

# CHIMICA ORGANICA

## LEZIONE 1. Introduzione. Legami covalenti.

Gli elettroni non si muovono liberamente nello spazio intorno a un nucleo, ma sono confinati in regioni denominate **LIVELLI PRINCIPALI DI ENERGIA** o **GUSCI** ( $n=2n^2$  elettroni = 1, 2, 3...). I sottogusci, dove gli elettroni sono organizzati in orbitali, sono denominati s (1 o.), p (3 o.), d (5 o.), f (7 o.). L'orbitale è la regione dello spazio che può contenere due elettroni. Gli orbitali degeneri sono quelli che nello stesso sottoguscio hanno forme simili ma diverse orientazioni (Orbitale p con 3 o. degeneri px, py, pz).

**Elettronegatività:** misura della tendenza di un atomo ad attrarre gli elettroni che condivide in un legame chimico con un altro atomo. Diminuisce lungo il gruppo e aumenta lungo il periodo.

**Energia di ionizzazione:** energia richiesta per rimuovere un elettrone. Diminuisce lungo il gruppo e aumenta lungo il periodo.

**Raggio atomico:** metà della distanza tra due atomi dello stesso elemento che si "sfiorano" l'un l'altro. Aumenta lungo il periodo e diminuisce lungo il gruppo.

*Più acido metano o acqua? H<sub>2</sub>O perché capacità di cedere un H<sup>+</sup> (metano fa più fatica). Dipende dall'elettronegatività: C e H, O e H → maggiore elettronegatività ossigeno porta una polarizzazione del legame (tira via elettroni) e facilita il distacco del protone. Carbonio molto meno elettronegativo dell'ossigeno → difficile portare via idrogeno.*

*Perché il METANO che pesa 15 è gas a temperatura ambiente e l'ACQUA che pesa 18 è liquida a temperatura ambiente? Acqua fa legami ad idrogeno, questi dipendono dal fatto che l'ossigeno è più elettronegativo → interazioni dipolo-dipolo che rendono più elevate l'energia da fornire al sistema per separare due molecole.*

*Acido fluoridrico e cloridrico, quale più acido? Chi cede di più un H<sup>+</sup> ad esso legato tra F e Cl? F elettronegatività ca 4, Cl ca 3. Più acido il cloridrico? No, perché quando stacco protone, il doppietto elettronico convive con altri presenti nel guscio di valenza. Se comprimo in uno spazio piccolo molte particelle cariche negativamente si crea tensione dato dal sovrappiombamento. Cloro più grosso perché guscio di valenza posizione 3 (F posizione 2) → più spazio. Unità di volume per elettrone più bassa nel fluoro → nel cloro respingimento di elettroni minore, REATTIVITÀ' NEL FLUORO che tiene vicino protoni (H) per cercare di mandare elettroni a colonizzare altri atomi per creare spazio. CLORO cede protone senza questo problema.*

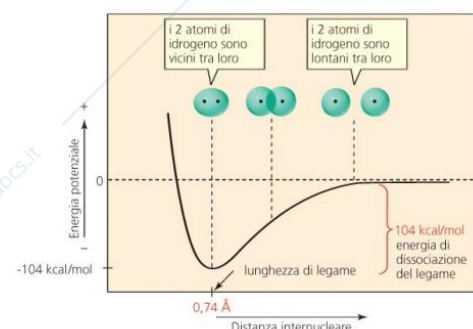
NB.: Interazioni tra atomi mediate da **elettroni di valenza**, elettroni del guscio più esterno.

**Legame covalente:** si instaura quando una o più coppie di elettroni vengono messe in comune fra due atomi (compartecipazione di elettroni del loro guscio di valenza).

→ legame covalente **puro**: si instaura tra due atomi uguali o aventi differenza di elettronegatività  $\leq 0,4$  che mettono in compartecipazione una coppia di elettroni in un orbitale che abbraccia entrambi gli atomi. Essendo la nube elettronica distribuita simmetricamente, il legame risulta non polarizzato.

