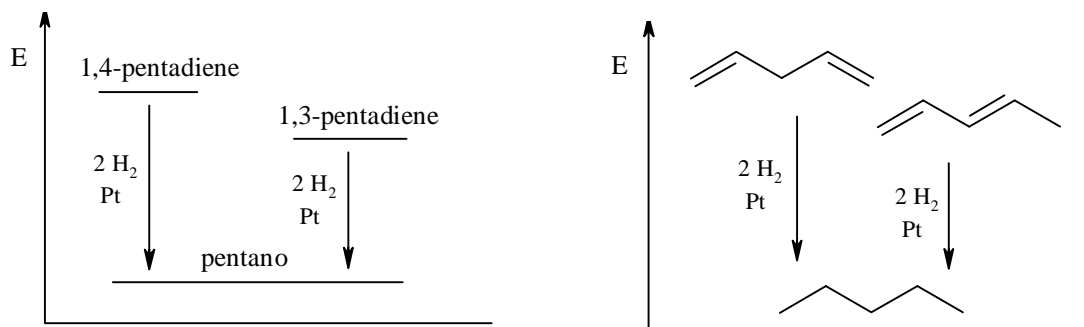


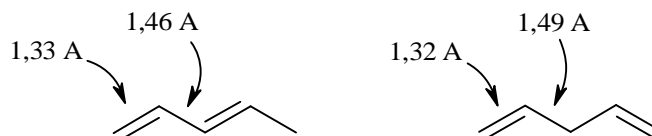
## Dieni coniugati e carbocatione allilico

I due doppi legami di un diene si dicono coniugati quando sono separati da un solo singolo legame come nell'1,3-pentadiene. Se invece i due doppi legami sono più distanti allora vengono definiti isolati come nell'1,4-pentadiene. I dieni coniugati mostrano una particolare stabilità che può essere anche misurata sperimentalmente. Per esempio, il calore di idrogenazione di un diene coniugato è inferiore a quello che si osserva per un diene isolato.



La differenza di energia è piccola, 3,6 kcal/mol, ma è significativa. La maggiore stabilità dell'1,3-pentadiene è dovuta alla sua particolare struttura con due doppi legami coniugati.

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 diene non coniugato (1,33 Å contro 1,32 Å). Inoltre la lunghezza del legame centrale è un po' più corta di quella di un singolo legame carbonio-carbonio (1,46 Å contro 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 ha una piccola percentuale di doppio legame.



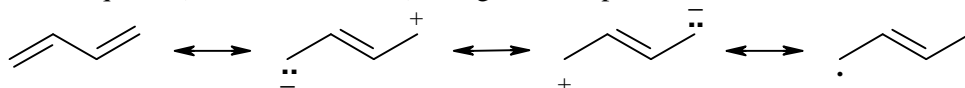
Le due teorie quantomeccaniche che descrivono le molecole, la teoria del legame di valenza VB e la teoria dell'orbitale molecolare MO, cercano entrambe di spiegare queste osservazioni sperimentali sui dieni coniugati. La teoria VB utilizza la risonanza e la teoria MO utilizza i legami e gli antilegami.

La teoria VB è quella più usata perchè la risonanza è concettualmente semplice e fa uso di strutture molecolari facili da disegnare. La teoria MO, invece, fa uso degli orbitali molecolari che sono molto complessi da calcolare e non sono facili da disegnare.

Negli ultimi tempi, però, le cose sono cambiate, infatti ora sono disponibili computer più potenti e nuovi software che risolvono in modo efficace i problemi di calcolo e disegno della teoria MO. Questi programmi eseguono calcoli sofisticati a partire dall'equazione di Schroedinger e rappresentano poi nello spazio le molecole con un'ottima grafica tridimensionale.

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

La teoria della risonanza descrive l'1,3-butadiene come un ibrido che può essere rappresentato dalle 4 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. Si osserva infatti



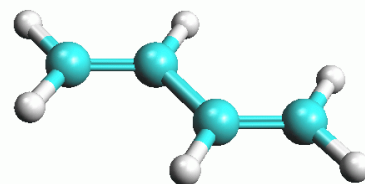
che solo la prima delle quattro strutture forma due doppi legami, le altre hanno un legame in meno (inoltre sono ioniche o radicaliche) e quindi sono meno stabili, ma anche se sono poco stabili, giustificano la maggiore stabilità della molecola vera rispetto alla prima struttura, quella con i due doppi legami, ma priva di risonanza. Il diene coniugato è quindi più stabile di un diene normale a causa della risonanza tra i due doppi legami. Inoltre si osserva che nelle forme limite 2, 3 e 4, il legame centrale è doppio, mentre i due legami laterali sono singoli. Questo giustifica, almeno in modo qualitativo, le osservazioni sperimentali sulle lunghezze anomale dei legami.

