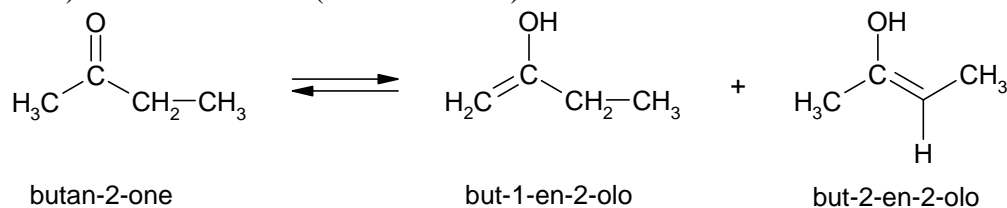


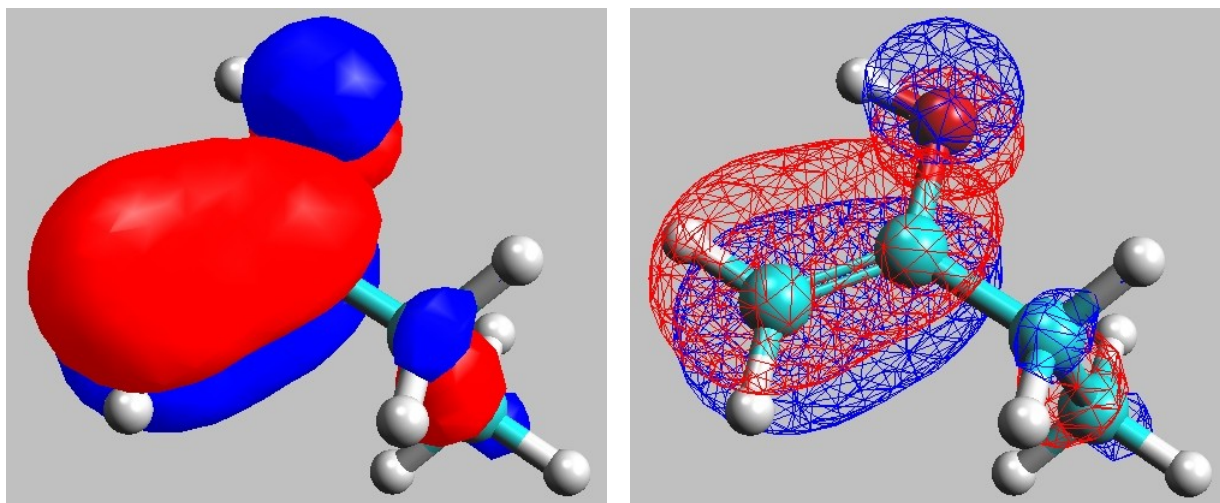
Enolo mono e disostituito del 2-butanone

La tautomeria cheto enolica del butan-2-one può produrre due diversi enoli, uno monosostituito (but-1-en-2-olo) e uno disostituito (but-2-en-2-olo).



Usando un programma di modellistica molecolare (ArgusLab), abbiamo costruito tutte e tre queste molecole e ne abbiamo calcolato le energie di formazione.

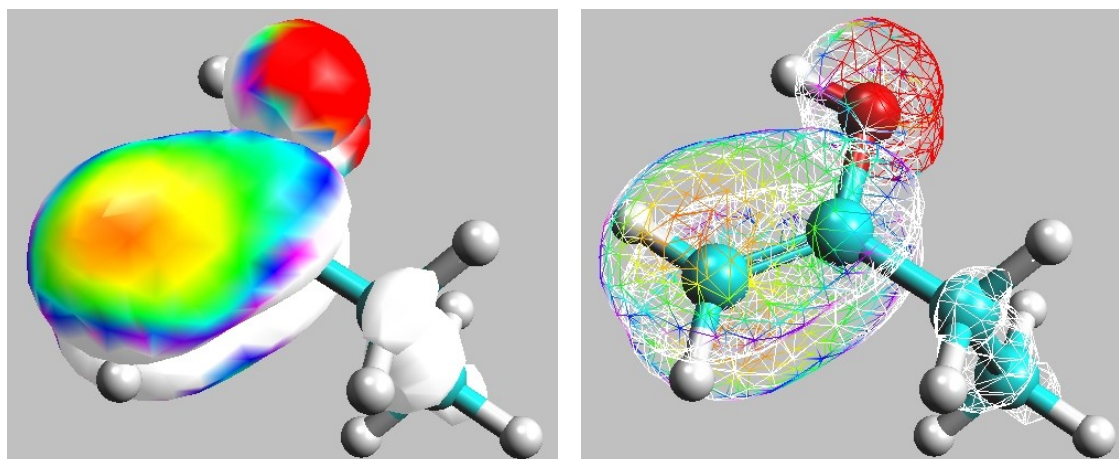
Nella figura seguente è riportato l'**enolo monosostituito** but-1-en-2-olo con il suo orbitale HOMO.



