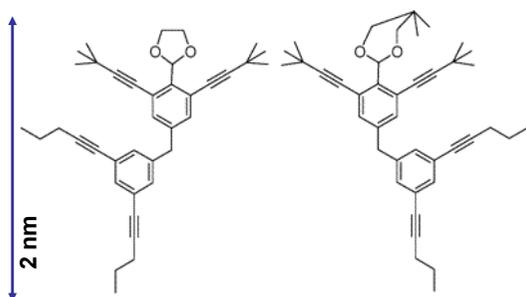


# Corso di Chimica Organica



“Synthesis of Anthropomorphic Molecules: The NanoPutians”  
Di *Stephanie H. Chanteau and James M. Tour*  
*J. Org. Chem.*, 68 (23), 8750 -8766, 2003.

«La chimica organica mi fa quasi ammattire, mi appare come una foresta tropicale piena delle cose più strane, una spaventosa giungla senza fine nella quale non si ha il coraggio di entrare per il timore di non poterne più uscire» [Friedrich Wöhler (1800-1882)].

Webpage: <http://biocfarm.unibo.it/samori/chorg/chorg.html> 1

## Argomenti e materiale del corso:

- Lezioni frontali (spiegazioni, **dispense**,\* file di modelli molecolari)
- Materiale contenuto nei capitoli indicati da Brown e Poon “Introduzione alla Chimica Organica”

**Brown, Poon - Introduzione alla Chimica Organica - III ed.**  
EdiSES (rappresentante di zona: Nicola Garibaldi)

Via della Cesioia, 10 – Bologna 40138

Tel/fax 0516360110 – emilia@edises.it – [www.edises.it](http://www.edises.it)



## Valutazione del corso:

Due scritti “parziali” (a metà e fine corso) ed un orale.

Alternativamente, uno scritto seguito da un orale

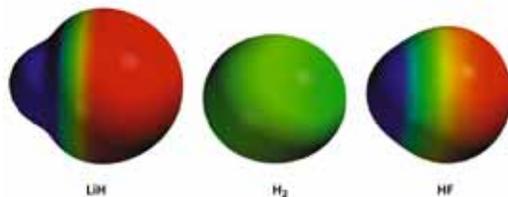
\*: Le dispense (annotare e non) saranno pubblicate sulla webpage:  
<http://biocfarm.unibo.it/samori/chorg/chorg.html>

2

1<sup>a</sup> Unità didattica

**Struttura elettronica e legame chimico**

**Acidi e basi**



Webpage: <http://biocfarm.unibo.it/samori/chorg/chorg.html>

Materiale coperto: **Capitoli 1 e 2 di Brown e Poon “introduzione alla chimica organica”** <sup>3</sup>

## La chimica organica

- I composti organici contengono carbonio
- Il carbonio né cede facilmente, né acquista facilmente elettroni



Gli atomi alla sinistra del carbonio hanno la tendenza a cedere elettroni, mentre quelli alla destra hanno tendenza ad acquistarli.

- I carboni condividono elettroni con altri carboni o con altri atomi

4

## La struttura di un atomo

- Un atomo consiste di elettroni, protoni carichi positivamente, e neutroni neutri
- Gli elettroni formano i legami chimici
- Il numero atomico è il numero di protoni nel nucleo
- il numero di massa è la somma dei protoni e dei neutroni di un atomo
- Gli isotopi hanno lo stesso numero di protoni, ma un diverso numero di massa
- Il peso atomico è la media pesata della massa delle particelle di un atomo
- Il peso molecolare è la somma dei pesi atomici di tutti gli atomi di una molecola

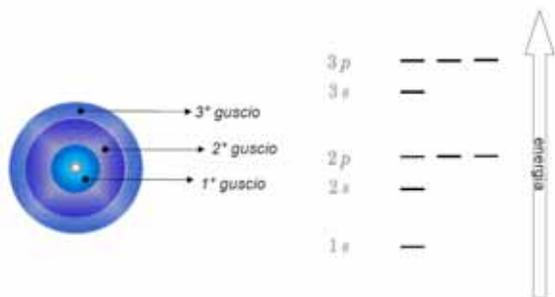
5

## La distribuzione degli elettroni in un atomo

- La meccanica quantistica usa le funzioni d'onda (equazioni matematiche) per caratterizzare il moto di un elettrone attorno al nucleo
- Le funzioni d'onda degli orbitali ci danno informazioni sull'energia degli elettroni e sul volume di spazio in cui è più probabile che si trovi l'elettrone
- L'orbitale atomico più vicino al nucleo ha l'energia minima
- Orbitali degeneri hanno la stessa energia

6

## La configurazione elettronica



**Table 1.1** Distribution of Electrons in the First Four Shells That Surround the Nucleus

	First shell	Second shell	Third shell	Fourth shell
Atomic orbitals	<i>s</i>	<i>s, p</i>	<i>s, p, d</i>	<i>s, p, d, f</i>
Number of atomic orbitals	1	1, 3	1, 3, 5	1, 3, 5, 7
Maximum number of electrons	2	8	18	32

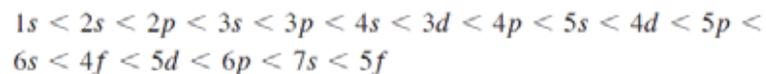
## Lo stato fondamentale degli atomi più piccoli

**TABLE 1.2** The Ground-State Electronic Configurations of the Smallest Atoms

Atom	Name of element	Atomic number	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	3s
H	Hydrogen	1	↑					
He	Helium	2	↑↓					
Li	Lithium	3	↑↓	↑				
Be	Beryllium	4	↑↓	↑↓				
B	Boron	5	↑↓	↑↓	↑			
C	Carbon	6	↑↓	↑↓	↑	↑		
N	Nitrogen	7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	
O	Oxygen	8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
F	Fluorine	9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	
Ne	Neon	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	
Na	Sodium	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

## Regole per definire lo stato fondamentale

- Il principio aufbau: gli elettroni occupano prima gli orbitali con energia più bassa

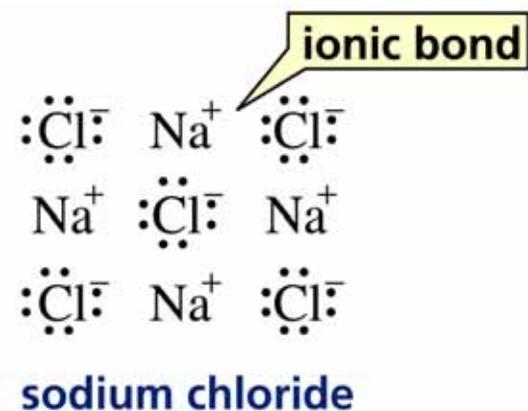


- Il principio di esclusione di Pauli: solo due elettroni possono occupare un orbitale (atomico) e se due elettroni lo occupano, devono avere spin opposto

