

CHIMICA ORGANICA (CANALE M-Z)

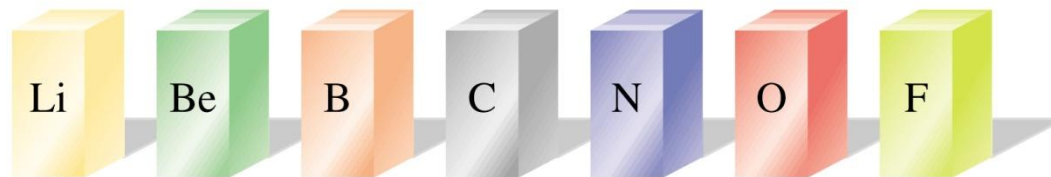
- ✓ Durata corso (8 marzo-10 maggio) + settimana recupero
- ✓ Orario lezioni
- ✓ Esercitazioni
- ✓ Modalità d'esame
- ✓ Esoneri
- ✓ Libri di testo
- ✓ Ricevimento studenti
- ✓ e-mail/telefono docente: Michela.Salamone@uniroma2.it

06-7259 4387 (studio)

06-7259 4354 (laboratorio)

CHIMICA ORGANICA

- Storicamente
 - La chimica dei composti presenti negli organismi viventi
 - La chimica del CARBONIO



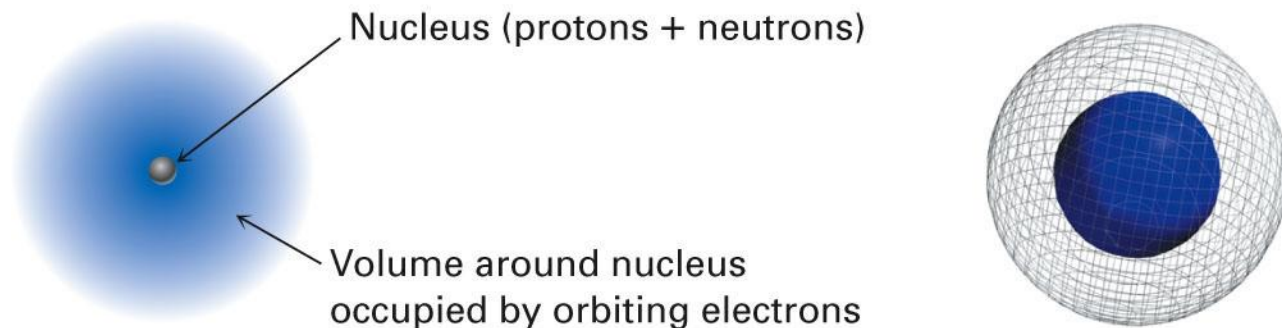
the second row of the periodic table

- Cosa ha di speciale il CARBONIO?
- Perché il 99% dei 26 milioni di composti organici noti contiene il carbonio?

- ✓ elemento del gruppo 4A
- ✓ condivide 4 elettroni di valenza
- ✓ forma 4 forti legami covalenti
- ✓ si lega con altri atomi di carbonio formando lunghe catene e anelli
- ✓ fornisce una varietà di composti praticamente infinita
- ✓ molti composti organici sono di sintesi

Struttura dell'atomo

- Nucleo
 - Carico positivamente
 - Fatto di protoni (carichi positivamente) e neutroni (neutri)
 - Dimensioni estremamente piccole (10^{-14} - 10^{-15} m)
 - Contiene essenzialmente tutta la massa dell'atomo
- Nube Elettronica
 - Massa trascurabile
 - Orbitano attorno al nucleo ad una distanza di 10^{-10} m (100 pm)



Numero atomico (Z): numero di protoni nel nucleo

Numero di Massa (A): somma del numero di protoni e neutroni nel nucleo



Tutti gli atomi di uno stesso elemento hanno lo stesso numero atomico **Z**

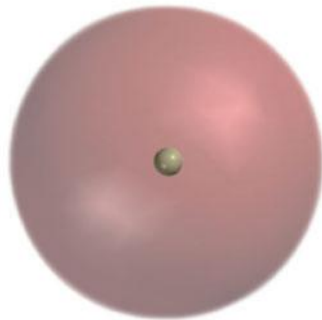
ISOTOPI: atomi dello stesso elemento (stesso Z) che differiscono per il numero di neutroni ed hanno perciò diverso numero di massa (A)

MASSA ATOMICA: media pesata tra gli isotopi di un dato elemento presenti in natura

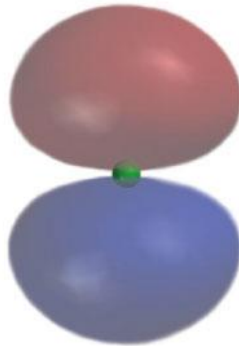
(es: peso atomico del carbonio: 12.011 uma, poiché in natura si ha il 98.89% di ^{12}C e l'1.11% di ^{13}C)

Come si distribuiscono gli elettroni in un atomo?

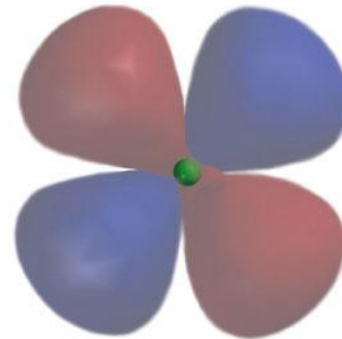
- Il comportamento di un dato elettrone può essere descritto in termini di una *equazione d'onda* la cui soluzione è ψ (**funzione d'onda** o **ORBITALE**)
- Il quadrato della funzione d'onda ψ^2 esprime la regione di spazio attorno al nucleo in cui è massima la probabilità di trovare l'elettrone
- Gli elettroni occupano *GUSCI* identificati dai numeri 1,2,3 e così via. Ciascun guscio può contenere fino a $2n^2$ elettroni (n =numero del guscio). Gli elettroni del primo guscio sono più vicini al nucleo e quindi più bassi in energia
- I gusci sono ulteriormente suddivisi in sottogusci o orbitali. Esistono 4 differenti tipi di orbitali: *s*, *p*, *d*, *f*



An s orbital



A p orbital



A d orbital



TABELLA 1.1 Distribuzione degli elettroni nei gusci

Guscio	Numero di elettroni che il guscio può contenere	Energia relativa degli elettroni in questi gusci
4	32	Più alta ↑ Più bassa
3	18	
2	8	
1	2	

TABELLA 1.2 Distribuzione di orbitali nei gusci

Guscio	Orbitali contenuti nel guscio	Massimo numero di elettroni che il guscio può contenere
4	Un orbitale $4s$, tre $4p$, cinque $4d$ e sette $4f$	$2 + 6 + 10 + 14 = 32$
3	Un orbitale $3s$, tre $3p$ e cinque $3d$	$2 + 6 + 10 = 18$
2	Un orbitale $2s$ e tre $2p$	$2 + 6 = 8$
1	Un orbitale $1s$	2

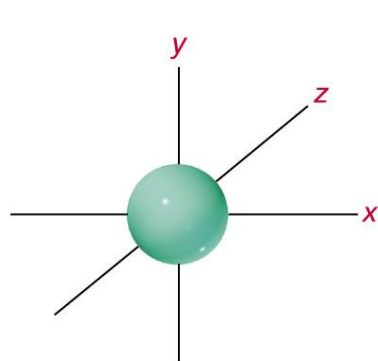
- Tanto più un orbitale atomico è vicino al nucleo tanto più esso è a bassa ENERGIA. Poiché un orbitale 1s è più vicino al nucleo dell'orbitale 2s, l'orbitale 1s è ad energia più bassa

NODO = regione dello spazio in cui è nulla la probabilità di trovare l'elettrone, cioè $\psi^2 = 0$

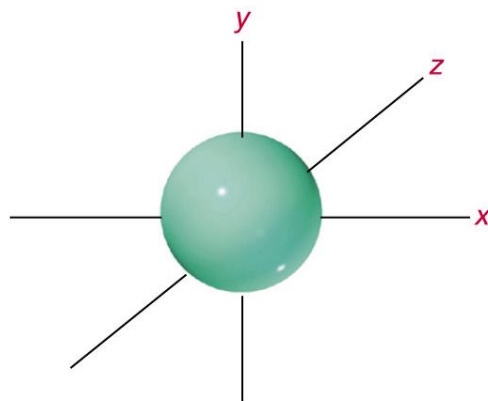
• Quanto $\gt$ è il numero dei nodi, tanto $\gt$ è l'Energia

- Energie relative degli orbitali atomici:

