

CORSO DI LAUREA IN BIOINFORMATICA

Elementi di Chimica Organica

Mariapina D'Onofrio (mariapina.donofrio@univr.it)

Orario ricevimento: mar e ven 11:30-13:30

Lezione: 6 CFU = 48 ORE

Mar 9:30-11:30, Ven 8:30-10:30

Modalità di esame: SCRITTO 6 esercizi, tempo a disposizione 1 ora e mezza, se scritto \geq 16 possibilità di fare l'orale

TESTI:

- **Wade, FONDAMENTI DI CHIMICA ORGANICA, PICCIN**
- **Janice Gorzynski Smith, FONDAMENTI DI CHIMICA ORGANICA, McGraw-Hill**
- **Brown e Poon, INTRODUZIONE ALLA CHIMICA ORGANICA, EdiSES**
- **JOHN McMURRY, CHIMICA ORGANICA, PICCIN**

(Molecular) bio – informatics: bioinformatics is conceptualising biology in terms of molecules (in the sense of physical chemistry) and applying "informatics techniques" (derived from disciplines such as applied maths, computerscience and statistics) to understand and organise the information associated with these molecules, on a large scale. In short, bioinformatics is a management information system for molecular biology and has many practical applications.

Oxford English Dictionary

- Bioinformatics organises data in a way that allows researchers to access existing information and to submit new entries as they are produced
- Develop tools and resources that aid in the analysis of data
- Use these tools to analyse the data and interpret the results in a biologically meaningful manner

Data source

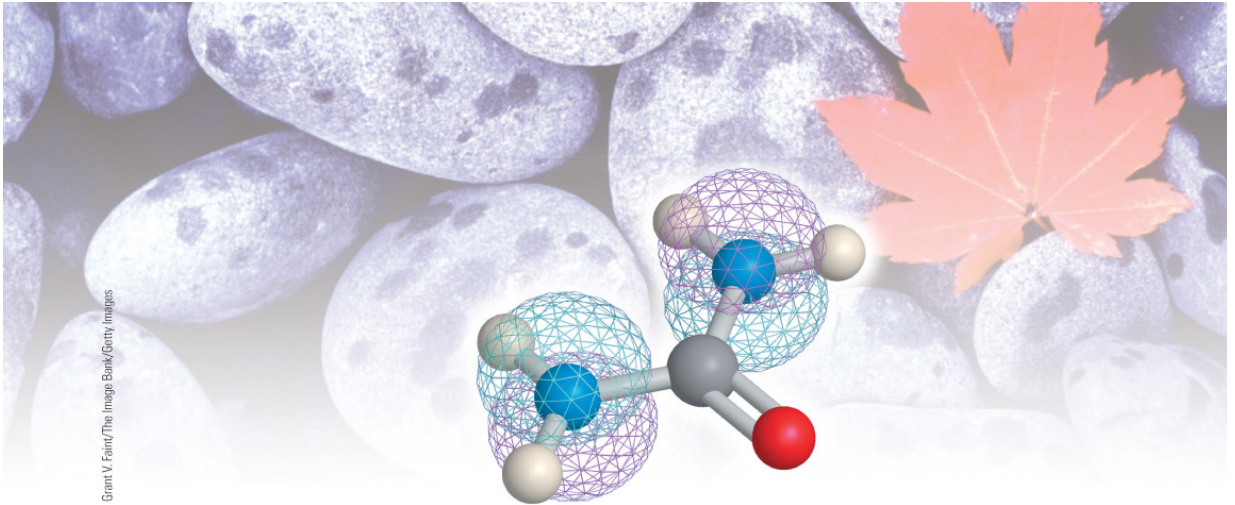
Raw DNA sequences, Protein sequences, Macromolecular structures, Genomes, Gene expression

