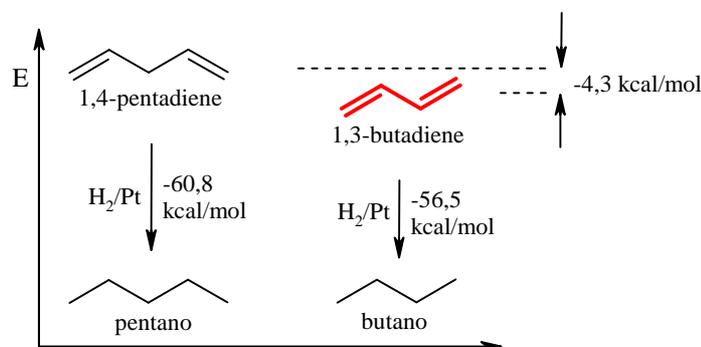
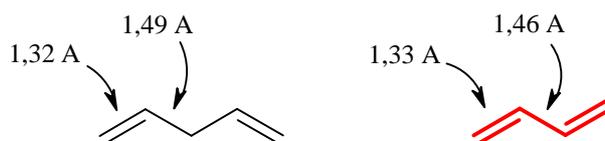


## Dieni coniugati e carbocatione allilico

Un diene è **coniugato** quando ha due doppi legami separati da un solo legame singolo come l'1,3-butadiene. Un diene **isolato**, invece, ha i doppi legami separati da due o più legami singoli, come l'1,4-pentadiene. I dieni coniugati sono **più stabili** di quelli isolati e, inoltre, hanno **lunghezze di legame anomale**. La loro stabilità può essere misurata sperimentalmente, infatti, una molecola più stabile libera meno energia durante una reazione. Il calore liberato da un diene coniugato nella reazione di idrogenazione catalitica, per esempio, è inferiore a quello che si misura per un diene isolato di circa 4,3 kcal/mol.



Anche misurazioni delle lunghezze di legame confermano che il diene coniugato ha qualcosa di anomalo. I suoi doppi legami sono un po' più lunghi di quelli di un normale alchene (1,33 Å invece di 1,32 Å). Inoltre la lunghezza del singolo legame centrale è un po' minore di quella di un normale singolo legame carbonio-carbonio (1,46 Å invece di 1,49 Å). Questo indica che, in un diene coniugato, i due doppi legami hanno un ordine di legame inferiore a 2, mentre il singolo legame centrale ha una piccola percentuale di doppio legame.



Le due teorie quantomeccaniche che descrivono le molecole, la teoria del legame di valenza VB e la teoria dell'orbitale molecolare MO, cercano entrambe di spiegare queste osservazioni sperimentali sui dieni coniugati.

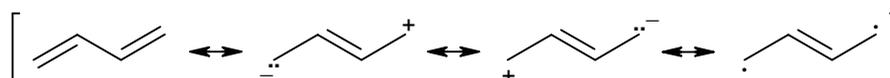
La teoria VB utilizza la **risonanza**, mentre la teoria MO utilizza i **legami** e gli **antilegami**.

**La teoria VB** è quella più usata perché la risonanza è concettualmente semplice, fa uso di strutture molecolari che si possono disegnare facilmente e permette di comprendere a **livello qualitativo** le proprietà delle molecole.

**La teoria MO**, invece, è più complessa da usare perché gli orbitali molecolari sono multicentrici e non sono facili da disegnare. La struttura e l'energia delle molecole e degli orbitali devono essere calcolate risolvendo equazioni quantomeccaniche. Un computer, però, può eseguire questi calcoli in pochi minuti e questo permette di comprendere le proprietà delle molecole **sia a livello qualitativo che quantitativo**.

### 1,3-butadiene secondo la teoria VB

La teoria VB descrive l'1,3-butadiene come un **ibrido di risonanza** che può essere rappresentato dalle quattro forme limite mostrate qui sotto. La molecola vera non coincide con nessuna delle strutture limite, ma è una via di mezzo tra queste (ibrido di risonanza) e inoltre è più stabile di ciascuna.



Solo la prima delle quattro forme limite disegnate qui sopra ha due doppi legami, le altre ne hanno solo uno e inoltre sono ioniche o radicaliche e quindi sono meno stabili e contribuiscono solo in minima parte a spiegare la struttura dell'ibrido. La teoria dice però che la molecola vera (l'ibrido) è più stabile di ognuna delle forme limite, quindi è più stabile anche della migliore, quella con i due doppi legami. Quindi, il diene coniugato è più stabile di un diene isolato a causa della risonanza tra i doppi legami. Questa, però, è una spiegazione solo qualitativa.