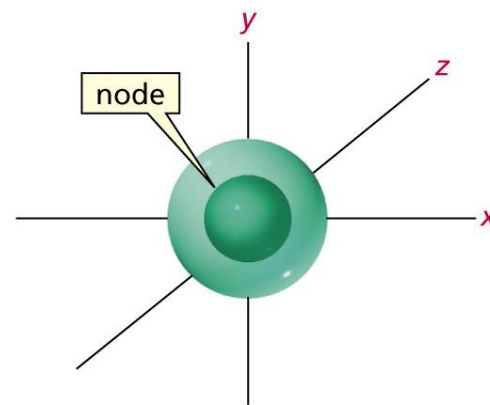
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d$$



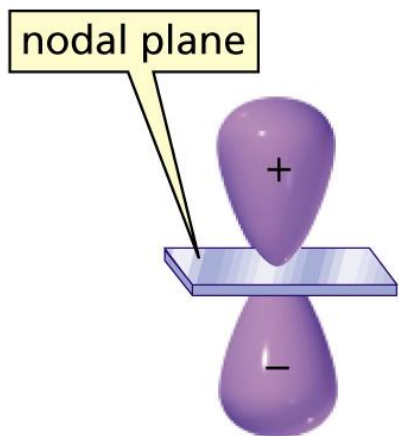
1s atomic orbital



2s atomic orbital
node not shown

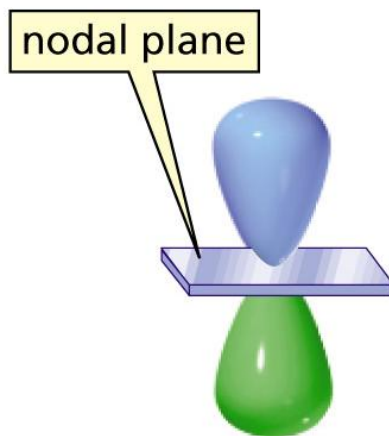


2s atomic orbital
node shown

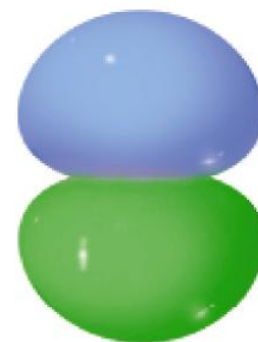


2p atomic orbital

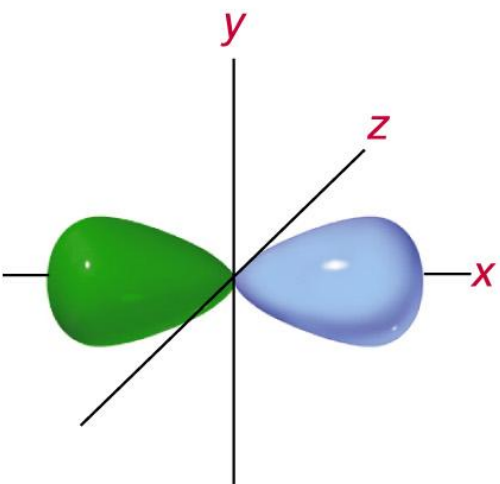
or



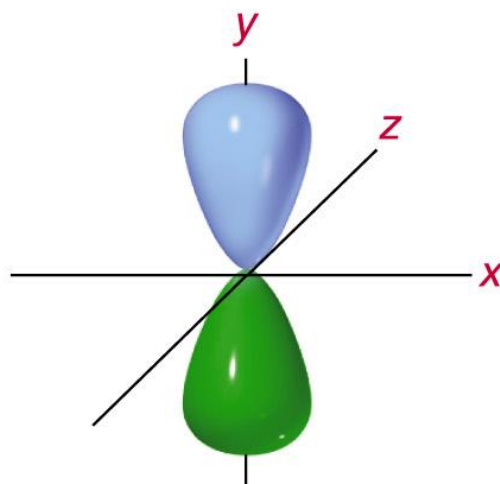
2p atomic orbital



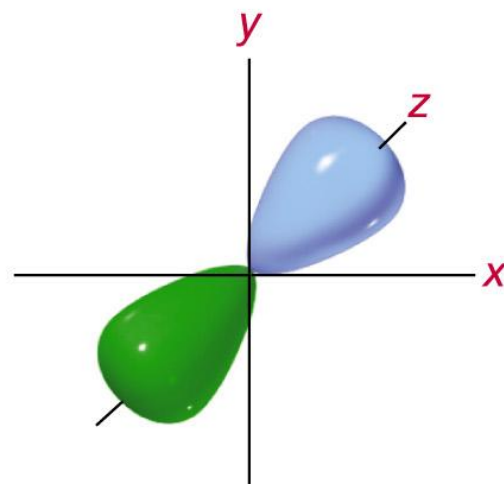
computer-generated
2p atomic orbital



$2p_x$ orbital



$2p_y$ orbital



$2p_z$ orbital

Regole per la costruzione della CONFIGURAZIONE ELETTRONICA di un atomo

1) IL RIEMPIMENTO avviene secondo un ordine crescente di ENERGIA

$$(1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d)$$

2) PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI:

Due elettroni non possono avere tutti e quattro i numeri quantici (n, l, m, s) uguali, cioè ogni orbitale può contenere fino ad un massimo di due elettroni purchè i loro SPIN siano di segno opposto

3) REGOLA DI HUND:

Negli orbitali di uguale energia (DEGENERI), come i 3 orbitali p, gli elettroni si dispongono con spin SPAIATI sino ad occupare singolarmente ogni orbitale degenere

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

Atom	Name of element	Atomic number	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	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	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

SVILUPPO DELLA TEORIA DEL LEGAME CHIMICO

- Nel 1858 August Kekulé e Archibald Couper indipendentemente proposero che il carbonio fosse *tetravalente* (cioè forma sempre 4 legami!)
- Emil Erlenmeyer propose un triplo legame carbonio-carbonio per l'acetilene
- Alexander Crum Brown propose un doppio legame carbonio-carbonio per l'etilene
- Nel 1865 Kekulé suggerì che gli atomi di carbonio possono legarsi tra loro per formare anelli
- Nel 1874 Jacobus van't Hoff e Joseph Le Bel proposero che i 4 atomi ai quali il carbonio è legato avessero una precisa orientazione spaziale, cioè che fossero ai vertici di un tetraedro regolare

Perché si formano i legami?

Gli atomi si legano perchè il composto che si forma è più stabile e ad energia più bassa degli atomi separati

- Quando si forma un legame viene rilasciata Energia
- Per rompere un legame è richiesta energia

Guscio di valenza

- Otto elettroni nel guscio di valenza (un *ottetto*) impartisce una particolare stabilità ai gas nobili (o *inerti*)
- La chimica degli elementi è governata dalla tendenza ad assumere la configurazione del gas nobile ad esso più vicino

Composti ionici

- Alcuni elementi raggiungono la configurazione di ottetto guadagnando o perdendo elettroni
- Quando un atomo neutro guadagna o perde un elettrone si forma uno **IONE**
- I metalli alcalini del gruppo 1A perdono un elettrone formando un catione, gli alogeni del gruppo 7A acquistano un elettrone formando un anione
- Gli ioni sono tenuti insieme dall'attrazione elettrostatica, come in $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$, formando un *legame ionico*

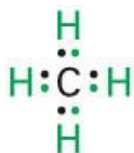
Legami covalenti

- Legame formato da atomi che condividono gli elettroni
- Riguarda gli atomi al centro della TAVOLA PERIODICA come il carbonio
- L'insieme elettricamente neutro degli atomi uniti da legami covalenti è una MOLECOLA

Per rappresentare i legami covalenti nelle molecole si usano

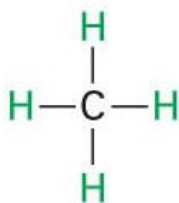
- **STRUTTURE DI LEWIS (elettrone-punto)**

Electron-dot structures
(Lewis structures)

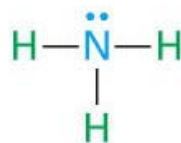


- **STRUTTURE DI KEKULE' (legame-trattino)**

Line-bond structures
(Kekulé structures)



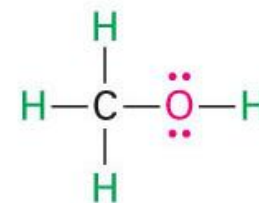
Methane
(CH₄)



Ammonia
(NH₃)



Water
(H₂O)



Methanol
(CH₃OH)

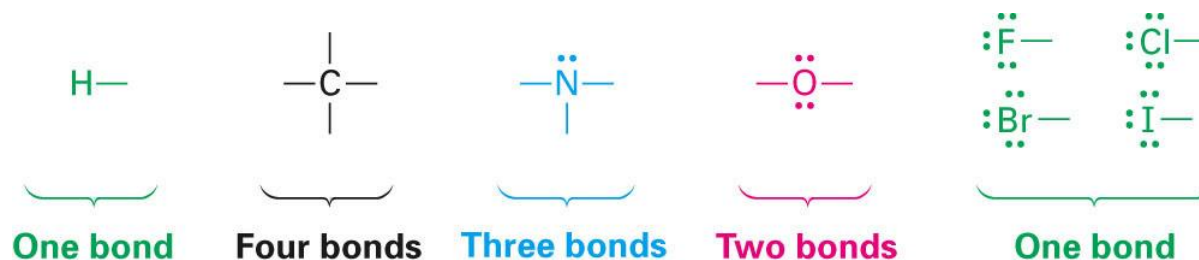
Linee guida per scrivere correttamente le STRUTTURE DI LEWIS

