

# Organic Chemistry

4<sup>th</sup> Edition

Paula Yurkanis Bruice

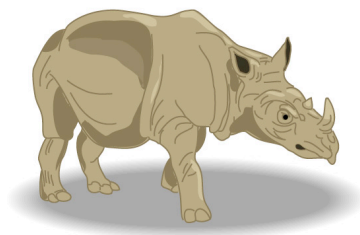
**Delocalizzazione  
degli elettroni e  
risonanza**



unicorn  
resonance contributor

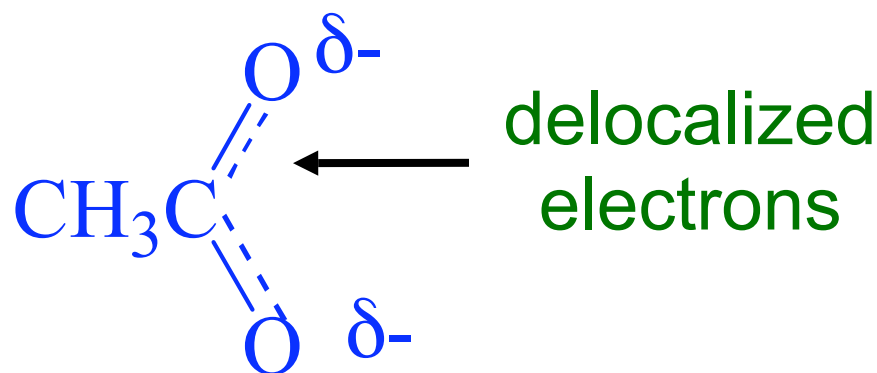
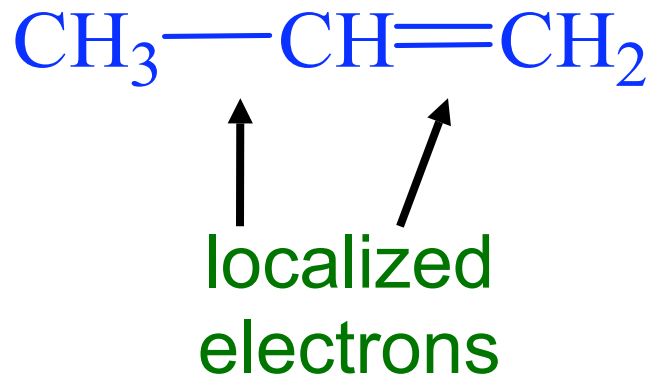
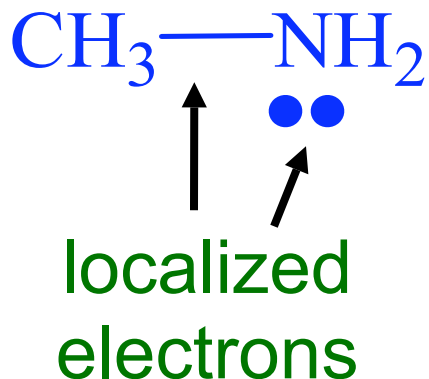


dragon  
resonance contributor



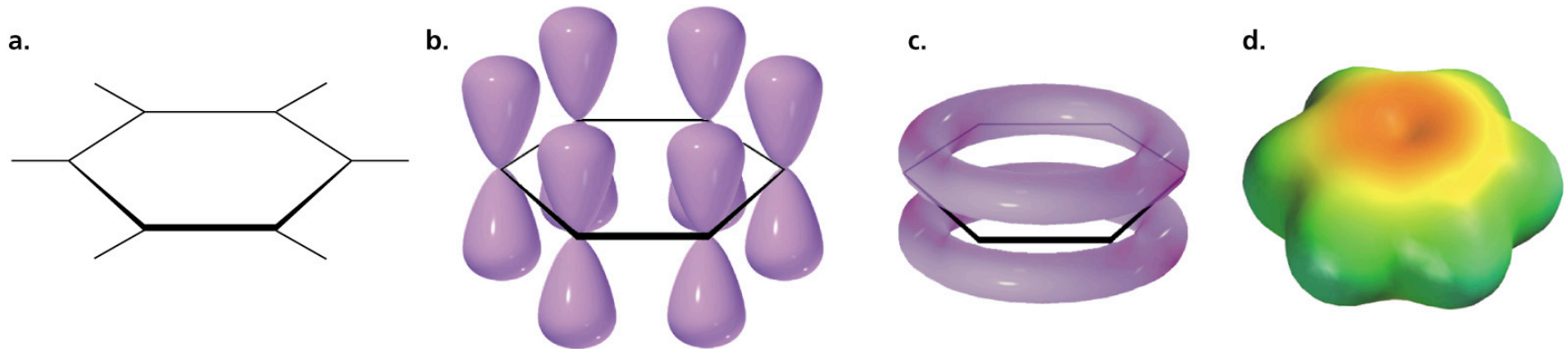
rhinoceros  
resonance hybrid

# Elettroni Localizzati contro elettroni delocalizzati



# Benzene

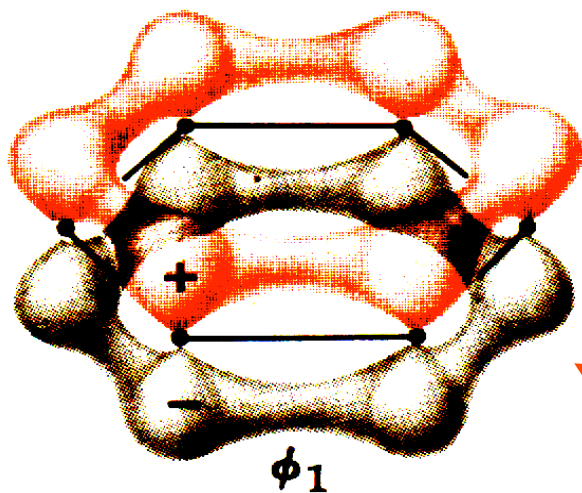
- è una molecola PLANARE
- Ha sei identici legami C-C



- Ogni elettrone  $\pi$  è condiviso tra tutti i sei carboni
- Gli elettroni  $\pi$  si dicono DELOCALIZZATI

# Idrocarburi aromatici

Orbitali molecolari del benzene



**Primo orbitale  $\pi$  del benzene**

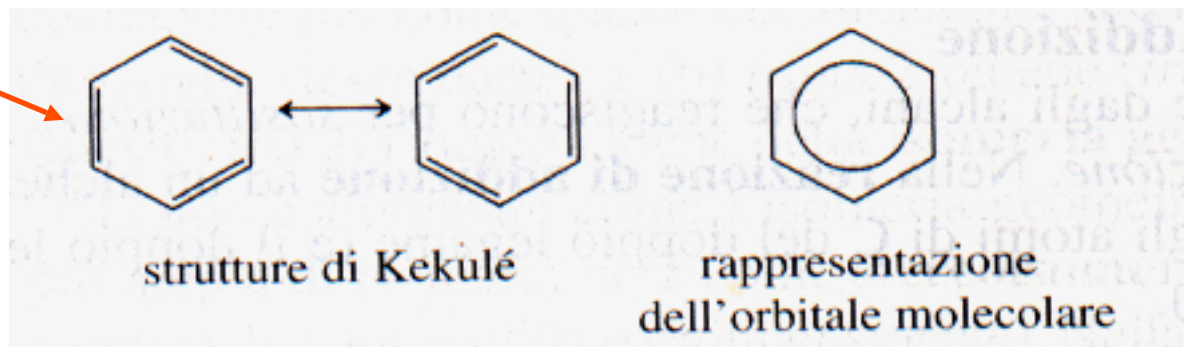
***Regola di Huckel***

*i composti **aromatici**  
devono avere  
 $4n + 2$  elettroni  $\pi$*

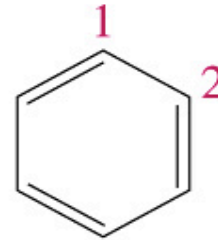
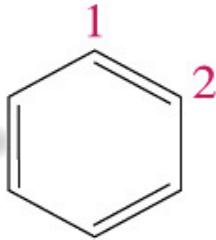
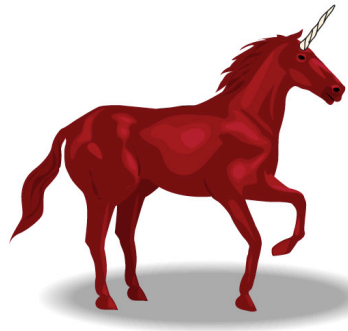
Gli elettroni  $\pi$  sono delocalizzati su tutto l'anello

