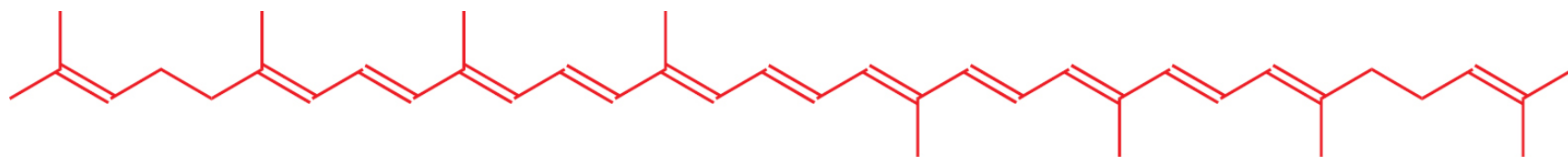


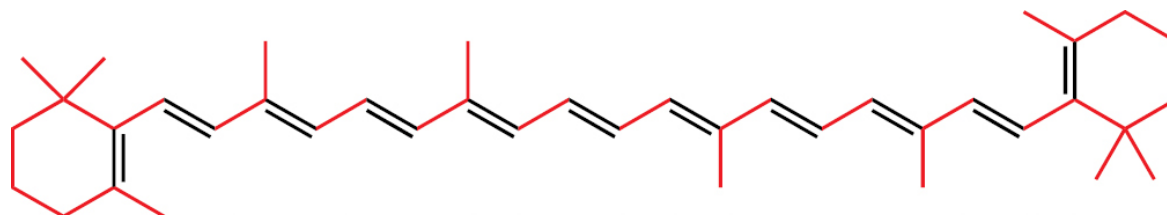
delocalizzazione e coniugazione

diapositive delle lezioni della sesta settimana del corso CO1 tratte dai testi Clayden 2e e Bruice 2e

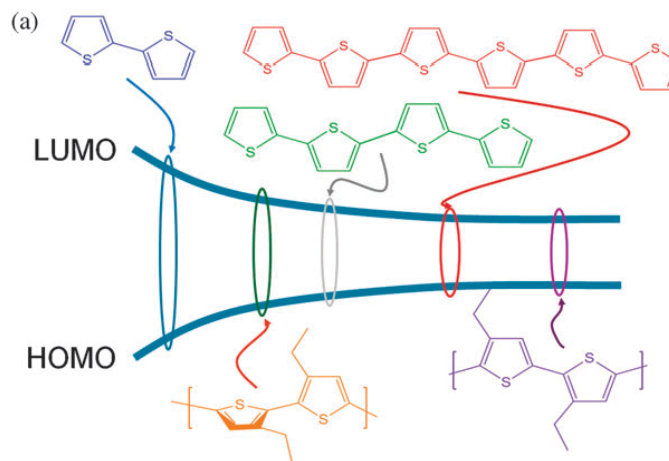
molecole ricche di doppi legami π -coniugati



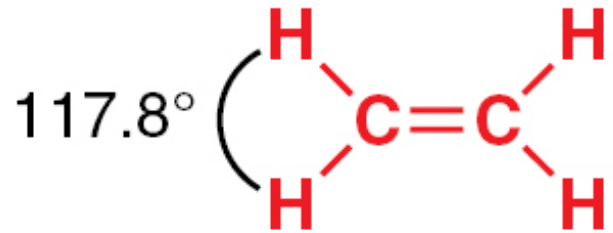
lycopene, the red pigment in tomatoes, rose hips, and other berries



β -carotene—all eleven double bonds are conjugated



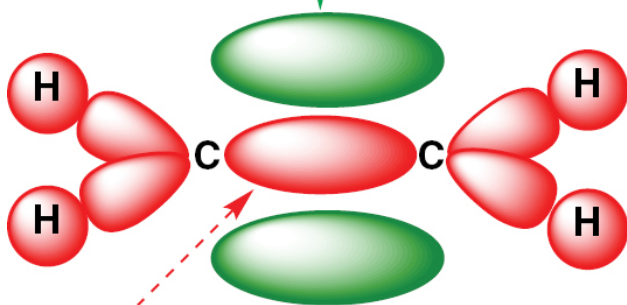
la struttura dell'etene (etilene)



C–H bond length 108 pm

C=C bond length 133 pm

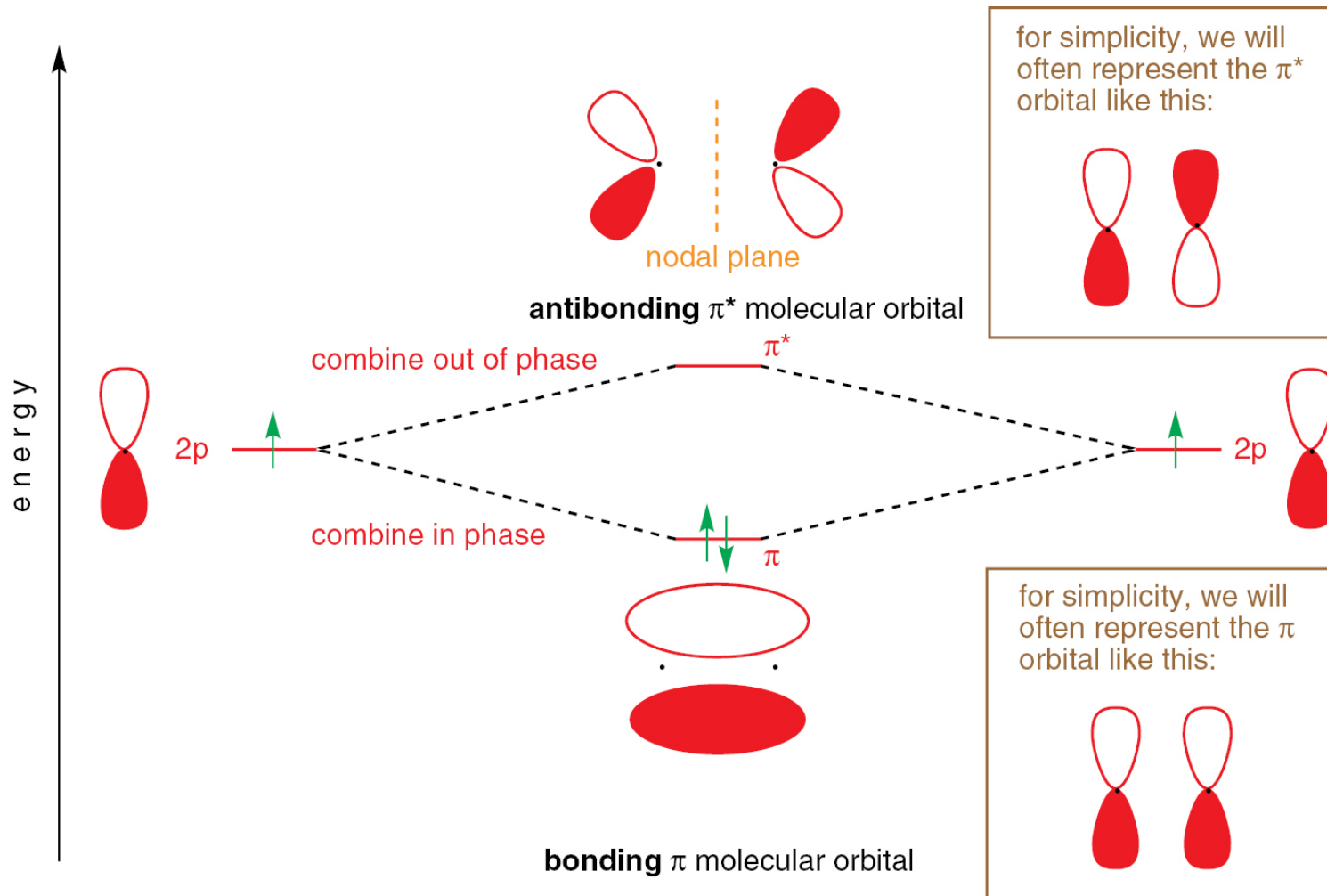
C–C π bond made from overlap
of p orbital on each C atom



C–C σ bonds made from
overlap of sp^2 orbital on
each C atom

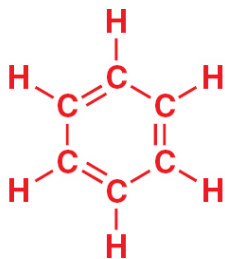
la presenza del legame π rende
l'etene chimicamente piú
interessante dell'etano

rappresentazione degli orbitali molecolari π dell'etilene

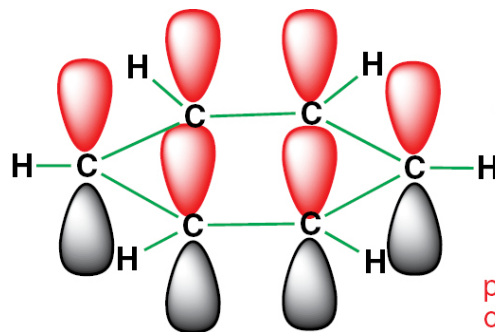


molecole con più doppi legami C=C

il benzene



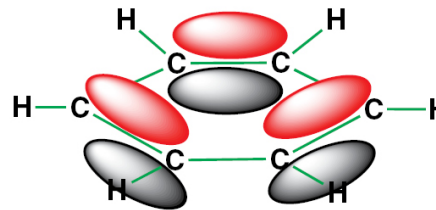
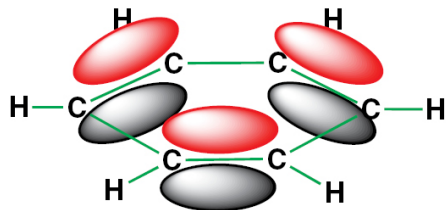
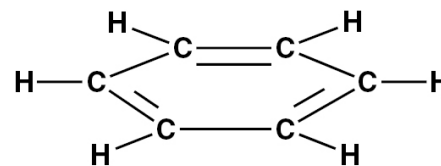
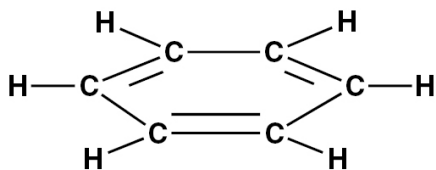
Kekulé's structure for benzene



