



Centro Stampa

ATTENZIONE QUESTI APPUNTI SONO OPERA DI STUDENTI , NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE. IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

N° 100

**FONDAMENTI DI CHIMICA ORGANICA
TEORIA ESERCIZI TEMI ESAME
2016-17**

DI VEDELE PIERCOSIMO

FONDAMENTI DI CHIMICA ORGANICA

CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE E IBRIDAZIONE

Tradizionalmente per chimica organica si intendono i composti del carbonio e dell'idrogeno. Gli elementi implicati nella formazione di tali composti sono ben pochi (azoto N, ossigeno O, fosforo P, zolfo S, gli alogeni ed il silicio Si).

Ma essendo pochi, tuttavia essi formano un gran numero di composti legandosi tra loro cedendo, acquistando o condividendo elettroni.

In che modo sono disposti gli elettroni?

Essi si dispongono ATTORNO AL NUCLEO IN ORBITALI, ovvero una regione dello spazio dove la maggiore probabilità di trovare l'elettrone.

Le orbitali presentano dei NUMERI QUANTICI:

- PRIMARIO: 1, 2, 3, in relazione alle dimensioni dell'orbitale;
- SECONDARIO: s, p, d, f in relazione alla forma dell'orbitale (sferica, bilobata, ...);
- MAGNETICO: x, y, z indica la direzionalità dell'orbitale quando esso è direzionale;

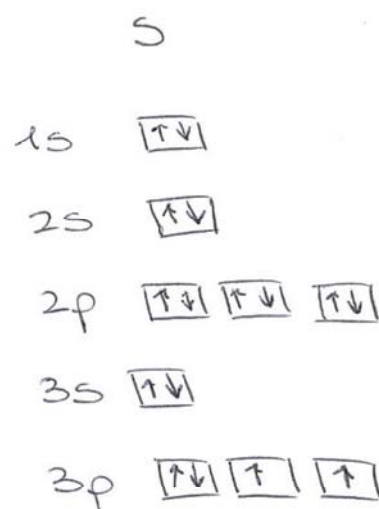
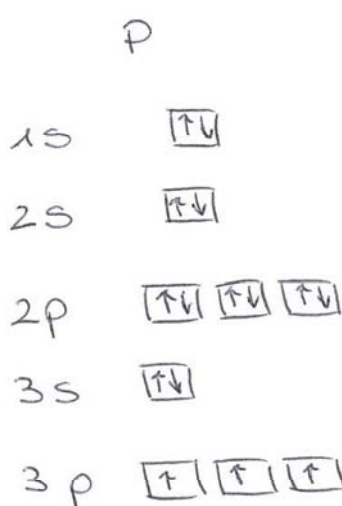
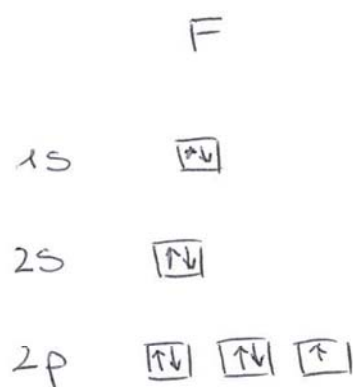
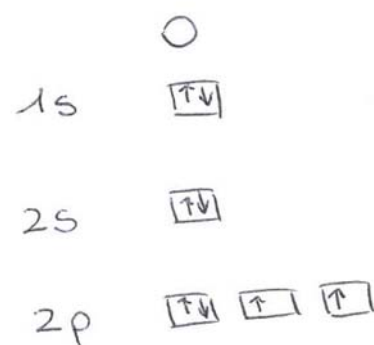
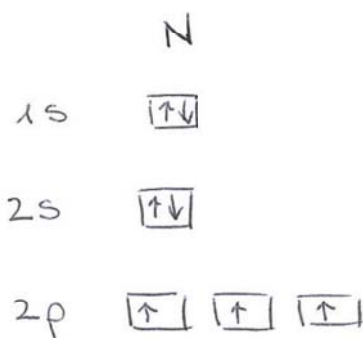
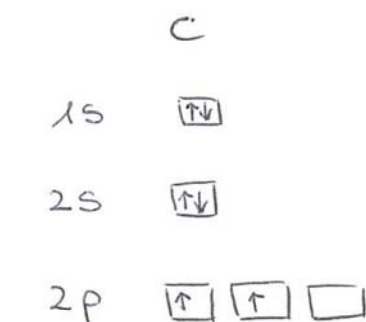
Gli elettroni si dispongono negli orbitali per stabilizzare il sistema: ciascun orbitale ha un'energia ben definita: ad esempio nel primo livello troviamo l'orbitale 1s a minor energia, nel secondo livello l'orbitale 2s e i tre orbitali 2p isoenergetici (o degeneri), nel terzo livello gli orbitali 3s, 3p e 3d (5 orbitali), questi ultimi con energia pari a 4s.