- 1) Determina il numero di elettroni di valenza della molecola (ione) sommando quelli provenienti da ciascun atomo
- 2) Determina la sistemazione degli atomi nella molecola (ione) (Di solito è determinata sperimentalmente)
- 3) Sistema gli elettroni in coppie in modo che ciascun atomo abbia il guscio di valenza completo
- 4) Indica una coppia di elettroni di legame con una singola linea ed una coppia di elettroni di non legame come coppia di punti di Lewis
- 5) Utilizza legami multipli dove necessario
- 6) Verifica se ad ogni atomo deve essere assegnata una carica formale

Il numero di legami covalenti dipende dal numero di elettroni di valenza di cui esso necessita per raggiungere la configurazione di ottetto:

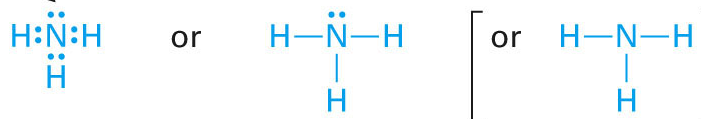
✓ L'idrogeno (configurazione atomica $1s$) necessita di un solo elettrone per raggiungere la configurazione dell'elio ($1s^2$) $\longrightarrow$ forma **1** legame

✓ L'azoto ($2s^2 2p^3$) necessita di 3 elettroni per raggiungere la configurazione del neon ($2s^2 2p^6$) $\longrightarrow$ forma **3** legami



Le coppie solitarie di elettroni o *elettroni di non legame* sono elettroni di valenza non impegnati nella formazione di legami. Possono agire da nucleofili

Nonbonding,
lone-pair electrons



Ammonia

CARICA FORMALE: carica di un atomo in uno ione poliatomico o in una molecola

CARICA FORMALE = numero di elettroni di valenza - (numero di elettroni di non legame + $\frac{1}{2}$ elettroni di legame)

Es: H_2O , H_3O^+ , OH^-

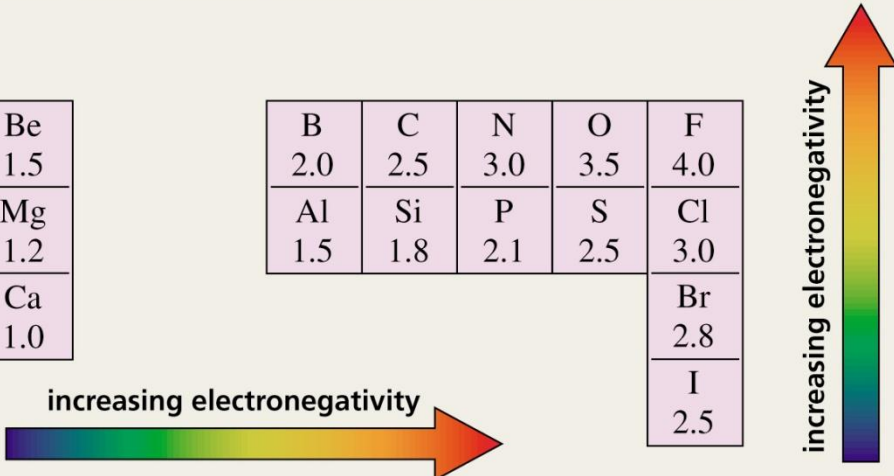
NH_3 , NH_4^+ , NH_2^-

Un altro modo per identificare se un legame è **IONICO** o **COVALENTE** è quello di paragonare le **ELETTRONEGATIVITA'** degli atomi coinvolti

ELETTRONEGATIVITA' = tendenza di un atomo ad attrarre verso di sé gli elettroni di legame

TABLE 1.3 The Electronegativities of Selected Elements^a

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



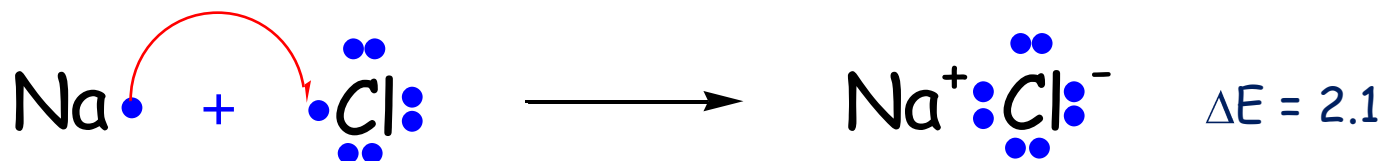
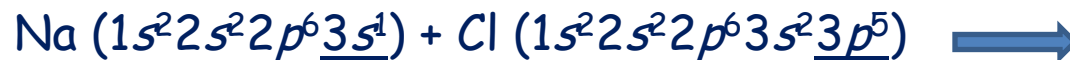
^aElectronegativity values are relative, not absolute. As a result, there are several scales of electronegativities. The electronegativities listed here are from the scale devised by Linus Pauling.

$$\Delta E > 1.9$$



LEGAME IONICO

Es. NaCl



$$0.5 < \Delta E < 1.9$$



LEGAME COVALENTE POLARE

Es.



$$\Delta E = 0.9$$

$$\Delta E < 0.5$$



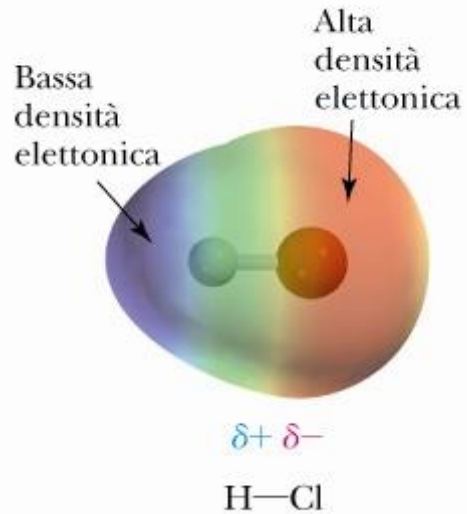
LEGAME COVALENTE NON POLARE

Es.

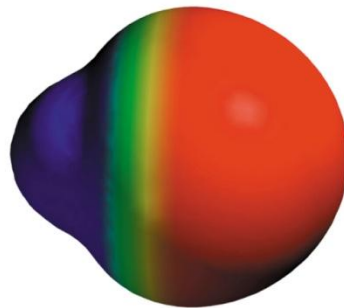


$$\Delta E = 0$$

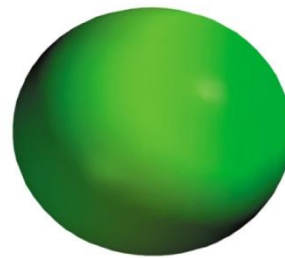
Se gli elettroni sono condivisi in misura DISUGUALE (legame covalente POLARE) si genera un **DIPOLO ELETTRICO**



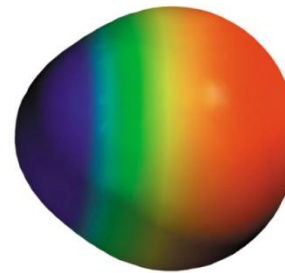
Momento dipolare $\vec{\mu} = Q \cdot \vec{r}$
(Debye)



LiH



H₂



HF

3 modelli per descrivere la formazione del legame covalente

- 1) Teoria della repulsione tra le coppie di elettroni del guscio di valenza (VSEPR)
- 2) Teoria del legame di valenza
- 3) Teoria degli orbitali molecolari (MO)

TEORIA VSEPR

E' possibile prevedere gli angoli di legame (la forma delle molecole)



Gli elettroni di valenza possono essere coinvolti nella formazione di legami **SEMPLICI**, **DOPPI**, **TRIPLI** o possono essere **NON CONDIVISI**



Le regioni di densità elettronica attorno ad un atomo si dispongono in modo tale da essere alla MASSIMA DISTANZA POSSIBILE



Lineare
(a)

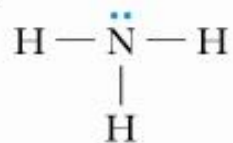


Trigonale planare
(b)

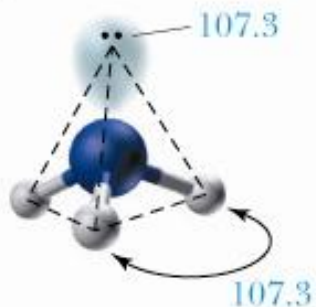


Tetraedro
(c)