**“I composti del carbonio
sono in numero gigante
e compongono gli organismi
delle bestie e delle piante.**

**Una volta eran creduti
dei composti assai speciali,
non potendo riprodursi
con sistemi artificiali.”**

**Chimica Organica in versi (rime bidistillate)
di Alberto Cavaliere
Anno 1929**

Struttura e legame chimico



Rappresentazione degli orbitali s, p e d. Gli orbitali s sono sferici, gli orbitali p hanno una forma a manubrio, e quattro dei cinque orbitali d hanno una forma a quadrifoglio. I differenti lobi degli orbitali p vengono spesso raffigurati per convenienza a forma di lacrima, ma la loro vera forma rassomiglia piuttosto ad una maniglia, come indicato nella rappresentazione generata al computer di un orbitale 2p dell' idrogeno sulla destra.



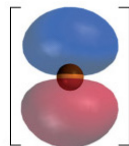
Orbitale s



Orbitale p

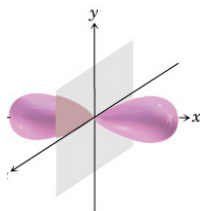


Orbitale d

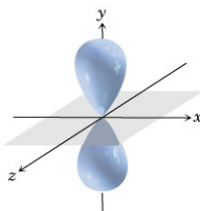


Orbitale 2p

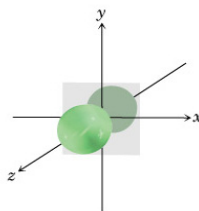
Forma degli orbitali 2p. Ciascuno dei tre orbitali a forma di manubrio ha un nodo tra i due lobi.



Orbitale $2p_x$



Orbitale $2p_y$

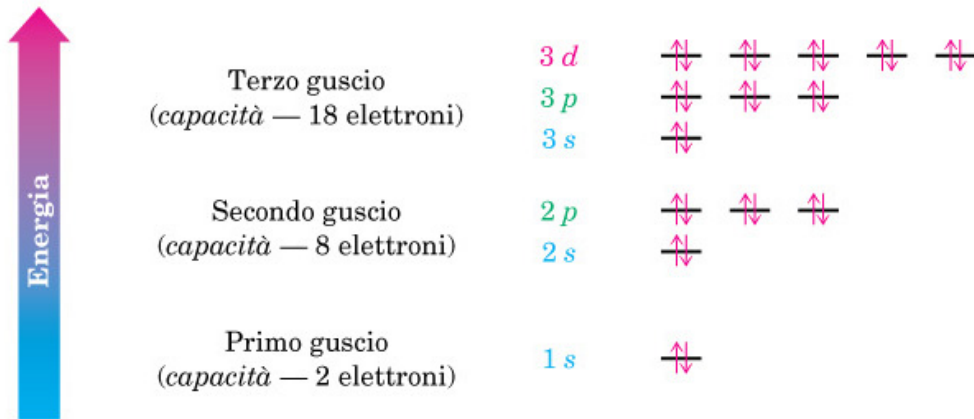


Orbitale $2p_z$



Orbitali 2p

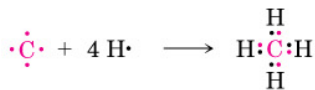
Livelli energetici degli elettroni in un atomo. Il primo guscio contiene un solo orbitale 1s; il secondo guscio contiene un massimo di otto elettroni in un orbitale 2s e tre orbitali 2p; il terzo guscio contiene un massimo di diciotto elettroni in un orbitale 3s, tre orbitali 3p e cinque orbitali 3d, e così via. I due elettroni in ciascun orbitale sono rappresentati da frecce in su e in giù. Anche se non viene mostrato, il livello energetico dell'orbitale 4s cade tra il 3p ed il 3d.