$$1s < 2s < 2p(3) < 3s < 3p(3) < 3d(5) \approx 4s$$

Un orbitale può accogliere due elettroni che si differenziano per NUMERO QUANTICO DI SPIN ($+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$).
 La distribuzione degli elettroni lungo gli orbitali avviene seguendo il PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI e la REGOLA DI HUND:

- gli elettroni occupano l'orbitale disponibile a più bassa energia (es. 2s piuttosto che 2p);
- quando sono disponibili più orbitali degeneri gli elettroni occupano più orbitali possibili (es. ho 3 orbitali p, li occupo tutti e 3 con 1 e (es. ho ad esempio l'ossigeno)).

ESEMPI UTILI



Gli elettroni del livello energetico più esterno sono detti elettroni di VALENZA, quelli più interni sono detti elettroni di CORE.

gli elementi hanno la tendenza a completare lo "strato" più esterno, che costituisce il guscio di valenza e per fare ciò cedono o acquistano altri elettroni.

Consideriamo però il caso del metano CH_4 ; si presuppone che il carbonio abbia 4 elettroni di valenza per formare 4 legami covalenti.

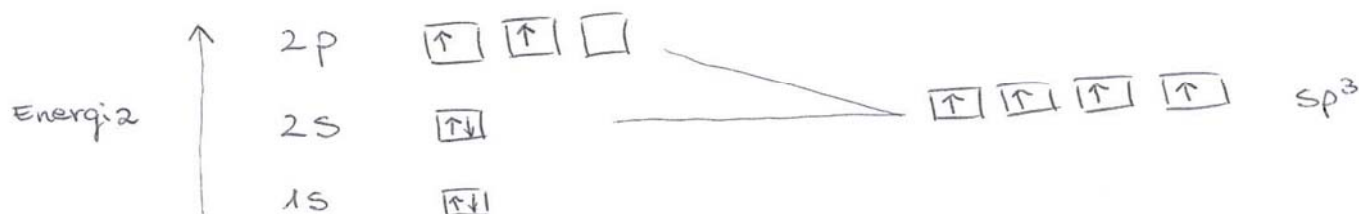
Questo avviene solo se ha la PROMOTIONE DI UN ELETTRONE dall'orbitale $2s$ all'orbitale vuoto $2p$.

La tetravalenza del carbonio è il primo passo per spiegare il concetto di **IBRIDIZZAZIONE**.

Sperimentalmente è stato dimostrato che la molecola di metano CH_4 presenta quattro legami della stessa lunghezza ed energia ed angoli di legame pari a $109^\circ 28'$. Come può essere spiegato?

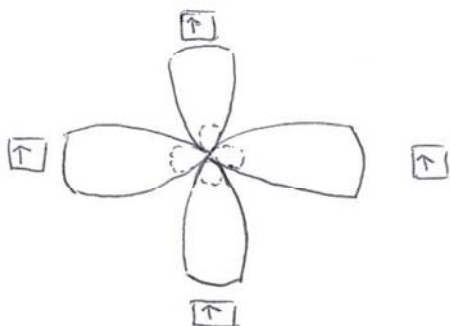
Tramite il concetto di ibridizzazione, per cui promuovendo un elettrone all'orbitale successivo il carbonio, nel metano, crea 4 orbitali ibridi sp^3 che presentano parte carattere s ($1/4$) e parte p ($3/4$).