- la regola di Hund: gli elettroni occuperanno tutti gli orbitali vuoti degeneri prima di accoppiarsi nello stesso orbitale

9

- I composti ionici sono formati quando un elemento elettropositivo trasferisce elettroni ad un elemento elettronegativo



10

## I composti covalenti

- Condivisione simmetrica di elettroni: legami covalenti non polari (es.:  $\text{H}_2$ )
- Condivisione di elettroni tra atomi di diversa elettronegatività: legami covalenti polari (es.: HF)

TABLE 1.3 The Electronegativities of Selected Elements\*

IA	IIA	IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
H 2.1								
Li 1.0	Be 1.5							
Na 0.9	Mg 1.2			B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
K 0.8	Ca 1.0			Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
								Br 2.8
								I 2.5

\*Electronegativity values are relative, not absolute. As a result, there are several scales of electronegativity. The electronegativity listed here are from the scale devised by Linus Pauling.

11

## Strutture di Lewis

### Lewis structures



Carica formale =

Numero degli elettroni di valenza -

(numero di elettroni nelle paia solitarie + 1/2 numero degli elettroni di legame)

TABELLA 1.2 Strutture di Lewis e Kekulé di alcune molecole semplici

Nome	Struttura di Lewis	Struttura di Kekulé	Nome	Struttura di Lewis	Struttura di Kekulé
Acqua ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	Metano ( $\text{CH}_4$ )	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
Ammoniaca ( $\text{NH}_3$ )	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}:\text{N}:\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \end{array}$	Metanolo ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}:\text{C}:\text{O}:\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$

12

## Strutture di Kekulé e strutture condensate

Kekulé structure	Condensed structures
Atoms bonded to a carbon are shown to the right of the carbon. Atoms other than H can be shown hanging from the carbon.	
$  \begin{array}{ccccccc}  & H & H & H & H & H & \\  &   &   &   &   &   & \\  H & - C & - C & - C & - C & - C & - H \\  &   &   &   &   &   & \\  & H & Br & H & H & Cl & H  \end{array}  $	$CH_3CHBrCH_2CH_2CH(O)CH_3$ or $CH_3CHCH_2CH_2CH(Cl)CH_3$
Repeating $CH_2$ groups can be shown in parentheses.	
$  \begin{array}{ccccccc}  & H & H & H & H & H & \\  &   &   &   &   &   & \\  H & - C & - C & - C & - C & - C & - H \\  &   &   &   &   &   & \\  & H & H & H & H & H & H  \end{array}  $	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ or $CH_3(CH_2)_4CH_3$
Groups bonded to a carbon can be shown (in parentheses) to the right of the carbon, or hanging from the carbon.	
$  \begin{array}{ccccccc}  & H & H & H & H & H & \\  &   &   &   &   &   & \\  H & - C & - C & - C & - C & - C & - H \\  &   &   &   &   &   & \\  & H & H & CH_3 & H & OH & H  \end{array}  $	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH(OH)CH_3$ or $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$
Groups bonded to the far-right carbon are not put in parentheses.	
$  \begin{array}{ccccccc}  & H & H & CH_3 & H & H & \\  &   &   &   &   &   & \\  H & - C & - C & - C & - C & - C & - H \\  &   &   &   &   &   & \\  & H & H & CH_3 & H & OH & \\  & & & & & & CH_3  \end{array}  $	$CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_2OH$ or $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_2OH$

## Numeri di legami importanti

Un legame  $H -$   $F -$   $Cl -$   $Br -$   $I -$

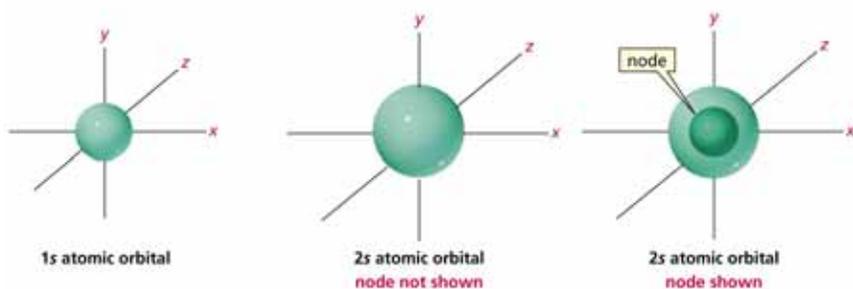
Due legami  $\begin{array}{c} O - \\ | \end{array}$

Tre legami  $\begin{array}{c} - N - \\ | \end{array}$

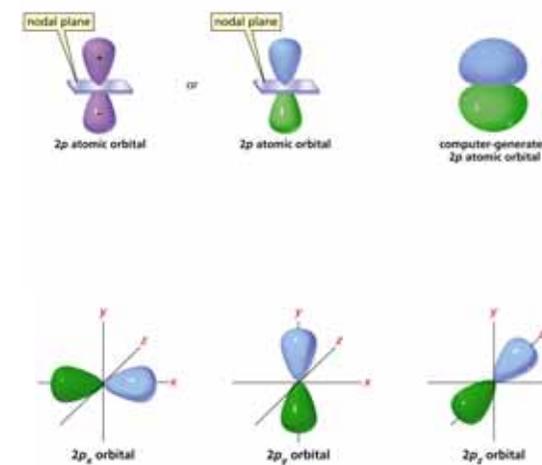
Quattro legami  $\begin{array}{c} | \\ - C - \\ | \end{array}$

14

## Gli orbitali s



## Gli orbitali p



16

# Gli orbitali molecolari



- Gli orbitali molecolari appartengono all'intera molecola
- legame  $\sigma$ : formato sovrapponendo due orbitali s
- Forza del legame: energia richiesta per rompere un legame o rilasciata alla sua formazione