Più che di singoli atomi ci occuperemo di due o più atomi uniti insieme

- **Il legame è l'unione di due atomi in un arrangiamento stabile.**
- **Attraverso il legame, gli atomi completano il livello esterno di elettroni di valenza.**
- **Attraverso il legame, gli atomi raggiungono la configurazione stabile dei gas nobili.**
- **I legami ionici si originano dal trasferimento di elettroni da un elemento ad un altro.**
- **I legami covalenti si originano dalla compartecipazione di elettroni tra due nuclei.**

Il legame covalente



Metano (CH₄)



Ammoniaca (NH₃)



Acqua (H₂O)



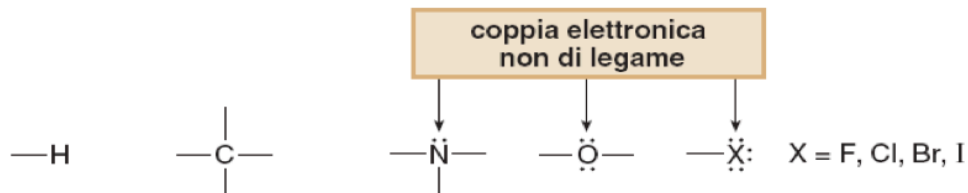
Metanolo (CH₃OH)

Strutture di Lewis e Kekulé di alcune molecole semplici

Nome	Struttura di Lewis	Struttura di Kekulé	Nome	Struttura di Lewis	Struttura di Kekulé
Acqua (H ₂ O)	$\text{H}:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}\cdot\text{H}$	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	Metano (CH ₄)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot\text{H} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Ammoniaca (NH ₃)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}\cdot\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \end{array}$	Metanolo (CH ₃ OH)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}\cdot\text{H} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$

- **Gli elementi della seconda riga non possono avere più di otto elettroni intorno. Per le molecole neutre, questo ha due conseguenze:**
 - **Atomi con uno, due o tre elettroni di valenza formano uno, due o tre legami rispettivamente, in molecole neutre.**
 - **Atomi con quattro o più elettroni di valenza formano legami sufficienti per formare l'ottetto.**
 - **Quando elementi della seconda riga formano meno di quattro legami i loro ottetti consistono di elettroni sia di legame (condivisi) che di non legame (non condivisi). Gli elettroni non condivisi sono anche chiamati *coppie solitarie*.**

Legame chimico



Numero di legami → 1

4

3

2

1

Numero di coppie elettroniche non di legame → 0

0

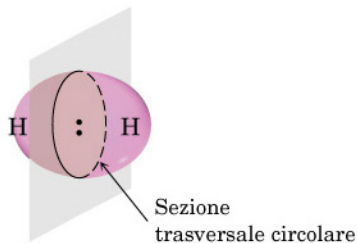
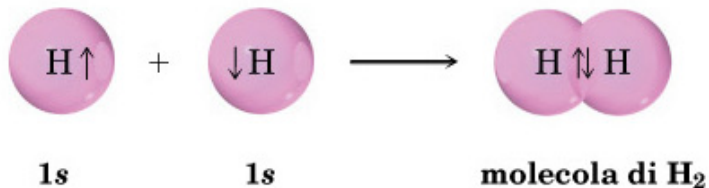
1

2

3

Teoria del legame di valenza

Orbitali singolarmente occupati si sovrappongono.

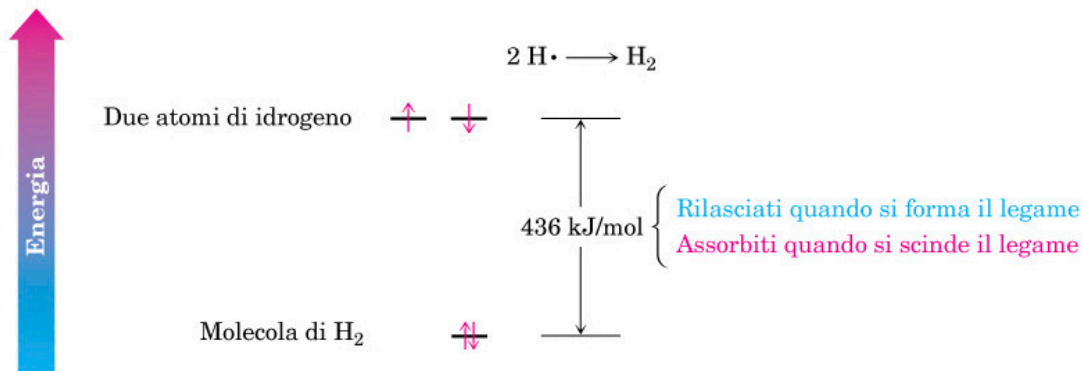


Legame σ

Simmetria cilindrica del legame H–H. L'intersezione di un piano che passa attraverso l'orbitale è un cerchio.

