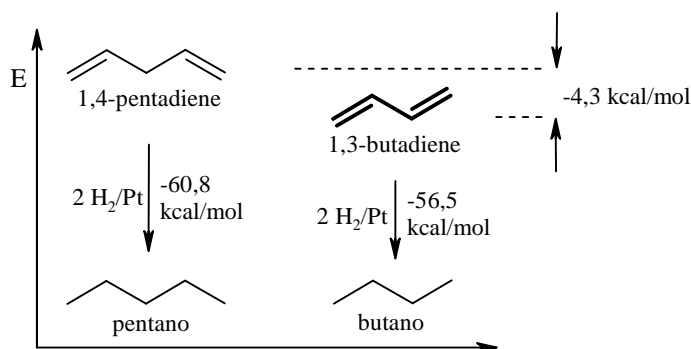
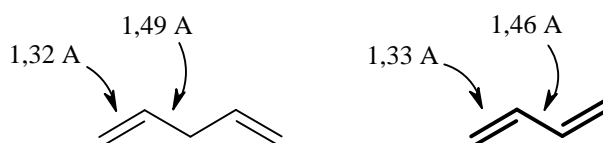


Dieni coniugati e carbocatione allilico

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 sono un po' meno che doppi, mentre il singolo legame centrale ha una piccola percentuale di doppio legame.



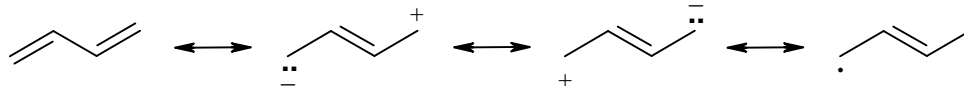
Le due teorie quantomeccaniche che descrivono le molecole, la teoria del legame di valenza VB e la teoria dell'orbitale molecolare MO, cercano entrambe di spiegare queste osservazioni sperimentali sui dieni coniugati. La teoria VB utilizza la **risonanza**, mentre la teoria MO utilizza i **legami** e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

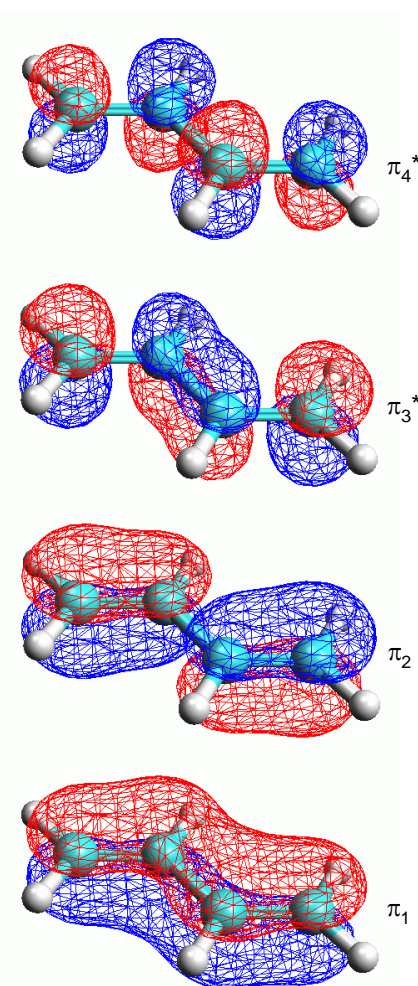
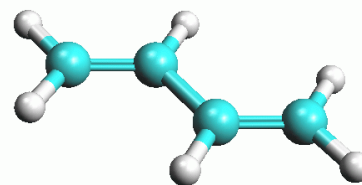
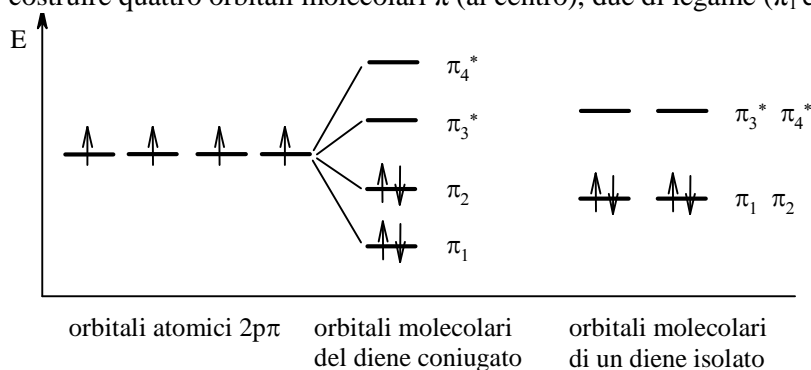
In questa lezione calcoleremo la struttura dell'1,3-butadiene con Arguslab, un programma di modellistica molecolare distribuito gratuitamente.

