

LEGAMI E STRUTTURA DELLE MOLECOLE (FORMULE DI LEWIS), GEOMETRIA MOLECOLARE, RISONANZA

La quantità e il tipo di legami che un atomo può fare dipende dalla sua configurazione elettronica esterna (numero degli elettroni di valenza).

Nella formazione di un legame si ha la condivisione di due elettroni tra due atomi tramite sovrapposizione di due orbitali atomici che si fondono per formare un orbitale molecolare.

Un atomo dispone i suoi elettroni su livelli energetici crescenti completando prima i più bassi (più vicini al nucleo) e via via quelli più esterni.

Ogni atomo tende a legarsi con altri atomi per completare il guscio di valenza perdendo o acquistando elettroni.

Più la differenza di elettronegatività è minore, più i legami chimici sono forti.

La formazione di un legame covalente non polare tra 2 H è una semplice parziale sovrapposizione di 2 orbitali sferici di tipo s.

Gli elementi del secondo periodo hanno anche orbitali di valenza di tipo p che hanno forma bilobata e sono perpendicolari tra loro secondo gli assi x, y e z.

Se utilizzassero solo gli orbitali p per fare legami ci troveremmo solo molecole con angoli di 90° (sono molto rari).

Dato che si troveranno molecole con angoli molto diversi di 90° è necessario spiegarli attraverso il concetto di ibridazione degli orbitali.

Gli orbitali ibridi si formano per ricombinazione degli orbitali atomici, gli elementi del secondo gruppo possono ibridarsi in tre diversi modi:

- sp^3 : mescolando 1 orbitale 2s con 3 orbitali 2p formando 4 orbitali ibridi sp^3 (tipici dei composti dove il C forma più di 2 legami semplici e prediligono la forma tetraedrica);
- sp^2 : mescolando 1 orbitale 2s con due orbitali p formando 3 orbitali ibridi sp^2 (tra di loro hanno angoli di 120° ed è tipica dei composti dove C forma un legame doppio π);
- sp : mescolando 1 orbitale 2s e 1 orbitale p formando 2 orbitali sp (divisi da angoli di 180° ed è tipica dei composti dove il C crea un triplo legame).

Alcune volte la reattività della molecola non è spiegabile dalla rappresentazione di Lewis.

Molte molecole neutre e ioni sono meglio rappresentabili scrivendo 2 o più formule di struttura e considerando la molecola come ibrido di tali strutture limite. Queste strutture limite sono strutture di Lewis che hanno stessa disposizione di atomi ma diversa disposizione di elettroni. Se una molecola può essere scritta come sotto forma di più strutture limite allora la struttura vera è un misto delle strutture e viene chiamata ibrido di risonanza. Questa struttura permette ad alcune coppie di elettroni di spostarsi/ delocalizzarsi e ciò porta alla stabilizzazione della molecola che viene detta "stabilizzata per risonanza".

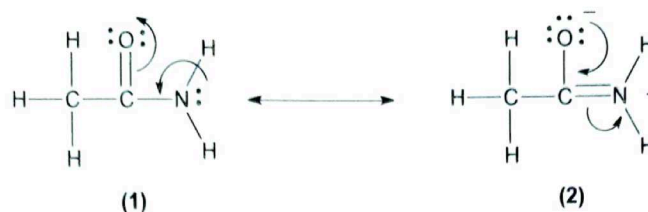
Esistono regole da rispettare per poter disegnare strutture limite di risonanza accettabili:

1. Due strutture limite differiscono per la posizione di elettroni in legami multipli e/o di elettroni di non legame ma la posizione degli atomi deve rimanere la stessa;
2. Le strutture limite devono essere strutture di Lewis valide.

Esistono poi regole che servono invece per valutare la rappresentatività (stabilità) delle formule limite:

1. Le strutture limite più stabili sono quelle con il maggior numero di legami covalenti (più rappresentativi);
2. Le strutture più stabili sono quelle dove non c'è separazione netta di cariche;
3. Le cariche negative stanno meglio sugli atomi più elettronegativi della specie e viceversa.

L'acetamide è un ibrido di risonanza poichè presenta due strutture diverse, stabili ugualmente (poichè rispettano tutte le regole), però la 1 è più rappresentativa perchè gli elettroni passano più tempo in quella struttura.



