

CHIMICA ORGANICA I

Organizzazione

Docente:

- Prof.ssa Fulvia Felluga
 - stanza 349, III piano Edificio C11
 - E-mail: ffelluga@units.it
 - Ricevimento: per appuntamento (e-mail)

8 CFU / 64 ore (+ esercizi di preparazione agli scritti)

Lezioni frontali (teoria) ed esercizi

Lezioni slides/lavagna

Materiale didattico su Moodle

Raccomandato seguire in presenza, prendere appunti e usare un libro!

Organizzazione

Libri di testo

Janice Gorzynski Smith
Organic Chemistry
McGraw-Hill

John McMurry
Chimica Organica
PICCIN-NUOVA LIBRARIA

Brown W.H.; Foote, C.S.; Iverson, B.L.
Chimica Organica
EdiSES

D'Auria M.V.; Tagliatela Scafati O.;
Zampella A.
**Guida ragionata allo svolgimento di
esercizi di chimica organica**
LOGHIA

Vollhardt K. Peter; Schore Neil E.
Chimica organica
Zanichelli

Solomons T.W. Graham;
Fryhle Craig B.
Chimica organica
Zanichelli

Seyhan N. Ege
Chimica Organica: Struttura e
reattività
Idelson-Gnocchi

Organizzazione

Orario

Lunedì	Dal 23/2 al 20/4:14-16	Aula Magna	C11
	Dal 27/4 al 4/5: 11-13	Aula Magna	C11
Mercoledì	11-13	Aula 0B	H3
Venerdì	11-13	Aula Magna	C11

Organizzazione

Modalità di esame

Prerequisiti

- aver superato l'esame di Chimica Generale ed Inorganica.

Esame: Scritto e orale.

Scritto:

- 2 verifiche in itinere.
- Prova scritta in appello ufficiale.
- Seconda prova in itinere solo se si è superata la prima.
- Il voto della prova scritta resta valido per tutto l'anno accademico (fino alla sessione straordinaria di marzo).

Orale:

- negli appelli ufficiali.

Focus della Chimica Organica 1

- **Struttura**

Struttura e legami in molecole organiche semplici: geometria e distribuzione elettronica

- **Reattività**

Reattività dei principali gruppi funzionali e meccanismi delle principali reazioni organiche

STRUTTURA



REATTIVITA'

Struttura e reattività sono correlate

Obiettivi del Corso

- Assegnare **struttura** e nome ai composti organici.
- Predire:
 - La **struttura** tridimensionale
 - Gli effetti sulla **reattività**
 - Progettare semplici vie sintetiche.
- Comunicare con un linguaggio appropriato.

Contenuti

- Syllabus:

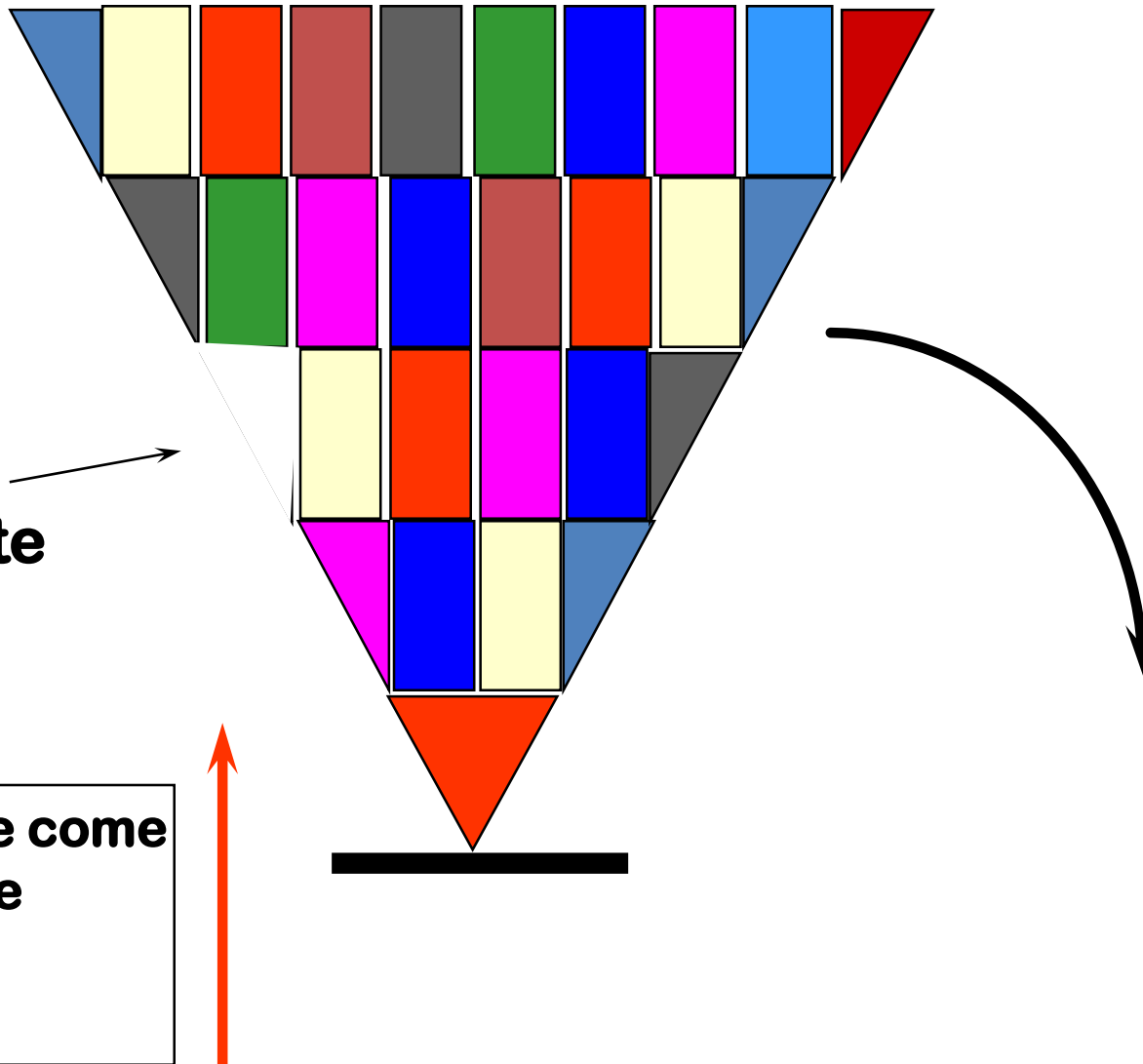
<https://units.coursecatalogue.cineca.it/insegnamenti/2024/118736/2024/9999/10161?coorte=2024&schemaid=12800>

- Programma (in Moodle)

https://moodle2.units.it/pluginfile.php/810418/mod_resource/content/1/Programma%202025-26.pdf

1. Introduzione: legame chimico, teorie acido-base, gruppi funzionali.
2. Struttura e proprietà delle molecole organiche. Stereochimica
- 3-12. Classi di composti organici, reattività.

Come è strutturata la conoscenza della Chimica Organica



**materia
mancante**

**si costruisce come
una piramide
bilanciata
su un punto.**

Come è strutturata la conoscenza della Chimica Organica

Se manca qualcosa

**L'intera struttura
collassa !!!**



- **I nuovi argomenti poggiano sulla conoscenza di quelli acquisiti precedentemente**
- **Qualsiasi argomento che non si domina tornerà a far capolino in seguito**

Consigli

- Se non si comprende qualcosa provvedere il prima possibile
- Contattare il docente che è sempre disponibile
- Risolvete il maggior numero di esercizi
- L'apprendimento **attivo** è più efficace di quello passivo. Risolvere problemi cementa l'apprendimento perché richiede l'applicazione pratica di ciò che si impara.

1. Introduzione

CHIMICA ORGANICA fino al 1800



Mondo inorganico
Entità inanimate
Leggi Razionali

Mondo organico
Entità viventi
Forza Vitale

Joseph Proust 1754-1826

Composti Inorganici:
Es. NH_3 , H_2O
Proporzioni Definite

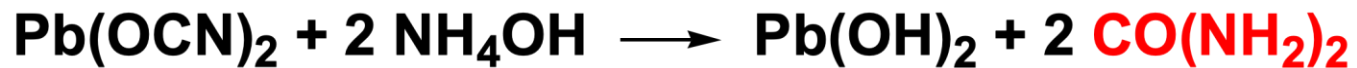
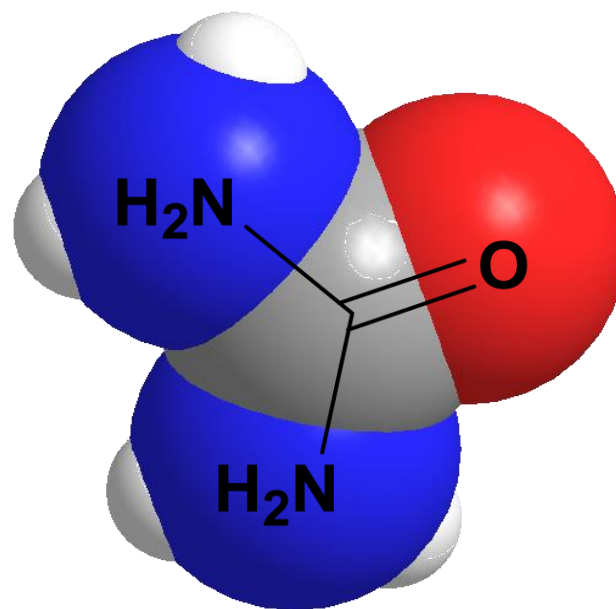
Mondo organico: Es. CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 ,
 C_2H_4
 C_2H_2

Proprietà simili ma diverse proporzioni:
Vitalismo!

1828: La fine del vitalismo

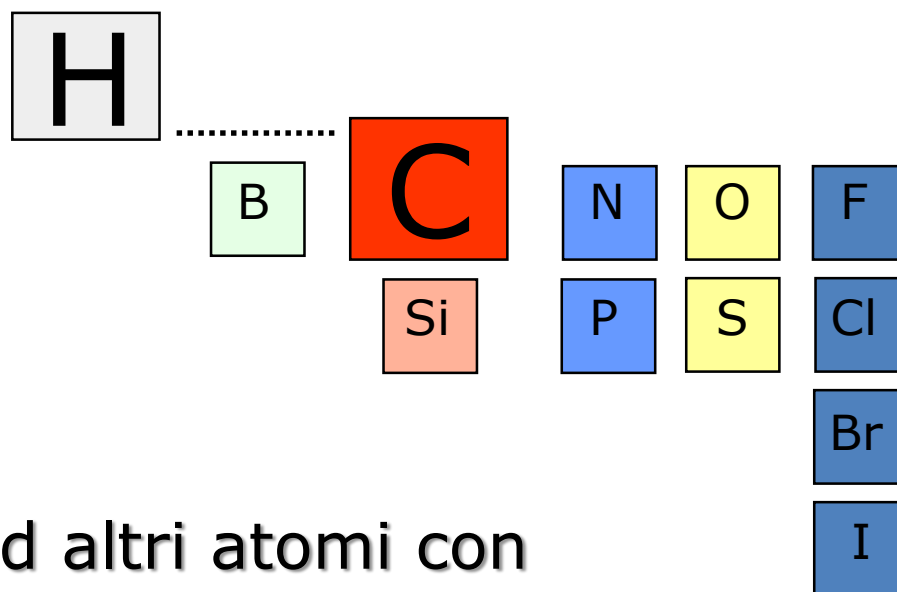


Friedrich Woehler
1800-1882



CHIMICA ORGANICA OGGI

Chimica dei Composti COVALENTI del Carbonio



- Il Carbonio si lega ad altri atomi con legami **covalenti**

H

B N O Si P S F Cl Br I Eteroatomi

I composti organici sono ubiquitari

- Biomolecole: *carboidrati, lipidi, proteine e acidi nucleici.*
- Materiali naturali: *cotone, carta, legno, pelle, seta, lana, benzina, oli minerali.*
- Molecole e materiali sintetici *farmaci, plastiche, vernici, coloranti, fibre artificiali, fertilizzanti, aromi, cosmetici, detergenti, profumi, dolcificanti, etc.*

Esistono più di 60.000.000 di molecole organiche e il loro numero è in costante aumento.

L'atomo di carbonio

- Numero Atomico: 6
- 2 Isotopi
 - ^{12}C (98,9%): 6 protoni, 6 neutroni
 - ^{13}C (1,1%): 6 protoni, 7 neutroni
- Configurazione elettronica: $1s^2 2s^2 2p^2$

1. Il Carbonio forma legami covalenti con altri elementi

1 H Hydrogen 1.0																	2 He Helium 4.0
3 Li Lithium 6.9	4 Be Beryllium 9.0											5 B Boron 10.8	6 C Carbon 12.0	7 N Nitrogen 14.0	8 O Oxygen 16.0	9 F Fluorine 19.0	10 Ne Neon 20.2
11 Na Sodium 23.0	12 Mg Magnesium 24.3											13 Al Aluminum 27.0	14 Si Silicon 28.1	15 P Phosphorus 31.0	16 S Sulfur 32.1	17 Cl Chlorine 35.5	18 Ar Argon 36.0
19 K Potassium 39.1	20 Ca Calcium 40.2	21 Sc Scandium 45.0	22 Ti Titanium 47.9	23 V Vanadium 50.9	24 Cr Chromium 52.0	25 Mn Manganese 54.9	26 Fe Iron 55.9	27 Co Cobalt 58.9	28 Ni Nickel 58.7	29 Cu Copper 63.5	30 Zn Zinc 65.4	31 Ga Gallium 69.7	32 Ge Germanium 72.6	33 As Arsenic 74.9	34 Se Selenium 79.0	35 Br Bromine 79.9	36 Kr Krypton 83.8
37 Rb Rubidium 85.5	38 Sr Strontium 87.6	39 Y Yttrium 88.9	40 Zr Zirconium 91.2	41 Nb Niobium 92.9	42 Mo Molybdenum 95.9	43 Tc Technetium 99	44 Ru Ruthenium 101.0	45 Rh Rhodium 102.9	46 Pd Palladium 106.4	47 Ag Silver 107.9	48 Cd Cadmium 112.4	49 In Indium 114.8	50 Sn Tin 118.7	51 Sb Antimony 121.8	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.9	54 Xe Xenon 131.3
55 Cs Caesium 132.9	56 Ba Barium 137.4	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178.5	73 Ta Tantalum 181.0	74 W Tungsten 183.9	75 Re Rhenium 186.2	76 Os Osmium 190.2	77 Ir Iridium 192.2	78 Pt Platinum 195.1	79 Au Gold 197.0	80 Hg Mercury 200.6	81 Tl Thallium 204.4	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 209.0	84 Po Polonium 210.0	85 At Astatine 210.0	86 Rn Radon 222.0
87 Fr Francium 223.0	88 Ra Radium 226.0	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium 261	105 Db Dubnium 262	106 Sg Seaborgium 263	107 Bh Bohrium 264	108 Hs Hassium 265	109 Mt Meitnerium 266	110 Uun Ununnilium 272								

57 La Lanthanum 138.9	58 Ce Cerium 140.1	59 Pr Praseodymium 140.9	60 Nd Neodymium 144.2	61 Pm Promethium 147.0	62 Sm Samarium 150.4	63 Eu Europium 152.0	64 Gd Gadolinium 157.3	65 Tb Terbium 158.9	66 Dy Dysprosium 162.5	67 Ho Holmium 164.9	68 Er Erbium 167.3	69 Tm Thulium 168.9	70 Yb Ytterbium 173.0	71 Lu Lutetium 175.0
89 Ac Actinium 132.9	90 Th Thorium 232.0	91 Pa Protactinium 231.0	92 U Uranium 238.0	93 Np Neptunium 237.0	94 Pu Plutonium 242.0	95 Am Americium 243.0	96 Cm Curium 247.0	97 Bk Berkelium 247.0	98 Cf Californium 251.0	99 Es Einsteinium 254.0	100 Fm Fermium 253.0	101 Md Mendelevium 256.0	102 No Nobelium 254.0	103 Lr Lawrencium 257.0

Nella maggior parte delle molecole organiche il carbonio è combinato con relativamente pochi elementi.

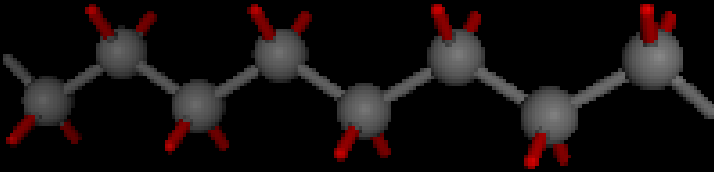
3. Il Carbonio forma legami molto forti

Legame	Energia di dissociazione (kJ/M)
C—C	360
C—H	400-550
C—O	350-400
C—N	360
N—N	250
O—O	180

4 Il Carbonio forma catene

Energia (kJ/mol)

C-C 360
 N-N 230-280
 O-O 160-200



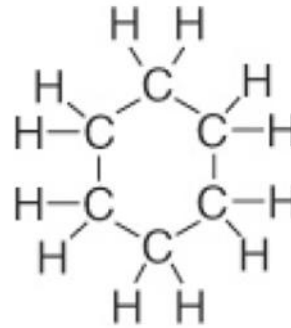
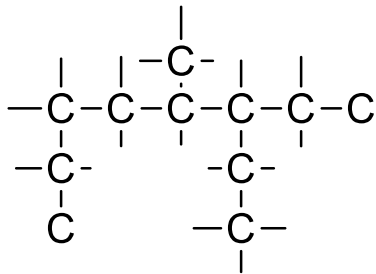
3		4		5		6		7		8		9		10																																														
Li	Be											Ne																																																
Na	Mg											Ar																																																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																											
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																											
Cs	Ba															Rn																																												
Fr	Ra																																																											
<table border="1"> <tr> <td>57</td><td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td> </tr> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																														
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																														



$2s^2 2p^2$

$3s^2 3p^4$

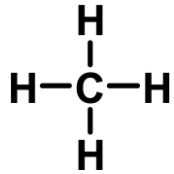
5. Il carbonio forma catene ramificate e cicli



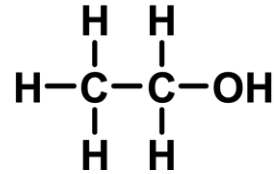
6. Il carbonio forma legami multipli

Legame	Energia di dissociazione (kJ/M)
C—C	360
C=C	700
C≡C	950
C—O	400
C=O	750
C—N	360
C=N	700
C≡N	950

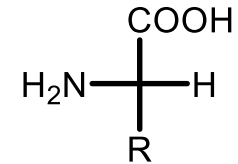
Composti Organici



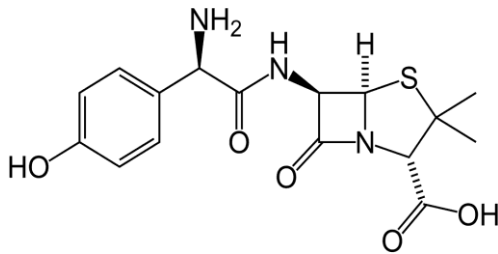
Metano



Etanolo

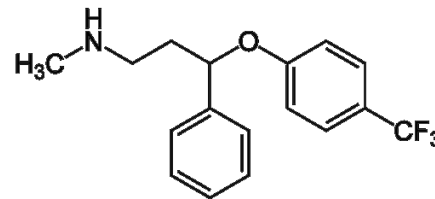


α -aminoacidi



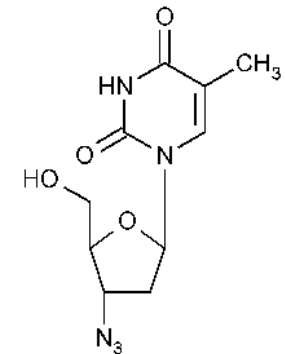
Amoxicillina

(2*S*,5*R*,6*R*)-6-(2-amino-2-(4-hidroxyphenyl)acetamido)-3,3-dimehyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo[3.2.0]heptane-2-carboxylic acid



Fluoxetina
Prozac

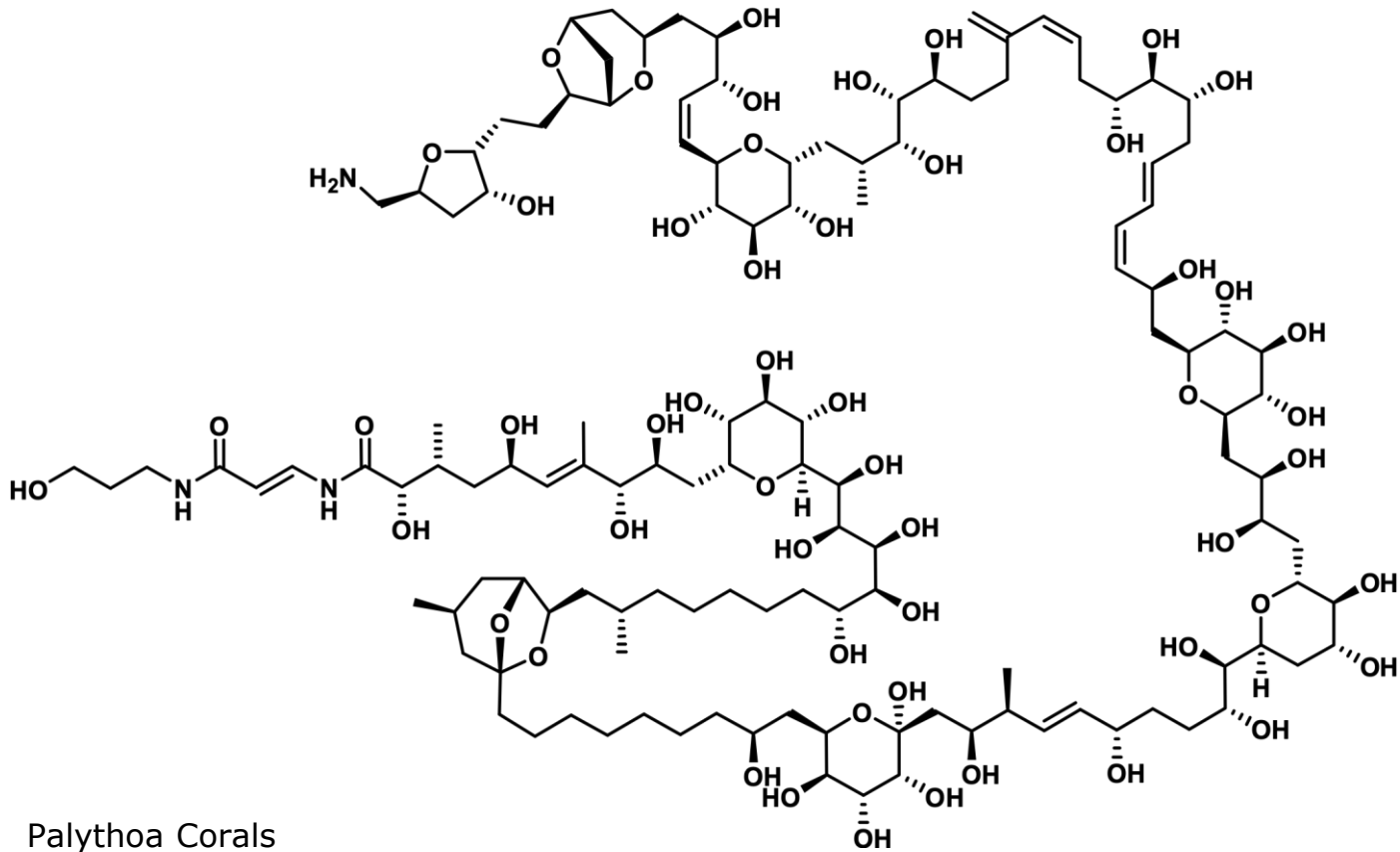
N-methyl-3-phenyl-3-[4-(trifluoromethyl)phenoxy]propan-1-amine



AZT

3'-azido-3'-deoxythymidine

Composti organici



Palythoa Corals

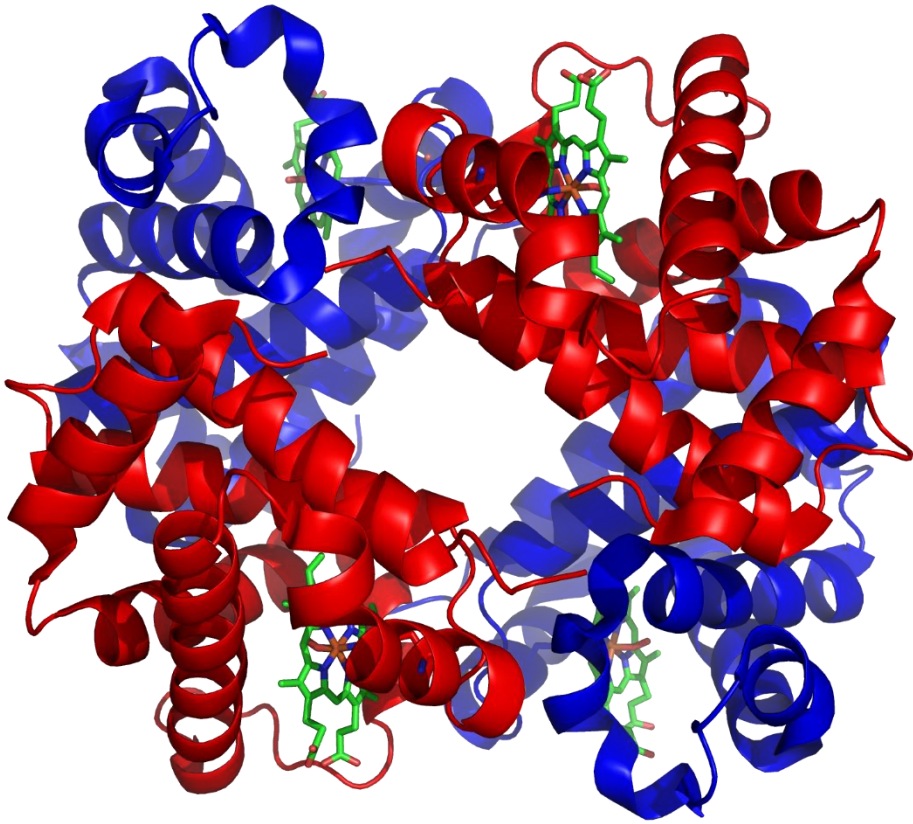


Palitossina

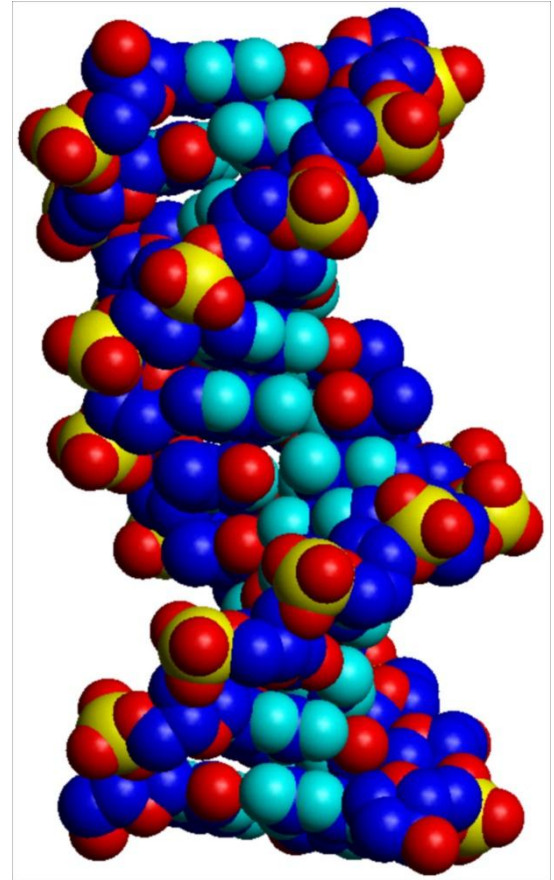
Lophozozymus pictor



Composti organici



Proteine



DNA

Come è fatta una molecola organica



Residuo Organico
(Catena idrocarbonica)

(da un idrocarburo)

Gruppo Funzionale

(eteroatomo o gruppo di atomi che
contiene uno o più eteroatomi)

Un gruppo funzionale è un atomo o un gruppo di atomi in parte o interamente diversi dal C che hanno specifiche e ben definite proprietà chimico-fisiche.

2. Struttura atomica e legami

- Modello di Lewis
- Modello del legame di valenza - ibridazione

Elementi comuni

Diagramma della tavola periodica che mostra gli elementi comuni in un formato compatto. Le colonne sono etichimate con i gruppi 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A e 8A. Le righe sono etichimate con la prima e la seconda riga. Elementi comuni evidenziati in grigio: H, Li, Na, K, Mg, B, C, N, O, Si, P, S, F, Cl, Br, I.

Gruppi	1A	2A		3A	4A	5A	6A	7A	8A
Prima riga	H								
Seconda riga	Li		//	B	C	N	O	F	
	Na	Mg	//		Si	P	S	Cl	
	K							Br	
								I	

Colonne

Nella maggior parte delle molecole organiche il carbonio è combinato con relativamente pochi elementi.

