

Benzene e carbocatione benzilico

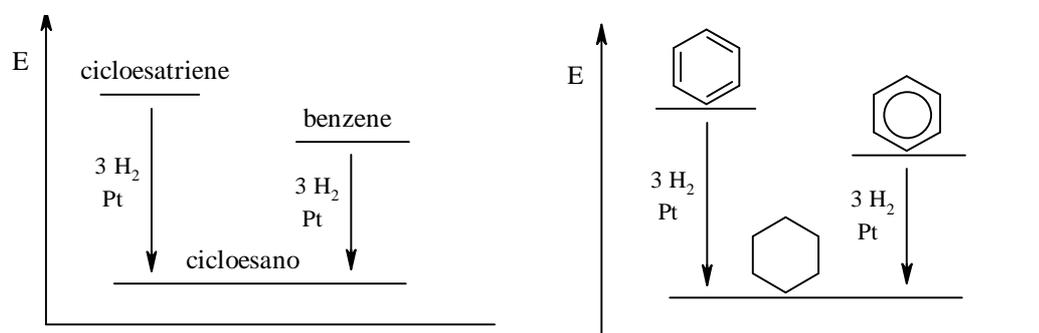
Una molecola può essere definita aromatica se contiene almeno un anello aromatico, cioè un anello composto da atomi con ibridazione sp^2 , tutti coinvolti in un sistema di doppi legami coniugati che deve contenere un numero particolare di elettroni π dato dalla regola di Huckel, $4n + 2$, con $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ecc.

I composti aromatici vengono classificati come gruppo perchè presentano alcune **anomalie di stabilità, struttura e reattività**. Discutiamo qui stabilità e struttura usando il benzene come esempio:

1) **Stabilità**. La molecola del benzene, in alcune reazioni come l'idrogenazione e la combustione, libera meno energia rispetto ad altre molecole non aromatiche.

2) **Struttura**. I sei carboni dell'anello benzenico sono uniti da sei legami tutti uguali che hanno una lunghezza intermedia tra quella di un singolo legame e quella di un doppio legame.

Se il benzene fosse una molecola ciclica con tre doppi legami non coniugati (un cicloesatriene non coniugato) il suo calore di idrogenazione dovrebbe essere il **triplo** di quello del **cicloesene** cioè dovrebbe liberare $3 \cdot 28,6 \text{ Kcal/mol} = 85,8 \text{ Kcal/mol}$. Invece il calore di idrogenazione del benzene è di **49,8 Kcal/mol**, quindi **36 Kcal/mol meno del previsto**.



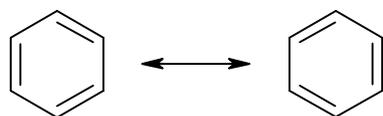
Questa maggiore stabilità di **36 Kcal/mol** è chiamata **energia di coniugazione**.

Anche la misura delle lunghezze di legame conferma che il benzene ha una struttura anomala. Si osserva infatti che i sei legami carbonio-carbonio hanno tutti la stessa lunghezza (1,40 Å) un po' maggiore di quella di un normale doppio legame (1,33 Å) e un po' più corta di quella di un singolo legame (1,53 Å). Questo indica che nel benzene i sei legami carbonio-carbonio hanno **ordine di legame** circa **1,5**.

La molecola del benzene è un'ottima palestra per mettere a confronto le due teorie quantomeccaniche che descrivono le molecole, la teoria VB del legame di valenza e la teoria MO dell'orbitale molecolare. La teoria VB cerca di spiegare il benzene con la teoria della **risonanza**, la teoria MO utilizza i **legami** e gli **antilegami**.

Benzene secondo la teoria VB

La teoria della risonanza descrive il benzene come un ibrido che può essere rappresentato dalle due forme limite di risonanza mostrate qui sotto. La molecola vera non corrisponde a nessuna delle due strutture



rappresentate, ma è una via di mezzo tra queste (ibrido di risonanza), in ogni caso è più stabile di ciascuna.