Enolo monosostituito – orbitale HOMO (generato con ArgusLab)

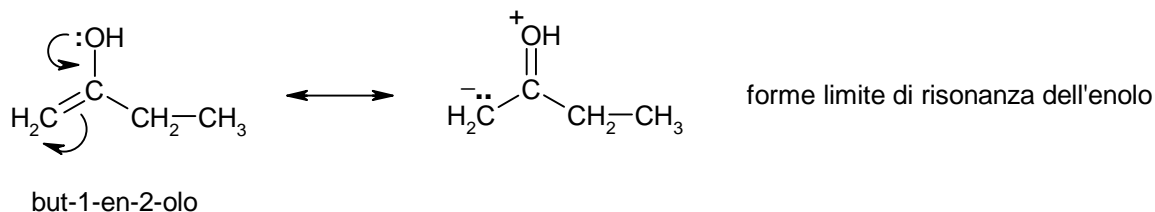
La teoria MO, per spiegare il **carattere nucleofilo dell'enolo**, studia l'orbitale **HOMO**, l'orbitale pieno di più alta energia. Questo è un orbitale pigraco, cioè ha densità zero sul piano molecolare. Come si vede in figura, l'orbitale HOMO è costituito dagli orbitali 2p π del doppio legame (tra C1 e C2) e dall'orbitale 2p π dell'ossigeno che interagendo tra loro determinano le caratteristiche nucleofile dell'enolo. L'orbitale HOMO si estende anche agli orbitali sp^3 del carbonio vicino (C3) e questo spiega perché gli enoli più sostituiti sono più stabili. Infine, l'orbitale è più grosso e più negativo in corrispondenza del C1, il carbonio alfa che porta l'attacco nucleofilo.

La carica negativa sul C1 (piccola macchia rossa) si vede meglio nella figura seguente nella quale il potenziale elettrostatico è stato mappato sulla superficie dell'orbitale HOMO (bianco, viola, blu, ciano, verde, giallo, rosso, indicano cariche da positive a negative, da +0,04 a -0,03).



Enolo monosostituito – orbitale HOMO mappato col potenziale elettrostatico (ArgusLab)

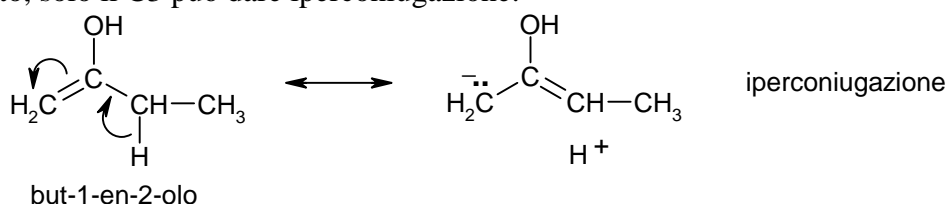
La teoria VB spiega le caratteristiche dell'enolo con la risonanza. L'enolo può essere rappresentato dalle seguenti forme limite di risonanza:



Qui si vede che gli elettroni di non legame dell'ossigeno interagiscono con il doppio legame dell'enolo.

Nella seconda forma limite si vede una carica negativa che affiora sul carbonio alfa terminale (C1) e questo giustifica il carattere nucleofilo del carbonio alfa.

