

CHIMICA ORGANICA: IBRIDAZIONE & RISONANZA

IBRIDIZZAZIONE

L'**ibridizzazione** o **ibridazione** è una ricombinazione dei propri orbitali atomici che un atomo compie all'atto di formazione di un composto al fine di formare un maggior numero di legami covalenti e una distribuzione più simmetrica della densità elettronica e, quindi, una maggiore stabilità nel composto finale.

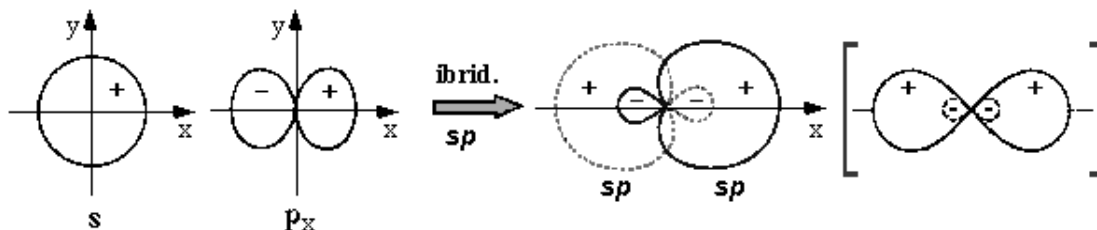
Quando si verifica il fenomeno dell'ibridizzazione orbitali di tipo diverso ma con contenuto di energia dello stesso ordine di grandezza, mescolano la loro densità di carica, che poi si ridistribuisce formando un ugual numero di nuovi orbitali detti "ibridi" che sono isoenergetici e di uguale forma.

Questi addensamenti di carica, maggiormente localizzati, consentono maggiori ricoperture e gli orbitali ibridi formano, quindi, legami più forti che non gli orbitali semplici da cui provengono.

Il processo di ibridazione comporta una certa spesa di energia, largamente compensata però dalla stabilità dei legami che è possibile costruire con gli ibridi: è un vero e proprio investimento energetico!

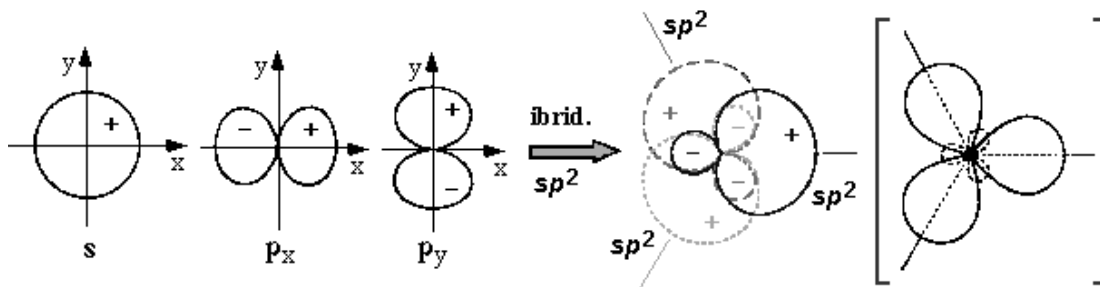
Gli orbitali ibridi prendono il nome dagli orbitali atomici usati; ogni combinazione ha una sua conformazione geometrica, generalmente con gli orbitali ibridi alla massima distanza angolare tra loro (per ridurre l'energia di repulsione).

Ibridazione sp . Lineare:



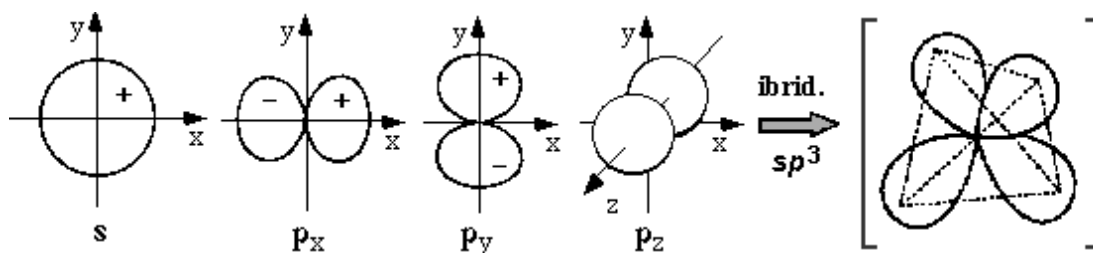
Esempi: CO_2 , BeCl_2 .