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

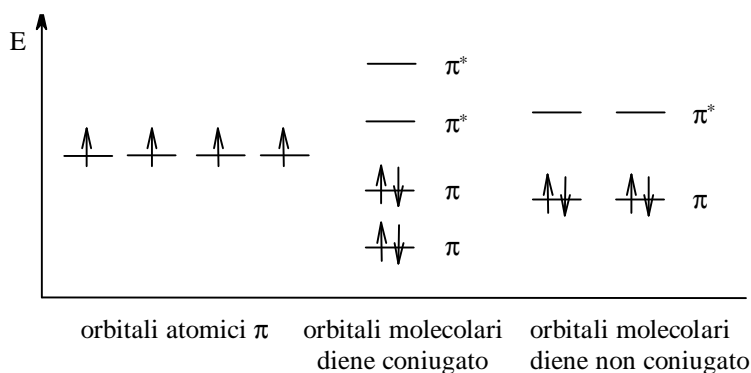
L'approccio della teoria MO è quello di trovare la struttura più stabile per la molecola calcolando la struttura di tutti i legami e gli antilegami che si formano nella molecola a partire dai campi elettrostatici dei nuclei e di tutti gli elettroni presenti. E' un compito molto difficile che può essere 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 usando Arguslab, un programma professionale che, fino a qualche tempo fa, era usato per la ricerca, ma che ora viene distribuito gratuitamente per scopi didattici (vedi *chimica al computer* sul sito [www.pianetachimica.it](http://www.pianetachimica.it)).

Con Arguslab si ottiene la struttura molecolare mostrata qui a lato. Il sistema dienico ha assunto una struttura planare. Solo così, infatti, i 4 orbitali  $\pi$  sui 4 carboni possono interagire tra loro in modo ottimale.



Prima di continuare, ricordiamo la trattazione riportata sui libri di testo di chimica organica sulla formazione degli orbitali molecolari  $\pi$  nei dieni coniugati. Come si vede nella figura qui sotto, i quattro orbitali atomici  $\pi$  vengono utilizzati per costruire quattro orbitali molecolari  $\pi$ , due di legame e due di antilegame.



I due orbitali di legame sono completamente occupati dai quattro elettroni  $\pi$ , mentre gli orbitali di antilegame sono vuoti.

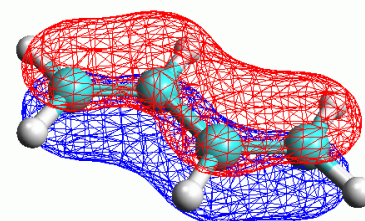
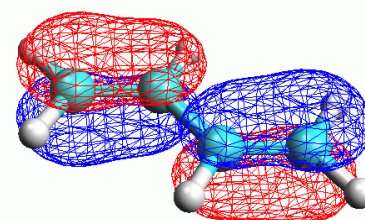
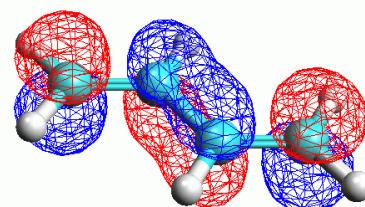
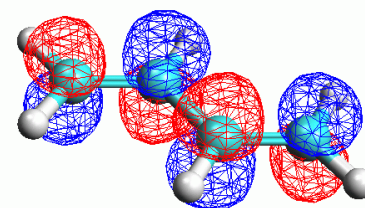
La stabilità del **diene coniugato** deriva dal fatto che uno dei due orbitali  $\pi$  di legame è particolarmente stabilizzato, si tratta, come si vede qui a destra, di un orbitale che abbraccia tutti e quattro gli atomi di carbonio del diene.

In un **diene non coniugato**, invece, i due orbitali  $\pi$  di legame hanno la stessa energia, questo porta ad una situazione sostanzialmente meno stabile.

Questa trattazione è dovuta al lavoro pionieristico di Huckel e ha richiesto anni di lavoro. Oggi, usando Arguslab, in pochi minuti possiamo ottenere gli stessi suoi 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 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 i due legami estremi hanno un ordine di legame  $\pi$  pari a  $1/3 \pi$  (orbitale 1) più  $1/2 \pi$  (orbitale 2) cioè in totale  $5/6 \pi$  e quindi possiedono meno di un doppio legame.