Anche le osservazioni sperimentali sulle lunghezze anomale dei legami trovano una spiegazione VB qualitativa. Infatti nelle forme limite 2, 3 e 4, il legame centrale è doppio, mentre i due legami laterali sono singoli. Questo significa che il legame centrale ha un po' di carattere di doppio legame e quindi è giusto che sia un po' più corto di un normale singolo legame (infatti è 1,46 Å invece di 1,49 Å), mentre i doppi legami laterali hanno un po' di carattere singolo, quindi è giusto che siano un po' più lunghi (infatti misurano 1,33 Å invece di 1,32 Å).

### 1,3-butadiene secondo la teoria MO

La teoria MO calcola gli orbitali molecolari nello stesso modo in cui si calcolano gli orbitali atomici. Quindi calcola da zero la forma e l'energia degli orbitali molecolari a partire dai campi elettrostatici dei nuclei e di tutti gli elettroni presenti. Questo approccio richiede calcoli molto complessi e può essere risolto matematicamente solo facendo alcune semplificazioni e poi utilizzando in modo massiccio la capacità di calcolo del computer.

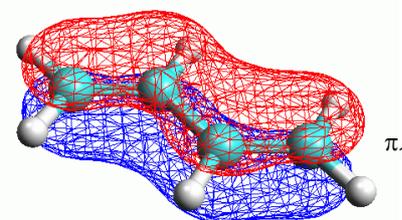
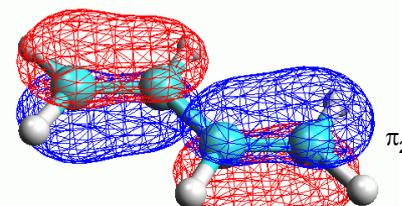
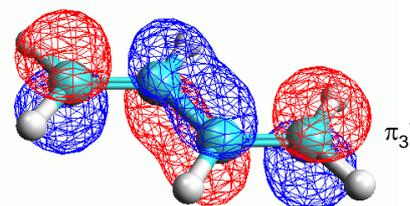
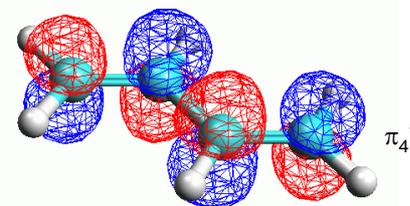
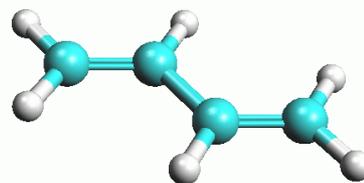
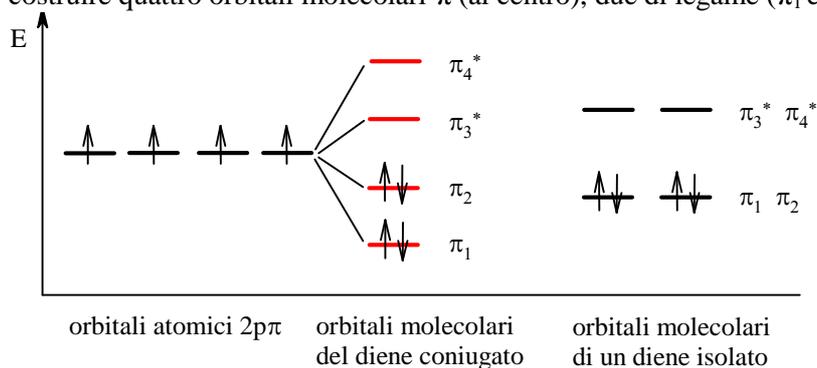
In questa lezione calcoleremo la struttura dell'1,3-butadiene con Arguslab, un programma di modellistica molecolare distribuito gratuitamente.

La struttura molecolare calcolata con Arguslab è mostrata qui a lato.

Il sistema dienico ha assunto una struttura planare. Solo così, infatti, i quattro orbitali  $2p\pi$  sui 4 carboni possono interagire tra loro in modo ottimale.

