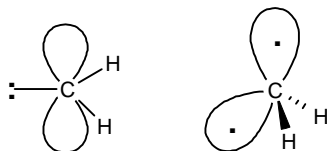
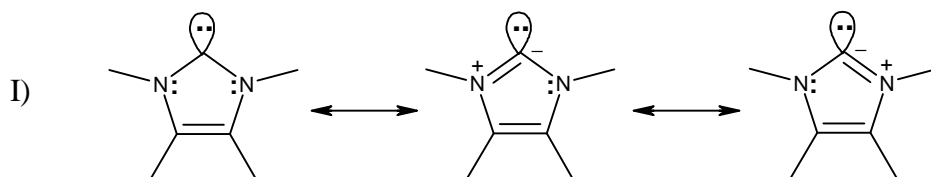


### Problema 23 Persistent Carbenes

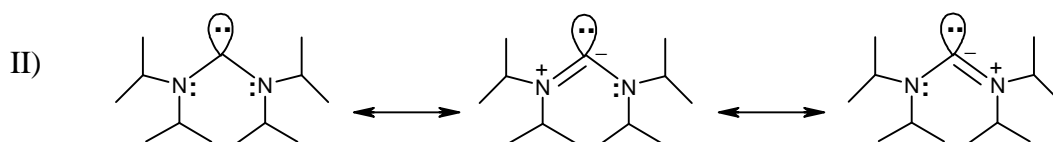
a) Le strutture di Lewis del carbene singoletto e tripletto sono mostrate qui sotto, la prima è ibridata  $sp^2$  con la coppia di elettroni appaiati (singoletto) e con l'orbitale  $2p_z$  vuoto, la seconda è ibridata  $sp^3$  con due orbitali con elettroni spaiati (tripletto):



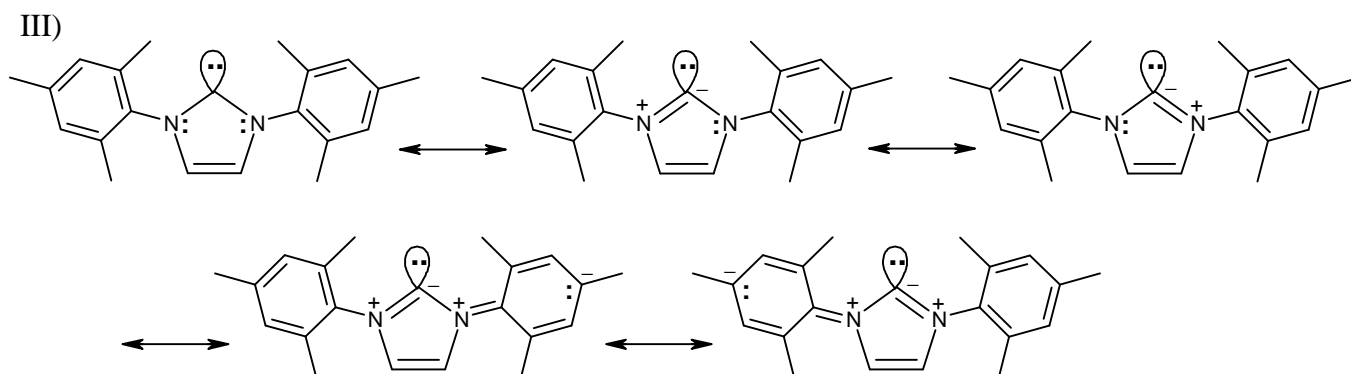
b) Le forme di risonanza delle 4 molecole date I-IV sono le seguenti.



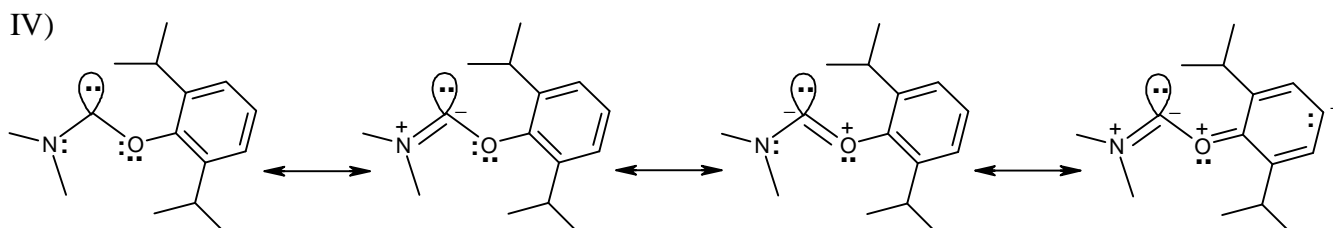
La molecola I è stabile perchè è aromatica infatti il sistema coniugato dell'anello ha 6 elettroni  $\pi$ .



La molecola II è stabile perchè è un sistema allilico con 4 elettroni  $\pi$  che quindi occupano l'orbitale di legame e quello di non legame, lasciando vuoto l'orbitale di antilegame.



La molecola III è stabile perchè oltre al sistema allilico negli atomi centrali, ha una risonanza con gli anelli benzenici che produce forme di tipo chinonico con 5 orbitali  $\pi$  paralleli tra loro.

