Corso di organica I

La chimica organica è la chimica del carbonio combinato con altri elementi in particolare vedremo il carbonio combinato con idrogeno, azoto, ossigeno e tutti gli alogeni (fluoro, cloro, bromo, iodio). Considereremo anche alcuni metalli: composti organometallici, combinazione del carbonio con metalli (litio, sodio, magnesio, metalli di transizione, zinco, rame).

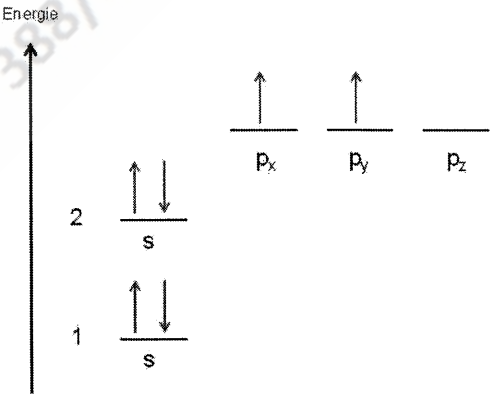
Caratteristiche dell'atomo di carbonio

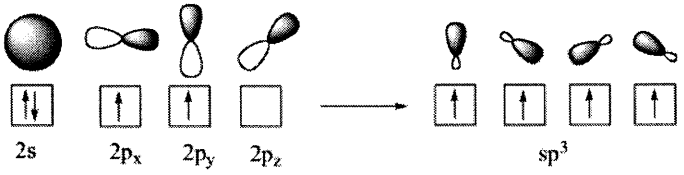
È normalmente un atomo tetravalente (fa 4 legami). Una cosa fondamentale nella chimica organica è la **tetravalenza del carbonio**. Un atomo di carbonio è formato da 6 neutroni, 6 protoni e 6 elettroni. A noi ci interessano gli elettroni perché sono loro che fanno il legame.

Come si lega il carbonio? Primo esempio: metano CH_4. Posso fare varie rappresentazioni dei legami chimici. I legami che considereremo nella chimica organica sono **covalenti polare**. Considerando che il carbonio ha elettronegatività di 2,5 e quindi quando si combina con l'idrogeno (per esempio) che ha un'elettronegatività di 2,1, la differenza di elettronegatività è di 0,4. Quando la differenza di elettronegatività è minore di 0,5 i composti sono covalenti polari. Se abbiamo un legame carbonio-litio è un legame polarizzato ma non salino. La differenza di elettronegatività è 2,5-1= 1,5 ed il legame è molto polarizzato. I legami covalenti possono essere puri o polari. Il legame C-O è covalente polare.

Cominciamo a vedere gradualmente la struttura elettronica del carbonio e come si vanno a formare 4 legami tutti equivalenti. Il metano ha un atomo di carbonio tetraedrico (il carbonio forma 4 legami con 4 idrogeni che stanno ai vetrici di un tetraedro equilatero). Il carbonio è nel mezzo alla struttura e gli idrogeni sono ai vertici e i legami sono di angolo 109,5°. Questa disposizione la possiede anche l'ammoniaca, la quale ha lo stesso tipo di ibridazione. 109,5° è l'angolo di legame perfetto che minimizza le interazioni che ci sono tra i vari elettroni, perché gli elettroni si respingono e tendono a stare alla maggiore distanza possibile secondo la teoria **VSEPR**. Nel caso del metano abbiamo tutti legami sigma. Nell'acqua abbiamo una struttura simile ma abbiamo anche dei due doppietti sull'ossigeno che interagiscono di più e quindi gli altri legami dell'acqua sono un po' più bassi. La teoria VSEPR riguarda la repulsione tra le coppie elettroniche per assumere una struttura dove la stabilità è massima. La massima stabilità l'abbiamo nel caso del metano: con tutti i legami equivalenti e con angolo di legame di 109,5°.