Qui discuteremo solo la formazione degli orbitali molecolari  $\pi$  che sono perpendicolari a quelli  $\sigma$  e quindi si possono trattare in modo indipendente.

Come si vede nella figura qui sotto, i quattro orbitali atomici  $2p\pi$  (mostrati a sinistra) vengono utilizzati per costruire quattro orbitali molecolari  $\pi$  (al centro), due di legame ( $\pi_1$  e  $\pi_2$ ) e due di antilegame ( $\pi_3^*$  e  $\pi_4^*$ ).



I quattro orbitali molecolari  $\pi$  del diene coniugato

I due orbitali di legame  $\pi_1$  e  $\pi_2$  sono completamente occupati dai quattro elettroni  $\pi$ , mentre gli orbitali di antilegame  $\pi_3^*$  e  $\pi_4^*$  sono vuoti.

La stabilità del **diene coniugato** deriva dal fatto che uno dei due orbitali  $\pi$  di legame ( $\pi_1$ ) è particolarmente stabilizzato. Si tratta, come si vede nella figura qui a destra, di un orbitale che abbraccia tutti e quattro gli atomi di carbonio del diene.

In un **diene isolato**, invece, i due doppi legami sono indipendenti come se avessimo due molecole di etilene e i due orbitali  $\pi_1$  e  $\pi_2$  di legame hanno la stessa energia. La molecola risulta meno stabilizzata.

Questa trattazione è dovuta al lavoro pionieristico di Huckel e ha richiesto mesi di lavoro. Oggi, usando Arguslab, in pochi minuti possiamo ottenere i suoi stessi risultati. Qui a destra sono riportati in ordine di stabilità i quattro orbitali molecolari del sistema  $\pi$  di un diene coniugato, 1,3-butadiene.

L'orbitale più in basso ( $\pi_1$ ) è quello più stabile e abbraccia tutti e quattro gli atomi di carbonio del diene.

Questa trattazione permette di rispondere in modo intuitivo anche al problema delle lunghezze di legame. Osservando gli orbitali molecolari di legame, in basso, si vede che l'orbitale  $\pi_1$  abbraccia tre legami e quindi realizza in ognuno  $1/3$  di legame  $\pi$ . Mentre l'orbitale  $\pi_2$  abbraccia solo i due legami esterni e quindi in ognuno realizza  $1/2$  di legame  $\pi$ .

Dunque, i legami estremi hanno un ordine di legame  $\pi$  pari a  $(1/3 + 1/2)$  cioè in totale  $5/6 \pi$  e quindi possiedono meno di un doppio legame. Il legame centrale, invece, ha un ordine di legame  $\pi$  pari a  $1/3$  (dovuto solo a  $\pi_1$ ) e quindi, in totale, possiede  $1/3$  di carattere di doppio legame cioè  $2/6 \pi$ .

I legami laterali, cioè, perdono ciascuno  $1/6 \pi$ , e questo carattere  $\pi$  lo ritroviamo nel legame centrale.

## Carbocatione allilico

Questa trattazione dell'1,3-butadiene secondo la teoria MO è rigorosa, ma non offre significativi vantaggi rispetto alla semplice trattazione VB. Nelle reazioni, poi, la tecnica VB è universalmente usata per la facilità con cui ci consente di disegnare i meccanismi di reazione.

La teoria MO offre una spiegazione più difficile da elaborare, ma fondata sul comportamento realistico della molecola calcolato in modo rigoroso. Osservando il modello molecolare elaborato al computer ci sembrerà quasi di vedere la **molecola vera** in azione.

Secondo la teoria MO, per capire la reattività delle molecole, bisogna esaminare gli orbitali HOMO e LUMO.

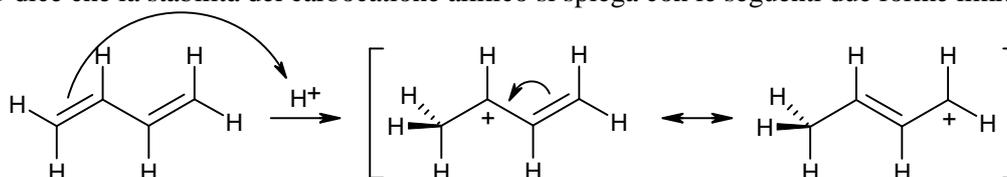
(**HOMO** = Highest Occupied Molecular Orbital. **LUMO** = Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

Per capire come si comporta la **molecola** quando reagisce come **nucleofilo**, bisogna esaminare l'orbitale **HOMO** che contiene gli elettroni di più alta energia, quindi più reattivi.