Formule di risonanza:

si ha risonanza quando una molecola può essere rappresentata da due o più strutture ad energia simile che si differenziano solo per la disposizione degli elettroni

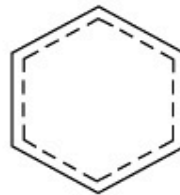
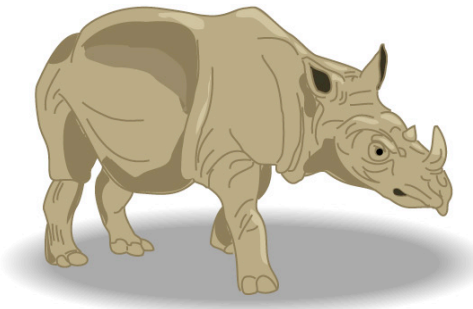


# Formule di risonanza e ibridi di risonanza



**Formula di risonanza**

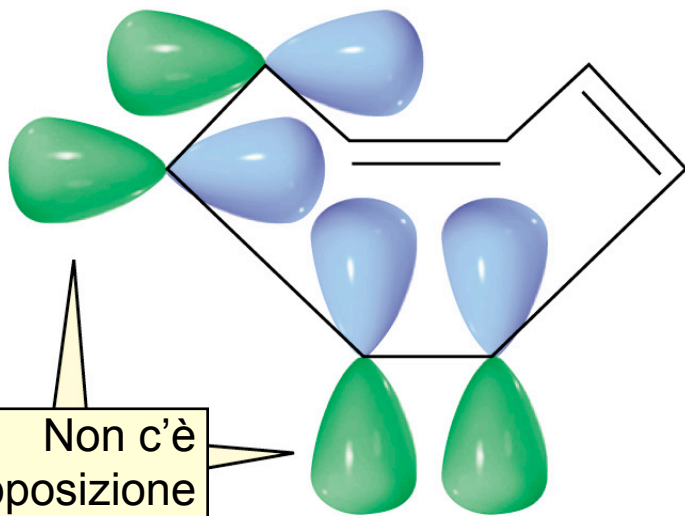
**Formula di risonanza**



**Ibrido di risonanza**

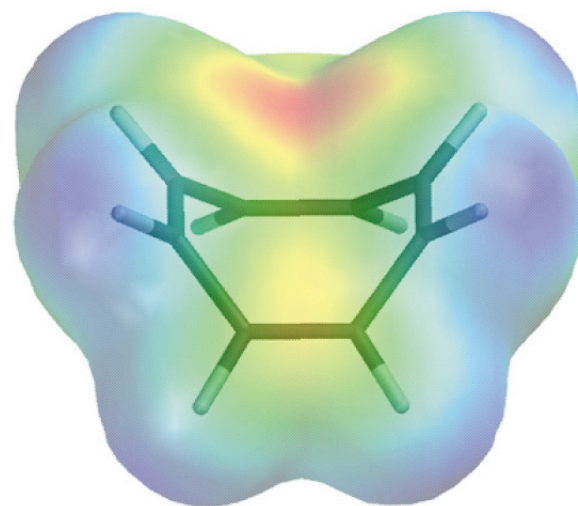
Le formule di risonanza sono immaginarie, ma l'ibrido di risonanza è reale: è ciò che si osserva sperimentalmente

# Gli elettroni $\pi$ non possono essere delocalizzati in una molecola non planare

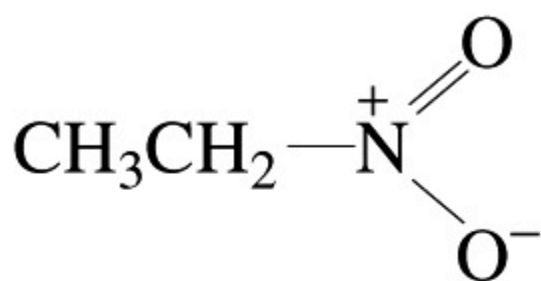


Non c'è sovrapposizione perchè gli orbitali non sono paralleli: non si può formare il legame  $\pi$

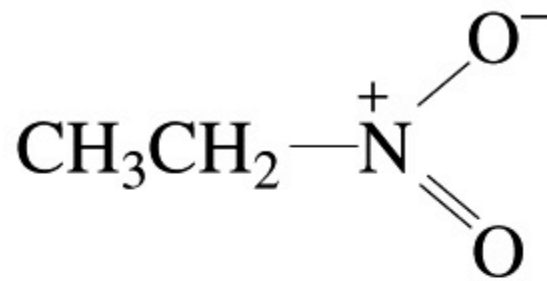
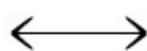
cyclooctatetraene



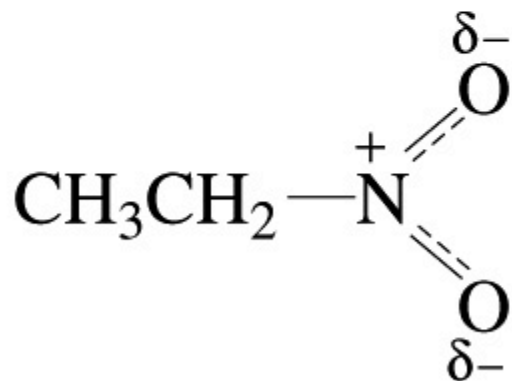
# Disegnare le formule di risonanza



resonance contributor



resonance contributor



resonance hybrid

# Regole per disegnare le formule di risonanza

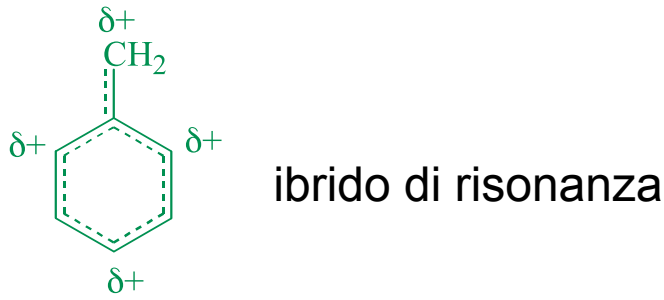
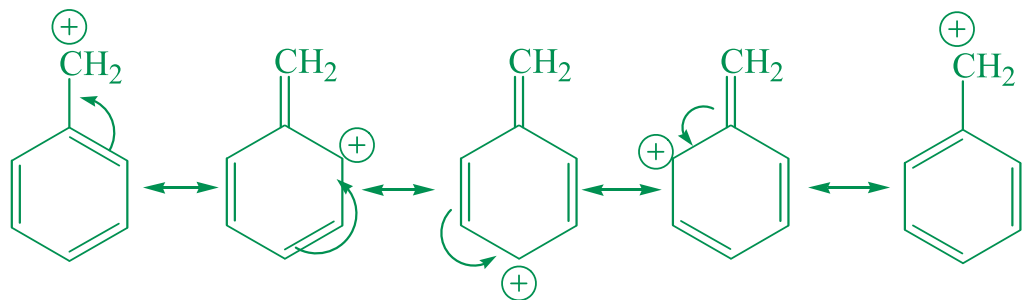
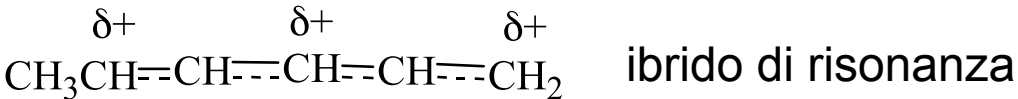
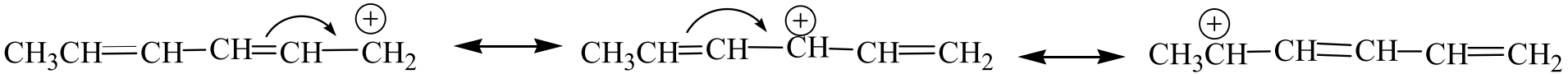
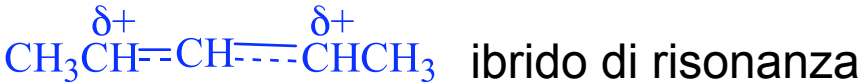
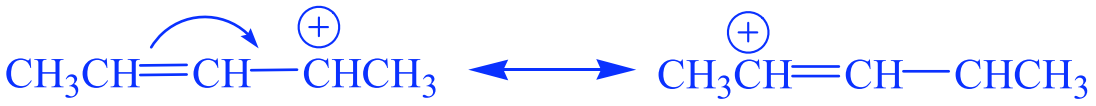
1. Solo gli elettroni si muovono
2. Solo gli elettroni  $\pi$  e i doppietti solitari (di non legame) si muovono
3. Il numero totale di elettroni nella molecola non deve cambiare
4. Il numero di elettroni accoppiati e spaiati non deve cambiare



