



dagli atomi a cui gli elettroni appartengono.

## LEGAHI CHIMICI

Sappiamo dalla Teoria atomica che un atomo è costituito da:

- NUCLEO (protoni + elettroni = MASSA ATOMICA)
- ELETTRONI (che hanno massa trascurabile)

↓  
secondo la meccanica quantistica si trovano su determinati livelli energetici che hanno definite energie e distanze dal nucleo. A loro volta i livelli energetici si suddividono in orbitali (ORBITALI ATOMICI) anche questi con una forma ed energia predefinita / propria.

Ma perché un atomo può formare legami chimici?

Una prima spiegazione fu data da LEWIS, il quale sostenne che un atomo ha l'obiettivo di raggiungere la condizione di MASSIMA STABILITÀ che viene raggiunta nel momento in cui l'atomo cede / acquisisce / condivide elettroni in maniera tale da completare il guscio elettronico più esterno

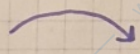
(di Valenza) => REGOLA DELL' OTTETTO

↓  
(quelli del 3° periodo) ← valida per gli elementi che appartengono fino al 2° periodo  
hanno orbitali d  
(che possono espandersi)

Simboli:

Na<sup>•</sup> con il puntino si indicano gli elettroni più esterni del guscio di Valenza che partecipano alle reazioni.

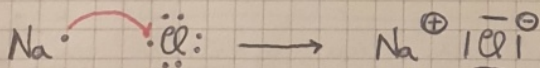
Na<sup>•</sup> •Cl: L'atomo di Na con 1 elettrone di Valenza tende a trasferire l'elettrone verso l'atomo di Cl, che è più elettronegativo.



indica lo SPOSTAMENTO DI UN DOPPIO ELETTRONICO



indica lo SPOSTAMENTO MONOELETTRONICO associato soprattutto a SPECIE RADICALICHE (hanno 1 elettrone spaiato)



Spostamento mono-elettronico dell'elettrone del Na al Cl, come conseguenza di ciò vengono a formarsi i ioni: Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>.

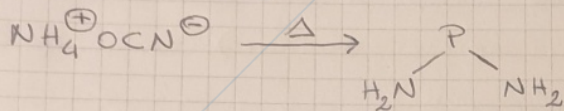
Il Na<sup>+</sup> cede l'elettrone perché in questo modo sceglie la configurazione elettronica completa del gas nobile che lo precede che è il Ne; mentre lo ione Cl<sup>-</sup> con 8 elettroni ha la configurazione elettronica del gas nobile che lo segue che è l'Ar.

02/10/2018

LIBRI DI TESTO: Fondamenti di Chimica Organica "Smith"

ESERCITAZIONI: Esercizi di Chimica Organica "Laura Cipolla ..."

Un chimico Tedesco Wöhler nel 1928 riuscì ad ottenere un composto organico, l'UREA (sostanza essata da tutti i mammiferi), a partire da un composto inorganico (riscaldato) il CIANATO D'AMMONIO.



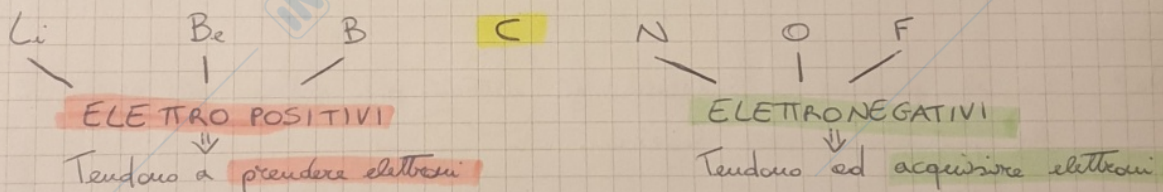
I composti organici sono associati ai composti del CARBONIO. La maggior parte delle molecole che rendono possibili i processi vitali sono MOLECOLE ORGANICHE (vitamine, lipidi, carboidrati ecc...). La

CHIMICA ORGANICA, la chimica del carbonio, studia la struttura molecolare dei composti del carbonio, e di alcuni altri elementi come O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e P, e le leggi che ne governano le interazioni.

Che cosa rende così speciale il carbonio?