Configurazione Elettronica fondamentale

Prima riga	H	1	$1s^1$	
	He	2	$1s^2$	
	Li	3	$[1s^2] 2s^1$	[CORE] VALENCE SHELL
	Be	4	$[1s^2] 2s^2$	
	B	5	$[1s^2] 2s^2 2p_x^1$	
Seconda riga	C	6	$[1s^2] 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$	4e- nel guscio più esterno
	N	7	$[1s^2] 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$	5e- nel guscio più esterno
	O	8	$[1s^2] 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$	6e- nel guscio più esterno
	F	9	$[1s^2] 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$	7e- nel guscio più esterno
	Ne	10	$[1s^2] 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$	configurazione dell'ottetto
Terza riga	Na	11	$[1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2] 3s^1$	

	Cl	17	$[1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2] 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$	7e- nel guscio più esterno

Simboli di Lewis di elementi comuni

Valenza

1

4

3

2

1

I

II

III

IV

V

VI

VII

VIII

H·

He

Li·

·Be·

·B·

·C·

·N·

:O:

:F:

:Ne:

Na·

·Mg·

·Al·

·Si·

·P·

:S:

:Cl:

:Ar:

K·

·Ca·

·Ge·

·As·

:Se:

:Br:

:Kr:

·Sn·

·Sb·

:Te:

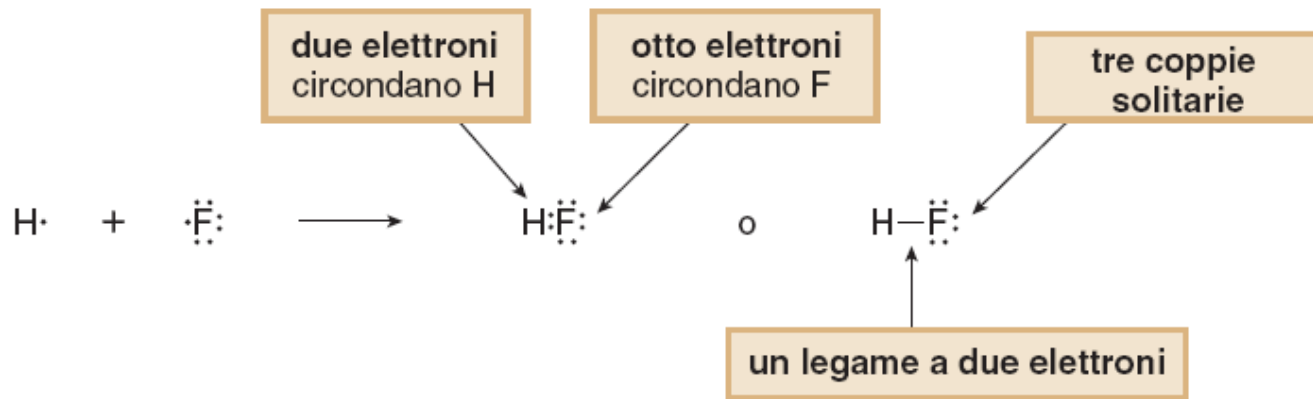
:I:

:Xe:

Strutture di Lewis

Ci sono tre regole generali per disegnare strutture di Lewis di molecole neutre:

1. Disegnare solo gli elettroni di valenza.
2. Assegnare ad ogni elemento della seconda riga un ottetto di elettroni, se possibile.
3. Assegnare ad ogni idrogeno due elettroni.

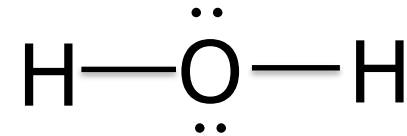
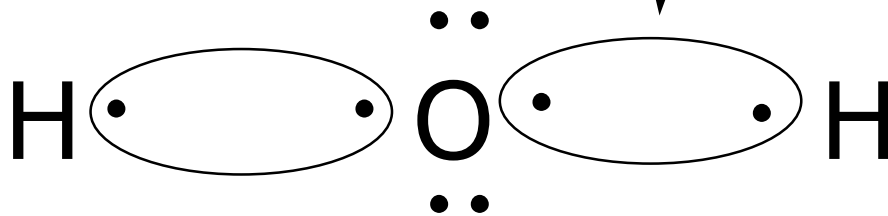


In una struttura di Lewis, una *linea piena* indica un legame covalente a due elettroni.

Diagramma di Lewis dell'H₂O

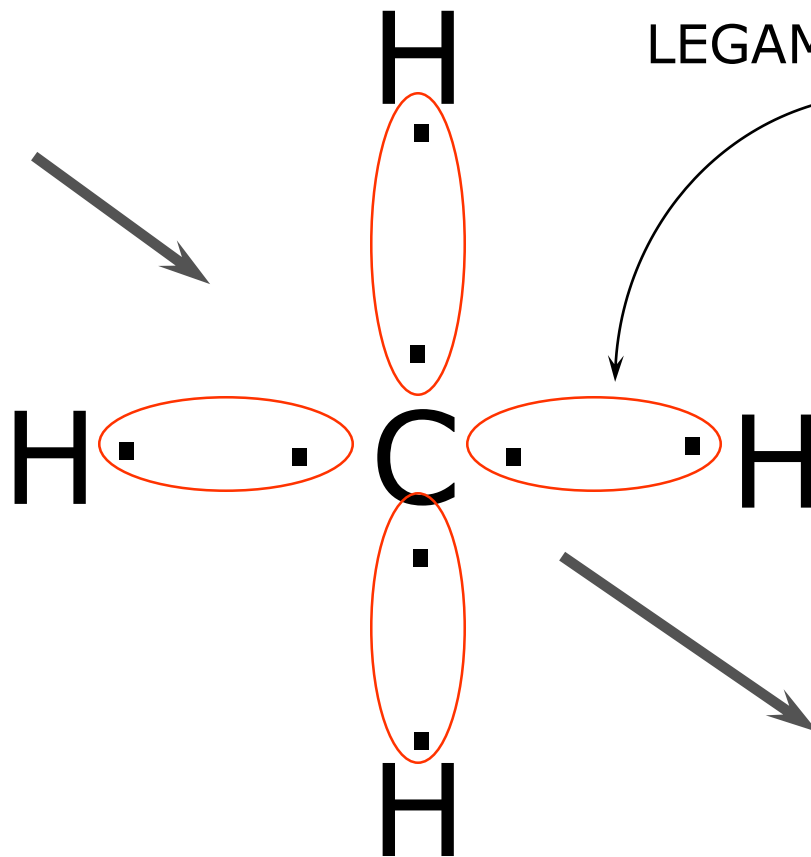


LEGAMI COVALENTI



Struttura di Lewis dell'acqua

Diagramma di Lewis del metano



LEGAMI COVALENTI

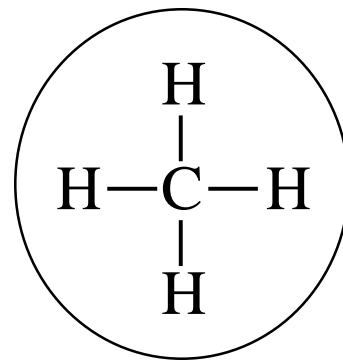
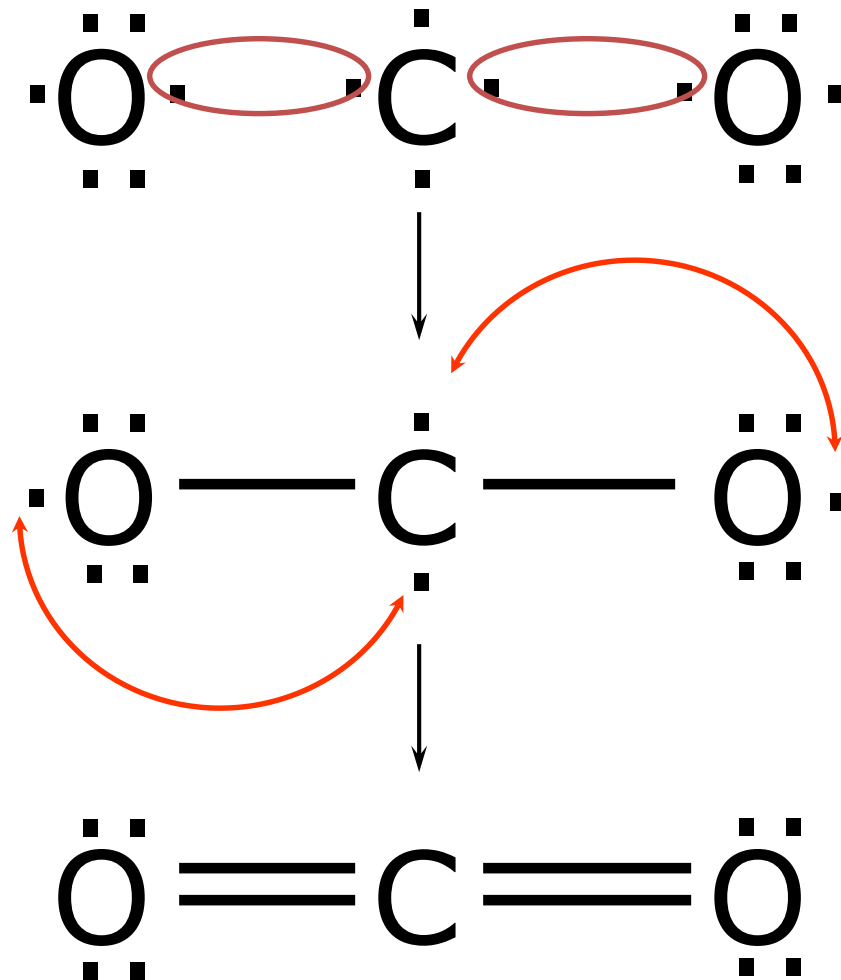


Diagramma di Lewis del diossido di carbonio



Rappresentazioni grafiche convenzionali

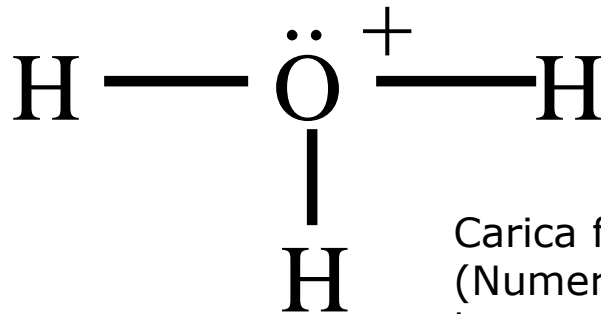
1. Un doppietto elettronico condiviso (coppia di legame) viene rappresentato da una linea



2. Un doppietto elettronico non condiviso (coppia di non legame) viene rappresentata da una coppia di punti

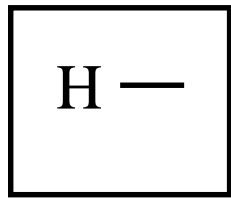


3. Il disegno include le eventuali **cariche formali**.

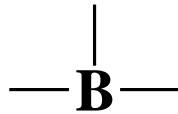


Carica formale :
(Numero e- di valenza) - (numero di e- di non
legame) - (numero di legami)

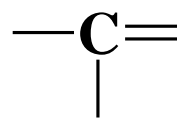
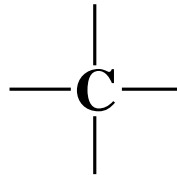
Patterns di legame per elementi comuni neutri



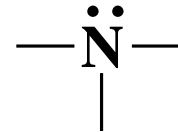
Monovalente
senza coppie



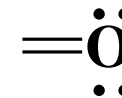
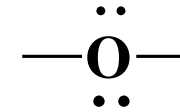
Trivalente
senza coppie



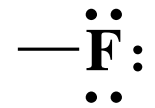
Tetravalente
senza coppie



Trivalente
una coppia



Bivalente
due coppie



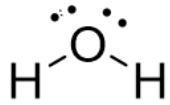
Monovalente
tre coppie

Esercizi

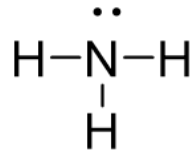
Scrivere le strutture di Lewis delle seguenti molecole

- H_2O acqua
- CH_4 metano
- NH_3 ammoniaca
- C_2H_4 etilene
- C_2H_2 acetilene
- CH_2O formaldeide
- H_2CO_3 acido carbonico

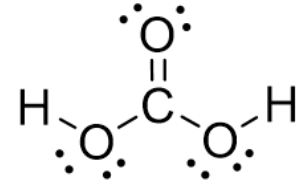




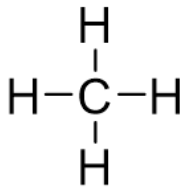
acqua



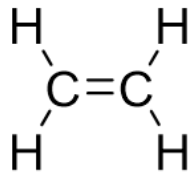
ammoniaca



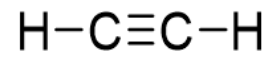
Acido carbonico



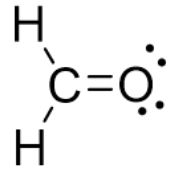
metano



etilene



acetilene

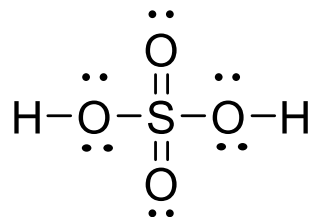


formaldeide

Disegnare molecole

Formule Molecolari

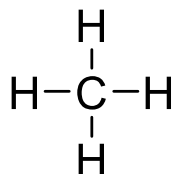
Strutturali (di Lewis)



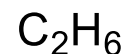
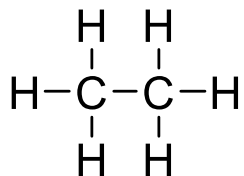
Empiriche



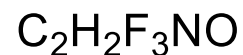
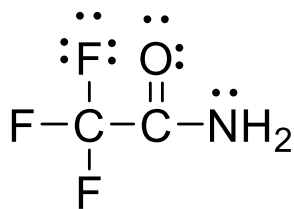
Acido solforico



Metano



Etano

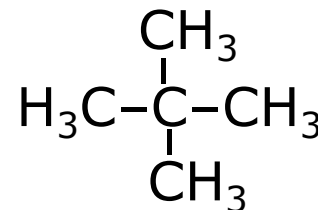
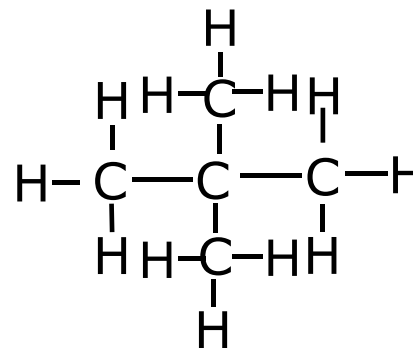
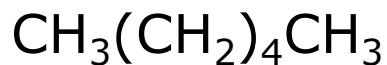
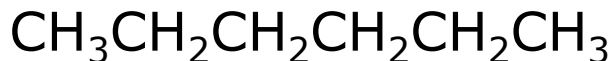
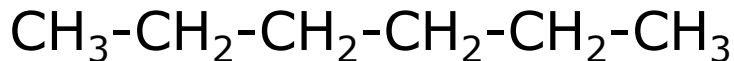
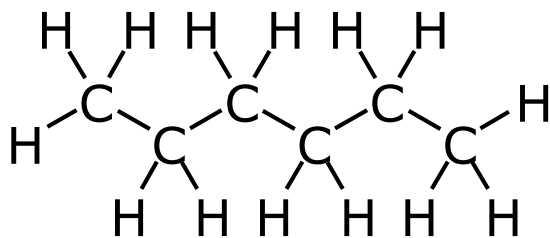


Trifluoroacetamide

Generica formula empirica di composti organici: $\text{C}_C\text{H}_H\text{Br}_{\text{Br}}\text{Cl}_{\text{Cl}}\text{F}_{\text{F}}\text{I}_{\text{I}}\text{N}_{\text{N}}\text{O}_{\text{O}}$

Formule condensate

- Diversi gradi di condensazione



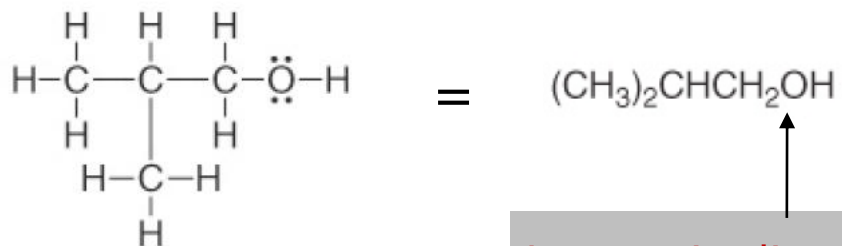
Alcuni legami sono mantenuti



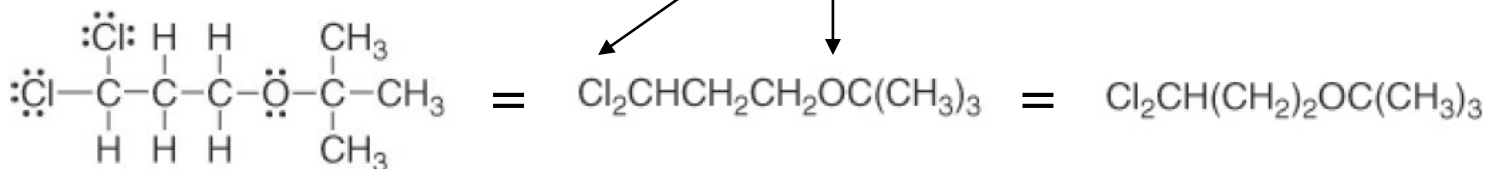
Formule condensate



Il doppio legame è mantenuto

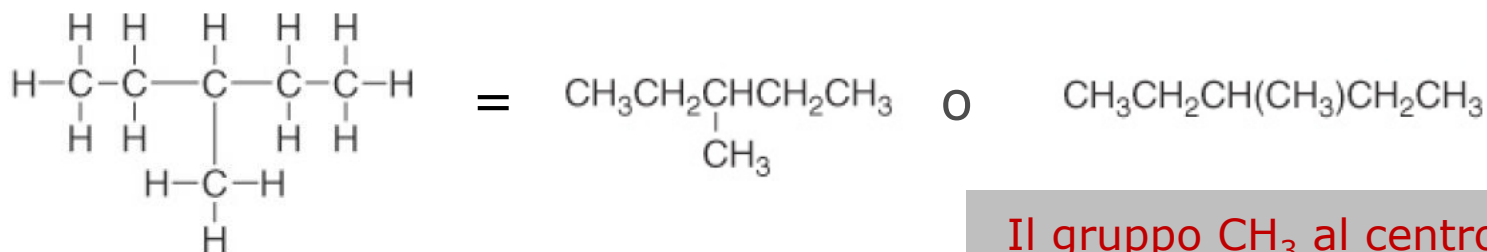


Le coppie di non legame sono omesse

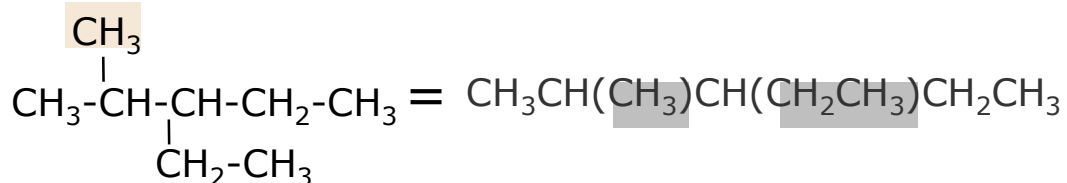


Formule condensate

- Strutture complesse possono essere scritte su una sola linea usando le parentesi.



Il gruppo CH₃ al centro è scritto al di fuori della catena evidenziando un legame

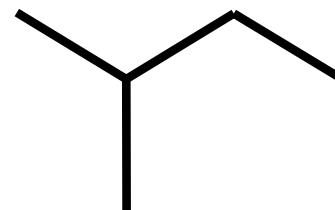


Alcani ramificati

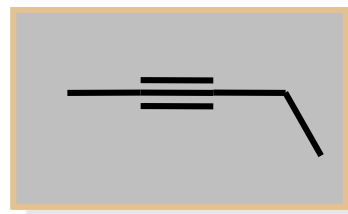
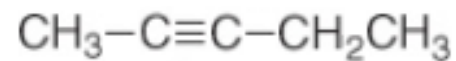
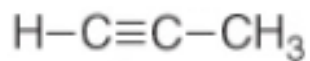
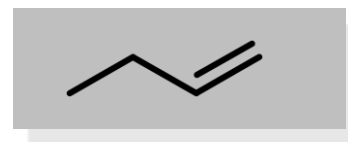
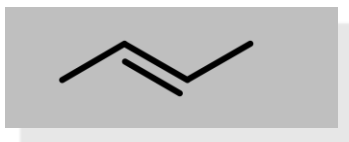
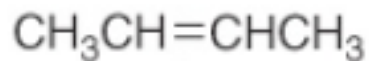
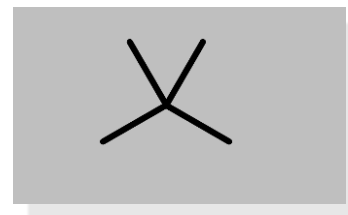
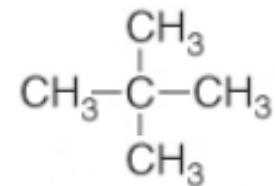
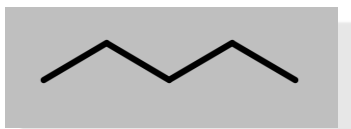
Formule lineari (a zig-zag)

Informazioni minimali, non ambigue.

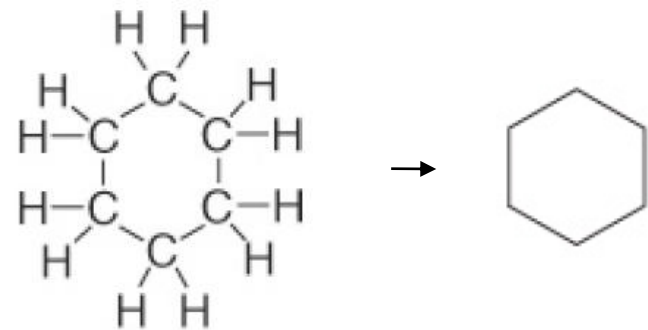
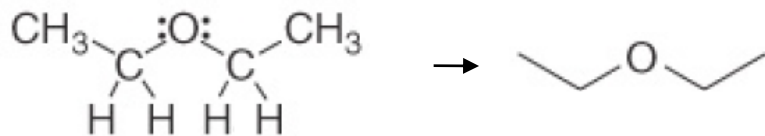
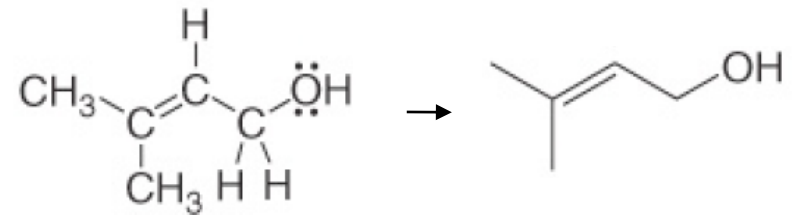
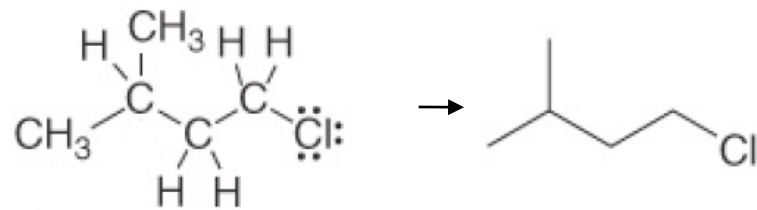
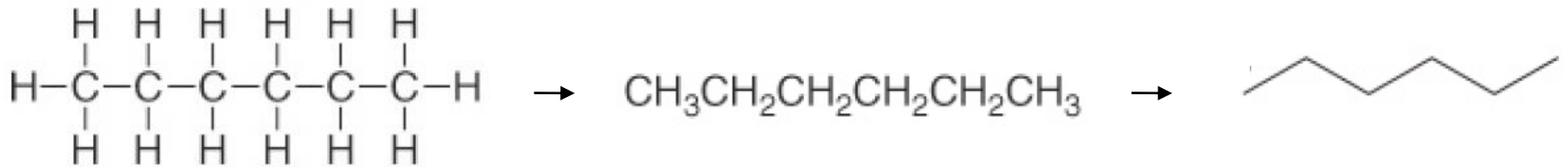
- Gli atomi di carbonio sono omessi. Essi si trovano ai punti di incontro di segmenti e alla fine delle catene.
- Gli atomi di idrogeno sono omessi. Ogni valenza libera del C è saturata da idrogeni.
- Eteroatomi non vengono omessi.



Formule lineari (a zig-zag)

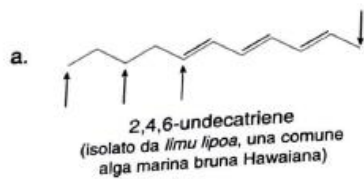


Esempi

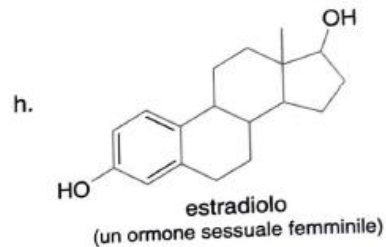
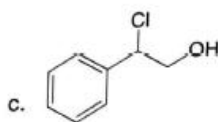


Rappresentazione delle molecole organiche

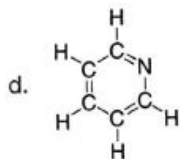
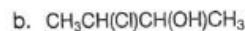
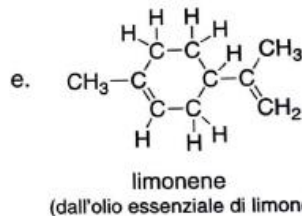
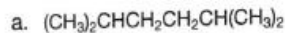
1.54 Quanti idrogeni sono presenti attorno a ciascun atomo indicato?



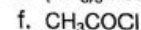
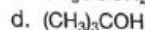
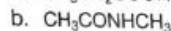
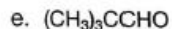
1.55 Inserisci tutti gli atomi di carbonio e di idrogeno in ciascuna molecola.



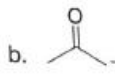
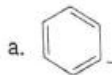
1.56 Converti ogni molecola in una struttura segmentata.



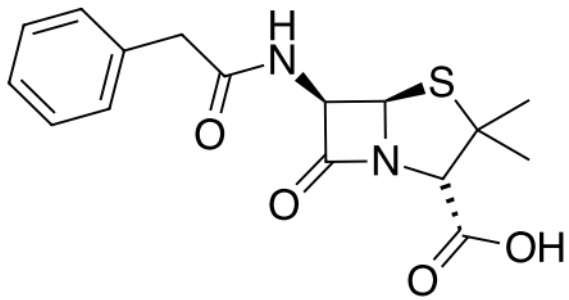
1.57 Converti le seguenti formule condensate in strutture di Lewis.



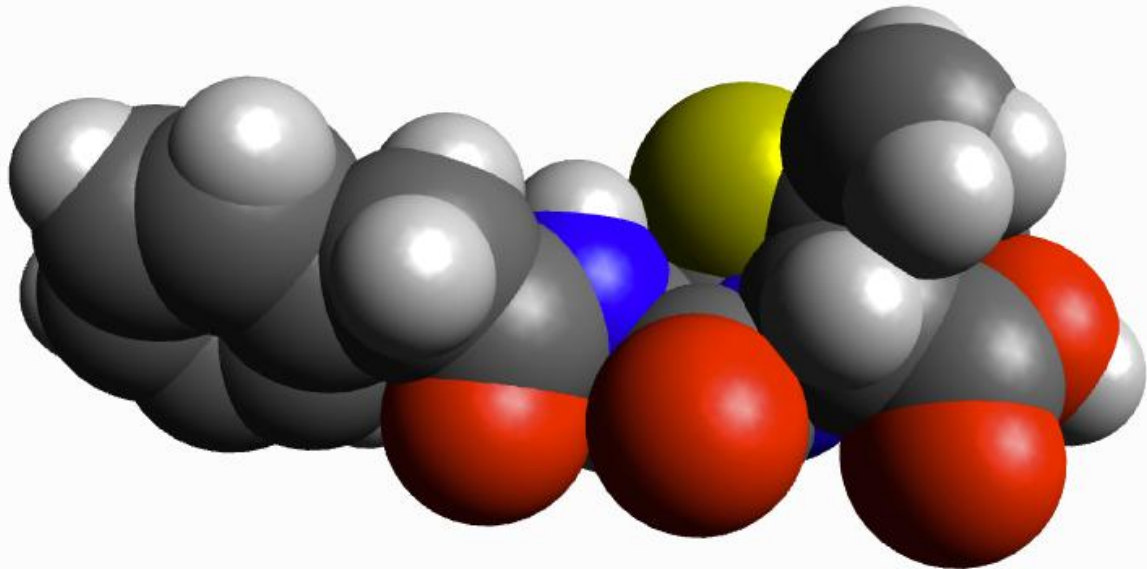
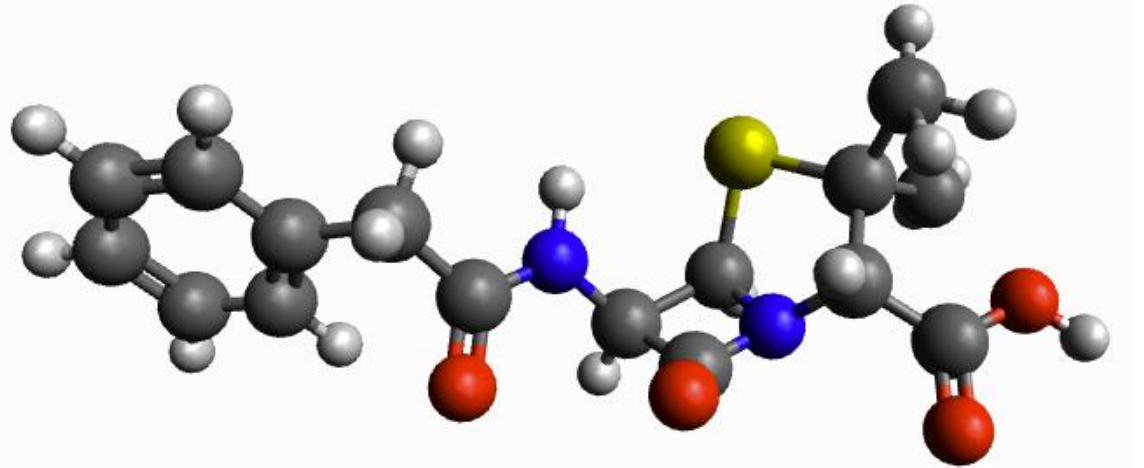
1.58 Inserisci in ogni ione tutti gli atomi di idrogeno e le coppie elettroniche non di legame.



