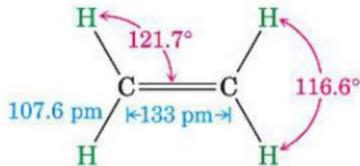
**CASO 2 – C con un DOPPIO legame
(trigonale PLANARE)**



Geometria trigonale planare

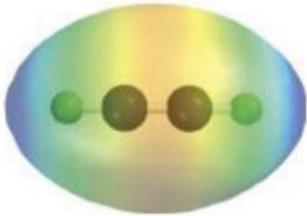


Alchene

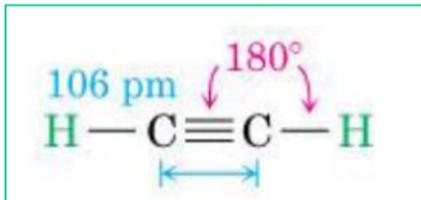


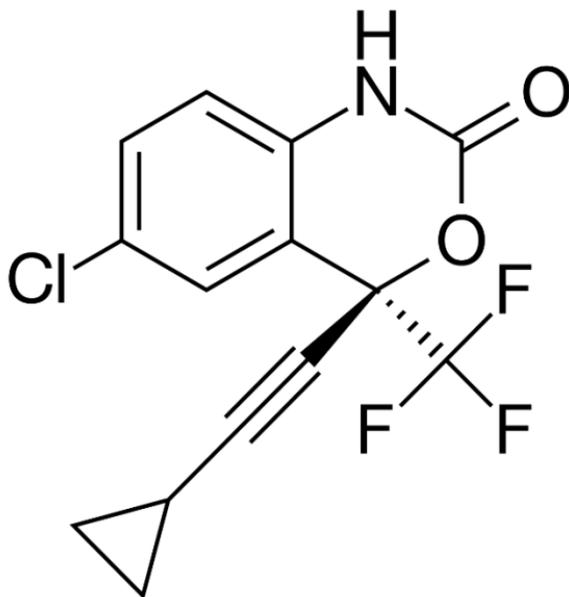
**CASO 3 – C con un TRIPLO legame
(LINEARE)**

Geometria lineare



Alchino





EFAVIRENZ

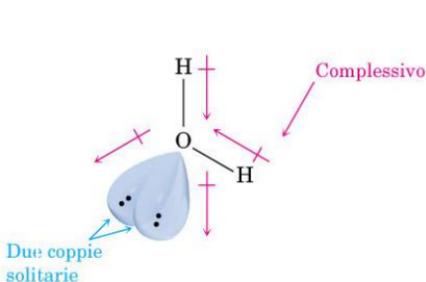
Farmaco antivirale
Per HIV/AIDS

Come la geometria della molecola influisce sulla sua polarità:

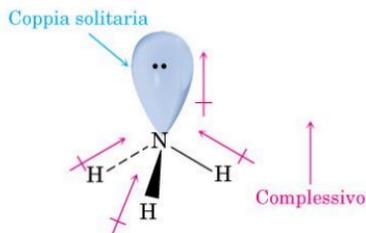
Molecole polari:

-possiedono legami polari

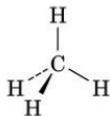
-il baricentro delle parziali cariche negative non coincide con il baricentro delle parziali cariche positive (i.e. i vettori somma non si annullano)-



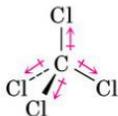
Acqua, H_2O ($\mu = 1.85 \text{ D}$)



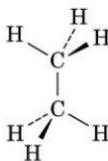
Ammoniaca, NH_3 ($\mu = 1.47 \text{ D}$)



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.



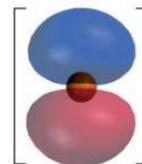
Orbitale *s*



Orbitale *p*

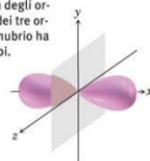


Orbitale *d*

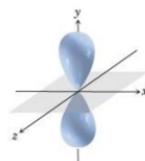


Orbitale *2p*

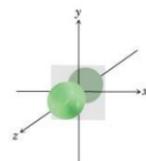
FIGURA 1.5 forma degli orbitali *2p*. Ciascuno dei tre orbitali a forma di manubrio ha un nodo tra i due lobi.



Orbitale $2p_x$



Orbitale $2p_y$

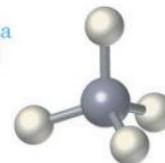
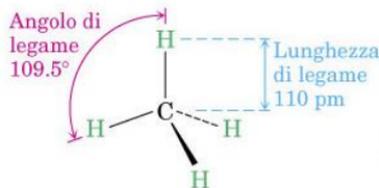


Orbitale $2p_z$



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.