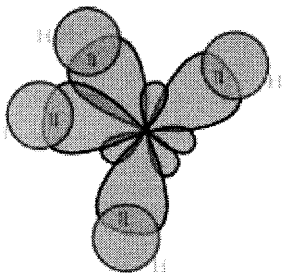
Partendo dalla struttura fondamentale elettronica del carbonio: $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^2}$. Questa è la struttura elettronica del carbonio, 6 elettroni. La parte del guscio di valenza è $2s^2\ 2p^2$ che è la parte che ci interessa. $1s^2$ è vicino al nucleo e non ci interessa. Ci interessano gli elettroni più esterni. Graficando gli orbitali in base al livello di energia crescente: gli orbitali hanno energia sempre maggiore: parto da $1s^2$ e ci metto 2 elettroni, poi dovrò posizionare gli altri 4 elettroni nel guscio di valenza. Li dispongo secondo il principio di Aufbau (dell'energia crescente) quindi metto gli elettroni secondo energia crescente andando a considerare che l'orbitale può contenere 2 elettroni con spin opposto usando il principio di Hund che dice che gli elettroni occupano un numero massimo di orbitali degeneri (stessa energia). Quindi gli ultimi due elettroni andranno su orbitali diversi e manterranno lo stesso spin. Come posso ottenere da questa configurazione 4 legami equivalenti? Il completamento del guscio di valenza sembrerebbe formare legami non equivalenti. Non posso pensare di ricavare 4 legami equivalenti con la sola struttura fondamentale, devo immaginare qualcos'altro: processo di **ibridazione.** Abbiamo quindi l'ibridazione degli orbitali atomici.



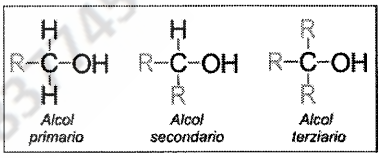


MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

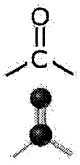
Da un punto di vista matematico è difficile interpretare l'ibridazione ma da un punto di vista qualitativo mescoliamo gli orbitali in maniera di ottenere orbitali ibridi con caratteristiche sia di s sia di p. Avrò degli orbitali ibridi che hanno energia intermedia tra quelli p e quello s. Anche la forma sarà un misto tra gli orbitali s e gli orbitali p.
Ripasso: gli orbitali s hanno una forma sferica. L'orbitale è la regione di spazio dove ho la massima probabilità di trovare l'elettrone. Gli orbitali p hanno una forma a due lobi colorati in modo diverso. Mescolo queste due situazioni andando ad ottenere degli orbitali con un'energia intermedia. Avrò quindi 4 orbitali ibridi che si chiamano **sp^3**. L'energia è intermedia ma sarà un po' più vicina a p: l'orbitale si chiama sp^3, ciò significa che ho 25% di carattere s e 75% di carattere p.

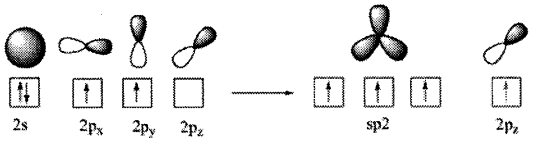


Ottengo 4 legami di energia simile dove posiziono i 4 elettroni. A questo punto formo i 4 legami del tutto equivalenti. Nel metano ho il carbonio ibridato sp^3 con un elettrone in ciascun orbitale. Il legame chimico carbonio-idrogeno si forma per condivisione di elettroni. Il carbonio mette 1 elettrone in ciascun orbitale, l'idrogeno a sua volta mette il suo unico elettrone nell'orbitale s e inizia la condivisione con la formazione di 4 legami equivalenti. Secondo al teoria del legame di valenza i legami si formano per condivisione di elettroni.
Tutti e quattro i legami sono legami di tipo **sigma**, che hanno una bassa densità elettronica lungo la congiungente dei nuclei. I legami π hanno altre caratteristiche. Questa è la dimostrazione che i legami si dispongono a 109,5° perché è la situazione di massima stabilità secondo la teoria VSEPR. Abbiamo 4 orbitali sp^3 ciascuno contenente un elettrone e ciascuno fa un legame con l'idrogeno. L'ibridazione è fondamentale perché ci consente di capire la forma delle molecole e da essa si possono capire altre cose. È fondamentale riuscire ad apprendere la terminologia adatta per descrivere i fenomeni chimici. Esistono altre due ibridazioni fondamentali (per il carbonio ma anche per tutti gli altri elementi).
Se prendo un alcol, il carbonio fa tutti legami sigma quindi l'ibridazione è sempre sp^3. L'ossigeno ha ibridazione sp^3, nel guscio di valenza ho 6 elettroni. Riempio tutti gli orbitali p con stesso spin e l'ultimo elettrone lo metto sul primo orbitale con spin opposto. Questo è lo stato fondamentale dell'ossigeno. A questo punto faccio l'ibridazione che porta allo stesso risultato di prima: 4 orbitali ibridi sp^3 con contenuto di elettroni diverso. Mescolo gli orbitali e creo orbitali 75%p e 25%s. Su questi 4 orbitali posiziono 6 elettroni e quindi avrò elettroni con spin antiparallelo. Ho ottenuto l'ibridazione sp^3 dell'ossigeno: ho due doppietti appaiati e due elettroni disponibili per fare due legami per condivisione con il carbonio sp^3 e con l'idrogeno che non ha ibridazione. La geometria è, però, diversa perché la teoria VSEPR in questo caso prevede che i doppietti di elettroni si diano più fastidio perché sono tutti sull'ossigeno quindi vanno a stringere il legame dando un angolo di legame di 105°, notare che il legame è molto vicino comunque a 109,5°.