Modelli molecolari



Benzilpenicillina
(penicillina G)



Schema di colore degli elementi

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	L*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	A*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

(L:)	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
(A:)	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Limiti del modello di Lewis

Il modello di Lewis si basa solo su una conta di elettroni.
Non è in grado di spiegare geometria e proprietà chimiche

Es.: lunghezze di legame

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

Geometria – Teoria VSEPR

Valence Shell Electron Pairs Repulsion

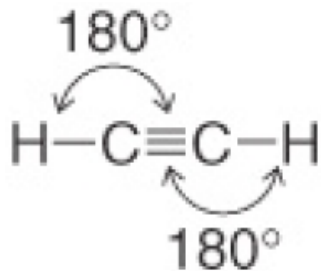
- Il numero di GRUPPI (*Valence Shell Electron Pairs*) intorno ad un atomo definisce la sua geometria
- Un **Gruppo** è un atomo o una coppia elettronica di non legame
- I gruppi tendono ad allontanarsi il più possibile

Number of groups	Geometry	Angle
2	linear	180°
3	trigonal planar	120°
4	tetrahedral	109.5°

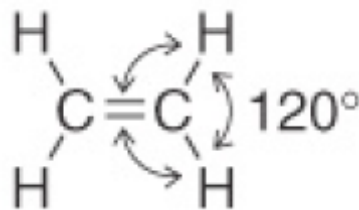
Geometria – Teoria VSEPR

Valence Shell Electron Pairs Repulsion

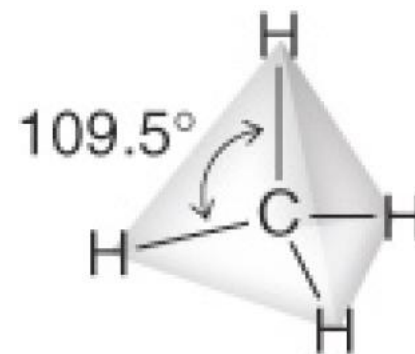
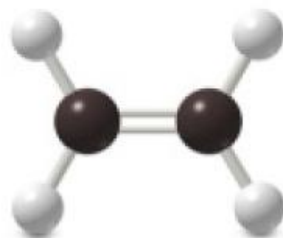
Numero di gruppi	Geometria	Angoli
2	lineare	180°
3	trigonale planare	120°
4	tetraedrica	109.5°



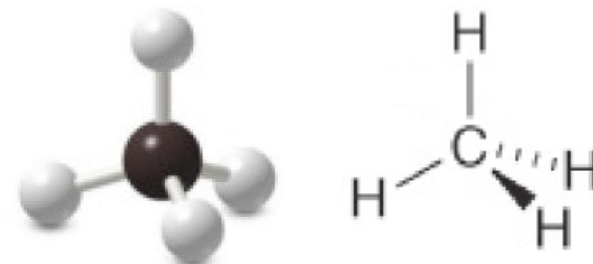
acetilene



etilene

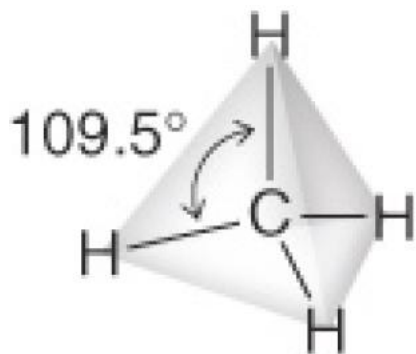


metano



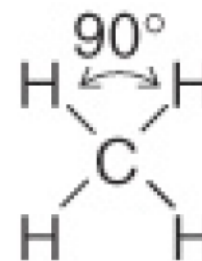
4 gruppi: CH₄

Tetraedrico



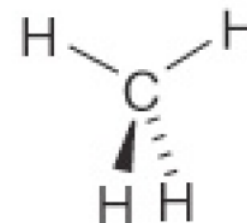
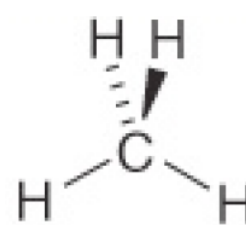
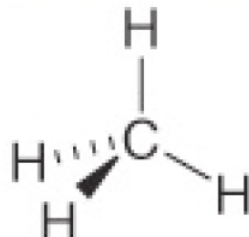
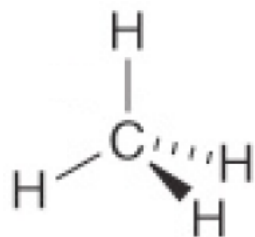
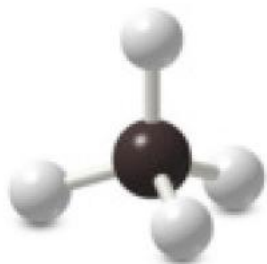
Preferred

Planare quadrato



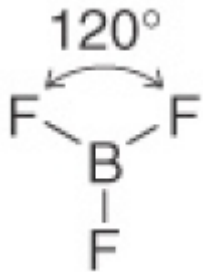
Not observed

Rappresentazione tridimensionale del metano



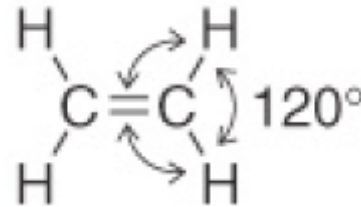
3 gruppi: BF_3 e C_2H_4

2 molecole trigonali



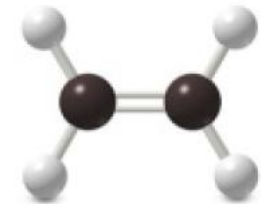
3 atomi intorno al B

Tutti 3 gli atomi sono nel piano



3 atomi intorno ogni C

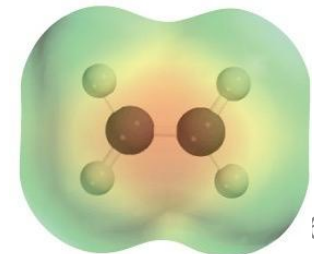
Tutti 6 gli atomi sono nel piano



ball-and-stick model

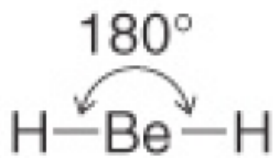


space-filling model

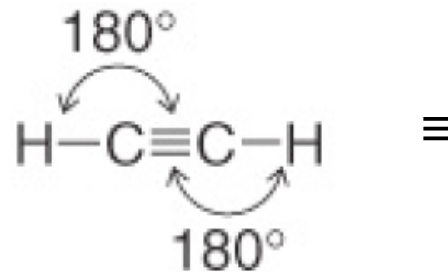


2 gruppi: BeH_2 e C_2H_2

2 molecole lineari



2 atomi intorno al Be



2 atomi intorno a ogni C



Esercizi

- Struttura di metano, ammoniaca, acqua, aldeide formica, etilene, anidride carbonica, acetilene
- Disposizione degli orbitali: lineare, trigonale planare, tetraedrica
- Forma della molecola: tetraedrica, piramidale, piegata, planare, lineare

Energie di legami multipli

Legame	Energia di dissociazione (kJ/M)
C—C	360
C=C	700
C≡C	950
C—O	400
C=O	750
C—N	360
C=N	700
C≡N	950

I modelli di Lewis e VSEPR non sono adeguati!

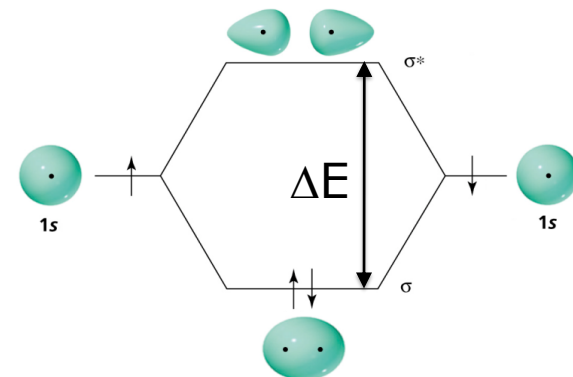
Modelli di legame chimico

- Teoria del legame di valenza
 - Un legame covalente è formato dalla sovrapposizione di due orbitali atomici e la coppia di elettroni è condivisa fra i due atomi.
 - Un legame di valenza è localizzato fra due atomi.

Molecola di H₂



- Teoria degli orbitali molecolari.
 - n orbitali atomici si combinano per dare un nuovo set di n orbitali molecolari (leganti e non leganti).
 - Gli orbitali molecolari sono delocalizzati su tutta la molecola.



orbitali molecolari

Orbitali atomici del carbonio

^{12}C $1s^2, 2s^2, 2p^2$



Orbitale 2s



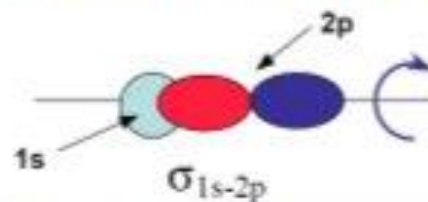
orbitale 2p



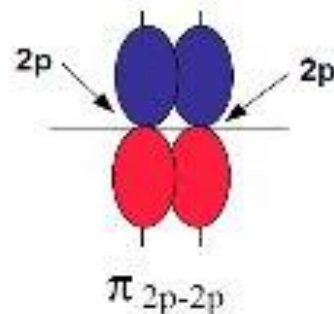
I tre orbitali 2p
($2p_x, 2p_y, 2p_z$)

Legame covalente secondo il modello del legame di valenza

- I legami si formano per sovrapposizione degli orbitali atomici
- Gli elettroni sono localizzati e condivisi
- Maggiore è la sovrapposizione, più forte è il legame
- Legame sigma (σ) deriva dalla sovrapposizione di orbitali atomici che ha luogo lungo l'asse che unisce i due nuclei



- Legame pi greco (π) deriva dalla sovrapposizione di 2 orbitali p paralleli fra loro e perpendicolari al legame σ

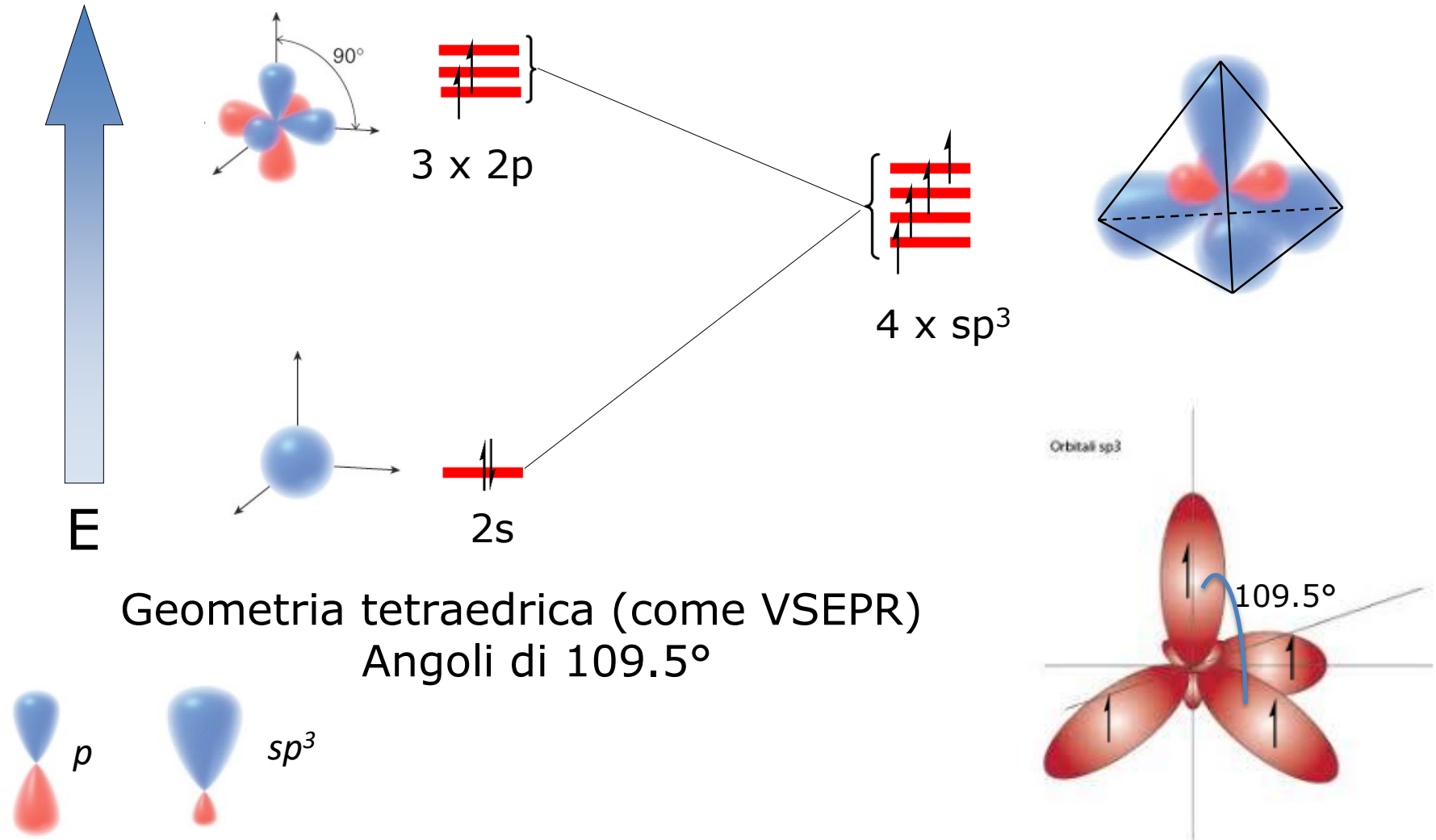


Orbitali di valenza

- L'idrogeno H usa l'orbitale atomico 1s per formare legami σ
- Il carbonio (e gli atomi della 2^a riga) usano orbitali atomici ibridi (sp^3 , sp^2 , sp) per formare legami σ .
- Il carbonio (e gli atomi della 2^a riga) usano orbitali atomici p per formare legami π che hanno un piano nodale.
- Gli orbitali atomici sovrappongono meglio nei legami σ (sovrapposizione co-lineare, lungo l'asse di legame) che nei legami π (sovrapposizione in parallelo).

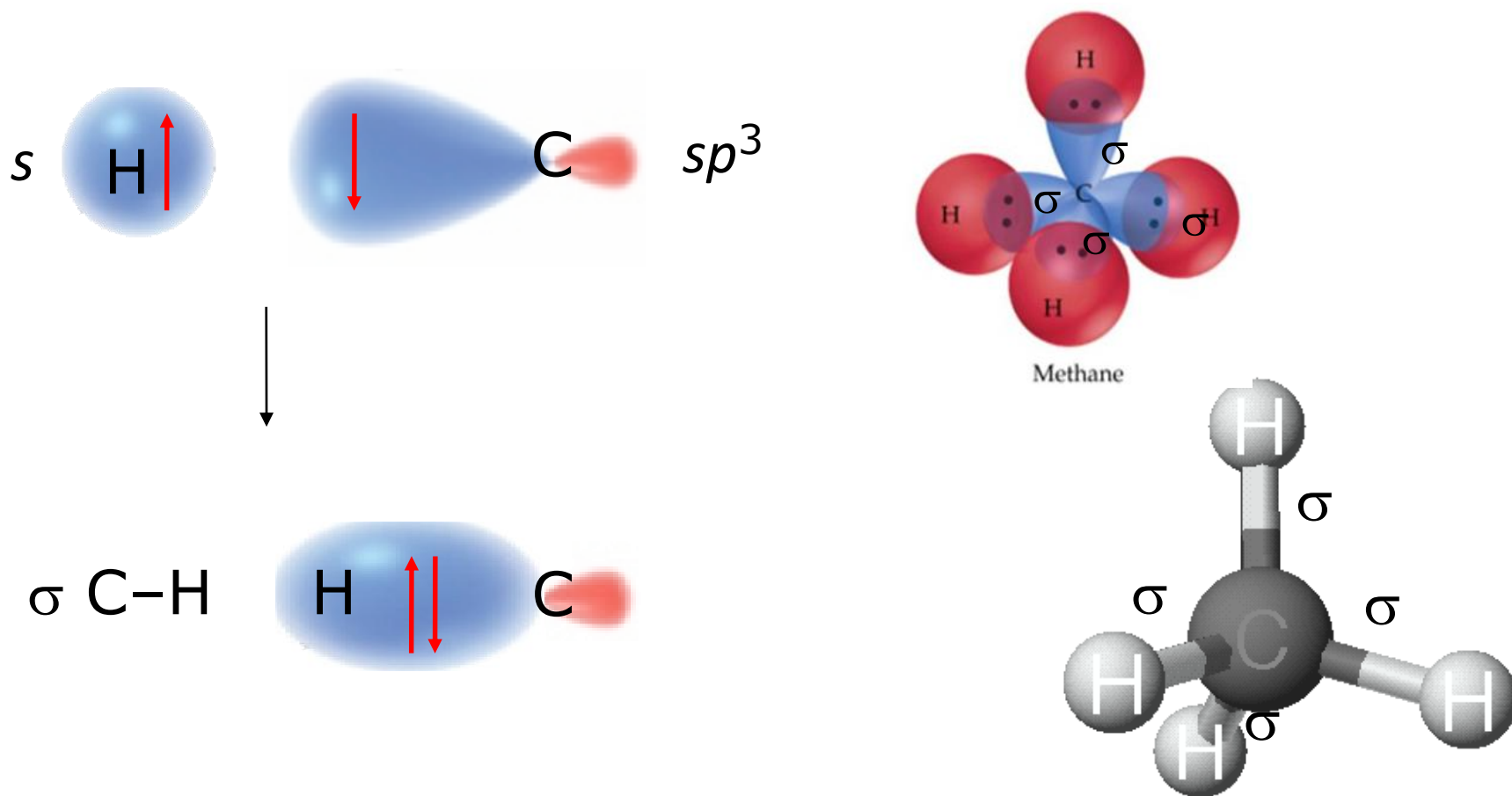
Ibridi sp^3

^{12}C $1s^2, 2s^2, 2p^2$

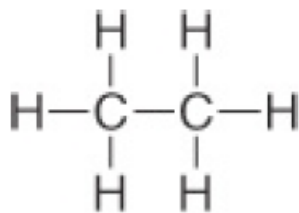


Metano

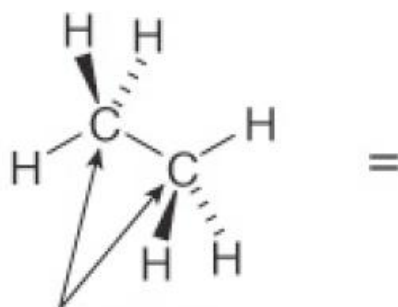
La sovrapposizione di un orbitale $1s$ dell'idrogeno ($1 e^-$) con un orbitale sp^3 del carbonio ($1 e^-$) forma un orbitale σ



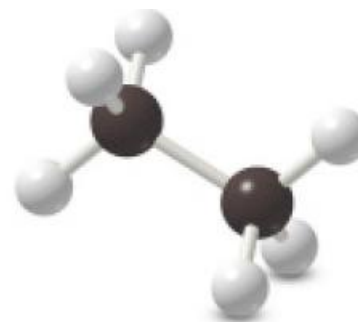
Etano



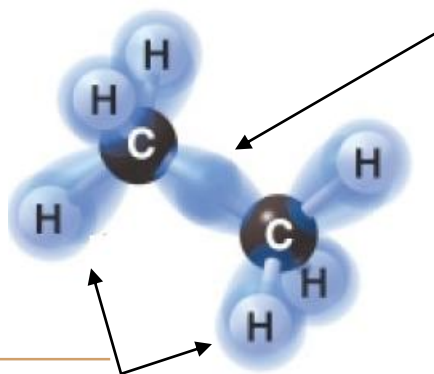
etano



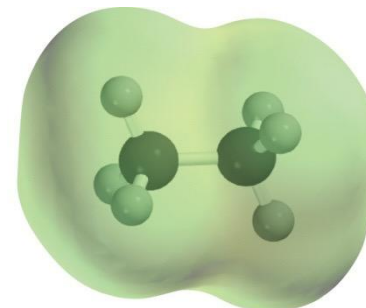
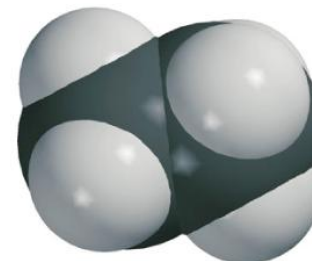
Orbitali sp^3 C
Geometria tetraedrica



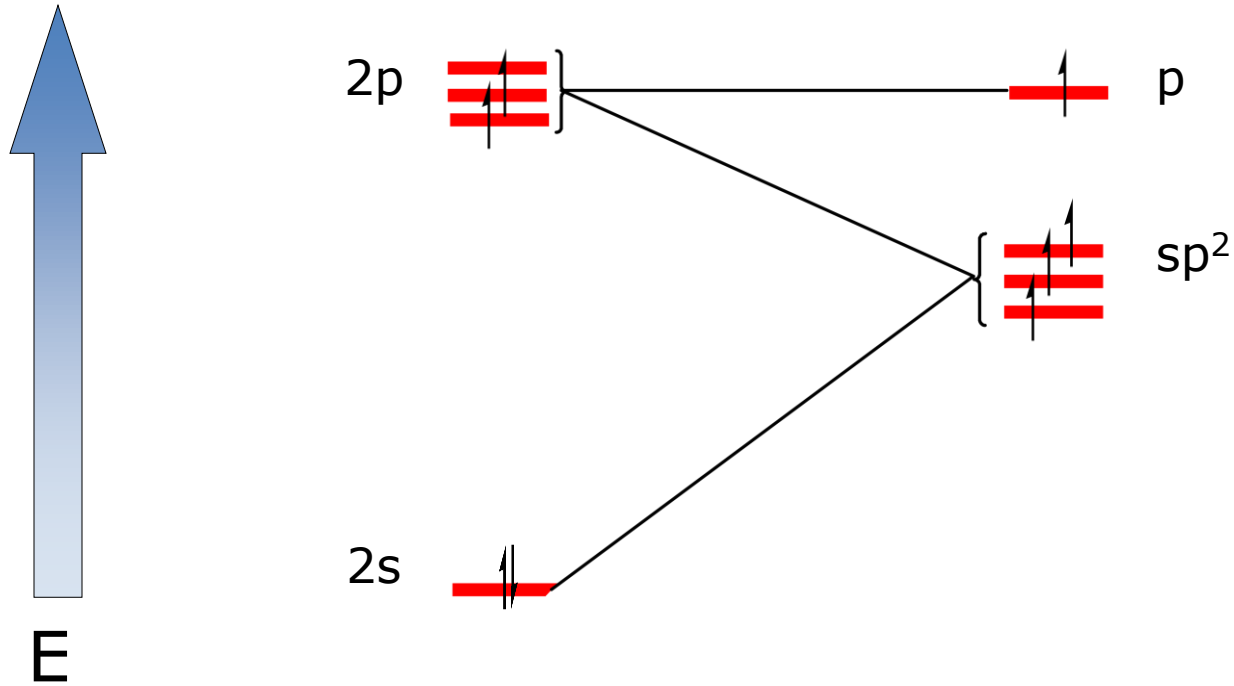
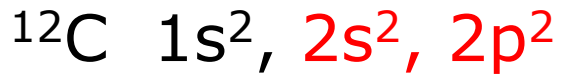
Due ibridi sp^3
sovrappongono per dare
un legame σ C-C



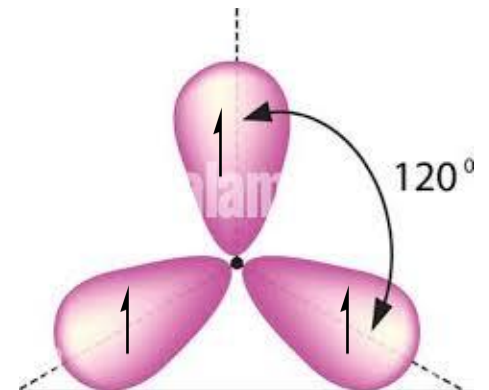
Gli ibridi sp^3 del C
sovrappongono con gli
orbitali atomici $1s$ dell' H
per dare i legami σ C-H.



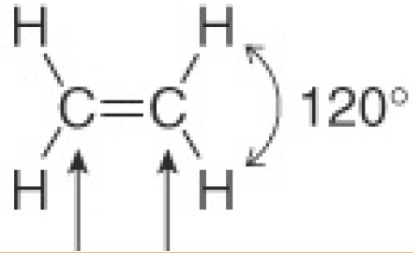
Ibridi sp^2



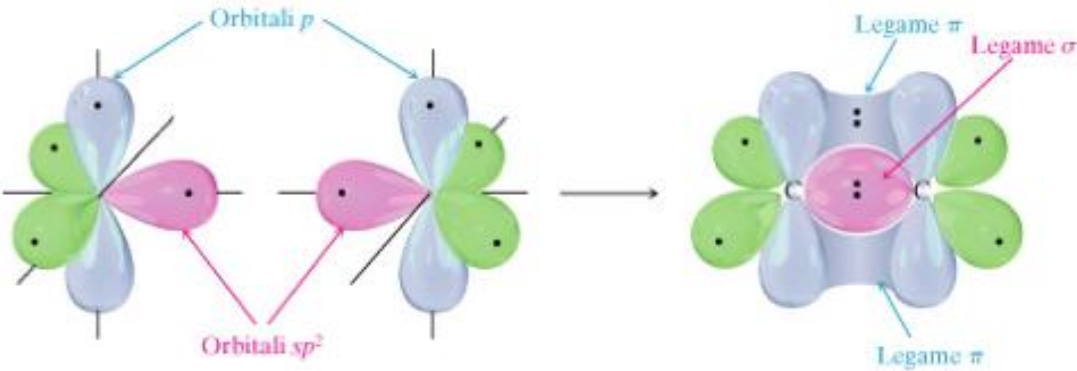
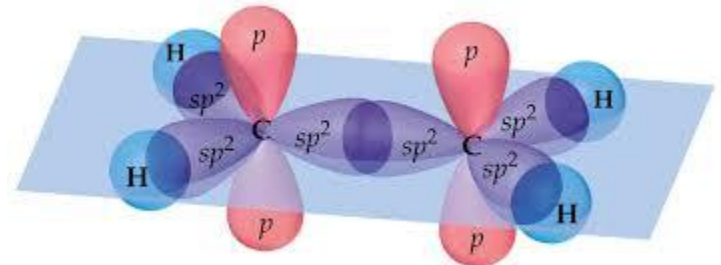
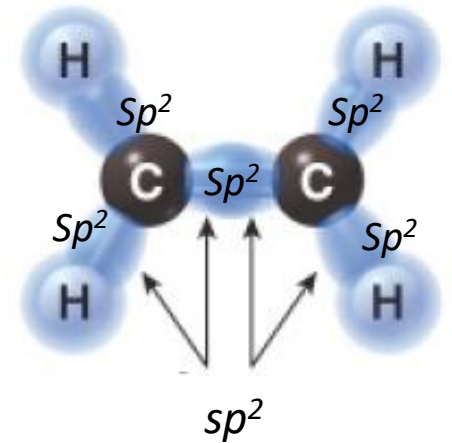
Geometria trigonale planare (come VSEPR)
angoli di 120°



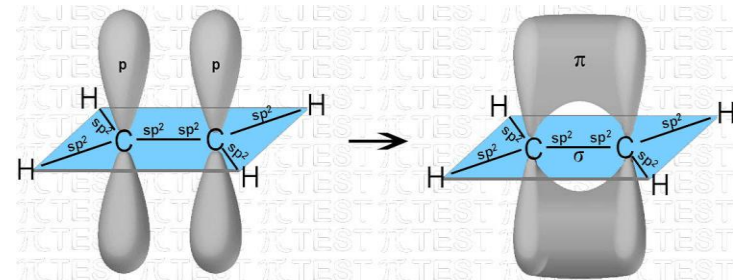
Etilene C_2H_4



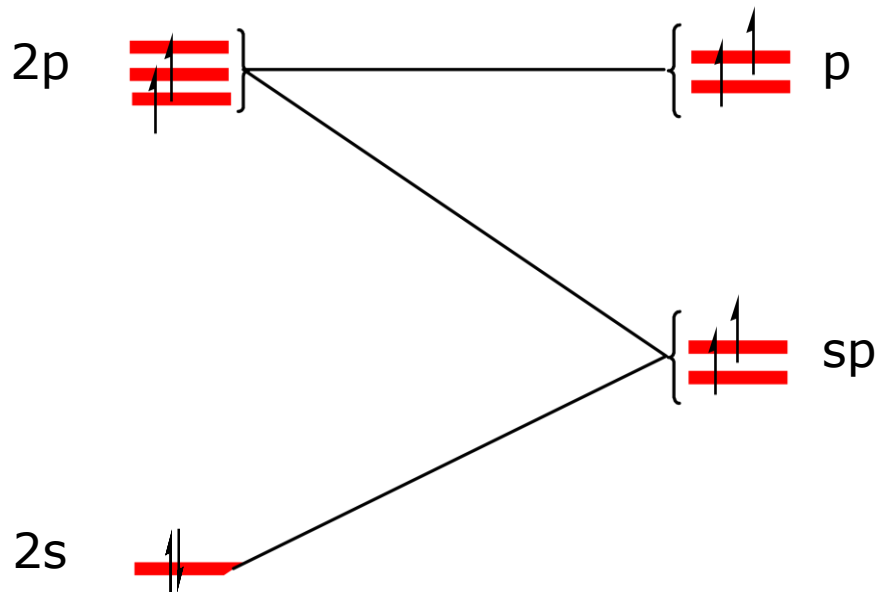
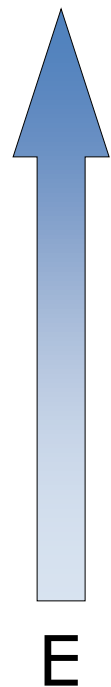
3 gruppi intorno al C
Gli atomi di C sono ibridati sp^2