Il fatto che gli **enoli più sostituiti sono più stabili** è spiegato dalla teoria VB con l'**iperconiugazione**, una particolare risonanza nella quale sono coinvolti sia legami sigma che pi greco. Nell'enolo monosostituito, solo il C3 può dare iperconiugazione:

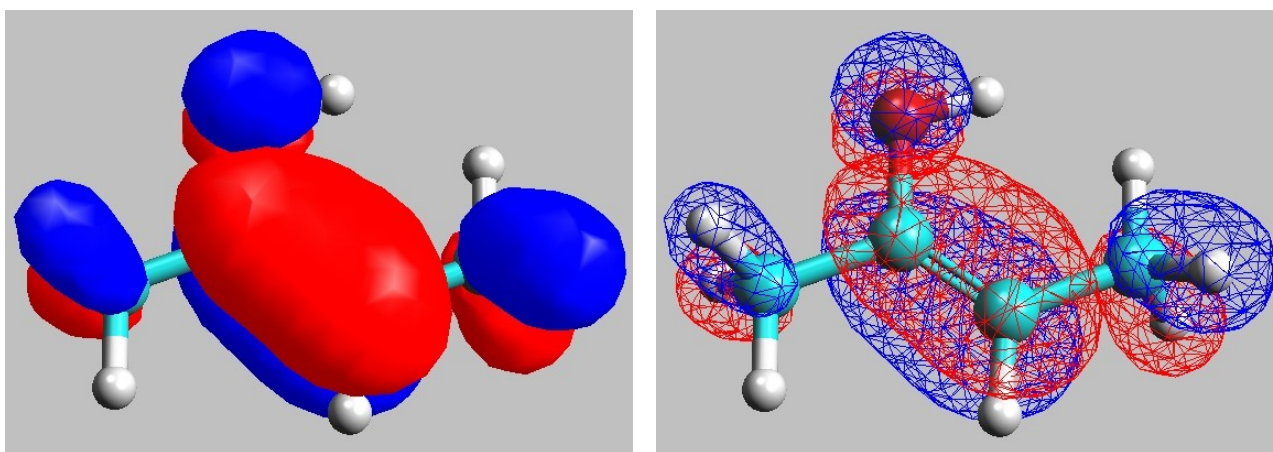


Nella seconda forma limite, si sacrificano un legame sigma C-H e un doppio legame C=C per fare un nuovo doppio legame C=C molto più debole perchè ottenuto sovrapponendo un orbitale 2p π con un orbitale sp^3 .

Fin qui le due teorie MO e VB, pur con un approccio diverso, sono concordi nel descrivere i vari aspetti della reattività dell'enolo.

La teoria MO, però, grazie all'approccio quantomeccanico, permette di fare di più: usando il programma di modellistica molecolare ArgusLab, non solo abbiamo disegnato l'enolo e il suo orbitale HOMO, ma abbiamo anche calcolato l'entalpia di formazione dell'enolo monosostituito ottenendo: $\Delta H_f = -44,17$ kcal/mol.

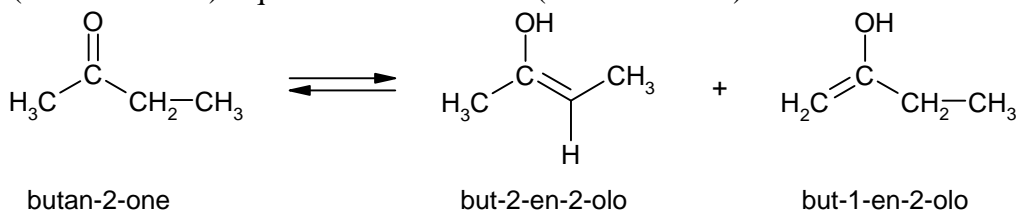
Nella figura seguente è riportato l'**enolo disostituito** but-2-en-2-olo con il suo orbitale HOMO.



Enolo disostituito – orbitale HOMO (generato con ArgusLab)

L'orbitale HOMO, l'orbitale pieno di più alta energia, contiene gli elettroni responsabili del comportamento **nucleofilo** dell'enolo. In figura si vede che l'orbitale HOMO è costituito dal doppio legame C=C e dall'orbitale 2p π dell'ossigeno che interagiscono tra loro come suggeriscono anche le forme limite di risonanza della teoria VB mostrate più avanti. L'orbitale HOMO, però, si estende anche agli orbitali sp^3 dei carboni sostituenti C1 e C4 e questo contribuisce a stabilizzarlo.