ACIDI E BASI

La definizione di Brønsted-Lowry è una molecola che contiene almeno 1 H, mentre una base di Brønsted-Lowry deve essere in grado di formare un legame con 1 H⁺.

Composti che contengono sia atomi di H sia coppie di elettroni di non legame, possono funzionare sia da acidi che da basi dipendentemente dalla specie chimica che incontrano.

Un acido è tanto più forte tanto più tende a donare H⁺, questa acidità è misurata da una costante di equilibrio K_a.

Qualsiasi fattore che stabilizzi la base coniugata di un acido rende l'acido stesso A-H più acido. Una carica positiva è più stabile se distribuita in un raggio atomico più ampio.

Se un atomo che dona H⁺ ha nelle vicinanze ci sono atomi con alto valore di elettronegatività, l'acido è più acido (l'elemento stabilizza la base coniugata).

Quando la base coniugata di un acido è stabilizzata per risonanza, l'acido è più acido.

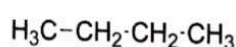
Più è alta la percentuale di carattere s dell'orbitale ibrido appartenente all'atomo che lega l'H acido, più la conseguente coppia solitaria degli elettroni della base coniugata è vicina al nucleo, più la base è stabile.

Secondo Lewis un acido è un accettore di elettroni mentre una base è una donatrice.

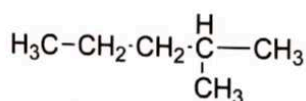
ALCANI

Sono composti di soli atomi di carbonio e idrogeno e vengono chiamati idrocarburi saturi. Gli unici legami che troviamo in questi composti sono quindi C - C e C - H, sono detti appunto saturi perchè hanno solo legami singoli.

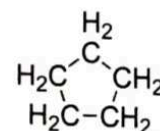
Possono essere lineari, ramificati o ciclici.



n.butano
(lineare)



2-metilpentano
(ramificato)



ciclopentano
(ciclico)

Per gli alcani non ciclici si usa la formula C_nH_{2n+2}. Quando sono presenti alcani C₄H₁₀ o superiori si possono scrivere due strutture cioè due isomeri: una lineare e una ramificata. Questi due composti hanno formula minima uguale ma una formula di struttura diversa e le loro proprietà chimiche sono diverse. Due composti con la stessa formula minima ma con formula di struttura diversa sono detti isomeri strutturali.

Il nome degli alcani consiste in un prefisso che indica il numero di carboni presenti e un suffisso che indica la famiglia di appartenenza, che per gli alcani è -ano.

Per quanto riguarda quelli ramificati è necessario aggiungere il gruppo sostituito (radicale), con la sua posizione espressa in numero e con il suo nome. Il nome del radicale ha lo stesso prefisso e nel suffisso viene aggiunto -ile al posto di -ano.

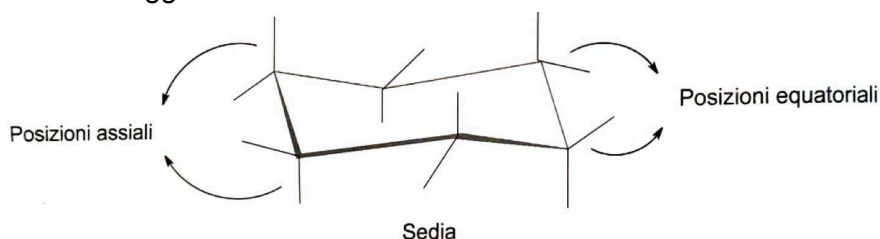
La numerazione dei radicali è fatta in modo che assumano il valore minimo possibile, è importante che il primo sostituito che si incontra abbia il numero più basso e in caso di egualità nei numeri, quello più basso spetta al sostituito che viene prima in ordine alfabetico.

I carboni si dividono in primari, secondari, terziari e quaternari a seconda del numero di atomi di C a cui sono legati. Un C legato ad un solo C è primario, ecc.

Due o più H si dicono equivalenti quando la sostituzione di uno di essi con un altro atomo porta allo stesso composto.

Se le estremità delle catene si uniscono per formare un anello di C si forma un cicloalcano, con formula generale C_nH_{2n} . Sono nominati come se fossero delle catene idrocarburiche semplici ma viene aggiunto un prefisso -ciclo. Sono presenti maggiormente in natura i cicloesani poiché sono più stabili degli altri.