17

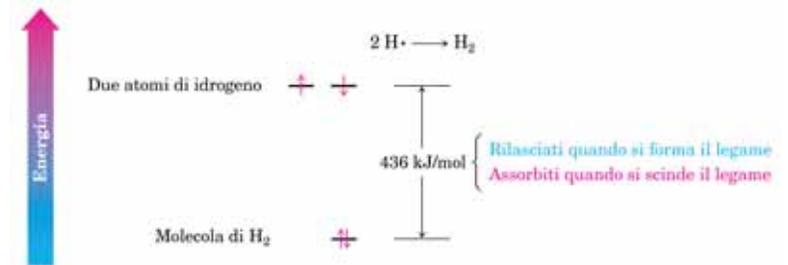
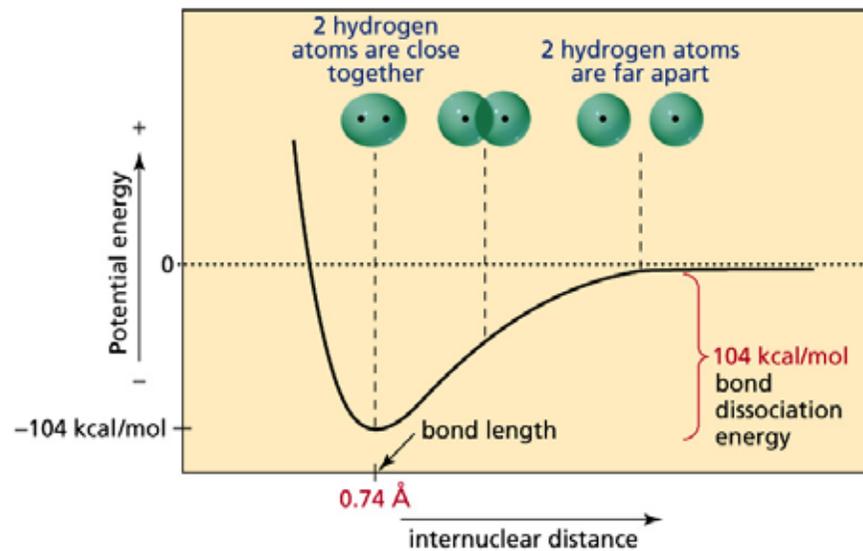


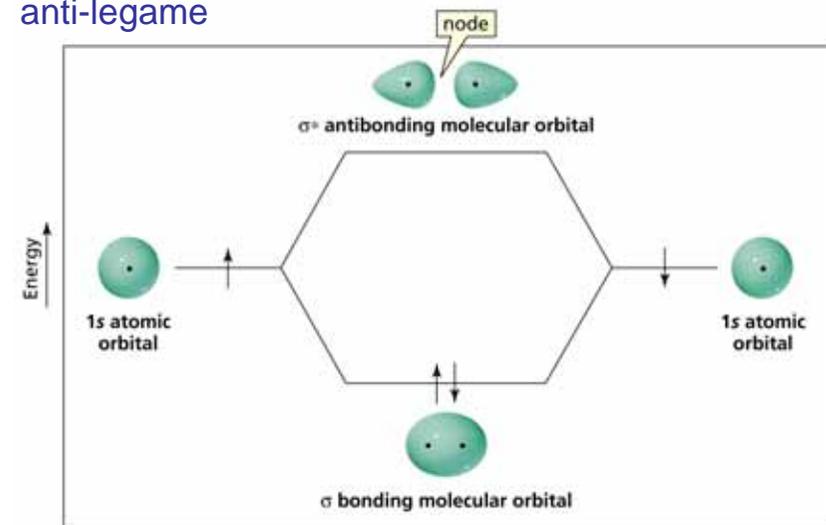
FIGURA 1.8 Livelli energetici degli atomi di H e della molecola H<sub>2</sub>. Dato che la molecola H<sub>2</sub> è più bassa in energia dei due atomi di H per 436 kJ/mol (104 kcal/mol), una energia pari a 436 kJ/mol viene rilasciata quando si forma il legame H-H. Per contro, si dovrebbero fornire 436 kJ/mol alla molecola H<sub>2</sub> per scindere il legame H-H.

18



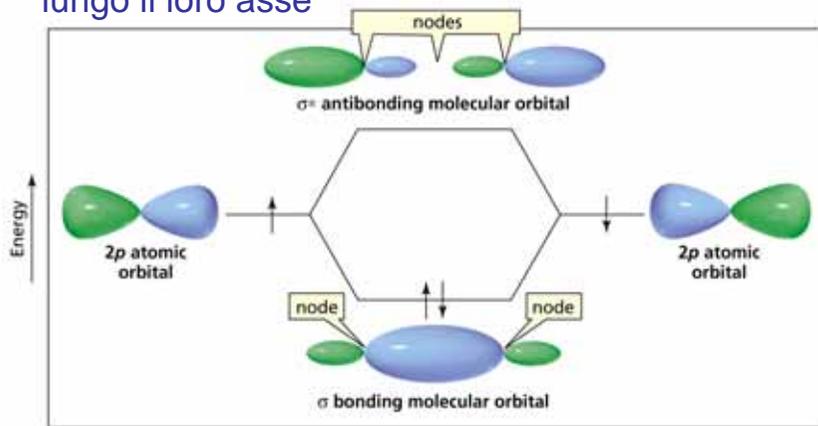
19

La sovrapposizione in fase genera un MO di legame; una sovrapposizione fuori fase genera un orbitale di anti-legame



20

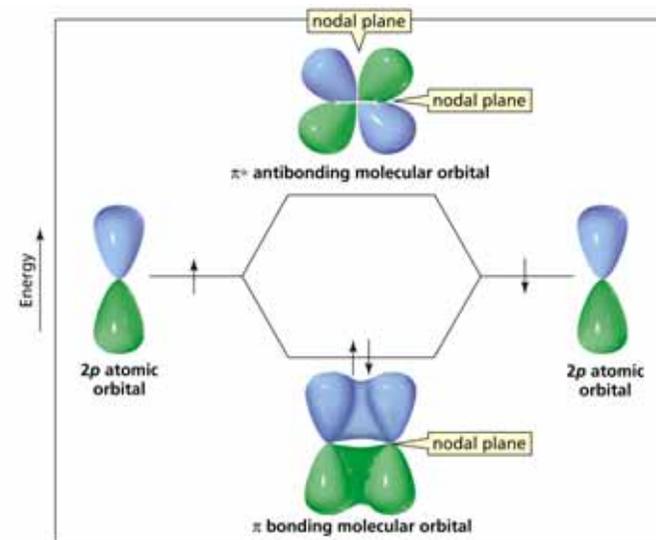
Un legame sigma ( $\sigma$ ) si forma dalla sovrapposizione in fase dei lobi di due orbitali  $p$  lungo il loro asse



Un legame  $\sigma$  è più forte di uno  $\pi$

21

Un legame Pi-greco ( $\pi$ ) si forma dalla sovrapposizione laterale di due orbitali  $p$



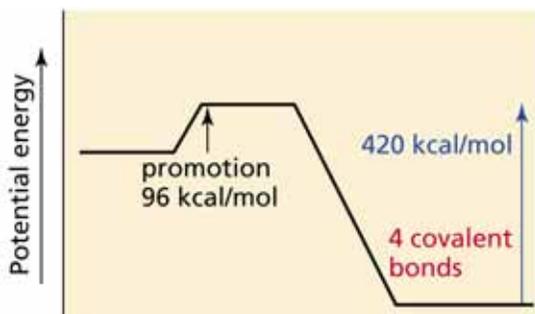
22

### La promozione degli elettroni per fare più legami

La promozione costa energia, ma il costo è compensato dall'energia dei legami aggiuntivi

Per il carbonio:  $2s^2 2p^2 \rightarrow 2s^1 2p^3$  così può formare 4 legami!