Consideriamo ancora i due prodotti della tautomeria cheto enolica del butan-2-one, cioè l'enolo disostituito (but-2-en-2-olo) e quello monosostituito (but-1-en-2-olo).



$$\Delta H_f = -57,84 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_f = -49,96 \text{ kcal/mol}$$

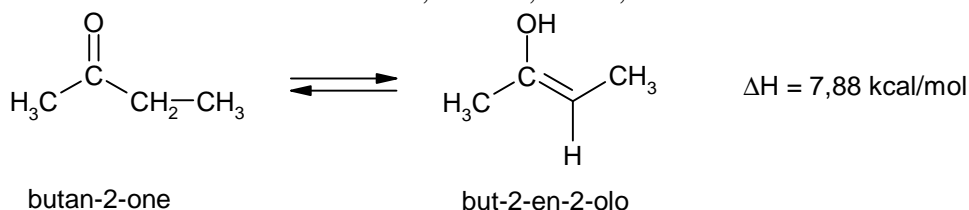
$$\Delta H_f = -44,17 \text{ kcal/mol}$$

La molecola con il più basso ΔH_f è la più stabile, quindi il chetone (-57,84 kcal/mol) è più stabile dell'enolo disostituito (-49,96 kcal/mol), che a sua volta è più stabile dell'enolo monosostituito (-44,17 kcal/mol). Sapendo che:

$$\Delta H_{\text{reazione}} = \Delta H_f \text{ prodotti} - \Delta H_f \text{ reagenti}$$

possiamo calcolare il ΔH della reazione di tautomeria chetoenolica tra chetone ed enolo disostituito.

$$\Delta H_{\text{reazione}} = -49,96 + 57,84 = 7,88 \text{ kcal/mol}$$



Usando l'equazione che mette in relazione l'energia libera standard ΔG° con la K di equilibrio

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

e supponendo che ΔH° non sia molto diverso da ΔG° (vale infatti la relazione $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$) possiamo calcolare la K di equilibrio della reazione. I dati da introdurre nell'equazione sono:

$$\Delta G^\circ = 7,88 \text{ kcal/mol} = 7,88 \cdot 4184 \text{ J/mol} \quad R = 8,31 \text{ J/(mol K)} \quad T = 298 \text{ K}$$

$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT$$

$$\ln K = -7,88 \cdot 4184 / 8,31 \cdot 298$$

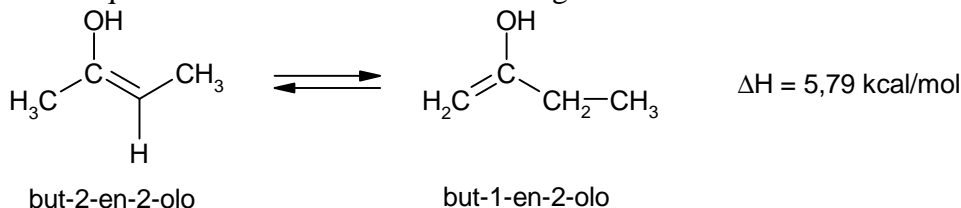
$$\ln K = -32970 / 2476 = -13,32 \quad K = 1,65 \cdot 10^{-6}$$

Dato che $K = [\text{enolo}] / [\text{chetone}]$ cioè $[\text{chetone}] = [\text{enolo}] / K$ deduciamo che si forma una molecola di enolo ogni $1/K$ molecole di chetone, cioè ogni $1/1,65 \cdot 10^{-6}$ molecole di chetone.

Quindi si forma una molecola di enolo ogni 600000 molecole di chetone: la concentrazione di enolo è davvero bassa!

Ci si può anche chiedere quanto enolo disostituito si forma in rapporto a quello monosostituito.

Si può rispondere a questa domanda considerando la seguente reazione:



Si può calcolare la K di equilibrio usando l'equazione vista prima $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

$$\ln K = -5,79 \cdot 4184 / 8,31 \cdot 298 = -9,78 \quad K = 5,66 \cdot 10^{-5}$$

Quindi si forma una molecola di enolo monosostituito ogni $1/K$ (cioè $1/5,66 \cdot 10^{-5}$) molecole di enolo disostituito.

Quindi si forma una molecola di enolo monosostituito ogni 18000 molecole di enolo disostituito.

Possiamo concludere che l'enolo all'equilibrio è pochissimo (1 ogni 600000 molecole di chetone) e si forma in modo quasi esclusivo l'enolo più sostituito (18000 volte più abbondante dell'altro).