σ bonds shown in green

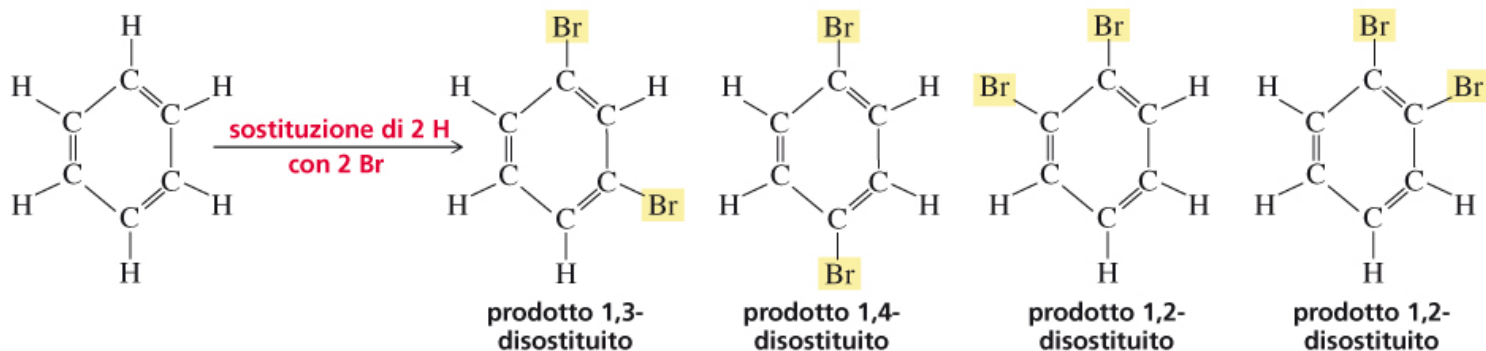
p orbitals shown with
one phase red, one phase black

combining different pairs of p orbitals
puts the double bonds in different positions



sembrano sussistere due possibilità

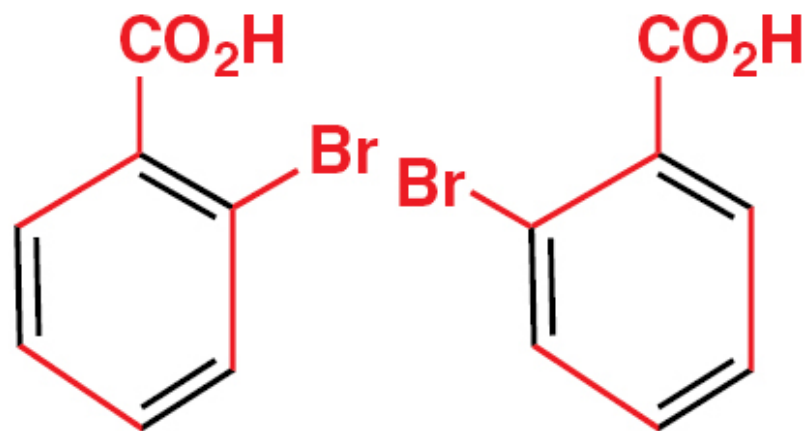
con il benzene in quanto tale le due strutture si equivalgono
cosa possiamo dire per i **derivati bisostituiti** del benzene?



↑
i due sostituenti possono legarsi a due carboni adiacenti legati da un legame singolo o da un legame doppio

i doppi legami del benzene non sono localizzati

in reality these are
the same compound

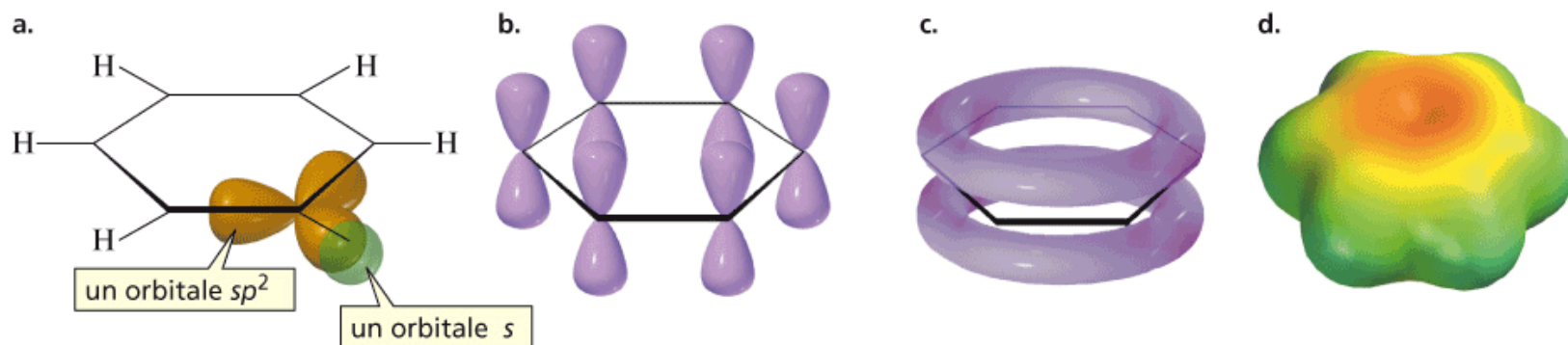


2-bromo
benzoic acid

'6'-bromo
benzoic acid

**se lo fossero questi due composti sarebbero
chimicamente differenti**

diremo che gli elettroni π del benzene sono **delocalizzati** sui sei atomi di C dell'anello



▲ **Figura 7.1**

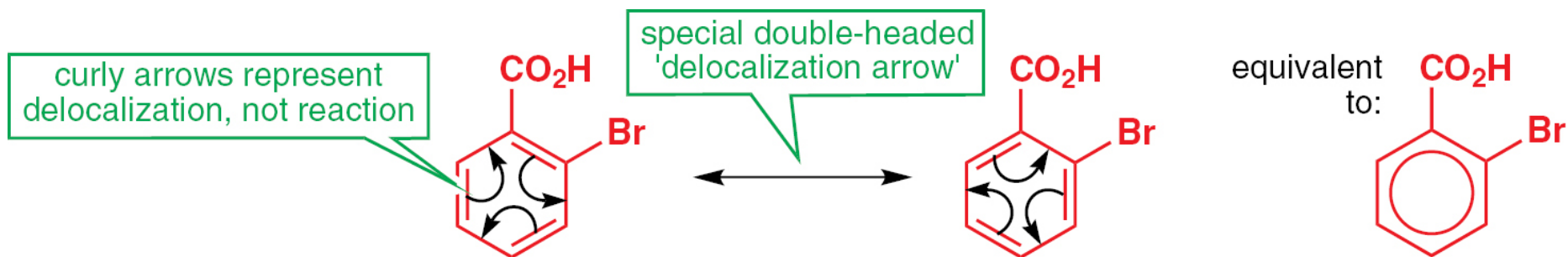
(a) I legami σ carbonio-carbonio e carbonio-idrogeno nel benzene. (b) L'orbitale p su ogni atomo di carbonio può sovrapporsi con due orbitali p adiacenti. (c) La nuvola di elettroni sopra e sotto il piano dell'anello benzenico. (d) La mappa di potenziale elettrostatico del benzene.

il cerchio rappresenta il sistema
delocalizzato



gli elettroni π non sono localizzati in doppi legami
alterni, ma che sono sparsi sull'intero sistema in un
orbitale molecolare di tipo anulare

come rappresentare la delocalizzazione utilizzando strutture "localizzate"



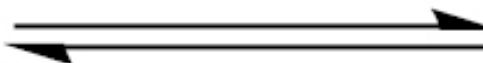
in questo caso le frecce curve non rappresentano una reazione ma il "movimento" dei doppi legami della struttura

la freccia che indica la delocalizzazione connette
due rappresentazioni della medesima struttura

delocalization arrow

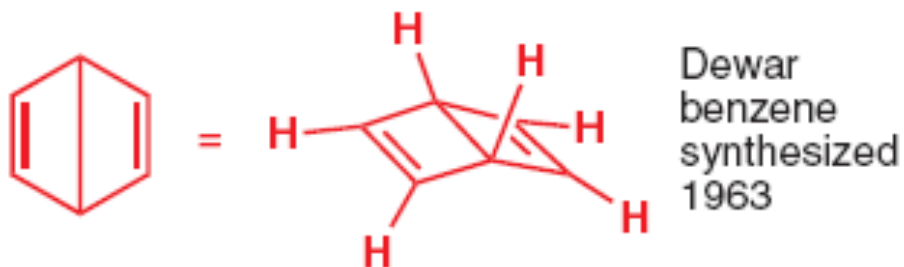


equilibrium arrow

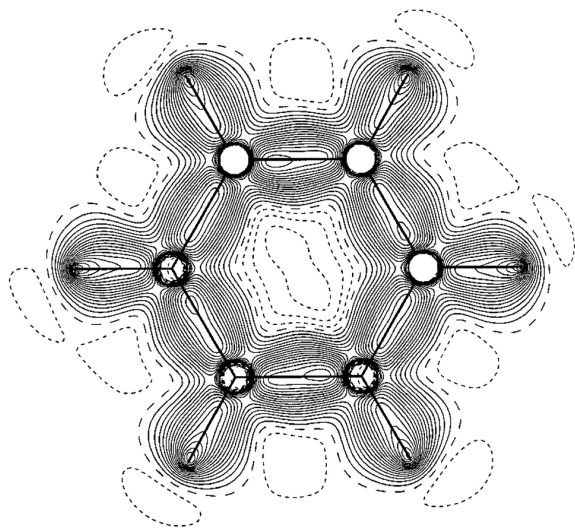


risonanza, mesomeria, delocalizzazione coniugazione.....che termine utilizzare?

Il termine “risonanza” evoca la rapida oscillazione tra due strutture di tipo localizzato. **Coniugazione** e **delocalizzazione** sono termini che pongono l’accento sul succedersi di legami singoli e doppi alterni (coniugazione) e sugli orbitali molecolari estesi all’intero sistema (gli elettroni sono delocalizzati sull’intero sistema coniugato).