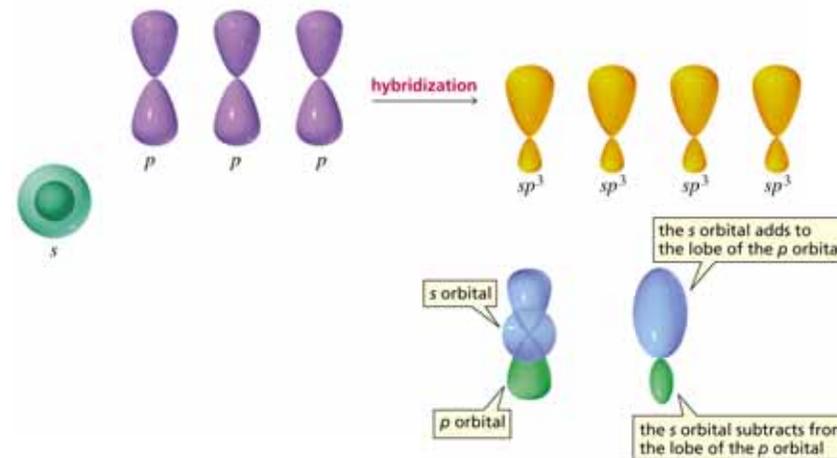
Ma i legami del metano, ad esempio, sono tutti uguali ...



23

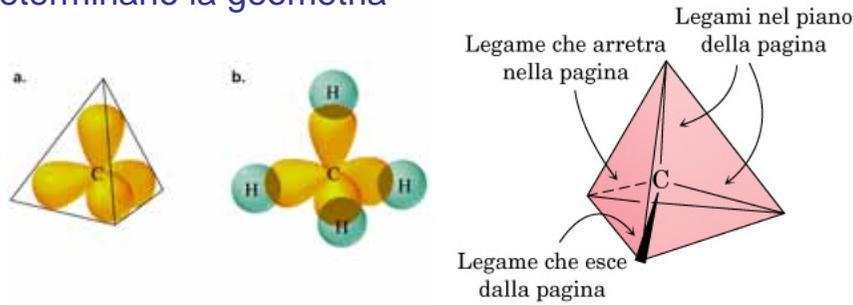
### Il legame nel metano e nell'etano: Legami singoli

Ibridizzazione degli orbitali:



24

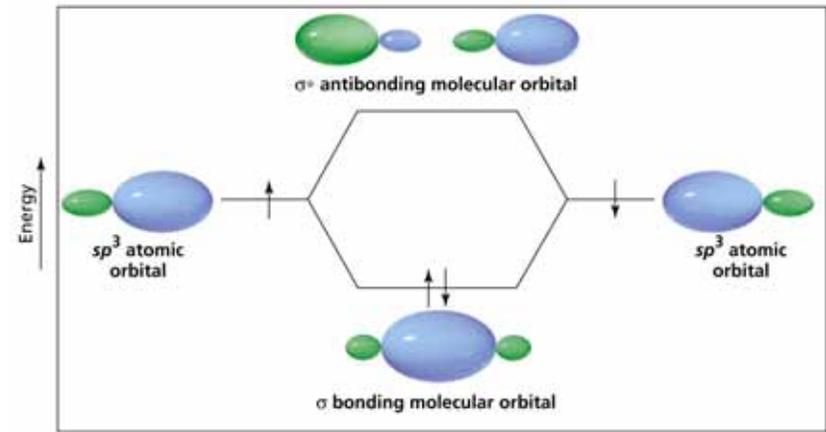
Gli orbitali usati nella formazione del legame ne determinano la geometria



- Angolo di legame tetraedrico:  $109.5^\circ$
- Le coppie di elettroni si dispongono nello spazio il più lontano possibile le une dalle altre (VSEPR)

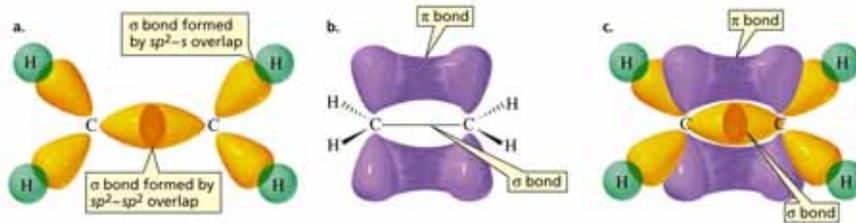
25

## Gli orbitali ibridi dell'etano



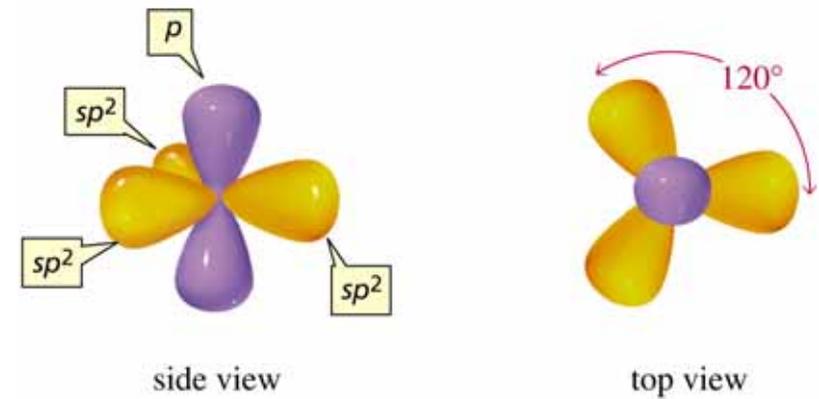
26

## Il legame nell'etene: un legame doppio



27

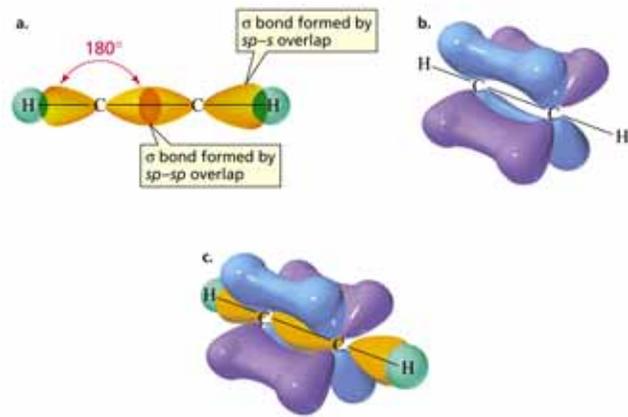
## Un carbonio ibridizzato $sp^2$



- L'angolo di legame nel carbonio  $sp^2$  è  $120^\circ$
- L' $sp^2$  è il carbonio trigonale planare