La sua configurazione sarà pertanto:



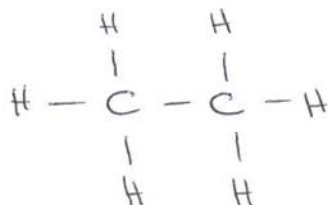
avere 4 orbitali sp^3 occupati da 1 solo elettrone e capaci di formare altrettanti legami semplici per sovrapposizione degli orbitali.

La rappresentazione grafica degli orbitali sarà:



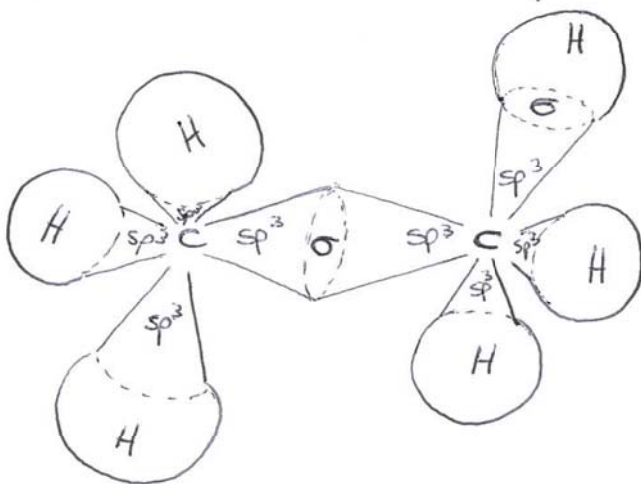
I quattro orbitali sp^3 occupano un solo elettrone e sono disposti nello spazio formando 109° visibilmente.

Consideriamo ora a guisa di esempio la molecola di etano:



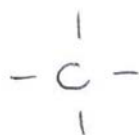
che possiamo rappresentare anche tramite delle spesse (più degante):

Il legame C-C si ottiene per sovrapposizione assiale di due orbitali sp^3 , mentre i restanti sei orbitali sp^3 formeranno un legame con l'idrogeno:

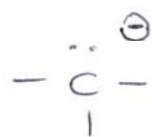


Altri esempi di ibridazione sp^3 sono:

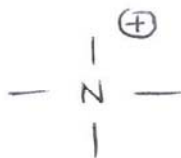
METANO



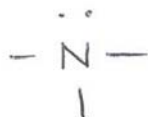
CARBANIONE



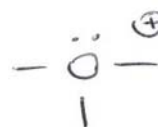
IONE AMMONIO



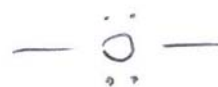
AMMONIACA



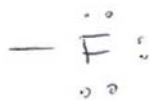
IONE OSSONIO



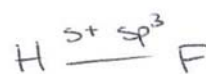
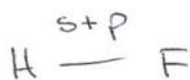
ACQUA



Presentano tutti una geometria tetraedrica, comprese
 gli ioni che presentano un orbitale ibrido occupato
 da una coppia elettronica; quel ragionamento
 vale per tutte le molecole presentate, meno che
 per il fluoro di idrogeno HF:



infatti non si hanno prove che C' atomo sia ibridato
 perciò si hanno due proposte:



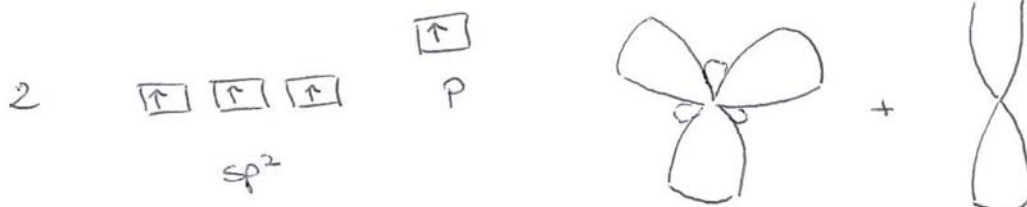
dove nella seconda è previsto che il fluoro sia ibridato.