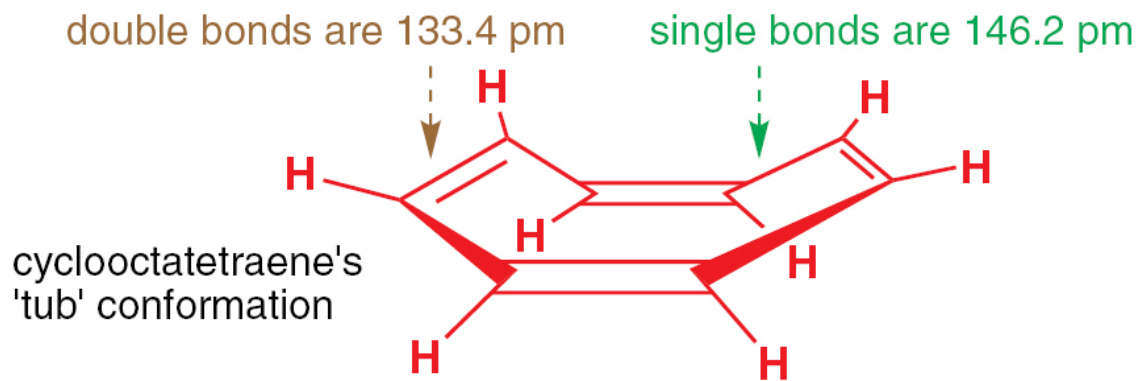
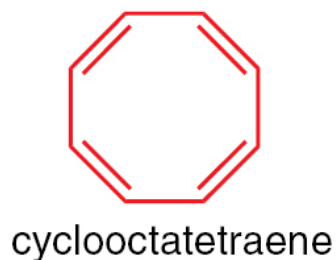


prime ipotesi sulla
struttura del benzene



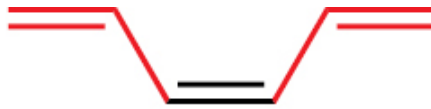
diffrazione elettronica del benzene.
Stessa lunghezza dei legami carbonio-
carbonio pari a 139.5 pm (C-C = 154.1
pm; C=C = 133.7 pm)

il cicloottatetraene non è planare

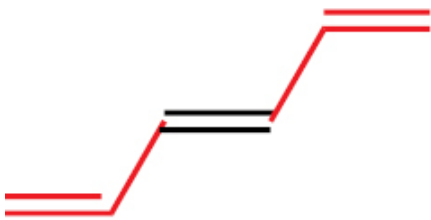


la delocalizzazione elettronica è più efficiente solo se tutti gli atomi che condividono gli elettroni delocalizzati giacciono sullo stesso piano in modo che gli orbitali π possano sovrapporsi efficacemente

polieni non ciclici



cis-
hexatriene



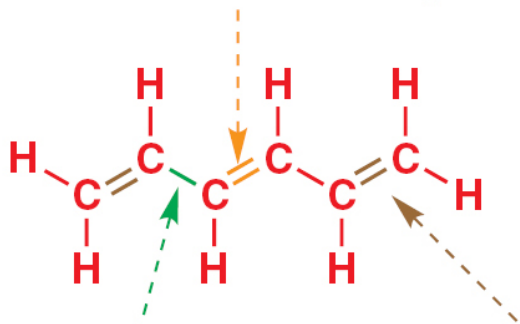
trans-
hexatriene

entrambe le strutture sono praticamente piane

vi sono legami singoli e doppi ma il **doppio legame centrale è lievemente più lungo** degli altri due doppi legami, mentre **i legami singoli sono lievemente più corti** del legame singolo standard

esatriene

this double bond is 137 pm



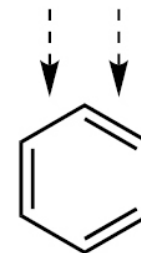
both single bonds are 146 pm

both end double bonds are 134 pm

typical values:

single bond: 154 pm
double bond: 134 pm

All C–C bonds 139.5 pm

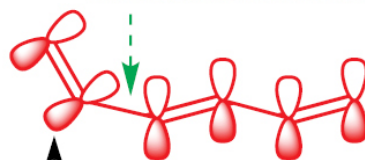


la ragione della preferenza per una struttura planare e la deviazione delle lunghezze di legame dai valori standard sono originate dalla combinazione dei sei orbitali π . Tali orbitali si combinano per dare un orbitale molecolare delocalizzato sull'intera molecola (per il diagramma degli OM vedi Bruice 2 ed. pag. 298)



All p orbitals can overlap

twist about this bond



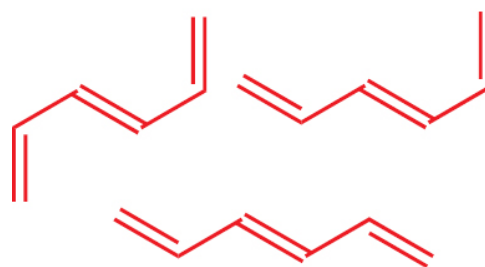
these orbitals can no longer overlap—less stable structure



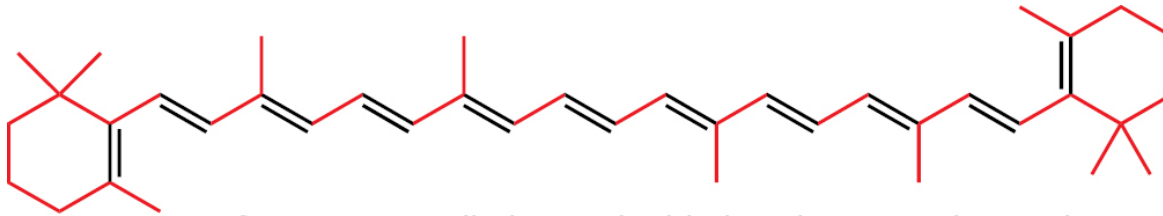
a different planar structure:
all p orbitals can overlap again

come nel benzene gli orbitali π si sovrappongono e si combinano. Ciò può avvenire solo se la molecola è **planare** .

conformations of
trans-hexatriene

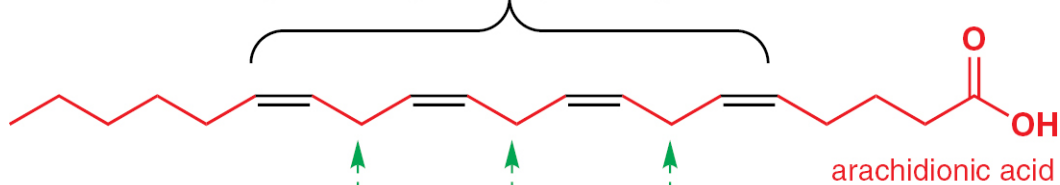


coniugazione



β -carotene—all eleven double bonds are conjugated

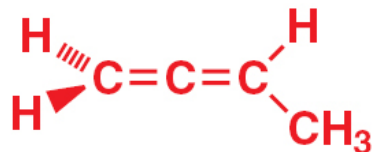
these four double bonds are not conjugated—
they are all separated by *two* single bonds



arachidonic acid

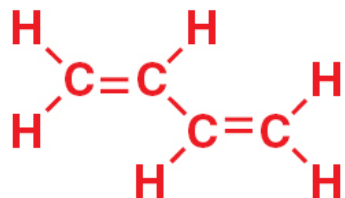
these tetrahedral (sp^3) carbon atoms prevent
overlap of the p orbitals in the double bonds

acido grasso polinsaturo



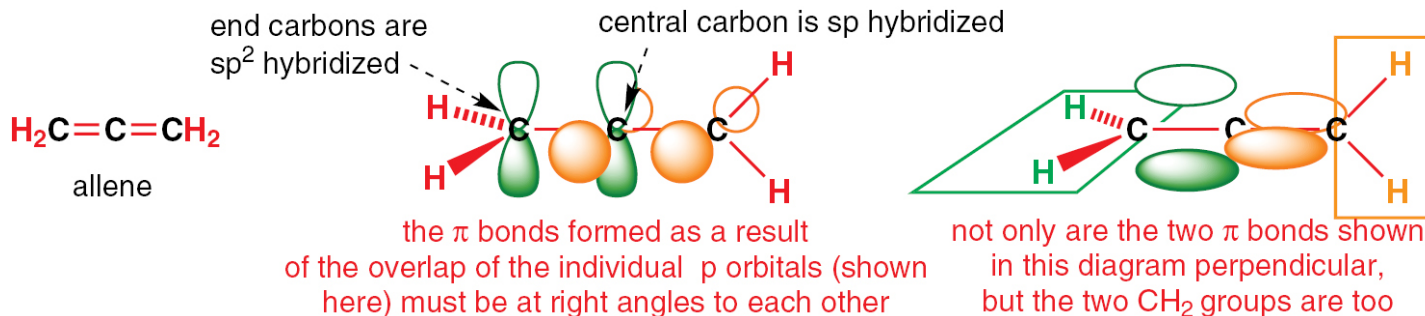
1,2-butadiene
an allene

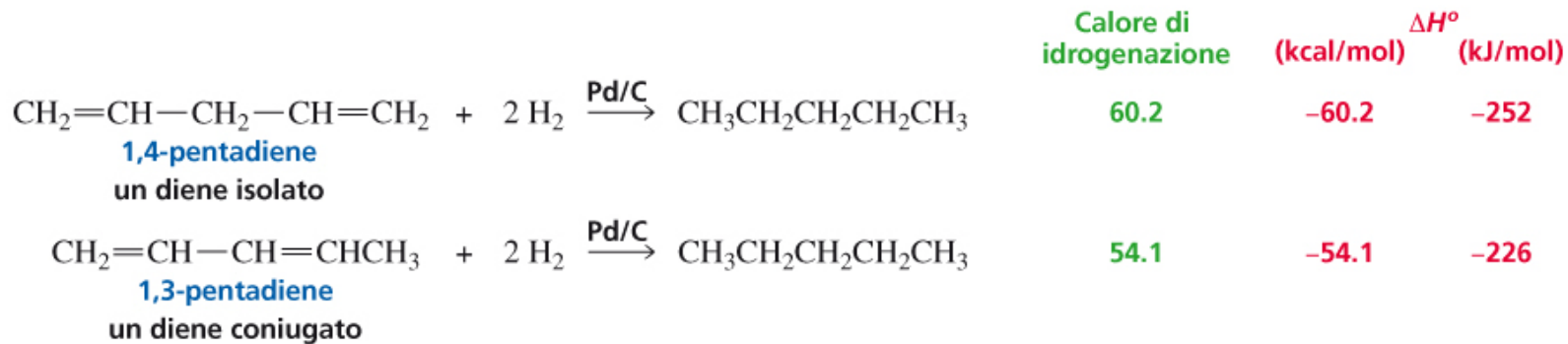
la coniugazioni richiede doppi legami separati da un legame singolo



1,3-butadiene
a conjugated diene

doppi legami separati da due legami singoli o da nessun singolo legame non sono coniugati





Bruice
 Chimica Organica, II Ed.
 EdiSES

minore è il calore di idrogenazione di un alchene, più esso è stabile

la coniugazione di due legami π

consideriamo gli orbitali molecolari π del butadiene come derivanti dalla combinazione di due coppie di orbitali dell'etilene