→ legame covalente **polare**: legame tra atomi aventi differenza di elettronegatività  $> 0,41$ ;  $< 1,89$ ; gli elettroni coinvolti nel legame risulteranno maggiormente attratti dall'atomo più elettronegativo, il legame risulterà quindi polarizzato elettricamente (dipolo), cioè ognuno degli atomi coinvolti nel legame presenterà una carica elettrica parziale.

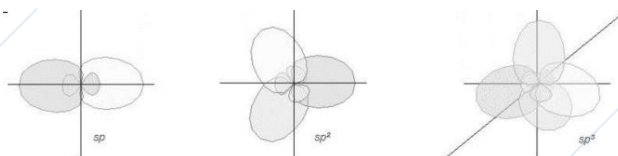
Questi elettroni occupano l'**orbitale molecolare di legame**, che congiungerà i due atomi e rappresenta una elevata probabilità di trovare elettroni tra i due atomi. Si può avere un legame semplice o legame  $\sigma$  (un e-) (orbitali sono sovrapposti lungo l'asse che congiunge i due nuclei); un legame doppio, formato da un legame  $\sigma$  e un legame  $\pi$  (due e-) (sovrapposizione perpendicolare all'asse che unisce i due nuclei) o un legame triplo, formato da un legame  $\sigma$  e due legami  $\pi$  (tre elettroni).



## LEZIONE 2, 3. Orbitali molecolari. Legami non covalenti.

Un modello molecolare serve per PREVEDERE le caratteristiche che una certa molecola potrà avere. La didattica della chimica organica è: terminologia e fenomenologia (studio fenomeno per prevedere una situazione nuova). Interazioni tra molecole si basano su forma (geometria molecolare) e proprietà.

**Orbitale ibrido** (orbitali degeneri in cui gli elettroni di valenza andranno a distribuirsi occupandone il più possibile) è un modello che serve per far capire come avviene la riorganizzazione degli elettroni intorno al singolo atomo in prospettiva di metterli in compartecipazione con altri e per formare una molecola, non ancora formata. L'ibridazione necessita di energia (promozione di un elettrone) che viene compensata dalla maggiore stabilità dei legami che l'atomo ibridato è in grado di formare. ( $sp$  -  $180^\circ$ ,  $sp^2$  -  $120^\circ$ ,  $sp^3$  -  $109,5^\circ$ ).



Quando messi in compartecipazione gli elettroni si formano legami covalenti e lo spazio condiviso, la combinazione degli orbitali atomici porta alla formazione di **orbitali molecolari**.

Due orbitali atomici che si sommano, come le funzioni, possono essere in fase o anti-fase, quindi sommarsi o annullarsi. → in fase = orbitale di legame; → anti-fase = orbitale di anti-legame.

Elettrone sia onda che particella.

**Orbitale molecolare SIGMA** si forma da combinazione orbitali  $s + s$ ,  $s + sp_n$ , (congiunge i nuclei). **Orbitale molecolare PI GRECO** si forma da combinazione orbitali  $p + p$  (sta sopra e sotto l'asse che congiunge i nuclei). Questo da solo non esiste.

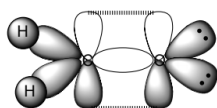
*Metano o etene più reattivo? Etene con legame sigma e pigreco ha concentrazione di elettroni maggiore, che porta a maggiore reattività rispetto, per esempio, al metano.*

Molecola = nube di elettroni

*Più facile rompere un legame sigma o pigreco? Più facile romper legame pigreco perché è a più alta energia.*

*E formando quale si guadagna più energia? Si guadagna di più a formare un sigma.*

Es: ibridazione  $sp^2$  dell'ossigeno nelle aldeidi



*Sistema polarizzato? Sì, per l'elettronegatività l'ossigeno è più elettronegativo del carbonio e la nuvola elettronica è sbilanciata verso l'ossigeno → carbonio parziale carica positiva. Se in giro ce una parziale carica negativa sarà attratta, ma non ho più elettroni spaiati. Il legame pigreco facile da rompere e formando poi*

*un legame sigma ho guadagno energetico → l'ossigeno verrà carico negativamente e carbonio e ossigeno ibridati entrambi  $sp^3$ , tetraedrici. → addizione nucleofila al carbonile.*

## LEGAMI NON COVALENTI:

→ **Legame ionico**: forza elettrostatica che agisce tra particelle cariche di segno opposto mediante trasferimento di elettroni dal guscio di valenza di un atomo a più bassa elettronegatività al guscio di valenza di un atomo a più alta elettronegatività. Un legame è considerato "ionico" se la differenza di elettronegatività fra i due atomi è maggiore di 1.9 (Es:  $Na+Cl^-$ ).

