

Lezione 1

La rappresentazione di una molecola organica può essere realizzata con dei trattini a rappresentare i legami.

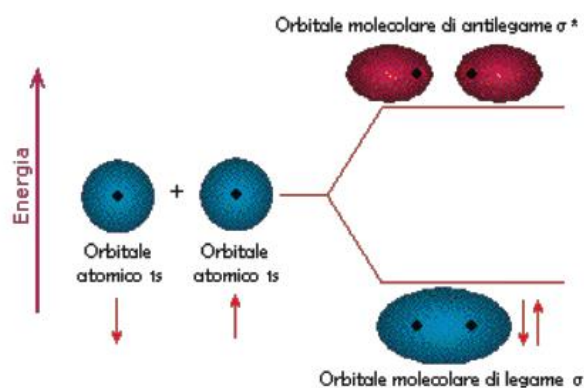
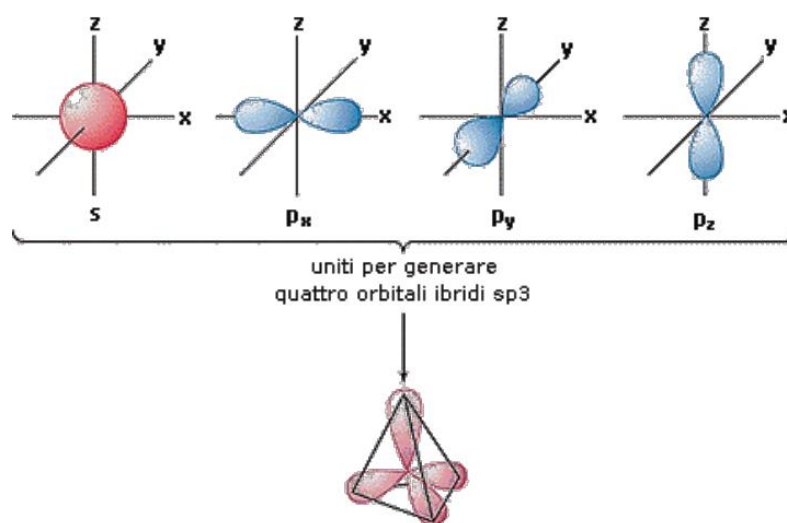
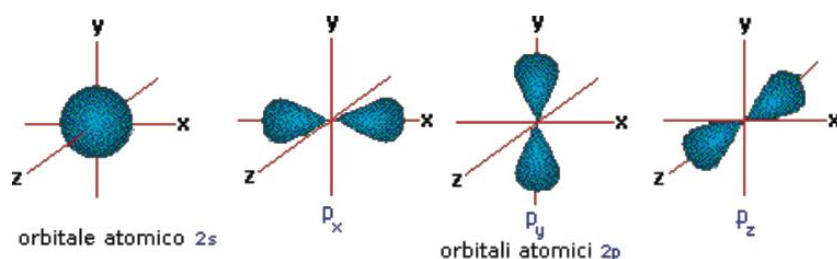
I legami si realizzano per mezzo di interazioni tra gli orbitali di diversi atomi.

Nel carbonio gli orbitali 2s e 2p sono ibridi in una configurazione tetraedrica, chiamata sp^3 .

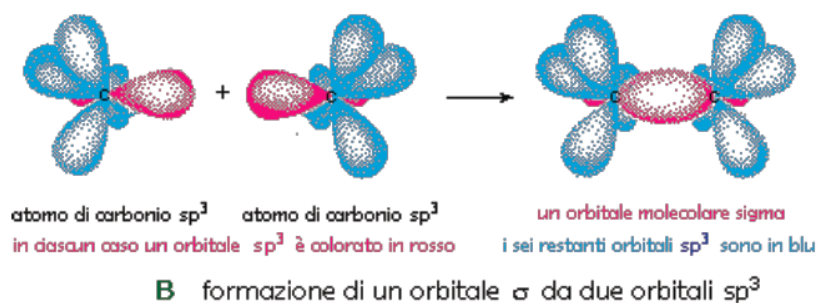
Quando si mescolano due orbitali atomici per formare un orbitale molecolare si formeranno due orbitali molecolari: uno ad energia più bassa rispetto agli orbitali di partenza, in cui andranno i due elettroni di legame, ed uno ad energia più alta, detto orbitale molecolare di antilegame, sarà privo di elettroni.