Dato poi che le due forme limite di risonanza sono entrambe stabili e identiche, allora si può prevedere una particolare stabilità dell'ibrido di risonanza, in questo modo la teoria VB giustifica le **36 Kcal/mol** osservate. Anche le lunghezze di legame anomale trovano una semplice

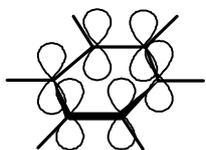
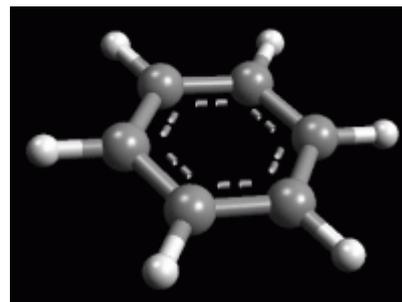
spiegazione con la teoria della risonanza. Basta osservare che ogni legame è rappresentato doppio in una struttura e singolo nell'altra, quindi si può prevedere che ogni legame sia uguale agli altri e che abbia **ordine di legame 1,5**.

Benzene secondo la teoria MO

L'approccio della teoria MO per descrivere la molecola è quello di calcolare la struttura di tutti gli orbitali di legame e di antilegame che si formano a partire dai campi elettrostatici dei nuclei e di tutti gli elettroni presenti. E' un compito molto difficile dal punto di vista matematico, che può essere affrontato solo facendo particolari semplificazioni e poi utilizzando in modo massiccio la capacità di calcolo del computer.

In questa lezione calcoleremo la struttura del benzene usando ArgusLab, un programma professionale che, fino a qualche tempo fa, era usato nei laboratori ricerca, ma che ora viene distribuito gratuitamente per scopi didattici (vedi *chimica al computer* sul sito www.pianetachimica.it).

Con ArgusLab si ottiene la struttura molecolare mostrata qui a lato. Il benzene ha una struttura planare a forma di esagono come è prevedibile per un'ibridazione sp^2 di ogni atomo di carbonio. Restano da descrivere i sei orbitali p puri perpendicolari al piano e quindi con geometria p .



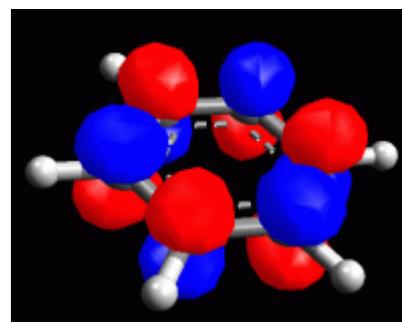
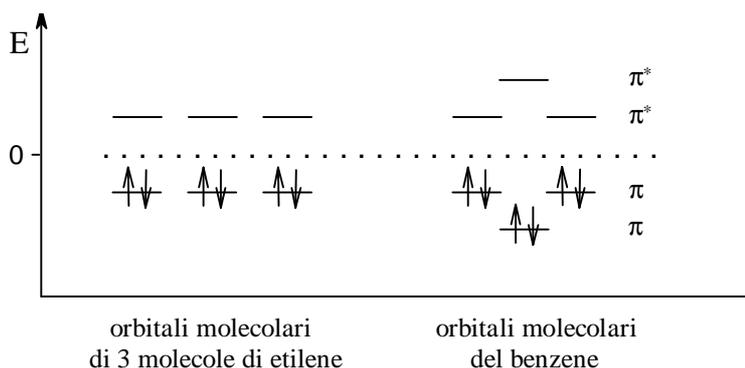
Se non ci fosse coniugazione tra i doppi legami, i sei orbitali pp darebbero tre coppie di orbitali di legame e antilegame come se appartenessero a tre molecole di etilene, vedi figura qui sotto.

Nella classica trattazione di Hukel, invece, questi

sei orbitali pp danno luogo a sei orbitali molecolari p , tre di legame e tre di antilegame,

