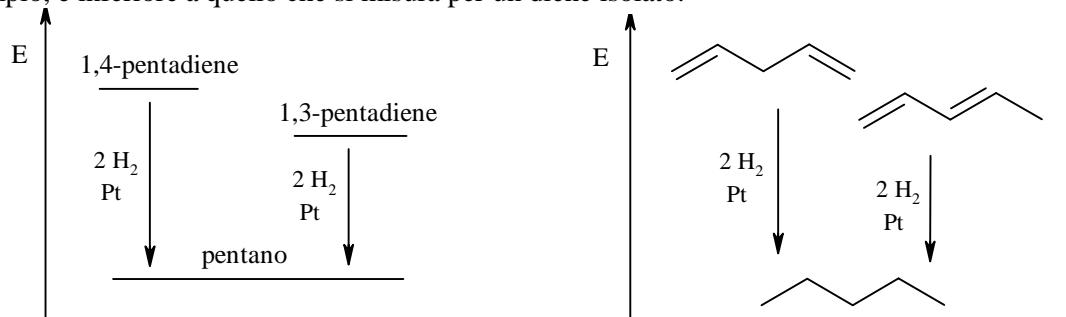


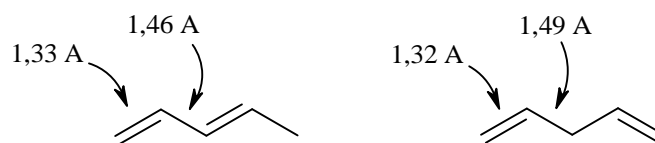
## Dieni coniugati e carbocatione allilico

Un diene si dice **coniugato** quando ha due doppi legami separati da un solo legame singolo come l'1,3-pentadiene. 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, 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.



La differenza di energia è piccola, 3,6 kcal/mol, ma è significativa.

Anche misurazioni delle lunghezze di legame confermano che il diene coniugato ha qualcosa di anomalo. Si osserva infatti che la lunghezza dei suoi doppi legami è un po' maggiore di quella di un normale doppio legame (1,33 Å invece di 1,32 Å). Inoltre la lunghezza del legame centrale è un po' minore di quella di un singolo legame carbonio-carbonio (1,46 Å invece di 1,49 Å). Questo indica che, in un diene coniugato, i due doppi legami sono, in realtà, un po' meno che doppi, mentre il singolo legame centrale ha una piccola percentuale di doppio legame.



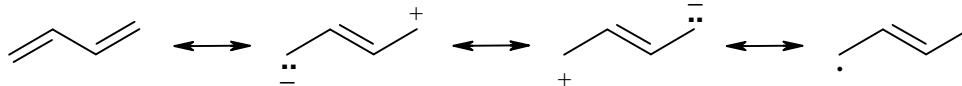
Le due teorie quantomeccaniche che descrivono le molecole, la teoria del legame di valenza VB e la teoria dell'orbitale molecolare MO, cercano entrambe di spiegare queste osservazioni sperimentali sui dieni coniugati. La teoria VB utilizza la **risonanza**, mentre la teoria MO utilizza i **legami** e gli **antilegami**.

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

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

La teoria della risonanza descrive l'1,3-butadiene come un ibrido che può essere rappresentato dalle quattro forme limite di risonanza mostrate qui sotto. La molecola vera non è nessuna delle strutture rappresentate, ma è una via di mezzo tra queste (ibrido di risonanza), in ogni caso è più stabile di ciascuna di loro.



Solo la prima delle quattro forme limite ha due doppi legami, le altre ne hanno solo uno e inoltre sono ioniche o radicaliche e quindi sono meno stabili e contribuiscono 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. Il diene coniugato è quindi più stabile di un diene isolato a causa della risonanza tra i due doppi legami. Come si vede, questa è una spiegazione solo qualitativa.