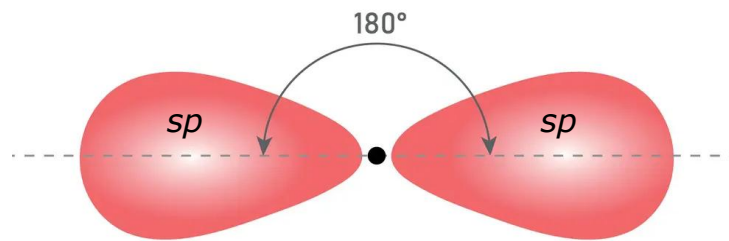
Doppio legame $C=C$
1 legame σ
1 legame π



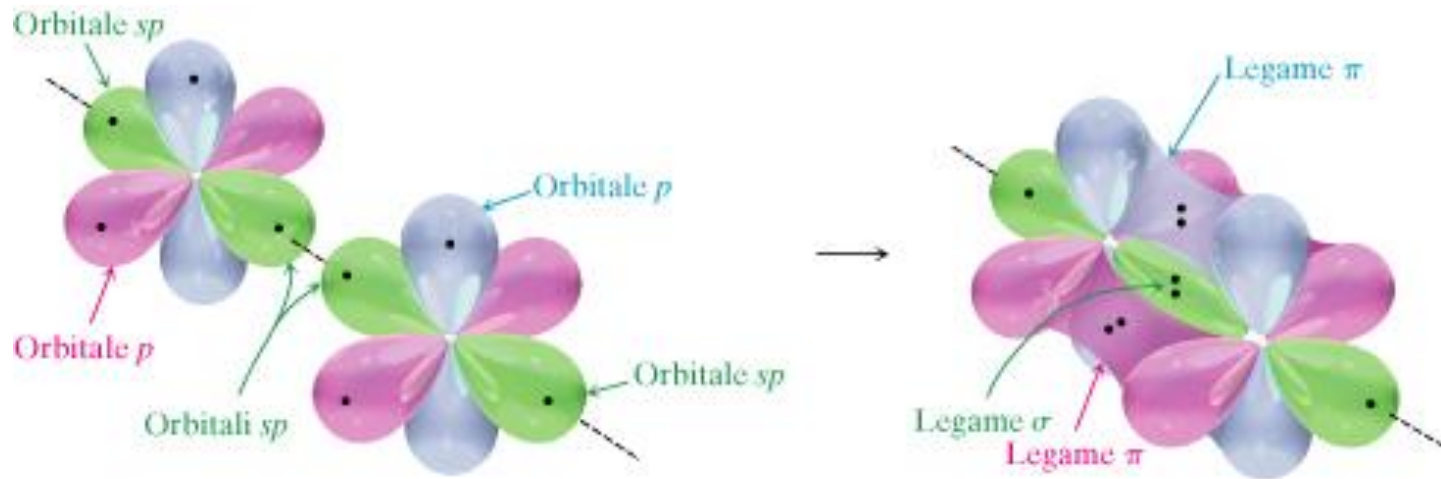
Ibridi sp



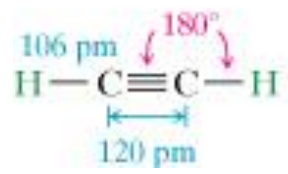
Geometria lineare (come VSEPR)
angoli di 180°



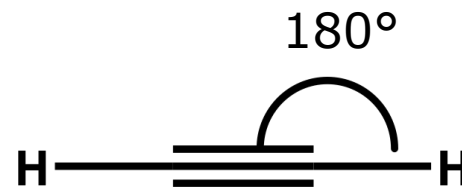
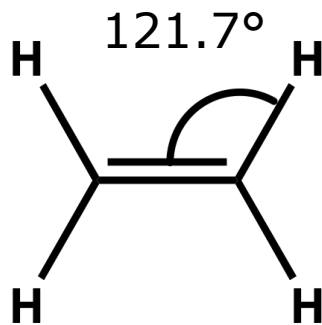
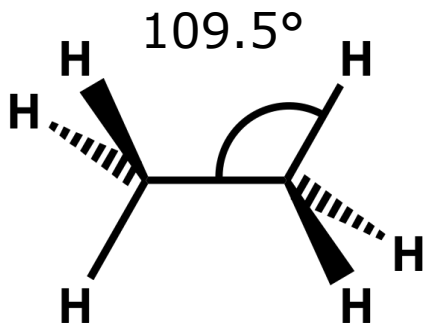
Acetilene C_2H_2



legame triplo $C\equiv C$



Strutture di C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2



d_{C-C} (Å)

1.54

1.33

1.20

d_{C-H} (Å)

1.10

1.08

1.06

E_{C-C} (kJ/M)

376

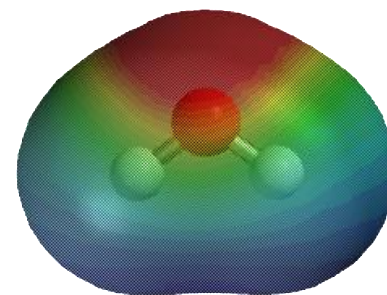
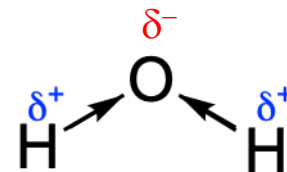
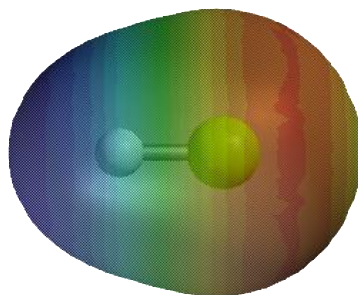
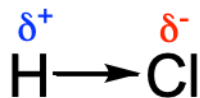
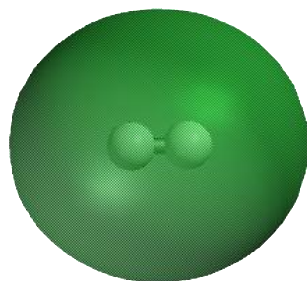
611

835

Legami Polari
Interazioni Intermolecolari
Legami Delocalizzati

Legami Covalenti Polari

- Nei legami polari, gli elettroni di legame sono attratti dall'atomo più elettronegativo.

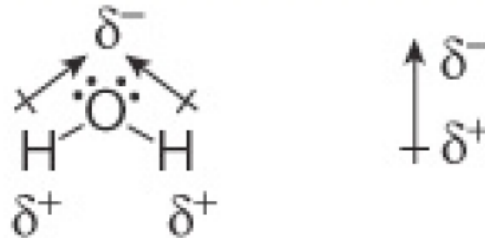


- Maggiore è la differenza di elettronegatività ΔX , maggiore è la polarità del legame covalente
 - $\Delta X > 1.9 \Rightarrow$ legame ionico
 - $\Delta X < 0.5 \Rightarrow$ legame covalente apolare (es.: C-H, C-C)
 - $\Delta X = 0.5 - 1.9 \Rightarrow$ legame covalente polare (O-H, N-H, C-O, C-F..)

Polarità delle molecole

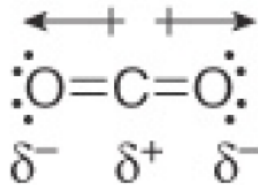
- Molecole polari hanno uno o più legami polari.

Es. H₂O

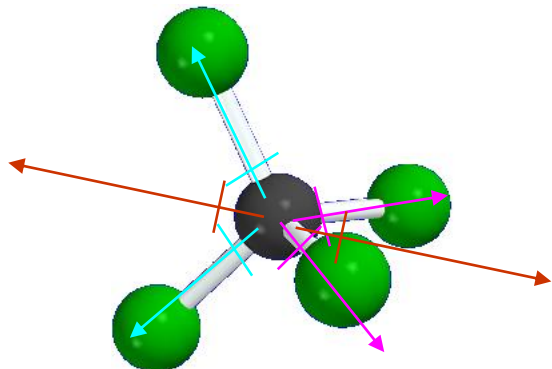


- Molecole apolari o non hanno legami polari o hanno legami polari i cui dipoli si annullano

- ES.: CO₂

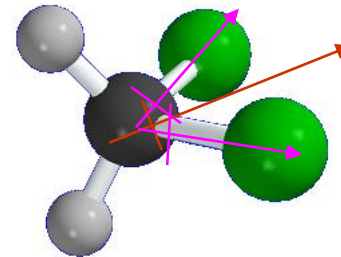


CCl₄ $\mu = 0$ D



I dipoli si annullano

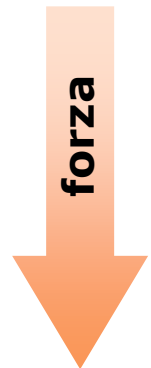
CH₂Cl₂ $\mu = 1.62$ D



I dipoli si sommano

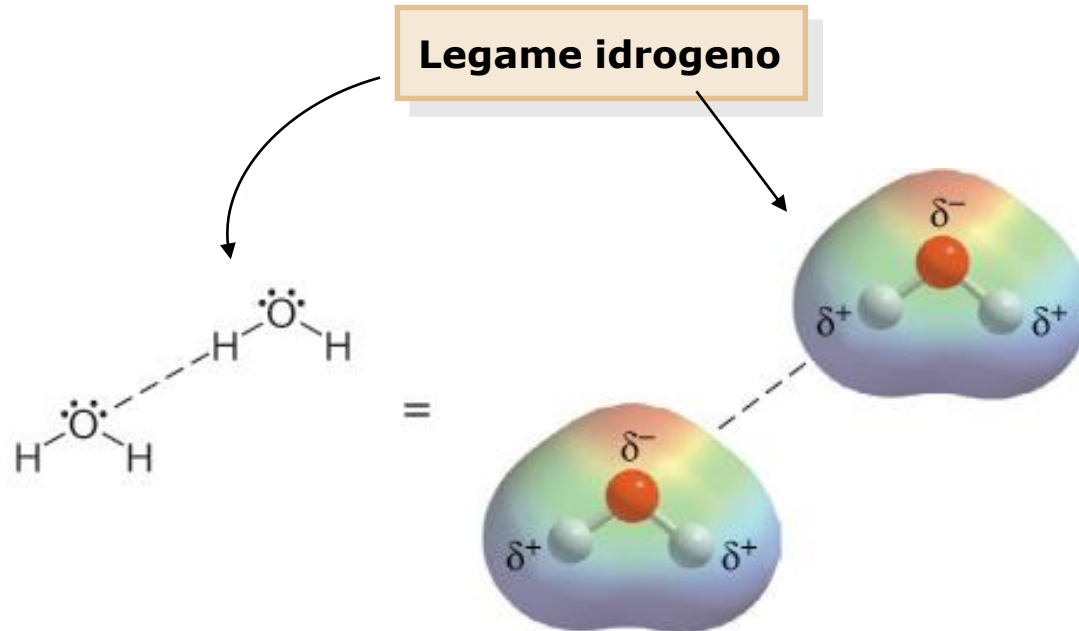
Interazioni Intermolecolari

- ❑ Interazioni intermolecolari sono anche chiamate interazioni non-covalenti o di non-legame
- ❑ Interazioni intermolecolari dipendono dal tipo e dal numero di gruppi funzionali
- ❑ Nelle molecole neutre ci sono tre tipi principali di interazioni intermolecolari.
 - Interazioni di Van der Waals (Forze di London) – VDW
 - Interazioni dipolo-dipolo – DD
 - Legami idrogeno – HB

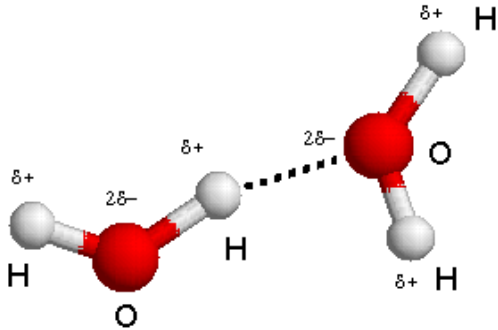


Il Legame Idrogeno

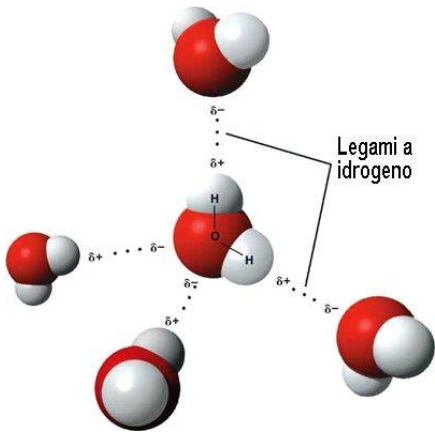
- Il legame idrogeno è un'interazione elettrostatica fra un gruppo O-H o N-H e un lone pair su un O o su un N.



Il Legame Idrogeno



Il legame idrogeno è altamente direzionale
La massima forza si ottiene con una geometria lineare tra i tre atomi coinvolti



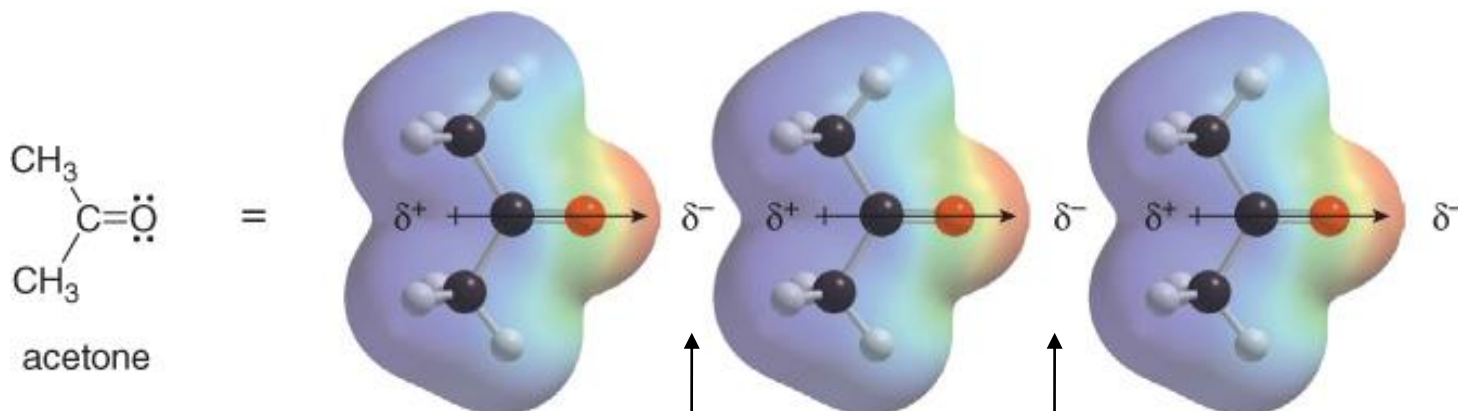
Ogni molecola d'acqua può formare fino a quattro legami idrogeno, creando una struttura tetraedrica.

Punti di ebollizione di molecole con legami idrogeno

	<i>MW</i>	<i>b.p. (°C)</i>	<i>H-bond</i>
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	30	-89	<i>none</i>
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	31	-6	<i>weak</i>
$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	32	65	<i>strong</i>

Interazioni Dipolo-Dipolo

- Interazioni dipolo-dipolo sono forze di attrazione fra i dipoli permanenti di due molecole.

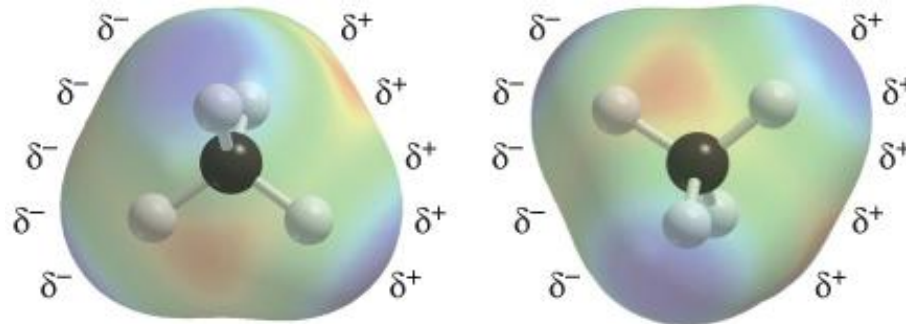


Interazioni dipolo-dipolo		
	<i>MW</i>	<i>b.p.</i> (°C)
	56	-5
	58	56

Forze di Van der Waals (London)

- ❑ Forze di VdW sono interazioni deboli che si originano da variazioni momentanee della distribuzione di densità elettronica.
- ❑ Sono le uniche forze di attrazione in molecole apolari.

Interazioni di Van der Waals fra due molecole di CH_4

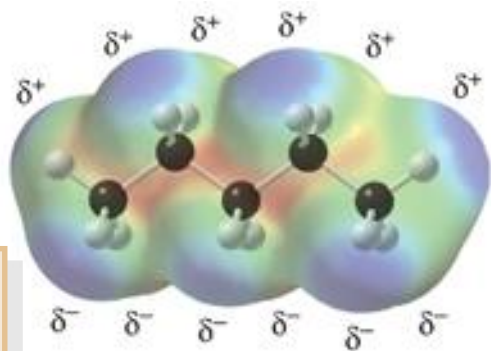


I dipoli si generano da una asimmetria istantanea della densità elettronica

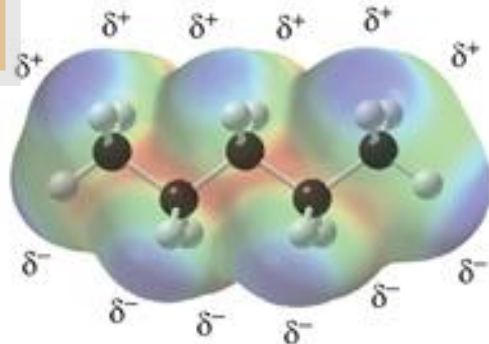
Forze di Van der Waals (London)

- Le interazioni di Van der Waals sono presenti in tutte le molecole.
- Più grande è l'area superficiale, più numerose sono le interazioni fra due molecole e più forti sono le forze intermolecolari.

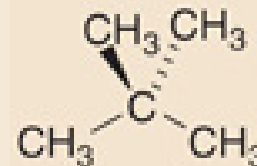
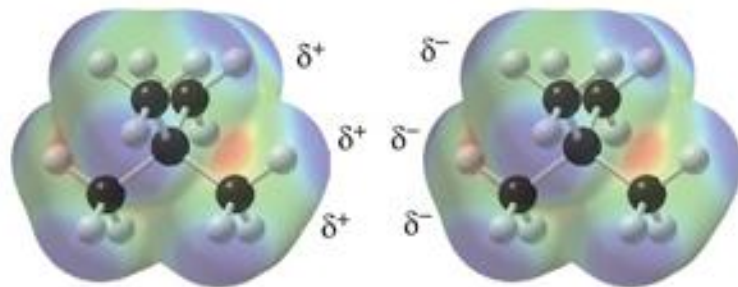
Molecole lineari, cilindriche:
Interazioni più forti



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
n-pentano
***b.p.* 36 °C**



Molecole sferiche, compatte:
Interazioni più deboli



neopentano
***b.p.* 10 °C**


Sommario

Interazioni	Forza relativa	Presenti in	Esempi
Van der Waals VDW	Molto deboli	Tutte le molecole	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Dipolo-dipolo DD	Deboli	Dipoli Permanenti	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Hydrogen bond HB	Forti	Molecole con OH, NH, gruppi funzionali	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Legame ionico	Molto forti	Composti ionici	NaCl, LiF

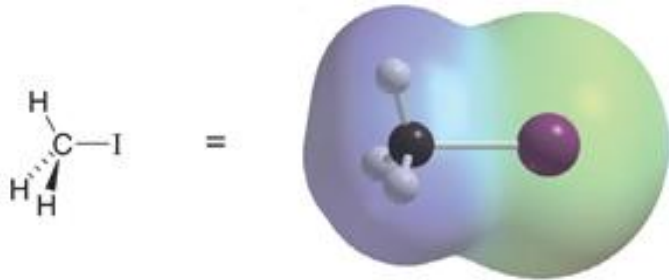
Molecole polari interagiscono più fortemente di quelle apolari

Punti di ebollizione e di fusione (B.p. e M.p.)

- ❑ Il punto di ebollizione è la temperatura a cui la pressione di vapore di un liquido è uguale alla pressione esterna.
- ❑ Il punto di fusione è la temperatura a cui si ha il passaggio da solido a liquido
- ❑ E' richiesta energia per rompere le interazioni intermolecolari.
- ❑ Più intense le interazioni intermolecolari, più elevati i b.p.
- ❑ Composti con M.W. simili:

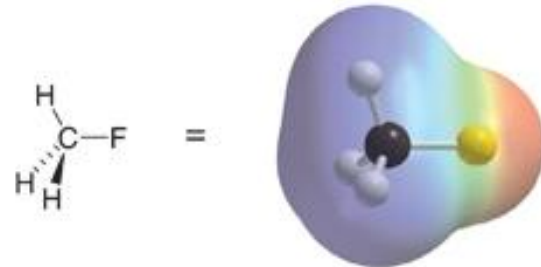
Van der Waals	Dipolo-dipolo	Legame idrogeno
Punto di ebollizione e di fusione 		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
pentano (m.w. 72)	butanale (m.w. 72)	1-butanolo (m.w. 74)
bp = 36 °C	bp = 76 °C	bp = 118 °C
mp = -130 °C	mp = -96 °C	mp = -90 °C

Punto di ebollizione



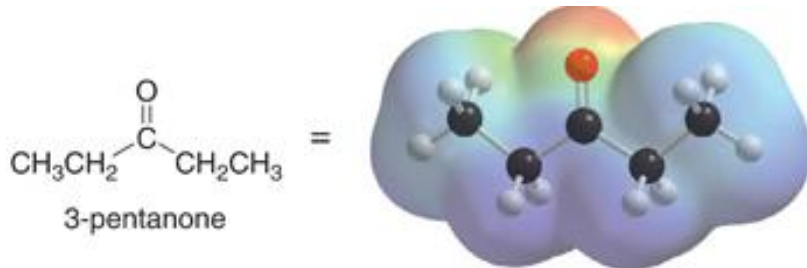
b.p. = 42 °C

**I è più grande
e polarizzabile**



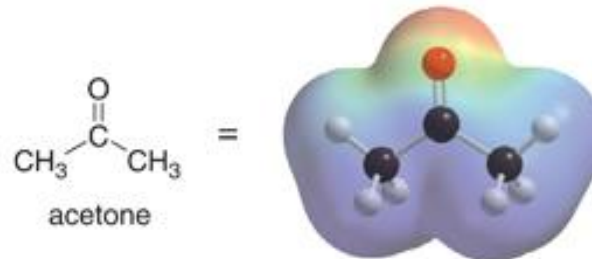
b.p. = -78 °C

**F è più piccolo e
non polarizzabile**



b.p. = 102 °C

Maggiore area superficiale



b.p. = 56 °C

Minore area superficiale

Punto di Fusione (M.p.)

- M.p. e b.p. seguono lo stesso trend.



pentano

mp = $-130\text{ }^\circ\text{C}$



butanale

mp = $-96\text{ }^\circ\text{C}$



1-butanolo

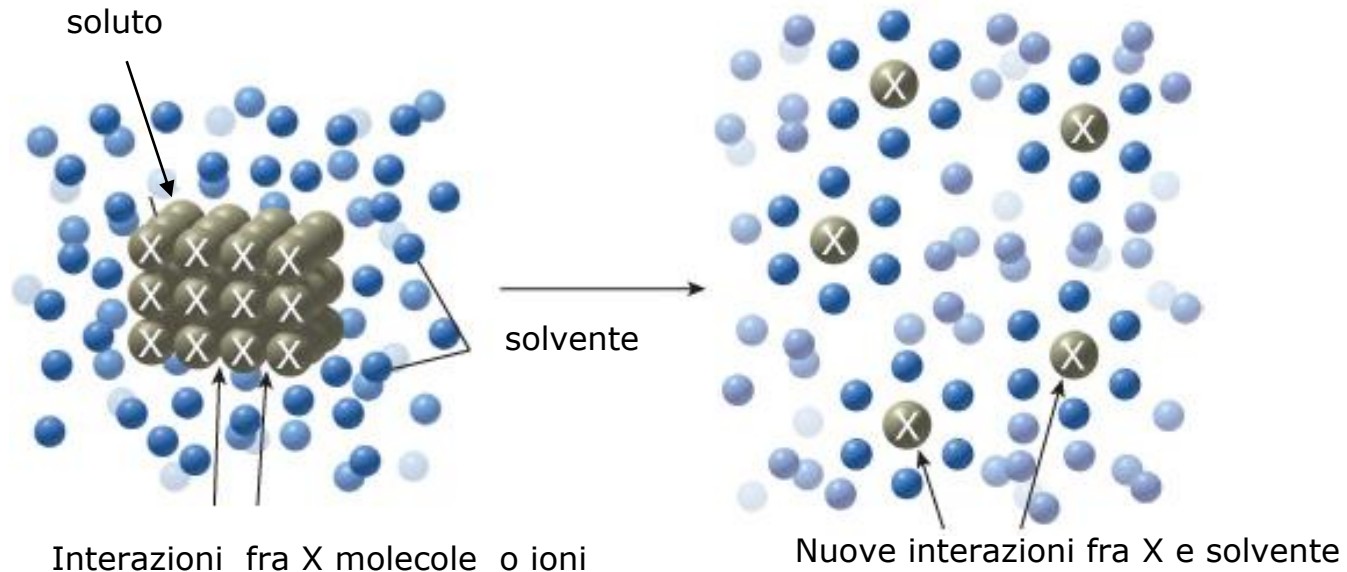
mp = $-90\text{ }^\circ\text{C}$

Punto di fusione



Solubilità'

- La solubilità è la misura del grado in cui un composto (soluto) si scioglie in un liquido (solvente).
- Interazioni fra molecole sono sostituite da interazioni con il solvente.

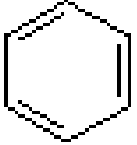


- Composti si sciolgono nei solventi con cui interagiscono più efficientemente
- "Il simile scioglie il suo simile."
- Composti polari si sciolgono in solventi polari, composti apolari o debolmente polari si sciolgono in solventi apolari/debolmente polari.

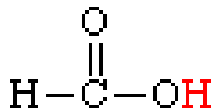
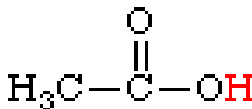
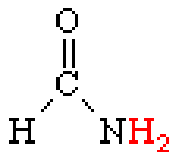
Solventi

- I solventi sono generalmente classificati in tre categorie:
 - *polari protici: contengono gruppi OH.*
 - *polari aprotici: hanno un elevato momento di dipolo ma non contengono gruppi OH.*
 - *apolari: hanno una bassa costante dielettrica. Non sono miscibili in H₂O*

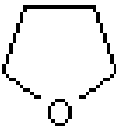
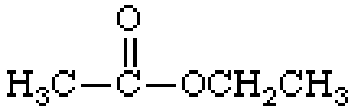
Solventi Apolari

Nome	Structure	b.p., °C	Momento di dipolo	Costante dielettrica
Esano	CH₃(CH₂)₄ CH₃	69	----	2.02
Benzene		80	0	2.28
Carbonio tetracloruro	CCl₄	76	0	2.24

Solventi Polari Protici

Nome	Struttura	b.p., °C	Momento di dipolo	Costante dielettrica
acqua	H-OH	100	1.85	80
metanolo	CH ₃ -OH	68	1.70	33
etanolo	CH ₃ CH ₂ -OH	78	1.69	24.3
1-propanolo	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -OH	97	1.68	20.1
1-butanolo	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -OH	118	1.66	17.8
<i>Acido formico</i>		100	1.41	58
<i>Acido acetico</i>		118	1.74	6.15
formamide		210	3.73	109

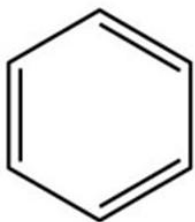
Solventi Polari Aprotici

Name	Struttura	b.p., °C	Momento di dipolo	Costante dielettrica
Acetone	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	56	2.88	20.7
Tetraidrofurano (THF)		66	1.63	7.52
Etere dietilico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	35	1.15	4.34
Acetato di etile		78	1.78	6.02
Acetonitrile	CH_3CN	81	3.92	36.6
N,N- dimetilformamide (DMF)	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	153	3.82	38.3
Diclorometano	CH_2Cl_2	40	1.60	9.08
Dimetilsolfossido (DMSO)	$(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$	189	3.96	47.2

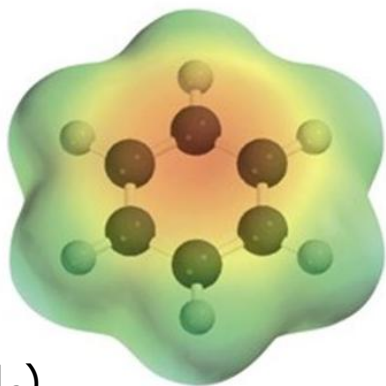
Elettroni e legami π delocalizzati. Risonanza

- Ci sono alcune molecole la cui struttura e proprietà non possono essere spiegate dal modello degli orbitali di valenza con elettroni localizzati (= da una singola struttura di Lewis)
- In questo caso, una singola struttura di Lewis è sostituita da un set di strutture di Lewis chiamate STRUTTURE LIMITE DI RISONANZA, nessuna delle quali rappresenta la molecola reale.
- Le strutture limite di risonanza hanno la stessa disposizione degli atomi ma una diversa distribuzione di elettroni (elettroni π e coppie di non legame).
- La molecola reale è un IBRIDO DI RISONANZA di queste strutture, cioè una struttura che ha le caratteristiche di tutte le forme limite.