- IBRIDAZIONE sp^2 :

Altra tipologia di ibridizzazione è quella sp^2
 tipica dell'etilene C_2H_4 .

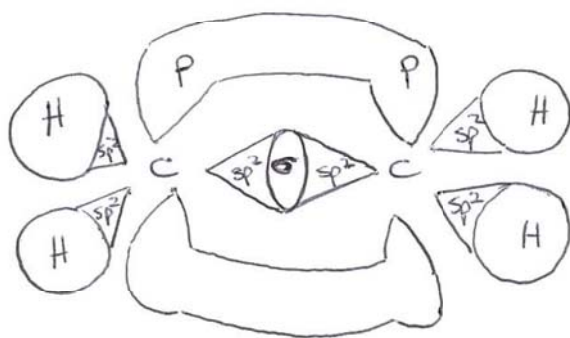
Dati sperimentali dicono che la molecola sia piana
 i cui angoli di legame sono di 120° .

Gli orbitali ibridi in questo caso sono 3 sp^2 , planari
 e disposti a 120° fra di loro, e dati dalla
 combinazione di due orbitali $2p$ e dell'orbitale $2s$:

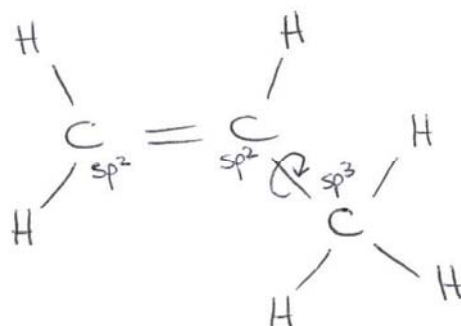


gli orbitali sp^2 sono più grandi e corti rispetto agli sp^3
 a causa del maggior peso dell'orbitale s ($1/3$);
 l'orbitale p , non ibridizzato, è ortogonale
 al piano contenente gli orbitali sp^2 .

Dunque nella molecola di etilene avremo:

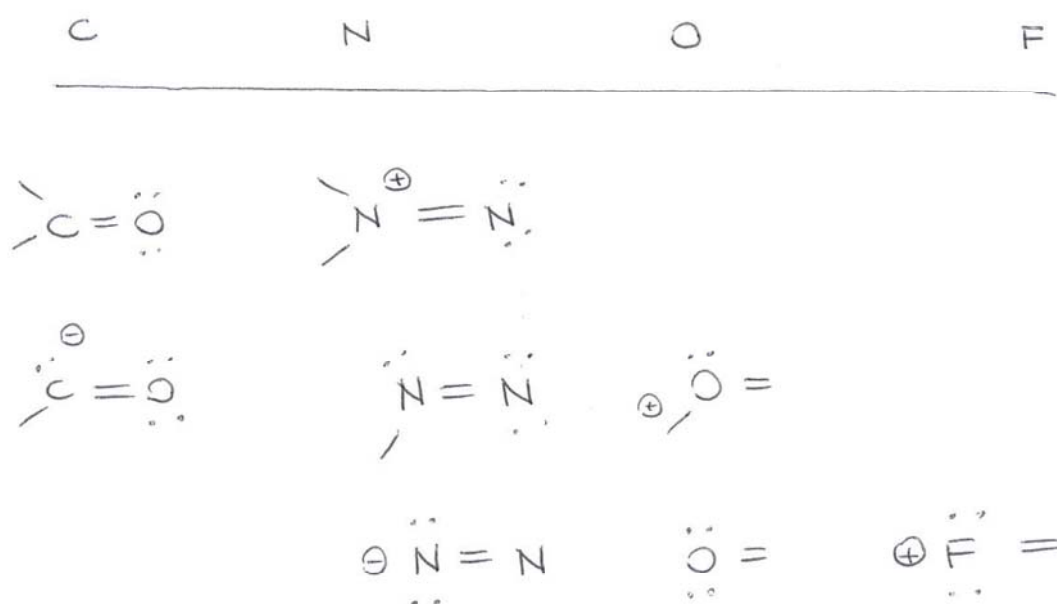


Avremo, per ciascun atomo di carbonio, la formazione di 3 legami σ dati dalla sovrapposizione degli orbitali sp^2 ed un legame π dato dalla sovrapposizione degli orbitali p . Gli orbitali p sono paralleli e formano un legame π sopra e sotto la molecola, che ne irrigidisce la struttura, la rende meno mobile e più corta, avvicinando i due nuclei positivi. Altro esempio è il propene C_3H_6 :



La molecola presenta una parte rigida che corrisponde al doppio legame (i carboni sono ibridati sp^2) ed una parte mobile dove il carbonio è ibridato sp^3 , forma un legame σ semplice che permette la rotazione.

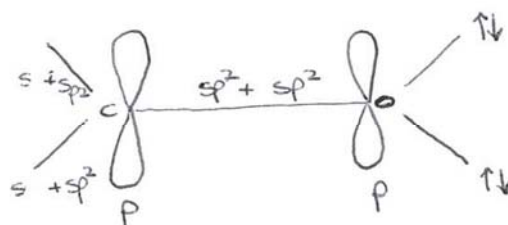
Consideriamo alcuni esempi:



Anche l'ossigeno, l'azoto ed il fluoro possono ibridarsi; se consideriamo questo composto:



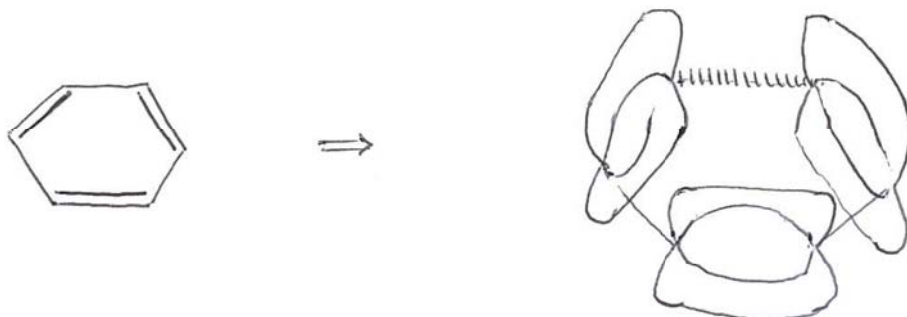
dai dati sperimentali la molecola è piana, gli angoli di legame sono di 120° . Il legame σ è dato dalla sovrapposizione di un ibrido sp^2 del carbonio e di uno dell'ossigeno mentre la sovrapposizione degli orbitali p dà origine al legame π :



I due orbitali ibridi del carbonio si sovrappongono ai due orbitali s dell'ossigeno mentre gli orbitali ibridi sp^2 dell'ossigeno ospitano due doppietti elettronici non condivisi (LONE PAIRS).

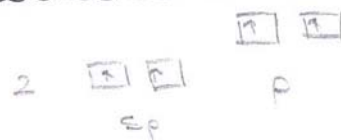
→

Ultimo esempio è dato dalla molecola di benzene che presenta sei atomi di carbonio concatenati a formare un anello; gli orbitali ibridi sp^2 di ciascun carbonio formano 3 legami σ (uno con H idrogeno e due con altri C vicini) e un legame π dato dalla sovrapposizione degli orbitali p :