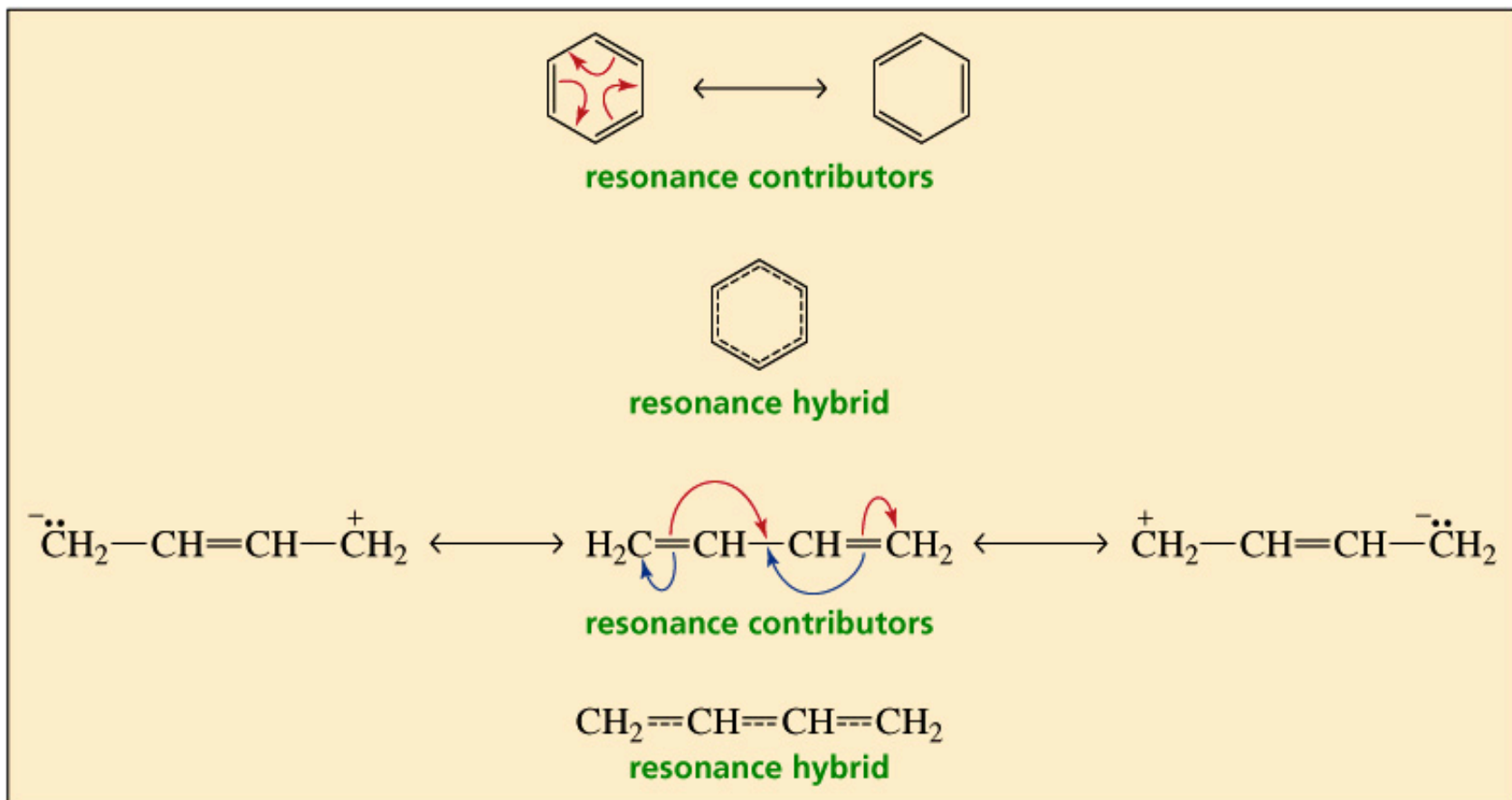
Gli elettroni si possono muovere in uno dei seguenti modi:

1. Gli elettroni  $\pi$  si muovono verso una carica positiva o verso un legame  $\pi$
2. Le coppie solitarie di elettroni si muovono verso i legami  $\pi$
3. Il singolo elettrone di non legame (radicale) si muove verso i legami  $\pi$
4. Gli elettroni si muovono verso i carboni  $sp^2$ , mai verso i carboni  $sp^3$

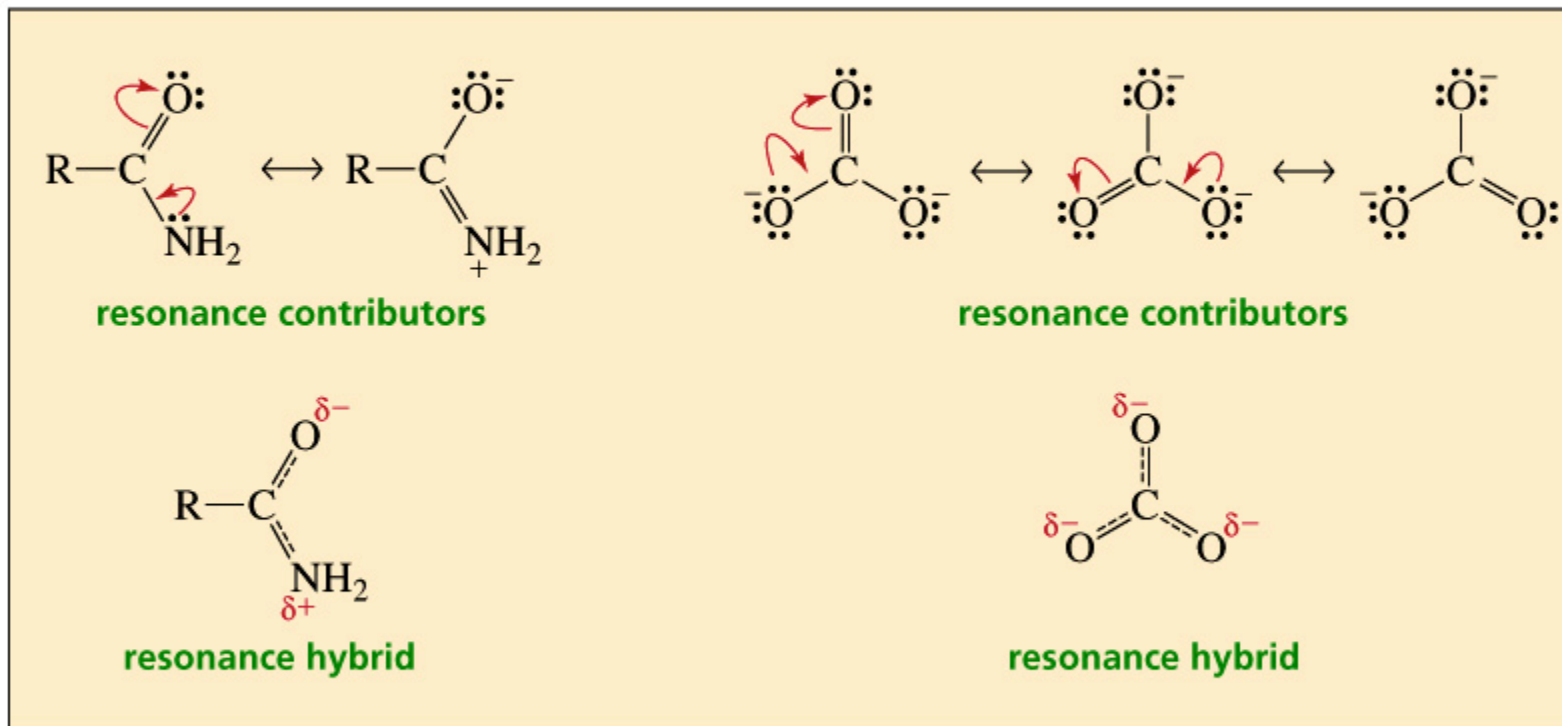
Le diverse formule di risonanza si ottengono muovendo le coppie di elettroni verso le cariche positive:



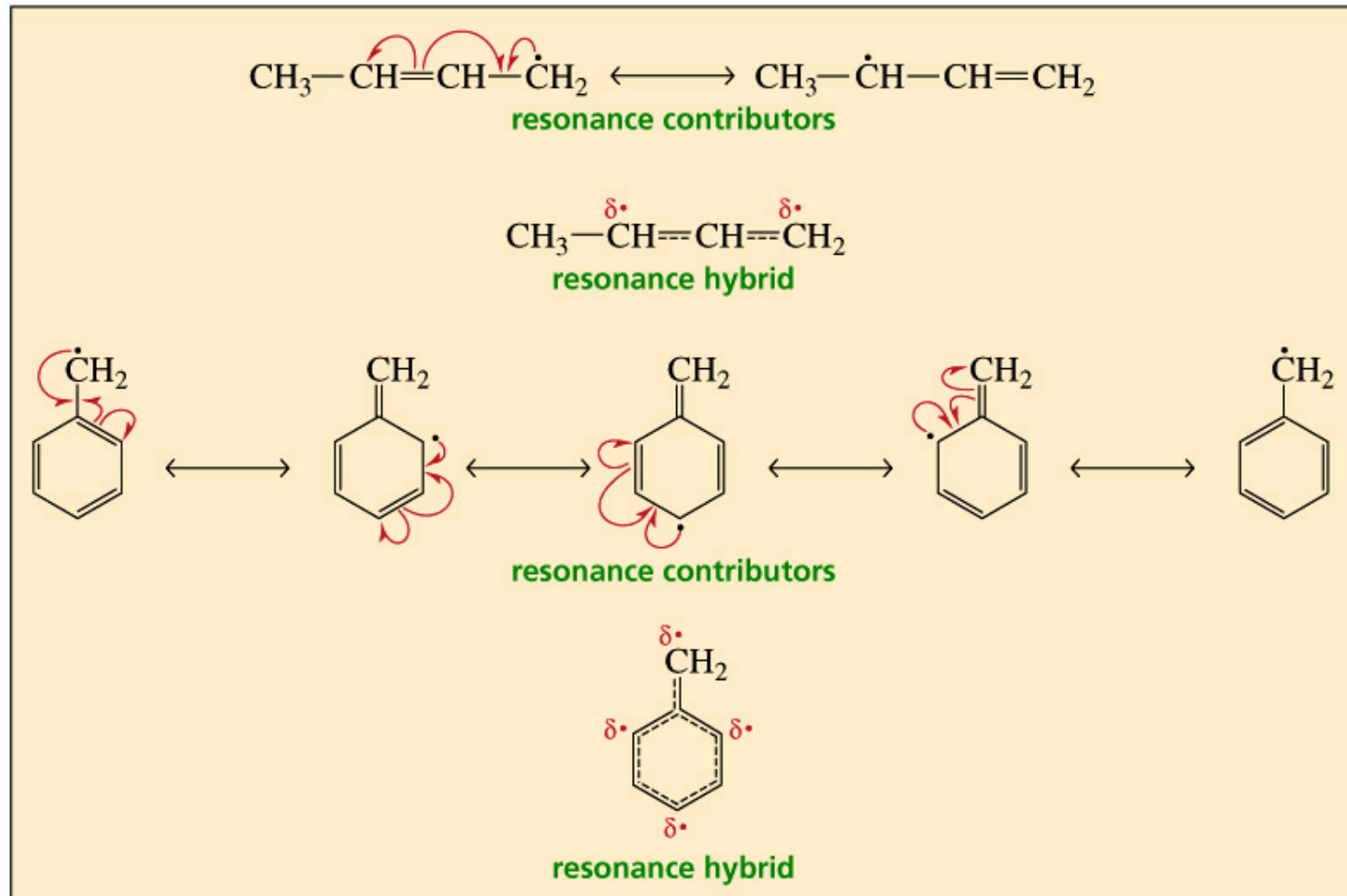
# Il movimento di elettroni $\pi$ verso un legame $\pi$



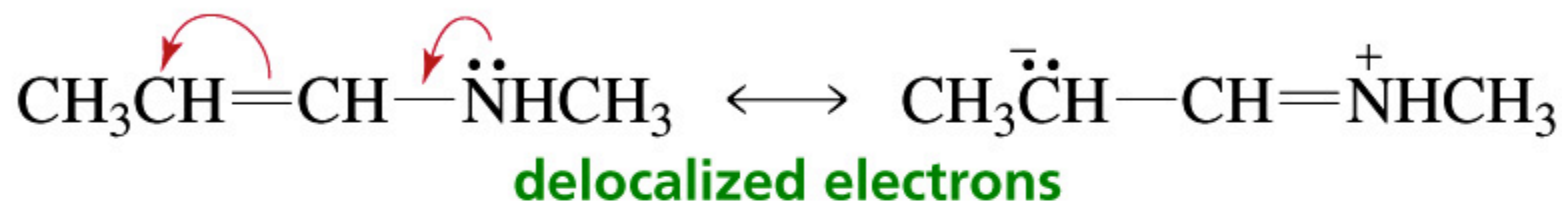
# Il movimento di una coppia di elettroni di non legame verso un legame $\pi$



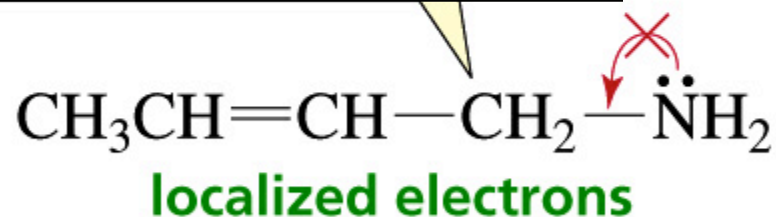
# Strutture di risonanza per il radicale allilico e benzilico

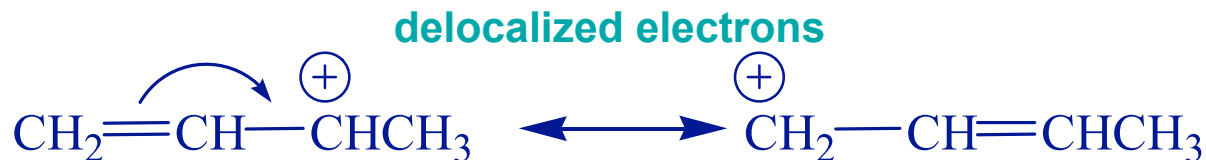


# La differenza tra elettroni localizzati e delocalizzati

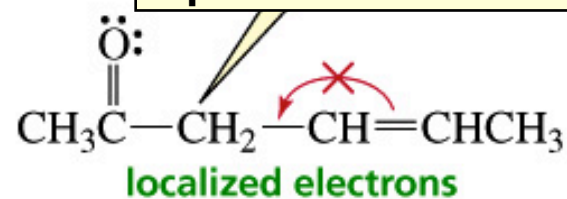
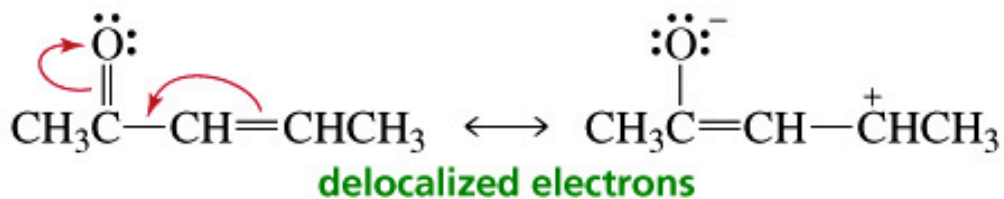