Qui a destra un esempio di come si forma il legame tra due atomi di idrogeno H.

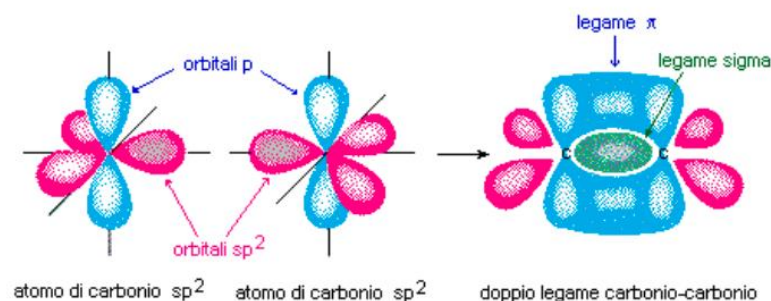
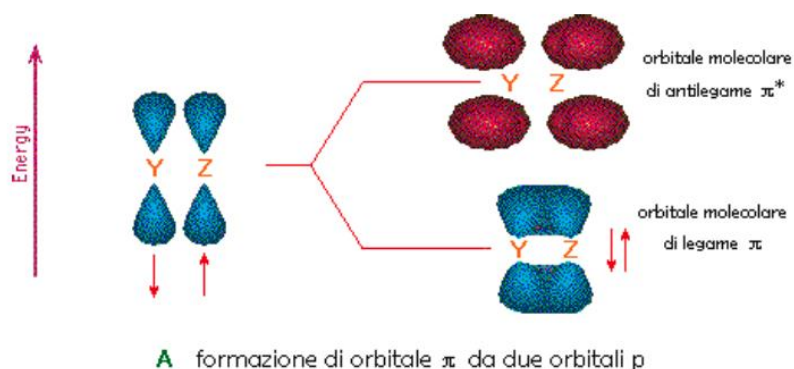
Nella figura più in basso si vede l'interazione tra due orbitali p dell'atomo di fluoro F che formano il fluoro molecolare F_2 .



Per quanto riguarda l'atomo di carbonio C, si avranno 4 orbitali ibridi sp^3 , il cui legame può essere evidenziato come in figura.

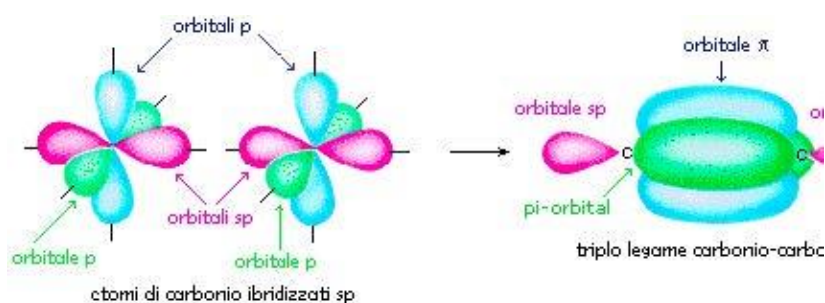


Il carbonio può anche formare doppi legami, assumendo una ibridazione sp^2 . Ciò significa che si avrà un orbitale s e due orbitali p, che formano i 3 orbitali sp^2 . Resta un orbitale p non ibridato, che permette di formare un legame π dopo che si è formato un primo legame σ .