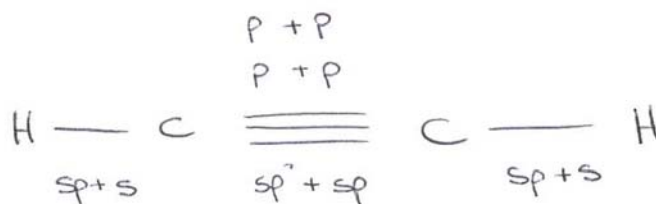
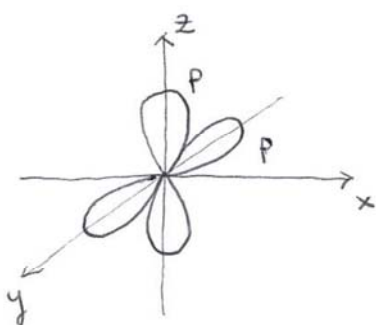


- Ibridazione sp :

Tipico esempio di ibridazione sp è l'acetilene o etino C_2H_2 che presenta geometria lineare:



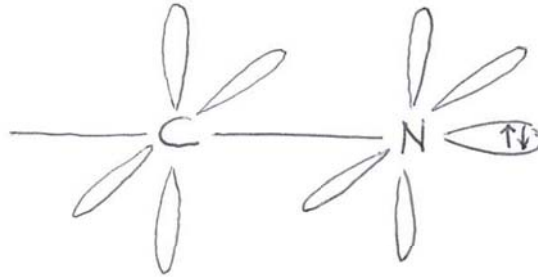
In questo caso gli orbitali sp sono dati dal mescolamento degli orbitali $2s$ e da due orbitali $2p$ per dare origine a due orbitali sp massimali in senso opposto e due orbitali p :



La sovrapposizione delle due coppie di orbitali p forma due legami π , la sovrapposizione delle due coppie di orbitali ibridi sp forma due legami σ : uno con H idrogeno e uno con C altro carbonio.

Abbiamo così una nuvola di 6 elettroni a fare da schermo ai due nuclei di carbonio, allungandoli e rendendo il legame molto più corto dei precedenti.

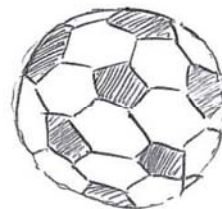
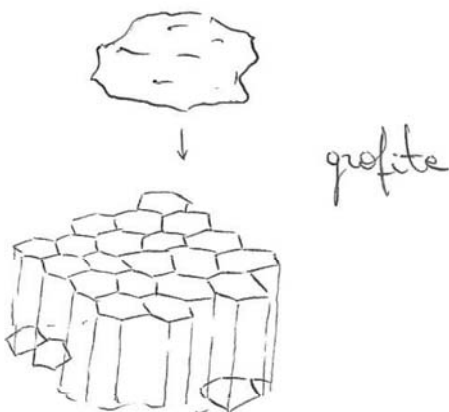
Ultimo esempio di ibridazione sp sono i nitrili o cianuri, esempio il CIANURO HCN che presenta un legame triplo tra C e N:



FORME ALLOTROPICHE DEL CARBONIO

A parità di concentrazione di carbonio, a seconda della sua coordinazione, si hanno molecole o composti diversi. Composti del carbonio che presentano più forme a seconda della disposizione spaziale o del grado di coordinazione sono dette FORME ALLOTROPICHE. Esempio pratico ne sono il diamante (sp^3) e la grafite (sp^2) contenenti esclusivamente carbonio.

Nel 2010 singoli strati di grafite (sp^2) sono stati ottenuti: gli unici materiali bidimensionali conosciuti. Una forma allotropica scoperta nel 1985 sono i fullereni ottenuti per condensazione controllata del carbonio in forma vapore in atmosfere inerti; i fullereni presentano una forma simile ai palloni da calcio, costituiti ripetutamente da esagoni e pentagoni e da cui si possono ottenere molecole tubolari chiave delle dimensioni nanometriche.



pallone da calcio
che riprende
la struttura
di un fullerene.