Risonanza – Legami delocalizzati



Benzene (C₆H₆)



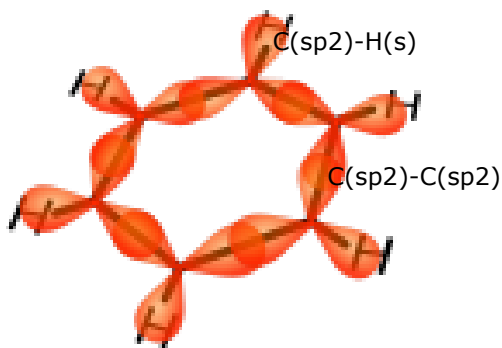
Caratteristiche:

Struttura simmetrica

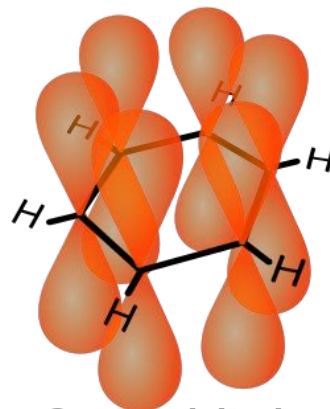
6 legami C-C identici

Equidistribuzione della densità elettronica

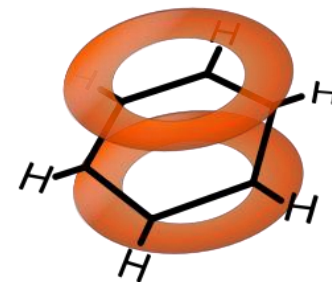
Stabilità



Ogni atomo di C è ibridato sp²
6 legami σ C-C
6 legami σ C-H



6 orbitali p non ibridati paralleli
Ogni orbitale p sovrappone con i due p adiacenti

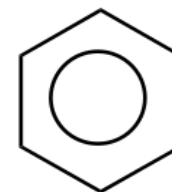
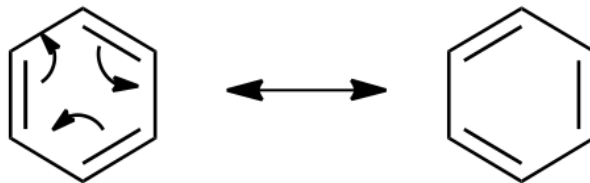
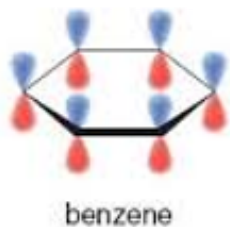


Nube π delocalizzata

Risonanza

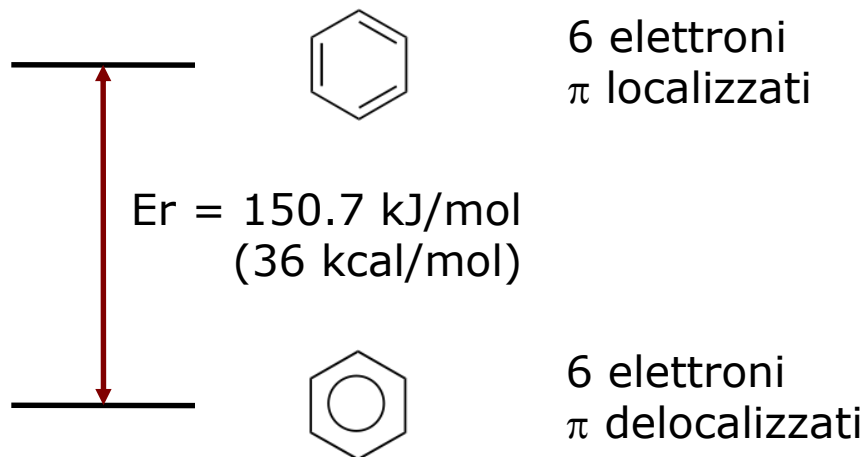
Strutture di risonanza
di Kekulé

Ibrido di
risonanza



Le due strutture limite
in questo caso sono equivalenti

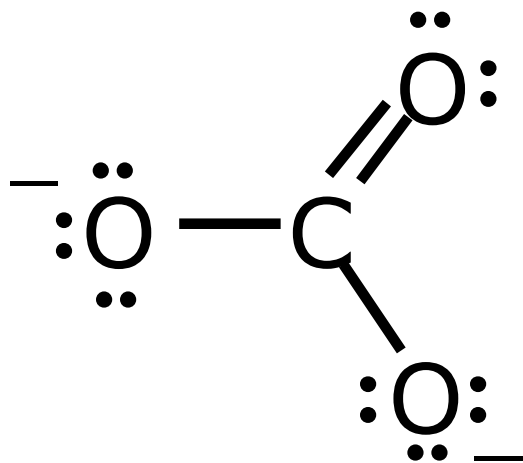
Stabilità:



- L'energia di risonanza (o di delocalizzazione) è la differenza fra l'energia (calcolata) delle strutture di risonanza e quella (misurata) dell'ibrido (molecola reale).
- La stabilizzazione per risonanza è massima quando le strutture di risonanza sono equivalenti

Struttura dello ione carbonato (CO_3^{2-})

Le caratteristiche di uno ione carbonato non vengono spiegate da una sola struttura di Lewis



Questo è un sistema non simmetrico

Tipiche lunghezze di legame

C=O	1.22 Å	corto
C—O	1.43 Å	lungo

ma

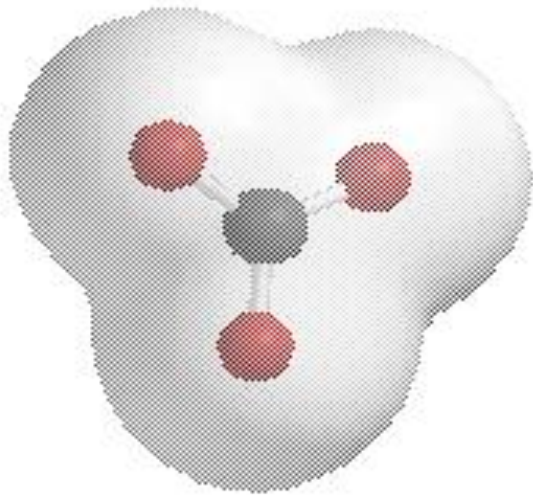
Tutte le lunghezze di legame sono uguali nello ione carbonato (1.30 Å)

determinate dalla cristallografia raggi-X di cristalli di CaCO_3

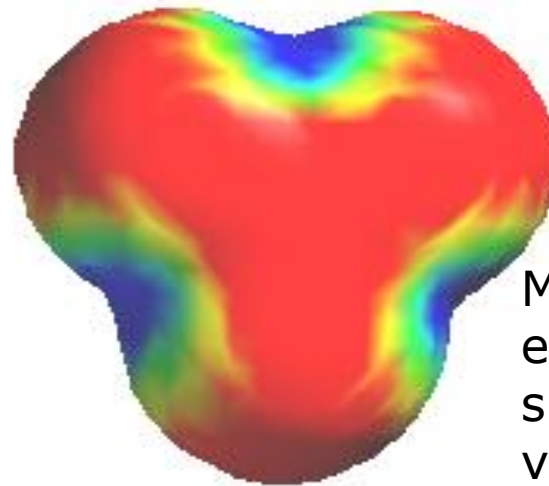
Mappa di densità elettronica dello Ione carbonato

INOLTRE: La carica negativa è equidistribuita sui 3 ossigeni.

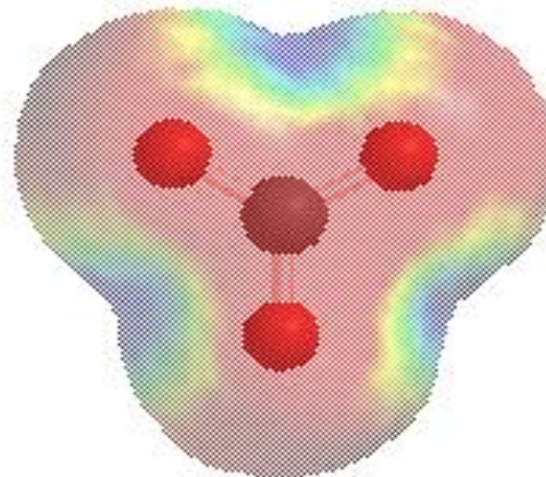
rosso = negativo
blu = positivo



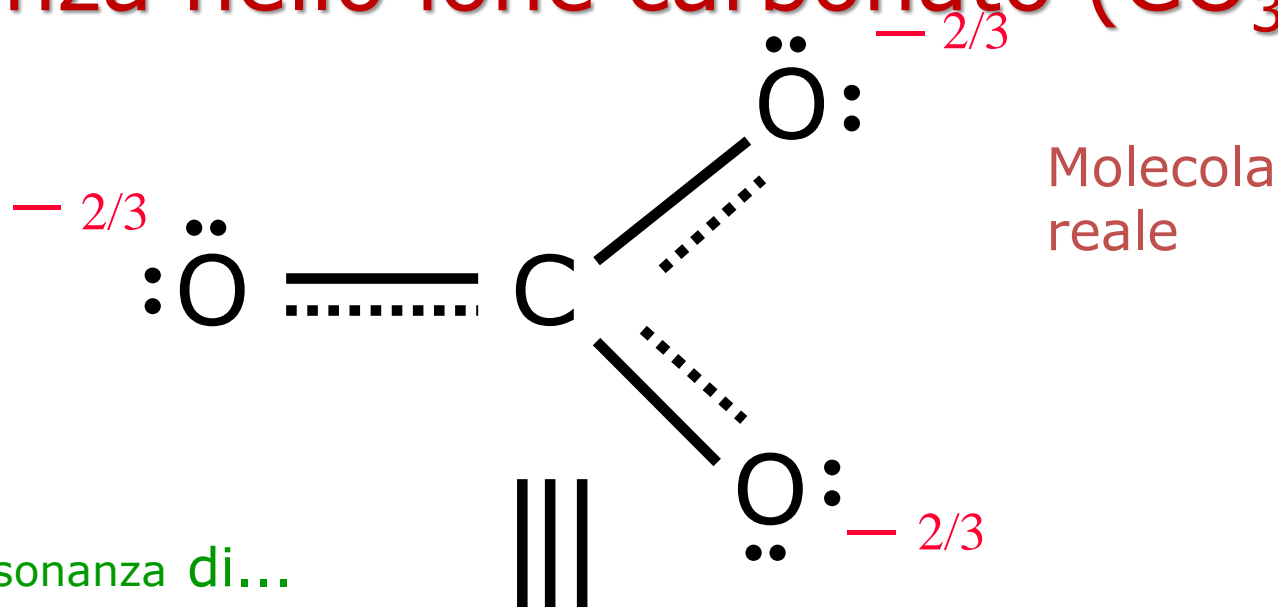
Superficie di van der Waal's



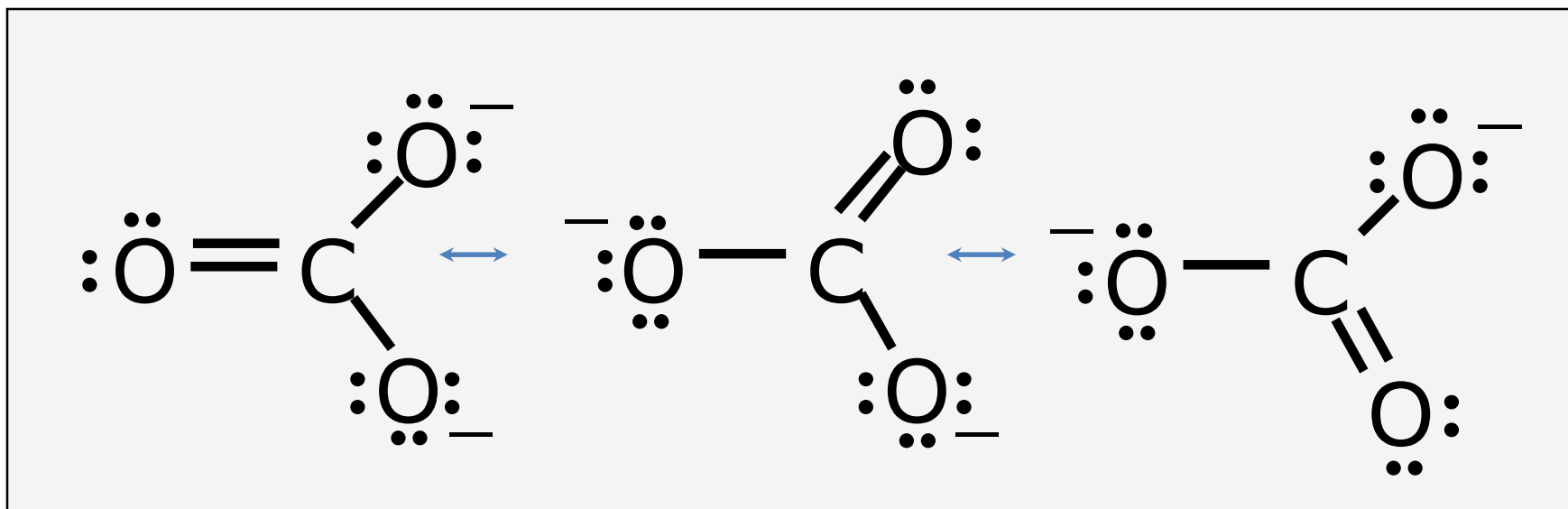
Mappa di potenziale elettrostatico sulla superficie di van der Waal's



Risonanza nello ione carbonato (CO_3^{2-})



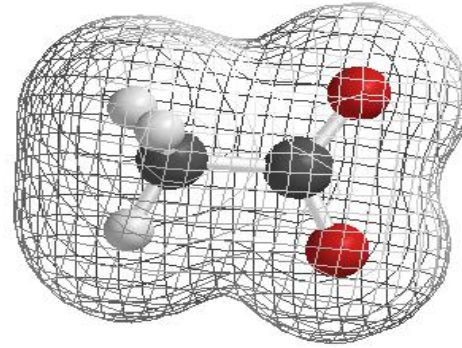
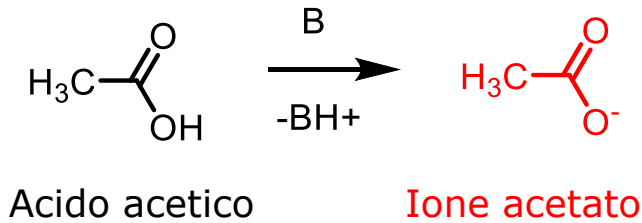
Ibrido di risonanza di...



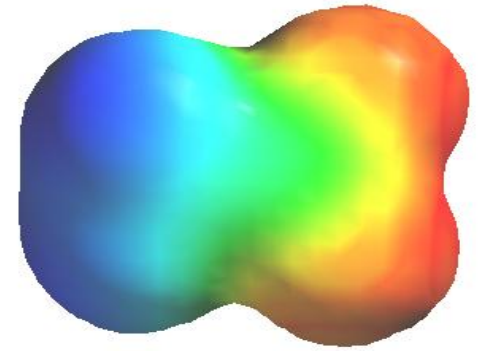
... strutture immaginarie

3 strutture limite equivalenti

Esempio: ione acetato

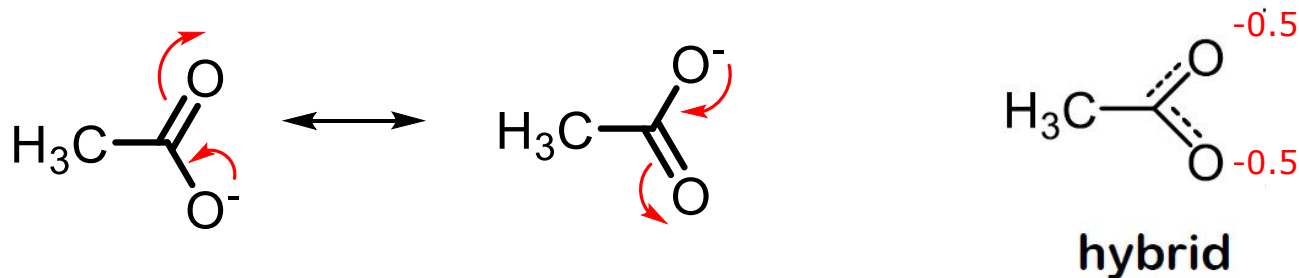


Superficie di van der Waals



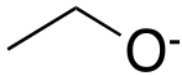
Mappa di densità elettronica

I due legami C-O sono identici, di lunghezza intermedia fra singolo e doppio
La carica negativa è **delocalizzata** sui due atomi di ossigeno
La molecola è completamente SIMMETRICA
E' rappresentata compiutamente dall'ibrido di risonanza fra due forme limite:



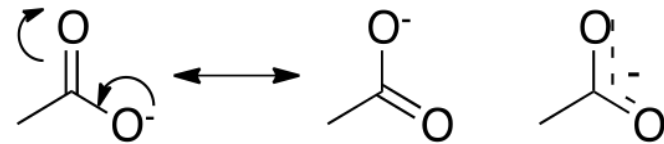
Risonanza dello ione acetato

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: pK_a 16



Carica
localizzata
Meno stabile

CH_3COOH : pK_a 4.75



Strutture limite

Ibrido di
risonanza

Carica
delocalizzata
Più stabile

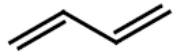
Risonanza

1. Strutture di risonanza non sono reali. Nessuna singola struttura di risonanza può rappresentare adeguatamente la struttura reale di una specie con elettroni delocalizzati.
2. Strutture di risonanza non sono **isomeri**. Esse differiscono solo per la distribuzione degli elettroni, non per la disposizione dei nuclei.
3. Strutture di risonanza non sono in equilibrio.
4. **L'energia di risonanza** (o di delocalizzazione) è la differenza fra l'energia (calcolata) della struttura limite più stabile e quella (misurata) dell'ibrido (molecola reale).
5. **Strutture Equivalenti:** Maggiore è il numero di strutture di risonanza equivalenti, maggiore è la stabilizzazione della molecola.
6. Quando un le strutture limite sono non equivalenti e hanno energie (calcolate) diverse l'ibrido ha maggiori caratteristiche della struttura limite più stabile.

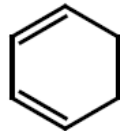
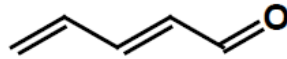
Coniugazione e risonanza

La **delocalizzazione** degli elettroni è tipica dei sistemi CONIUGATI
I sistemi coniugati hanno almeno tre orbitali p adiacenti paralleli

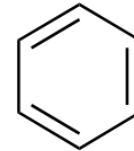
1. Sistemi con doppi legami coniugati



Vedi il capitolo:
Dieni coniugati



Vedi il capitolo:
Dieni coniugati

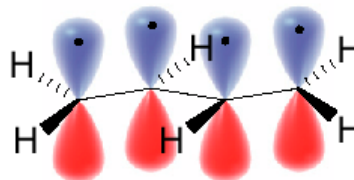


Legame π

Legame σ

1,3-butadiene

Legame π



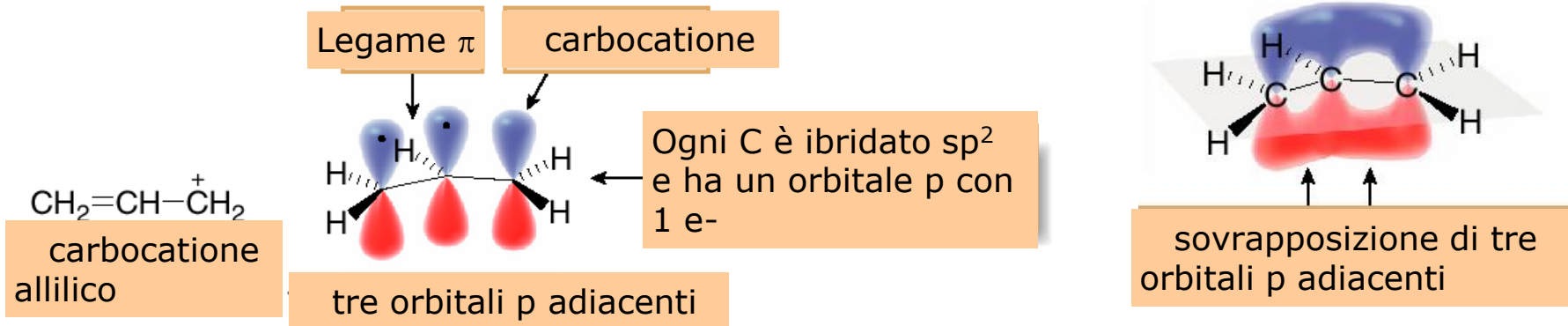
4 orbitali p adiacenti

Ogni C è ibridato sp^2
e ha un orbitale p con 1 e-

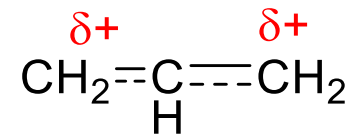
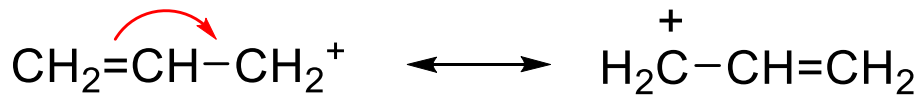
Scrivere strutture di risonanza

1. Cationi adiacenti a un legame π

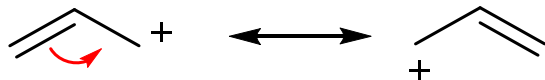
- Il carbocatione allilico è un esempio di **sistema coniugato**



Come si rappresenta?



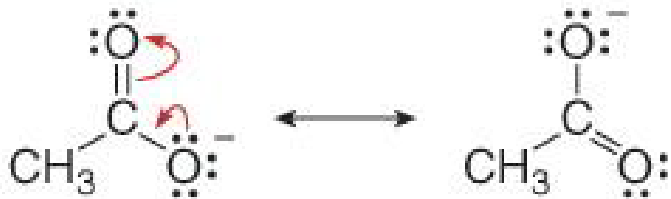
IBRIDO DI RISONANZA



- La coniugazione stabilizza il carbocatione allilico
- Il carbocatione allilico è stabilizzato per risonanza
- La sua energia di risonanza è la differenza fra l'energia (calcolata) delle sue strutture limite e quella (misurata) della molecola reale

Scrivere strutture di risonanza

2. Atomi con un lone pair adiacente a un legame π : anioni



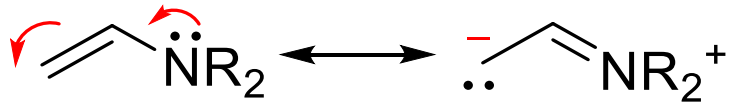
Esercizio: scrivere gli ibridi di risonanza



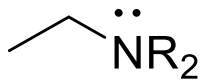
Strutture di risonanza non equivalenti
Quale contribuisce di più all'ibrido?
Come si definisce l'Energia di risonanza?

Scrivere strutture di risonanza

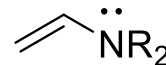
3. Atomi con una coppia adiacente a un legame π in molecole neutre



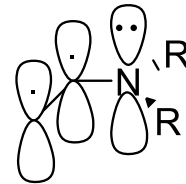
Qual è la struttura di risonanza più stabile?



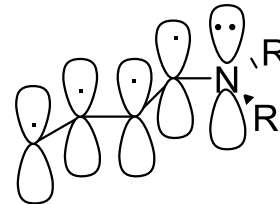
No legami π :
Coppia elettronica localizzata
in orbitale sp^3



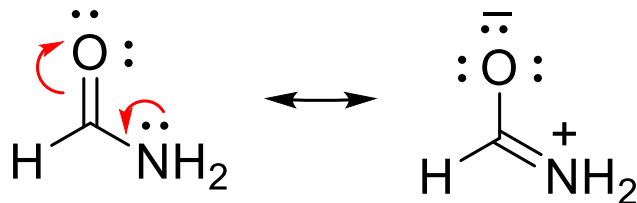
Coppia elettronica delocalizzata
in orbitale sp^2



Azoto trigonale sp^3



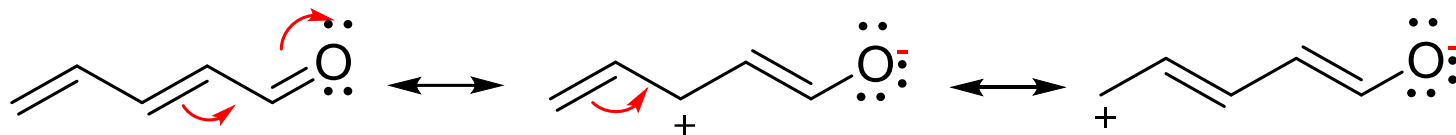
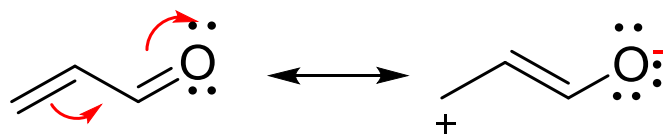
Azoto trigonale sp^2



Esercizio: scrivere l'ibrido di risonanza

Scrivere strutture di risonanza

4. Doppi legami coniugati



Le strutture neutre contribuiscono di più all'ibrido

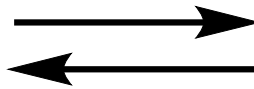
Esercizio: scrivere gli ibridi di risonanza

Freccia di risonanza

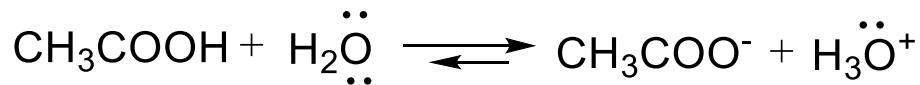
Per correlare le strutture limite di risonanza si usa il simbolo della freccia a doppia punta



Da non confondere con la doppia freccia delle reazioni di equilibrio:



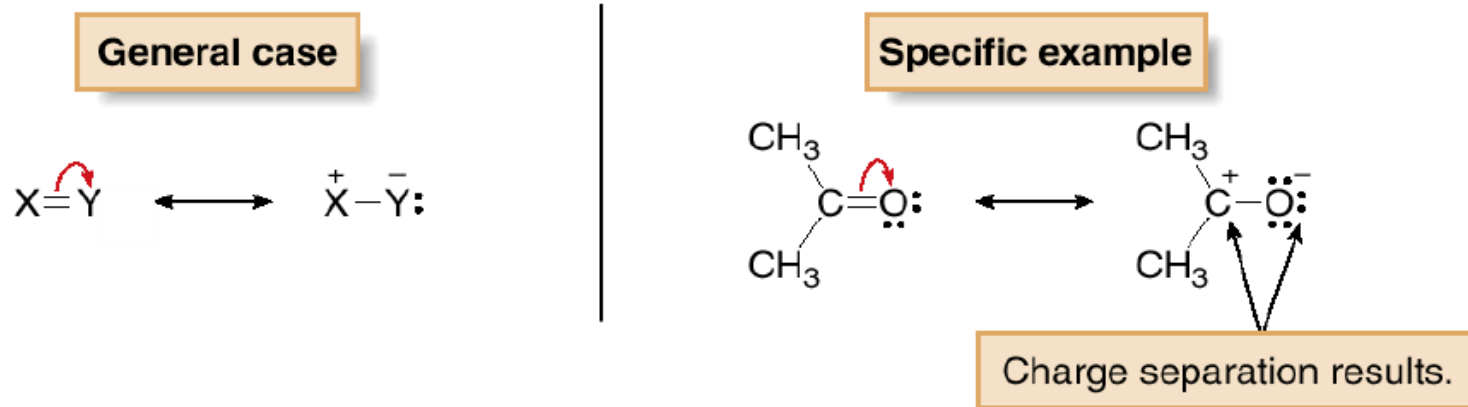
risonanza



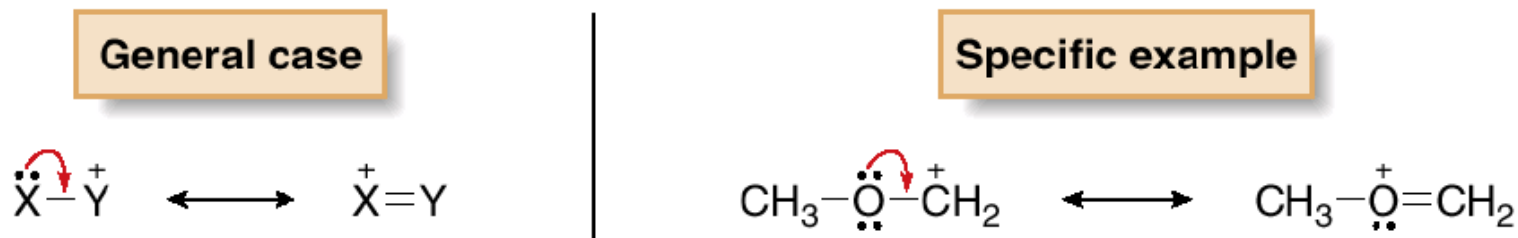
equilibrio

Altri sistemi descritti da forme di risonanza

3. Doppi legami polari

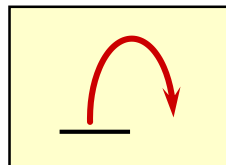
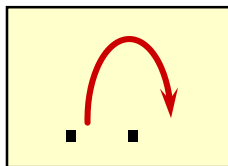


4. Coppia elettronica adiacente a una carica positiva



Frecce ricurve

In chimica organica, una freccia ricurva indica il movimento di una coppia di elettroni.

