

Formula di struttura ci dà delle istruzioni su come potrebbe reagire molecola.

ELETTROFILO: specie chimica che ama elettroni (quindi elettrone-povera)

NUCLEOFILO: specie chimica che ama i nuclei (quindi elettrone-ricca)

Formule di Lewis non danno informazioni riguardo la forma tridimensionale delle molecole.

Orbitali atomici ibridi che permettono di anticipare l'intorno di un atomo di carbonio, un atomo di ossigeno o di un atomo di azoto.

Gruppi di atomi legati insieme, ovvero gruppi funzionali che caratterizzano classi di composti e tipologie di reattività (questa è una semplificazione didattica perché se volessimo essere pignoli ogni composto avrebbe una reattività a sé). Noi assumiamo che la reattività di milioni di composti sia riconducibile alla sommatoria della reattività di "n" gruppi funzionali che la molecola contiene. Guardare la struttura e riconoscere i gruppi funzionali accelera le previsioni di reattività.

La chimica organica è una chimica di legami covalenti. Esistono anche legami ionici (i Sali acidi carbossilici e i Sali delle ammine) ma non sono il core. Chimica organica si focalizza su come costruire catene carbonio-carbonio, nel come tagliarle (catabolizzarle) e come trasformare i gruppi funzionali (functional group interconversion) da una reazione con un gruppo funzionale ad un altro gruppo funzionale.

Anello a 5 con ossigeno si chiama Tetraidrofurano in Primary metabolism slide.

Gruppo amminico

Gruppo estereo – viene facilmente idrolizzato

Importanza forma tridimensionale/ molecolare Filmino – molecola target grigia (struttura proteica), che si può legare con un farmaco al sito di Binding o con un metabolita se e un enzima. Per andare dove e andato il farmaco o l'inibitore ho bisogno di una complementarità di forma tra il substrato e l'enzima= meccanismo chiave e serratura con la quale un enzima riconosce un substrato non può prescindere dalla forma della molecola.

Altro filmino riguarda la migrazione all'interno di una struttura proteica (eliche). Molecole acqua che si muovono in maniera randomica. C'è migrazione di un catione che è potassio all'interno della cavità. Per fare avvenire questa migrazione ci deve essere proprietà/ all'interno cavità ci devono essere requisiti tridimensionali e certe proprietà elettriche.

Struttura Lysoform ha una carica +, ovvero un catione per essere idrosolubile. Lo deve essere se il preparato è in acqua.

OBIETTIVI DA IMPARARE

Dati gli atomi che devo assemblare, come gli assemblo?

Come assegno eventualmente delle cariche formali?

Perché le assegno? A che cosa sono utili?

Quando gli elettroni non sono condivisi tra due atomi come gestire la rappresentazione di queste molecole.

Scriviamo formula di struttura di molecola inorganica NCl_3

Quanti sono gli elettroni che dovrò esplicitare nella rappresentazione di questa struttura

Esplicito tutti gli elettroni all'inizio

Atomo di azoto e nel 5 gruppo quindi avrò sicuramente 5 elettroni che mi arrivano da atomi di azoto.

E 7 elettroni perché Cl appartiene al settimo gruppo (alogeni). Moltiplico elettroni per numero di atomi di Cl

E 7 elettroni (Cl appartiene a 7 gruppo alogeni) per ognuno degli atomi = $7 \times 3 = 21$

Totale $21+5= 26$ dovrei vedere 26 elettroni in questa struttura

Questa molecola è neutra. Se fosse una struttura mono anionica dovrei aggiungere un elettrone e passare a 27, se fosse bieletronica ne aggiungerei 2, se fosse cationica dovrei togliere un elettrone.

Decido di scrivere nella maniera più funzionale possibile questi quattro atomi. Come li posiziono?

Cerco di mettere l'atomo che è il più lontano dalla configurazione elettronica di massima stabilità (dall'ottetto), lo metto al centro e intorno metto gli altri che sono più vicini alla configurazione degli otto elettroni. Perché? Un atomo che è lontano dalla configurazione elettronica ideale degli otto elettroni come l'azoto ha molta possibilità di fare legami covalenti mentre un atomo che è vicino come gli alogeni ha la possibilità di fare un solo legame covalente.

Per questo motivo ho deciso di scrivere atomo di azoto al centro e i tre atomi di cloro intorno.

NOTA. Le formule di struttura non danno informazioni di come sono fatte molecole tridimensionalmente.

Connetto con legami covalenti gli atomi, creo un'entità molecolare. In questo modo ho consumato già sei elettroni. Ne rimangono 20 da piazzare ovvero 10 coppie di elettroni. Come li posiziono? Il modo più semplice è di metterli su atomo più elettronegativo. Parto da atomo più elettronegativo, ovvero il cloro, ne metto 6 per atomo; quindi, ne sistemo 18 su atomi cloro. Ne mancano 2. Non posso metterli sugli atomi di cloro perché devo tenere conto della regola ottetto. Metto ultima coppia su atomo azoto.