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 tratteremo solo la formazione degli orbitali molecolari π che sono indipendenti da quelli σ 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 π (al centro), due di legame (π_1 e π_2) e due di antilegame (π_3^* e π_4^*).



I quattro orbitali molecolari π del diene coniugato

I due orbitali di legame π_1 e π_2 sono completamente occupati dai quattro elettroni π , mentre gli orbitali di antilegame π_3^* e π_4^* sono vuoti.

La stabilità del **diene coniugato** deriva dal fatto che uno dei due orbitali π di legame (π_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 π_1 e π_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 π di un diene coniugato, 1,3-butadiene.

L'orbitale più in basso (π_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 π_1 abbraccia tre legami e quindi realizza in ognuno $1/3$ di legame π . Mentre l'orbitale π_2 abbraccia solo i due legami esterni e quindi in ognuno realizza $1/2$ di legame π . Dunque, i legami estremi hanno un ordine di legame π pari a $1/3 \pi$ (π_1) più $1/2 \pi$ (π_2) cioè in totale $5/6 \pi$ e quindi possiedono meno di un doppio legame. Il legame centrale, invece, ha un ordine di legame π pari a $1/3 \pi$ (π_1) mentre è escluso dal legame π nell'orbitale π_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 π 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 flessibilità che offre nel 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.

Per comprendere la reattività delle molecole, è necessario esaminare gli orbitali HOMO e LUMO.

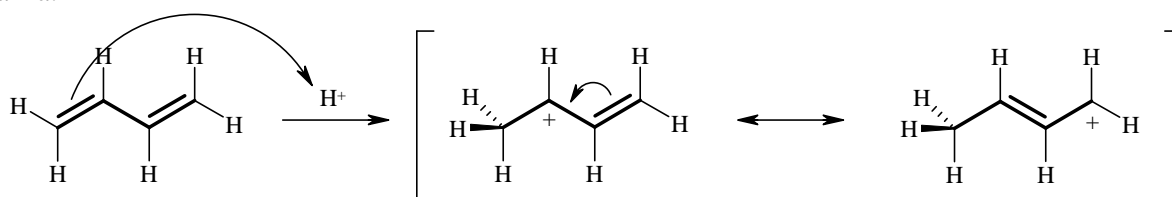
HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital. **LUMO** = Lowest Unoccupied Molecular Orbital

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.

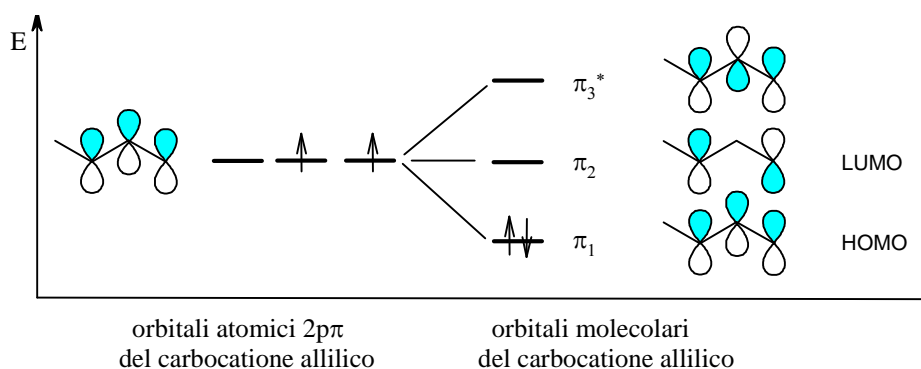
Applichiamo questo approccio per interpretare la particolare **stabilità del carbocatione allilico** che si forma quando l'1,3-butadiene è trattato in ambiente acido.

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



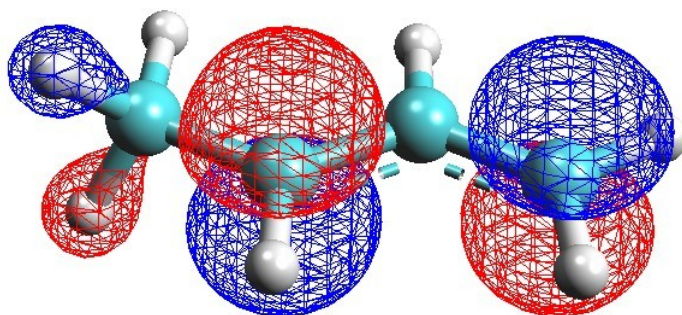
La carica positiva è distribuita sui carboni 2 e 4. Dato che il carbonio 2 è **allilico secondario**, ha un po' più di carica positiva rispetto al carbonio 4, **allilico primario** e questo giustifica la sua maggiore reattività verso i nucleofili, come Cl^- .