→ **Forze intermolecolari**: forze che tengono unite le molecole. Possono essere:

- Interazioni dipolo-dipolo** (un dipolo molecolare è una molecola che costituisce un dipolo elettrico, responsabili dell'elevato punto di ebollizione dei solventi polari, nonché della solubilità di molecole polari in solventi polari aprotici).

- b. Forze attrattive e repulsive di van der Waals** (molecole complessivamente neutre sono soggette ad un'interazione elettrostatica tra un dipolo permanente e un dipolo indotto, dovuta a fluttuazioni nella distribuzione delle cariche. Sono forze repulsive a distanze inferiori al "raggio di van der Waals" dell'atomo considerato, ma attrattive a distanza superiore (legge di Lennard-Jones)).
- c. Legami ad idrogeno:** attrazione *prevalentemente* elettrostatica (legame debole) che si esercita fra un atomo fortemente elettronegativo, con raggio di vdW ridotto e che possiede doppietti elettronici disponibili (atomo accettore: O, N, F,  $\pi$ ) ed un atomo H legato mediante legame covalente ad un altro atomo più elettronegativo di H (atomo donatore: O, N, F, in alcuni casi anche C). Il legame idrogeno si forma quando un doppietto elettronico di un atomo accettore (carico  $\delta^-$ , molto elettronegativo) viene in contatto con una carica parziale positiva ( $\delta^+$ ) dell'idrogeno legato all'atomo donatore).

Competitività: se ho la possibilità di formare un legame a idrogeno con un accettore o un altro, lo farò con quello che mi porta un maggiore guadagno energetico.  
 Cooperatività: la formazione del primo legame a idrogeno aiuta o facilita la formazione del secondo.  
 Direzionalità: la condizione ideale per il legame a idrogeno è che l'angolo tra donatore, idrogeno e accettore sia prossimo a  $180^\circ$ .

*Casi dove il donatore è un atomo di carbonio → interazioni solo in casi particolari e debolissime. Il carbonio ha una differenza di elettronegatività di circa 0,1.*

*Zolfo non si comporta da accettore di legame a idrogeno. Raggio di van der Waals troppo elevato anche se doppietto elettronico presente. Esempio, l'acido solfidrilico ( $H_2S$ ) è un gas a temperatura ambiente, l'acqua è gas a  $T > 100^\circ$  → questa temperatura è l'energia necessaria a rompere i legami a idrogeno che legano le molecole d'acqua, non è necessaria per l'acido solfidrilico perché non ci sono legami a idrogeno che tengono insieme le molecole.*

*Legame a idrogeno più forte tra due molecole d'acqua o d'ammoniaca? Se l'accettore è più negativo e l'idrogeno è più positivo, sarà più forte o più debole il legame? Più forte. Elemento per previsione: o momento dipolare o differenza di elettronegatività. Il legame sarà più forte dove avrò la maggiore differenza di elettronegatività, cioè per l'acqua. Ammoniaca gassosa a temperatura ambiente quindi legami a idrogeno ci sono ma non sono così forti come l'acqua che deve raggiungere  $100^\circ$  per diventare gassosa.*

- d. Interazioni idrofobiche:** insieme delle forze che uniscono le molecole apolari (forze di vdW) e delle interazioni tra le molecole d'acqua (legami a idrogeno).

Es.: Nella membrana cellulare, nel doppio strato fosfolipidico, le code idrofobiche sono legate tra loro da forze di Van der Waals, poi ci sono interazioni idrofobiche (tra gruppo fosfato e acqua: legami a idrogeno o dipolo-dipolo...).