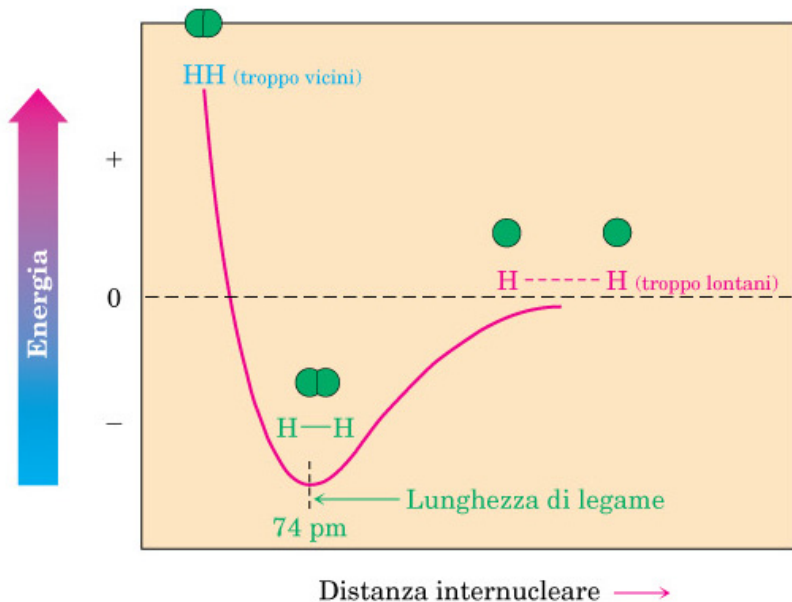
Energia di legame

Livelli energetici degli atomi di H e della molecola H₂. Dato che la molecola H₂ è più bassa in energia dei due atomi di H per 436 kJ/mol (104 kcal/mol), una energia pari a 436 kJ/mol viene rilasciata quando si forma il legame H–H. Per contro, si dovrebbero fornire 436 kJ/mol alla molecola H₂ per scindere il legame H–H.



Distanza di legame

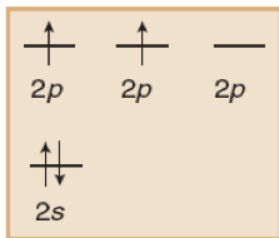
Grafico dell'energia contro la distanza internucleare per due atomi di idrogeno. La distanza tra i nuclei al punto di minima energia è la lunghezza di legame.