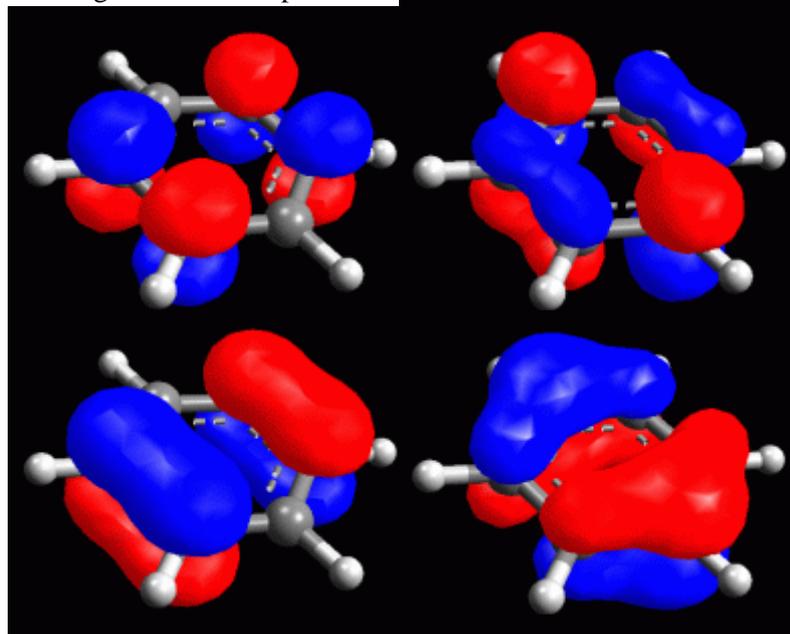
che, per effetto della coniugazione, hanno energie diverse come è mostrato in figura. Uno degli orbitali di

legame ha un'energia molto più bassa degli altri, questo produce un guadagno di energia chiamato **energia di coniugazione** che vale **36 Kcal/mol**.

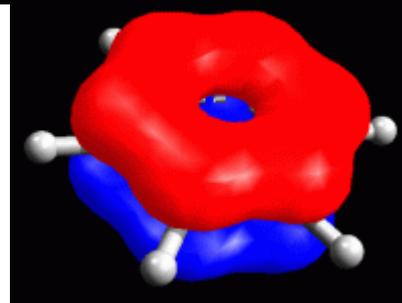


Si osservi inoltre che gli orbitali di legame sono costituiti da una coppia di orbitali degeneri (di uguale energia) e da un singolo orbitale di più bassa energia. Questa struttura si ripropone anche con anelli aromatici diversi dal benzene.

Da qui nasce la regola di Hukel $4n + 2$. Cioè un anello è aromatico se il suo sistema di doppi legami coniugati possiede un numero di **elettroni p** in grado di riempire le **n coppie** di orbitali di legame degeneri (**4n** elettroni) e il singolo orbitale di energia più bassa (**2** elettroni). Huckel ha calcolato la forma e l'energia dei sei orbitali molecolari del benzene in un lavoro pionieristico che è durato anni. Oggi, usando ArgusLab, in pochi minuti possiamo ottenere gli stessi suoi risultati. Qui a destra sono riportati, in ordine di stabilità, i sei orbitali molecolari del sistema π del benzene. L'orbitale più in basso è



quello più stabile e abbraccia tutti e sei gli atomi di carbonio dell'anello. Questa trattazione permette di rispondere in modo intuitivo anche al problema delle lunghezze di legame. Osservando gli orbitali molecolari qui a destra, si vede il legame C-C di sinistra possiede un doppio legame nell'orbitale 1 (quello più in basso) e nell'orbitale 3 (qui sopra a sinistra) cioè ha $1/6$ più $1/2$ di carattere di doppio legame quindi $4/6 \pi$, un po' più di mezzo doppio legame. Il legame C-C in basso, invece, possiede un doppio legame nell'orbitale 1 e nell'orbitale 2, cioè ha $1/6$ più $1/4$ di carattere di doppio legame, quindi $5/12 \pi$, un po' meno di mezzo doppio legame. I sei legami non sembrano quindi tutti identici: due hanno un po' più di mezzo doppio legame, gli