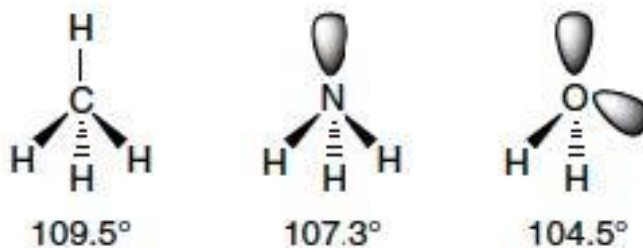


B formazione di orbitali molecolari π e σ da due atomi di carbonio sp^2

Allo stesso modo si può estendere il ragionamento agli atomi di carbonio che formano tripli legami, i quali avranno 2 orbitali ibridi sp e 2 orbitali p, che permetteranno di realizzare 2 legami π ed un legame σ .



Non solo il carbonio forma orbitali ibridi, anche azoto N e ossigeno O possono assumere una forma simile a quella tetraedrica.



Ci sono vari modi per rappresentare i composti organici.

La formula bruta è poco utilizzata. La formula di costituzione è utilizzata rappresentando le molecole con dei trattini, i quali rappresentano i legami tra gli atomi, che si trovano ai vertici dei trattini.

È importante poter definire regole di nomenclatura dei composti organici.

Per le catene lineari la molecola prenderà il nome dal numero di atomi di carbonio costituenti, con suffisso -ano, nel caso degli alcani (molecole sature).

Le molecole cicliche utilizzeranno il prefisso ciclo-, davanti al nome usato per la catena lineare dello stesso numero di atomi di carbonio.

Le ramificazioni vanno definite col suffisso -il al posto di -ano. Ad esempio metil, propil. Il numero del carbonio a cui si lega il sostituito deve essere dato in modo che sia il più basso attribuibile. I sostituenti si pongono in ordine alfabetico.

La cosa si fa più complessa nel momento in cui ci sono altri gruppi funzionali. La nomenclatura in questi casi usa il suffisso del gruppo funzionale presente al posto del suffisso -ano. Quando si hanno più gruppi funzionali solo il gruppo a priorità più alta è definito con il suffisso, gli altri con il prefisso. Fanno eccezione alcheni ed alchini dove si usa sempre il suffisso specifico, assieme all'altro suffisso.

Gruppo	Prefisso	Suffisso
Acido carbossilico -COOH	carbossi-	-oico (acido)
Acido solfonico -SO ₃ H	solfo-	-solfonico (acido)
Etere carbossilico -COOR	alcossicarbonil-	-oato di -ile
Cloruro acilico -COCl	cloroformil-	-oil cloruro
Ammide -CONH ₂	carbammoil-	-oil ammido -oica (ammide)
Nitrile -CN	ciano-	-nitrile
Aldeide -CHO	formil-	-ale -carbossialdeide
Chetone -CO-R	osso- cheto-	-one
Alcol -OH	idrossi-	-olo
Tiolo -SH	mercapto-	-tiolo
Ammina -NH ₂	ammino-	-ammina
Alchino -C≡C-	-	-ino
Alchene -C=C-	-	-ene
Alogenuro -Cl	cloro-	-

Nomenclatura

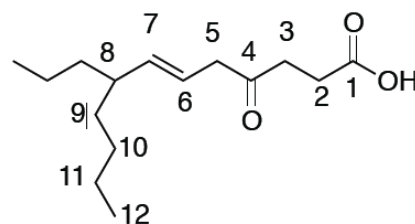
Per prima cosa dobbiamo identificare la catena più lunga, a prescindere da come è stata rappresentata.

Come catena più lunga va scelta quella col maggior numero di sostituenti prioritari, come si vede nella seconda immagine di esempio, che presenta un sostituito ossidrile nella catena propilica che si ramifica dal C8, e nella quarta immagine.

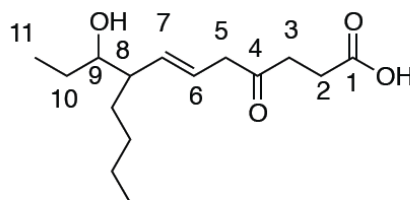
Si parte a contare assegnando il numero più basso al gruppo funzionale con priorità più alta, secondo tabella.

Nei primi due esempi questo è il gruppo carbossilico.