Interazioni non covalenti influenzano:

1. Punto di ebollizione: temperatura alla quale si osserva il passaggio dallo stato liquido allo stato gassoso, aumenta all'aumentare di: forze di coesione tra le molecole (interazioni dipolari, forze di vdW, legami a idrogeno), peso molecolare, dimensioni molecolari.
2. Punto di fusione: temperatura alla quale si osserva il passaggio dallo stato solido allo stato liquido. La fusione si osserva quando viene fornita energia sufficiente per vincere le forze attrattive presenti tra le molecole nel reticolo cristallino ordinato.
3. Solubilità. Il processo di solvatazione comprende differenti tipi di interazioni intermolecolari: legami a idrogeno, interazioni ione-dipolo e dipolo-dipolo, forze di vdW. Legami a idrogeno, attrazioni ione-dipolo e dipolo-dipolo avvengono solo in solventi polari. I legami a idrogeno si formano solo con solventi protici.

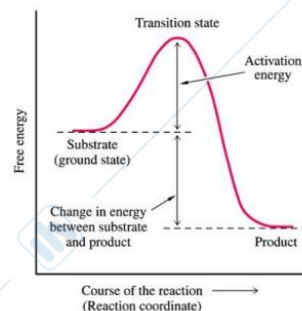
## LEZIONE 4. Reattività chimica e risonanza.

Bilanciamento di una reazione organica: conservazione della massa e della carica.

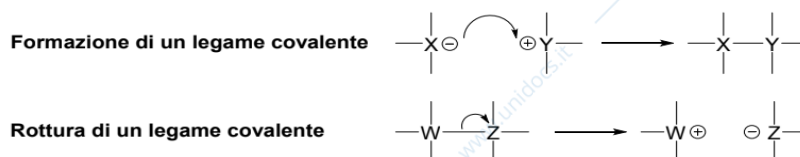
Reazione esotermica: energia dei prodotti inferiore a quella dei reagenti. La differenza (o energia di reazione) viene liberata nell'ambiente (calore).

Reazione endotermica: energia dei prodotti superiore a quella dei reagenti. La trasformazione avviene solo se viene costantemente fornita energia che assorbe dall'ambiente.

Energia di attivazione: "innesco", corrisponde alla differenza di energia tra i reagenti e lo stato di transizione (struttura "instabile" che si trova tra reagenti e prodotti).



Spesso una reazione implica più di un passaggio → meccanismo di reazione (l'insieme di passaggi elementari che descrivono come avviene una data reazione).



Nel primo caso lo spostamento di elettroni avviene da dove ce ne sono di più a dove ce ne sono di meno. Nel secondo lo spostamento è dall'atomo Z, più elettronegativo a W → legame covalente polare.

Una reazione chimica può essere classificata per:

1. Tipo di trasformazione (addizione, eliminazione, sostituzione, riarrangiamento);
2. Tipo di reazione (acido-base, ossidazione, riduzione);
3. Gruppo funzionale (reazioni di idrocarburi, alcoli, composti carbonilici, acidi carbossilici, etc.).

Caratteristica importante che aiuta nella previsione della reattività è la valutazione della capacità di una molecola di distribuire gli elettroni in una superficie più ampia possibile → **reattività**: funzione del grado di malessere degli elettroni: tanto più elettroni instabili, tanto più molecola reattiva.

La stabilità degli elettroni è data da minimizzazione di interazioni elettrone-elettrone → volume piccolo, elettroni reattivi.

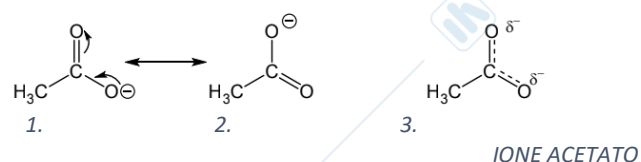
Il fenomeno della **risonanza** permette di descrivere la delocalizzazione degli elettroni su superfici più ampie, si possono scrivere più strutture di Lewis (**formule limite**), che si differenziano solo per la distribuzione degli elettroni a parità di disposizione degli atomi.