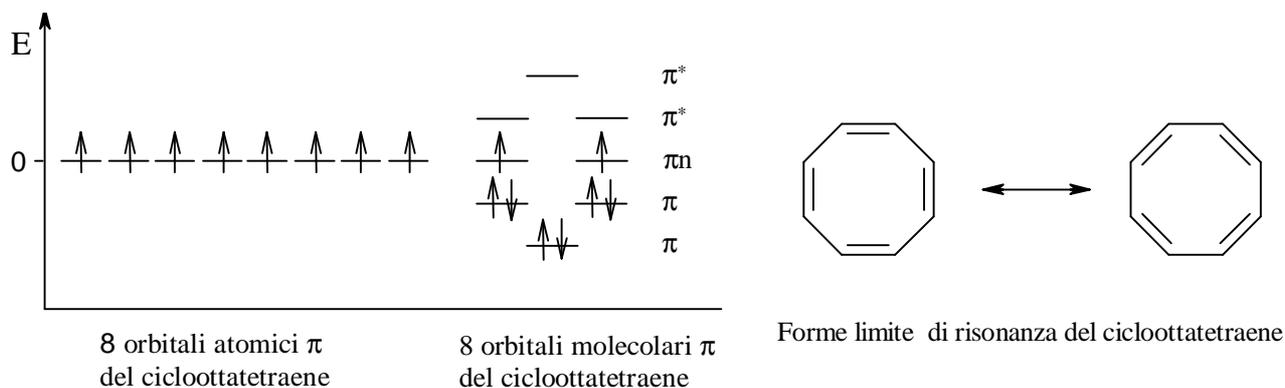


altri quattro un po' meno. Per questioni di simmetria, però, queste situazioni risultano mescolate, infatti i sei carboni sono indistinguibili e non possono giustificare un'orientazione privilegiata degli orbitali. Tuttavia dati sperimentali di **spettroscopia fotoelettronica** hanno dimostrato, strappando elettroni π dalla molecola, che esistono queste leggere differenze nell'ordine di legame come previsto dalla teoria MO.

Concludendo, le due teorie VB e MO, riescono entrambe a spiegare la particolare stabilità dell'anello benzenico e la sua struttura con sei legami identici. La teoria VB, però, risulta molto più semplice ed è la più utilizzata a livello didattico perchè non solo interpreta in modo elementare le proprietà del benzene, ma anche permette di scrivere facilmente i meccanismi di reazione che illustrano l'andamento dettagliato delle reazioni. Ma allora perchè continuare a parlare della teoria MO? In realtà, dato che la teoria MO è fondata in modo più rigoroso sui modelli molecolari simulati al computer, risulta più attendibile in alcune situazioni limite, per esempio, per interpretare la **non aromaticità**, dimostrata sperimentalmente, di molecole come il **cicloottatetraene**.

Questo ha 8 elettroni π e quindi è **non aromatico per la teoria MO** dato che non obbedisce alla regola di Huckel $4n+2$ per la quale sono aromatici anelli con 6 o 10 elettroni π , ma non con 8. Osservando il grafico qui sotto, infatti, si vede che il guadagno extra di energia realizzato dai due elettroni nell'orbitale più stabile viene sprecato dalla coppia di elettroni nei due orbitali π di non legame.

Il cicloottatetraene è invece erroneamente giudicato **aromatico** dalla **teoria VB**, dato che si possono scrivere due forme limite di risonanza identiche e quindi particolarmente stabilizzate come accade per il benzene (vedi figura).



Inoltre la teoria MO viene usata per valutare la reattività delle molecole attraverso lo studio degli orbitali HOMO e LUMO che permettono di apprezzare in modo immediato e intuitivo, con un solo colpo d'occhio, le caratteristiche della molecola "vera". Queste si possono intuire anche utilizzando le forme di risonanza della teoria VB, ma è opportuno fidarsi di queste spiegazioni più semplificate sole se possono essere confermate dall'approccio più rigoroso della teoria MO.