Ibridazione sp^2 . Trigonale planare:



Esempi: BF_3 , SO_2 , CO_3^- , CH_2CH_2 .

Ibridazione sp^3 . Tetraedrica:

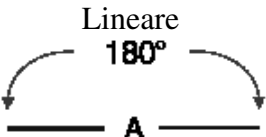
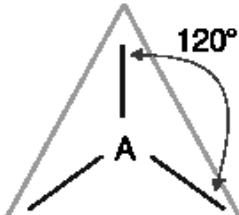
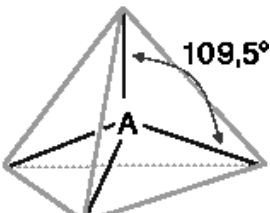
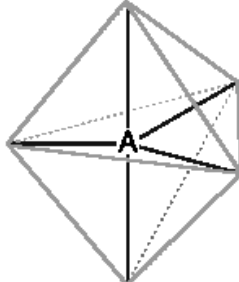
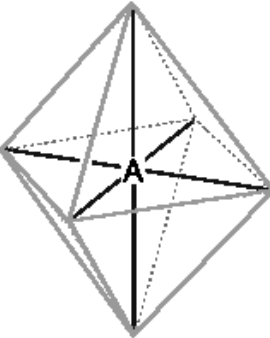


Esempi: CH₄, NH₃, H₂O .

Ibridazione sp₂d, sp₃d ed sp₃d₂. Quadrata planare, bpiramide trigonale e ottaetrica, rispettivamente.

Questi tre tipi di ibridazioni giustificano la cosiddetta “espansione dell'ottetto”.

Esempi: PdCl₄⁻, Ni(CN)₄⁻, PCl₅, CuCl₅³⁻ Ni(NH₃)₆⁺⁺, IF₅, SF₆

Ibridazione	Combinazione degli orbitali atomici	Conformazione	esempi
sp	$(s + p) / 2$	Lineare 180° 	$CO_2, BeCl_2$
sp^2	$(s + p_x + p_y) / 3$	Trigonale 120° 	$BF_3, SO_2,$ $CO_3^{2-},$ CH_2CH_2
sp^3	$(s + p_x + p_y + p_z) / 4$	Tetraedrica $109,5^\circ$ 	$CH_4, NH_3,$ H_2O
dsp^2	$(s + d_{x^2-y^2} + p_x + p_y) / 4$	planare quadrata	$PdCl_4^{2-},$ $Ni(CN)_4^{2-}$
dsp^3	$(s + d_z^2 + p_x + p_y + p_z) / 5$ $(s + d_{x^2-y^2} + p_x + p_y + p_z) / 5$	trigonale bipyramidale  quadrata piramidale	- $PCl_5, CuCl_5^{3-}$ Rara
d^2sp^3	$(s + d_{x^2-y^2} + d_{z^2} + p_x + p_y + p_z) / 6$	Ottaedrica 	$Ni(NH_3)_6^{2+},$ IF_5, SF_6

MESOMERIA O RISONANZA

La **risonanza** è un concetto quantomeccanico introdotto da Pauling per descrivere lo stato di un legame di una molecola, altrimenti non descrivibile con una normale formula di struttura.

ossia

La **risonanza** è un fenomeno di delocalizzazione elettronica per cui per un composto non è possibile scrivere un'unica formula di struttura che la descriva completamente.