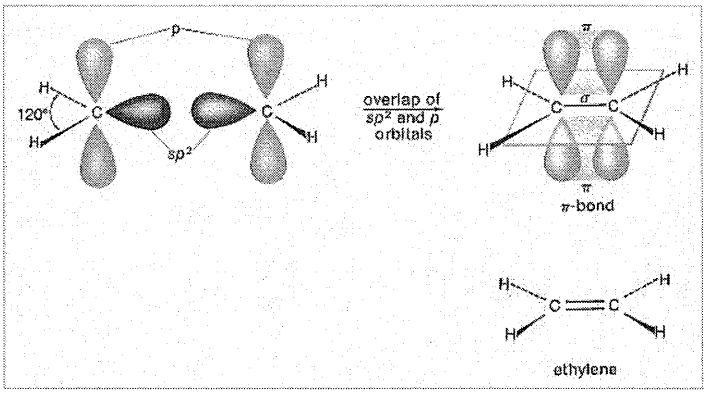
L'ibridazione la posso applicare a tutti gli atomi.
Vediamo ora le ibridazioni che prevedono legami non solo sigma ma anche π.
Prendiamo in esame il gruppo carbonilico: carbonio legato con un doppio legame all'ossigeno. In questo caso ho un'ibridazione **sp^2**: angoli di legame di 120°. In questo caso ho 33% di carattere s e 67% carattere p. Dal punto di vista della forma gli orbitali sono più rotondi. Se vado a mescolare 1s con 2p. Un orbitale p rimane allo stesso livello energetico. L'ibridazione mi da luogo a 3 orbitali sp^2 ma l'altro 2p mi rimane uguale (allo stesso livello energetico di prima).



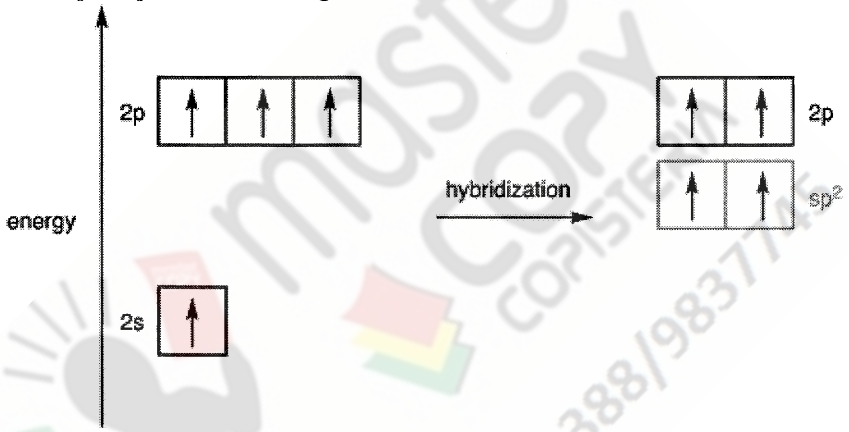


Gli altri 3 elettroni che mi rimangono li metto nel livello sp^2 ibrido. I legami che vengono fatti con questo tipo di ibridazione (da parte del carbonio) sono 3 legami uguali alla distanza di 120°. A questo punto mi è rimasto l'orbitale **2p non ibrido ortogonale rispetto al piano di sp^2**. Se sp^2 è nel piano della lavagna, 2p è ortogonale quindi entrante nella lavagna. Si crea una prospettiva. A questo punto si vede che ciascuno degli elettroni può fare legami con altri atomi.
L'ossigeno avrà ibridazione sp^2 che ha anche lui un elettrone su un orbitale 2p non ibrido.