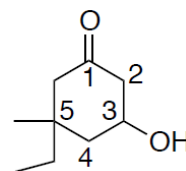
Nel terzo esempio il gruppo chetonico.



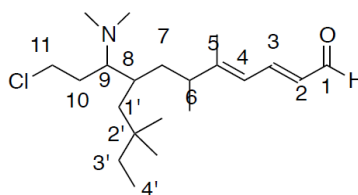
Acido 4-cheto-8-propildodec-6-enoico



Acido 8-butil-4-cheto-9-idrossiundec-6-enoico



5-etil-3-idrossi-5-metilcicloesanoone

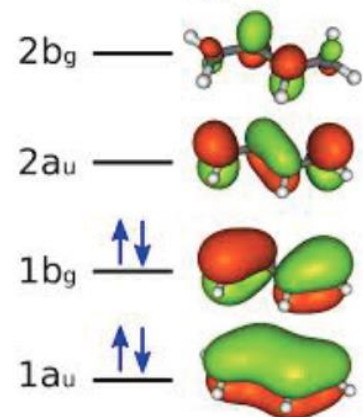
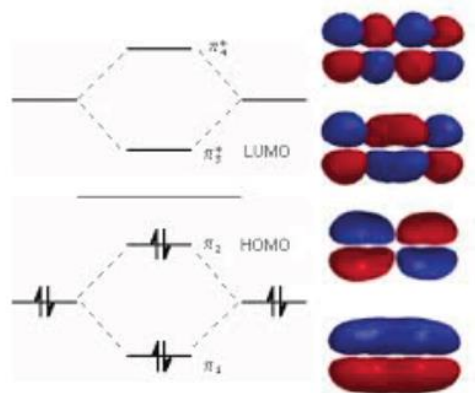
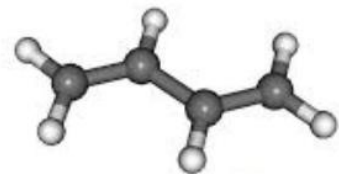
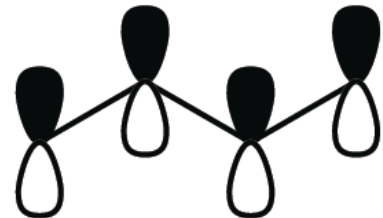
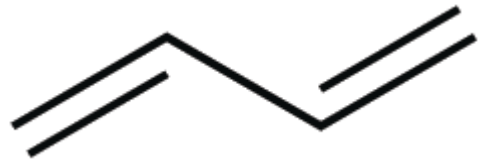