Adesso mi chiedo tutti gli atomi di questa struttura vedono otto elettroni di valenza?

Cloro sopra ne ha otto (quando conto elettroni per ottetto quelli messi nel legame covalente sono messi in condivisione e sono di proprietà di tutti e due).

H₂O₂

Scrivo ossigeni al centro e idrogeni li piazzo attorno (opzione 1). Opzioni su foglio. Chi mi dice che gli idrogeni devono essere legati agli ossigeni terminali? Posso anche legarli allo stesso atomo di ossigeno (opzione 2) (più avanti vedremo che questa è un'altra specie chimica).

Mancano 8 elettroni da sistemare, ovvero 4 coppie. Gli metto sugli atomi di ossigeno (opzione 1). Sull'idrogeno non ci penso neanche di mettere le coppie di elettroni, dato che la configurazione di massima stabilità elettronica per l'idrogeno è 2.

Se vado avanti con opzione 2. Opzione 2 è un'altra specie chimica che corrisponde a formula H₂O₂.

Come faccio a scegliere tra le due opzioni?

Qui diventa utile un altro modo di contare gli elettroni dal punto di vista formale, che mi permette di assegnare la carica formale. NOTA Spesso carica formale non necessariamente corrisponde alla vera carica come sono distribuiti gli elettroni, ma ci dà informazioni utili per fare scelta di struttura o capire altre proprietà.

FORMULA CALCOLO CARICA FORMALE

Per assegnare carica formale devo dividere la proprietà degli elettroni presenti nel legame covalente, assegnandone uno a un altro e uno ad un altro. Divido il possesso di elettroni presenti nel legame covalente, assegnandoli uno ad un altro e l'altro ad un altro

Prendendo come esempio 1.2, quanti elettroni vedo intorno all'atomo di ossigeno con questo nuovo tipo di conteggio? Ne conto 6. Gli elettroni che conto corrispondono al numero del gruppo di appartenenza dell'ossigeno. In questo caso la carica formale dell'ossigeno è zero, e neutro. Per questa molecola non assegno cariche formali.

Se faccio stessa cosa per opzione 2, vedo che situazione è diversa. Ne vedo 5, ne manca 1, per avere, rispetto al fatto che ossigeno è un elemento del sesto gruppo, la neutrità. Quindi assegno carica formale positiva all'ossigeno dato che manca un elettrone. Altro ossigeno a destra ha un numero di elettroni in più, rispetto a numero quelli che avrei su atomo di ossigeno neutro. Quindi assegno carica negativa.

Se dovessi decidere quale delle due strutture chimiche è più probabile perché essendo più stabile. Se confrontando due strutture in entrambe tutti gli atomi hanno otte elettroni, devo ricorrere ad altro criterio differenziale.

Nelle due strutture in questione in una ho separazione di carica in altra no. La fisica mi dice che ogni volta che separo carica spendo energia. E quindi il livello di energia di quella specie chimica (opzione 2.1) sale. In conclusione 2.1 è diversa da specie chimica opzione 1 e mi aspetta energia più alta e quindi meno stabile.

Ci si può avvalere della seguente formula: Carica formale = (numero di elettroni di valenza dell'atomo neutro) - (numero degli elettroni di valenza di non legame dell'atomo nella molecola) - $\frac{1}{2}$ (numero di elettroni presenti nei legami covalenti).

Scrivo struttura C_2H_2 , acetilene. È un idrocarburo. Quando dispongo idrogeni cerco di metterli in maniera simmetrica.

Scrivo struttura monossido carbonio. CO .

Il criterio generale più importante per stabilire tra n strutture/ formule di Lewis quella che è più rappresentativa della molecola, non è mai l'elettroneutralità di tutti gli atomi non è il primo criterio per scegliere formula di struttura migliore, ma avere la configurazione elettronica degli 8 elettroni nel guscio esterno di valenza.

Un acido di Lewis è un acido che riceve una coppia di elettroni, base invece è donatore coppia di elettroni.

Carbonio è meno elettronegativo quindi dona coppia più facilmente.

Nella tavola periodica dove si trovano gli acidi di Lewis per eccellenza,

Riassumendo possiamo dire che sono

acidi di Lewis specie chimiche del tipo BF_3 , $AlCl_3$, $Al(OH)_3$, H^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , tutte strutture che presentano la possibilità di ospitare doppietti elettronici;

basi di Lewis specie chimiche del tipo NH_3 , OH^- , H_2O , Cl^- , tutte strutture che possiedono una coppia di elettroni, disponibile per formare un legame.

I composti elettron-deficienti di elementi del III gruppo, ad esempio composti di boro e di alluminio, agiscono spesso come forti acidi di Lewis.