(a)



(b)

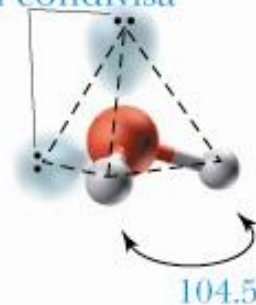


(a)

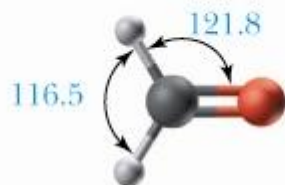
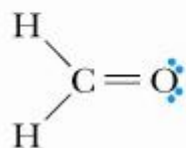


(b)

Coppia di elettroni
non condivisa



Formaldeide

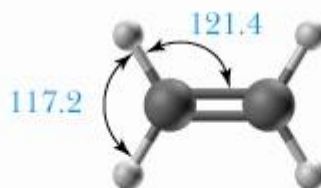
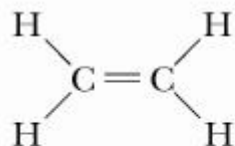


Vista dall'alto



Vista di lato

Etilene

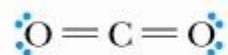


Vista dall'alto



Vista di lato

Biossido di carbonio

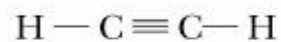


Vista laterale



Vista dall'estremità

Acetilene

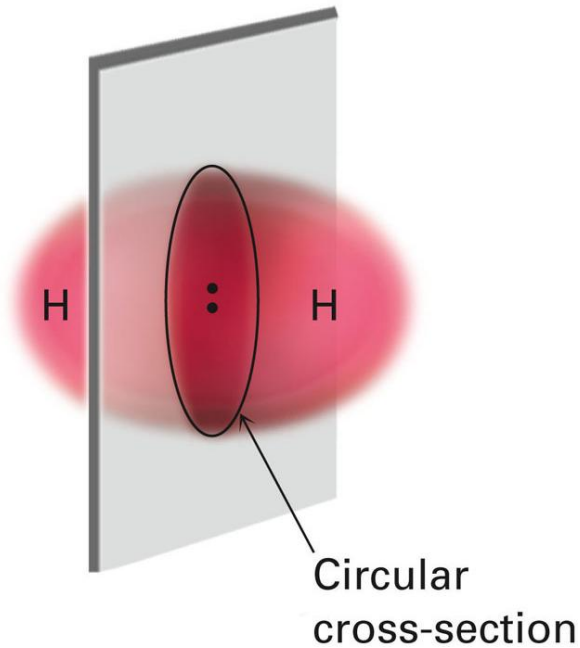
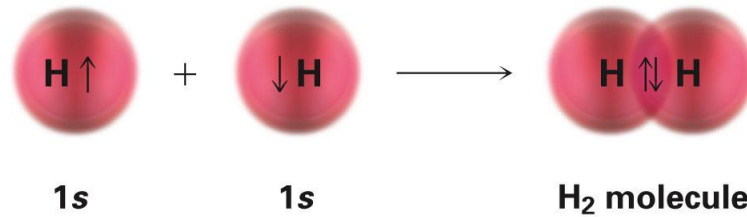


Vista laterale

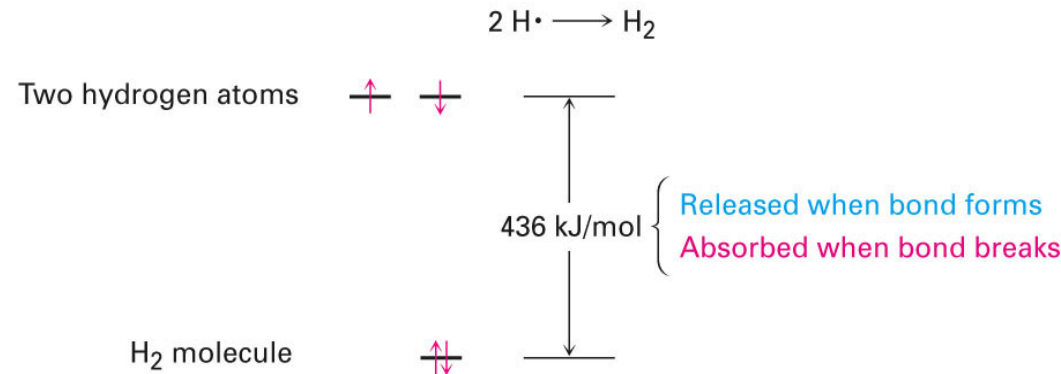


Vista dall'estremità

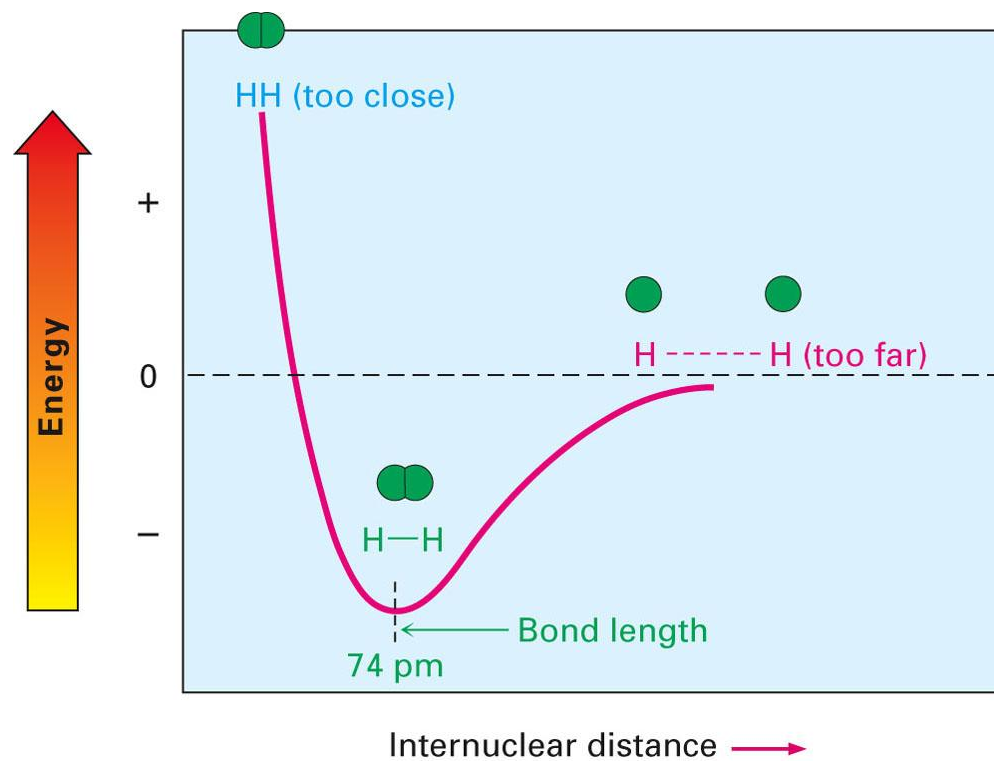
TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA



Legame σ a simmetria cilindrica



*Forza di legame
Energia di dissociazione del legame*



Lunghezza di legame

Come si formano i legami covalenti nella molecola di *metano* (CH_4)?