Anche le osservazioni sperimentali sulle lunghezze anomale dei legami trovano una spiegazione 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 singolo è almeno parzialmente doppio e quindi è giusto che sia un po' più corto (infatti è 1,46 Å invece di 1,49 Å), mentre i doppi legami laterali sono almeno parzialmente singoli, 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 è molto complesso e può essere risolto matematicamente solo facendo particolari semplificazioni e poi utilizzando in modo massiccio la capacità di calcolo del computer.

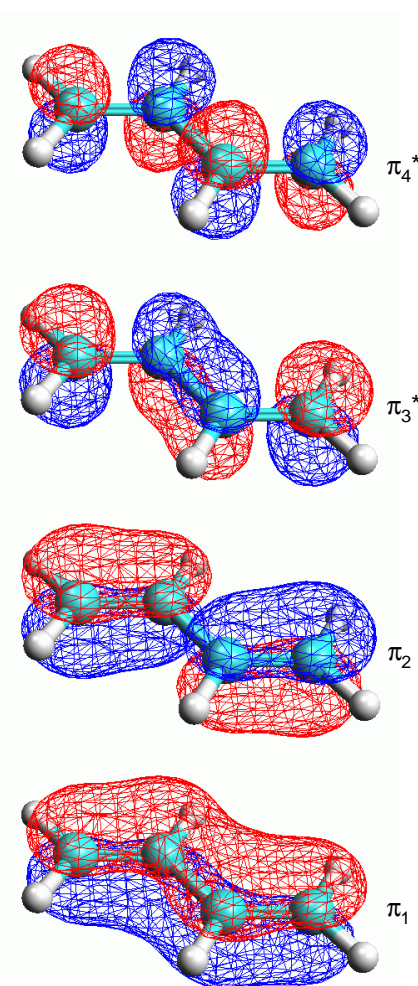
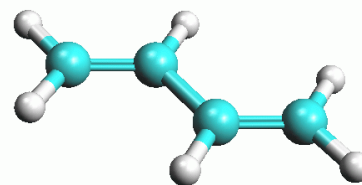
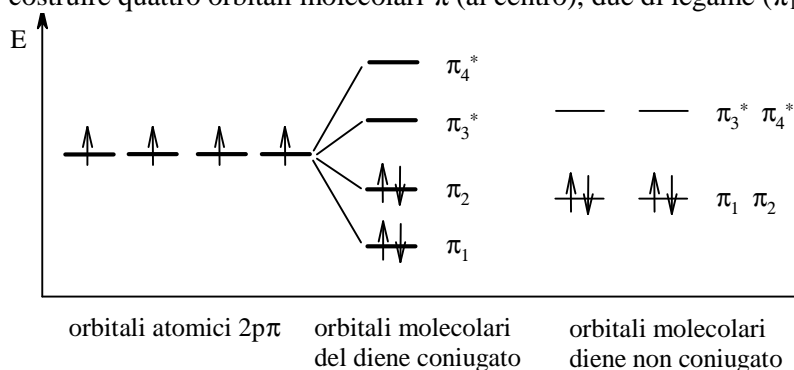
In questa lezione calcoleremo la struttura dell'1,3-butadiene con Arguslab, un programma di modellistica molecolare distribuito gratuitamente.

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

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

Qui tratteremo solo la formazione degli orbitali molecolari  $\pi$  che sono indipendenti da quelli  $\sigma$  rispetto ai quali sono perpendicolari.

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 qui a destra, di un orbitale che abbraccia tutti e quattro gli atomi di carbonio del diene.

In un **diene non coniugato**, 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, i due 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  $1/3 \pi$  ( $\pi_1$ ) più  $1/2 \pi$  ( $\pi_2$ ) 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  $1/3 \pi$  ( $\pi_1$ ) mentre è escluso dal legame  $\pi$  nell'orbitale  $\pi_2$  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 Alilico

Questa trattazione dell'1,3-butadiene secondo la teoria MO è suggestiva, ma non offre significativi vantaggi rispetto alla semplice trattazione VB. Nelle reazioni, poi la tecnica VB è universalmente usata per la flessibilità che offre nel disegnare i meccanismi di reazione.