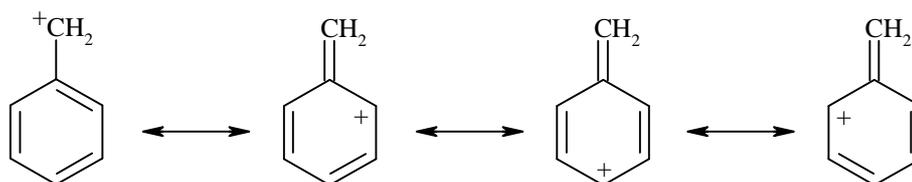
Carbocatione benzenico

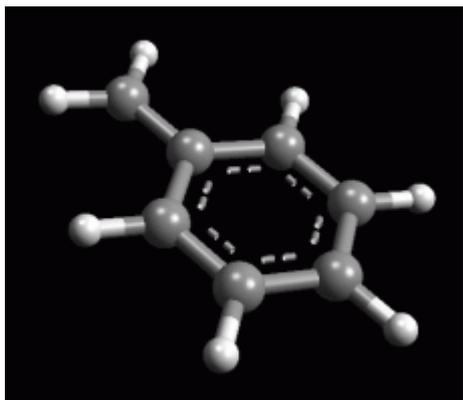
La discussione della stabilità del carbocatione benzenico può essere fatta utilizzando sia la teoria VB che quella MO.

Come è noto il carbocatione benzenico e quello allylico sono tra i più stabili. L'ordine di stabilità dei carbocationi infatti è il seguente:

benzenico > allylico > terziario > secondario > primario > metilico > vinilico > fenilico.

La particolare stabilità del carbocatione benzenico viene giustificata dalla **teoria VB** con la **risonanza** che distribuisce la carica positiva del carbonio benzenico, anche sui carboni in posizione orto e para dell'anello.





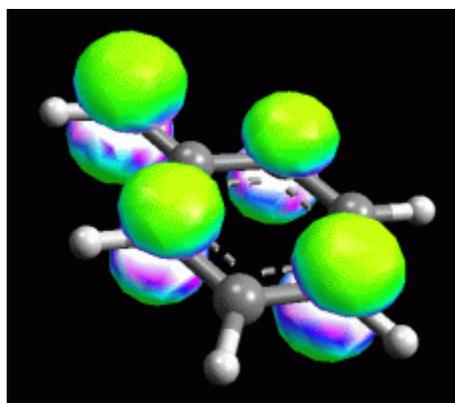
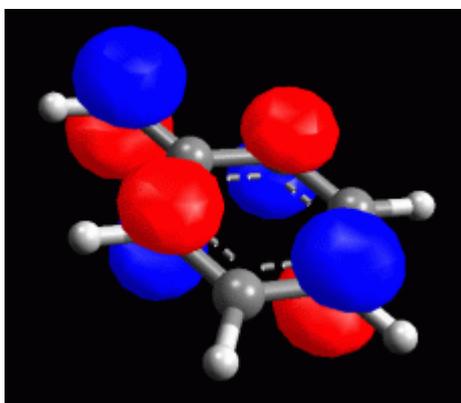
La molecola ha una struttura completamente planare, con tutti i carboni ibridati sp^2 , compreso il carbonio benzilico, il CH_2 legato all'anello. Anche questo CH_2 possiede un orbitale $p\pi$ che si può sovrapporre con il sistema degli orbitali $p\pi$ dell'anello.

La teoria MO, per giustificare la stabilità del carbocatione benzilico, suggerisce di studiare l'orbitale LUMO, il più stabile degli orbitali vuoti di antilegame, quello sul quale giungono gli elettroni di un nucleofilo che attacca il carbocatione.

Come si può vedere nella figura di sinistra qui sotto, l'orbitale LUMO è dislocato su quattro carboni, il carbonio benzilico e i tre carboni nelle posizioni orto e para dell'anello, gli stessi carboni

individuati anche dall'analisi fatta con la teoria VB.

Nell'immagine di destra l'orbitale LUMO è mappato con dei colori che mostrano la carica elettrostatica della molecola. Osservando la figura si vede la distribuzione della carica positiva nelle quattro posizioni e si comprende come una carica positiva così diluita sia molto stabilizzata.



Le due teorie giungono alle stesse conclusioni nella discussione della stabilità del carbocatione benzilico. Ancora una volta la teoria VB si fa preferire per la sua semplicità, mentre la teoria MO si fa preferire per il rigore con cui fa derivare le sue conclusioni dalla risoluzione delle equazioni fondamentali che descrivono la molecola. Inoltre è da apprezzare la capacità della teoria MO di farci comprendere le proprietà della molecola in modo molto intuitivo quasi come se avessimo potuto vedere la molecola vera.

Autore: prof. Mauro Tonellato
ITIS Natta – Padova