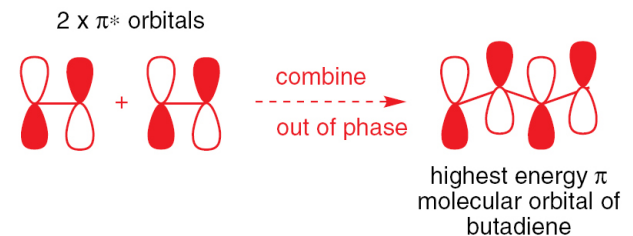
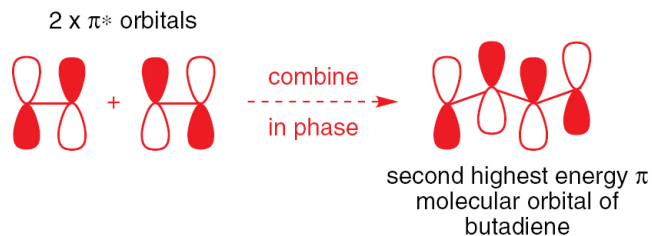
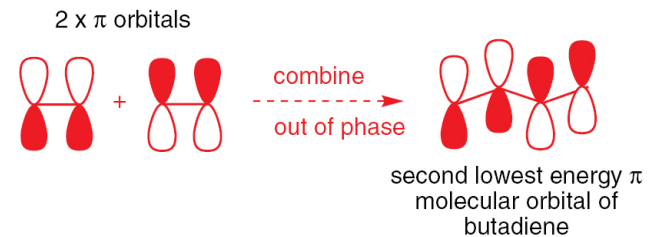
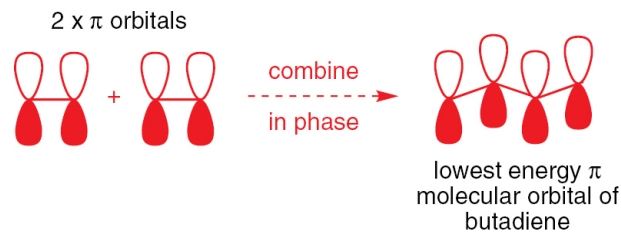
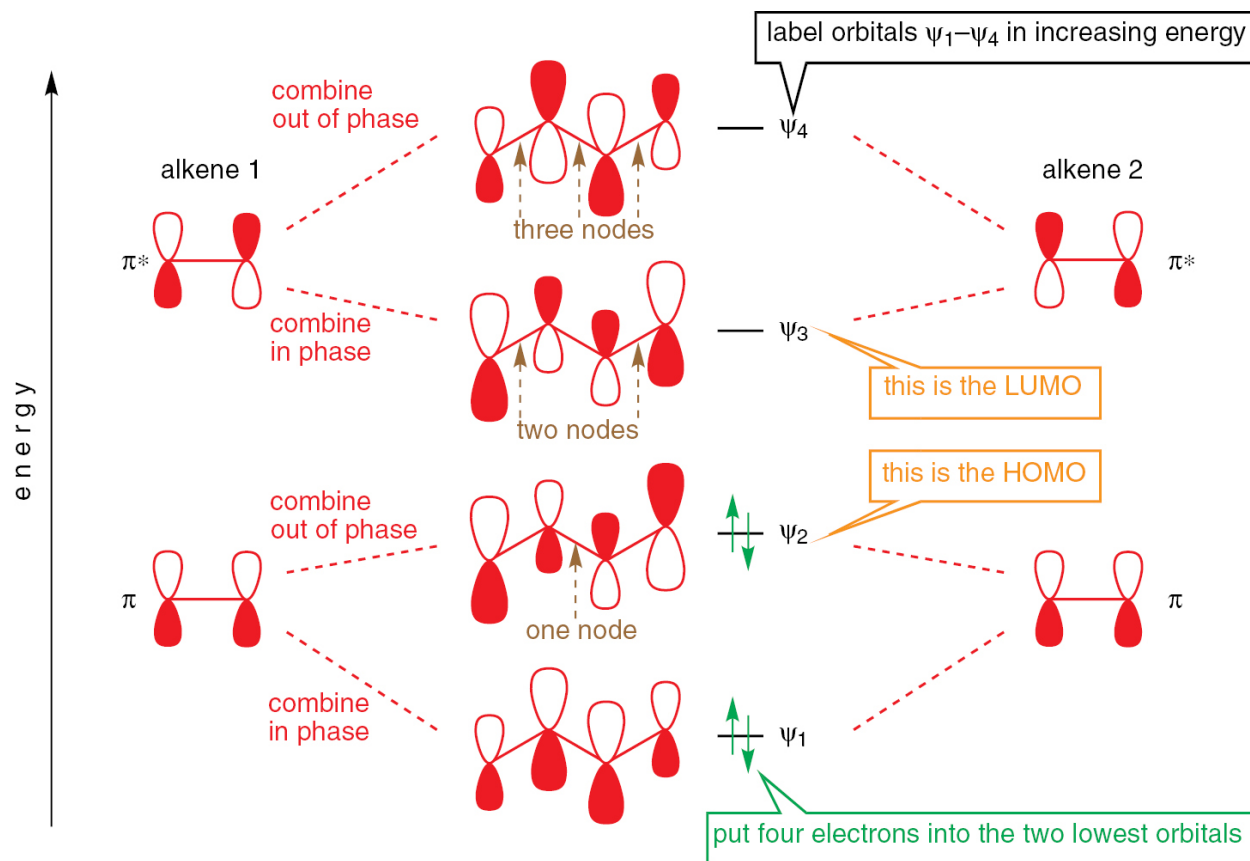
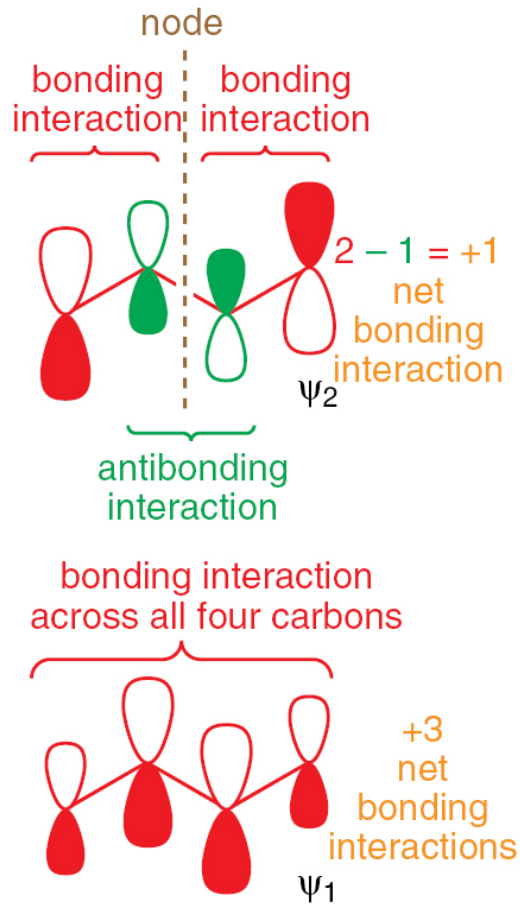


diagramma degli orbitali molecolari π di 1,3-butadiene



la differenza di dimensioni (coefficiente) dei lobi è una conseguenza matematica della combinazione lineare degli orbitali atomici costituenti

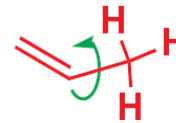
planarità e libera rotazione impedita



this bond has partial double-bond character



it takes 30 kJ mol^{-1} to rotate about this bond



it takes 3 kJ mol^{-1} to rotate about this single bond



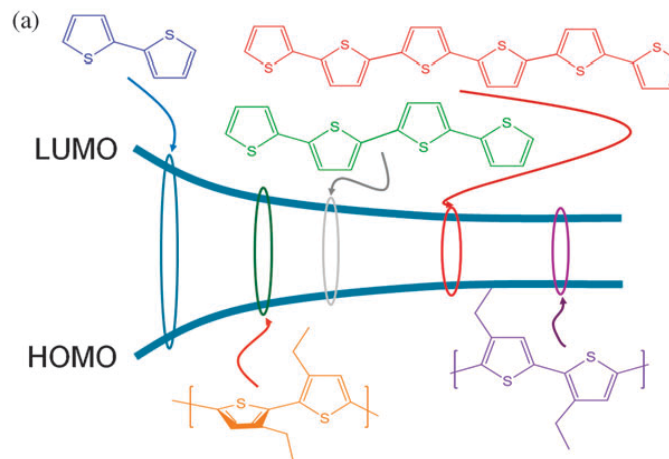
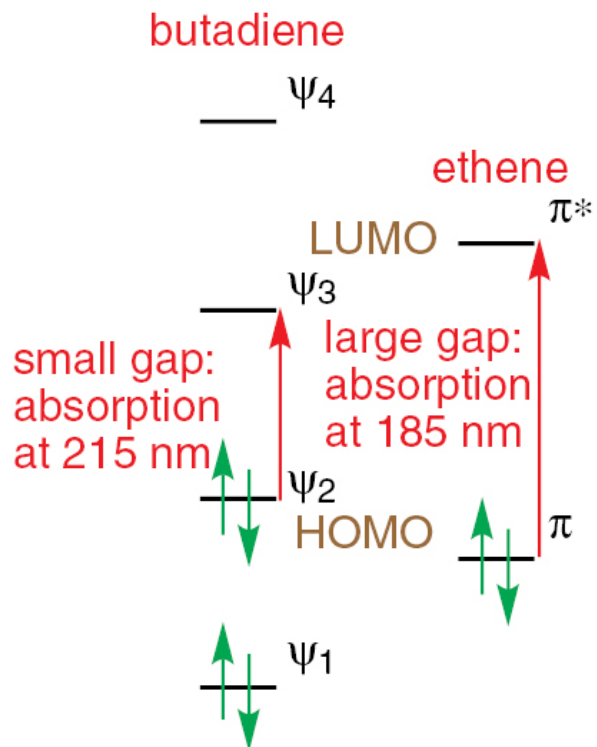
rotation about a full double bond needs more than 260 kJ mol^{-1} : it's essentially impossible

(vedi Clayden 2ed. cap 7 pag 148)

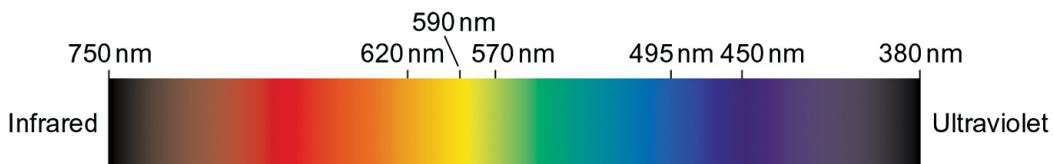
reattività del butadiene

- l'energia degli orbitali molecolari di legame del butadiene è inferiore di quella dei due orbitali molecolari dell'etilene: il butadiene è pertanto termodinamicamente più stabile rispetto a un sistema con due doppi legami isolati
- l'HOMO del butadiene è più alto in energia dell'HOMO dell'etilene: il butadiene è più reattivo dell'etilene verso gli elettrofili
- il LUMO del butadiene è più basso in energia del LUMO dell'etilene: il butadiene è più reattivo dell'etilene verso i nucleofili