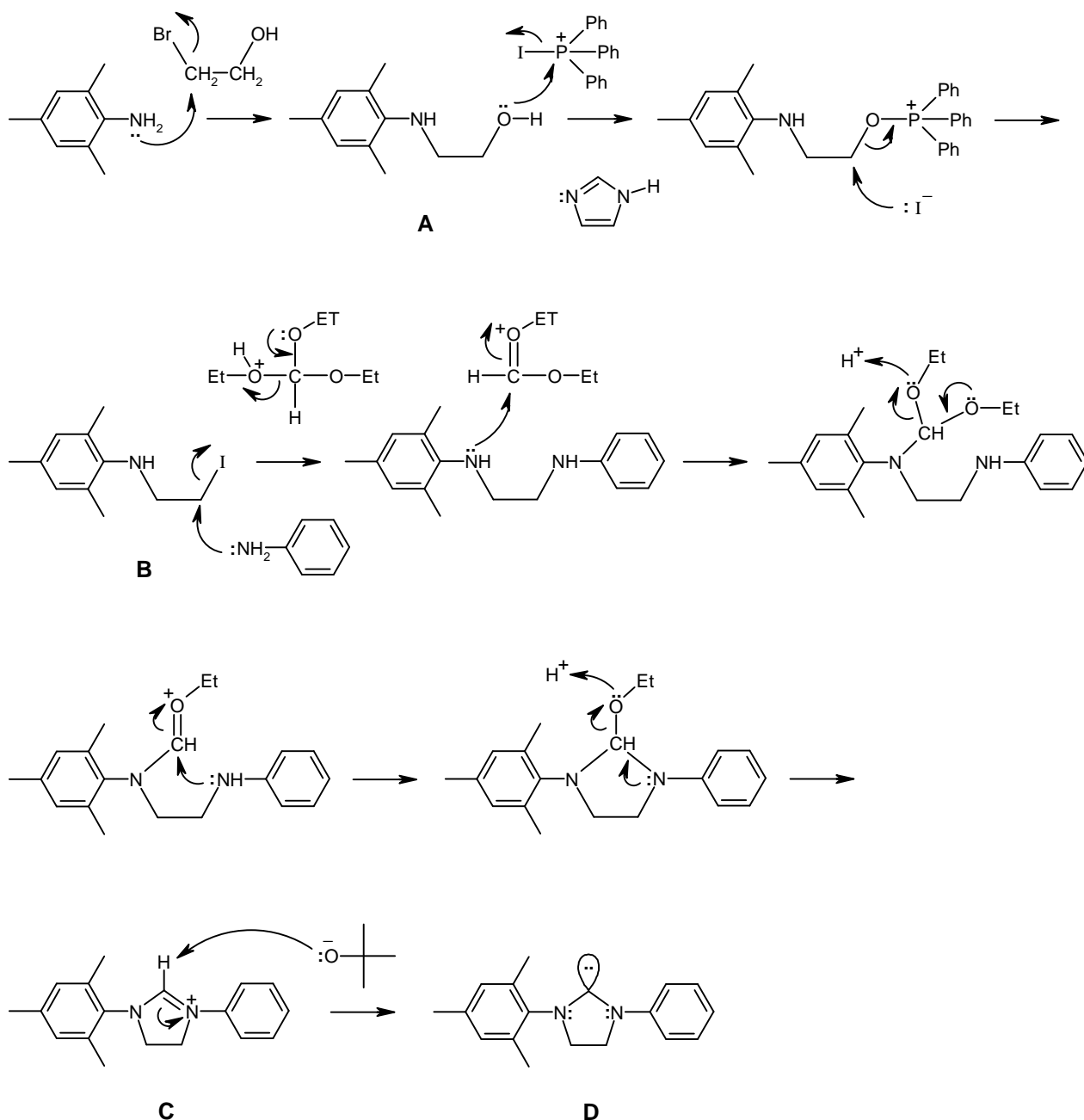


La molecola IV è stabile perchè oltre al sistema allilico negli atomi centrali, ha una risonanza con l'anello benzenico che produce una forma di tipo chinonico con 4 orbitali  $\pi$  paralleli tra loro.

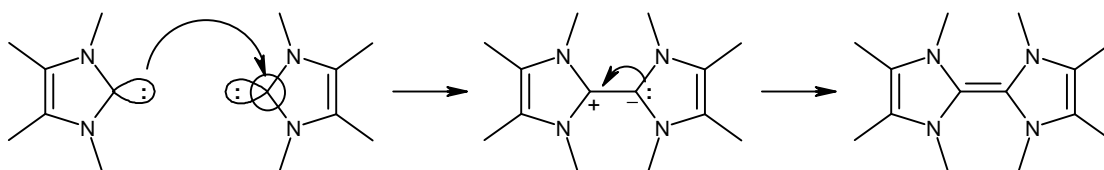
c) Un altro fattore critico per la stabilità di questi carbeni è l'**ingombro sterico** che tutte 4 le molecole offrono nella zona del doppietto del carbene, in questo modo lo difendono da possibili reazioni come la dimerizzazione che lo possono distruggere prima della reazione del carbene con la molecola bersaglio.

d) Mentre il carbene  $\text{CH}_2$  è più stabile nella forma diradicalica di tripletto, i carbeni I-IV esistono solo come singoletti, cioè con i due elettroni del carbene accoppiati nello stesso orbitale  $\text{sp}^2$ , infatti così resta un orbitale  $2\text{p}\pi$  vuoto che può partecipare alla risonanza che è responsabile della stabilità di queste molecole, come è stato discusso sopra.

e) Disegna le strutture A-D dei composti mancanti nella sintesi del carbene stabile D.



f) Lo schema della dimerizzazione del carbene stabile I è il seguente.



Soluzione proposta da  
prof. Mauro Tonellato  
ITI Marconi - Padova