28

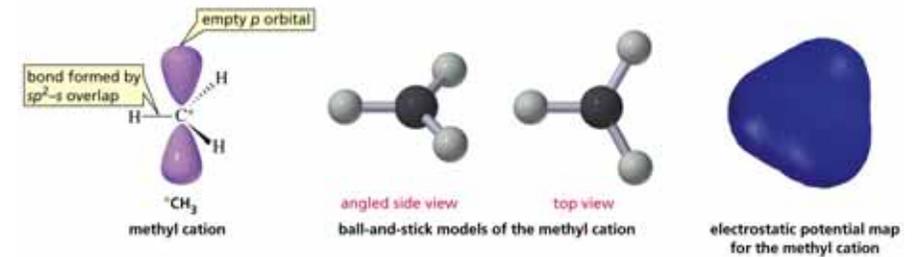
## Il legame dell'acetilene: un legame triplo



- Un legame triplo consiste di un legame  $\sigma$  e due legami  $\pi$
- L'angolo di legame del carbonio  $sp$  è  $180^\circ$

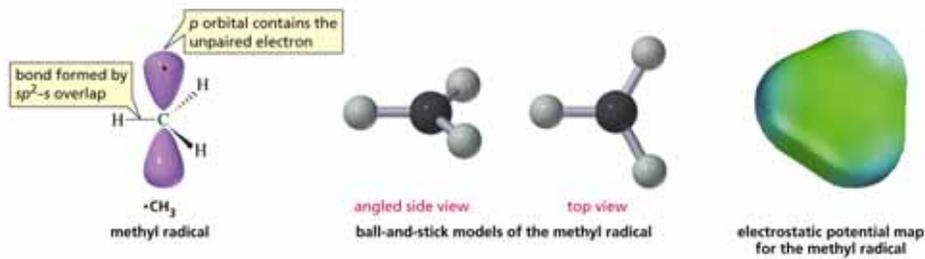
29

## Il legame nel catione metilico



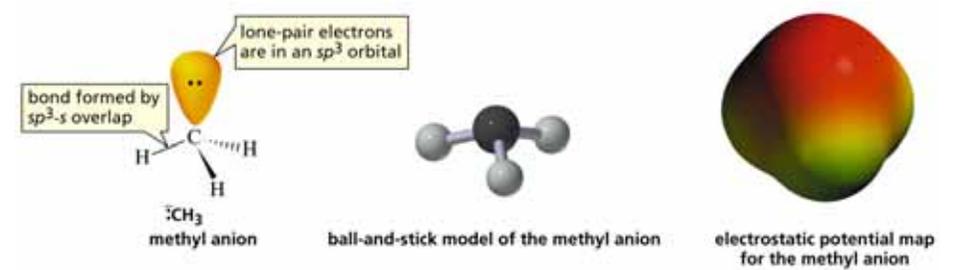
30

## Il legame nel radicale metile



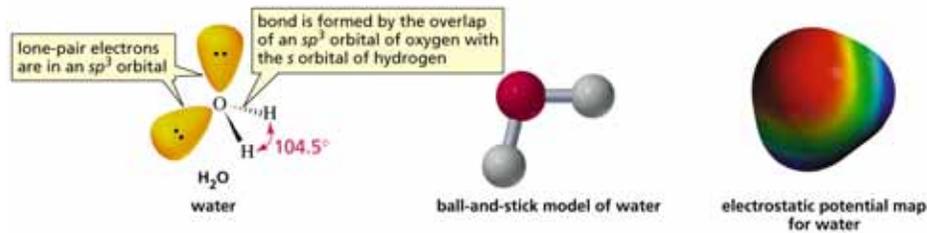
31

## Il legame e la geometria dell'anione metile



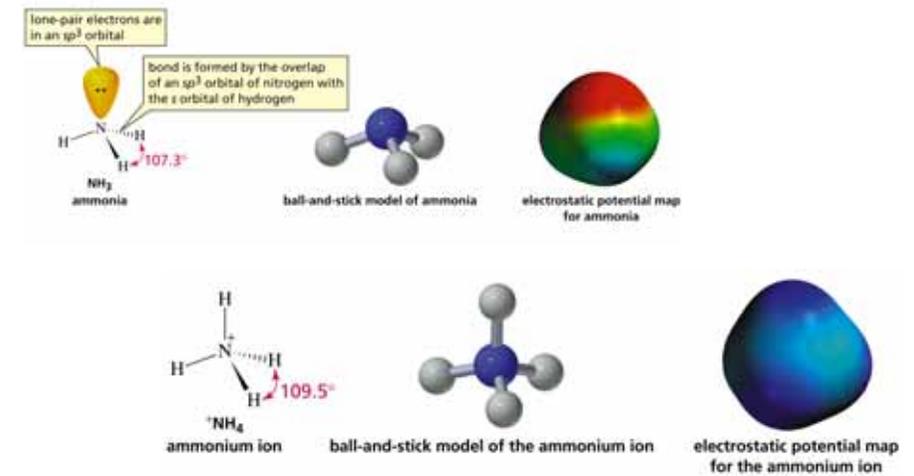
32

## Il legame nell'acqua



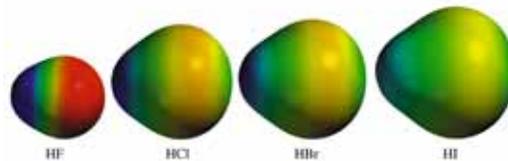
33

## Il legame nell'ammoniaca e nello ione ammonio



34

## Il legame negli alogenuri alchilici



Hydrogen halide	Bond length (Å)	Bond strength	
		kcal/mol	kJ/mol
H-F	0.917	136	571
H-Cl	1.2746	103	432
H-Br	1.4145	87	366
H-I	1.6090	71	298

35

## Riassumendo

- Un legame  $\pi$  è più debole di uno  $\sigma$
- Maggiore è la densità elettronica nella regione di sovrapposizione tra gli orbitali, più forte è il legame
- Maggiore è il carattere  $s$  degli orbitali, più corto e più forte è il legame
- Maggiore è il carattere  $s$ , più allargato è l'angolo di legame

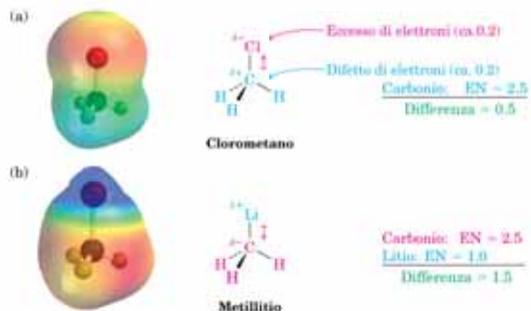
36

## L'elettronegatività cresce nei gruppi e cala nei periodi

**FIGURA 2.2** Valori di elettronegatività di vari elementi della tavola periodica. In genere, l'elettronegatività aumenta andando da sinistra a destra della tavola periodica e diminuisce andando dall'alto verso il basso. I valori sono basati su una scala arbitraria, con F = 4.0 e Cs = 0.7. Il carbonio ha una elettronegatività pari a 2.5. Gli elementi colorati in rosso sono i più elettronegativi, quelli in verde hanno valori di elettronegatività intermedi, e quelli in giallo sono i meno elettronegativi.