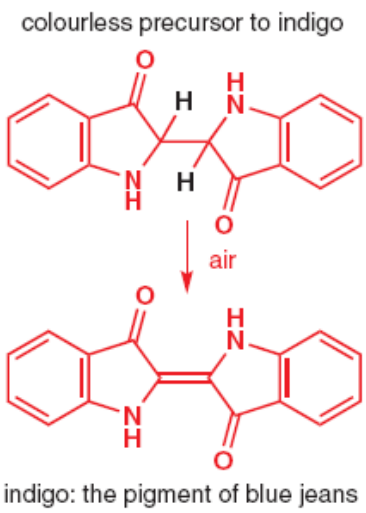
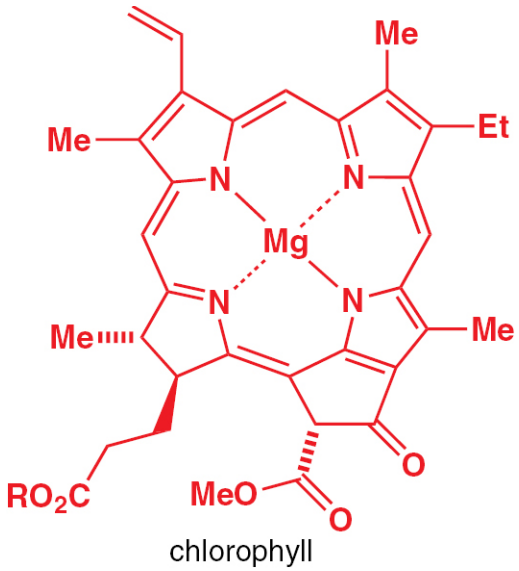
HOMO-LUMO gap ed assorbimento della radiazione solare



più un composto possiede doppi legami coniugati più piccola sarà la differenza di energia HOMO-LUMO più l'assorbimento sarà spostato verso il rosso



coloranti con strutture coniugate complesse



domande

- disegnare il diagramma degli orbitali molecolari π dell'1,3,5-esatriene (quali sono gli OM di legame e quelle di antilegame; nello stato fondamentale indicare HOMO e LUMO; nello stato eccitato indicare HOMO e LUMO; spiegare che relazione c'è tra HOMO e LUMO)
- perché il doppio legame centrale dell'1,3,5-esatriene è più lungo di quello dei due doppi legami periferici? (e i due legami singoli sono più corti di un legame singolo standard?)
- perché il legame singolo dell'1,3-butadiene è più corto di un legame singolo standard?

il sistema **allilico**

è un sistema piuttosto comune costituito da una struttura molecolare contenente 3 orbitali p interagenti

anione allilico

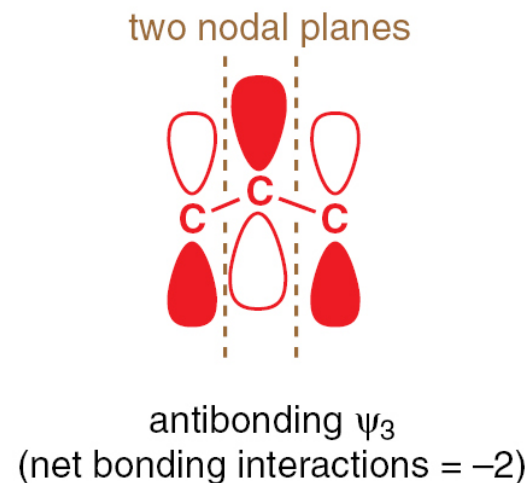
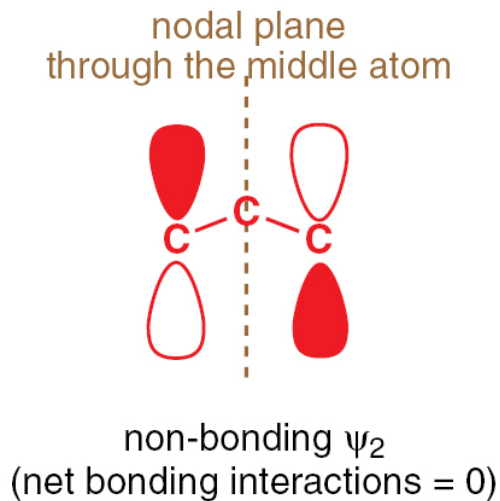
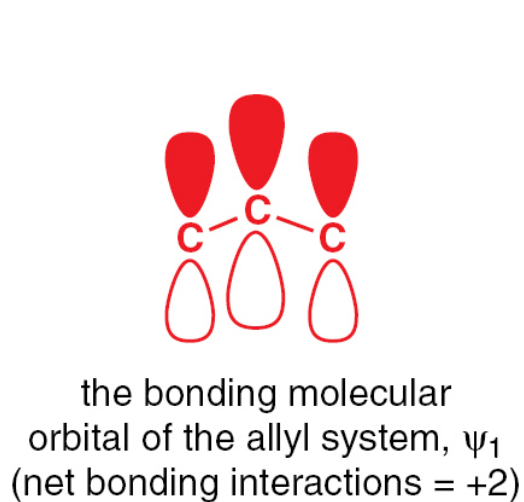
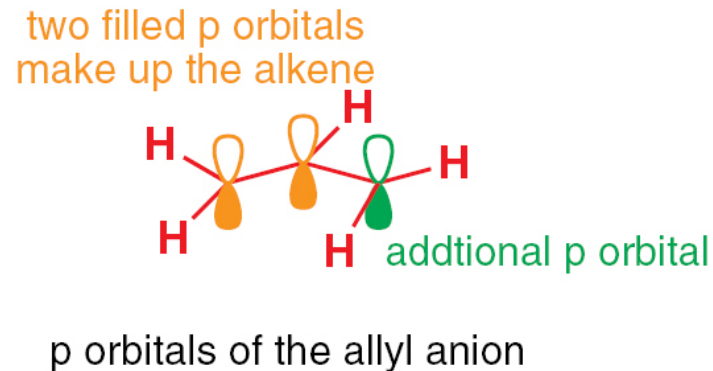
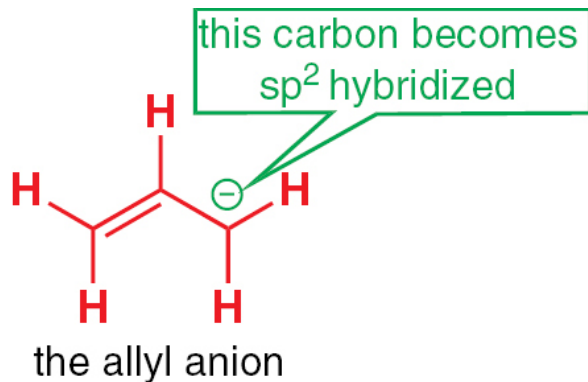
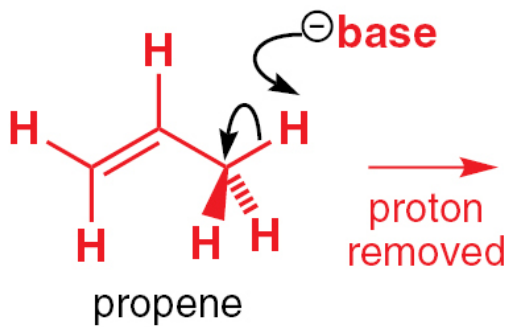
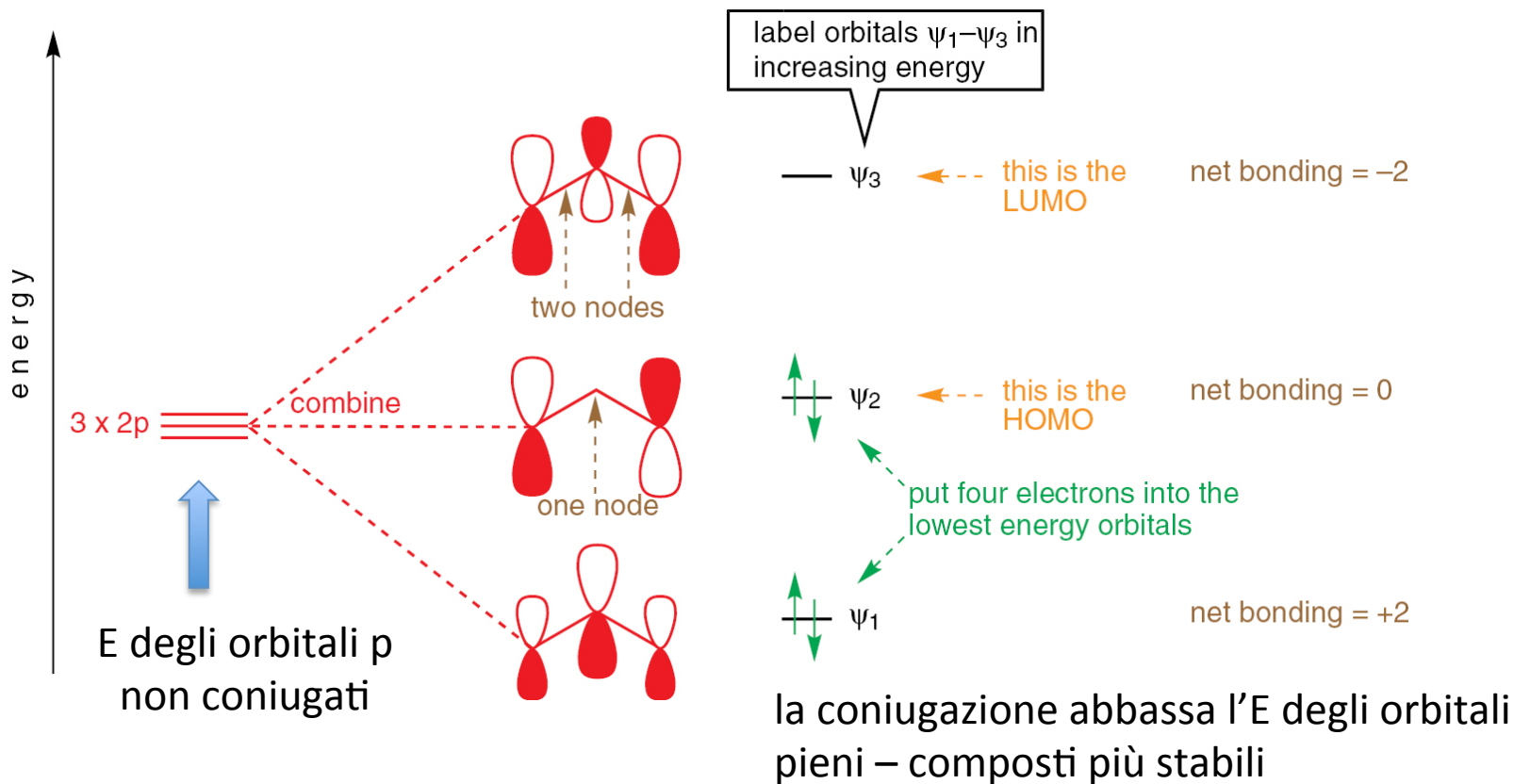


diagramma degli orbitali molecolari π dell'anione allilico

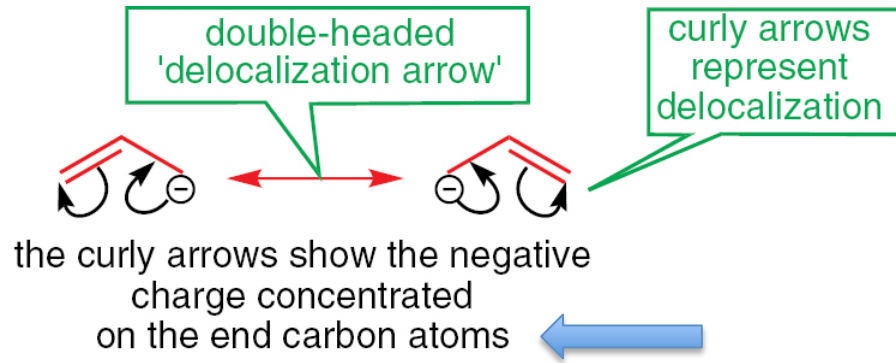


gli atomi di carbonio terminali portano una maggior densità elettronica di quello al centro

rappresentazione dell'anione allilico in cui la carica negativa è delocalizzata su 3 atomi di C