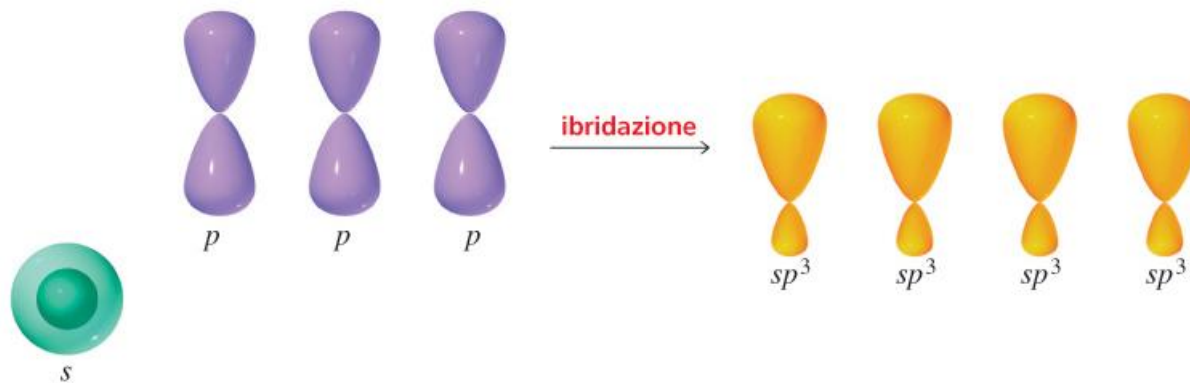
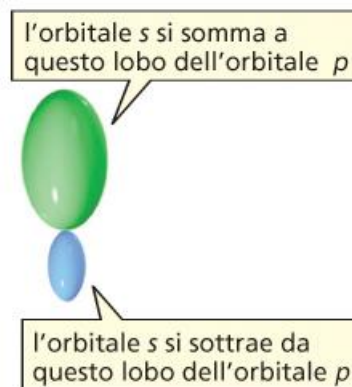
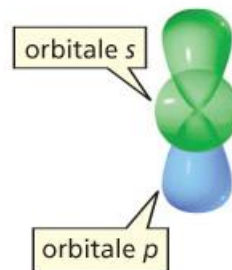
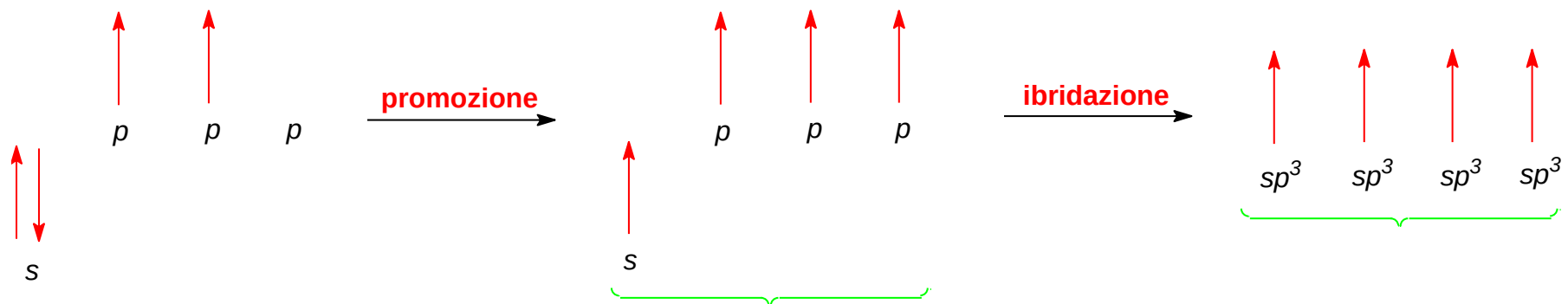
- ✓ Il carbonio possiede 4 elettroni di valenza ($2s^2 2p^2$) e pertanto forma 4 legami
- ✓ Tutti i legami C-H nel metano sono equivalenti e puntano verso i vertici di un tetraedro regolare



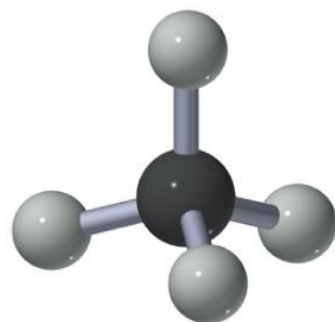
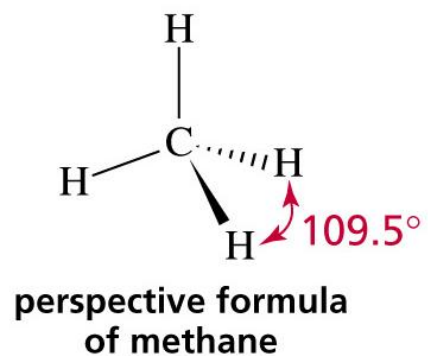
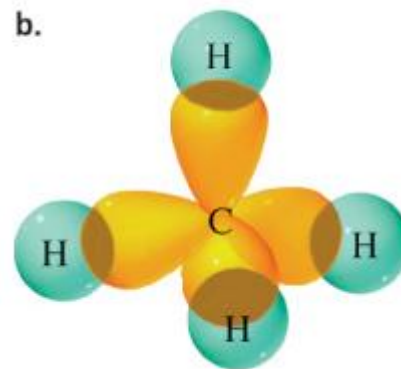
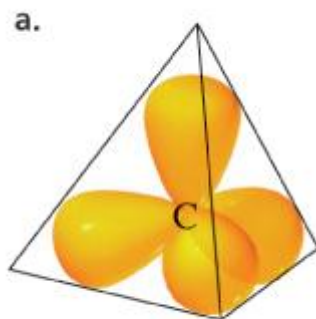
IBRIDAZIONE (Linus Pauling, 1931)

- ✓ Nel CH_4 un orbitale s e tre orbitali p di un atomo di carbonio si possono *ibridare* (combinare matematicamente) per formare quattro orbitali ibridi IDENTICI sp^3 con orientazione tetraedrica

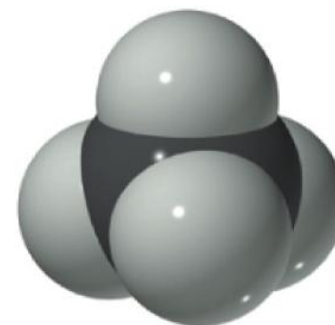
IBRIDAZIONE sp^3



STRUTTURA DEL METANO

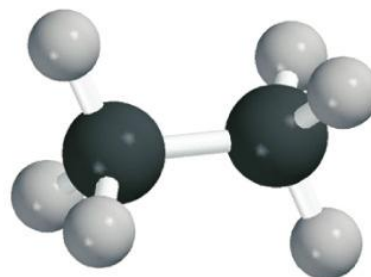
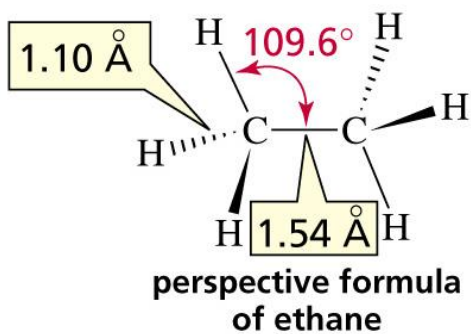
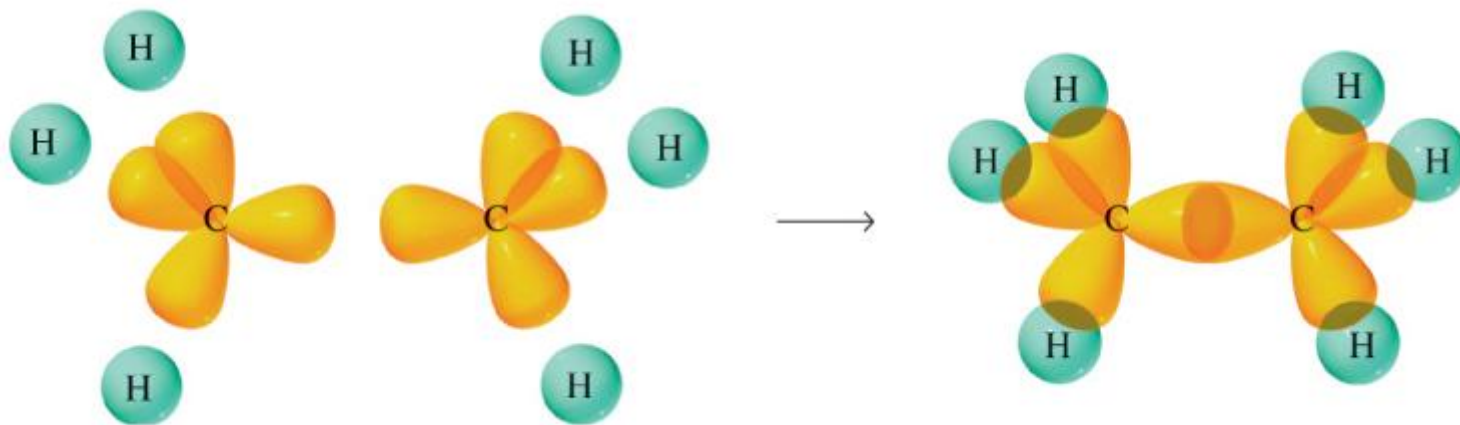