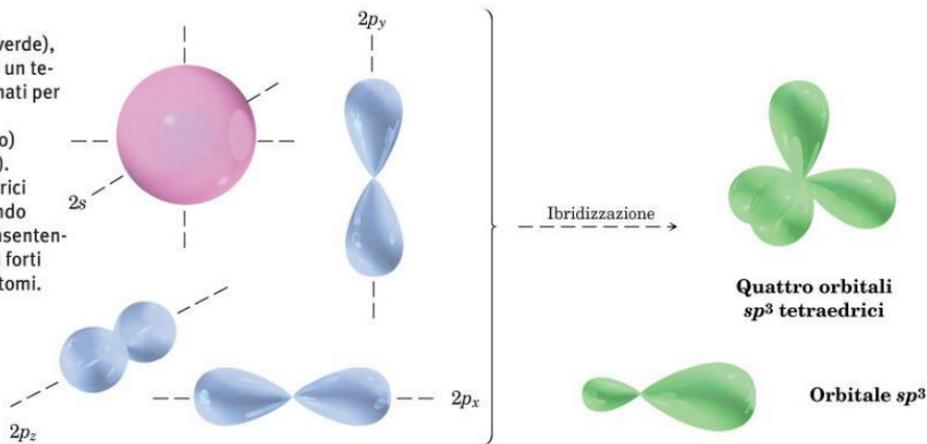
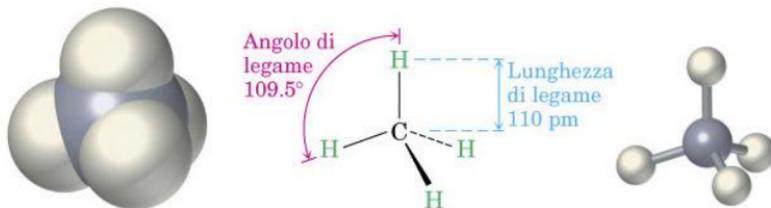


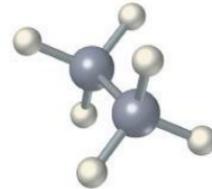
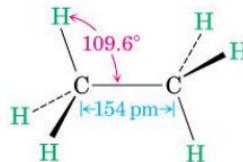
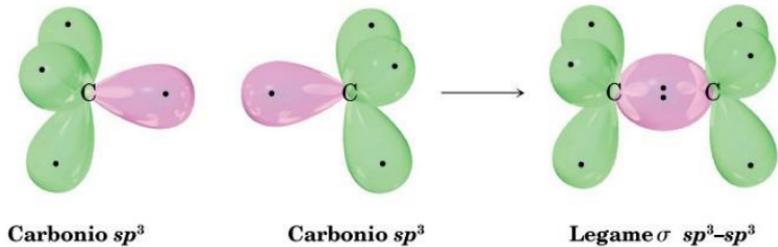
FIGURA 1.11

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



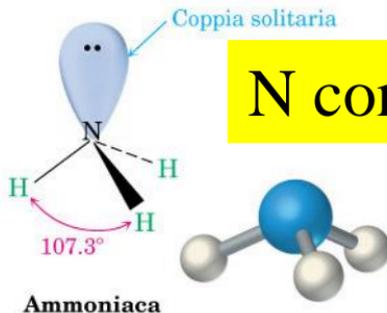
C con 4 orbitali ibridi sp^3

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).



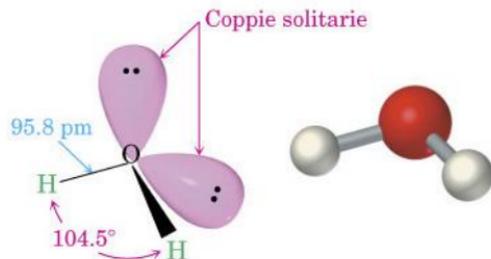
Metano ed etano sono **ALCANI**: molecole organiche che contengono solo C e H legati tramite legami singoli

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° .

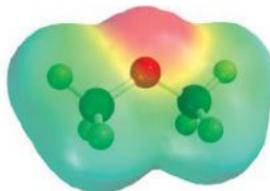
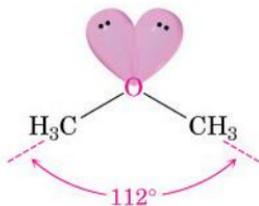


N con 4 orbitali ibridi sp^3

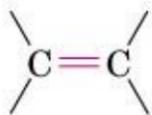
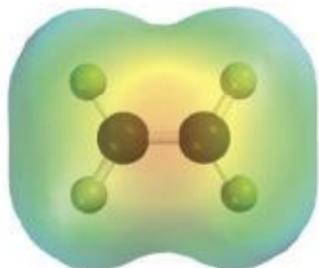
FIGURA 1.19 Struttura dell'acqua. L'atomo di ossigeno è ibridizzato sp^3 e possiede due coppie elettroniche solitarie. L'angolo di legame H-O-H è di 104.5° .