3 è un ibrido di risonanza delle formule limite di risonanza 1 e 2.

1 ibridato  $sp^3$ . 2 ibridato  $sp^2$ .

3 teoricamente ibridato  $sp^3$  (2 doppietti elettronici, il terzo occupato da carica negativa e legame semplice che costituisce legame sigma) → può essere scritto in entrambi i modi, nella realtà la situazione sarebbe come nella terza formula in quanto gli elettroni non formano un vero e proprio doppio legame ma sono delocalizzati.

Infatti, i legami carbonio-ossigeno sono identici tra loro, stessa lunghezza leggermente più lunga di un doppio legame e più corta di un legame semplice. La carica, identica per entrambi gli ossigeni, corrisponde più o meno alla metà di una carica negativa netta → parziale carica negativa.

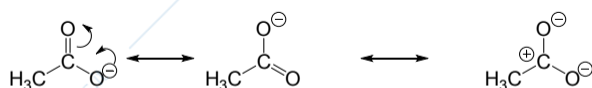


La stabilità di un **ibrido di risonanza** è sempre maggiore rispetto alla stabilità di una qualunque delle forme limite (carica delocalizzata su una superficie maggiore).

Energia di risonanza: differenza in energia tra un ibrido di risonanza e la sua forma limite più stabile. Nelle specie cariche (anioni e cationi), a parità di formula bruta, maggiore è il numero di possibili formule di risonanza in cui si osserva uno "spostamento" della carica, maggiore è la stabilità della specie.

Regole:

1. Riguarda solo legami pi greco o i doppietti elettronici non condivisi.
2. Gli elettroni possono delocalizzarsi solo su atomi o legami adiacenti.
3. Ciascun atomo non può accettare elettroni se il suo guscio di valenza è già completo (massimo 8 elettroni, per gli atomi del I e II periodo).
4. Le strutture di risonanza più importanti mostrano ogni atomo con un otetto completo (se possibile) e la minima separazione di carica.



**più importanti**

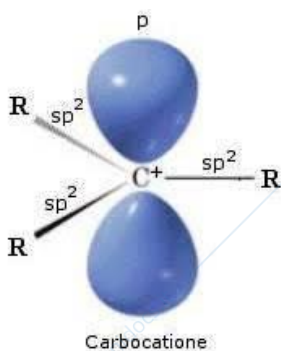
**meno importante**

( > separazione di carica, otetto incompleto per C)

La situazione 3 è a massima energia, scorretta da un punto di vista termoenergetico, termodinamico. Atomo 3 e 5 non hanno mai carica negativa per le tre regole.

Se richiesto di scrivere TUTTE le rappresentazioni dello ione carbonato va inclusa anche la terza.

La risonanza può avvenire anche per i cationi. Le due formule limite danno l'idea della realtà che con le formule di Lewis non può essere rappresentata. Le frecce curve non possono spostare le cariche positive. Primo passaggio nel caso di carica positiva: spostare elettroni in modo da neutralizzarla.



*Qual è lo stato di ibridazione del carbocatione?*

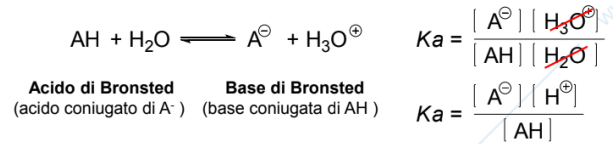
È un carbonio con struttura trigonale planare con angoli di 120°, geometria ed ibridazione  $sp^2$ .

L'orbitale  $p$  è vuoto e può accettare degli elettroni avendo così il fenomeno della risonanza.

## LEZIONE 6. Acidità.

Acidi di **Bronsted**: composti in grado di donare un protone (all'acqua).

Basi di Bronsted: composti in grado di accettare un protone (dall'acqua), capace di cedere un doppietto elettronico a un protone che viene quindi strappato ad un'altra molecola.