Mantengono costantemente gli angoli da 109° poiché sono in grado di avere una conformazione con un ripiegamento chiamato a sedia. Il cicloesano può interconvertire tra due conformazioni passando attraverso ad una a barca (2 H in posizione 1 e 4 sono abbastanza vicini), questi si respingono perché sentono la presenza dell'ingombro sterico (repulsione elettrostatica delle nubi elettroniche) e si posizionano nella conformazione a sedia (tutti gli H sono lontani tra di loro). In questa conformazione un sostituito può essere in posizione assiale o equatoriale: quelle assiali sono quelle in cui i legami sono rivolti decisamente verso l'alto o il basso; quelli equatoriali sono quelle rivolte verso l'esterno leggermente in alto o leggermente in basso.



Più un sostituito è ingombrante, più tenderà ad assumere una posizione equatoriale invece che assiale perché, questa posizione, permette al sostituito di essere più lontano dagli altri sostituiti minimizzando l'ingombro sterico.

Tutti i cicloalcani con almeno due sostituiti posti su atomi di C diversi sono soggetti ad isomeria cis-trans.

Per esserne soggetti due composti devono avere la stessa formula bruta, la stessa connessione degli atomi e, i due composti, non possono essere convertiti l'uno nell'altro per semplice rotazione attorno ai legami semplici. Noi possiamo disporre i due $-CH_3$ dalla stessa parte del piano (cis) oppure da parte opposta rispetto al piano medio (trans).

Lo stato fisico degli alcani, a T e P ambiente, dipendono semplicemente dal loro numero di atomi di carbonio. Da 1- 4 C sono in stato gassoso; 5 - 20 C sono liquidi; $C > 21$ sono cere e paraffine (Insolubili in acqua).

Gli alcani sono estremamente poco reattivi poiché sono composti non polari che contengono forti legami sigma (reagiscono con ossigeno e alogeni).

Con l'ossigeno in generale si chiamano ossidazioni, sono anche dette combustioni. Sono reazioni fortemente esotermiche e oltre all'energia producono CO_2 e H_2O .

In caso venissero in deficit di ossigeno (in maniera incompleta) rilascerebbero gas nocivi.

Anche la reazione con gli alogeni è fortemente esotermica, ma è molto difficile da controllare (esplosioni). Inizia solamente se riscaldata ed avviene molto veloce.

Viene chiamata di sostituzione perchè si sostituisce un H con un alogeno. In caso di eccesso dell'alogeno questo può rientrare nella catena di reazione e venire rialogenato.

Quale atomo di H viene sostituito?

Le reazioni più favorite sono quelle che procedono attraverso intermedi stabili.

ALCHENI

Sono idrocarburi insaturi perché presentano doppi o tripli (alchini) legami, oppure contengono gruppi aromatici (areni).

Gli alcheni sono composti da doppio legame $\text{C}=\text{C}$ e sono coinvolti nell'ibridazione sp^2 (con angoli tipici di 120°).

Sono nominati come gli alcani ma si cambia il suffisso aggiungendo -ene, in caso i doppi legami siano in posizioni diverse è necessario specificare il numero della posizione (dando il numero più basso possibile). Se i doppi legami sono 2 al posto del suffisso -ene si aggiunge -diene. La precedenza va al doppio legame rispetto a radicali.

Per assegnare il gruppo cis o trans ad un è necessario osservare il gruppo più voluminoso, se sono dalla stessa parte dell'alchene è cis altrimenti è trans. La presenza del doppio legame è un elemento di rigidità che non permette la rotazione di un C rispetto all'altro per questo il cis e il trans sono diversi.

Gli isomeri cis sono meno stabili dei trans a causa della repulsione sterica dei sostituenti che si trovano dalla stessa parte. Si può parlare di isomeria geometrica solo per gli alcheni che hanno due sostituenti diversi su ognuno dei due C coinvolti nel doppio legame.