Il legame centrale ha un ordine di legame  $\pi$  pari a  $1/3 \pi$  (orbitale 1) mentre è escluso dal legame  $\pi$  nell'orbitale 2 e quindi, in totale, possiede  $1/3$  di carattere di doppio legame.



I quattro orbitali molecolari  $\pi$  del diene coniugato

## Carbocatione Allilico

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 però 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.

In particolare, per comprendere la reattività delle molecole, si rivela utile l'esame degli orbitali chiamati HOMO e LUMO.

HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital

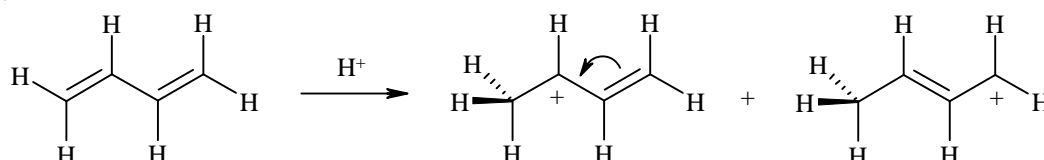
LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital

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

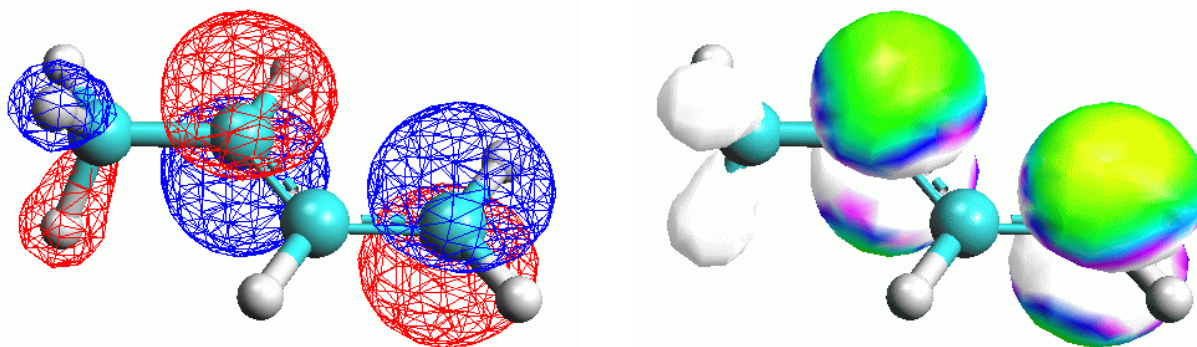
Cercheremo ora di applicare questi concetti per interpretare la particolare stabilità del carbocatione allilico.

**La teoria VB** dice che la stabilità del carbocatione allilico si spiega con le seguenti 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** suggerisce di studiare l'orbitale LUMO del carbocatione allilico che è mostrato qui di seguito a sinistra.



Questo è l'orbitale vuoto di più bassa energia sul quale possono giungere gli elettroni di un nucleofilo che attacca la molecola. L'orbitale è localizzato sui carboni 2 e 4 e inoltre si osserva una certa densità elettronica che si estende anche sugli idrogeni del carbonio 1. Questo ci aiuta a capire perché i metili sostituenti in un sistema  $\pi$  contribuiscono a stabilizzarlo, infatti mettono in comune col sistema degli orbitali  $p\pi$  i loro orbitali  $sp^3$  sigma e questo estende la coniugazione della nuvola elettronica  $\pi$ . (un effetto simile è previsto anche dalla teoria dell'iperconiugazione, VB). Se calcoliamo la distribuzione della carica elettrica positiva presente nella molecola rispetto all'orbitale LUMO, otteniamo la figura qui sopra a destra dove si vede che la carica positiva è in effetti distribuita sui carboni 2 e 4 e in parte anche sugli idrogeni del C1. Anche qui la maggior quantità di carica positiva intorno al C2 (più verde) aiuta a capire perché l'attacco di un nucleofilo (per esempio  $\text{Cl}^-$ ) sia un po' più probabile sul C2 piuttosto che sul C4 (80% contro 20%).

Anche nella descrizione del carbocatione allilico, dunque, le due teorie giungono alle stesse conclusioni.

Autore: prof. Mauro Tonellato  
ITIS Natta – Padova