Tanto maggiore sarà la concentrazione di H<sup>+</sup> (o AH), tanto più forte sarà l'acido per la capacità di cedere protoni. Stabilità A<sup>-</sup>, tanto più facile distacco H<sup>+</sup>.

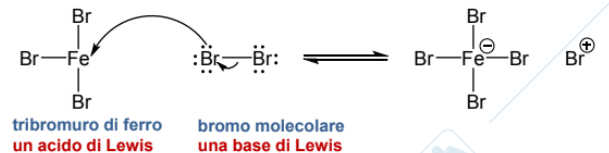
*Cosa può contribuire alla stabilità della molecola A<sup>-</sup>? Eccesso carica negativa o positiva → non piace alla natura, tendenza a livellare eccessi. A<sup>-</sup> in grado di distribuire i propri elettroni nella molecola → più stabile e quindi AH tende più facilmente a trasformarsi in A<sup>-</sup>.*

*Una caratteristica è la risonanza. L'altra l'elettronegatività dell'atomo che porta la carica negativa: se elettroni sono tenuti vicini al nucleo → impediti di agire, atomo con alta elettronegatività. AH, con A molto elettronegativo è un acido più forte di A<sup>-</sup>. Tanto più stabile A, tanto più equilibrio si sposterà a dx. Tanto più reattivo A, tanto più si sposterà a sx.*

Acidi di **Lewis**: composti in grado di accettare un doppietto elettronico, non deve per forza avere un protone (spesso usati come catalizzatori).

Basi di Lewis: composti in grado di donare un doppietto elettronico.

Sono composti che possiedono un orbitale di valenza vuoto (quindi anche lo ione H<sup>+</sup>) e sono pertanto in grado di accettare elettroni.



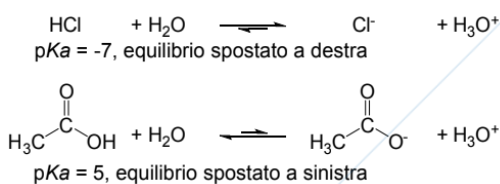
*I concetti di base di Lewis e base di Bronsted sono sovrapponibili, in quanto in entrambe le definizioni è necessario che il composto disponga di un doppietto elettronico libero.*

*Un acido di Bronsted è anche un acido di Lewis? Sì.*

*Un acido di Lewis è anche un acido di Bronsted? No, ci sono specie capaci di accettare elettroni anche senza avere un protone (H<sup>+</sup>).*

La K<sub>a</sub> (e pK<sub>a</sub>) fornisce una misura della posizione dell'equilibrio chimico. Valori di K<sub>a</sub> < 1 indicano che HA è la specie prevalente, K<sub>a</sub> > 1 indicano che A<sup>-</sup> è la specie prevalente.

Tanto più forte è l'acido, tanto più debole è la sua base coniugata. La posizione dell'equilibrio chimico sarà sempre spostata verso la coppia acido/base più debole.



Atomo Cl, terzo gruppo, sotto O.

*Cosa succede al raggio atomico? Cresce scendendo nel gruppo. → Elettroni più distanti nel nucleo, dimensione più grande, più stabile.*

La forza di un acido è determinata prevalentemente dalla forza del legame A-H e dalla stabilità della sua base coniugata A<sup>-</sup>. I fattori che influenzano la stabilità dell'anione sono:

1. l'elettronegatività (maggiore elettronegatività, maggiore capacità di trattenere, quindi stabilizzare, la carica negativa). Atomi dello stesso periodo.

Più elettronegativo è l'atomo che porta l'idrogeno, più il legame covalente sarà polarizzato verso questo atomo, più facile sarà rompere il legame liberando H<sup>+</sup> (maggiore è l'elettronegatività di A, più forte è l'acido) o più elettronegativo è l'atomo che porta il doppietto, più sarà difficile che questo doppietto riesca a reagire (maggiore è l'elettronegatività di B, più debole è la base).