La sua posizione nel II periodo della Tavola periodica, in cui si

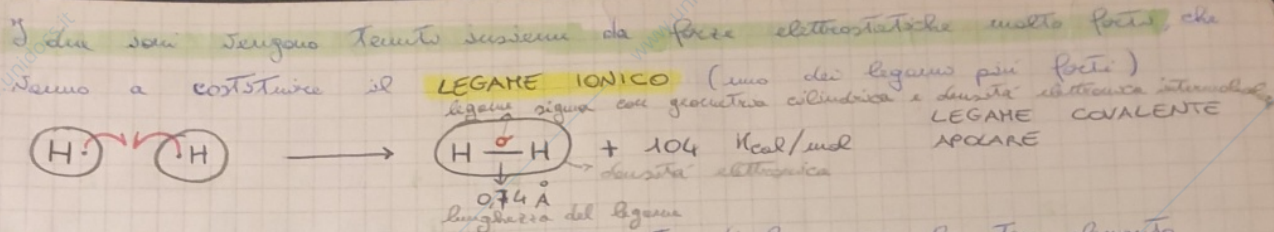
trovano:



Gli elementi che stanno a sinistra del carbonio sono elementi che tendono a perdere elettroni (i cosiddetti "ELETTRODI"), mentre gli elementi a destra del carbonio tendono ad acquisire elettroni e quindi elettronegativi. Il carbonio che si trova al centro non ha né uno spiccato carattere di elettropositività e né di elettronegatività, quindi non tende a cedere o ad acquisire elettroni, ma a condividere elettroni; questa capacità di condivisione di elettroni con altri elementi, ma soprattutto con se stesso, giustifica l'esistenza dei composti organici.

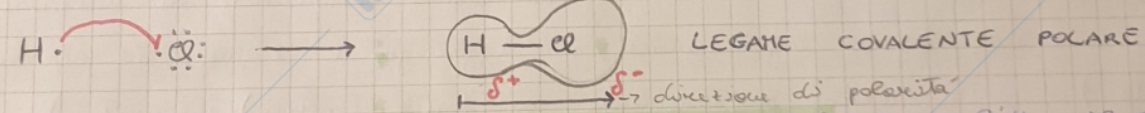
I composti organici possono essere NATURALI o SINTETICI.

Quando i composti organici reagiscono tra di loro, alcuni legami si formano e altri si rompono. Quando un legame si forma è perché degli atomi condividono degli elettroni; se un legame si rompe è perché gli atomi non condividono più elettroni. La facilità con cui un legame si forma o si rompe dipende dai particolari elettroni che sono coinvolti e questo a loro volta dipende



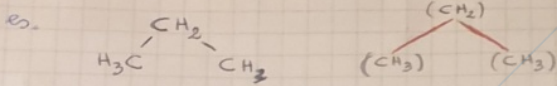
Due atomi di H che tengono a contatto tra di loro, sono lo stesso elemento quindi hanno la **STESSA POLARITÀ**; ciascuno mette in comune 1 **ELETTRONE** e si forma la molecola  $H_2$  (idrogeno molecolare). Si forma un legame chimico chiamato **LEGAME COVALENTE APOLARE**, e si libera sempre energia sotto forma di calore; in questo caso si liberano 104 Kcal/mol. Anche la lunghezza del legame è importante perché dà informazioni circa la forza del legame stesso. Questo legame è 0,74 Å, e questa lunghezza rappresenta la distanza di separazione tra le posizioni rappresentative di oscillazione degli atomi, cioè la distanza internucleare d'equilibrio. Quando invece si rompe un legame bisogna **SOMMINISTRARE** energia.

Niente quando si **FORMA** un legame si **LIBERA** energia perché il movimento degli elettroni è confinato nello spazio tra i due atomi stessi. Prima esistevano delle sfere di densità elettronica per ogni atomo, dopo si forma un legame di tipo  $\sigma$  con geometria cilindrica che si forma nello spazio internucleare e la densità elettronica questa volta è confinata nella zona internucleare; quindi gli elettroni spendono gran parte del tempo all'interno dei due nuclei.