ball-and-stick model
of methane

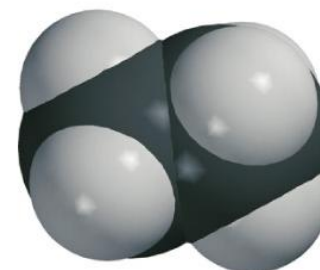


space-filling model
of methane

STRUTTURA DELL'ETANO

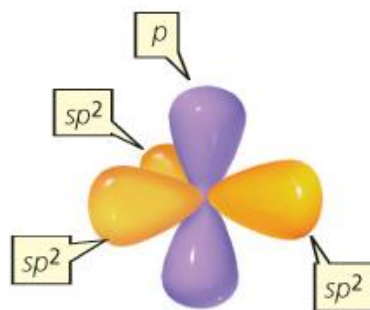
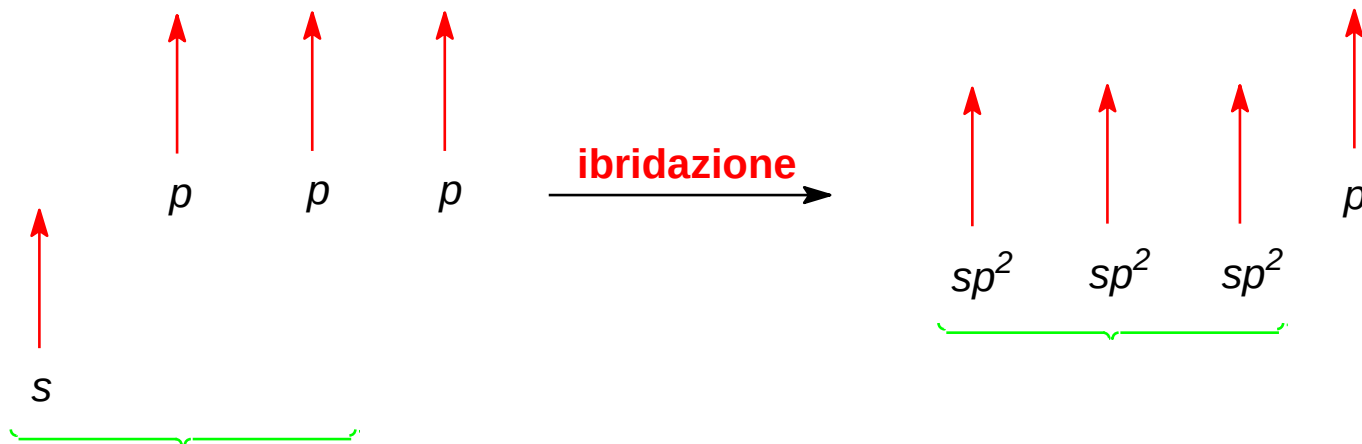


ball-and-stick model
of ethane

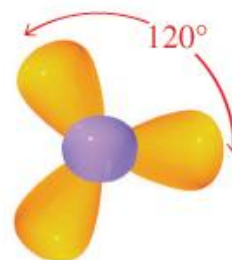


space-filling model
of ethane

IBRIDAZIONE sp^2

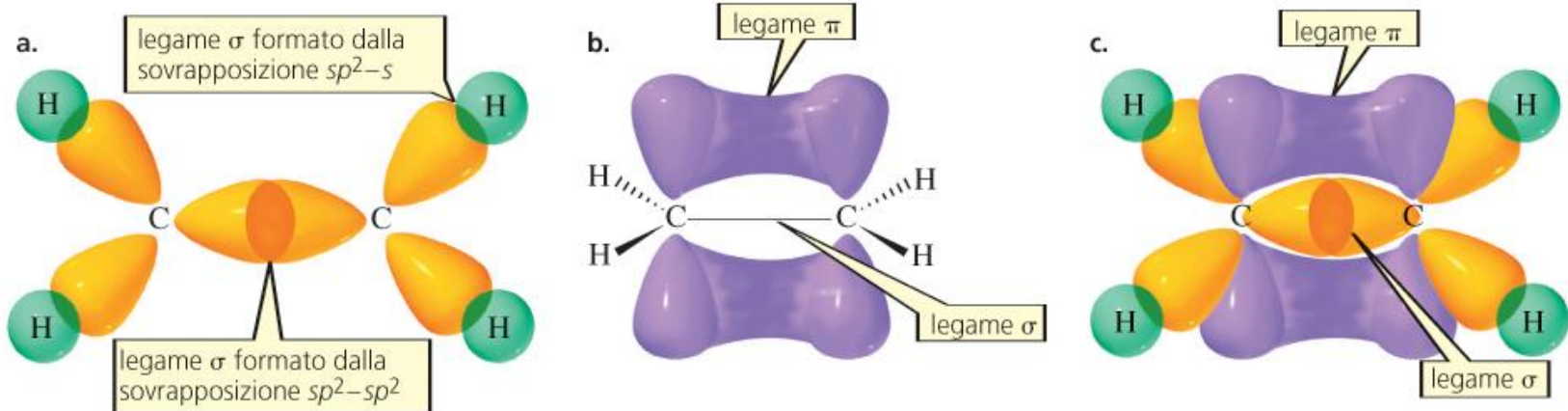


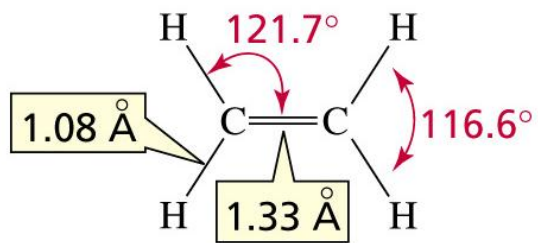
vista laterale



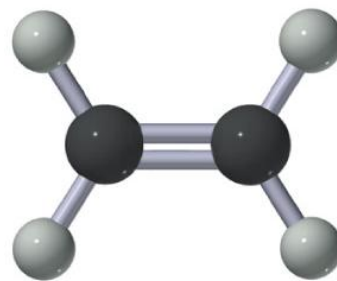
vista dall'alto

STRUTTURA DELL'ETILENE

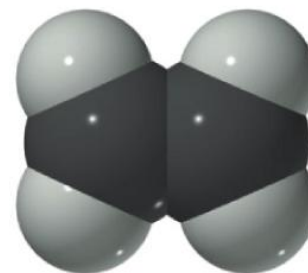




a double bond consists of
one σ bond and one π bond

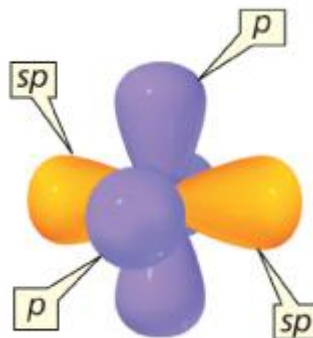
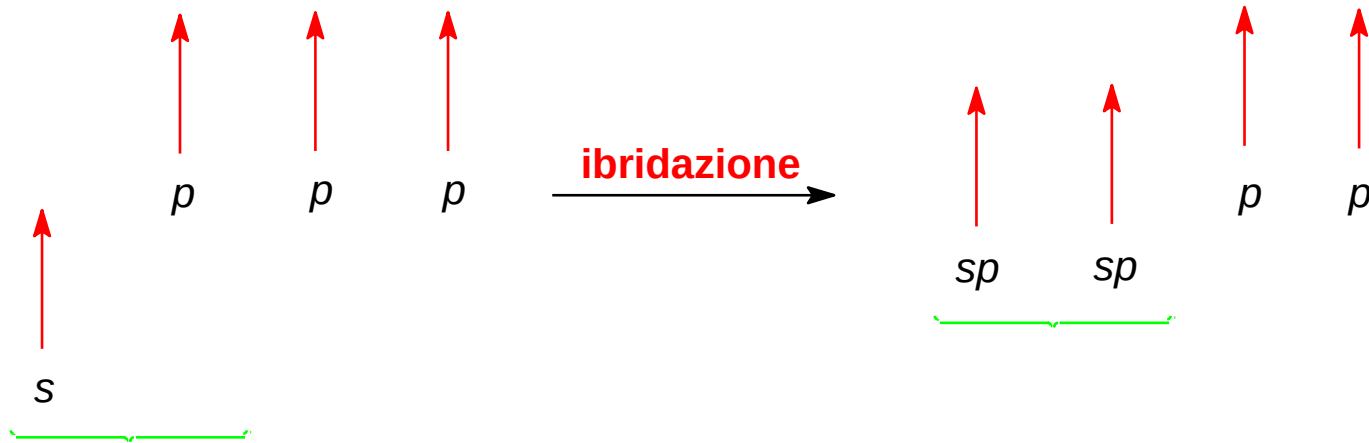