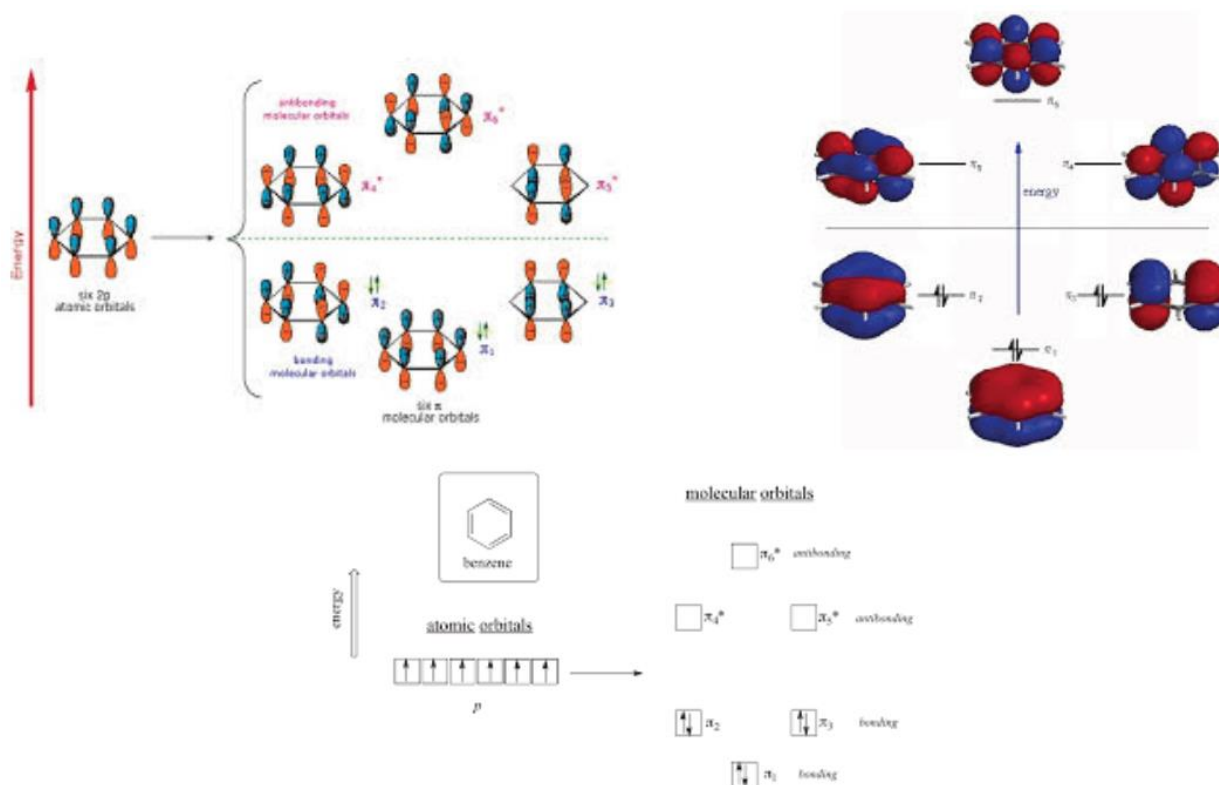
11-cloro-5,6-dimetil-9-N,N-dimetilammino-8-(2',2'-dimetilbutil)-undec-2,4-dienale

Risonanza

Alcuni orbitali π sono delocalizzati. Nel butadiene ad esempio, ciascun atomo di carbonio avrà un orbitale atomico p, che gli permette di realizzare un legame π con gli atomi di C adiacenti. Questo non traspare dalla formula di struttura. Questo dipende dal fatto che gli elettroni negli orbitali p abbiano la stessa fase (stesso spin).

Gli elettroni sono quindi distribuiti sulla catena.

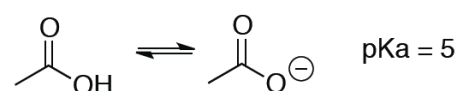




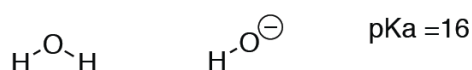
Più complessa è la situazione su molecole cicliche, dove gli orbitali π possono essere reciprocamente tutti in fase, oppure in fase a coppie, oppure in fase sfalsati.

Come spieghiamo la risonanza? A cosa questa conduce?

Un esempio semplice è quello dell'acido acetico, che è più acido dell'acqua, con una pKa di 5 rispetto ad una pKa dell'acqua di 16.



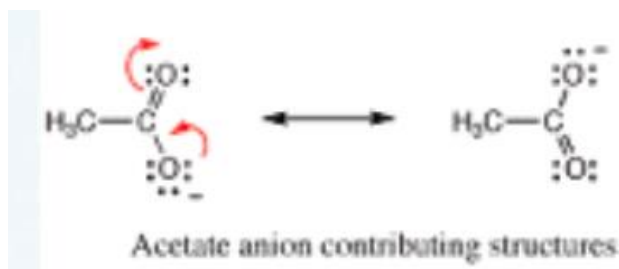
Da cosa nasce la maggiore stabilità dello ione acetato (base coniugata dell'acido acetico?). Lo ione acetato vede due carboni legati tra loro da un legame singolo, uno dei quali è funzionalizzato con un gruppo carbossilico. Nel gruppo carbossilato COO^- , il C è rappresentato come se formasse un doppio legame con uno degli O, ed un legame singolo con l'altro O, che si trova ad avere 3 doppietti elettronici spaiati e quindi una carica negativa (O^-).