Un carbonio  $\text{sp}^3$  non può ricevere elettroni



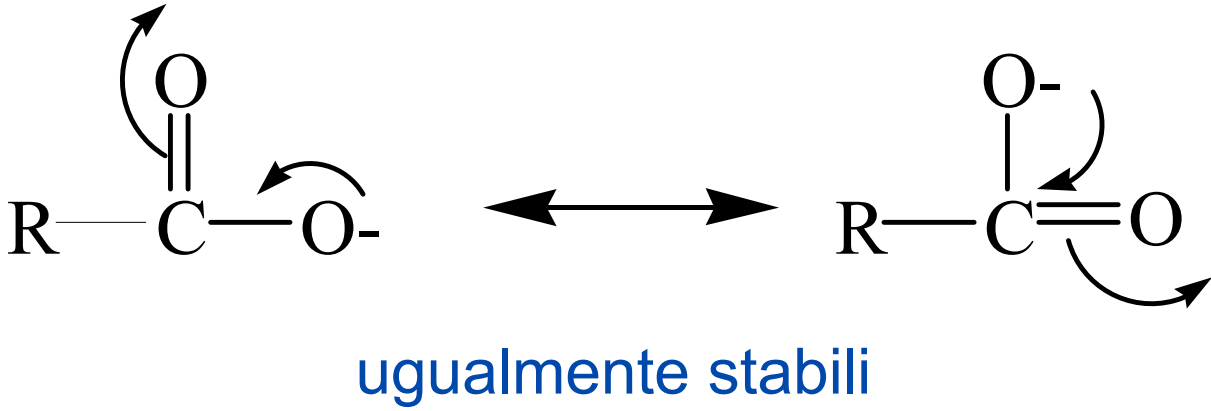
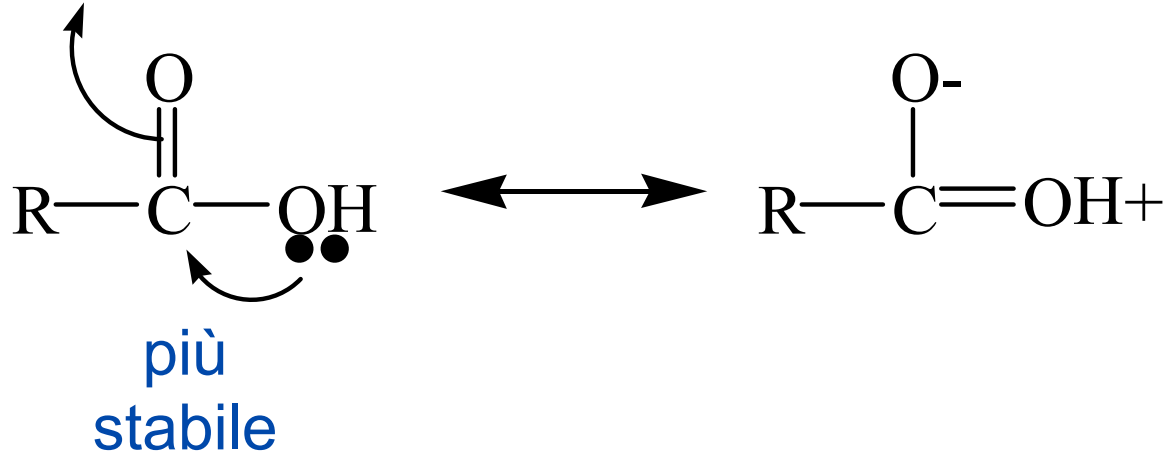


Un carbonio  $\text{sp}^3$  non può ricevere elettroni



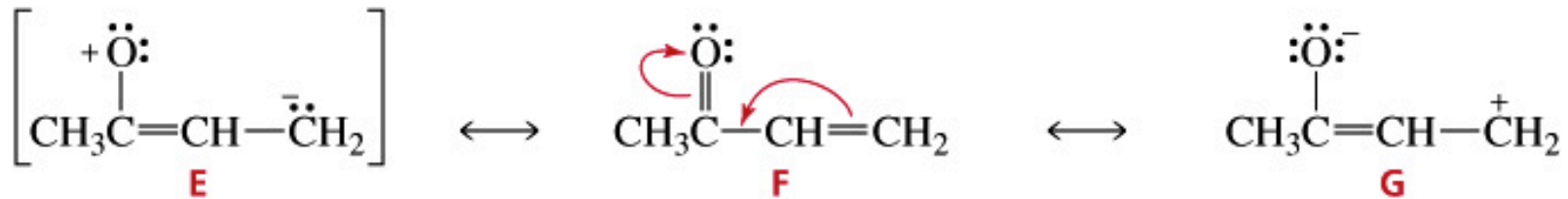
Un carbonio  $\text{sp}^3$  non può ricevere elettroni

Le strutture di risonanza con separazione di carica sono meno stabili





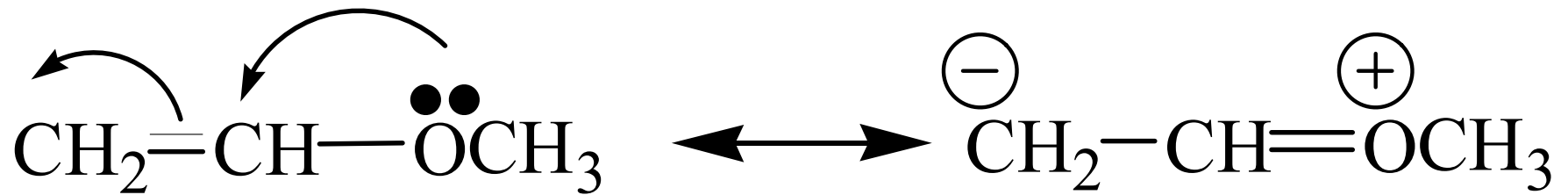
# Gli elettroni si muovono sempre verso l'atomo più elettronegativo



Formula di risonanza ottenuta muovendo gli elettroni  $\pi$  lontano dall'atomo più elettronegativo

Formula di risonanza ottenuta muovendo gli elettroni  $\pi$  verso l'atomo più elettronegativo

S e non c'è altro modo di muovere gli elettroni,

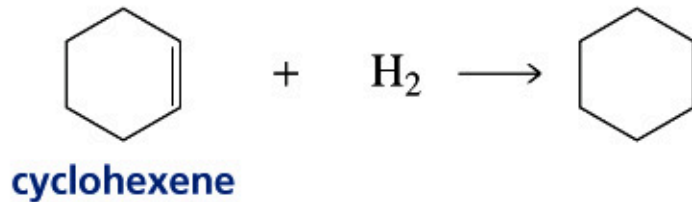


muovere gli elettroni lontano dall'atomo più elettronegativo è meglio che non muoverli affatto:

perchè la **DELOCALIZZAZIONE DEGLI ELETTRONI**  
rende la molecola più stabile

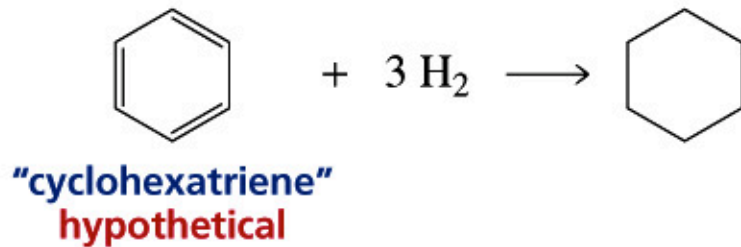
# Energia di risonanza

- La delocalizzazione degli elettroni conferisce un'extra stabilizzazione alla molecola