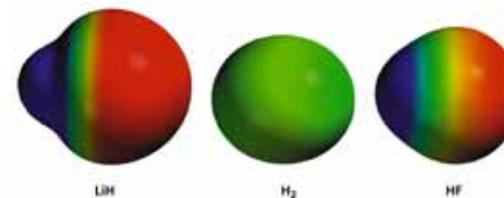


**FIGURA 2.3** (a) Nel clorometano, CH<sub>3</sub>Cl, il legame C-Cl è un legame covalente polare; (b) nel metillitio, CH<sub>3</sub>Li, il legame C-Li è un legame covalente polare. Le rappresentazioni generate dai computer, dette mappe di potenziale elettrostatico, fanno uso di colori per mostrare le distribuzioni di carica calcolate: rosso per le zone ricche di elettroni, blu per le zone povere di elettroni.



37

## Mappe di potenziale elettrostatico

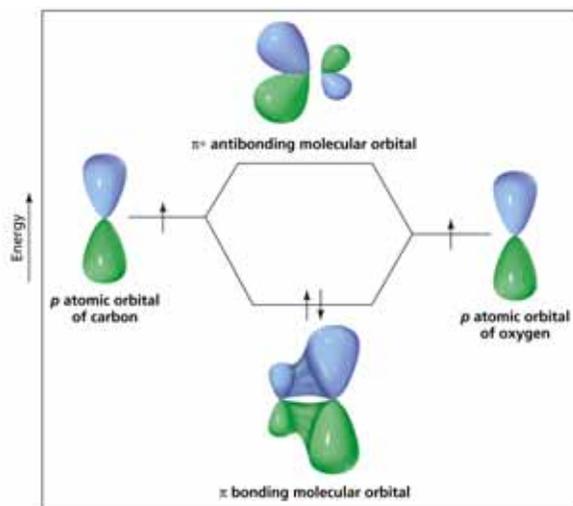


red < orange < yellow < green < blue

most negative electrostatic potential      most positive electrostatic potential

38

Il legame tra due atomi a diversa elettronegatività, secondo la teoria MO



39

## Un dipolo

- Un legame polare ha un lato positivo ed uno negativo

Il momento di dipolo ( $D$ ) =  $\mu = e \times d$

( $e$ ) : grandezza della carica sull'atomo

( $d$ ) : distanza tra le due cariche

Debye =  $10^{-18}$  esu cm;

( $e^-$ :  $4.8 \times 10^{-10}$  esu; separazioni dell'ordine di  $10^{-8}$  cm)

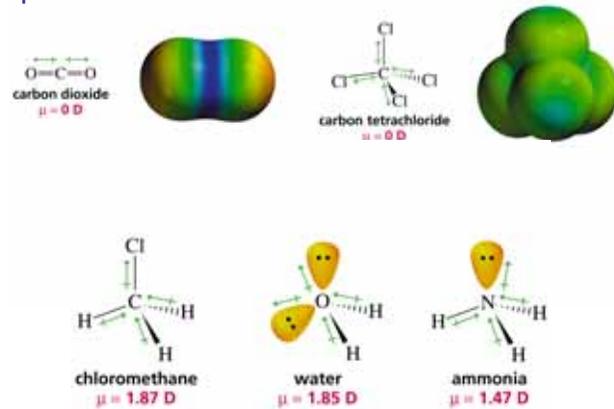
Table 1.4 The Dipole Moments of Some Commonly Encountered Bonds

Bond	Dipole moment (D)	Bond	Dipole moment (D)
H—C	0.4	C—C	0
H—N	1.3	C—N	0.2
H—O	1.5	C—O	0.7
H—F	1.7	C—F	1.6
H—Cl	1.1	C—Cl	1.5
H—Br	0.8	C—Br	1.4
H—I	0.4	C—I	1.2

40

# Il momento di dipolo molecolare

La somma vettoriale della grandezza e della direzione dei momenti di dipolo dei legami individuali determina il momento di dipolo complessivo di una molecola

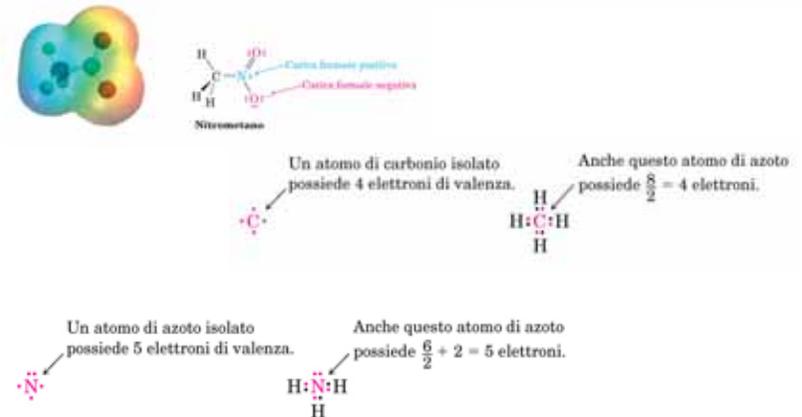


41

# Il concetto di carica formale

$$\text{carica formale} = \left( \begin{array}{l} \text{numero di} \\ \text{elettroni di valenza} \\ \text{nell'atomo isolato} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{Numero di} \\ \text{elettroni di valenza} \\ \text{nell'atomo legato} \end{array} \right)$$

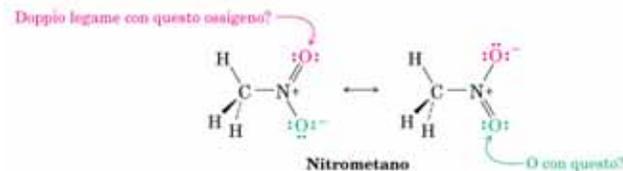
$$= \left( \begin{array}{l} \text{Numero di} \\ \text{elettroni di} \\ \text{valenza} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{Metà degli} \\ \text{elettroni} \\ \text{di legame} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{Numero di} \\ \text{elettroni di} \\ \text{non legame} \end{array} \right)$$



42

TABELLA 2.2 Cariche formali su atomi di carbonio, azoto e ossigeno

Atomo	C			N			O		
Struttura	$\text{C}^+$	$\text{C}$	$\text{C}^-$	$\text{N}^+$	$\text{N}$	$\text{N}^-$	$\text{O}^+$	$\text{O}$	$\text{O}^-$
Numero di legami	3	4	3	4	3	2	3	2	1
Coppie elettroniche non condivise	0	0	1	0	1	2	1	2	3
Carica formale	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1

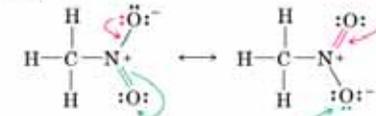


43

# Risonanza e flusso di elettroni $\pi$

La freccia ricurva di colore rosso indica che una coppia di elettroni si sposta dall'atomo di ossigeno disegnato in alto per diventare parte del doppio legame N=O

La nuova forma di risonanza contiene un doppio legame in questa posizione ...