*Piu facile rompere legame omopolare o dove uno è molto più elettronegativo dell'altro? Secondo, un atomo molto più elettronegativo tende ad attrarre elettroni, più facile per la carica positiva staccarsi, se elettroni in mezzo sono attratti da entrambi gli atomi in modo uguale.*

2. Le dimensioni (maggiore volume, minore repulsione tra elettroni, minore energia). Prevalente per atomi dello stesso gruppo. Atomi di periodi successivi sono in grado di stabilizzare meglio la carica negativa, distribuendola su un volume maggiore, anche se sono dotati di minore elettronegatività.

*"Tra dimensioni ed elettronegatività, prevalgono le dimensioni (usare risonanza solo in specie simili)"*.

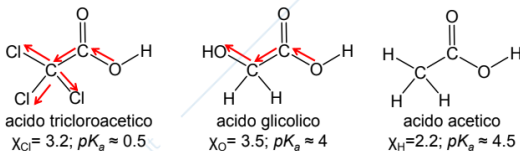
3. La risonanza (delocalizzazione carica su più atomi). Più formule limite di risonanza ho, più stabile è la molecola rispetto a una che non ne fa (! Quando confronto specie simili).

*"Risonanza è un caso particolare delle dimensioni"*.

4. L'ibridazione (es. l'acidità di C-H varierà secondo sp<sup>3</sup> < sp<sup>2</sup> < sp).

Il fattore che influenza principalmente la forza del legame A-H è l'**effetto induttivo** (dato da atomi molto elettronegativi in prossimità al gruppo acido). → Esempio: tra acido acetico e acido cloro-acetico, il cloro più elettronegativo vicino al gruppo acido è in grado di aumentare l'acidità.

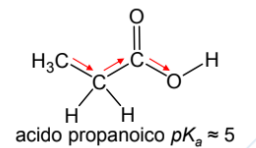
L'energia dell'orbitale s è minore di quella di p. Sp più piccolo di tutti, più vicino al nucleo. Sp<sup>3</sup> poco trattenuta dal nucleo la carica negativa, nel caso sp<sup>2</sup> un po' più trattenuta, nel caso sp la carica negativa molto più trattenuta perché in spazio più piccolo.



Il legame OH più polarizzato e di conseguenza l'atomo di H si stacca più facilmente.

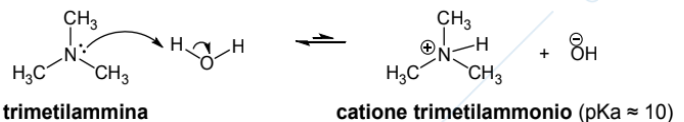
Più l'effetto è alto, più la pKa diminuisce e quindi la forza dell'acidità aumenta.

Se si forniscono elettroni al gruppo OH si rende meno acido il composto.

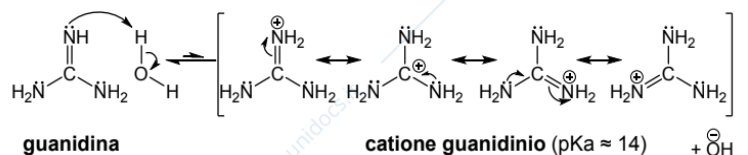


*L'effetto induttivo diminuisce con la distanza.* → Non vale se si risente anche dell'effetto della risonanza.

Caso1: Quando abbiamo un base che strappa un protone all'acqua generando un acido coniugato, la pKa di quest'ultimo è di circa 10 → certa tendenza a rilasciare protone. Equilibrio sempre spostato verso acido più debole.



Caso 2: Arginina è l'amminoacido più basico dei 20 aminoacido. In acqua in grado di strappare un protone all'acqua e il risultato guanidina-protone dà origine a catione guanidinio (→ risonanza, 4 formule limite che permettono di tamponare la carica positiva distribuendola in uno spazio più grande e rendendo il sistema più stabile). Alla fine, il catione ha pKa di circa 14 come acqua, quindi più o meno la stessa forza acida ed equilibrio in mezzo. Stabilizzazione della risonanza si può utilizzare per prevedere forza acida di un acido



→ acido tanto più forte quando la base coniugata è stabile

→ base tanto più forte quanto più acido coniugato stabile