Ibridizzazione

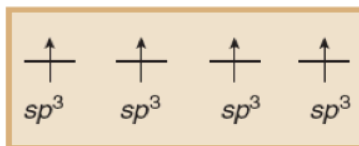
il caso del metano CH_4

Formazione di quattro orbitali ibridi sp^3 nel carbonio



quattro orbitali atomici

ibridazione
----->



quattro orbitali ibridi

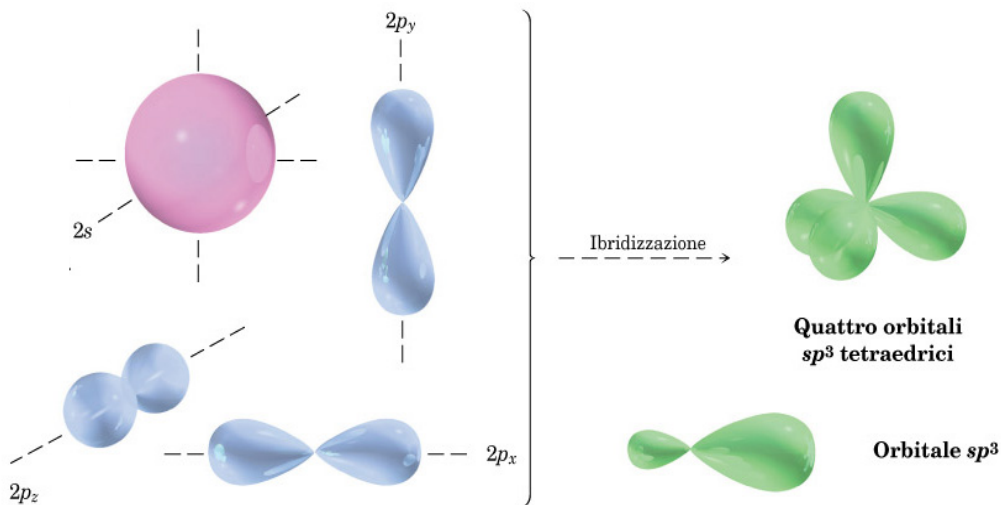
← quattro elettroni spaiati

I chimici hanno postulato che atomi come il carbonio non usino orbitali puri s e p per formare i legami, bensì un insieme di nuovi orbitali chiamati orbitali ibridi.

L' *ibridazione* è la combinazione di due o più orbitali atomici per formare lo stesso numero di orbitali ibridi, ognuno dei quali ha la stessa forma ed energia.

Ibridizzazione

Quattro orbitali ibridi sp^3 (verde), orientati verso gli angoli di un tetraedro regolare, sono formati per combinazione di un orbitale atomico s (rosso) e tre orbitali atomici p (blu). Gli ibridi sp^3 sono asimmetrici rispetto al nucleo, conferendo loro una direzionalità e consentendogli di formare legami più forti quando si legano ad altri atomi.

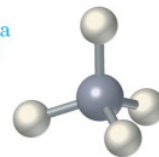
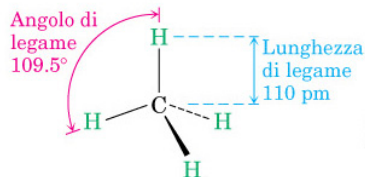
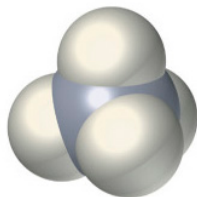


Legame chimico: ibridizzazione

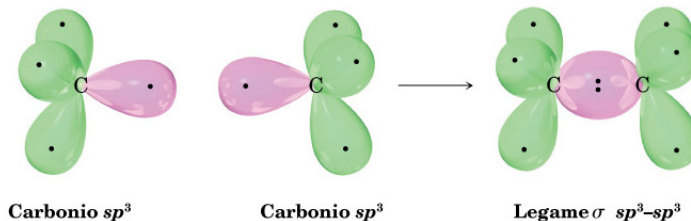
Esempi di molecole con ibridazione sp^3

Struttura del metano che mostra gli angoli di legame di 109.5° .

$E_{C-H} = 438 \text{ kJ/mol}$ (105 kcal/mol)



Struttura dell'etano. Il legame carbonio-carbonio viene formato per sovrapposizione s di due orbitali ibridi sp^3 . (Per chiarezza, i lobi più piccoli degli orbitali ibridi sp^3 non vengono mostrati).



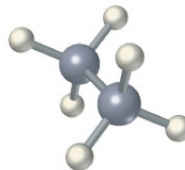
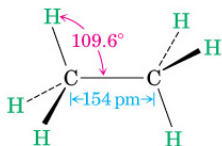
Carbonio sp^3