ball-and-stick model
of ethene

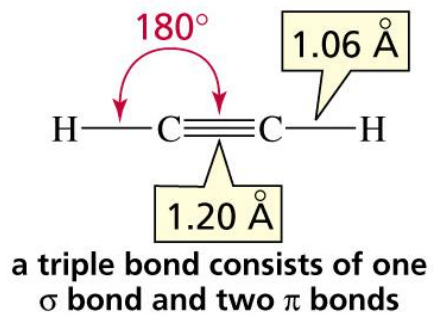
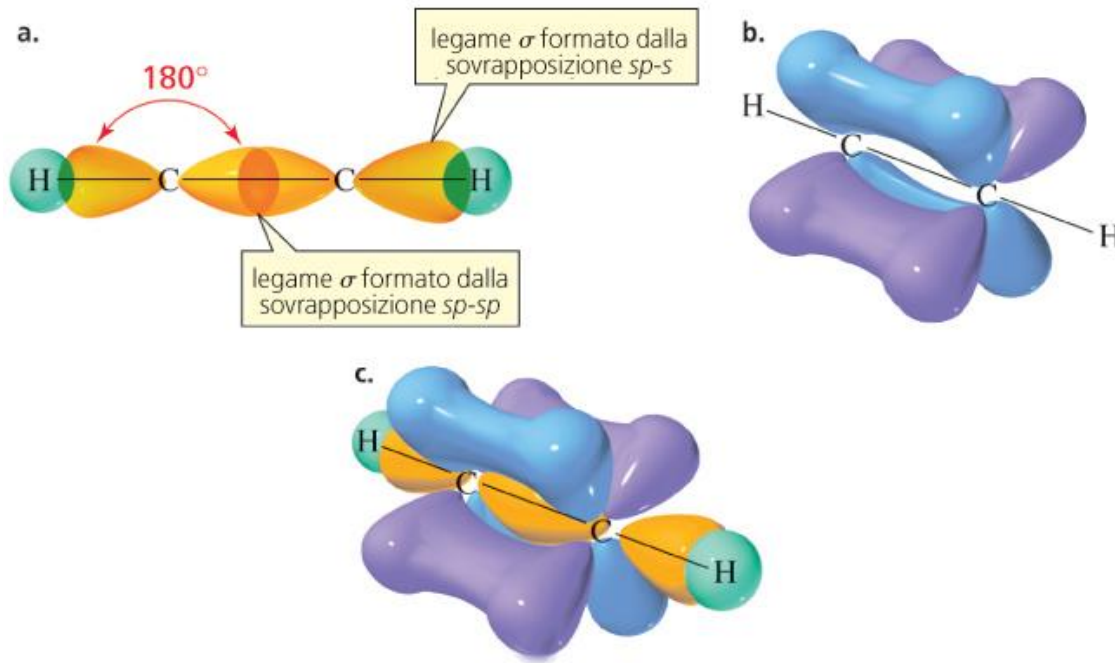


space-filling model
of ethene

IBRIDAZIONE sp



STRUTTURA DELL'ACETILENE



ball-and-stick model
of ethyne



space-filling model
of ethyne

Table 1.2

Comparison of C–C and C–H Bonds in Methane, Ethane, Ethylene, and Acetylene

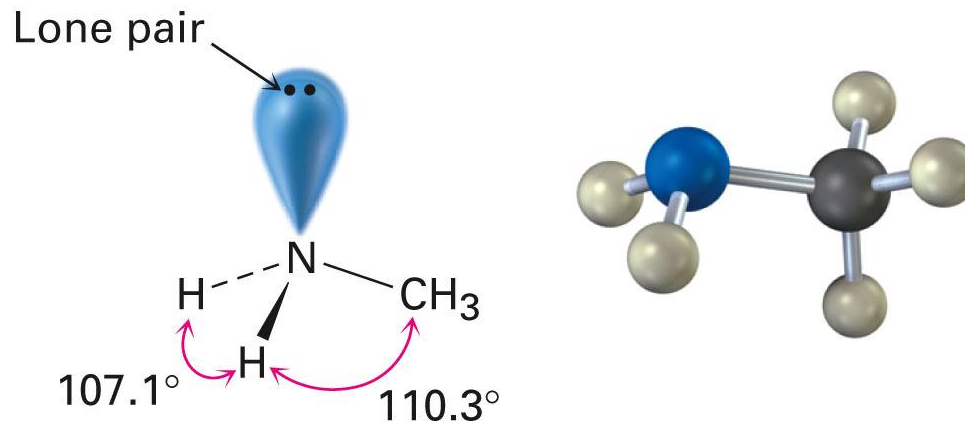
Molecule	Bond	Bond strength		Bond length (pm)
		(kJ/mol)	(kcal/mol)	
Methane, CH ₄	(<i>sp</i> ³) C—H	436	104	109
Ethane, CH ₃ CH ₃	(<i>sp</i> ³) C—C (<i>sp</i> ³)	376	90	154
	(<i>sp</i> ³) C—H	423	101	109
Ethylene, H ₂ C=CH ₂	(<i>sp</i> ²) C=C (<i>sp</i> ²)	728	174	134
	(<i>sp</i> ²) C—H	465	111	109
Acetylene, HC≡CH	(<i>sp</i>) C≡C (<i>sp</i>)	965	231	120
	(<i>sp</i>) C—H	556	133	106

Ibridazione di AZOTO, OSSIGENO E ZOLFO

Anche i legami covalenti formati da altri elementi possono essere descritti in termini di orbitali ibridi

AZOTO

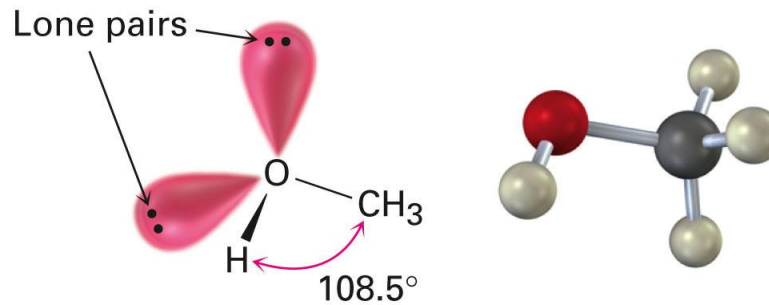
✓ Metilammina CH_3NH_2



Methylamine

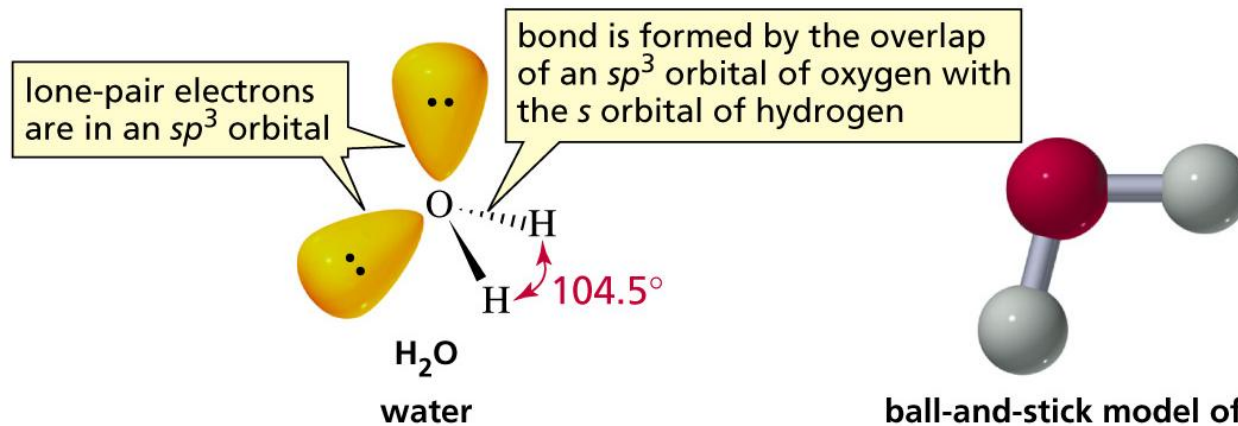
OSSIGENO

✓ Metanolo CH_3OH



Methanol
(methyl alcohol)

