# Le origini della chimica organica

16-02-2019

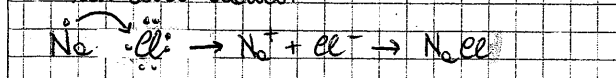
La chimica organica è la chimica dei composti del carbonio.
Il carbonio è in grado di formare legami forti con altri atomi di carbonio dando forma a catene e anelli di atomi. È questa caratteristica dei composti del carbonio a fornire le basi per la vita sulla terra.
La caratteristica distintiva dei composti organici è che tutti contengono uno o più atomi di carbonio.

## STRUTTURA DELL'ATOMO

Gli atomi sono fatti di protoni, neutroni ed elettroni; atomi con lo stesso numero di protoni ma differente numero di neutroni vengono chiamati isotopi.
Le proprietà chimiche di ciascun elemento sono determinate dal numero di protoni nel nucleo e dal corrispondente numero di elettroni attorno al nucleo.
Gli elettroni intorno al nucleo si trovano in orbitali, descrizioni matematiche utilizzate per spiegare e prevedere le proprietà di atomi e molecole. Secondo il principio di indeterminazione di Heisenberg non è possibile determinare esattamente la posizione dell'elettrone, ma è possibile determinare la densità elettronica, ovvero la probabilità di trovare un elettrone in una particolare regione del nucleo.
Gli orbitali atomici vengono raggruppati in differenti gusci, ciascuno identificato da un numero quantico principale $n$; con l'aumentare di $n$, i gusci si allontanano dal nucleo e aumentano la propria energia. Il principio di esclusione di Pauli afferma che ciascun orbitale può accogliere al massimo due elettroni, purché i loro spin siano opposti.
Gli elettroni di valenza gli elettroni che si trovano nel guscio più esterno; un guscio elettronico completo è stabile e gli atomi trasferiscono o condividono gli elettroni in modo da ottenere un guscio elettronico completo. Questo principio è definito "regola dell'ottetto".

## LEGAME IONICO

Per ottenere le configurazioni di un gas nobile è possibile che un atomo trasferisca gli elettroni ad un altro atomo.



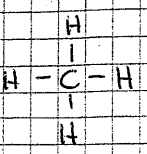
Un trasferimento di un elettrone conferisce a ciascun atomo la configurazione di un gas nobile e gli ioni risultanti, che hanno carica opposta, possono attrarsi per formare un legame ionico.
Il legame ionico è piuttosto raro nei composti organici.

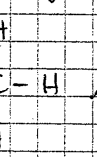
## LEGAME COVALENTE

Il legame covalente consiste nella condivisione degli elettroni tra gli atomi ed è il legame più comune nei composti organici.

## STRUTTURE DI LEWIS

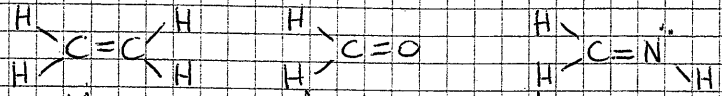
In una struttura di Lewis ciascun elettrone di valenza è simboleggiato da un puntino.
Nella molecola del metano ($CH_4$), il carbonio impiega i suoi quattro elettroni di valenza per legarsi a quattro atomi di idrogeno; si dice che valenza del carbonio vengono saturate dagli idrogeni.





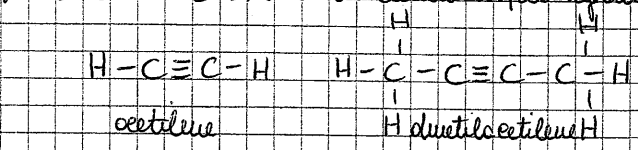
La struttura dell'etano ($C_2H_6$) è più complessa e mostra la caratteristica più importante del carbonio, ovvero la sua capacità di formare fasti legami carbonio - carbonio.