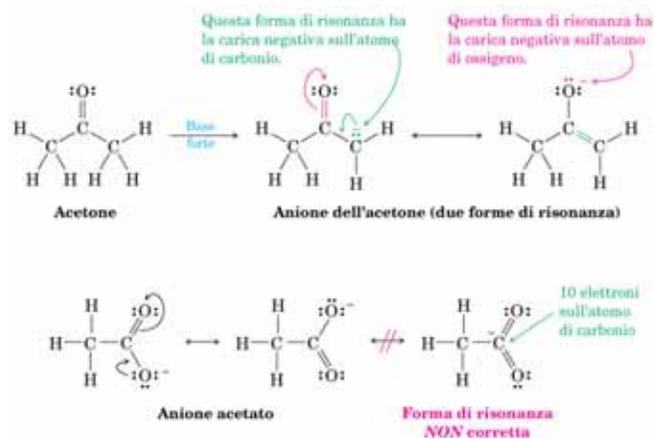
Contemporaneamente, due elettroni del doppio legame N=O si spostano verso l'atomo di ossigeno disegnato in basso per diventare una coppia di elettroni non condivisi.

... e una coppia di elettroni non condivisi in questa posizione.

Ho bisogno delle formule di risonanza, perché le strutture di Lewis (Kekulé sono limitate nella loro descrizione)

44

Molte formule di risonanza = composto più stabile

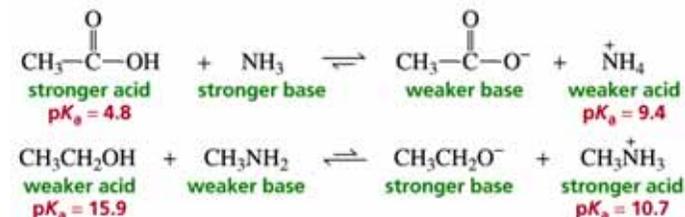


Ma le formule devono essere corrette (rispettare l'ottetto)

45

## Acidi e Basi di Brønsted–Lowry

- Acidi donano protoni
- Basi accettano protoni



- Un acido/base forte ha una base/acido coniugato debole
- Un acido/base debole ha una base/acido coniugato forte

46

## Un equilibrio Acido/Base



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]} = K_a / [\text{H}_2\text{O}]$$

$K_a$ : La costante di dissociazione acida

47

TABELLA 2.3 Forza di alcuni acidi e delle loro basi coniugate

	Acido	Nome	$pK_a$	Base coniugata	Nome	
Acido più debole	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanolo	16.00	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	Ione etossido	Base più forte
	$\text{H}_2\text{O}$	Acqua	15.74	$\text{HO}^-$	Ione idrossido	
	$\text{HCN}$	Acido cianidrico	9.31	$\text{CN}^-$	Ione cianuro	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Acido acetico	4.76	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	Ione acetato	
	$\text{HF}$	Acido fluoridrico	3.45	$\text{F}^-$	Ione fluoruro	
	$\text{HNO}_2$	Acido nitroso	-1.3	$\text{NO}_2^-$	Ione nitrito	
Acido più forte	$\text{HCl}$	Acido cloridrico	-7.0	$\text{Cl}^-$	Ione cloruro	Base più debole

48

# L'equazione di Henderson–Hasselbach

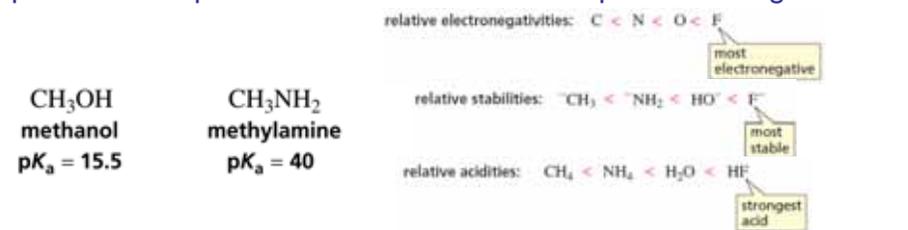
Il pH indica la concentrazione di ioni idrogeno (H<sup>+</sup>)

$$pK_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

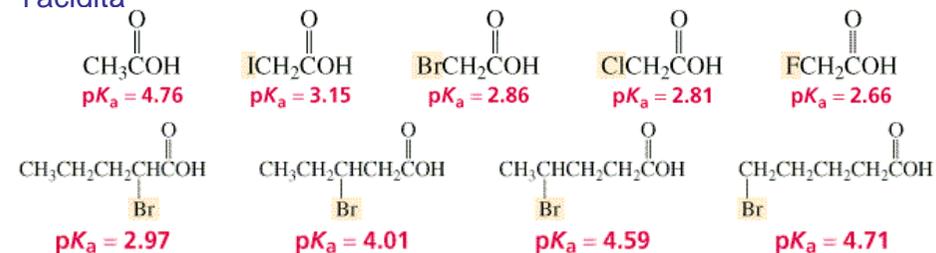
- Un composto esiste principalmente nella sua forma acida quando  $\text{pH} <$  del suo  $pK_a$
- Un composto esiste principalmente nella sua forma acida quando  $\text{pH} >$  del suo  $pK_a$
- Una soluzione tampone mantiene pressoché costante il pH in caso di aggiunte di piccoli quantitativi di acido o di base

49

- Quando gli atomi hanno dimensioni simili, l'acido più forte è quello in cui il protone è attaccato all'atomo più elettronegativo