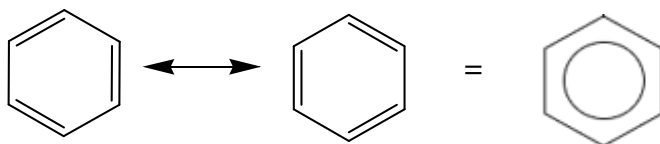
quindi

Si definisce **ibrido di risonanza** una molecola (o uno ione molecolare) per la quale non è possibile scrivere un'unica formula di struttura che la descriva completamente, ma si scrivono più formule elettroniche (strutture limite o canoniche) che differiscono tra loro solo per la distribuzione degli elettroni π . Ognuna di esse contribuisce alla situazione reale in base alla sua probabilità di esistenza e perciò alla sua energia; maggiore è il numero di strutture limite (soprattutto se equivalenti) più è stabile l'ibrido.

Esaminando ad esempio la formula dello ione nitrato NO_3^- osserviamo che in esso sono presenti due legami singoli e un doppio legame, per cui si potrebbe dedurre una non equivalenza della lunghezza e della energia di legame dato che i legami multipli hanno una lunghezza di legame minore e una energia di legame maggiore dei legami

semplici. I dati sperimentali però rivelano che tutti i legami N–O sono identici. Si deve quindi ammettere che il doppietto elettronico del legame π sia delocalizzato, cioè mobile su tutti i legami N–O; anche la carica negativa non è localizzata su un determinato atomo di ossigeno ma è portata dallo ione nel suo complesso. La situazione più aderente alla realtà e quindi quella di rappresentare la formula dello ione NO_3^- con tre formule di struttura, che differiscano per la posizione del doppio legame collegate con una freccia a due punte per indicare che la vera struttura è un intermedio tra le tre strutture limite; lo ione è quindi un ibrido di risonanza.

il benzene (C_6H_6), è un ibrido di risonanza, cioè può essere descritto da due formule di risonanza:

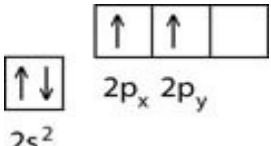


in pratica il benzene non è un 1.3.5-cicloesatriene, ovvero un ciclo esano con tre doppi legami; le evidenze sperimentali ci dicono che:

- 1) i legami nel benzene sono tutti della stessa distanza intermedia fra quella di un singolo legame e quella di un doppio legame
- 2) il benzene non presenta la reattività tipica degli alcheni (che danno reazioni di addizione elettrofila), ma risulta molto più stabile (meno reattivo, infatti viene usato spesso come solvente)
- 3) il benzene non dà reazioni di addizione poiché queste lo trasformerebbero in un prodotto meno stabile, distruggendo il sistema aromatico dell'anello. Per questo motivo, il benzene tende a dare piuttosto reazioni di sostituzione.

IL CARBONIO: Il carbonio (C) appartiene al II periodo e al IV gruppo, quindi ha configurazione elettronica $1s_2 2s_2 2p_2$ con elettronegatività pari a 2,5.

La disposizione elettronica del C allo stato fondamentale comporta il totale riempimento del primo livello energetico, del sottolivello (2s) ed il parziale riempimento del sottolivello (2p) poiché soltanto gli orbitali (2p_x) e (2p_y) contengono un elettrone ciascuno, mentre l'orbitale (2p_z) risulta vuoto.

Si possono avere  tre tipi di ibridazione: sp₃, sp₂ ed sp:

- **Ibridazione sp³**

L'atomo di carbonio ibridato sp³ è costituito da quattro orbitali ibridi energeticamente equivalenti tra loro ed orientati verso i quattro vertici di un ipotetico tetraedro regolare, nel quale il nucleo dell'atomo si trova al centro.

Gli angoli di legame che si formano tra i quattro siti di legame sono di 109,5° ciascuno. Nell'atomo di carbonio ibrido sp³ si verificano per ¼ (25%) le caratteristiche dell'orbitale s e per ¾ quelle dell'orbitale p.