Per capire come si comporta la **molecola** quando reagisce come **elettrofilo**, bisogna esaminare l'orbitale **LUMO** l'orbitale vuoto più conveniente per ospitare i nuovi elettroni in arrivo.

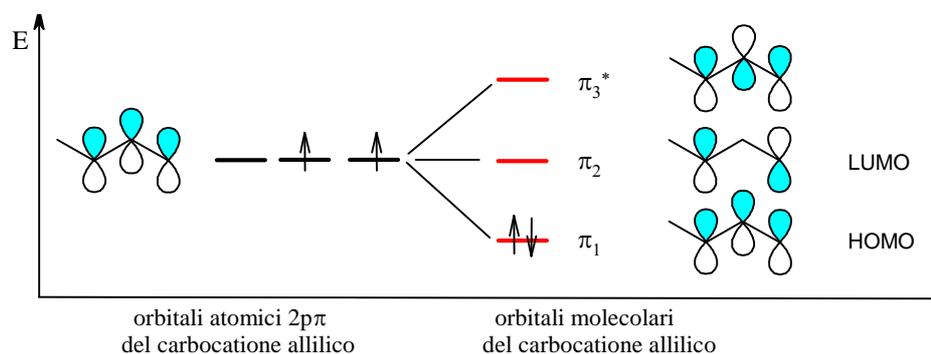
Applichiamo questo approccio per interpretare la particolare **stabilità del carbocatione allilico** che si forma quando l'1,3-butadiene è trattato in ambiente acido.

La **teoria VB** dice che la stabilità del carbocatione allilico si spiega con le seguenti due forme limite di risonanza:



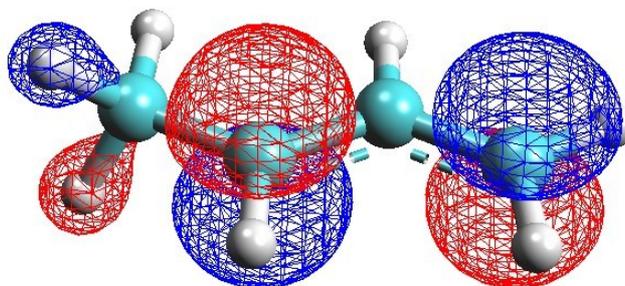
La carica positiva è distribuita sui carboni 2 e 4. Dato che il carbonio 2 è **allilico secondario**, ha un po' più di carica positiva rispetto al carbonio 4, **allilico primario** e questo giustifica la sua maggiore reattività verso i nucleofili, come  $\text{Cl}^-$ .

La **teoria MO** descrive il sistema  $\pi$  del carbocatione allilico come segue: a partire dai tre orbitali atomici  $2p\pi$ , si ottengono tre orbitali molecolari  $\pi_1, \pi_2, \pi_3^*$ :



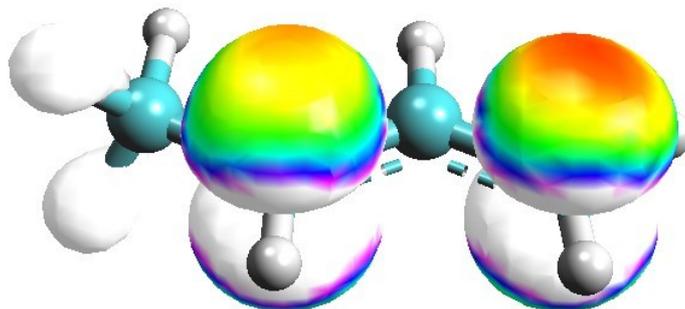
I due elettroni  $\pi$  occupano l'orbitale  $\pi_1$  HOMO, mentre l'orbitale  $\pi_2$  LUMO (non legame) e  $\pi_3^*$  (antilegame) restano vuoti. Il primo orbitale vuoto,  $\pi_2$  LUMO, è quello dove giungono gli attacchi nucleofili al carbocatione allilico. La struttura dell'orbitale LUMO descrive quindi i **punti della molecola che possono essere attaccati da un nucleofilo** e ci consente di capire meglio la chimica del carbocatione allilico.

L'orbitale LUMO, calcolato da ArgusLab, è mostrato qui sotto.