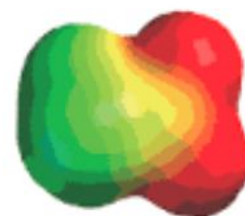
L' O^- può in realtà assumere l'ibridazione che gli è più congeniale per rendere il sistema più stabile.

Poiché l' O^- si trova legato ad un C ibridato sp^2 con un orbitale p, anche l' O^- tenderà ad essere ibridato sp^2 in modo da disporre anch'esso di un orbitale p con cui realizzare un doppio legame col carbonio, attraverso il legame π tra i due orbitali p. Si formerà così un orbitale molecolare in cui gli elettroni saranno delocalizzati tra C e i due O, che permetterà di redistribuire l'elettrone in più

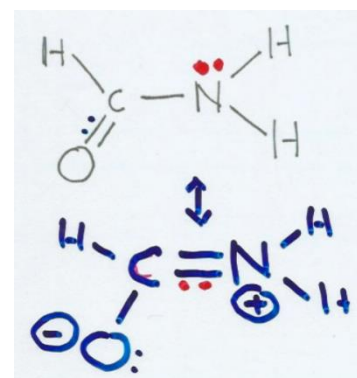
sull'O⁻ tra diversi atomi, rendendo la molecola più stabile. Questa maggiore stabilità spiega la maggiore acidità dell'acido acetico rispetto all'H₂O: la base coniugata che si forma dalla dissociazione del protone H⁺ è stabilizzata dalla risonanza. La risonanza si rappresenta disegnando le strutture limite di risonanza, unite da una freccia doppia, che indica che nessuna delle due strutture è quella che meglio rappresenta la molecola in esame, ma la molecola è meglio rappresentata da una via di mezzo tra le strutture di risonanza.



La stessa struttura può essere rappresentata da una mappa di potenziale, che vede in rosso rappresentata la regione a maggiore concentrazione elettronica.



Una situazione simile può evidenziarsi nella formammide, dove la risonanza tra O, C ed N stabilizza la molecola, e le ammidi in generale. Se studiamo la mappa di potenziale elettronico della forma limite di risonanza vediamo che la densità elettronica sta sull'O, mentre una parziale carica positiva si trova sull'N. Nonostante l'N sia più elettronegativo del C, si troverà ad avere una parziale carica positiva perché gli elettroni saranno delocalizzati verso l'O, per via dell'orbitale molecolare π che viene a formarsi tra O, C ed N.



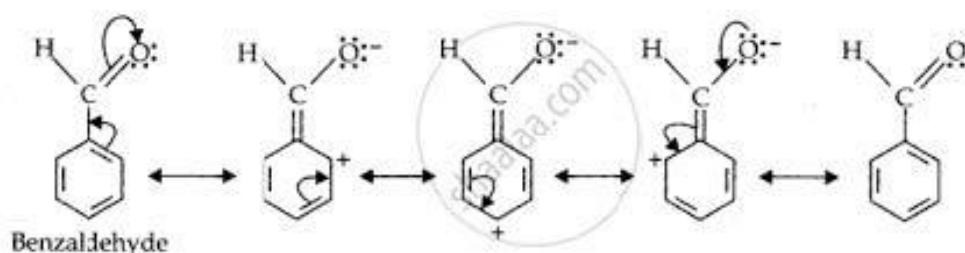
Le proprietà chimiche e fisiche di questo composto saranno ovviamente influenzate da questo fenomeno.



La risonanza è un fenomeno di rilevanza anche nella benzaldeide.