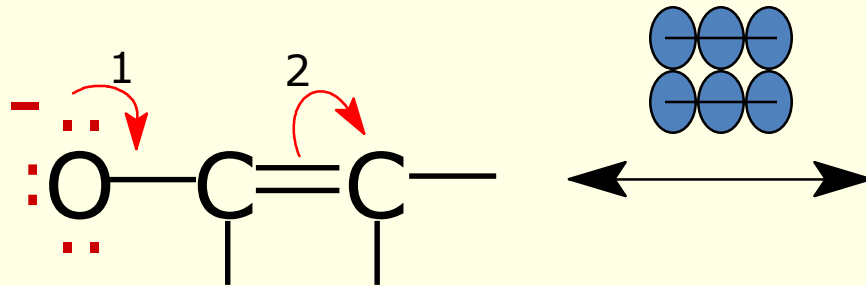


Frecce di spostamento: risonanza

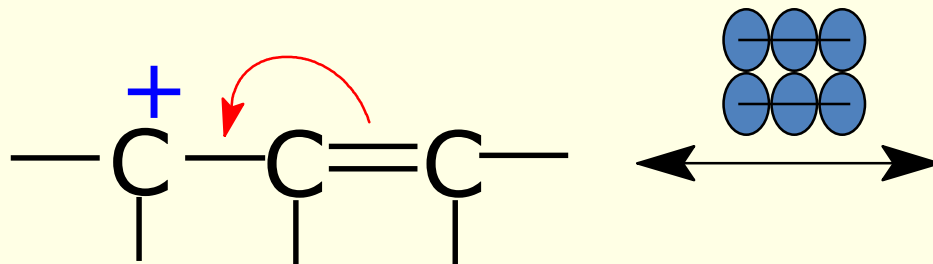
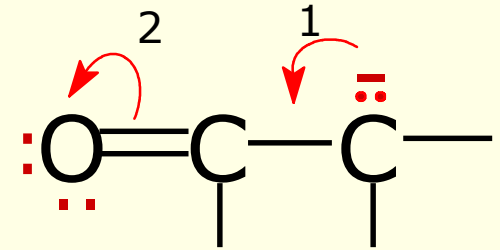
LE REGOLE PER ANIONI E CATIONI

ANIONE

Muovere gli elettroni dalla carica negativa

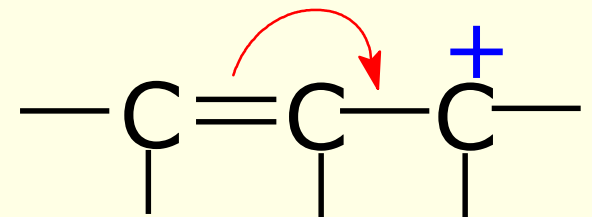


la carica si muove -
nessuna carica nuova



CATIONE

Muovere gli elettroni verso
la carica positiva

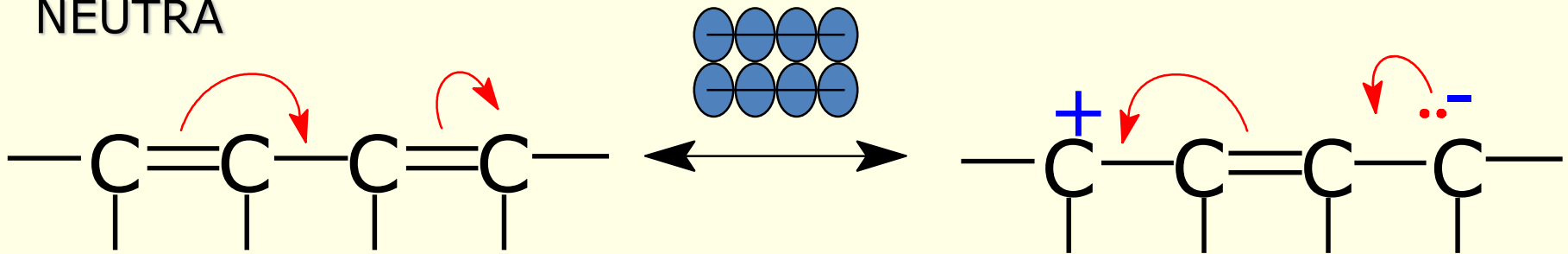


la carica si muove
nessuna carica nuova

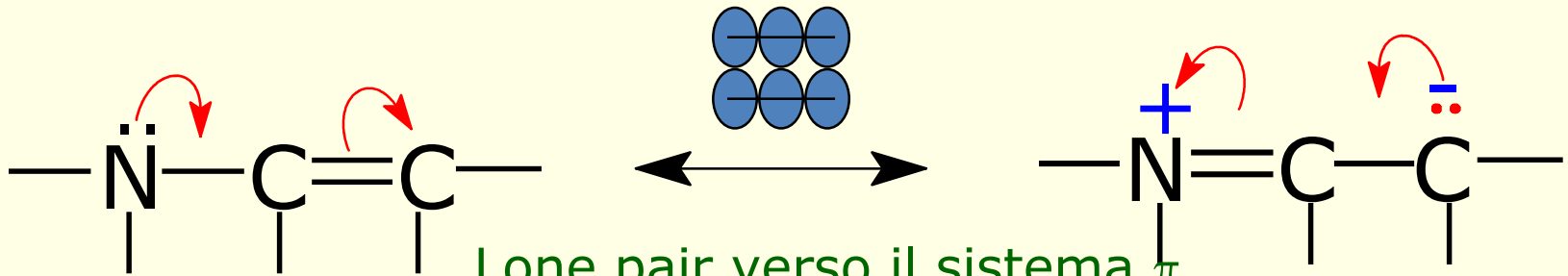
Frecce di spostamento: risonanza

REGOLE PER MOLECOLE NEUTRE
SI SPOSTANO COPPIE π O LONE PAIR

SPECIE
NEUTRA



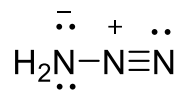
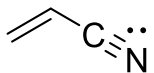
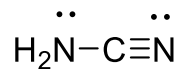
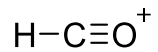
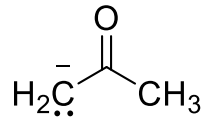
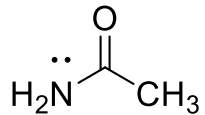
Coppie π possono spostarsi
Si creano nuove cariche



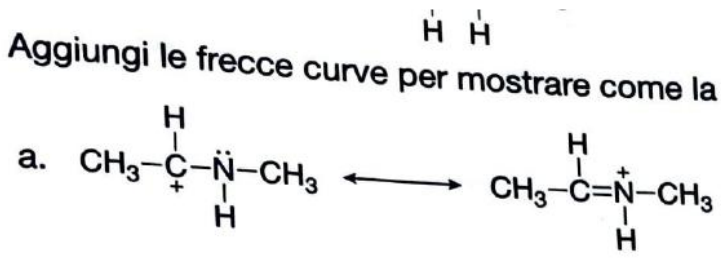
Lone pair verso il sistema π
Si creano nuove cariche

Esercizi

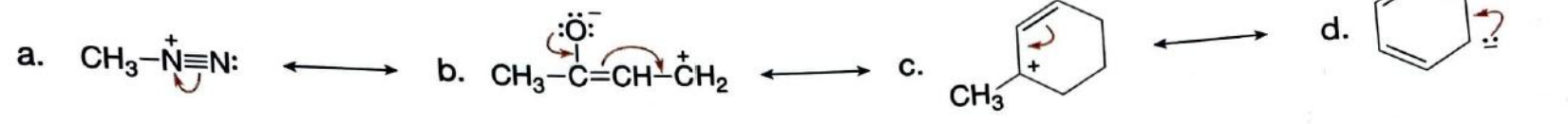
1. Scrivere una seconda forma di risonanza
2. Scrivere l'ibrido
3. Indicare quale delle due strutture limite contribuisce di più all'ibrido.



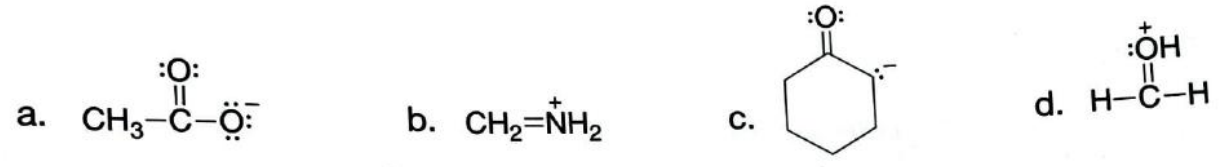
1.43 Aggiungi le frecce curve per mostrare come la prima struttura di risonanza può essere convertita nella seconda.



1.44 Segui le frecce curve per disegnare la seconda struttura di risonanza di ciascuna specie.



1.45 Disegna una seconda struttura di risonanza per ogni ione.



1.46 Per ciascuno ione del Problema 1.45 disegna l'ibrido di risonanza.

Gruppi Funzionali

Gruppi Funzionali



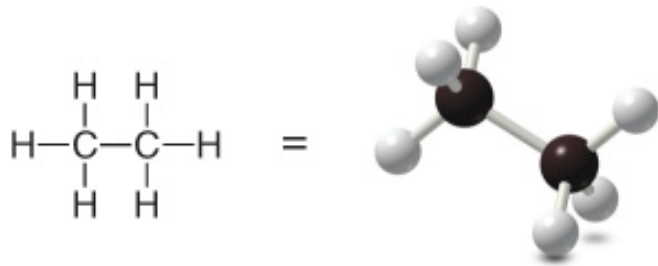
Residuo Organico
(Catena idrocarbonica)

Gruppo Funzionale

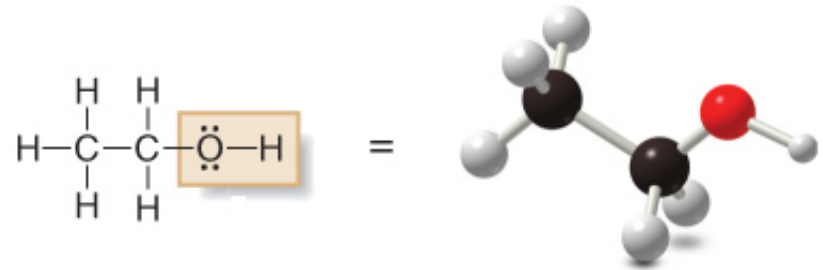
(da un idrocarburo)

Un gruppo funzionale è un atomo o un gruppo di atomi in parte o interamente diversi dal C che hanno specifiche e ben definite proprietà chimico-fisiche.

Gruppi Funzionali



- Solo legami C—C e C—H
- Nessun gruppo funzionale



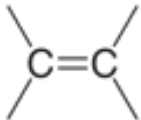
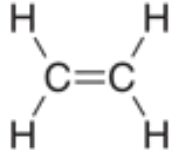
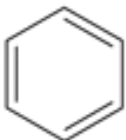
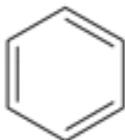
- Non possiede legami polari e legami π : non reattivo (inerte).
 - Gas a NTP
 - Insolubile in acqua
- OH gruppo funzionale
 - Legami polari C-O e O-H
 - Lone pair su O
 - E' reattivo verso diversi partner
 - Liquido a NTP
 - Solubile in acqua

Gruppi Funzionali

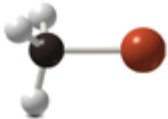
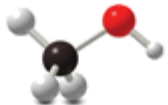

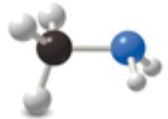


1. Definiscono una classe di composti
 - Composti che appartengono alla stessa classe hanno **proprietà e reattività simili.**
2. Frequentemente essi costituiscono **sito di reazione.**
 - Definiscono la **reattività** di una molecola.
3. Determinano il nome
 - Per esempio tutti i chetoni hanno suffisso **–one**:
 - » acet**one**
 - » ciclopropan**one**
 - » cortis**one**

Idrocarburi

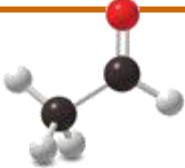
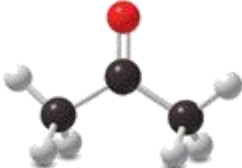
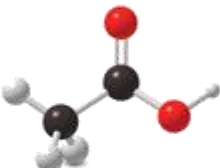
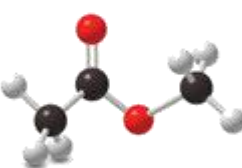
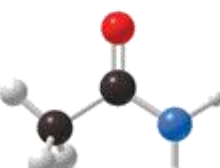
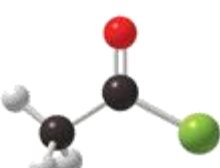
- Solo atomi di C e di H
- **Alifatici** (alcani, alcheni, alchini) e **aromatici**.

Idrocarburo	Struttura Generale	Esempio	Gruppo Funzionale
Alcani	$R-H$	CH_3CH_3	-----
Alcheni			Doppio legame
Alchini	$-C\equiv C-$	$H-C\equiv C-H$	Legame Triplo
Aromatici			Anello aromatico

Gruppi Funzionali contenenti legami σ C–Y

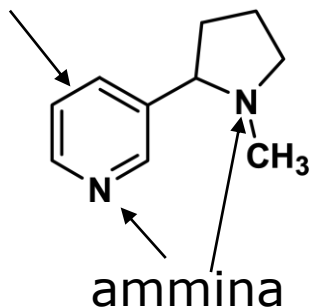
Nome della classe	Struttura	Esempio	Struttura 3D	Gruppo Funzionale
Alogenuri alchilici	$R-\ddot{X}:$ (X=F, Cl, Br, I)	$CH_3-\ddot{Br}:$		-X alogeno
Alcoli	$R-\ddot{O}H$	$CH_3-\ddot{O}H$		-OH idrossi
Eteri	$R-\ddot{O}-R$	$CH_3-\ddot{O}-CH_3$		-OR alcossi
Ammine	$R-\ddot{N}H_2$ o $R_2\ddot{N}H$ or $R_3\ddot{N}$	$CH_3-\ddot{N}H_2$		-NH ₂ ammino
Tioli	$R-\ddot{S}H$	$CH_3-\ddot{S}H$		-SH mercapto
Solfuri	$R-\ddot{S}-R$	$CH_3-\ddot{S}-CH_3$		-SR alchiltio

Gruppi Funzionali contenenti legami il legame C=O

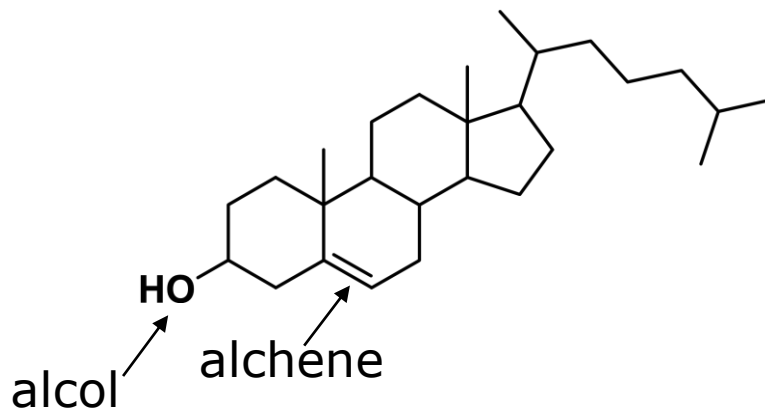
Nome della classe	Struttura	Esempio	Struttura 3D	Gruppo Funzionale
Aldeidi	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$		H-C=O formile
Chetoni	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$		C=O carbonile
Acidi carbossilici	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H} \end{array}$		-COOH carbossile
Esteri	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{CH}_3 \end{array}$		-COOR
Amidi	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{N}} \begin{array}{l} \text{H (o R)} \\ \text{H (o R)} \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \end{array}$		-CONH ₂ -CONHR -CONR ₂
Cloruri Acilici	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{Cl}} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{Cl}} \end{array}$		-COCl

Molecole Polifunzionali

aromatico

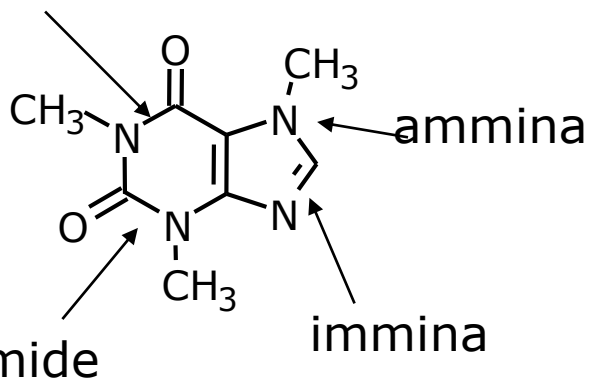


nicotina

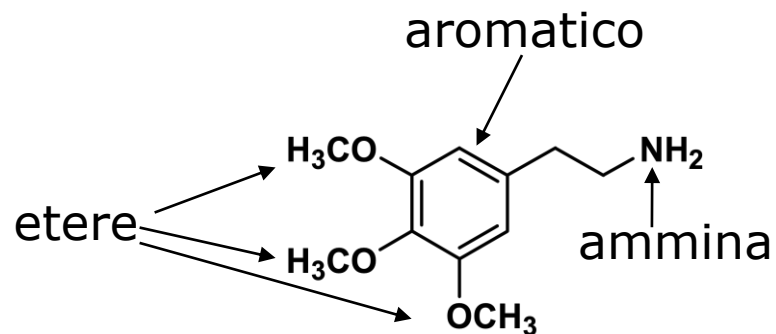


colesterolo

ammide



caffeina



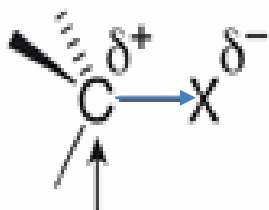
mescalina

Effetti elettronici dei gruppi funzionali

Effetto induttivo.

E' un effetto elettronico che si trasmette attraverso un legame σ e che altera la densità elettronica sull'atomo di C legato al gruppo che genera l'effetto.

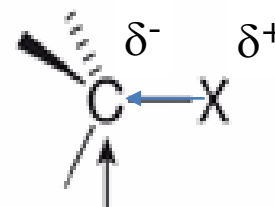
X più elettronegativo di C
Effetto induttivo elettronattrattore
Simbolo: -I



sito elettronpovero

Es.: X = alogeni, OH, NH₂, C=O ...

X meno elettronegativo di C
Effetto induttivo elettrondonatore
Simbolo +I



sito elettronricco

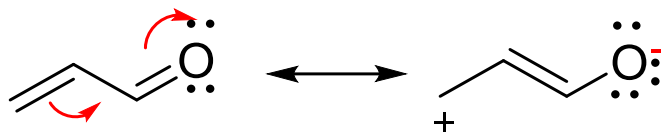
Es.: X = gruppi alchilici; metalli

Effetti elettronici dei gruppi funzionali

Effetto di risonanza.

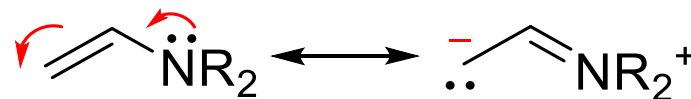
Gli effetti di risonanza si trasmettono attraverso legami π e si osservano solo quando sostituenti con lone pairs o elettroni π sono in posizione coniugata rispetto a un sistema π .

Effetto di risonanza elettronattrattore
Simbolo: -R (-M)



Il gruppo C=O ha un effetto -R
quando è in posizione coniugata

Effetto di risonanza elettrondonatore
Simbolo +R (+M)

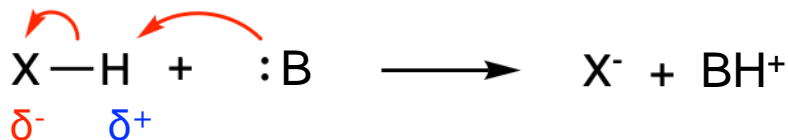


Il gruppo NR_2 ha un effetto +R
quando è in posizione coniugata

Acidi e Basi
Elettrofili e Nucleofili
Meccanismi delle reazioni
organiche

Acidi e Basi di Brønsted-Lowry

- Una reazione acido-base è una reazione di trasferimento di un protone



- Acidi donano protoni a un accettore

Tutti gli acidi di Brønsted-Lowry contengono un protone ionizzabile, derivante da un legame X-H polare (X = O, alogeno)

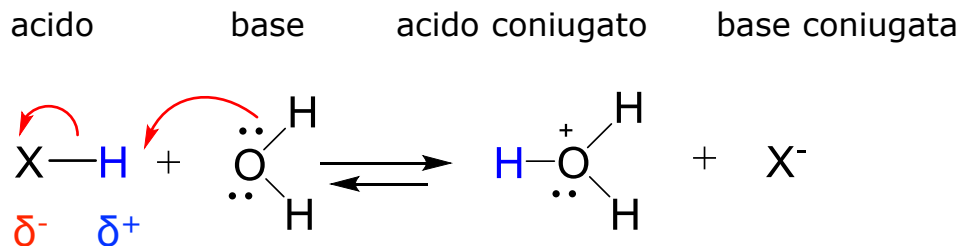
- Le basi accettano un protone da un donatore

Tutte le basi di Brønsted-Lowry contengono un lone pair o un legame π .

Acidi di Brønsted-Lowry HA		Basi di Brønsted-Lowry B:	
Inorganici	Organici	Inorganiche	Organiche
HCl	CH ₃ CO ₂ H	H ₂ Ö:	CH ₃ ÑH ₂
H ₂ SO ₄	Acido acetico	:NH ₃	metilammina
HSO ₄ ⁻			CH ₃ Ö:⁻
H ₂ O			Ione metossido
H ₃ O ⁺	$\text{HO}_2\text{CCH}_2-\underset{\text{COOH}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	⁻ÖH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\ddot{\text{O}} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	Acido citrico	⁻ÑH ₂	CH ₂ =CH ₂
			etilene

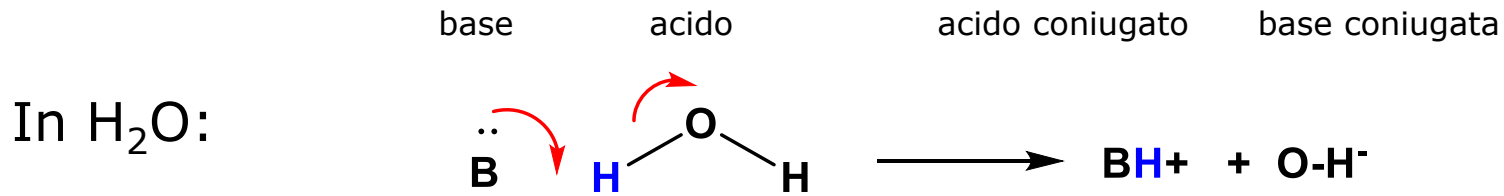
Acidi di Brønsted-Lowry (BL)

In H₂O:

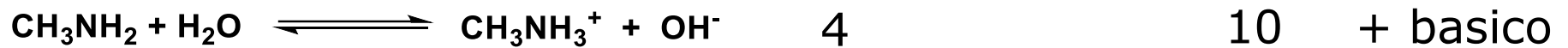


		pKa
$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	Acido forte	-7
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	Acido debole	5
$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$	Acido molto debole	34
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	Acido molto debole	50

Basi di Brønsted-Lowry (BL)



pK _B	pK _a (dell'acido coniugato BH ⁺)
-----------------	--



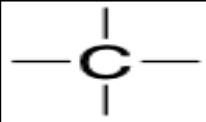
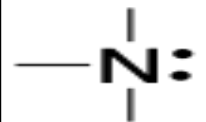
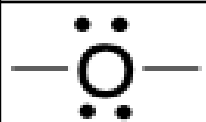

Acidi organici

Elemento	Elettronegatività	Legame	Acidità
H	2.1		
C	2.5	C-H	NO
N	3.0	N-H	NO
O	3.5	O-H	SI'

Formula	Nome	K_a	pK_a	Acidità
R-OH	Alcoli	$< 10^{-15}$	> 15	Minore dell'H ₂ O
Ar-OH	Fenoli	10^{-10}	10	Debolmente dissociati
R-COOH	Acidi carbossilici	$> 10^{-5}$	> 5	Più dissociati

Ar = Arene = gruppo aromatico (benzene e derivati)

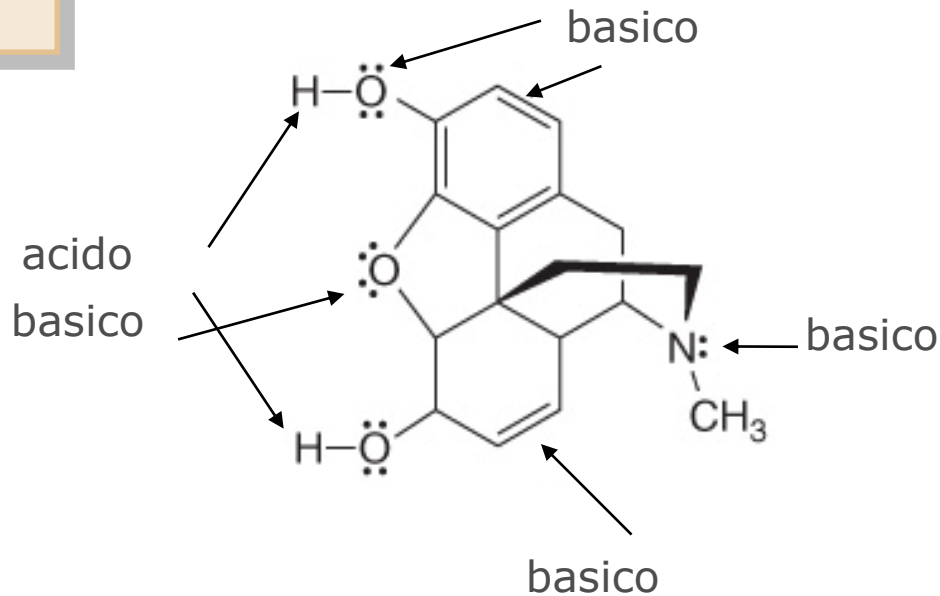
Basi Organiche

Gruppo	Coppia elettronica	Elettronegatività	Basicità
	NO	-	NO
	1	3.0	SI
	2	3.5	DEBOLE
	ALMENO 1		FORTE

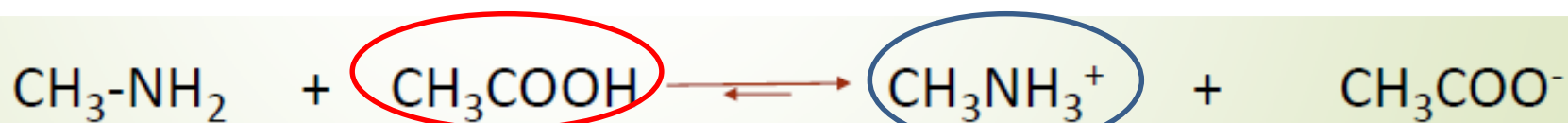
Acidi e Basi di Brønsted-Lowry

- Certe molecole possono comportarsi da acidi e da basi

Morfina



Determinare la posizione di un equilibrio acido-base

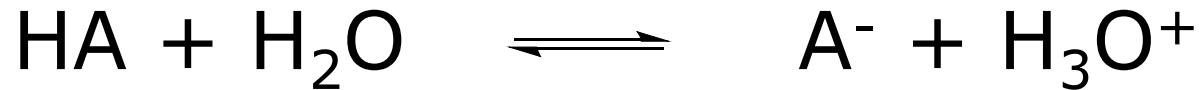


pKa = 4.8

pKa = 10.6

- 1) Individuare le due specie acide, una a destra e una a sinistra della freccia di equilibrio
- 2) Assegnare il corretto pKa ai due acidi
- 3) L'equilibrio è spostato verso l'acido più debole

Quando una molecola è un acido?