Gli elettroni di non legame sono elettroni di valenza che non vengono condivisi; spesso contribuiscono a determinare molte molecole hanno atomi che condividono due o anche tre coppie di elettroni. La condivisione di due coppie è chiamata legame doppio, quella di tre coppie è detta legame triplo. Etilene e formaldeide sono esempi di composti organici con un doppio legame.



etilene formaldeide formaldimmina

L'acetilene ($C_2H_2$) ha invece un triplo legame



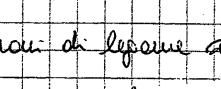
acetilene dimetilacetilene



## ELETTRONEGATIVITÀ E POLARITÀ DEI LEGAMI

Un legame con gli elettroni condivisi equamente tra i due atomi è chiamato legame covalente apolare (o non polare), mentre una coppia di elettroni di legame non equamente condivisa dà luogo ad un legame covalente polare.

Per esempio quando il carbonio è legato al cloro, gli elettroni di legame sono attratti maggiormente dal cloro e quindi il carbonio acquista una parziale carica positiva ed il cloro una parziale carica negativa. La polarità del legame è misurata dal suo momento dipolare, definito come la quantità di separazione di carica ($\delta^+$ e $\delta^-$) moltiplicata per la lunghezza di legame.



È possibile utilizzare la elettronegatività come strumento per prevedere se un legame sarà polare e quale sarà la direzione del suo momento dipolare.

Gli elementi con elettronegatività più alta attraggono maggiormente gli elettroni di legame e quindi in un legame tra due atomi differenti, l'atomo più elettronegativo sarà il polo negativo del dipolo. Inoltre la densità elettronica è concentrata maggiormente attorno all'atomo più elettronegativo.



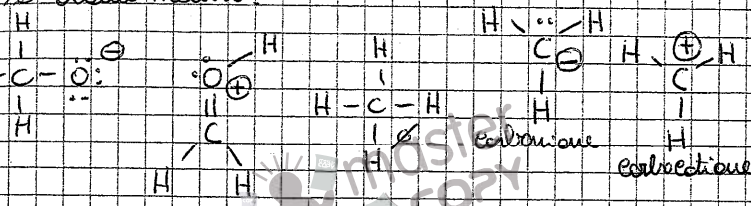
Vengono definite elettrofile le specie prive di elettroni, mentre sono chiamate nucleofile le specie ad alta densità elettronica, che tendono a cedere elettroni.

Nu: $\rightarrow E^{\oplus}$

## CARICHE FORMALI

Nei legami polari, le cariche parziali $\delta^+$ e $\delta^-$ sono reali. Le cariche formali invece, pur tenendo conto degli elettroni, possono non corrispondere a cariche reali.

Per determinare le cariche formali bisogna contare gli elettroni che contribuiscono alla carica di ciascun atomo e confrontarli con il numero di elettroni di valenza dello stesso atomo neutro.



carbanione — carbocatione

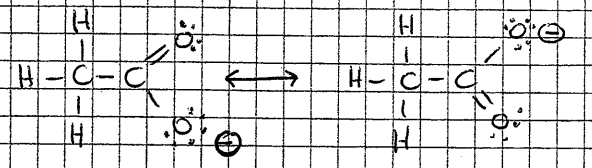
| elemento | legami | carica formale |
|---|---|---|
| carbonio | 4 | $\varnothing$ |
| | 3 + • | $\ominus$ |
| | 3 + $\varnothing$ | $\oplus$ |
| ossigeno | 2 | $\varnothing$ |
| | 3 | $\oplus$ |
| | 1 | $\ominus$ |

## RISONANZA

20-02-2019

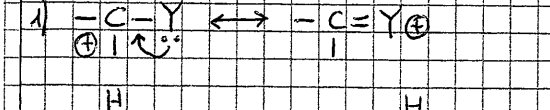
Le differenti strutture di un singolo composto sono chiamate strutture limite di risonanza o forme di risonanza, perché esse non rappresentano composti differenti ma differenti modi di scrivere lo stesso composto. La molecola reale viene detta ibrido di risonanza.