Carbonio sp^3

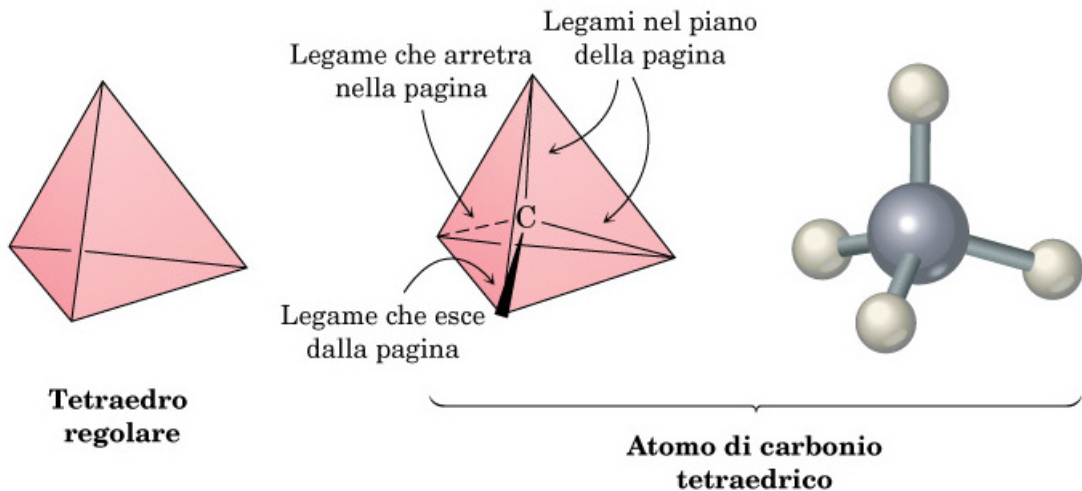
Legame σ sp^3-sp^3

C-C 376 kJ/mol

C-H 420 kJ/mol

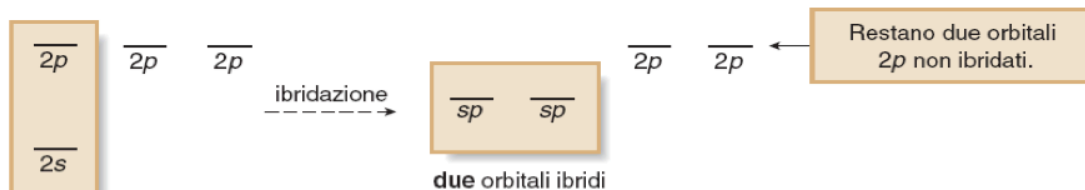


L'atomo di carbonio tetraedrico secondo van 't Hoff. Le linee continue giacciono nel piano della pagina, la linea a cuneo pieno esce dal piano della pagina, e la linea tratteggiata va all'interno della pagina.

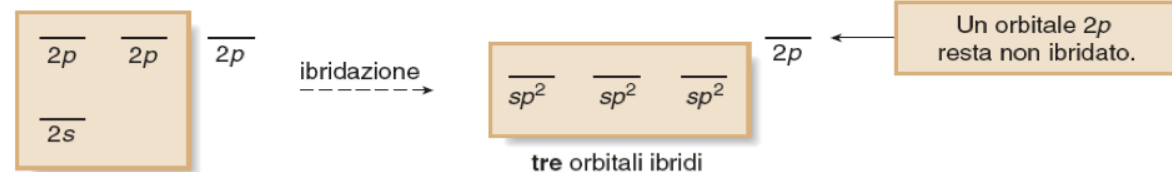


L'atomo di carbonio per raggiungere la configurazione ad otetto mette in compartecipazione i suoi elettroni – legame covalente

- Un orbitale $2s$ e tre orbitali $2p$ formano quattro orbitali ibridi sp^3 .
- Un orbitale $2s$ e due orbitali $2p$ formano tre orbitali ibridi sp^2 .
- Un orbitale $2s$ e un orbitale $2p$ formano due orbitali ibridi sp .



- La formazione di **due orbitali ibridi sp** usa **un orbitale $2s$** e **un orbitale $2p$** , lasciando **due orbitali $2p$ non ibridati**.