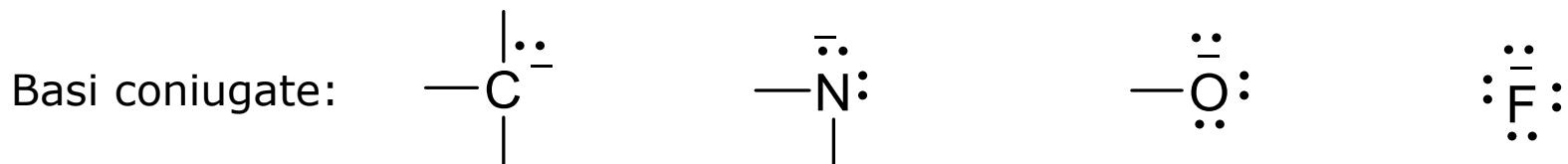
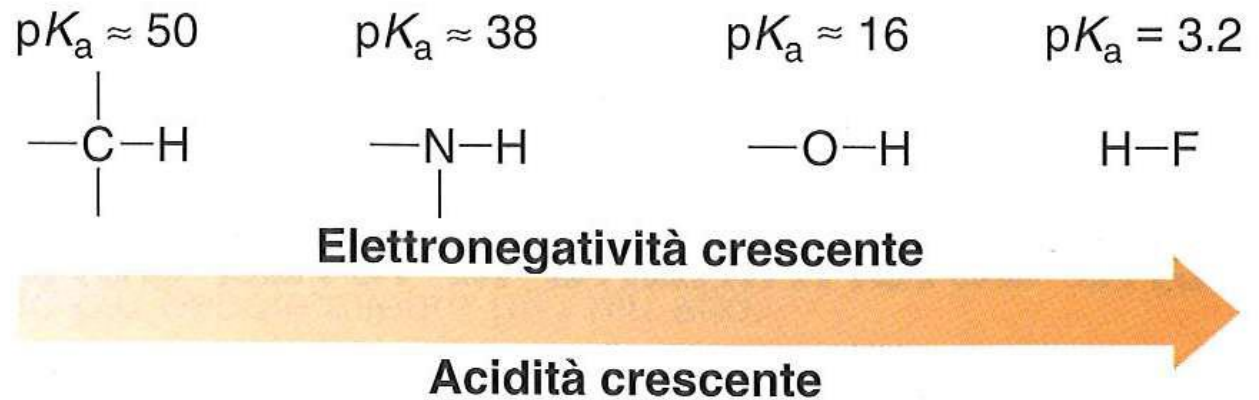
- Il legame H-A deve essere covalente polare
- La base coniugata A^- deve essere una specie stabile

Fattori che determinano la forza di un acido

- Qualsiasi fattore che stabilizzi la base coniugata A^- rende l'acido di partenza $H-A$ più acido
- $H-A + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
 - effetto dell'elemento
 - effetto induttivo
 - effetto di risonanza
 - effetto dell'ibridazione

Effetto dell'elemento

- Il fattore più importante che determina l'acidità di H-A è l'elettronegatività dell'atomo a cui è legato l'idrogeno



Effetto dell'elemento

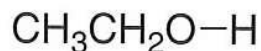
Nel caso degli acidi alogenidrici (HX), l'acidità aumenta con il raggio ionico di X^-

		pKa	Base coniugata
Acido fluoridrico	HF	3.2	F^-
Acido cloridrico	HCl	-7	Cl^-
Acido bromidrico	HBr	-8	Br^-
Acido iodidrico	HI	-9	I^-

- Lo ione ioduro ha raggio atomico maggiore, il fluoruro minore
- La carica negativa viene stabilizzata se si trova su un volume più grande

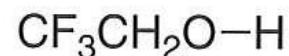
Effetto induttivo

- L'effetto induttivo è l'attrazione della densità elettronica attraverso i legami causata dalle differenze di elettronegatività tra gli atomi, cioè dalla polarizzazione dei legami



etanolo

$$\text{p}K_a = 16$$

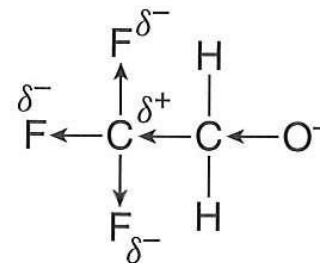


2,2,2-trifluoroetanolo

$$\text{p}K_a = 12.4$$

Acido più forte

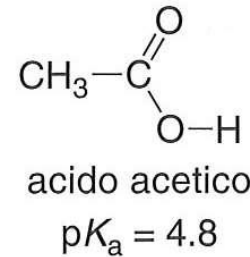
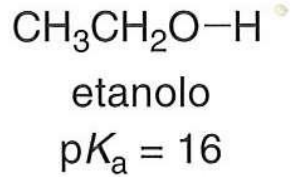
Basi coniugate:



Nessun atomo elettronegativo aggiuntivo stabilizza la base coniugata

CF_3 attrae la densità elettronica, stabilizzando la base coniugata

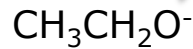
Effetto della risonanza



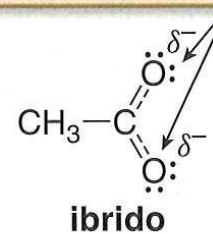
acido più forte

La carica negativa è localizzata

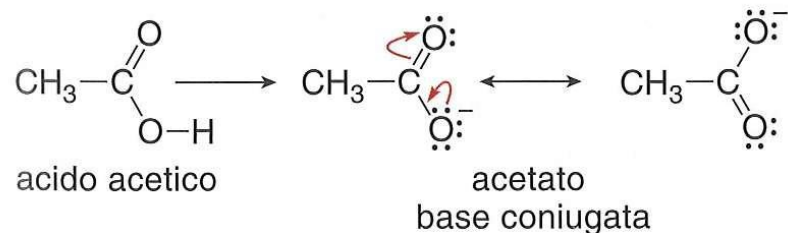
Basi coniugate



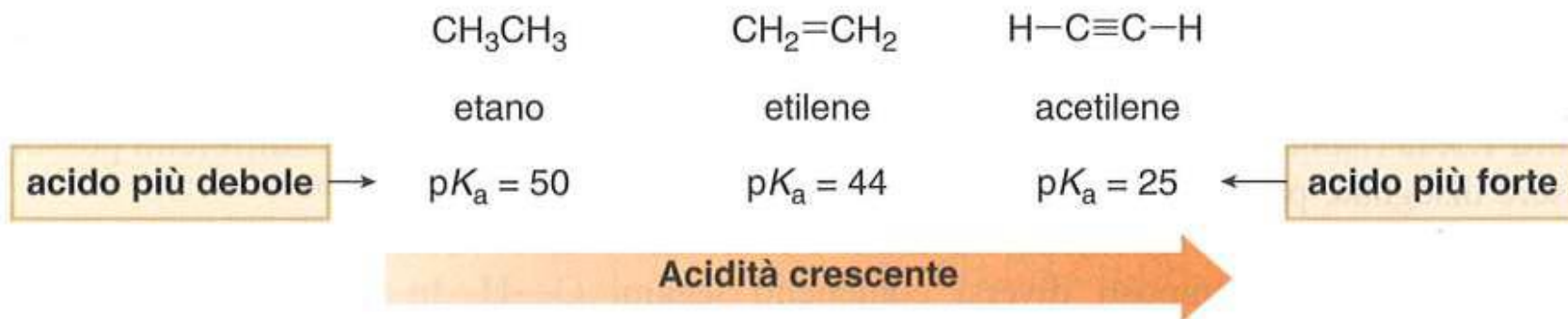
La carica negativa è delocalizzata su due atomi di ossigeno



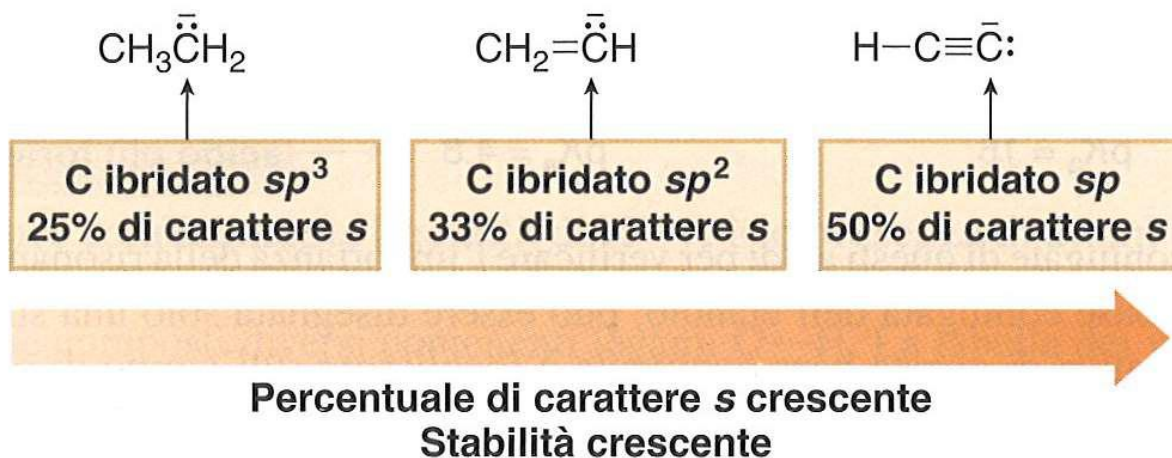
base coniugata stabilizzata per risonanza



Effetto dell'ibridazione

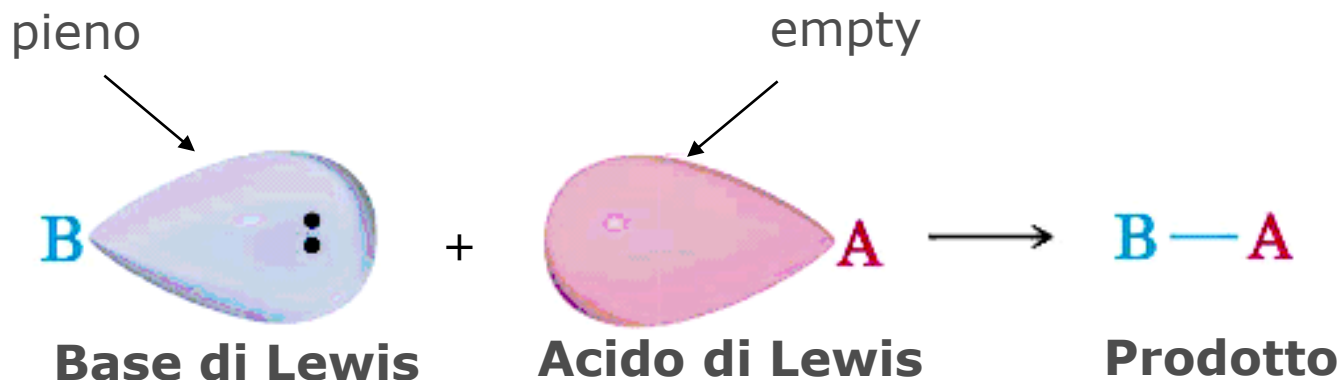


Basi coniugate



Acidi e Basi di Lewis

- Un acido di Lewis accetta una coppia elettronica da un donatore. Gli acidi di Lewis hanno un orbitale vuoto a bassa energia.
- Una base di Lewis dona una coppia elettronica a un accettore. Le basi di Lewis hanno un orbitale pieno ad alta energia (= lone pair o orbitale π)



Acidi e Basi di Lewis

- Tutti gli acidi di Brønsted-Lowry sono anche acidi di Lewis. Non tutti gli acidi di Lewis sono acidi di Brønsted-Lowry.
- Solo speci con protoni ionizzabili sono acidi di BL mentre ogni accettore di elettroni è un acido di Lewis.

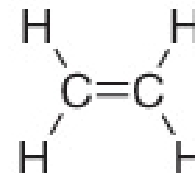
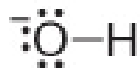


Brønsted-Lowry and
Lewis acids



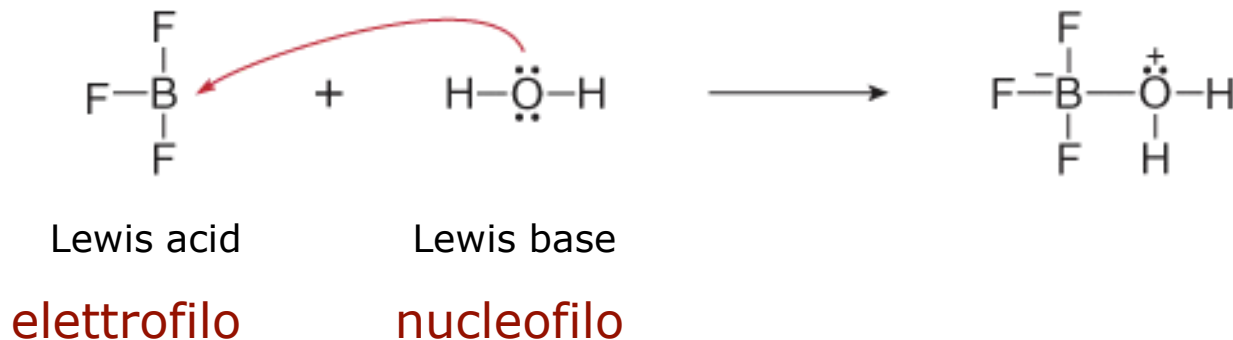
Lewis acids

- Tutte le basi di Brønsted-Lowry sono anche basi di Lewis. Esse devono avere un lone pair o un legame π .

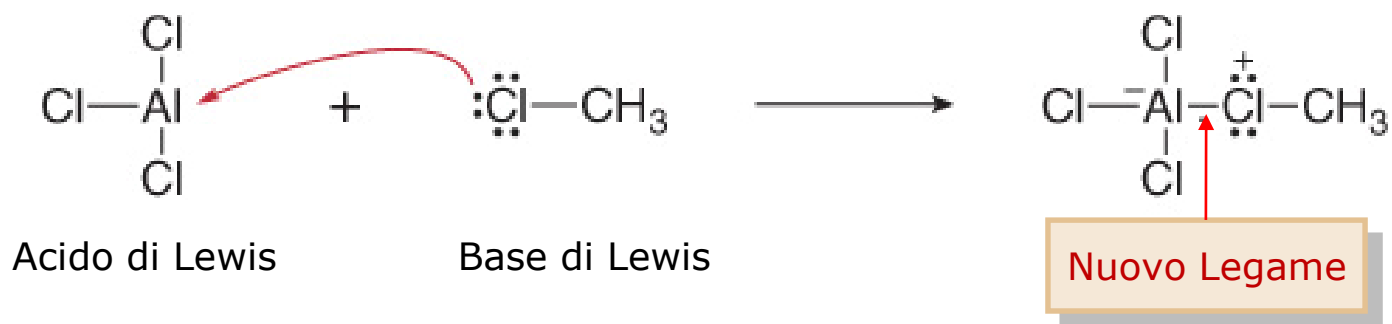
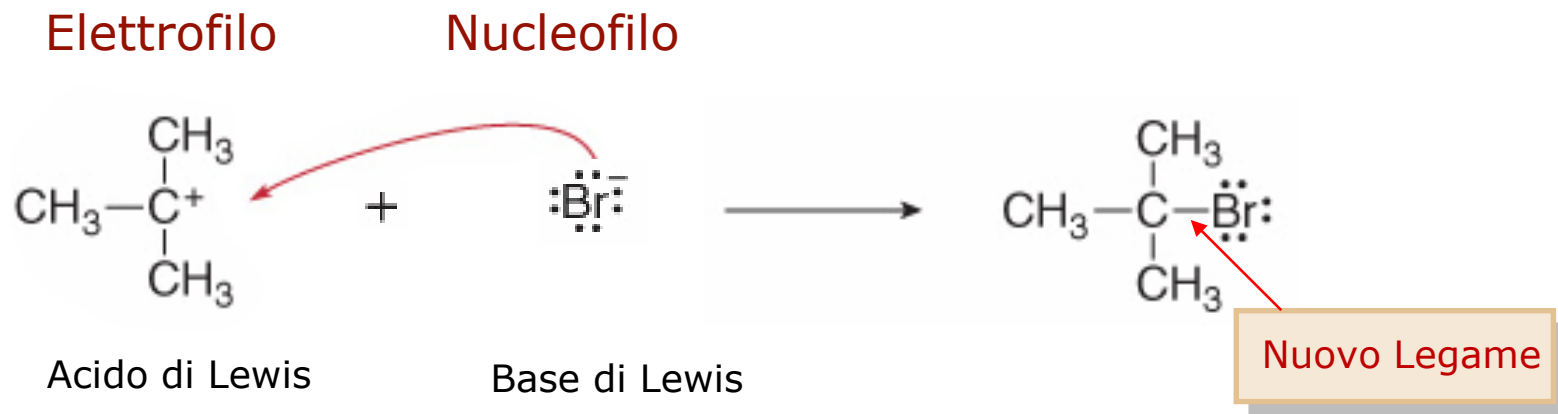


Reazioni fra Acidi e Basi di Lewis

- Le reazioni organiche possono essere descritte, nella maggior parte dei casi, come reazioni fra una specie povera di elettroni (acido di Lewis) e una specie ricca di elettroni (base di Lewis acids)
- La specie elettronepovera (acido di Lewis) è chiamata **elettrofilo**.
- La specie elettrone ricca (base di Lewis) è chiamata **nucleofilo**.
- Il movimento di elettroni è indicato con **frecche recurve**.

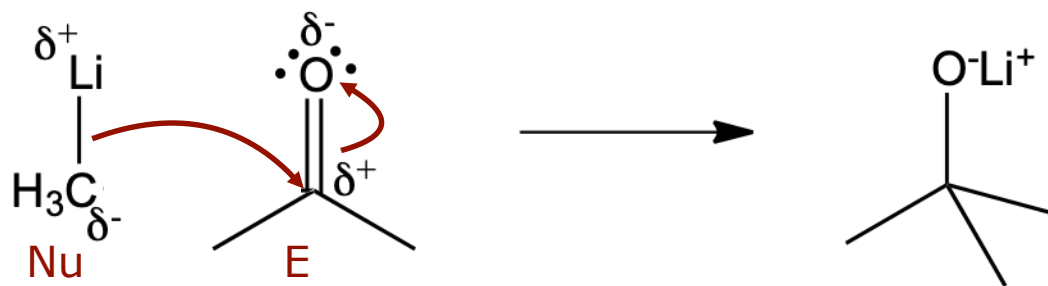
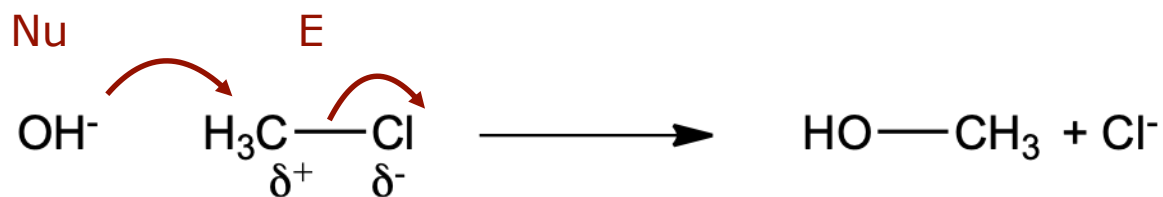


Elettrofili e Nucleofili



Elettrofili e Nucleofili

- Nucleofili ed elettrofili possono anche contenere legami polari

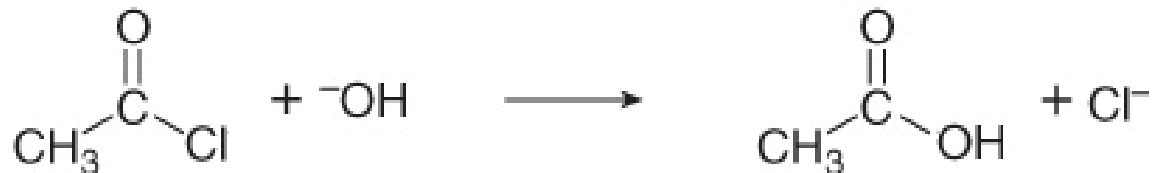
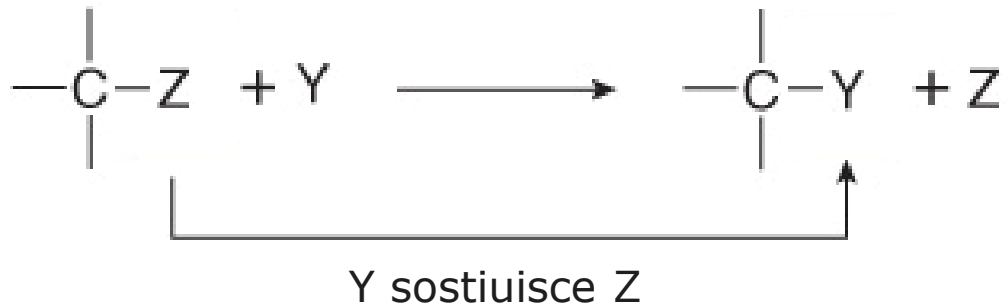


Reazioni Organiche

- Tipo di reazione (= rottura e formazione di legame)
 - sostituzione
 - addizione
 - eliminazione
 - riarrangiamento/trasposizione
- Meccanismo (= movimento di elettroni)
 - ionico (polare)
 - radicalico
 - periciclico

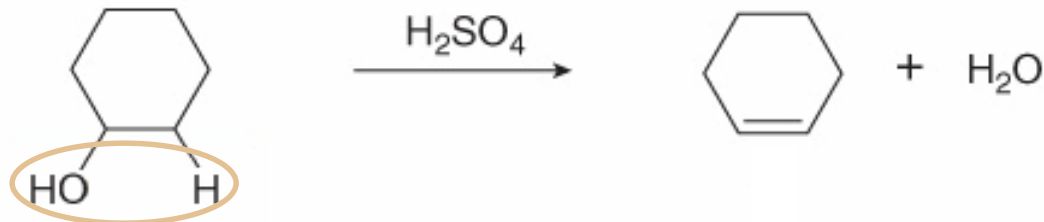
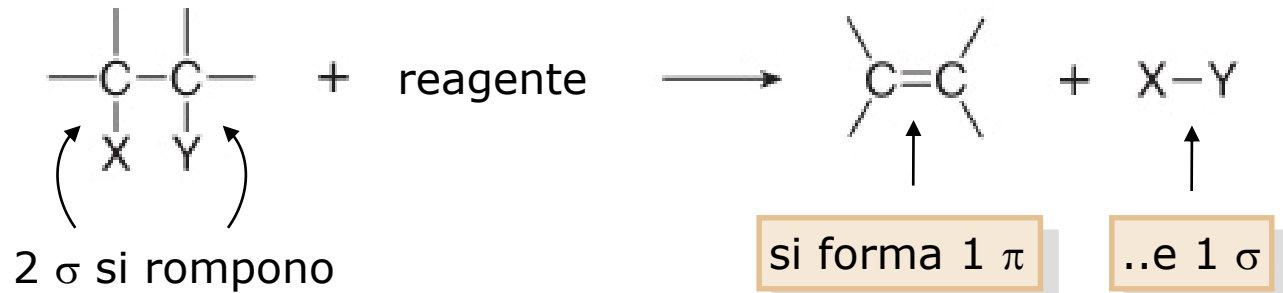
Sostituzioni

- In una reazione di **sostituzione**, un atomo o gruppo Y sostituisce un atomo o gruppo Z legati a un atomo di carbonio.
- Le sostituzioni coinvolgono rottura e formazione di legami σ .



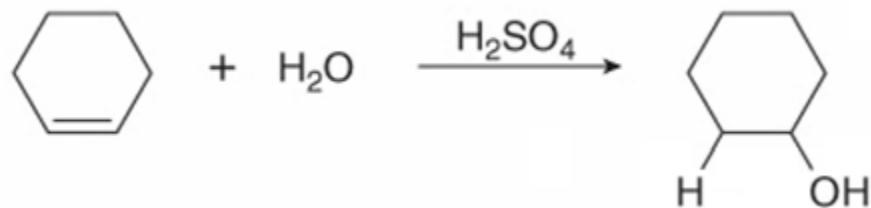
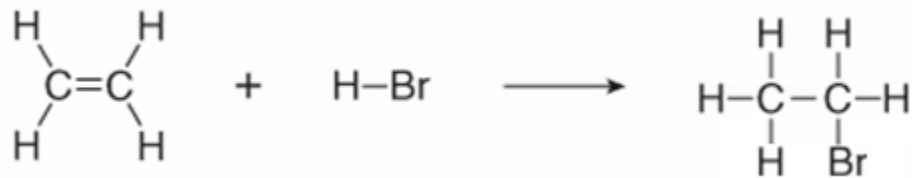
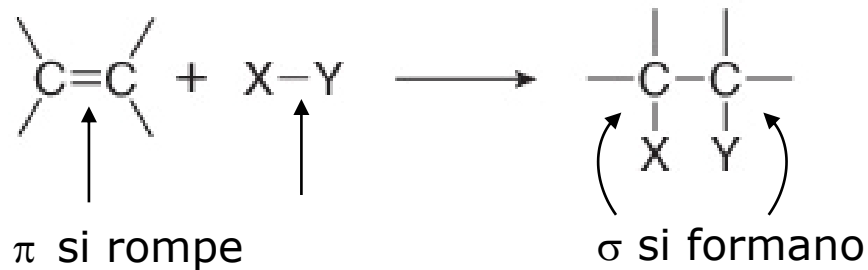
Eliminazioni

- In una reazione di **eliminazione**, due legami σ si rompono e si forma un legame π (e uno σ).



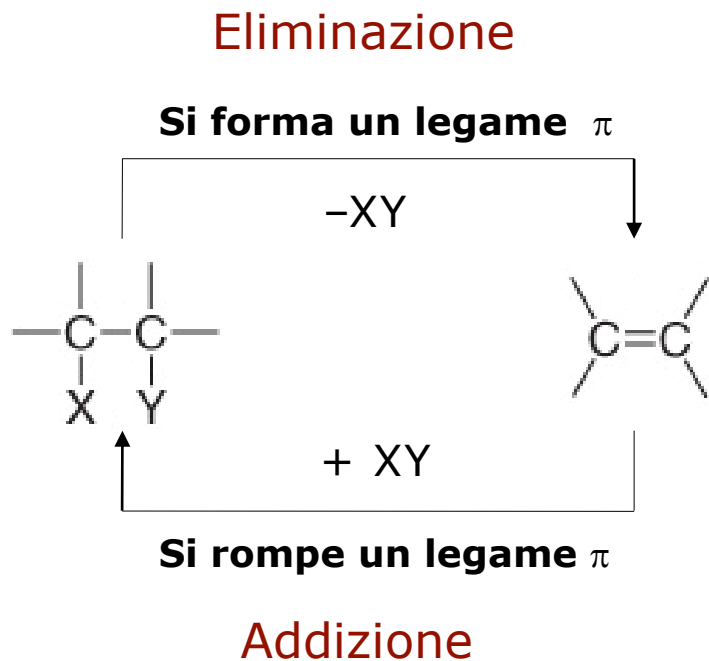
Addizioni

- In una reazione di **addizione** si rompe un legame π e si formano due nuovi legami σ .



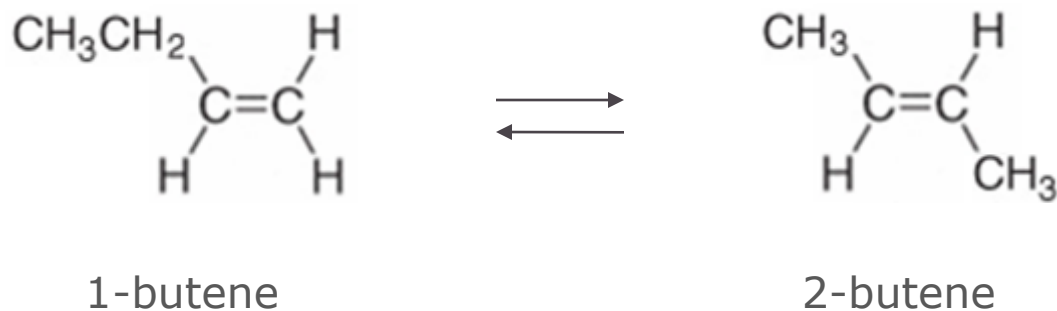
Addizioni ed Eliminazioni

- Le eliminazioni sono l'inverso delle addizioni. Un legame π si forma nelle eliminazioni e un legame π si rompe nelle addizioni.



Riarrangiamenti o Trasposizioni

- In un riarrangiamento o trasposizione un reagente si trasforma in un suo isomero strutturale cambiando lo schema dei legami.



Rottura dei legami

Omolisi



Radicale

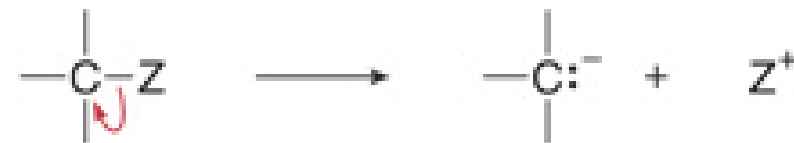
Si formano radicali
Reazioni radicaliche
(omolitiche)

Eterolisi



Carbocatione

Si formano ioni
Reazioni polari o
ioniche



Carbanione

Formazione di legami

- Un nuovo legame si può formare in due modi:
 - Da due **radicali** ognuno dei quali contribuisce con un elettrone.



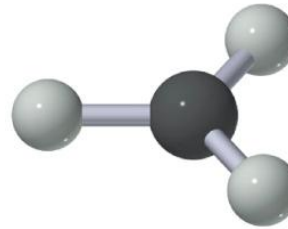
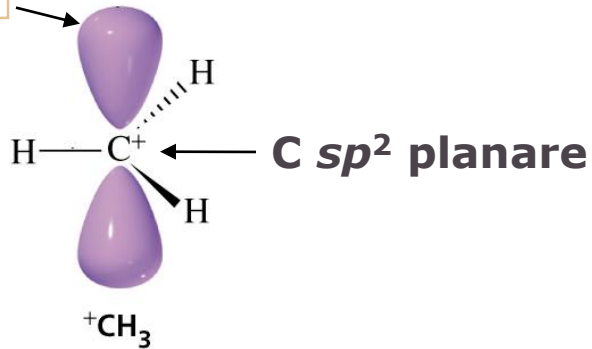
- Da un **nucleofilo** che contribuisce con una coppia di elettroni e un **elettrofilo** che accetta la coppia di elettroni. **Nu ed E** possono essere ioni o molecole neutre.