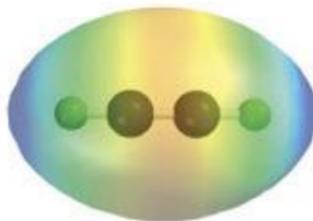
O con 4 orbitali ibridi sp^3



I legami multipli e la geometria delle molecole



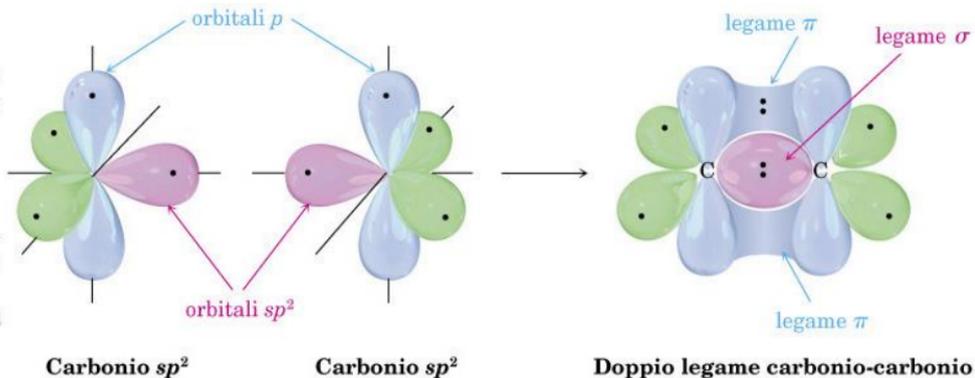
Alchene



Alchino

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.

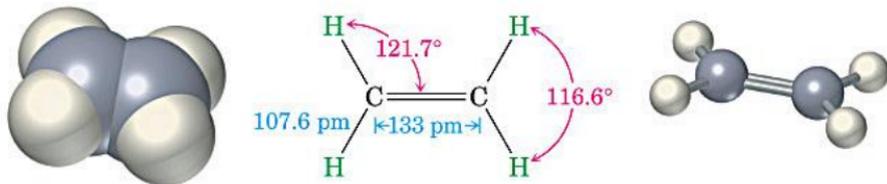
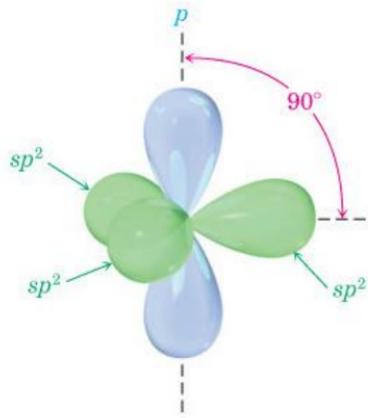
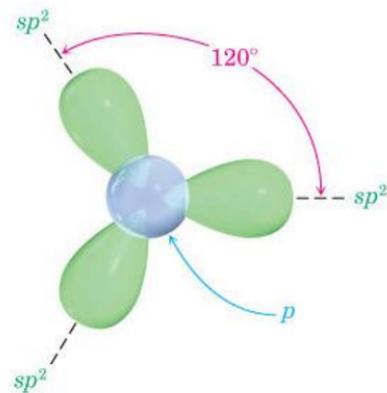


FIGURA 1.13 Un carbonio ibridizzato sp^2 . I tre orbitali ibridi sp^2 equivalenti (verde) giacciono in un piano ad un angolo di 120° l'uno rispetto all'altro, ed un singolo orbitale p non ibridizzato (blu) è perpendicolare al piano sp^2 .



Vista laterale



Vista dall'alto

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

Alchini

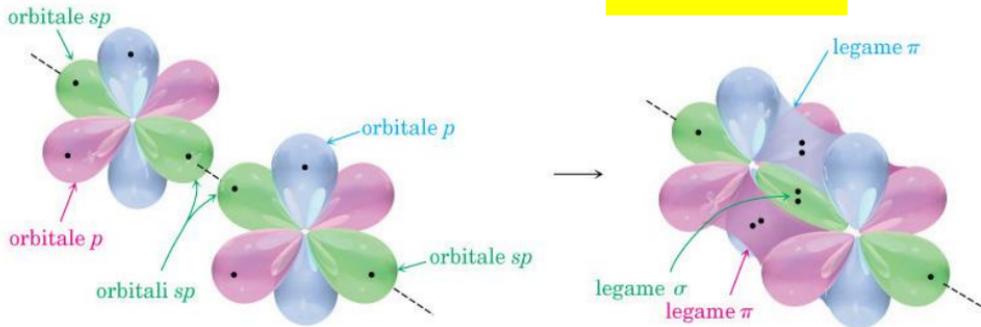


FIGURA 1.17 Struttura dell'acetilene. I due atomi di carbonio ibridizzati sp sono uniti da un legame σ $sp-sp$ e da due legami π $p-p$.