La teoria MO offre una spiegazione forse più difficile da elaborare, ma fondata sul comportamento realistico della molecola calcolato in base al modello molecolare simulato al computer. E' un po' come se potessimo vedere la **molecola vera** in azione.

Per comprendere la reattività delle molecole, si rivela utile l'esame degli orbitali HOMO e LUMO.

**HOMO** = Highest Occupied Molecular Orbital

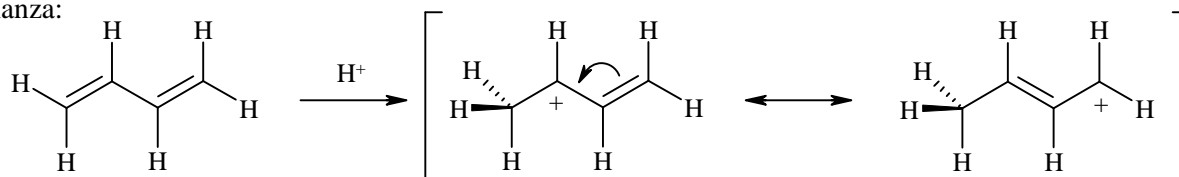
**LUMO** = Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Per capire come si comporta la **molecola** quando **reagisce con un elettrofilo**, bisogna esaminare l'orbitale con gli elettroni di più alta energia, quindi più reattivi: l'orbitale **HOMO** appunto.

Invece, per capire come si comporta la **molecola** quando **reagisce con un nucleofilo**, bisogna esaminare l'orbitale vuoto più conveniente per ospitare i nuovi elettroni in arrivo: l'orbitale **LUMO** appunto.

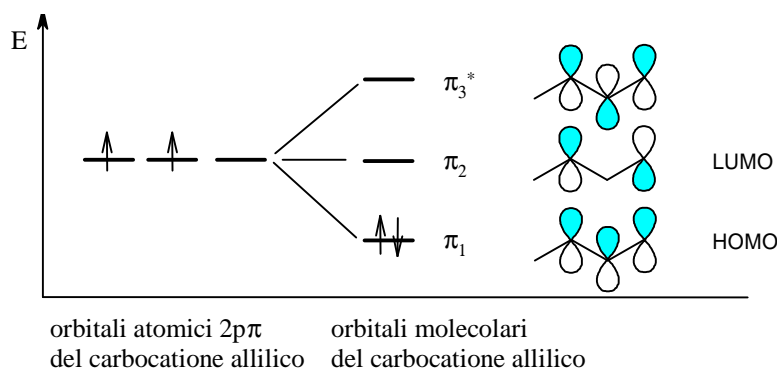
Cercheremo ora di applicare questi concetti per interpretare la particolare **stabilità del carbocatione alilico**.