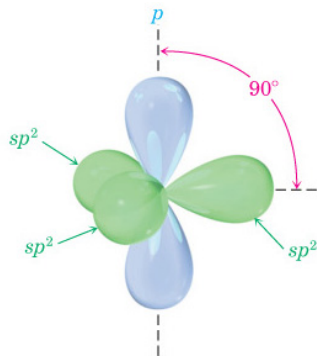


- La formazione di **tre orbitali ibridi sp^2** usa **un orbitale $2s$** e **due orbitali $2p$** , lasciando **un orbitale $2p$ non ibridato**.

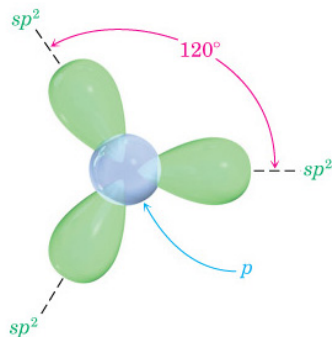
Legame chimico: ibridizzazione

Un carbonio ibridizzato sp^2 .

I tre orbitali ibridi sp^2 equivalenti (verde) giacciono in un piano ad un angolo di 120° l'uno rispetto all'altro, ed un singolo orbitale p non ibridizzato (blu) è perpendicolare al piano sp^2 .



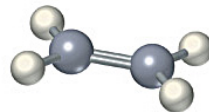
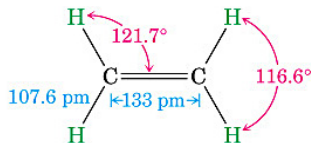
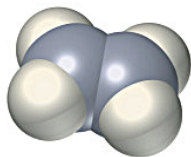
Vista laterale



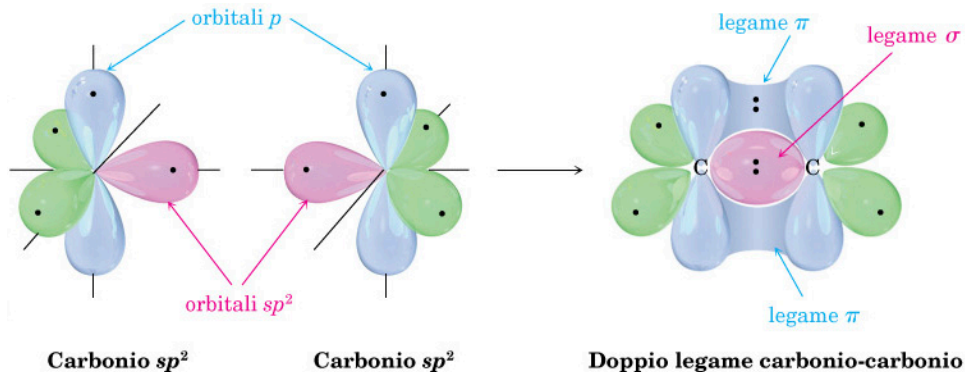
Vista dall'alto

Struttura dell'etilene

C-C 611 kJ/mol
C-H 444 kJ/mol

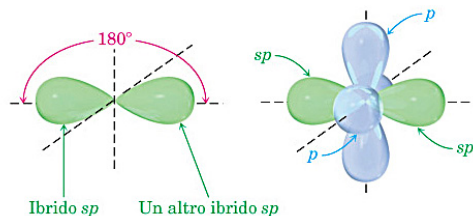


Sovrapposizione orbitale di due atomi di carbonio ibridizzati sp^2 a formare un doppio legame carbonio-carbonio. Una parte del doppio legame deriva dalla sovrapposizione σ (testa-testa) degli orbitali sp^2 (rosso), e l'altra parte deriva dalla sovrapposizione π (laterale) degli orbitali p non ibridizzati (blu). Il legame π ha regioni di densità elettronica su ciascun lato di una linea tracciata tra i nuclei.