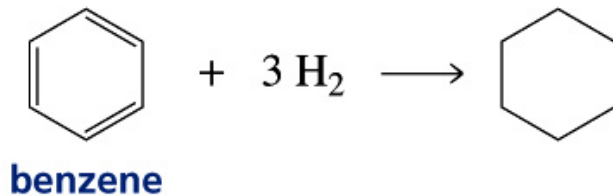
$$\Delta H^\circ = -28.6 \text{ kcal/mol } (-120 \text{ kJ/mol})$$

experimental



$$\Delta H^\circ = -85.8 \text{ kcal/mol } (-359 \text{ kJ/mol})$$

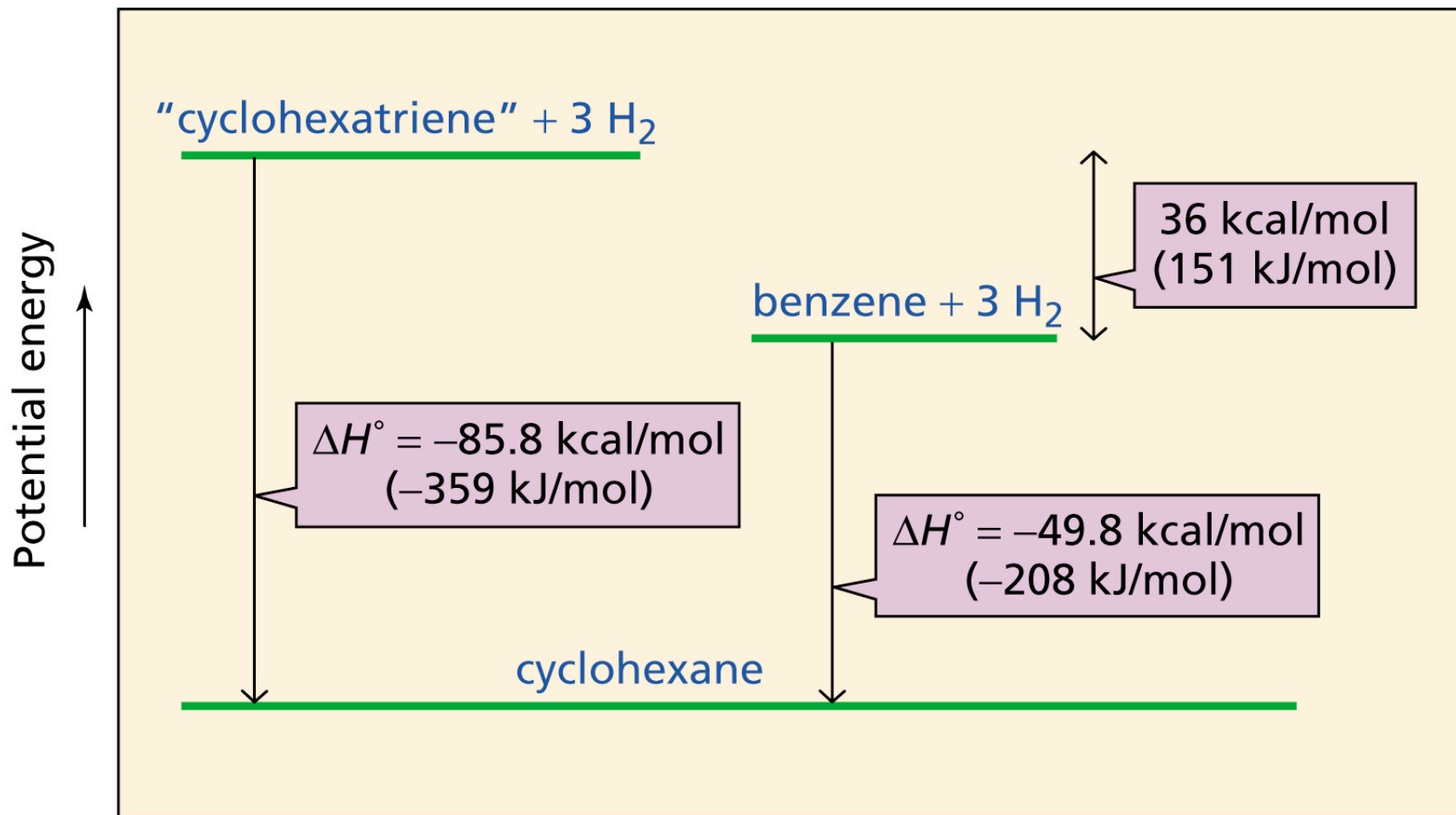
calculated



$$\Delta H^\circ = -49.8 \text{ kcal/mol } (-208 \text{ kJ/mol})$$

experimental

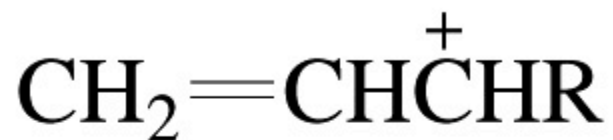
# Benzene è stabilizzato dalla delocalizzazione degli elettroni $\pi$



# Ricapitolando...

- Più è stabile una struttura di risonanza, più contribuisce all'ibrido di risonanza
- Più strutture di risonanza relativamente stabili esistono, maggiore è l'energia di stabilizzazione della molecola per risonanza
- Più le strutture di risonanza si equivalgono, maggiore è l'energia di stabilizzazione della molecola per risonanza