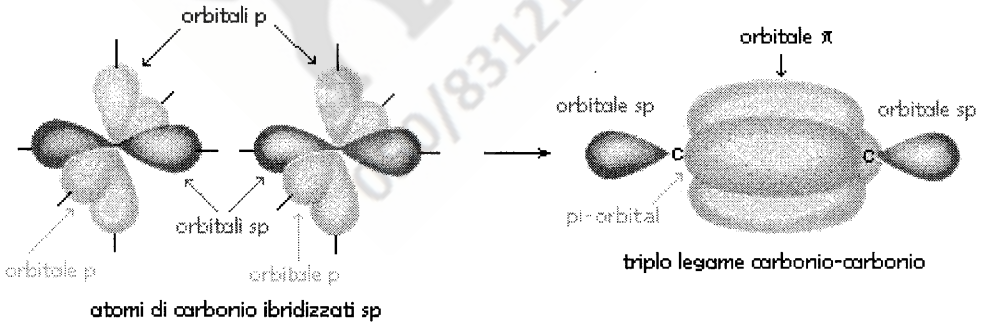
Se consideriamo il doppio legame carbonio-carbonio abbiamo la stessa situazione: un orbitale sp^2 ed un orbitale 2p non ibrido ortogonale con un elettrone per ciascun carbonio. Si avranno 3 legami sigma e si formerà un doppio legame che si chiama **legame π**. Questo tipo di legame proviene da una *sovrapposizione laterale* degli orbitali, non è lungo la congiungente perché lungo la congiungente c'è già un legame sigma. Quando si vede un legame multiplo uno sarà sigma ed uno sarà π.



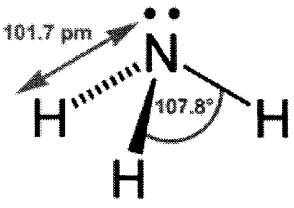
Vediamo l'ultimo tipo di ibridazione: **sp**.
Il biossido di carbonio O=C=O ha 2 legami σ e due legami π : due elettroni del carbonio formano 2 orbitali ibridi sp che si dispongono linearmente con angoli di 180° formando legami σ rimangono 2 elettroni negli orbitali p responsabili del legame π.



Il legame sp è caratteristico dei legami tripli: -C≡C- è lineare: 50% di carattere s e 50% di carattere p. Si formano due legami π per l'interazione laterale.



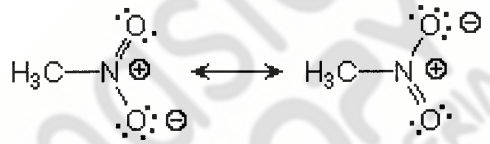
Questo ragionamento si può fare anche per altri elementi. Nell' :NH_3 l'ibridazione è sp^3 dove il doppietto elettronico conferisce caratteristiche basiche.
Un caso analogo è quello dell'ammoniaca, NH3, dove l'atomo di azoto risulterebbe "inspiegabilmente" posto al vertice di una piramide a base triangolare al posto che in centro ad un ipotetico triangolo equilatero circondato dai tre atomi di idrogeno come ci si potrebbe aspettare. Solo analizzando meglio la situazione si scopre che di fatto che l'azoto è all'incirca al centro di un tetraedro e che la posizione di vertice in apparenza libera è invece occupata da un doppietto elettronico, lo stesso che consente all'ammoniaca di esercitare il suo comportamento come base di Lewis.



La forma della molecola dell'ammoniaca anidra è tetraedrica deformata; l'atomo di azoto vi compare con ibridazione sp^3, occupa la posizione centrale e lega i tre atomi di idrogeno. La base è un triangolo equilatero occupato dai tre atomi di idrogeno mentre il quarto vertice del tetraedro è occupato da una coppia elettronica di non legame (lone pair), che è la principale responsabile di tutte le proprietà della molecola (formazione di legami a idrogeno, basicità secondo Lewis e secondo Brønsted-Lowry, elevata permittività elettrica e momento dipolare, elevata solubilità in acqua).
L'angolo H-N-H è di 108° e gli elementi di simmetria sono 1 asse di rotazione C_3 e 3 piani di riflessione σ_v, mentre non è presente un centro di inversione i. Secondo la terminologia VSEPR la sua rappresentazione è AX_3E (piramide trigonale). Se opportunamente eccitata la molecola dell'ammoniaca può subire inversione di Walden, ovvero il doppietto di non legame può oscillare sopra e sotto il piano dei tre atomi di idrogeno; l'inversione di configurazione dell'ammoniaca in fase gassosa a bassa pressione è stata sfruttata per produrre il primo maser a emissione stimolata nel 1953.
In chimica, si ha **risonanza** (o mesomeria) quando più formule, dette formule limite, concorrono a definire la vera struttura di una molecola. Si ha la formazione di un ibrido di risonanza. La risonanza porta alla stabilizzazione. Si fa muovere il doppietto elettronico o il doppio legame. Calcolo cariche formali:

$CF_N=5-4=+1$ $CF_O= 6-7= -1$

CH_3NO_2

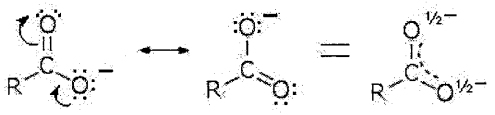


Master Copy COPISTERIA 050/8312126 388/9837745

Teoria della risonanza

Abbiamo visto l'esempio del nitro gruppo dove abbiamo due strutture (due forme limite di risonanza) ed un ibrido di risonanza.