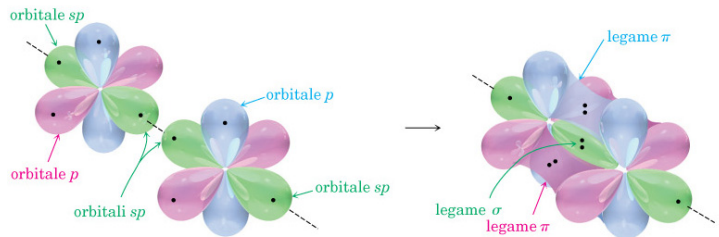


Legame chimico: ibridizzazione

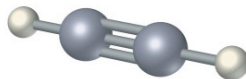
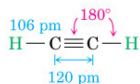
Un atomo di carbonio ibridizzato sp . I due orbitali ibridi sp (verde) sono orientati a 180° l'uno dall'altro, e sono perpendicolari ai due orbitali p rimanenti (blu).



Struttura dell'acetilene. I due atomi di carbonio ibridizzati sp sono uniti da un legame σ $sp-sp$ e da due legami π $p-p$.

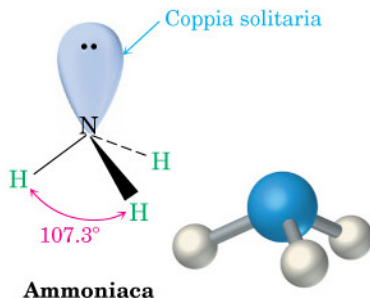


Tripla legame carbonio-carbonio

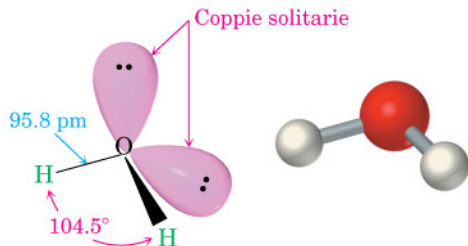


Legame chimico: ibridizzazione

Ibridizzazione dell' azoto nell' ammoniaca. L' atomo di azoto è ibridizzato sp^3 , dando angoli di legame H–N–H di 107.3° .

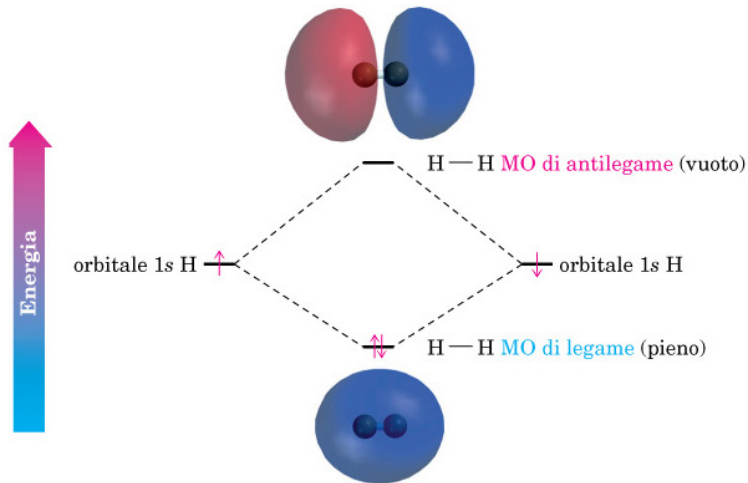


Struttura dell' acqua. L' atomo di ossigeno è ibridizzato sp^3 e possiede due coppie elettroniche solitarie. L' angolo di legame H–O–H è di 104.5° .



Legame chimico: orbitale molecolare

Orbitali molecolari di H_2 . La combinazione dei due orbitali atomici 1s dell' idrogeno porta a due orbitali molecolari per H_2 . Il MO a più bassa energia, di legame, è pieno, mentre il MO a più alta energia, di antilegame, è vuoto.



Descrizione tramite orbitali molecolari del legame π C=C nell'etilene. Il MO π di legame deriva dalla combinazione addittiva degli orbitali atomici ed è occupato. Il MO π di antilegame deriva dalla combinazione sottrattiva degli orbitali atomici ed è vuoto.