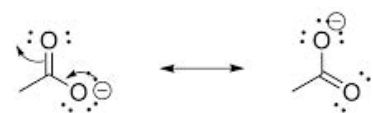
Vediamo nell'immagine che tra le forme di risonanza possibili, la prima e l'ultima sono neutre, mentre le 3 forme intermedie sono forme limite di risonanza a separazione di carica. La

separazione di carica da indicazioni sulla distribuzione degli elettroni

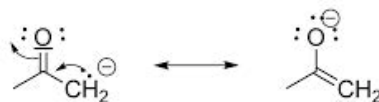


e quindi della reattività di queste molecole. Le forme cariche sono meno stabili, quindi contribuiscono meno alla realtà del sistema. Tra forme cariche, sono più stabili le forme in cui gli

elettroni sono delocalizzati sugli atomi più elettronegativi. Ad esempio nell'immagine a destra, le prime due forme nella prima riga contribuiscono in maniera equivalente alla forma reale della molecola.



Nella seconda riga, la forma con la carica negativa sull'O è più stabile perché O è più elettronegativo di C, quindi la forma a destra contribuirà di più alla forma reale della molecola.



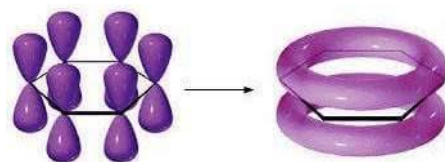
Nella terza riga, la forma neutra a sinistra sarà più stabile e contribuirà di più alla forma reale della molecola.



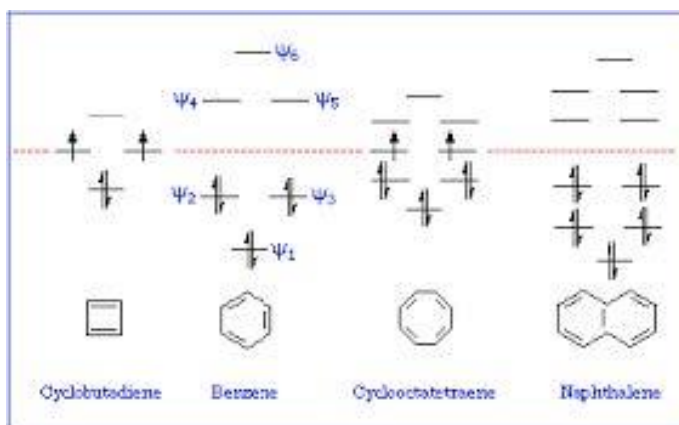
Aromaticità

L'aromaticità è una condizione particolare di risonanza che rende più stabili le molecole. Le condizioni di aromaticità sono le seguenti:

- La molecola consente la totale delocalizzazione degli orbitali lungo uno o più cicli. Questo presuppone che la molecola sia planare, e che quindi gli orbitali atomici p siano paralleli tra loro, in modo da formare reciprocamente un legame π .
- Il numero di elettroni delocalizzati deve corrispondere alla regola di Hukel, cioè $4n + 2$. Questo deriva dalla condizione che consente di riempire del tutto gli orbitali molecolari.



Il ciclooctatetraene ad esempio, ha otto atomi di carbonio uniti da 4 doppi legami. Questa situazione prevede un orbitale molecolare completamente delocalizzato, 2 con un nodo, 2 con 2 nodi, 2 con 3 nodi ed 1 con 4 nodi. Gli 8 elettroni si distribuiranno così sugli orbitali, ma 2 resteranno spaiati, per cui sarà poco stabile come molecola. Lo stesso si ha nel ciclobutadiene. Nel benzene e nel naftalene ad esempio non si avranno elettroni spaiati negli orbitali, quindi la molecola sarà particolarmente stabile.



I cicli possono essere anche formati da eteroatomi. Nel furano e nel pirrolo ad esempio, O ed N rispettivamente, potranno avere una parziale carica positiva dovuta alla delocalizzazione degli elettroni sull'anello.

Un altro esempio di aromaticità è la porfirina, dove si hanno 4 cicli fusi in un unico ciclo. Se vediamo il numero di elettroni delocalizzabili si avranno 26 elettroni $((4 * 6) + 2)$.

Esistono vari criteri per la determinazione della elettronegatività. L'elettronegatività influenza la distribuzione di cariche all'interno delle molecole e quindi la reattività dei composti.