Ad esempio lo ione acetato può essere rappresentato dalle due formule di risonanza, in cui la carica negativa si trova sull'ossigeno, che è l'atomo più elettronegativo. Entrambe le strutture più stabili e contribuiscono ugualmente l'una e l'altra.

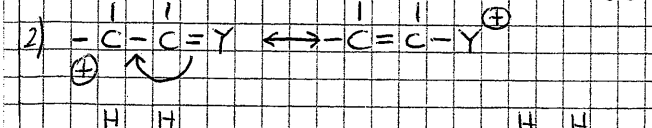


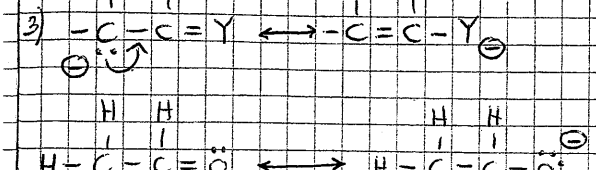
Per indicare che la struttura reale è un ibrido tra due strutture si usa una freccia con due punte.

Ci sono alcune categorie generali di strutture:

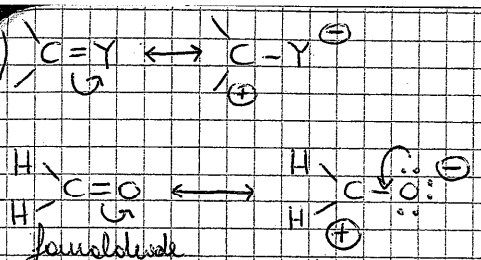
1) 

Queste strutture non hanno la stessa energia e la struttura più stabile è la seconda perché ha un legame in più e tutti gli atomi hanno raggiunto l'ottetto.

2) 

3) 

La forma di risonanza più stabile dà un contributo maggiore e quello meno stabile dà un contributo minore all'ibrido finale. In questo caso il composto avrà forma come nella struttura a destra in cui la carica è sull'ossigeno

4) 

Molte molecole organiche sono caratterizzate da forme di risonanza di diversa stabilità. La formaldeide può essere scritta con una carica positiva sul carbonio ed una negativa sull'ossigeno.

Nella scelta strutture di risonanza vanno seguite queste regole:

1) tutte le strutture devono essere valide strutture di Lewis per il composto
2) solo la posizione degli elettroni può essere cambiata, i nuclei non possono essere mossi
3) il numero degli elettroni spaiati deve rimanere lo stesso
4) la struttura di base (legame singolo) non può essere cambiata

## ACIDI E BASI DI BRØNSTED-LOWRY

06·03·2019

La definizione di acidi e basi per Brønsted-Lowry è correlata al trasferimento di protoni.

Un acido è una specie che può donare un protone o ione idrogeno; una base è invece una specie che può accettare un protone o ione idrogeno.

Quando una base accetta un protone diventa un acido in grado di cedere un protone; quando un acido dona un protone, la coppia di elettroni che rimane lo trasforma in una base capace di accettare un protone. Si parla quindi di acidi e basi coniugate.

$$\underbrace{AH}_{\text{acido}} + \underbrace{B^-}_{\text{base}} \rightleftharpoons \underbrace{A^-}_{\text{base}} + \underbrace{BH}_{\text{acido}}$$

(AH / $A^-$: coniugate; $B^-$ / BH: coniugate)

1) Forza degli acidi

La forza di un acido è espressa dal suo grado di ionizzazione in acqua.

$$AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_C = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH][H_2O]} \Rightarrow K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

$K_A$ è la costante di dissociazione acida ed il suo valore indica la forza relativa dell'acido. Più l'acido è forte, più si dissocia ed il valore di $K_A$ è grande.