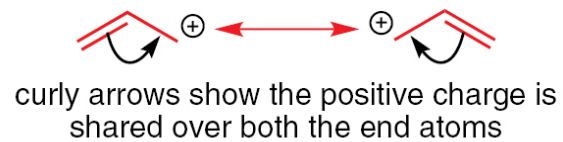
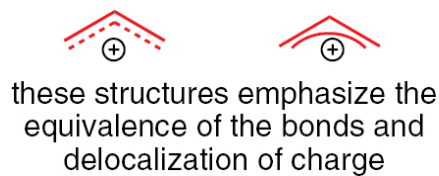
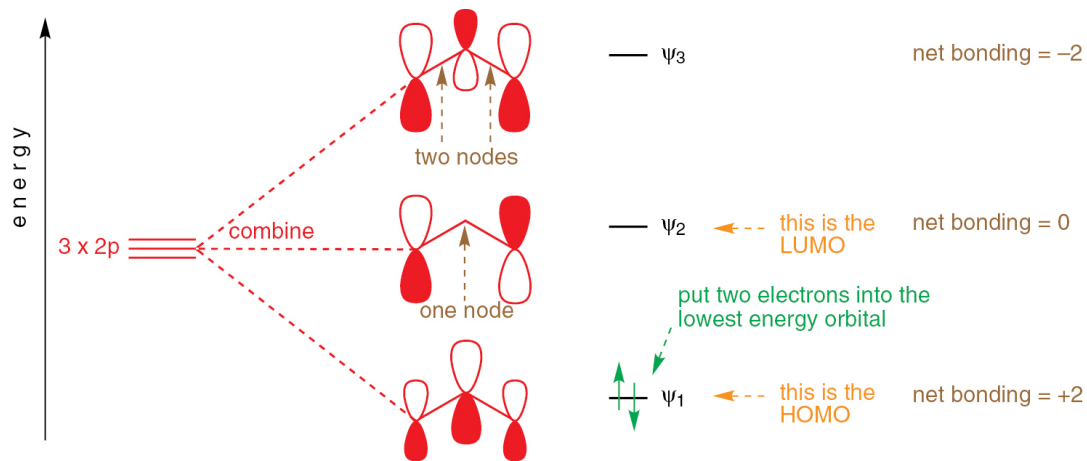
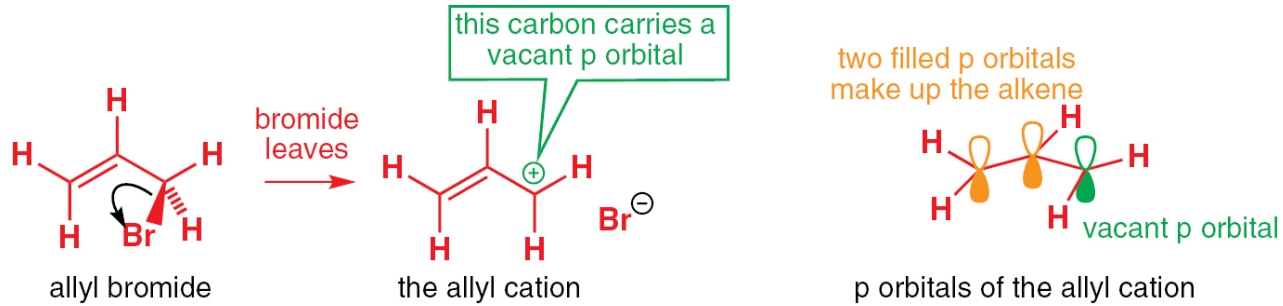
these structures emphasize the equivalence of the bonds and delocalization of charge



la carica **negativa non è localizzata** ma “divisa” principalmente tra i due atomi di C terminali



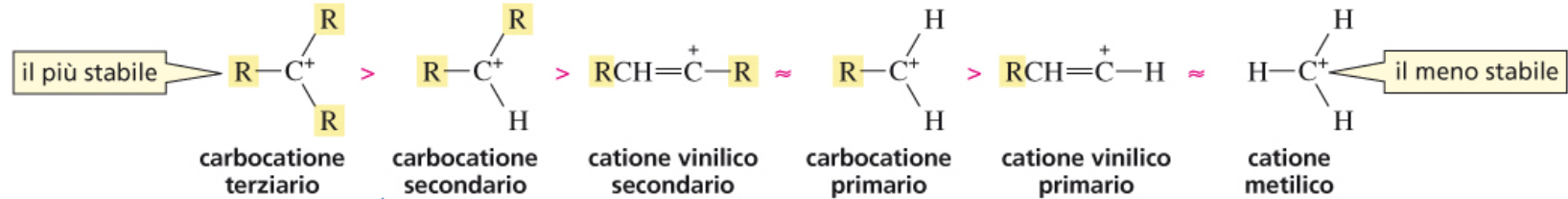
il catione allilico



catione "delocalizzato"

carbocationi

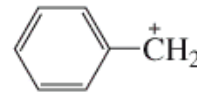
stabilità relative dei carbocationi



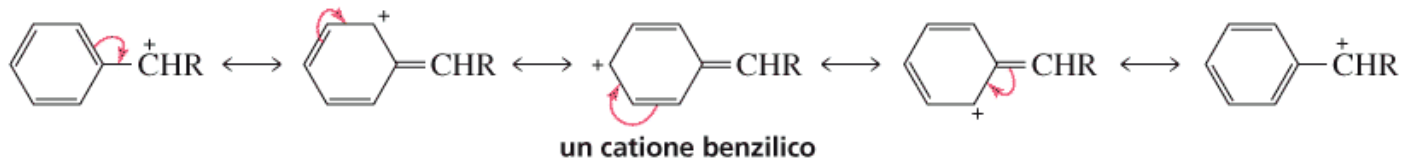
catione allile (allilico)



\approx

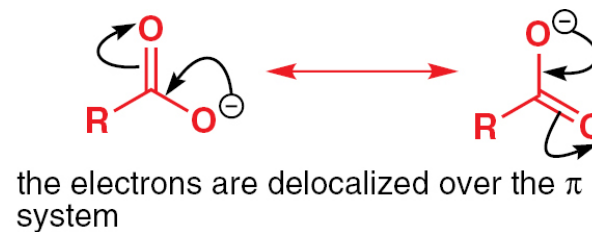
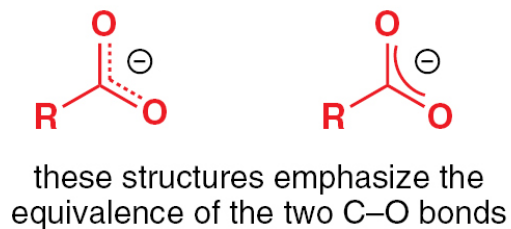
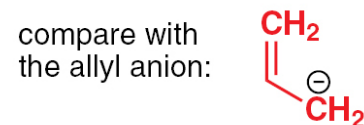
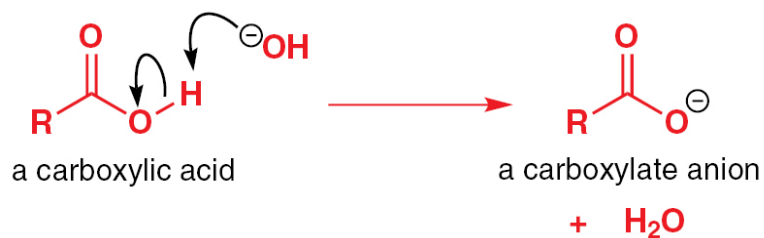


catione benzile (benzilico)

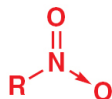
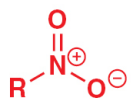


entrambi i cationi allile e benzile possiedono elettroni delocalizzati che li rendono più stabili degli altri carbocationi primari

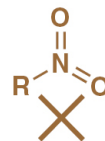
delocalizzazione su tre atomi: un evento piuttosto comune



anione carbossilato

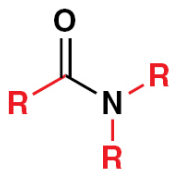


two ways of representing the nitro group

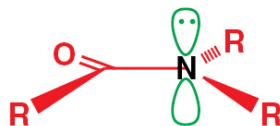


incorrect drawing of the nitro group
nitrogen cannot have five bonds

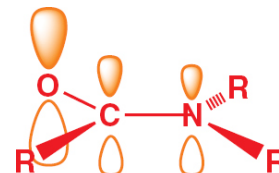
gruppo nitro



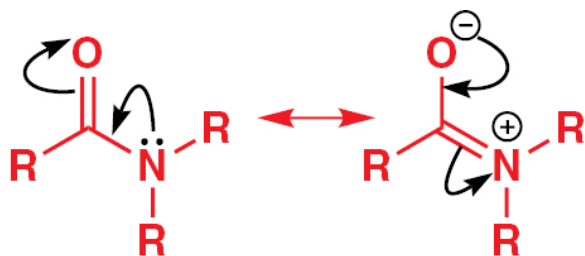
an amide



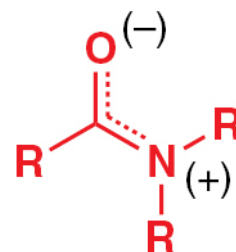
nitrogen is trigonal (sp^2) with its lone pair in a p orbital



the lowest energy π orbital of the amide

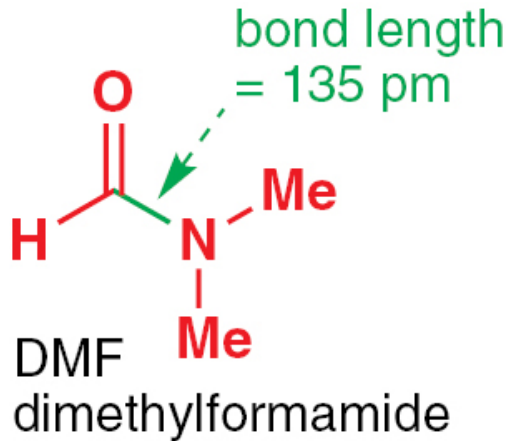


delocalization in the amide group



gruppo ammidico

N,N-dimetilformammide



la DMF è planare

C=O 127 pm

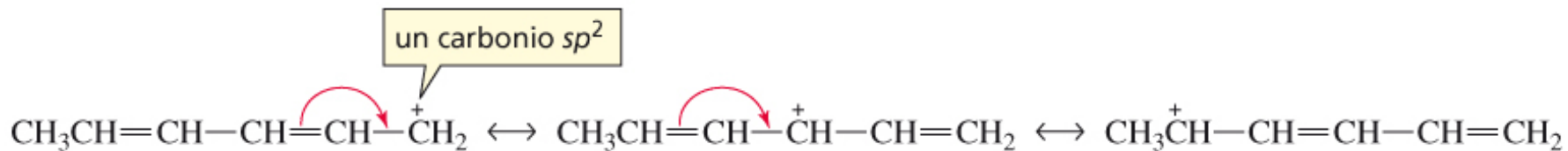
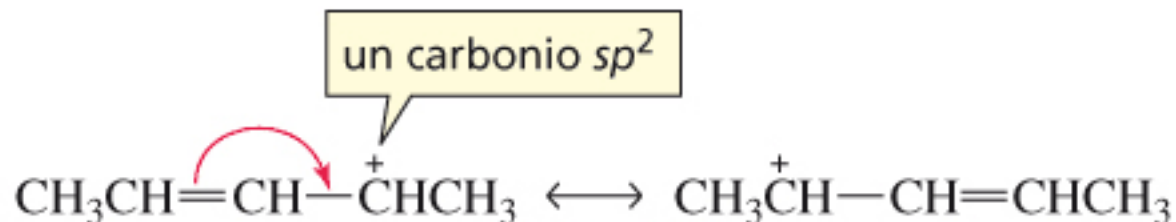
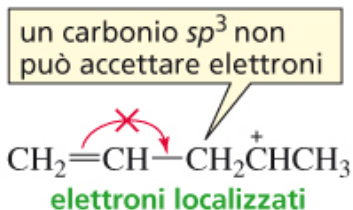
C-N 149 pm