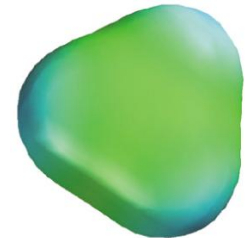
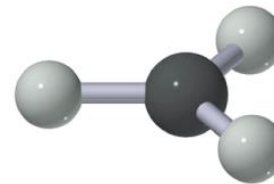
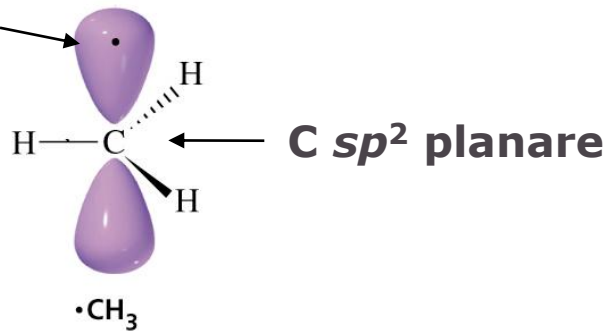
Nella formazione di un legame viene rilasciata energia

Carbocationi, Carbanioni, Radicali

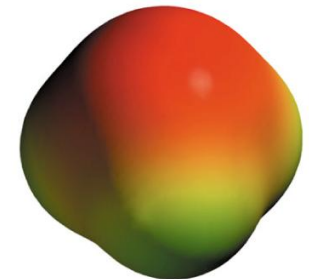
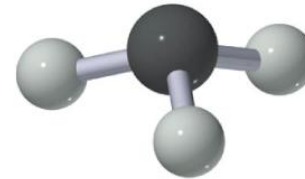
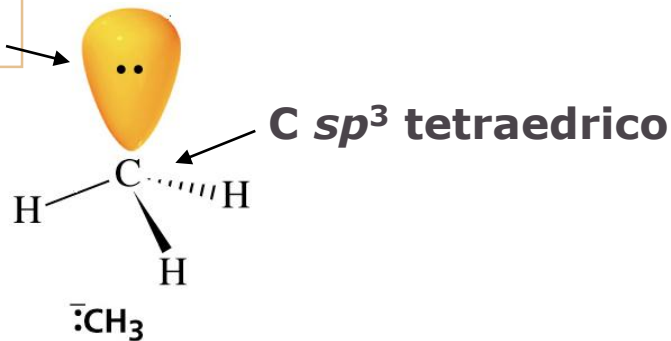
orbitale p vuoto



Orbitale p
singolarmente
occupato

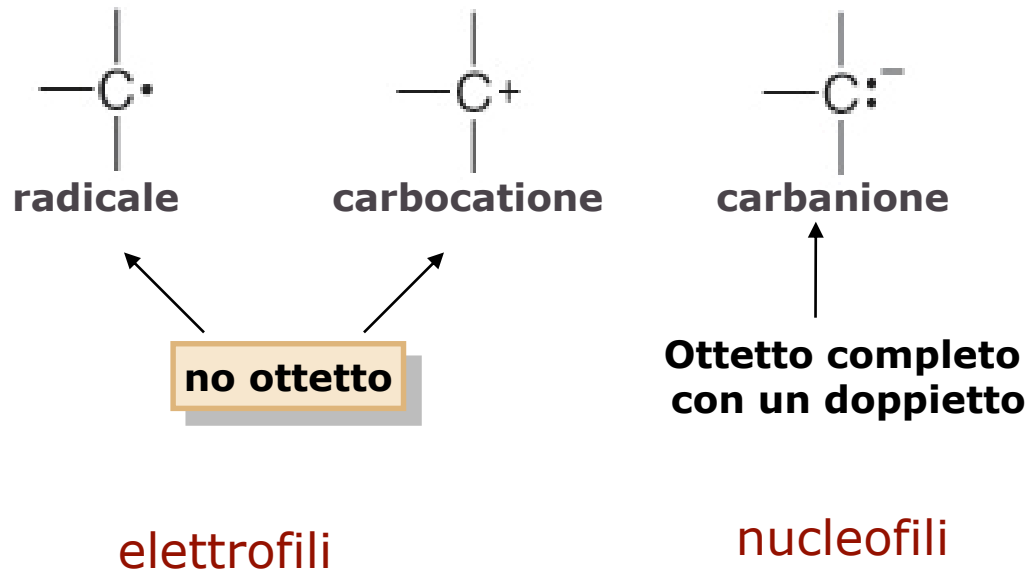


Coppia in un
Orbitale sp^3



Carbocationi, Carbanioni, Radicali

- ❑ Radicali e carbocationi sono **elettrofili** perchè l'atomo di carbonio centrale non ha l'ottetto.
- ❑ Carbanioni sono **nucleofili** perchè l'atomo di carbonio centrale ha un doppietto.



Un Meccanismo di Reazione.....

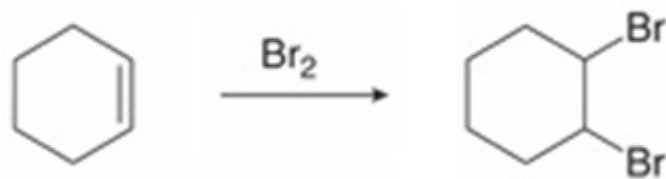
- Descrive in che ordine si rompono e si formano i legami e le velocità dei singoli step.
- In una **reazione concertata** i reagenti si convertono direttamente nei prodotti in un solo step



- Una **reazione multistep** coinvolge la formazione di uno o più intermedi reattivi.

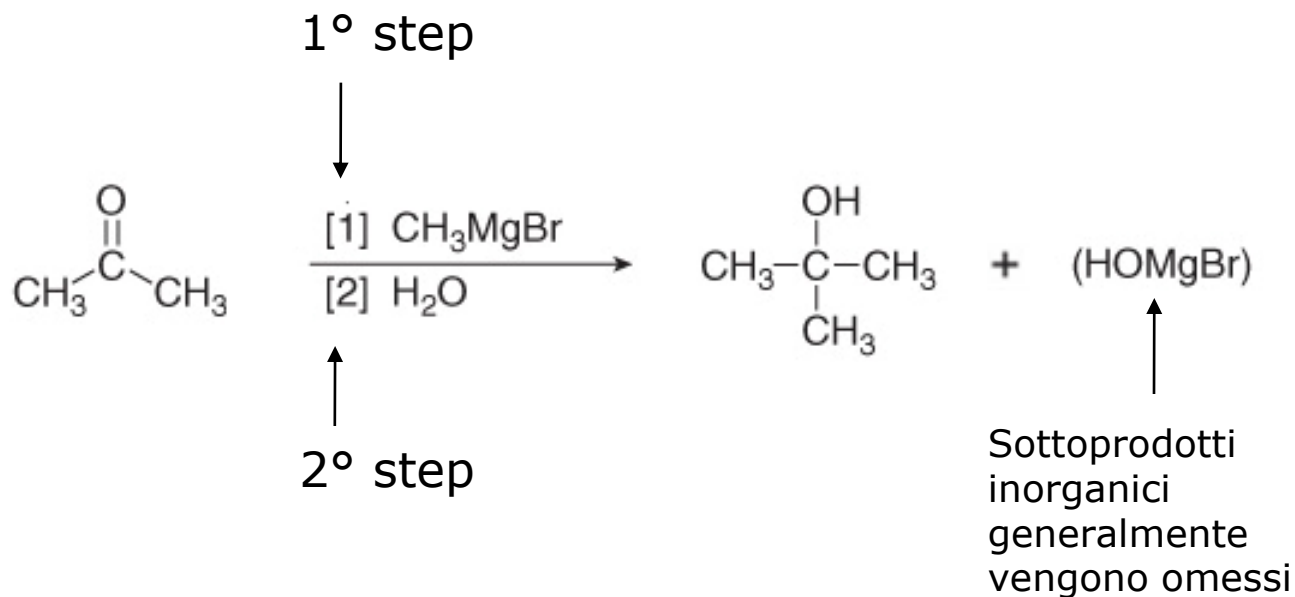


Come scrivere una reazione organica



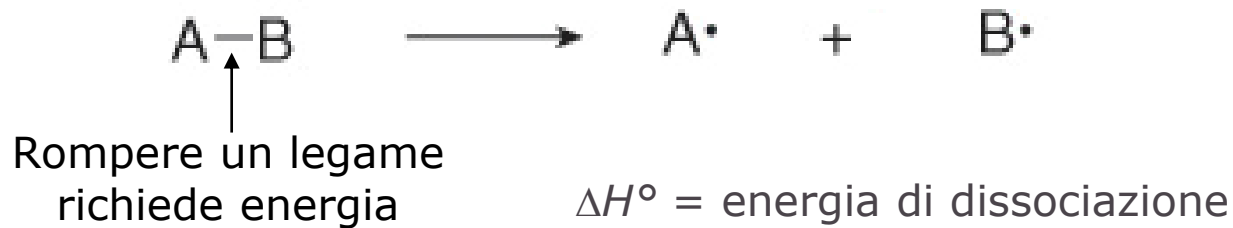
Come scrivere una reazione organica

- In una sequenza, ogni step va numerato.




Energie di dissociazione dei legami

- L'energia di dissociazione dei legami è l'energia necessaria per rompere un legame **omoliticamente**.



Energie di dissociazione dei legami

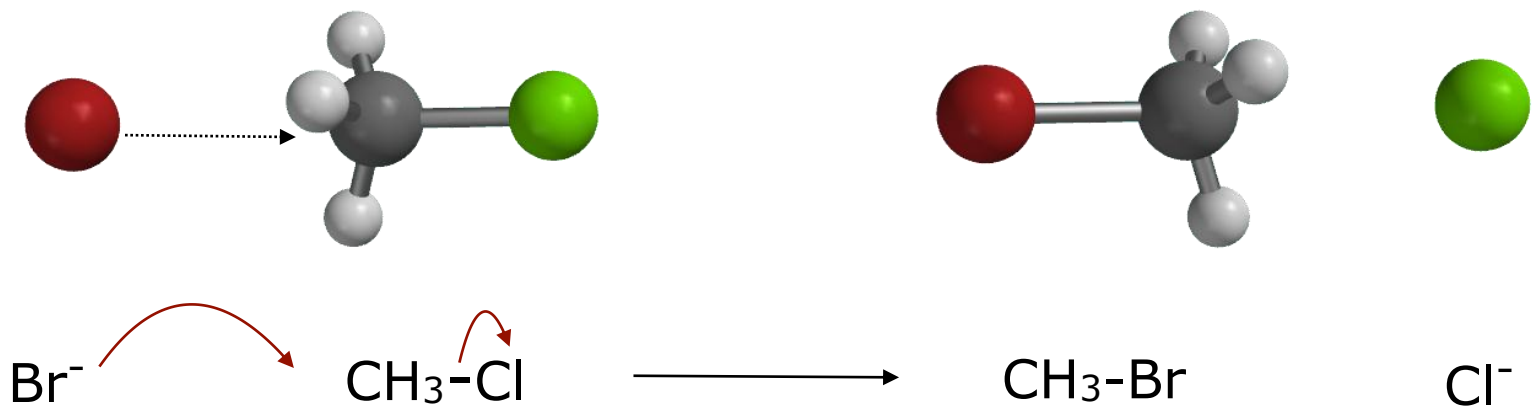
- L'energia di dissociazione dei legami è una misura della loro forza
- Più forte è il legame più elevata è l'energia della sua dissociazione.
- In generale, legami più forti sono più corti
- Le energie di dissociazione diminuiscono lungo un gruppo.

Dimensioni dell'alogeno e lunghezza di legame 

$\text{CH}_3\text{-F}$	$\text{CH}_3\text{-Cl}$	$\text{CH}_3\text{-Br}$	$\text{CH}_3\text{-I}$
$\Delta H^\circ = 109 \text{ kcal/mole}$	84 kcal/mole	70 kcal/mole	56 kcal/mole

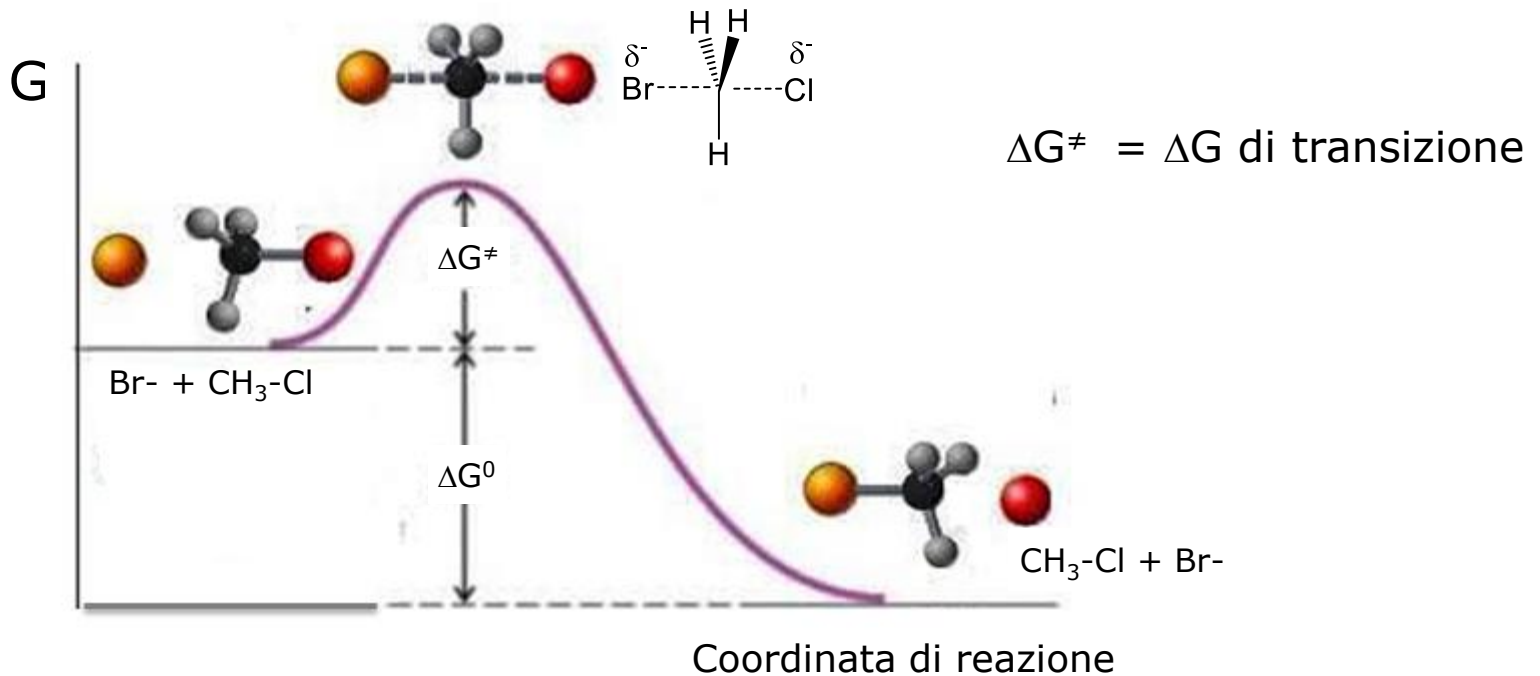
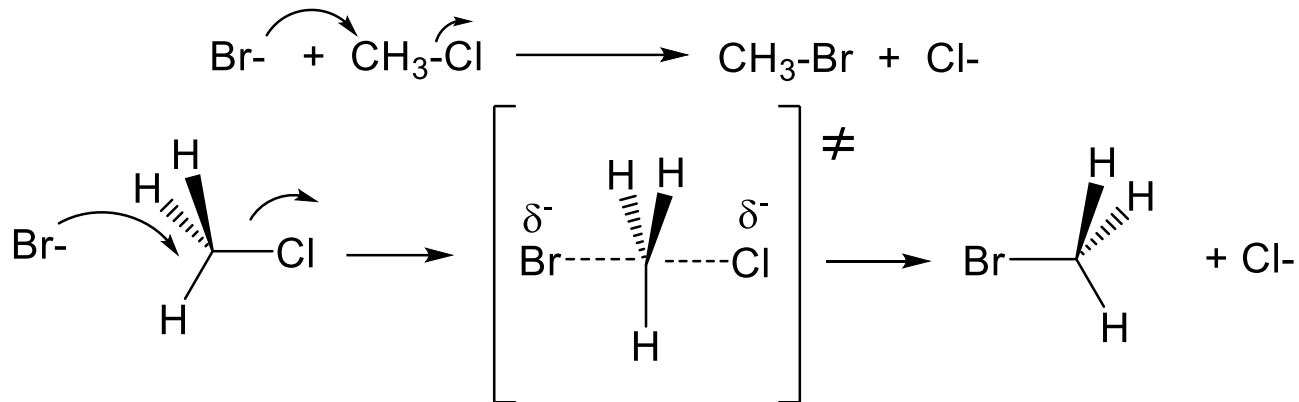
Forza di legame 

Teoria dello Stato di Transizione e Teoria Collisionale



- Teoria collisionale: vi sono urti rigidi fra le specie reagenti
- Teoria dello stato di transizione: la struttura dei reagenti si deforma continuamente per arrivare alla struttura dei prodotti, passando attraverso una situazione transiente chiamata *Stato di Transizione*

Stato di Transizione



Teoria dello Stato di Transizione

Diagrammi Energetici

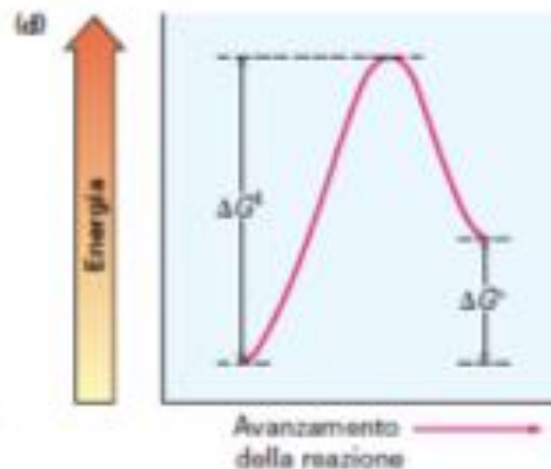
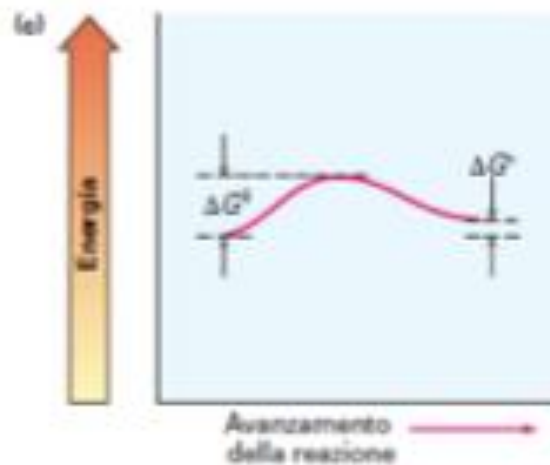
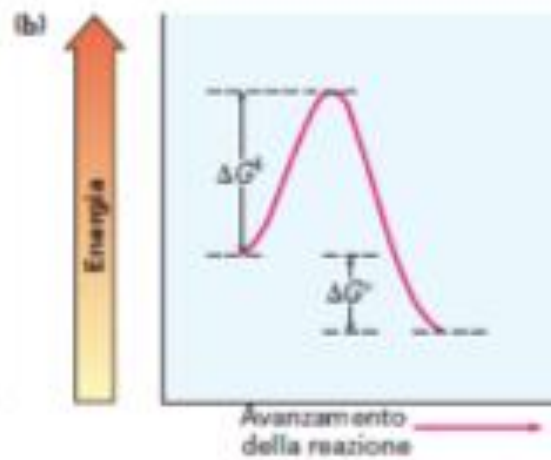
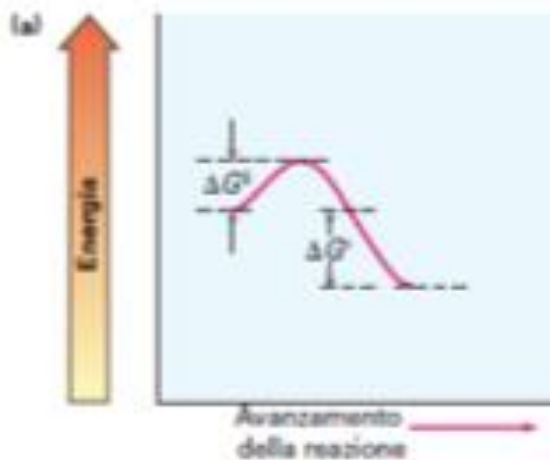
- L'energia di attivazione ΔG^\ddagger è la barriera energetica che deve essere superata affinché la reazione possa avvenire
- ⊕ $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$
- ⊕ ΔG^\ddagger è correlate alla costante di velocità della reazione (parametro cinetico).

Equazione di Eyring
$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

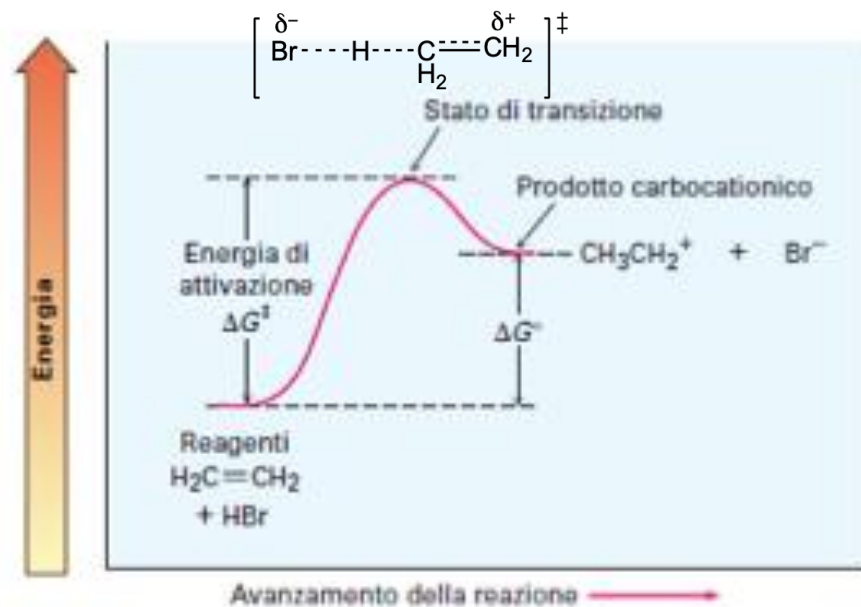
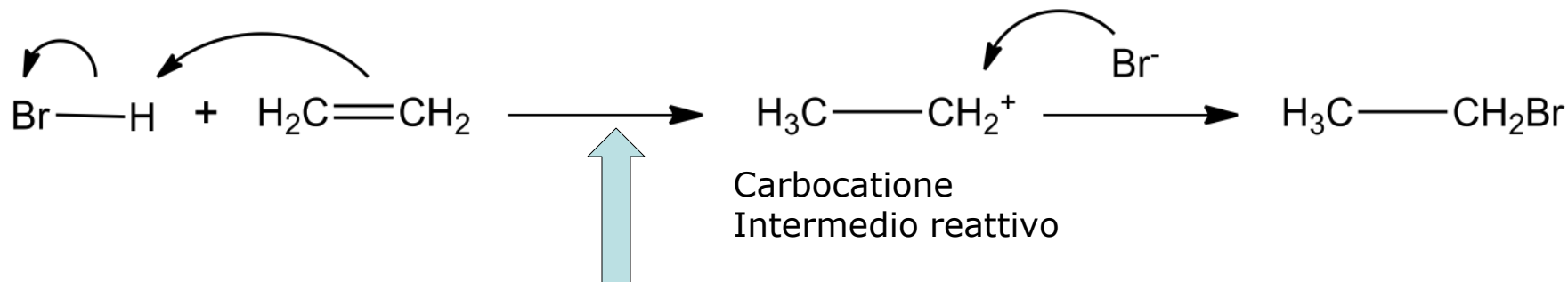
- La struttura dello stato di transizione è intermedia fra quelle dei reagenti e dei prodotti. Nello stato di transizione ci sono legami parziali e cariche parziali (se il meccanismo è ionico)
- Gli stati di transizione sono rappresentati in parentesi quadra con il simbolo[#].

Diagrammi di Energia

Reazioni ad uno stadio

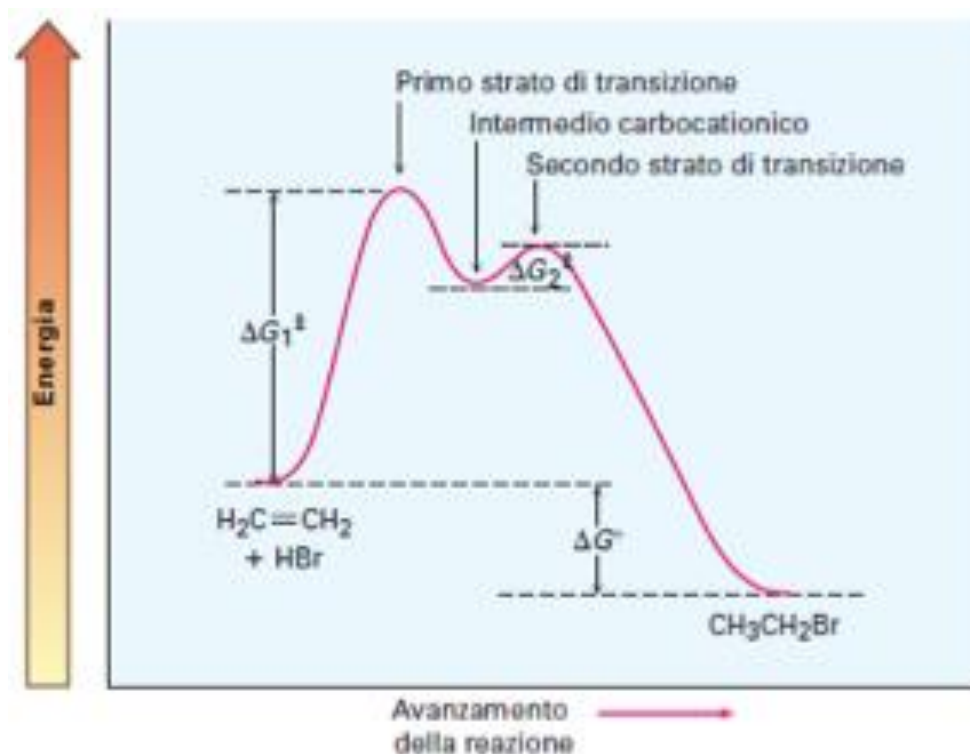
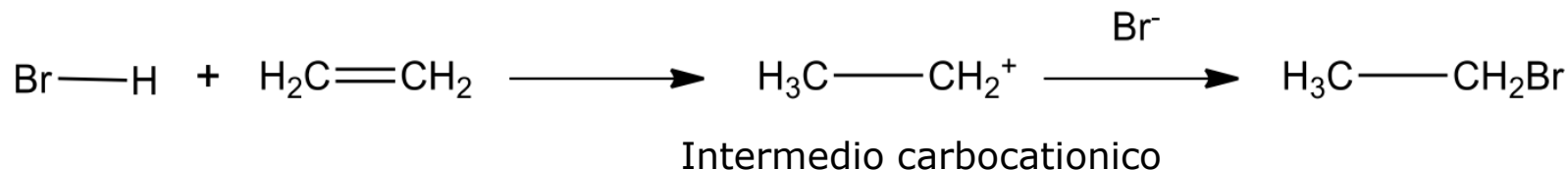


Diagrammi di Energia Reazioni a due stadi



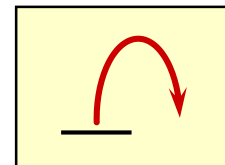
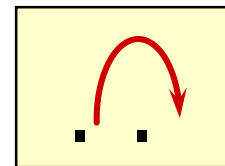
Diagrammi di energia

Diagramma di energia completo per una reazione a due stadi

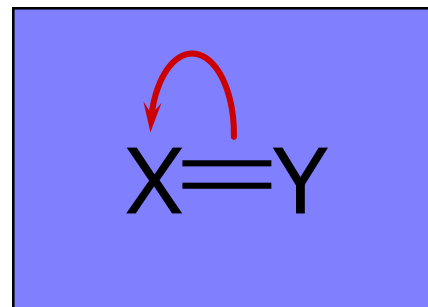
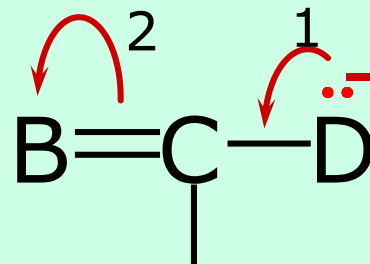
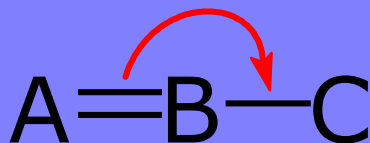
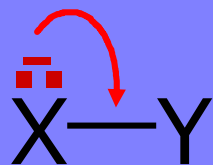


Frecce ricurve

In chimica organica, una freccia ricurva indica il movimento di una coppia di elettroni.



Intramolecolare:



Una freccia che punta su un atomo indica che gli elettroni si localizzano su quell'atomo come coppia non condivisa.

Talvolta un movimento ne forza un altro.

(Il carbonio ad esempio può avere solo 4 legami)

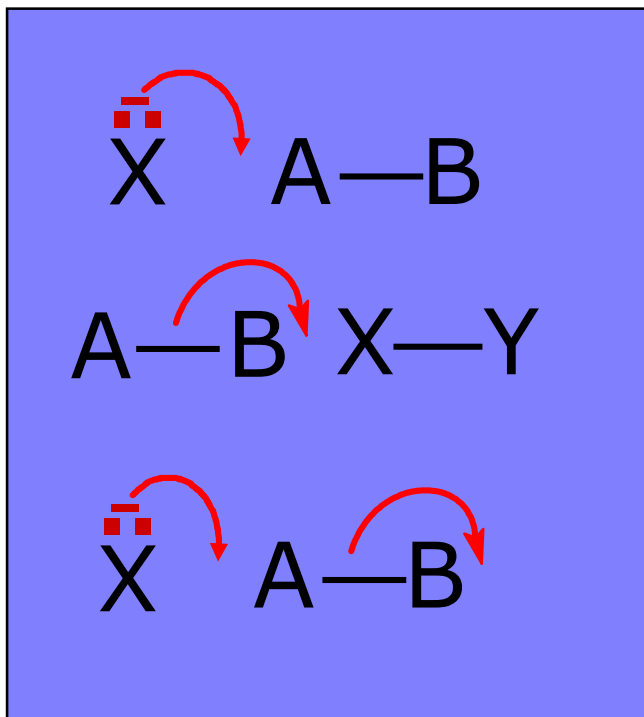
Una freccia che punta tra due atomi indica che un legame si sta formando tra i due atomi.

FRECCHE RICURVE

In chimica organica, una freccia ricurva indica il movimento di una coppia di elettroni.

Intermolecolare:

Una freccia che punta tra due atomi indica che un legame si sta formando tra i due atomi.



Si forma un legame fra X e A

Si forma un legame fra B e X

Si forma un legame fra X e A e si rompe il legame fra A e B