L'orbitale LUMO è localizzato prevalentemente sui carboni 2 e 4 (contando da sinistra), ma si estende anche sugli idrogeni del C-1. Questo ci aiuta a capire perché i metili sostituenti in un sistema  $\pi$  contribuiscono a stabilizzarlo: mettono in comune i loro orbitali  $sp^3$  sigma col sistema degli orbitali  $p\pi$  e questo estende la coniugazione della nuvola elettronica  $\pi$  (un effetto simile è previsto dalla teoria VB dell'iperconiugazione). Notate che i lobi dell'orbitale LUMO sul C-2 sono un po' più grandi di quelli sul C-4. Questa piccola differenza di dimensioni potrebbe già spiegarci perché l'attacco di un nucleofilo ( $\text{Cl}^-$ ) avviene preferenzialmente sul C-2.

Per una trattazione più rigorosa, calcoliamo con ArgusLab la **distribuzione della carica elettrica** nel carbocatione allilico e coloriamo l'orbitale LUMO con una scala di colori che mostra come è distribuita la carica positiva. Otteniamo la figura qui sotto dove si vede che i due lobi dell'orbitale LUMO sul C-2 e sul C-4 hanno colori diversi e quindi hanno una diversa quantità di carica positiva.



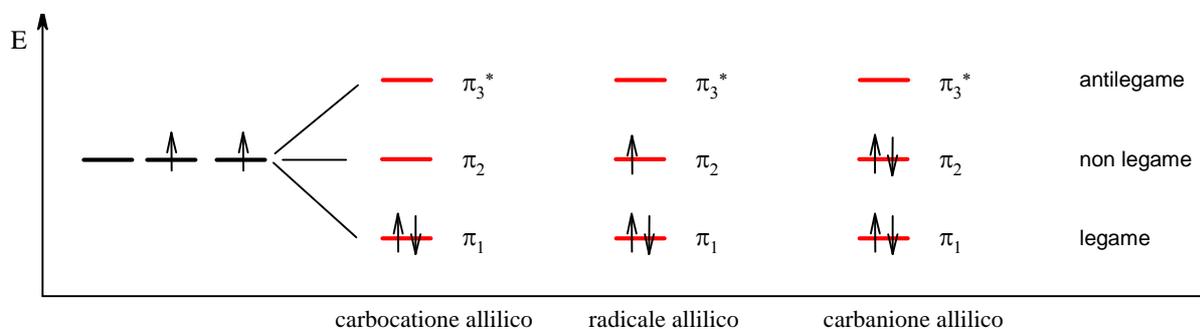
In questa figura, i colori rosso, giallo, verde, ciano, blu, magenta e bianco rappresentano una scala di cariche positive che va da +0,25 a +0,4.

In base a questa scala, deduciamo che il lobo dell'orbitale sul C-2 (giallo) è un po' più positivo di quello sul C-4 (rosso). Questo ci aiuta a capire perché l'attacco di un nucleofilo ( $\text{Cl}^-$ ) è un po' più probabile sul C-2 (lobo più grande e più positivo) piuttosto che sul C-4 (lobo più piccolo e meno positivo), infatti l'attacco avviene per l'80% sul C-2 e solo per il 20% sul C-4.

Anche nella descrizione del carbocatione allilico, dunque, le due teorie VB ed MO giungono alle stesse conclusioni, seppure la teoria VB lo faccia in modo più qualitativo.

Per concludere si osservi che  $\pi_2$  è un **orbitale di non legame**, cioè ha la stessa energia degli orbitali atomici di partenza. La presenza di elettroni in un orbitale di non legame non fa né alzare, né abbassare l'energia della molecola. Nel **carbocatione allilico**, l'orbitale di non legame  $\pi_2$  è vuoto, ma anche se ospitasse uno o due elettroni la stabilità del sistema resterebbe la stessa. Per questo oltre al **carbocatione allilico** sono stabili anche il **radicale allilico** che ha un elettrone in  $\pi_2$  e il **carbanione allilico** che ha due elettroni in  $\pi_2$ . In tutti e tre i casi, la molecola è stabilizzata dai due elettroni che riempiono l'orbitale  $\pi_1$  di legame.

Una situazione del tutto simile si verifica anche col carbocatione benzilico.



Autore: prof. Mauro Tonellato  
ITI Marconi – Padova