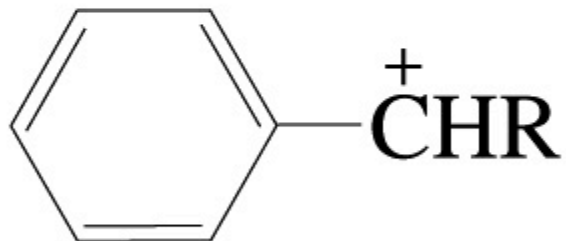
# Cationi stabilizzati per risonanza



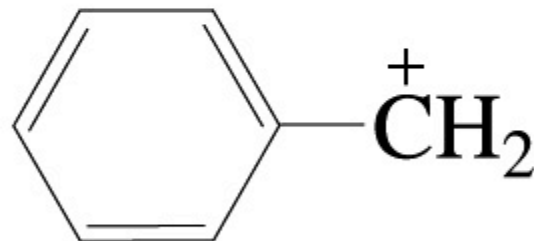
**an allylic cation**



**the allyl cation**



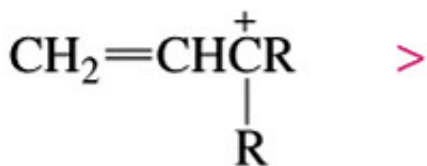
**a benzylic cation**



**the benzyl cation**

# Stabilità relative dei cationi allilici e benzilici

relative stabilities



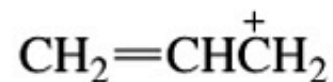
tertiary allylic cation

>

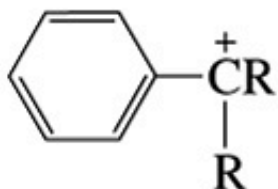


secondary allylic cation

>

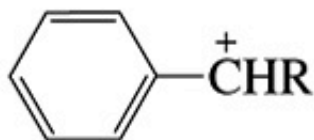


allyl cation



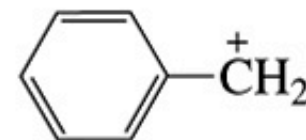
tertiary benzylic cation

>



secondary benzylic cation

>

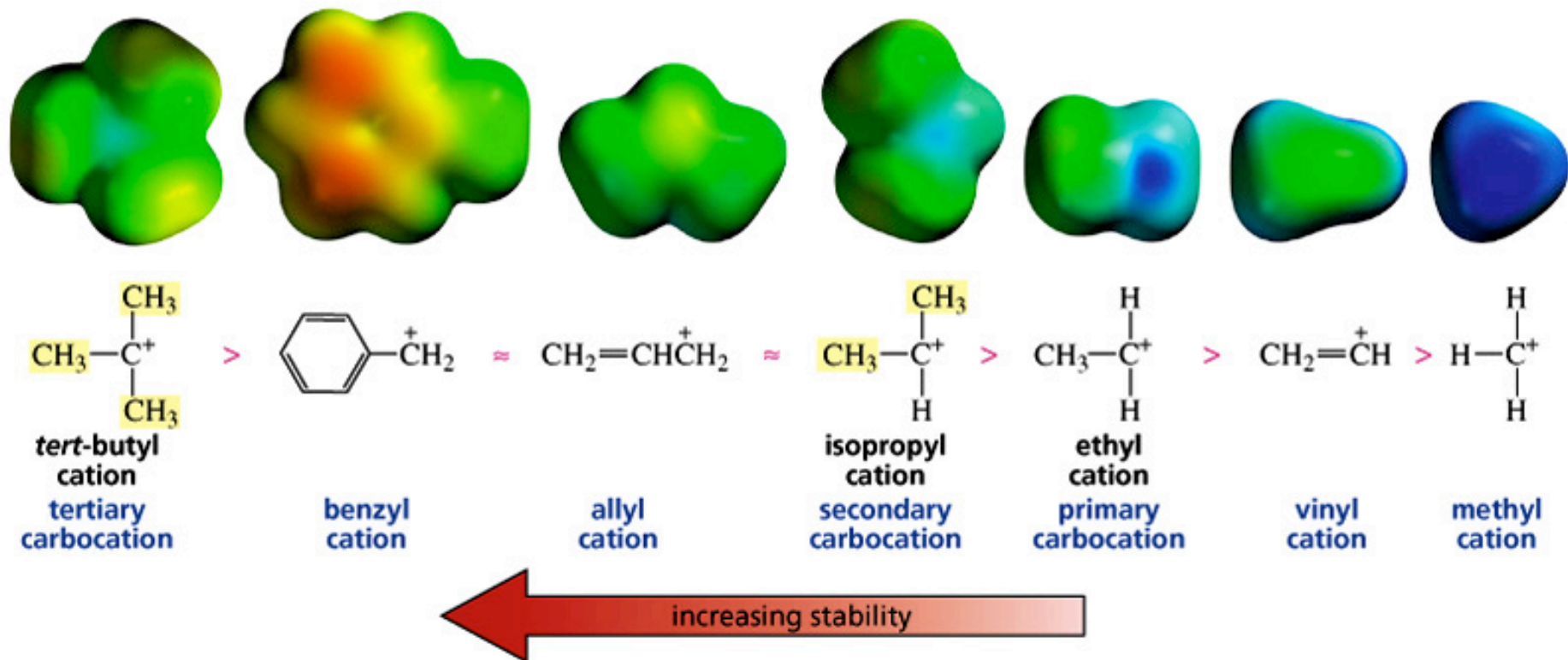


benzyl cation



# Stabilità Relativa dei Carbocationi

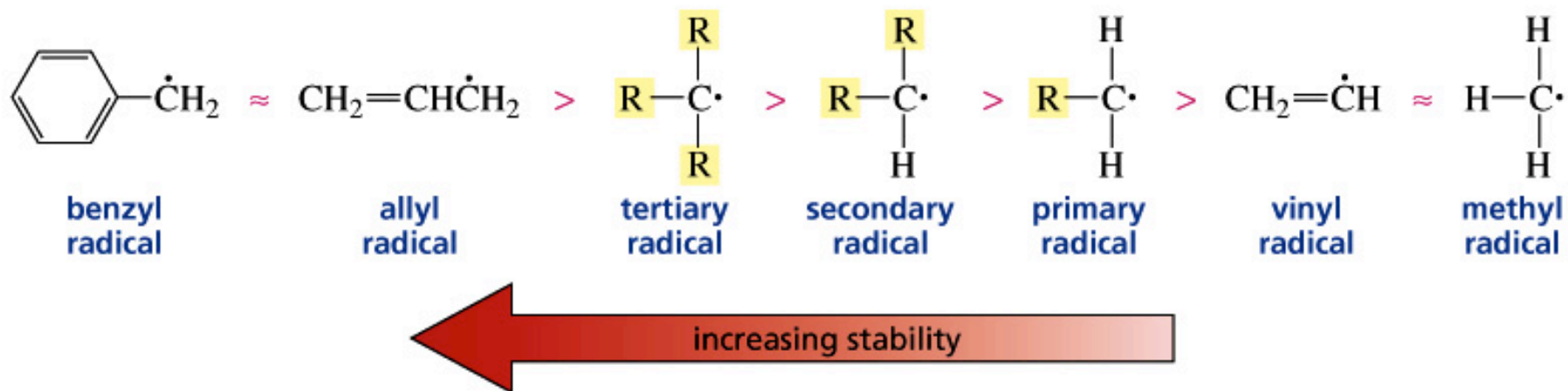
relative stabilities of carbocations



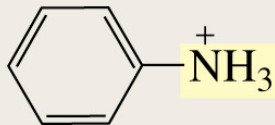
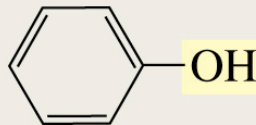