Prendiamo lo *ione acetato*: è uno ione stabilizzato per risonanza. Il movimento dello ione pair o legami π forniranno un'altra struttura limite di risonanza. In questa situazione elettronica la carica formale dell'ossigeno è negativa. Le strutture limite di risonanza sono completamente equivalenti e ciò da grande stabilità al composto. L'anione acetato e in generale i derivati di acidi carbossilici sono particolarmente stabili: hanno due forme di risonanza ed un ibrido di risonanza. Si verifica una delocalizzazione della carica negativa sui due ossigeni. Nelle strutture de localizzate si ha la possibilità di distribuire la carica su più atomi (in questo caso l'ossigeno) che la sopportano bene. La delocalizzazione da grande stabilità alla molecola.

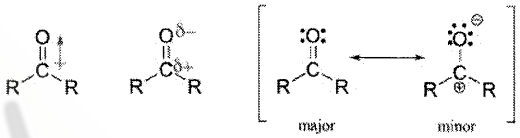


Strutture di risonanza non equivalenti

Occorre dare delle regole per valutare l'importanza che hanno le strutture di risonanza.

Se prendo un carbonile qualsiasi, si possono scrivere le sue forme di risonanza facendo muovere gli ione pair.

=C≡O non si può scrivere perché il carbonio non può fare 5 legami ed è poco gestibile.



Quindi vado a considerare, invece, un altro movimento verso l'ossigeno e andando a scrivere una forma di risonanza dove il carbonio assume una carica positiva e l'ossigeno una carica negativa. Il carbonile si può scrivere un due forme di risonanza limite che non sono equivalenti ma molto diverse!

La prima forma di risonanza non ha separazione di carica mentre la seconda sì: il composto, però, è comunque neutro, ho solo spostato il legame π sull'ossigeno. La seconda struttura di risonanza ci fa capire delle caratteristiche del gruppo carbonilico: il carbonio è tendenzialmente elettro-positivo e tenderà a reagire con atomi nucleofili (carichi negativamente).

Regole per dire quale delle due strutture contribuisce di più all'ibrido (per ordine di importanza):

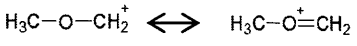
1. **Legami covalenti**: le strutture di risonanza che contribuiscono di più all'ibrido sono quelle in cui ho un maggior numero di legami covalenti.
2. **Gusci di valenza completi** (ottetti completi): in genere va di pari passo con la regola 1, la presenza di gusci di valenza completi.
3. **Assenza di separazioni di carica**:
4. **Elettronegatività**: qual ora sia presente una separazione di carica deve essere congruente (d'accordo) con l'elettronegatività degli atomi coinvolti.

Applicando queste regole alle forme di risonanza del carbonile stabiliamo chi è più contribuente all'ibrido. Quella che contribuisce di più all'ibrido è la forma di sinistra perché tutti gli atomi hanno l'ottetto completo, ho un maggior numero di legami covalenti e non ho separazione di carica. La forma di destra, invece, non ha atomi con l'ottetto completo, ha un minor numero di legami covalenti e ha separazione di carica.

Consideriamo il gas monossido di carbonio CO. Ci sono due strutture di risonanza possibili. La molecola è neutra. Applicando le regole vediamo che il numero di legami covalenti è maggiore nella prima struttura e, sempre nella prima struttura, tutti gli atomi hanno ottetto completo. La prima struttura è quella che contribuisce di più all'ibrido anche se è una situazione strana, ma da comunque la particolarità della molecola perché è la motivazione della alta *reattività* del CO: si lega fortemente e irreversibilmente ai metalli, si lega con il carbonio. La tossicità (si lega all'emoglobina) di questa molecola deriva dal fatto che il carbonio ha una parziale carica negativa. La prima struttura è quella che, quindi, contribuisce di più all'ibrido anche se andando a fare altre considerazioni non sembra giusto perché nella prima struttura ho separazione di carica e non ho congruenza tra la carica e l'elettronegatività dei due atomi.



Un altro esempio sono i **carbocationi**: cationi sull'atomo di carbonio. Questa è una possibile rappresentazione di un carbocatione particolare che ha l'ossigeno adiacente. Ci sono due



MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745