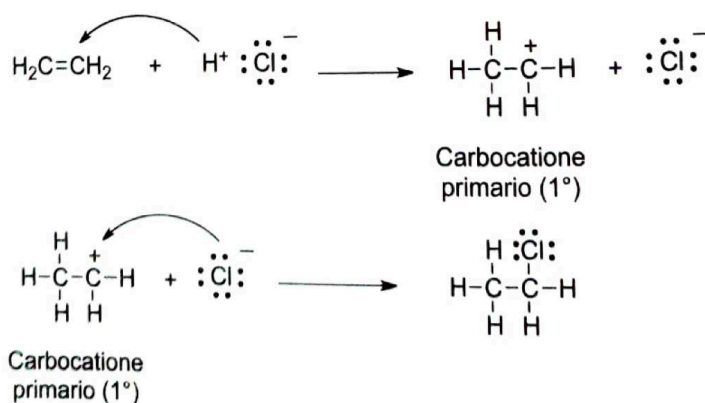
Gli alcheni hanno le proprietà fisiche simili agli alcani, 1- 4 C sono gas, 5 - 20 C sono liquidi e il resto sono solidi (insolubili in acqua).

Due o più unità di isoprene (2-metil-1,3-butadiene) formano un terpene e sono i composti più diffusi nel mondo biologico.

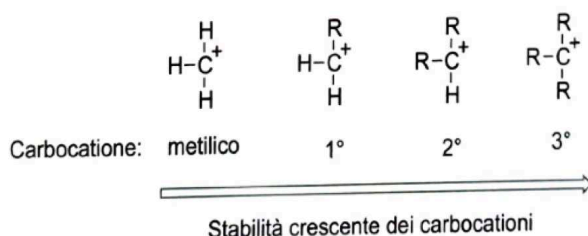
Gli alcheni fanno 3 tipi di reazione:

Addizione di elettrofili $\text{C}=\text{C}$: prevede la rottura del legame π con la formazione di due nuovi legami σ , uno per ogni C del $\text{C}=\text{C}$, con due nuovi atomi/gruppi di atomi. L'alchene è ricco di elettroni nobili che possono formare nuovi legami, questo inizia con l'addizione di una carica positiva che viene attirata dalle cariche negative degli elettroni π .

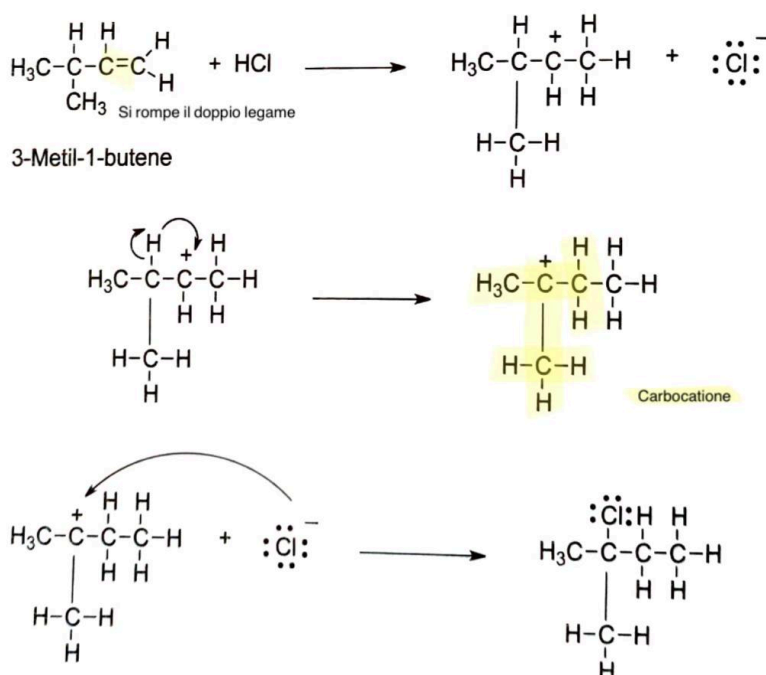
- Addizione di acidi alogenidrici: inizia con l'addizione di un H^+ , formando così un carbocatione, che per legarsi deve legarsi ad una specie ricca di elettroni (per esempio il Cl^-) —> meccanismo frutto di due stadi.



Se sommando gli H^+ la reazione può dare più carbocationi, allora il prodotto che si forma in maggior quantità sarà quello che passa attraverso l'intermedio più stabile. La stabilità dei carbocationi è esattamente come quella dei radicali.