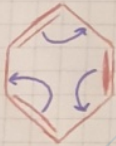
Quando si fanno reagire atomi con **DIVERSA POLARITÀ**, come l'H e il Cl, il Cl è più elettronegativo, si forma l'HCl allo stato gassoso. In questo caso si forma un **LEGAME COVALENTE POLARE** e la densità elettronica è localizzata soprattutto intorno all'atomo di Cl che è più elettronegativo. Il fatto che gli elettroni spendono gran parte del tempo intorno al Cl, piuttosto che all'H, comporta la formazione di un **DIPLO** cioè una molecola che ha una **SEPARAZIONE DI CARICA** al proprio interno; questa separazione viene indicata con  $\delta^+$  e  $\delta^-$ . Se l'H perdesse il suo elettrone, diventerebbe lo ione  $H^+$  mentre se il nucleo protonico è parzialmente schermato dall'elettrone, vicino all'H sarà presente una lacuna elettronica, quindi una parziale carica positiva, mentre ci sarà un addensamento di carica negativa a livello dell'atomo di Cl. Quindi HCl è una **MOLECOLA POLARE** e la polarità si indica con una freccia che punta verso l'atomo più elettronegativo, in coda alla freccia c'è un piccolo trattino orizzontale per indicare che su quell'atomo c'è una lacuna elettronica con una parziale carica negativa.

Rappresentazioni stabilizzate:

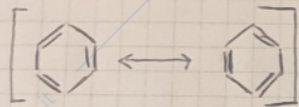


I punti di intersezione dei 2 segmenti individuano un  $\text{CH}_2$ , la terminazione dei segmenti uno dei  $\text{CH}_3$ . Il punto di intersezione dei 3 segmenti rappresenta un  $\text{CH}$ , gli H non attaccati.

Il benzene può anche essere scritto come:



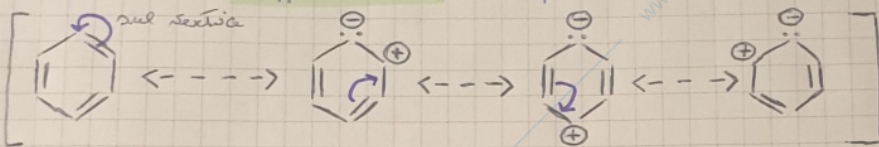
STRUTTURA LIMITE DI RISONANZA posso delocalizzare elettroni verso un altro legame  $\pi$ , cioè ribaltare i doppi legami.



STRUTTURA DI KEKULÉ

Il archetto indica l'equivalenza dei legami  $\text{C}-\text{C}$

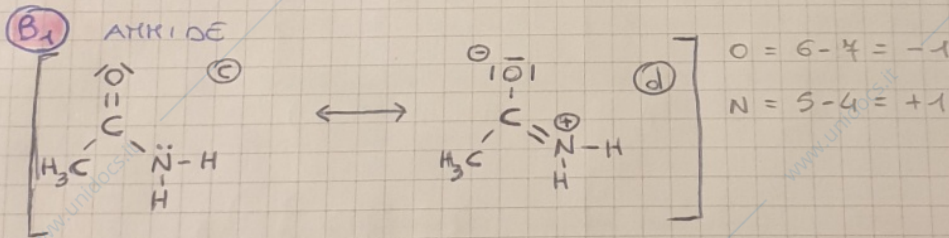
Posso scrivere anche delle strutture a SEPARAZIONE DI CARICA che non sono assolutamente rappresentative dal punto di vista della loro esistenza.



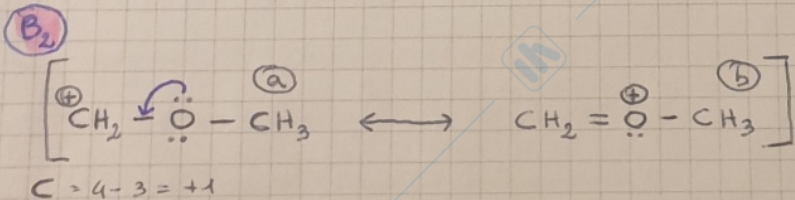
Ribalto il doppietto sul pre-esistente legame  $\pi$   $\text{C}-\text{C}$

La carica positiva ruota all'interno del sistema ciclico come conseguenza della delocalizzazione elettronica, con delle strutture a separazione di carica.