Se immaginiamo che due atomi di carbonio ibridato sp³ sono molto vicini in modo tale che due orbitali ibridi si sovrappongono per formare un nuovo

orbitale molecolare, con la formazione di un legame covalente stabile di tipo σ .

I rimanenti tre orbitali ibridi possono formare dei legami covalenti con altri atomi di carbonio o anche con altri atomi diversi.

Questo stato di ibridazione è tipico in una classe di composti organici di fondamentale importanza, che prendono il nome di alcani.

- **Ibridazione sp^2**

L'atomo di carbonio ibridato sp^2 è costituito da tre orbitali ibridi energeticamente equivalenti tra di loro e complanari, inoltre essi formano angoli di legame di 120° ciascuno, orientati verso i tre vertici di un ipotetico triangolo. Oltre ai tre orbitali ibridi, il carbonio ibridato sp^2 presenta anche un orbitale non ibrido $2p$. nell'ibrido sp^2 ritroviamo per $1/3$ (33%) le caratteristiche di s e per $2/3$ le caratteristiche di p .

Se immaginiamo che due atomi di carbonio ibridato sp^2 sono molto vicini in modo tale che due orbitali ibridi si sovrappongono, si forma un orbitale molecolare attraverso un legame di tipo σ e, tra i due orbitali p rimasti non ibridi, si forma un legame di tipo π .

Tra due atomi di carbonio sp^2 si stabiliscono, quindi, due legami diversi, uno, il legame σ , abbastanza forte, mentre l'altro, il legame π , più debole.

Il doppio legame presenta, per questo motivo, una forza maggiore rispetto al legame singolo tipico dell'atomo di carbonio ibridato sp^3 e questo significa che i due nuclei legati insieme da un doppio legame si presentano più vicini rispetto a due nuclei legati da un legame singolo.

Questo tipo di ibridazione è tipica di una classe di composti affine agli alcani, la classe degli alcheni.

- **Ibridazione sp**

L'atomo di carbonio ibridato sp presenta due orbitali ibridi energeticamente equivalenti tra di loro e lineari, cioè situati su una retta passante per il nucleo, con gli angoli di legame di 180° ciascuno, e due orbitali non ibridi p situati perpendicolarmente ai due orbitali ibridi.

Nell'ibridazione sp si verificano per $\frac{1}{2}$ le caratteristiche di s e per altrettanto $\frac{1}{2}$ (50%) le caratteristiche di p .

Se immaginiamo che due atomi di carbonio ibridati sp sono molto vicini da poter sovrapporre due orbitali ibridi, si ha la formazione di un nuovo orbitale molecolare con la formazione di un legame di tipo σ e la formazione, tra gli orbitali non ibridi p , di due legami di tipo π .

Si stabiliscono, pertanto, tra i due atomi di carbonio tre legami, un σ (forte) e due π (deboli).

Il tipo di ibridazione appena descritto lo possiamo trovare nella classe degli alchini.

TIPI DI LEGAME CARBONIO-CARBONIO:

- *legame semplice*: è un legame di tipo sigma (σ), cioè ammette libera rotazione degli atomi legati l'uno rispetto all'altro.
- *legame doppio*: è caratterizzato dalla presenza di un legame sigma e uno p-greco (π), che non ammette libera rotazione
- *legame triplo*: è costituito da un legame di tipo sigma e due di tipo p-greco.

tipo di ibridazione	numero e tipo di orbitali coinvolti	numero di atomi legati	tipo di legami tra gli atomi ¹	angoli di legame entipo di disposizione nello spazio	esempi
sp	2s + 1 orbitale 2p	2	1 singolo + 1 triplo	180° lineare	H-C≡C-H acetilene
sp ₂	2s + 2 orbitali 2p	3	2 singoli + 1 doppio	120° planare	 etilene
sp ₃	2s + 3 orbitali 2p	4	4 singoli	109,5° tridimensionale (tetraedrica)	 metano

¹ Legame singolo = σ , legame doppio = $\sigma + \pi$, legame triplo = $\sigma + 2\pi$