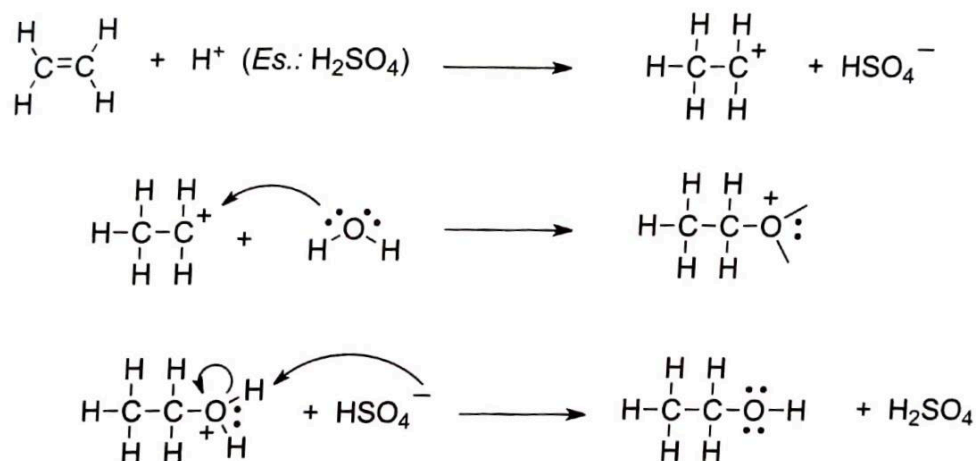


Esempio: 3-Metil-1-Butene + HCl, si creano 2 carbocationi diversi 40%
 2-Cloro-3-Metilbutano + 60% 2-Cloro-2-Metilbutano



Un carbocatione (C^+) può trasporre e dar luogo ad un nuovo C^+ più stabile del precedente

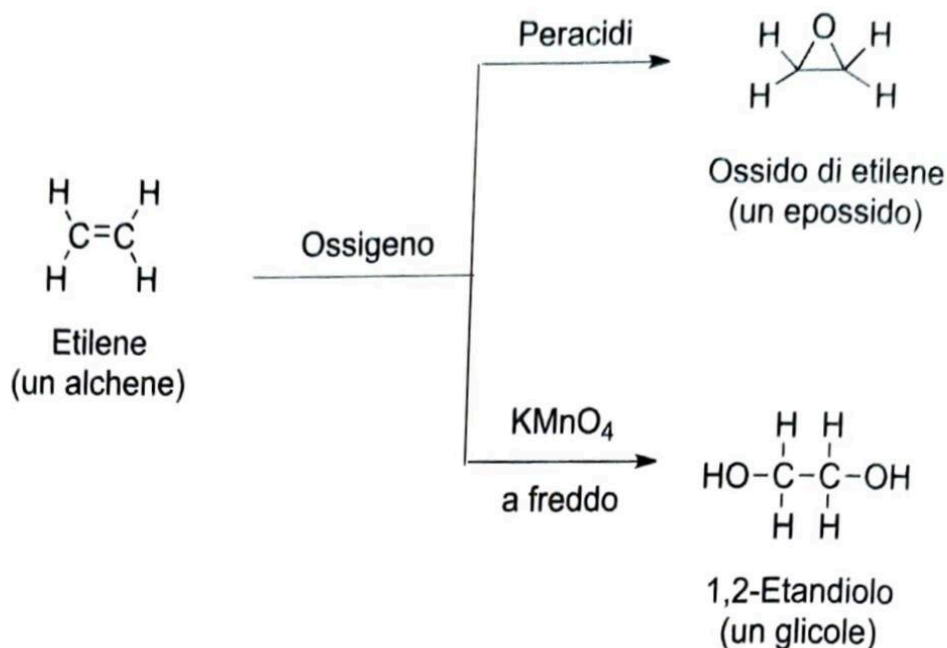
Addizione di $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$: l'acqua come tale non può sommarsi all'alchene perchè è una specie ricca di elettroni causando repulsione tra i doppietti elettronici dell'ossigeno e gli elettroni del legame π . Quindi è necessario, oltre all'acqua, si aggiunge un H^+ per fare iniziare la reazione.



Per ogni molecola di H^+ consumata se ne forma una e quindi non c'è consumo di H_2SO_4 e questo viene definito come un catalizzatore.

Ossidazione degli alcheni:

- Con la rottura del legame π e senza la rottura del legame σ : si possono formare un epossido (se ossido un alchene con un peracido) oppure un glicole (ossidando un alchene con KMnO_4 a freddo).



- Con la rottura sia del legame σ che del legame π : si possono formare aldeidi (ossidando con O_3) oppure chetoni e acidi carbossilici (ossidando in maniera drastica KMnO_4 a caldo).