B) **DOPPIETTO SOLITARIO** verso una **CARICA POSITIVA ( $B_2$ )** o verso un **ALTRO LEGAME  $\pi$  ( $B_1$ )**.



Posso ribaltare il doppietto solitario verso l'altro legame  $\pi$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), inoltre devo ribaltare il doppio legame sull'O.



deficienza elettronica, con una carica positiva  $\Rightarrow$  ribalto un doppietto sul pre-esistente piano  $\sigma$ , atturo la solenza del C.

**IM PORTANTE**  
**REGOLE PER INDIVIDUARE LA STRUTTURA LIMITE PIÙ RAPPRESENTATIVA**

1) Rispetto della **REGOLA DELL'OTETTO** per ogni atomo, es. più rappresentativa  $\Rightarrow$   $B$

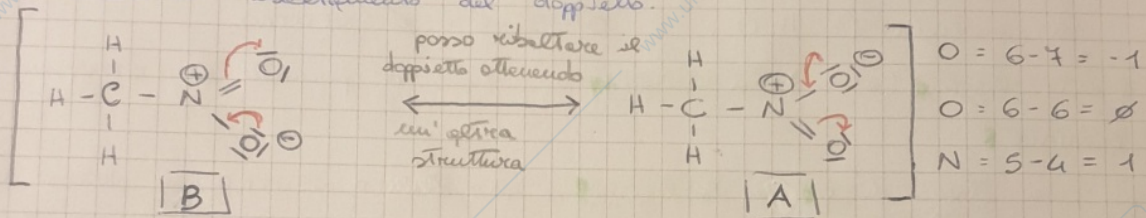
3) **Assegnare le cariche formali (c.f.p.):** le **cariche formali** sono date dalla differenza tra il numero di elettroni di valenza dell'atomo neutro e il numero di elettroni propri di quell'atomo. (con elettroni propri si indicano gli elettroni che non di pertinenza esclusiva di quell'atomo, ovvero i doppietti elettronici di una legame e META degli elettroni di legame, o la metà poiché sono divisi tra due atomi).

$$O = 6 - 7 = -1$$

$$N = 5 - 3 = +2 \text{ (una o scive } 2+ \text{ o } ++)$$

MOLECOLA NEUTRA  $\Rightarrow$  somma algebrica delle cariche = 0

4) **Cercare di soddisfare la regola dell'ottetto:** in questo caso l'N ha complessivamente 6 elettroni, per avere l'ottetto posso trasformare dei doppietti elettronici non condivisi (in questo caso appartenzano all'O) in doppietti elettronici di legame. Si utilizza una freccia curva per indicare il ribaltamento del doppietto.



Sappiamo che un doppio legame è più corto di uno semplice, ad esempio nella struttura [A] c'è un legame semplice N-O ed uno doppio N=O, in questo caso le lunghezze sono diverse o sono le stesse? Le lunghezze sono le stesse, cioè esiste un solo tipo di legame N-O nel nitrato, la cui lunghezza è a metà strada tra quella di un legame semplice e quella di un legame doppio. La possibilità di avere 2 strutture [A] e [B], che sono **equivalenti** tra loro, è data dalla **DELOCALIZZAZIONE ELETTRONICA** (elettroni distribuiti tra 3 o più atomi).

**DELOCALIZZAZIONE ELETTRONICA  $\neq$  LOCALIZZAZIONE ELETTRONICA**

Gli elettroni **LOCALIZZATI** sono elettroni confinati nel legame tra due atomi. Gli elettroni **DELOCALIZZATI** non sono di pertinenza esclusiva dei due atomi, non sono confinati in un singolo legame ma sono **DISTRIBUITI** tra 3 o più atomi.