Gli atomi e gli ioni di elementi del V, VI e VII gruppo agiscono spesso come forti basi di Lewis

Elementi del primo gruppo sono acidi Lewis esempio Li^+ e Mg^{2+} sono specie senza elettroni quindi sono in grado di ricevere. E metalli di transizione, ferro, manganese. Fe^{2+} e Fe^{3+}

Fe^{2+} e quello presenta nell'emoglobina.

Reazione tra monossido di carbonio e Fe^{2+}

PRECISAZIONE

Prendo elettroni da base e faccio nuovo legame ovviamente per ottenere specie A-B.

Se A fosse stato neutro e B fosse stato neutro, se avessi fatto il legame covalente avrei avuto specie chimica bipolare, perché i due elettroni appartenevano a B. E nel conto della carica, quando gli elettroni sono messi in copartecipazione, l'atomo che gli ha messi perde un elettrone. Quindi l'atomo B ha perso un elettrone mentre A ha accettato uno di questi due elettroni.

Se B fosse stato anionico B sarebbe diventato neutro, se A fosse stato cationico sarebbe diventato neutro.

REAZIONE/TOSSICITA

Il monossido di carbonio è un'emotossina, perché legandosi saldamente allo ione del ferro nell'emoglobina del sangue forma un complesso (chiamato carbossiemoglobina) 300 volte più stabile di quello formato dall'ossigeno (chiamato ossiemoglobina), ostacolando così il trasporto di ossigeno nel sangue.

Tale affinità scaturisce dalla struttura dei suoi orbitali molecolari: infatti, a differenza dell'ossigeno, non solo cede un doppietto di elettroni al ferro, ma ha anche due orbitali n liberi che possono ricevere ulteriori elettroni dagli orbitali d del ferro, stabilizzando ulteriormente il complesso. Il monossido di carbonio, CO (che si forma in piccolissima quantità anche durante il metabolismo corporeo) ha una affinità (capacità di legarsi) per l'emoglobina dei globuli rossi superiore di oltre 200 volte rispetto a quella dell'ossigeno.

La COHb che si forma non permette all'ossigeno di legarsi durante la respirazione e di essere trasportato ai tessuti. Ne risulta una carenza di ossigeno (ipossia) dei tessuti dell'organismo tanto più grave quanto maggiore e la frazione dell'emoglobina occupata dal CO.

Il meccanismo con il quale s'instaura l'intossicazione è correlato alla capacità del monossido di carbonio di legarsi all'emoglobina - presente nei globuli rossi - con un'affinità maggiore rispetto a quella dell'ossigeno. Il CO, pertanto, possedendo un'elevata affinità per l'emoglobina (Hb), spiazza il legame dell'ossigeno con la suddetta proteina, portando alla formazione della carbossiemoglobina (COHb).

La carbossiemoglobina, come si può facilmente immaginare, non è in grado di rilasciare ossigeno ai tessuti come, invece, accade con l'emoglobina. Inoltre, il CO è in grado di legarsi ad un particolare enzima coinvolto nel meccanismo di respirazione cellulare: la citocromo ossidasi tissutale, impedendo così alle cellule di utilizzare l'ossigeno rimasto.

Riassumendo brevemente, il monossido di carbonio provoca tossicità attraverso i seguenti meccanismi:

Legame con l'emoglobina che porta alla formazione di carbossiemoglobina;

Compromissione della capacità dell'emoglobina di rilasciare ossigeno ai tessuti e agli organi;

Inibizione della citocromo ossidasi tissutale.

L'insieme di tutti questi meccanismi porta al mancato apporto e al mancato utilizzo di ossigeno.

Il ferro da 2+ prende carica formale 1+ quindi +. Dato che i due elettroni (verdi) che nel reagente stavano sul carbonio, sono stati divisi a metà tra il carbonio e il ferro, il ferro avrà carica positiva.

Come mai monossido di carbonio è tossico per organismi aerobici? Non si ha emoglobina per trasportare ossigeno.

Si forma legame covalente tra ferro e carbonio (in rosso). Il Fe^{2+} è dentro una porzione proteica che si chiama emoglobina.

Anche la molecola biatomica O_2 ha delle coppie di non legame su ossigeni e può reagire con Fe^{2+} . Questo è il motivo per cui emoglobina riesce a portare molecole di ossigeno.

Analizzando due strutture sarà una base più forte il monossido di carbonio rispetto a O_2 (molecola biatomica) o viceversa?

Il monossido ha una coppia di elettroni su C e una carica formale negativa su C. Carbonio da volentieri elettroni.

Uso due aspetti, elettronegatività e carica, per dire che mi aspetto che il carbonio nel monossido è più base di Lewis che ossigeno su molecola biatomica ossigeno.

Se carbonio su monossido carbonio è base più forte, sarà più facile fare legame con Ferro e sarà quindi più stabile di 2.

Ecco perché monossido di carbonio riesce a spiazzare ossigeno da emoglobina.