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

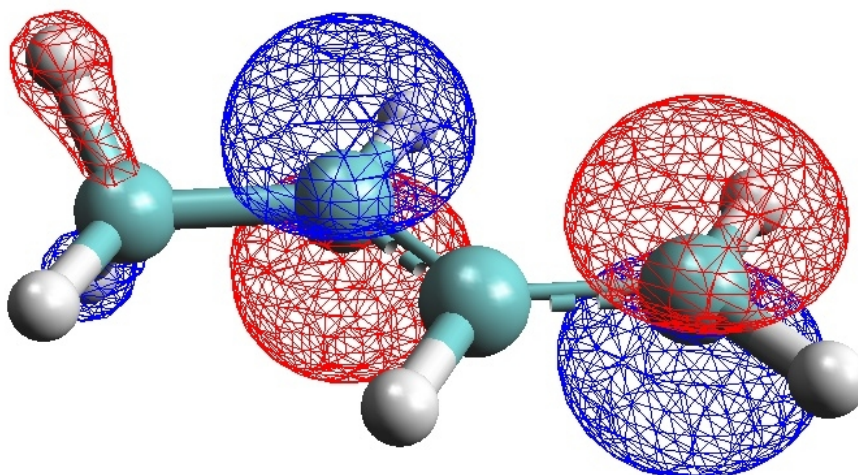


La carica positiva è distribuita sui carboni 2 e 4. Dato che il carbonio 2 è **alilico secondario**, ha un po' più di carica positiva rispetto al carbonio 4, **alilico primario** e questo giustifica la sua maggiore reattività verso i nucleofili, come  $\text{Cl}^-$ .

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

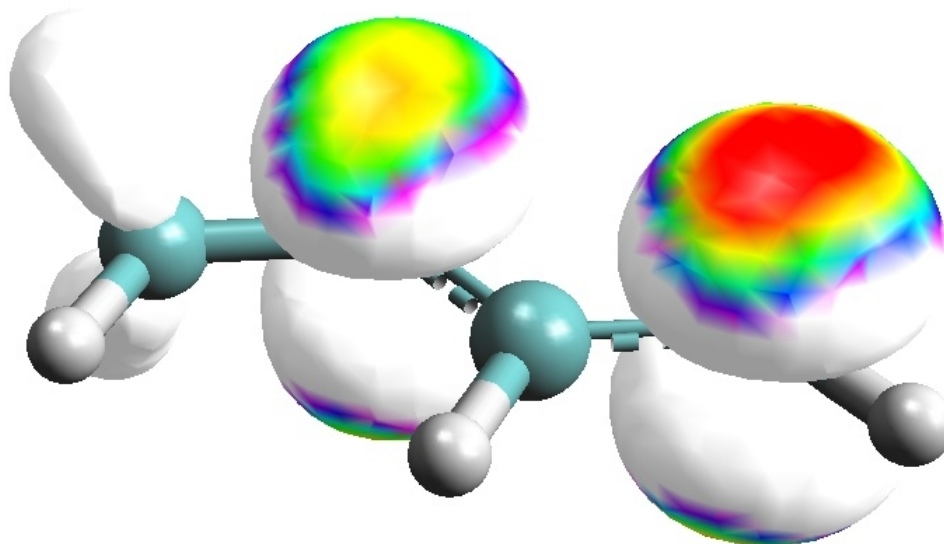


I due elettroni  $\pi$  occupano l'orbitale HOMO  $\pi_1$ , mentre l'orbitale LUMO  $\pi_2$  (non legame) e  $\pi_3^*$  (antilegame) restano vuoti. Il primo orbitale vuoto, LUMO  $\pi_2$ , è quello dove giungono gli attacchi nucleofili al carbocatione alilico. La sua struttura descrive quindi i **punti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



E' localizzato prevalentemente sui carboni 2 e 4, ma si estende anche sugli idrogeni del carbonio 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 dell'iperconiugazione, VB).

Se calcoliamo la **distribuzione della carica elettrica positiva** del carbocatione e la sovrapponiamo all'orbitale LUMO, otteniamo la figura qui sotto dove si vede che i due lobi dell'orbitale LUMO hanno una diversa quantità di carica positiva.



I colori esprimono una carica positiva che va da +2.7 a +3.1 passando da rosso a giallo, verde, ciano, blu, magenta e bianco.

Il carbonio C2 (giallo) è quindi un po' più positivo del C4 (rosso), questo ci aiuta a capire perché l'attacco di un nucleofilo (per esempio  $Cl^-$ ) sia un po' più probabile sul C2 (giallo) piuttosto che sul C4 (rosso), infatti l'attacco avviene per l'80% sul C2 e solo per il 20% sul C4.

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

Per concludere si osservi che  $p_2$  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  $\pi_2$ . Una situazione del tutto simile si verifica anche nella posizione benzilica.