Attraverso i ribaltamenti elettronici che indicano delocalizzazione elettronica si può passare da una struttura all'altra (A e B). Responsabile della delocalizzazione elettronica è la **RISONANZA** (freccia a doppia punta  $\longleftrightarrow$ ). Il 99% delle volte

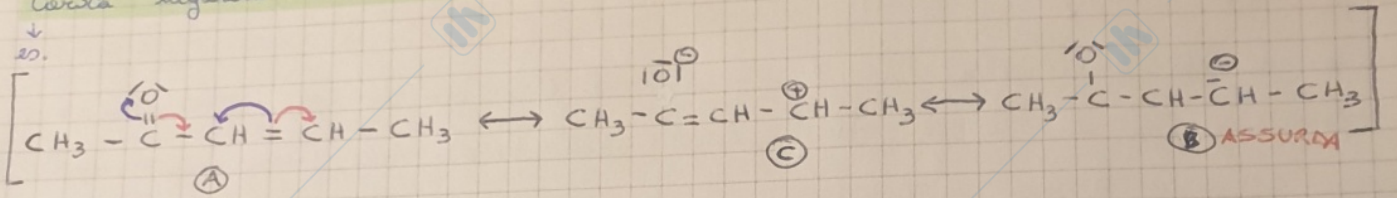
avrei delle strutture A e B, mentre la C è estremamente improbabile; quindi le strutture A e B sono **STRUTTURE RAPPRESENTATIVE DELLA SPECIE REALE**.

L'**IBRIDO DI RISONANZA** è la specie reale, quello racchiuso in parentesi quadre tra quelle due strutture **LIMITE**. Si può anche rappresentare un

2) Minore separazione di carica (C)

3) Carica negativa sull'atomo più elettronegativo

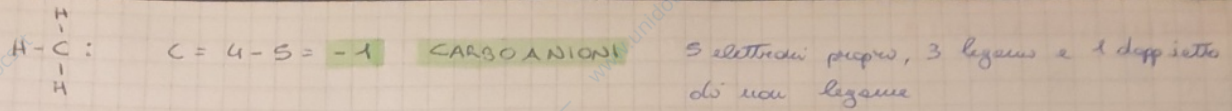
ORDINE DI IMPORTANZA  
DECRESCENTE



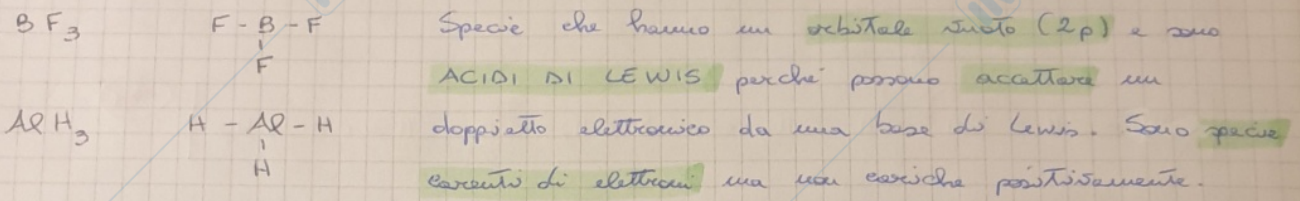
A neutra

B, C hanno la stessa separazione di carica; ma quella più rappresentativa è la C perché la carica negativa è assegnata all'atomo più elettronegativo (O)

B ⇒ ASSURDA l'O con la carica positiva è quasi impossibile

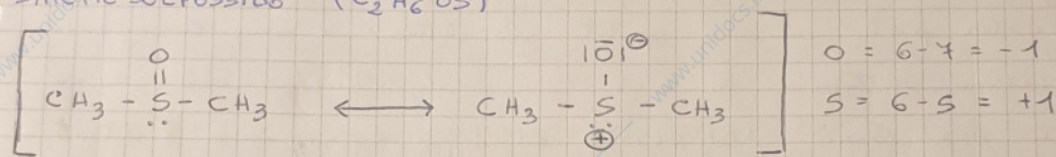


**Il CARBOCATIONE** è una specie **ELETRONDEFICIENTE**, cioè non ha l'ottetto completo, ha una carenza elettronica e in questo caso forma una carica positiva. In generale ci sono composti ELETRONDEFICIENTI ma non necessariamente hanno una carica positiva (es. elementi del 3° gruppo: B, Al ...) acidi di Lewis in generale.



Ci sono anche elementi che possono **espandere l'ottetto** come lo S nel

**DIMETIL SOLFOSSIDO ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ )**



L'atomo di S ha un doppio legame con l'O, un doppietto elettronico di non legame. Globalmente abbiamo 10 elettroni, ma lo S ha gli orbitali d. Posso scrivere delle strutture di risonanza, in cui l'O ha una carica formale negativa e lo S una carica formale positiva.