Poiché le costanti spaziano in un intervallo molto ampio, vengono spesso espresse in scala logaritmica. Il $pK_A$ di un acido è definito come l'antilogaritmo di $K_A$, $pK_A = -\log K_A$. Più gli acidi sono deboli, più sono grandi i valori di $pK_A$. I valori di $pK_A$ aumentano al diminuire dei valori di $K_A$.

2) Forza delle basi

La forza di un acido è inversamente proporzionale alla forza della sua base coniugata. La costante di equilibrio $K_B$ è chiamata costante di dissociazione basica e si usa spesso in scala logaritmica con $pK_B = -\log K_B$

Acidi e basi sono correlati dalla relazione logaritmica $pK_A + pK_B = -\log 10^{-14} = 14$, il prodotto di $K_B$ per $K_A$ è sempre uguale al prodotto ionico dell'acqua $K_W = [H^+][OH^-] = K_A \cdot K_B = 10^{-14}$. Quindi se il valore di $K_A$ è elevato, quello di $K_B$ deve essere piccolo, ovvero più forte è un acido più debole è la sua base coniugata.

master COPY

## Struttura e proprietà delle molecole organiche

Per comprendere forma e proprietà delle molecole organiche bisogna considerare come gli orbitali di un atomo si mescolino per formare orbitali atomici ibridi e come gli orbitali di atomi diversi si combinino per formare orbitali molecolari.

## PROPRIETÀ ONDULATORIE DEGLI ELETTRONI

Ci sono due tipi di onde, le onde viaggianti e le onde stazionarie; le onde stazionarie vibrano in una posizione fissa.

Un orbitale può essere descritto dalla sua funzione d'onda, che ne descrive matematicamente la forma. Gli orbitali atomici possono combinarsi e sovrapporsi formando onde stazionarie più complesse; è possibile sommare (o sottrarre) le funzioni d'onda degli orbitali di partenza ottenendo le funzioni d'onda dei nuovi orbitali prodotti dalla loro combinazione.

Quando orbitali su atomi differenti interagiscono, essi producono orbitali molecolari che danno luogo ad interazioni legate.

Quando orbitali sullo stesso atomo interagiscono, essi producono orbitali atomici ibridi che definiscono la geometria dei legami.

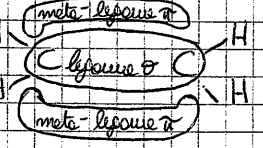
## ORBITALI MOLECOLARI

Quando due atomi di idrogeno si avvicinano, le loro funzioni d'onda possono sommarsi formando un orbitale molecolare di legame che ha gran parte della densità elettronica lungo la linea che congiunge i nuclei. Questo tipo di legame a simmetria cilindrica è detto legame sigma ($\sigma$).

Quando due orbitali 1S di due atomi di idrogeno si sovrappongono fuori fase si forma un orbitale molecolare di antilegame; il risultato è un nodo che separa i due atomi.

Quando due orbitali p si sovrappongono lungo il loro asse maggiore, ne risultano un orbitale di legame e uno di antilegame e la maggior parte della densità elettronica è localizzata lungo la linea tra i nuclei.

Un legame $\pi$ risulta dalla sovrapposizione tra due orbitali p allineati in modo perpendicolare rispetto alla linea che unisce i nuclei, e la maggior parte della densità elettronica risulta localizzata sopra e sotto la linea che unisce i nuclei. Un orbitale molecolare $\pi$ non ha simmetria cilindrica.




Un doppio legame richiede la presenza di quattro elettroni di legame; la prima coppia va nell'orbitale di legame sigma mentre la seconda coppia va a localizzarsi nell'orbitale di legame $\pi$ la cui densità elettronica è centrata sopra e sotto il legame sigma. Questa combinazione di un legame sigma ed uno $\pi$ è la normale struttura di un doppio legame.

Esistono anche orbitali formati dalle sovrapposizioni di orbitali sullo stesso atomo, gli orbitali atomici ibridi.