88 KJ mol⁻¹ per la rotazione C-N

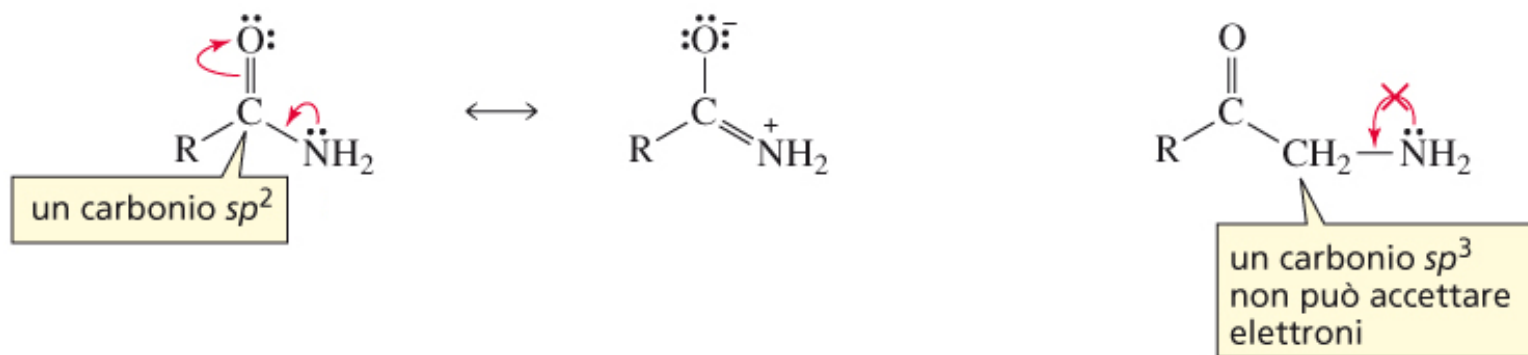
(ca 3 KJ mol⁻¹ per un legame singolo)

- il gruppo ammidico è planare
- il lone pair di N è delocalizzato sul carbonile
- la delocalizzazione rafforza il legame C-N (parziale carattere di doppio legame e rotazione impedita)
- l'ossigeno è più elettrone ricco dell'azoto (ossigeno più basico dell'azoto, sito di attacco elettrofilo)
- la delocalizzazione elettronica rafforza in generale il gruppo ammidico

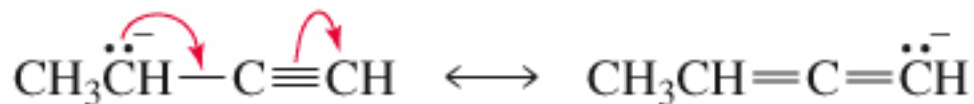
carbocationi e delocalizzazione



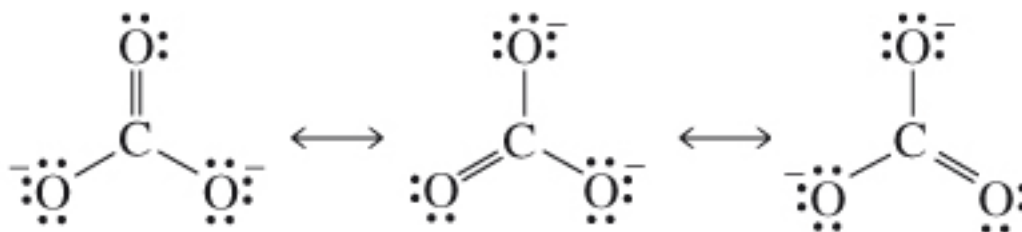
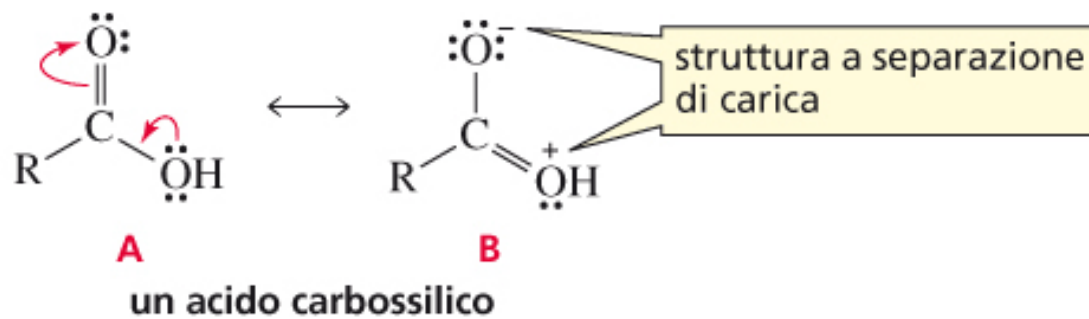
delocalizzazione



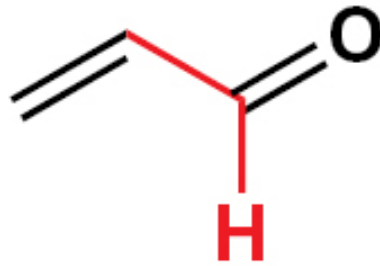
movimento di elettroni verso un carbonio sp^2



movimento di elettroni verso un carbonio sp



altri composti organici π -coniugati

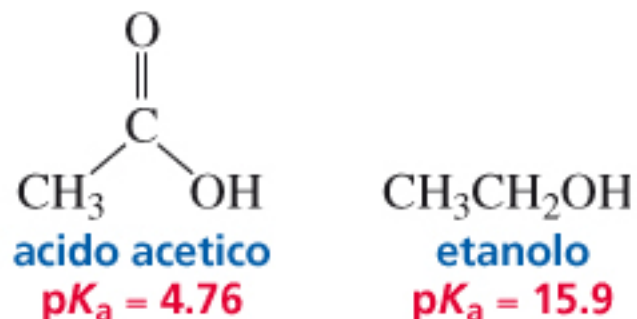


propenal (acrolein):
C=C and C=O are
conjugated

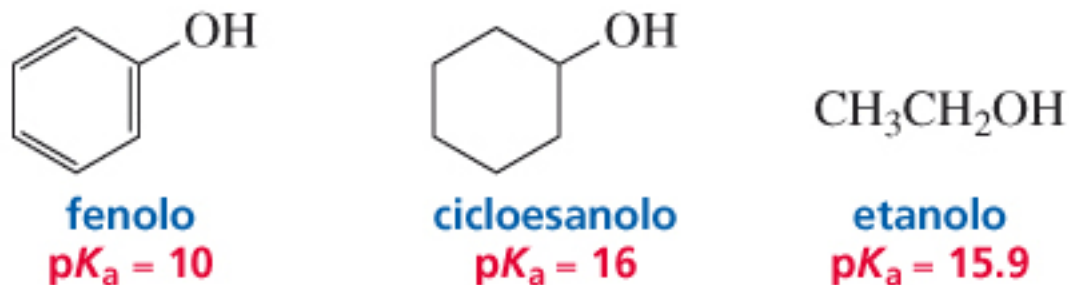
l'acroleina possiede il doppio legame C=C che presenta una reattività di tipo elettrofilico e non nucleofilo come i doppi legami standard

effetto della delocalizzazione elettronica sul pKa

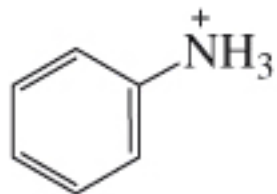
perché l'acido acetico è più acido dell'etanolo?



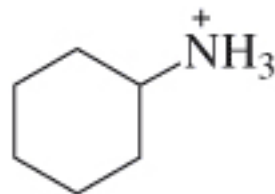
perché il fenolo è più acido del cicloesanoolo?



perché un sale di anilinio è più acido di un sale di cicloesilammonio?

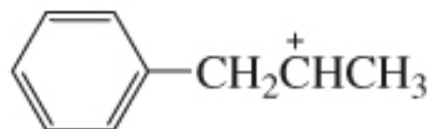
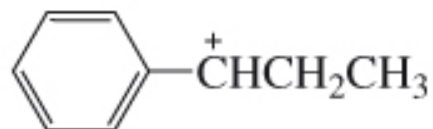
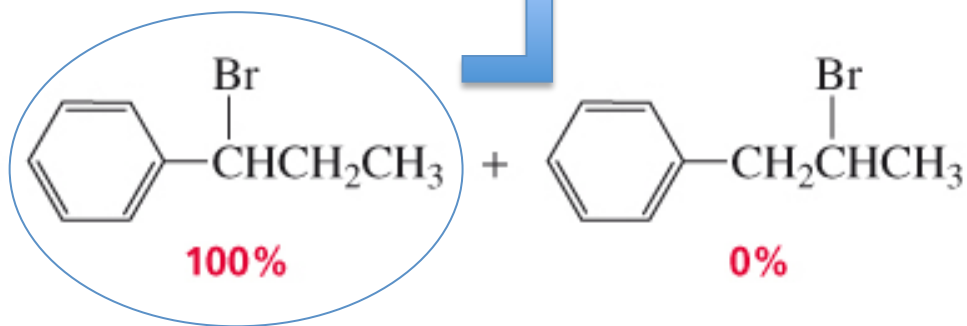
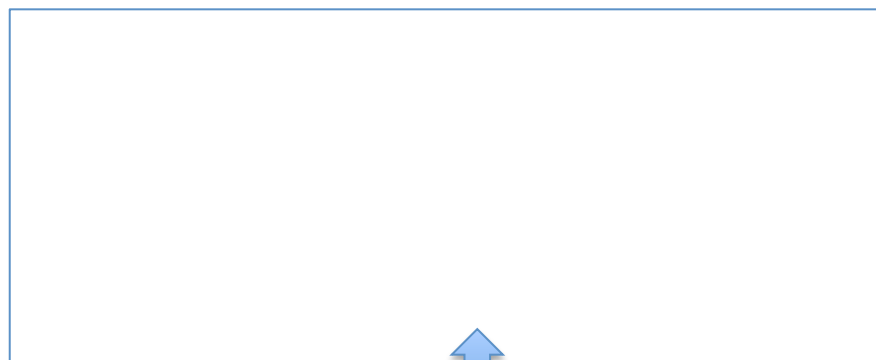