Gli **ALOGENI** appartengono al VIII gruppo, hanno 7 elettroni di valenza e sono **MONOVALENTI**.

**$\text{HX}$ . ACIDI ALOGENIDRICI  $\text{H}-\text{X}$**  Hanno un solo legame tra H e alogeno. Quando l'alogeno ha 4 doppietti elettronici, e diventa **IONE ALOGENURO** e' carica negativamente  $\text{X}^-$ .

**REGOLE PER LA RISONANZA**

Servono per comprendere quali delle **strutture limite** sono più rappresentative. Quando si scrivono le strutture di risonanza, gli atomi restano fissi, quelli che si muovono sono gli **elettroni**. Le **cariche formali** si trasferiscono da un'atomo all'altro perché gli elettroni si muovono e come conseguenza della **ridistribuzione elettronica**, le **cariche formali** a loro volta si ridistribuiscono.

Gli **ELETRONI MOBILI** che sono impegnati in questi spostamenti sono:

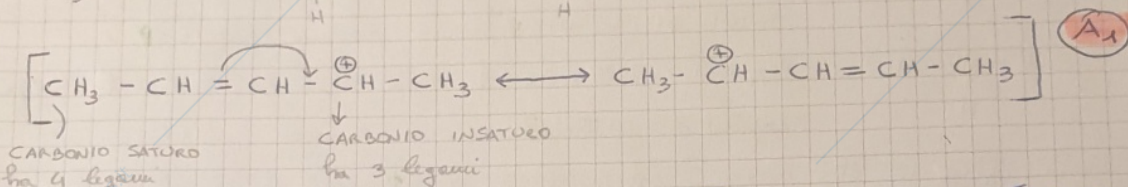
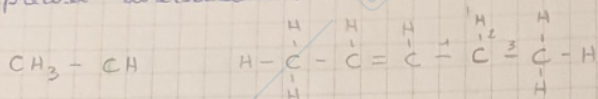
**A) ELETRONI DI TIPO  $\pi$**  fanno parte del doppio, triplo legame C-C (mentre un legame  $\sigma$  impegna gli elettroni nella zona internucleare, un legame  $\pi$  C=C distribuisce la densità elettronica al di sopra e al di sotto del piano molecolare. I doppi legami  $\pi$  sono più deboli di quelli  $\sigma$ ).

## B) DOPPIETTI SOLITARI

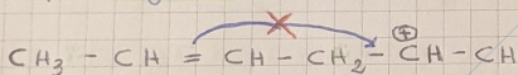
Si possono spostare:

A) **ELETTRONI  $\pi$**  verso un **ALTRO LEGAME  $\pi$  ( $A_2$ )** o verso una **CARICA POSITIVA ( $A_1$ )**.

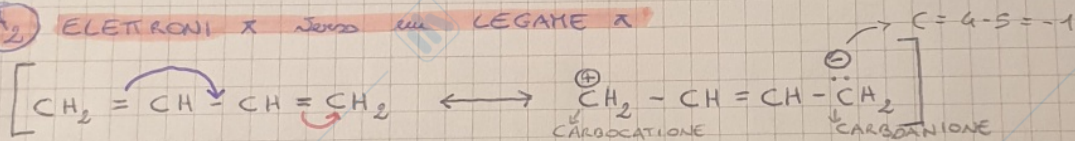
Se si individua una **lacuna elettronica** in uno scheletro molecolare, gli elettroni  $\pi$  possono essere spostati verso la carica positiva, quindi gli elettroni sono attratti verso cariche positive e non si allontanano mai da quelle, c'è una precisa direzionalità.



Ribalto gli elettroni  $\pi$  verso la carica positiva; la carica positiva si è spostata a sinistra perché si sono spostati gli elettroni e come conseguenza della delocalizzazione elettronica ha anche una redistribuzione della carica. Negli spostamenti deve esserci **ADIACENZA** del doppio legame verso l'altro doppio legame o della carica positiva.