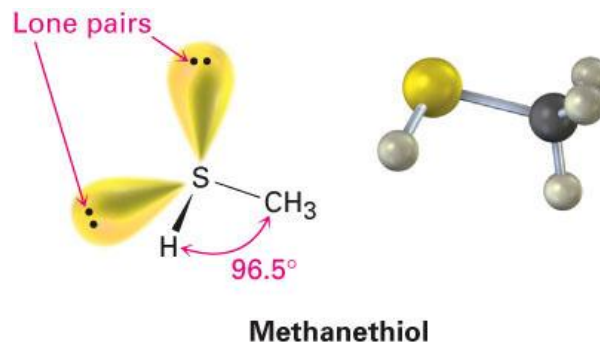
✓ Acqua H_2O



ball-and-stick model of water

ZOLFO

✓ Metantiolo CH_3SH



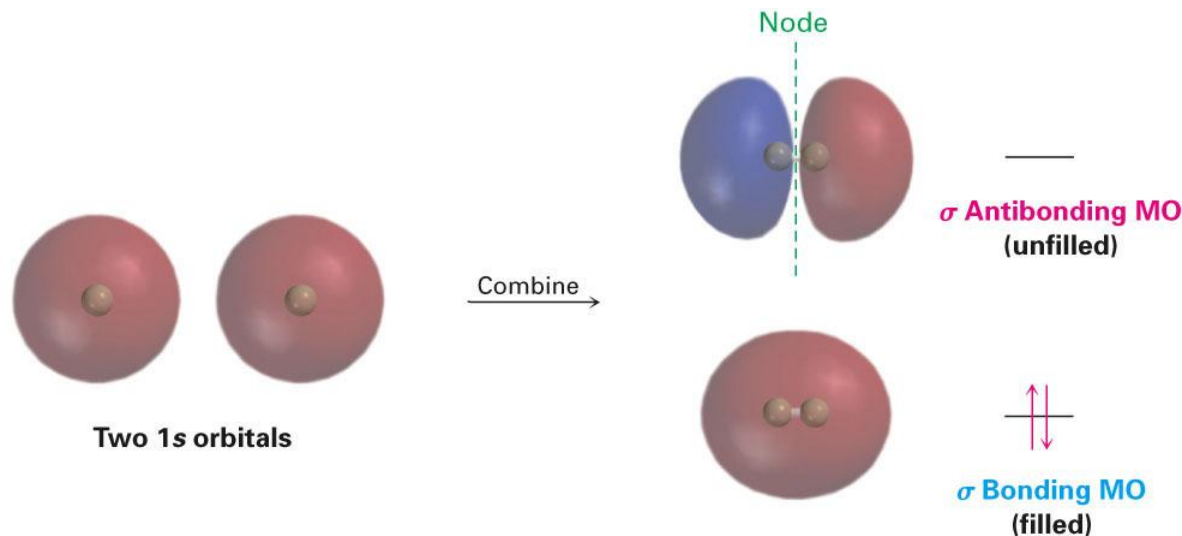
✓ Dimetilsolfuro $(\text{CH}_3)_2\text{S}$

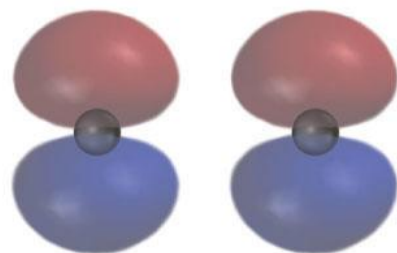


TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

Descrive la formazione del legame covalente come il risultato della combinazione matematica degli orbitali atomici di atomi differenti per formare orbitali appartenenti all'intera molecola

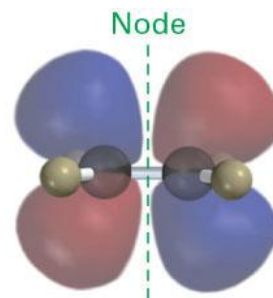
✓ La molecola di H_2



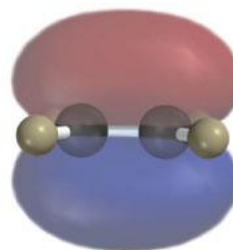


Two *p* orbitals

Combine →



π Antibonding MO
(unfilled)



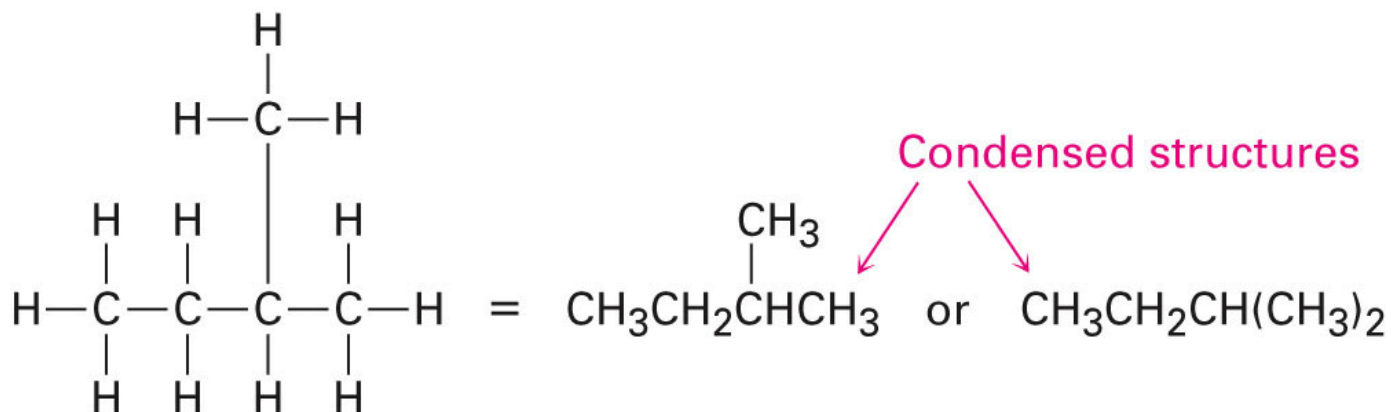
π Bonding MO
(filled)

SCRIVERE LE STRUTTURE CHIMICHE

1. STRUTTURE CONDENSATE

Non tutti i legami C-H e C-C sono espliciti

es. 2-metilbutano

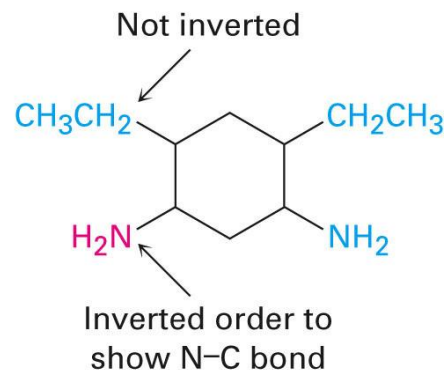
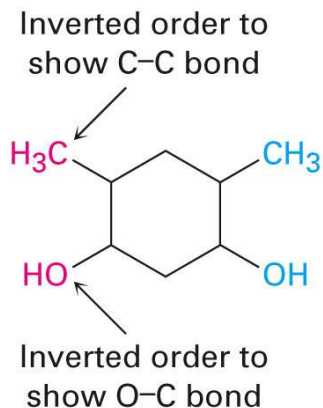


2-Methylbutane

2. STRUTTURE A SCHELETRO

3 semplici regole:

1. Gli atomi di carbonio non sono mostrati, è sottinteso che ad ogni intersezione tra due linee (legami) ci sia un atomo di carbonio
2. Gli atomi di idrogeno non sono mostrati, ma il carbonio è sempre TETRAVALENTE!!!
3. Si mostrano gli atomi diversi dal carbonio

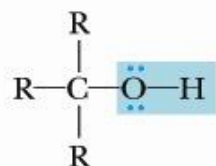


Kekulé and Skeletal Structures for Some Compounds

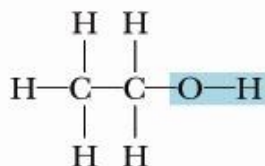
Compound	Kekulé structure	Skeletal structure
Isoprene, C_5H_8		
Methylcyclohexane, C_7H_{14}		
Phenol, C_6H_6O		

TABELLA 1.10 Cinque gruppi funzionali comuni

Gruppo funzionale	Nome del gruppo	Presente in	Esempio	Nome di esempio
—OH	ossidrile	alcoli	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanolo
—NH_2	ammino	ammine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Etanammina
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—H} \end{array}$	carbonile	aldeidi	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH} \end{array}$	Etanale
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array}$	carbonile	chetoni	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	Acetone
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array}$	carbossile	acidi carbossilici	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$	Acido acetico



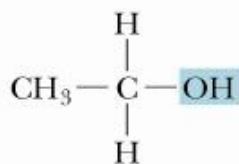
Gruppo funzionale
(R=H o gruppo di atomi
di carbonio)



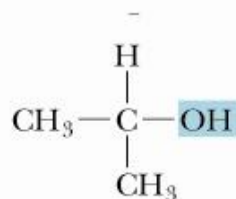
Formula
di struttura



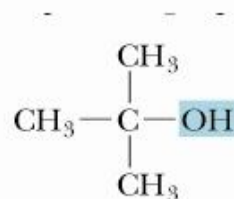
Formula
di struttura
concisa



Un alcol 1°



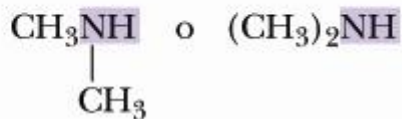
Un alcol 2°



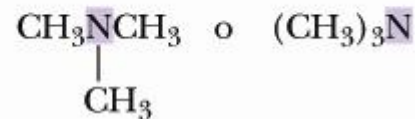
Un alcol 3°



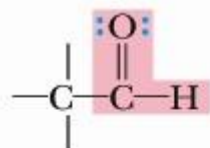
Metilammina
(un'ammina 1°)



Dimetilammina
(un'ammina 2°)



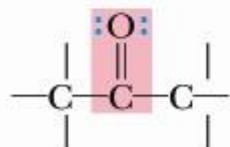
Trimetilammina
(un'ammina 3°)



Gruppo
funzionale



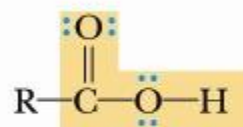
Un'aldeide



Gruppo
funzionale



Un chetone



Gruppo funzionale



Acido acetico