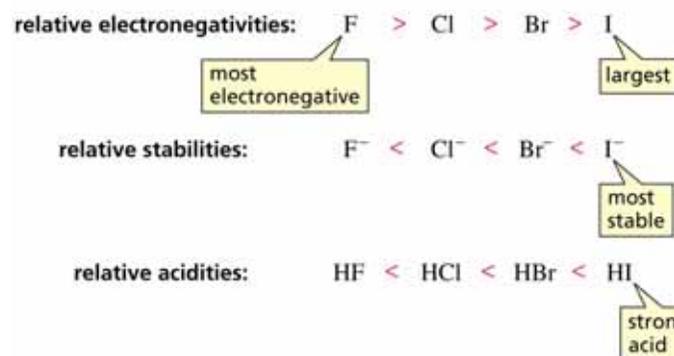


- Il prelievo di carica elettronica per effetto induttivo aumenta l'acidità



50

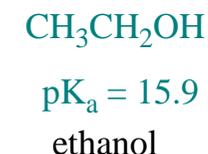
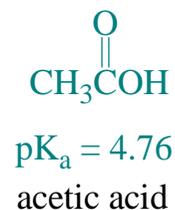
- Quando gli atomi hanno dimensioni molto diverse, l'acido più forte è quello in cui il protone è attaccato all'atomo più grande



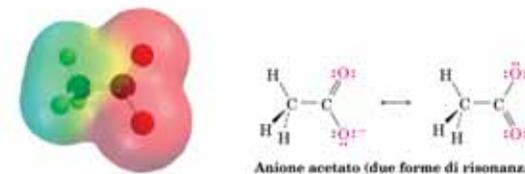
Gli alogeni attaccati all'idrogeno negli acidi alogenidrici aumentano notevolmente di dimensioni passando da HF ad HI. Sebbene HF sia più polare di HI a causa della differenza di elettronegatività tra gli alogeni, gli ioni ioduro sono più stabili degli ioni fluoruro poiché la carica negativa può occupare un volume molto grande. Il risultato è un incremento di acidità passando da HF ad HI.

51

L'acido acetico è più acido dell'etanolo

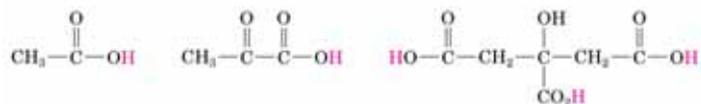


Gli elettroni delocalizzati dell'acido acetico sono condivisi da più di due atomi, stabilizzando quindi la base coniugata



52

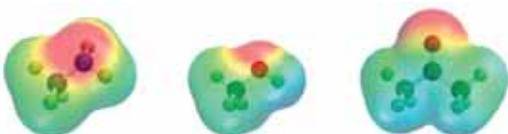
## Acidi e basi organiche



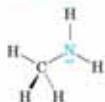
Acido acetico

Acido piruvico

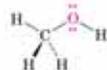
Acido citrico



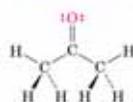
Alcune basi organiche



Metilammina



Alcol metilico

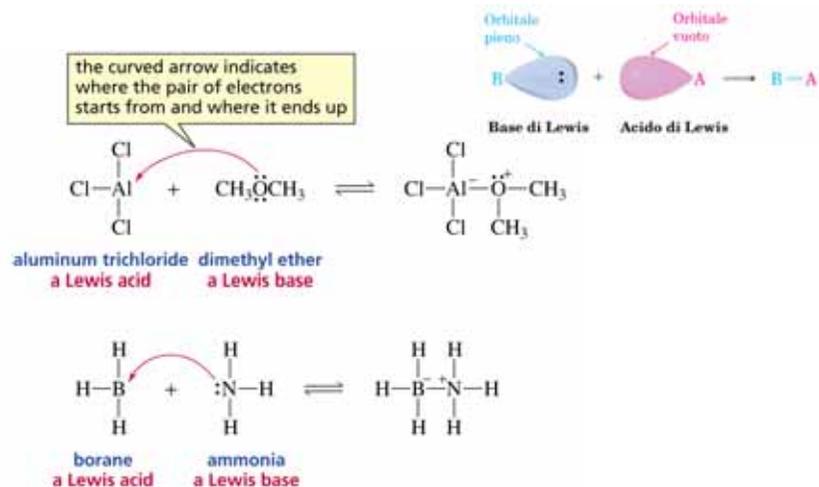


Acetone

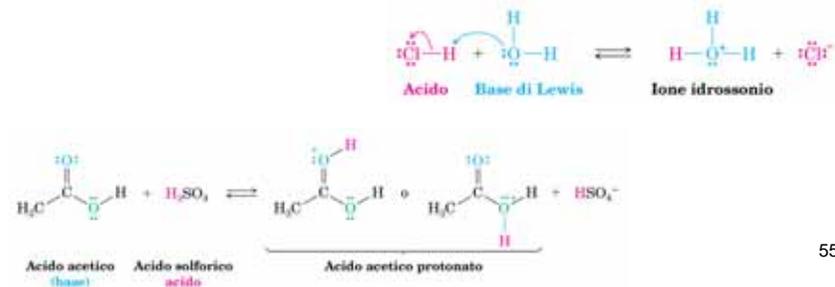
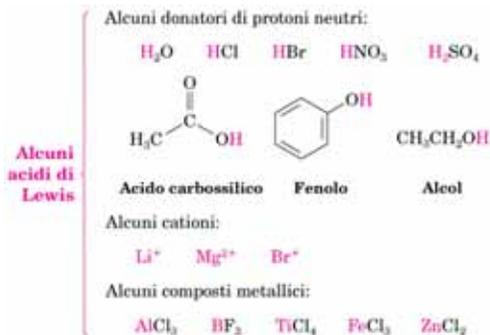
53

## Acidi e basi di Lewis

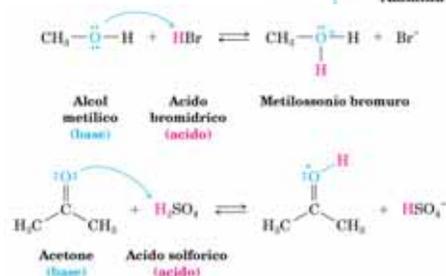
- Un acido di Lewis è una molecola in grado di accettare una coppia di elettroni (non di donare un protone)
- Una base di Lewis è un donatore di coppie di elettroni



54



55



56

## Sono molto usate **le strutture a scheletro**

**TABELLA 2.4** Strutture di Kekulé e strutture a scheletro di alcuni composti

Composto	Struttura di Kekulé	Struttura a scheletro
Isoprene, $C_5H_8$		
Metilcicloesano, $C_7H_{14}$		
Fenolo, $C_6H_5O$		

### **regole per disegnare le strutture a scheletro:**

- 1) i carboni non sono indicati, si assume ce ne sia uno ogni intersezione,
- 2) idrogeni legati a C non indicati, si suppone sempre la valenza del C sia 4,
- 3) gli atomi diversi da C sono indicati sempre (anche H legati eteroatomi);