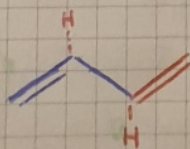
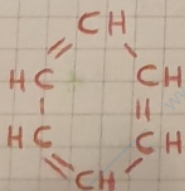
**(A<sub>2</sub>) ELETTRONI  $\pi$  verso un LEGAME  $\pi$**



Ogni volta che ribalto un doppietto elettronico, un atomo **perde densità** elettronica mentre l'altro atomo **acquista densità** elettronica ma ha già l'ottetto completo; quindi per accettare il doppietto **deve necessariamente rinunciare** ad un altro suo doppietto. Le due strutture sono differenti, perché la prima (a sinistra) è **NEUTRA** mentre nella seconda (a destra) c'è **SEPARAZIONE DI CARICA**. Nell'ambito dello scheletro molecolare, si può essere **maggior** o **minore** separazione di carica e quando c'è **MAGGIORE SEPARAZIONE** di carica, dal punto di vista energetico, è una **situazione PEGGIORE**. (Il lavoro è dato dalla  $q \cdot spostamento$ , se la  $q$  aumenta, il lavoro della separazione di carica aumenta = 7 energeticamente **INSTABILE**).

## SISTEMI AROMATICI

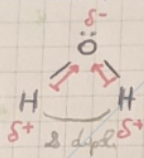
BENZENE  $\text{C}_6\text{H}_6$



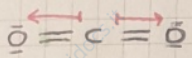
Ogni molecola polare ha un **MOMENTO DIPOLORE** ( $\mu$ ):  $\mu = e \cdot d = 1,1 \text{ D (HCl)}$   
 dove  $e$  = grandezza di carica sull'atomo  $\Rightarrow$  viene indicato anche con la lettera  $\delta$   
 $d$  = distanza di separazione tra  $\delta^+$  e  $\delta^-$

Se la molecola polare ha 1 solo legame covalente polare, il momento dipolare molecolare coincide con il momento dipolare del legame; se la molecola polare ha più legami covalenti polari bisogna tener conto di ciascuno di questi ed anche della geometria molecolare. Ci sono casi in cui i dipoli possono rinforzarsi e casi in cui possono annullarsi.

esempio



legame H-O è un PRIMO DIPOLO e un altro legame H-O che è un SECONDO DIPOLO; quindi effettuando una somma vettoriale, il momento dipolare netto va verso l'alto.



I due momenti dipolari si ANNULLANO, e il MOMENTO DIPOLORE NETTO è  $\emptyset$ ;  $\mu = \emptyset$ .

**STRUTTURE DI LEWIS PER MOLECOLE E IONI, E CALCOLO DELLA CARICA FOMALE**

Le CARICHE FORMALI permettono di tenere sotto controllo il flusso di elettroni durante una reazione chimica. Come calcolare la carica formale e scrivere la struttura di Lewis:

1) Calcolo degli elettroni di Valenza Totali della molecola neutra o dello ione: si sommano gli elettroni di valenza di ciascun atomo costituente la molecola, nel caso di uno ione carico negativamente si aggiunge il numero di carica (un'unità), se è carico positivamente si toglie (sottrae un'unità).

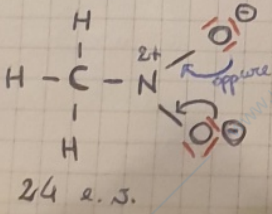
CH3NO2 (nitrometano) il numero di elettroni di ciascun atomo è dato dall'appartenenza al gruppo

$C = 4$   $\uparrow$  gruppo di appartenenza  
 $H = 1 \cdot 3 = 3$   
 $N = 5$   
 $O = 6 \cdot 2 = 12$   
 } TOTALE = 24 elettroni (e.v.)  
 atomi presenti

CO2  
 $C = 4$   
 $O = 2 \cdot 6 = 12$   
 } 16 elettroni (e.v.)

H2O  
 $O = 6$   
 $H = 2 \cdot 1 = 2$   
 } 8 elettroni (e.v.)

2) Scrivere lo scheletro di legami o interlineatura molecolare: cioè collegare gli atomi attraverso uno scheletro di legami  $\sigma$ , impegnando già alcuni elettroni; infatti quando scriviamo un legame senza condurre gli elettroni tra 2 atomi.



12 elettroni impegnati; i restanti 12 elettroni vengono assegnati come doppietti elettronici non condotti agli altri atomi a partire da quelli più elettronegativi per raggiungere la regola dell'otto.