La **teoria MO** descrive il sistema π del carbocatione allilico come segue: a partire dai tre orbitali atomici $2p\pi$, si ottengono tre orbitali molecolari π_1, π_2, π_3^* :



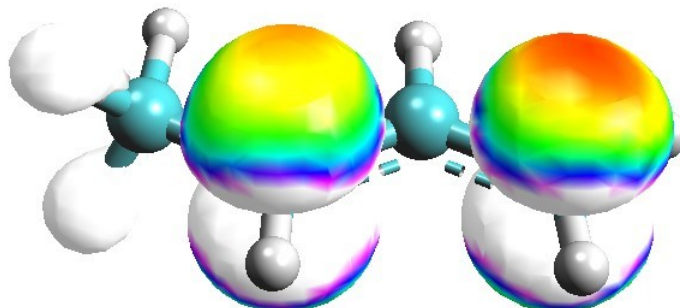
I due elettroni π occupano l'orbitale HOMO π_1 , mentre l'orbitale LUMO π_2 (non legame) e π_3^* (antilegame) restano vuoti. Il primo orbitale vuoto, LUMO π_2 , è quello dove giungono gli attacchi nucleofili al carbocatione allilico. La struttura dell'orbitale LUMO descrive quindi i **punti che possono 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 C1. Questo ci aiuta a capire perché i metili sostituenti in un sistema π 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 π (un effetto simile è previsto dalla teoria dell'iperconiugazione, VB). Notate che i lobi dell'orbitale sul C2 sono un po' più grandi di quelli sul C4. Questa piccola differenza di dimensioni potrebbe già spiegarci perchè l'attacco di un nucleofilo (Cl^-) avviene preferenzialmente sul C2. 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 mostrano come è distribuita la carica positiva. Otteniamo la figura qui sotto dove si vede che i due lobi dell'orbitale LUMO sul C2 e sul C4 hanno colori diversi e quindi una diversa quantità di carica positiva.



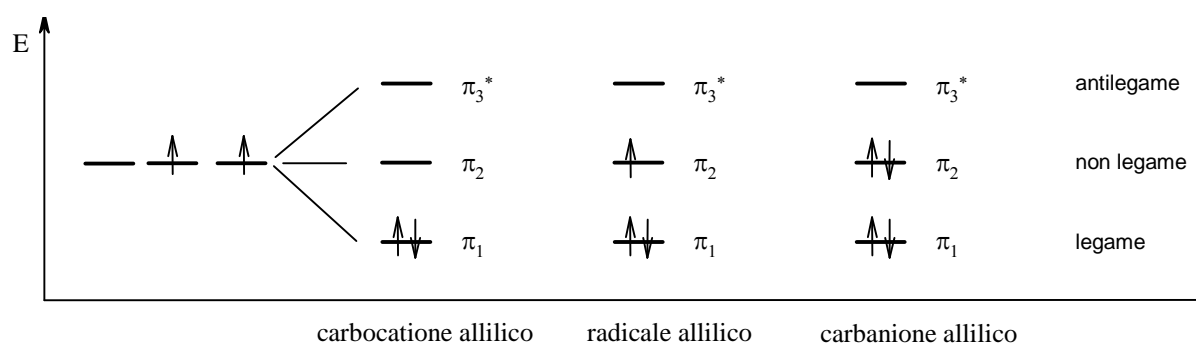
In questa figura, i colori rosso, giallo, verde, ciano, blu, magenta e bianco rappresentano una scala di cariche positive che va da +0.25 a +0.4.

In base a questa scala, deduciamo che il lobo dell'orbitale sul C2 (giallo) è un po' più positivo di quello sul C4 (rosso). Questo ci aiuta a capire perché l'attacco di un nucleofilo (Cl^-) è un po' più probabile sul C2 (lobo più grande e più positivo) piuttosto che sul C4 (lobo più piccolo e meno positivo), 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 lo faccia in modo più qualitativo.

Per concludere si osservi che π_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 π_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 π_2 e il **carbanione allilico** che ha due elettroni in π_2 . In tutti e tre i casi, la molecola è stabilizzata dai due elettroni che riempiono l'orbitale π_1 di legame.

Una situazione del tutto simile si verifica anche nella posizione benzilica.



Autore: prof. Mauro Tonellato
ITI Marconi – Padova