anilina protonata
 $pK_a = 4.60$



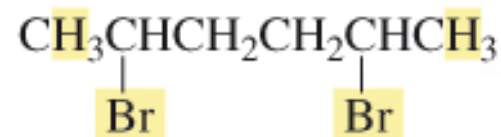
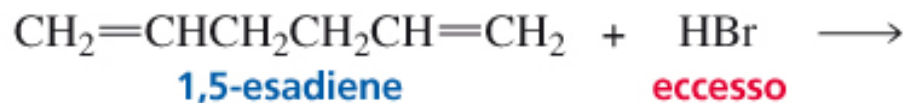
cicloesilammina protonata
 $pK_a = 11.2$

delocalizzazione elettronica e reattività

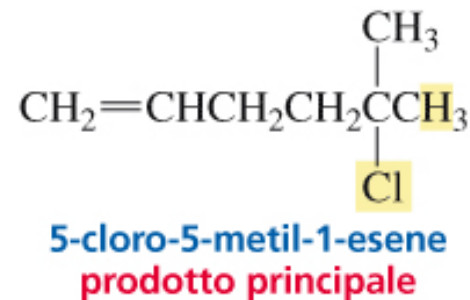
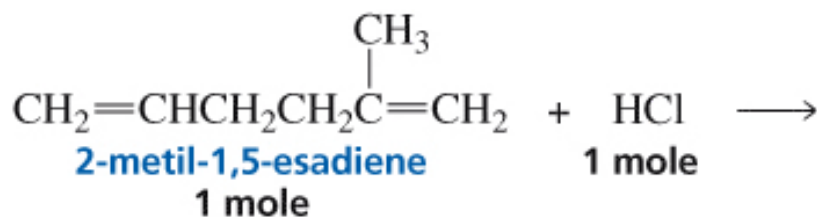


catione benzilico secondario **carbocatione alchilico secondario**

addizione di elettrofili a dieni isolati



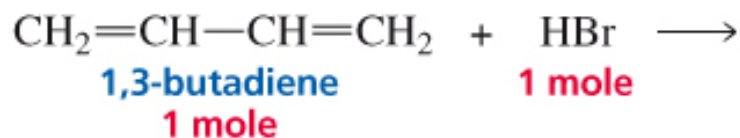
meccanismo?



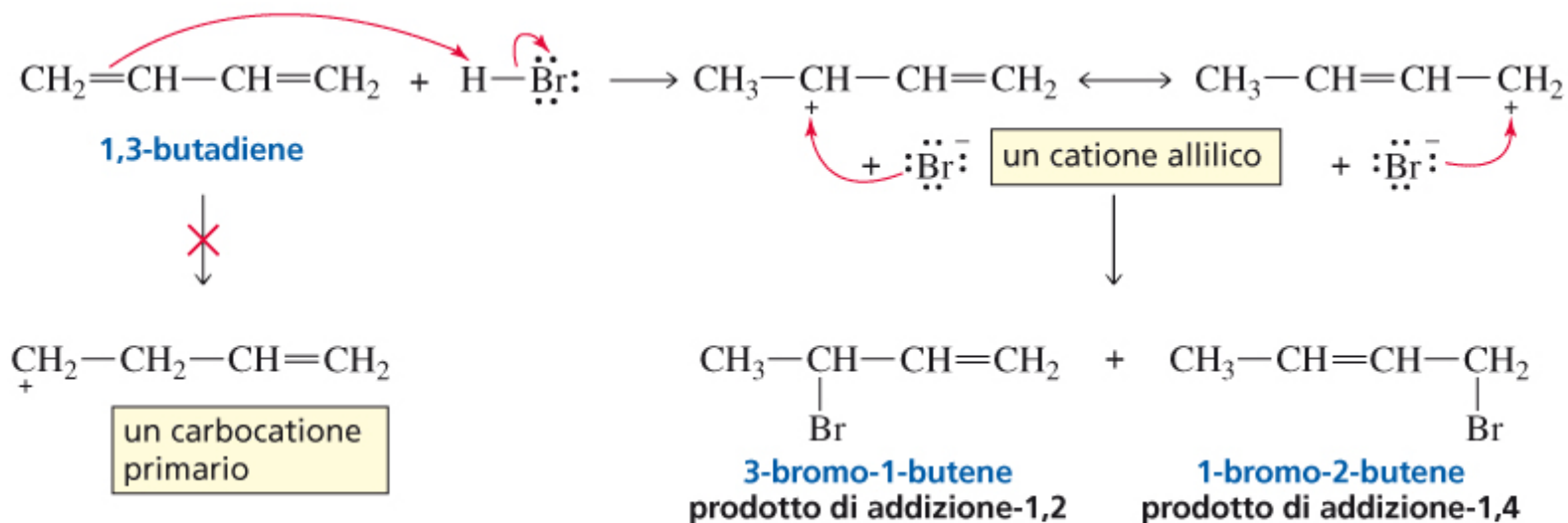
meccanismo?

addizione di elettrofili a dieni coniugati

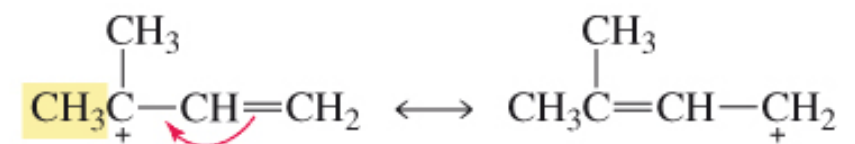
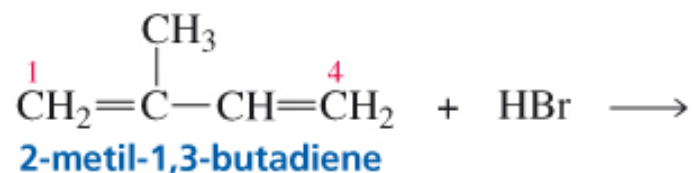
diene simmetrico



MECCANISMO DELLA REAZIONE DI UN DIENE CONIUGATO CON HBr



diene non simmetrico

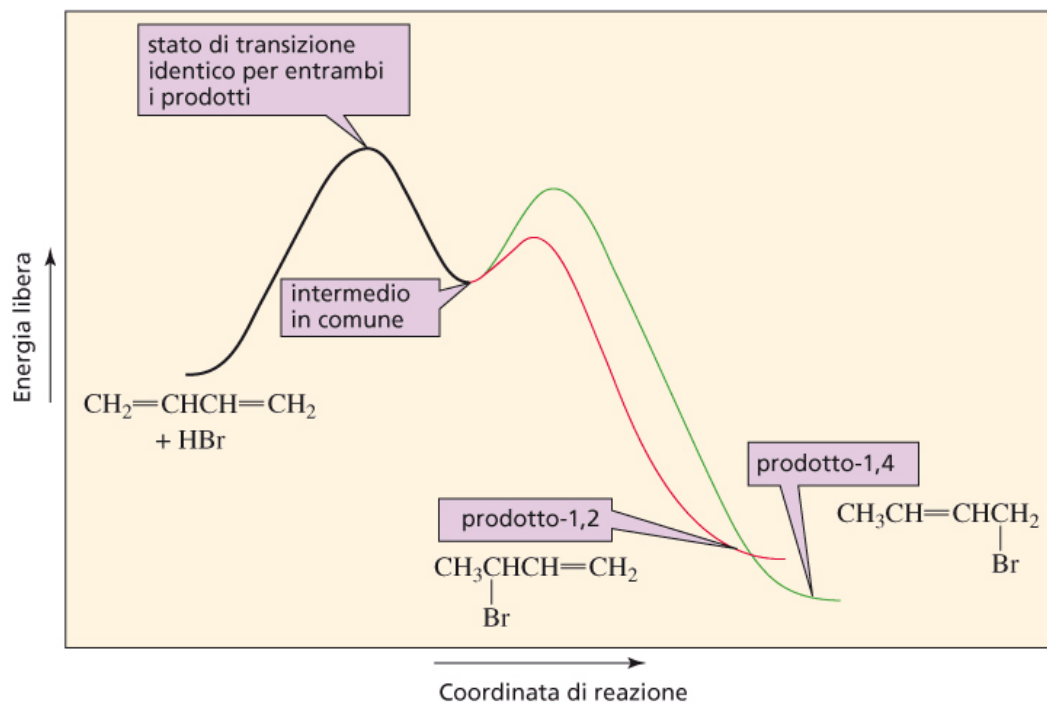


carbocatione formato dall'aggiunta dell'H⁺ al C-1



carbocatione formato dall'aggiunta dell'H⁺ al C-4

controllo cinetico/termodinamico

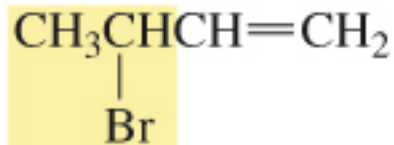


- per molte reazioni il **prodotto cinetico** e **termodinamico** coincidono; il prodotto che si è formato più velocemente è anche quello più stabile
- la predominanza di uno dei due prodotti dipende dalle **condizioni di reazione**
- se le condizioni sono tali che entrambe le possibili reazioni sono **irreversibili**, il prodotto principale della reazione sarà quello **cinetico**
- se la reazione è condotta in modo tale da rendere entrambe le possibili reazioni **reversibili**, il prodotto principale della reazione sarà quello **termodinamico**

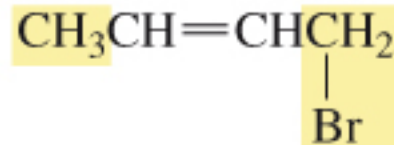
- quando una reazione è **irreversibile** nelle condizioni impiegate si dice che è a **controllo cinetico**; le quantità relative dei prodotti dipendono dalle **velocità** con le quali si formano
- quando una reazione è **reversibile** nelle condizioni impiegate si dice che è a **controllo termodinamico**; le quantità relative dei prodotti dipendono dalle loro **stabilità**
- ogni volta che il prodotto 1,2 riforma l'intermedio comune, quest'ultimo può formare sia il prodotto 1,2 sia quello 1,4
- la temperatura a cui avviene l'inversione del tipo di controllo dipende dalla natura dei reagenti (es. HCl, HBr)

domande

- perché il prodotto 1,4 è più stabile?



prodotto di addizione-1,2
prodotto cinetico



prodotto di addizione-1,4
prodotto termodinamico

- perché il prodotto 1,2 si forma più velocemente?