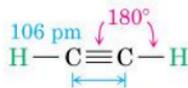
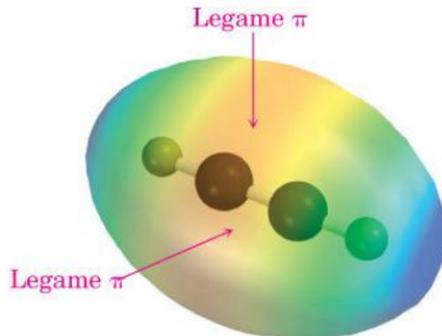
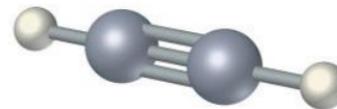


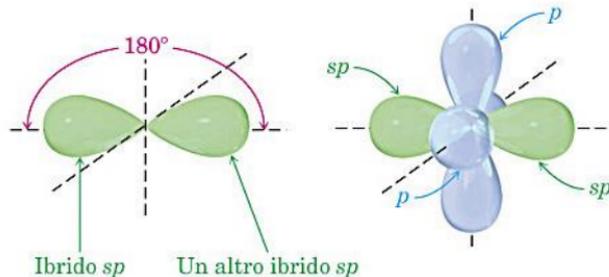
FIGURA 8.1 Struttura dell'aceti-

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»

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

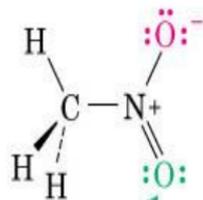
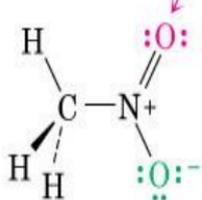
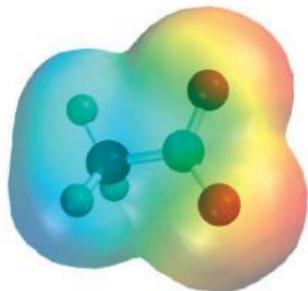
All'aumentare del carattere s degli orbitali diminuisce la lunghezza dei legami

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

RISONANZA

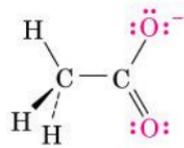
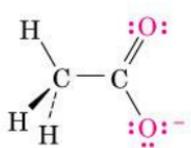
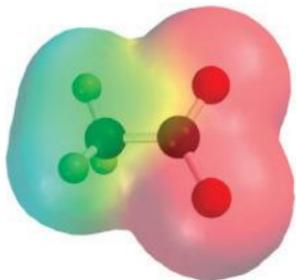
- Vi sono molecole le cui proprietà non sono ben spiegate da *una singola* struttura di Lewis che tenga conto cioè delle proprietà osservate (contenuto energetico, lunghezza dei legami, comportamento chimico, etc.)
- Si è allora costretti a sostituire a una singola formula un *insieme di formule* di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

Doppio legame con questo ossigeno?



Nitrometano

O con questo?



Anione acetato (due forme di risonanza)

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.

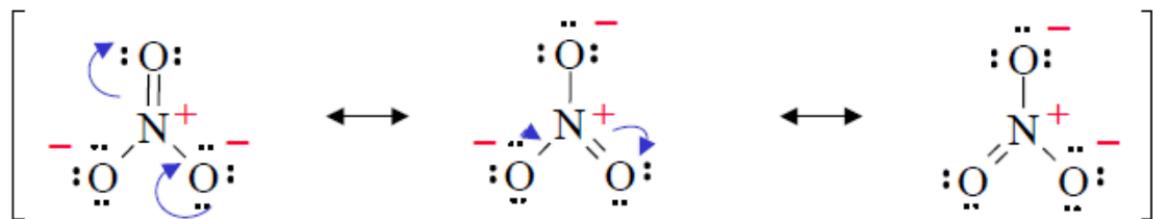
Riassumendo:

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.



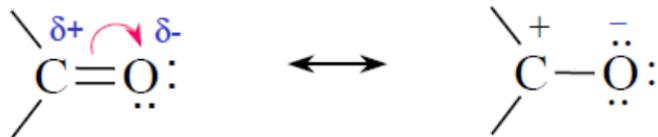
- Il movimento di *due* elettroni viene indicato con **freccie ricurve** a *doppia* punta.

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