# Stabilità Relativa dei Radicali

relative stabilities of radicals

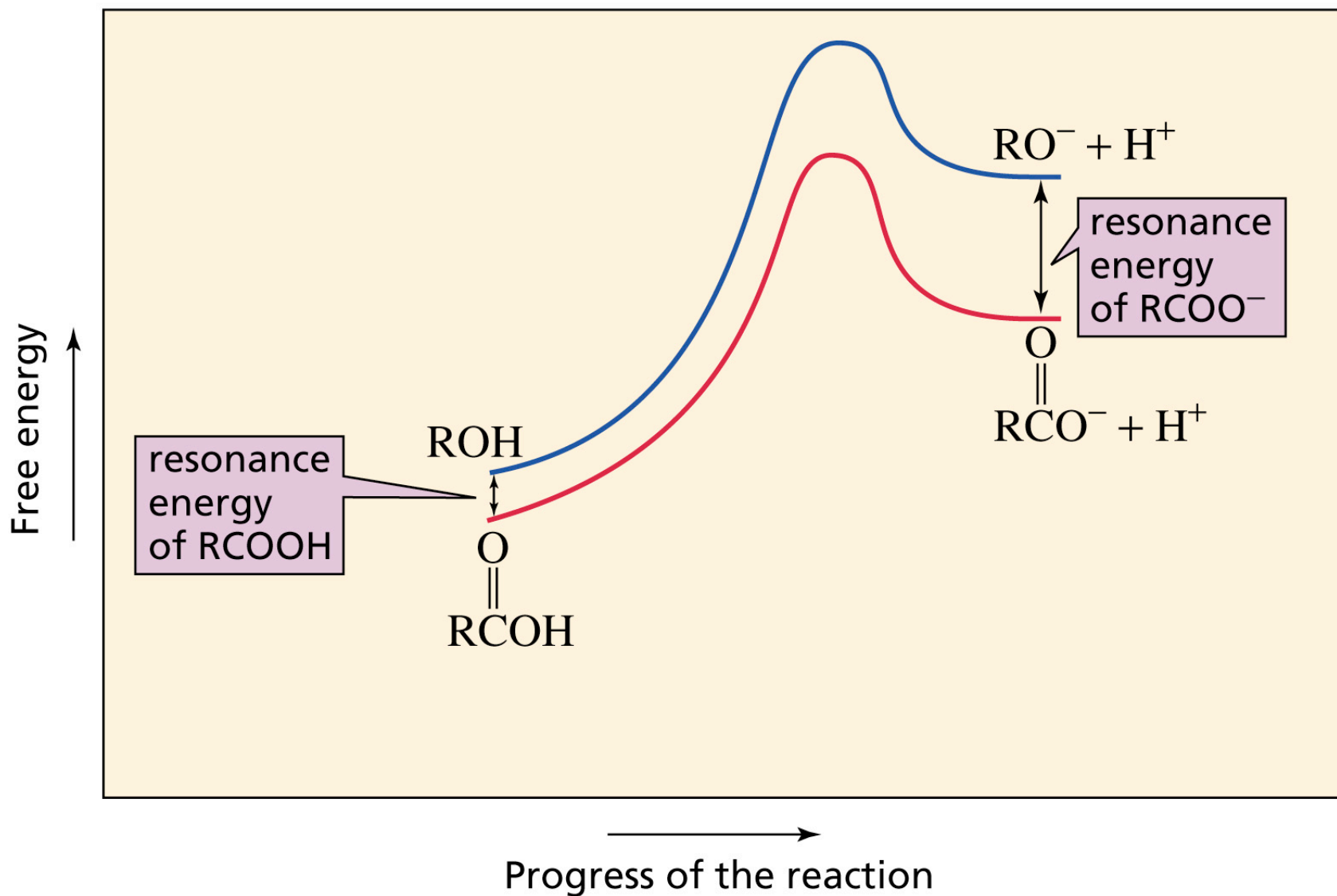


# Perchè $\text{RCO}_2\text{H}$ è più acido di $\text{ROH}$ ?

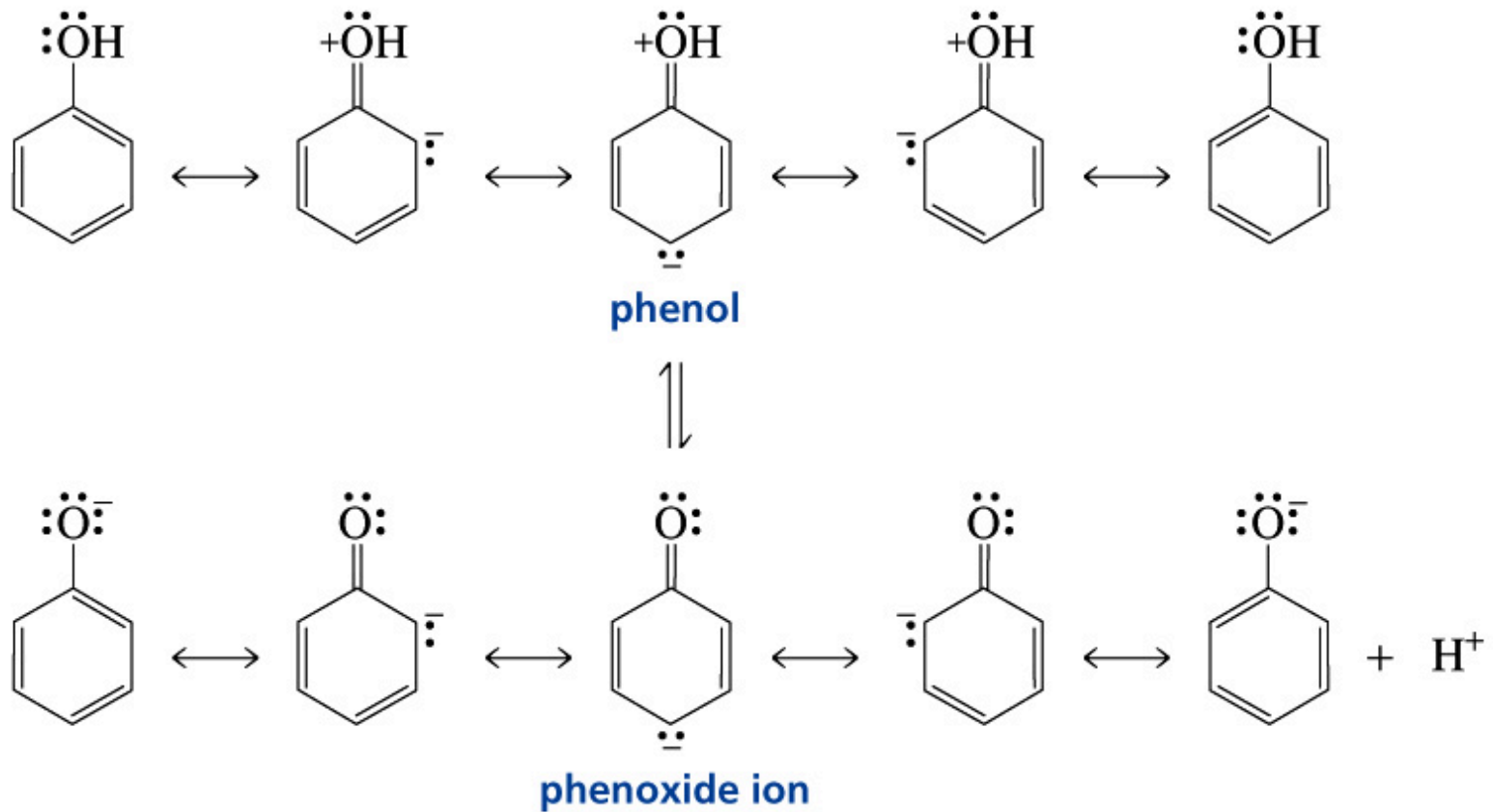
Table 7.1 Approximate $\text{p}K_a$ Values			
$\text{p}K_a < 0$	$\text{p}K_a \approx 5$	$\text{p}K_a \approx 10$	$\text{p}K_a \approx 15$
$\text{ROH}^+$ H	$\text{RCOH}$	$\text{RNH}_3^+$	$\text{ROH}$
$\text{R}^+\text{COH}$ $\parallel$ O			$\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_3\text{O}^+$			

L'attrazione elettronica da parte dell'ossigeno con doppio legame diminuisce la densità di elettroni dell'ossigeno carico negativamente, stabilizzando la base coniugata (lo ione carbossilato)

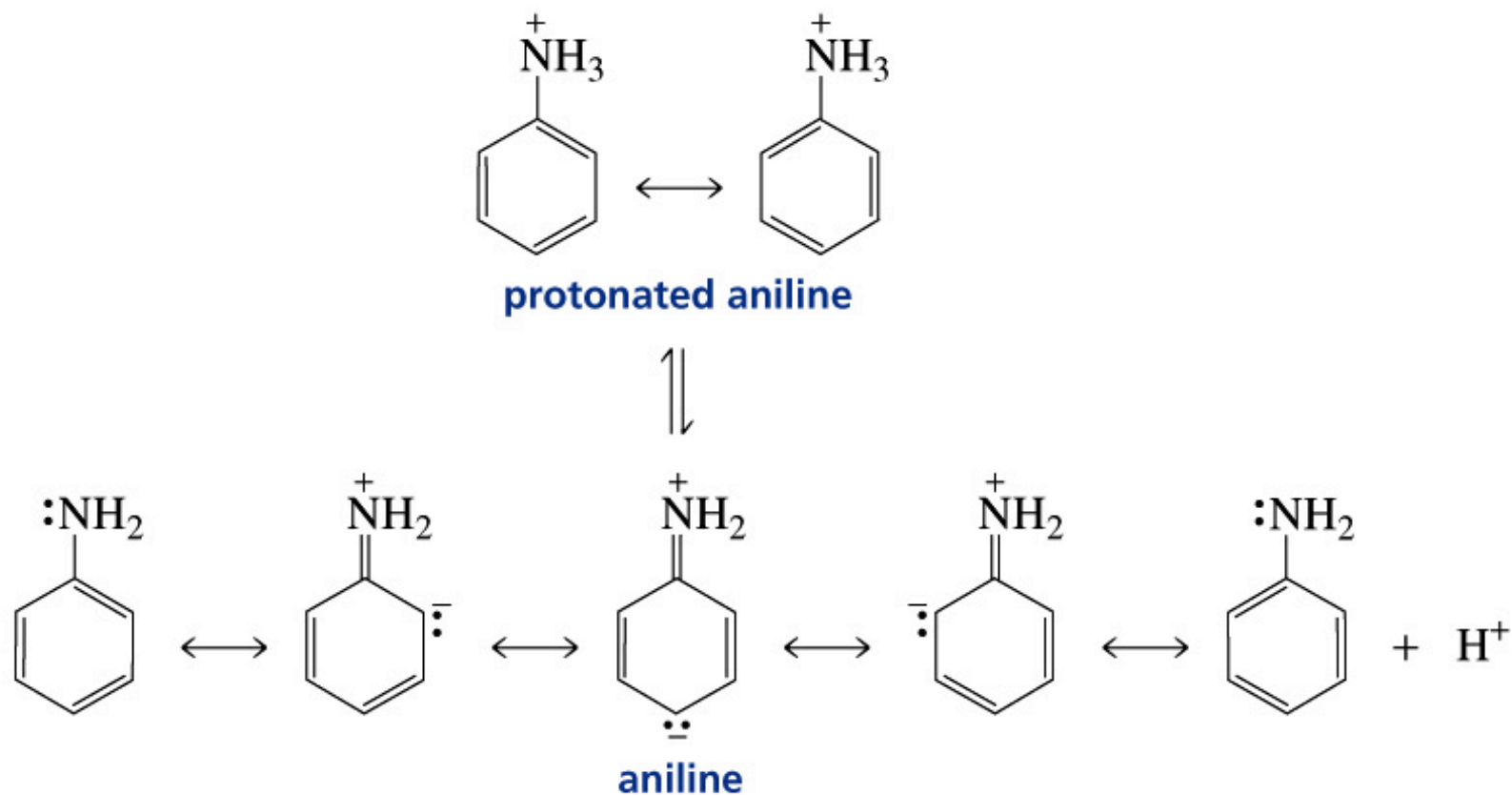
# Aumenta l'energia di risonanza della base coniugata



# Acidità del fenolo



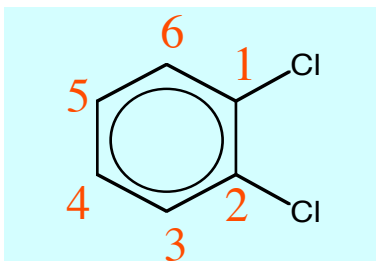
# Acidità dell'anilina protonata



# Idrocarburi aromatici: nomenclatura

La nomenclatura dei derivati del benzene è simile a quella usata per i sistemi ciclici saturi.

In presenza di più sostituenti la loro posizione è indicata con i numeri



1,2-diclorobenzene

Si possono anche usare i prefissi

**orto-** (*o-*)

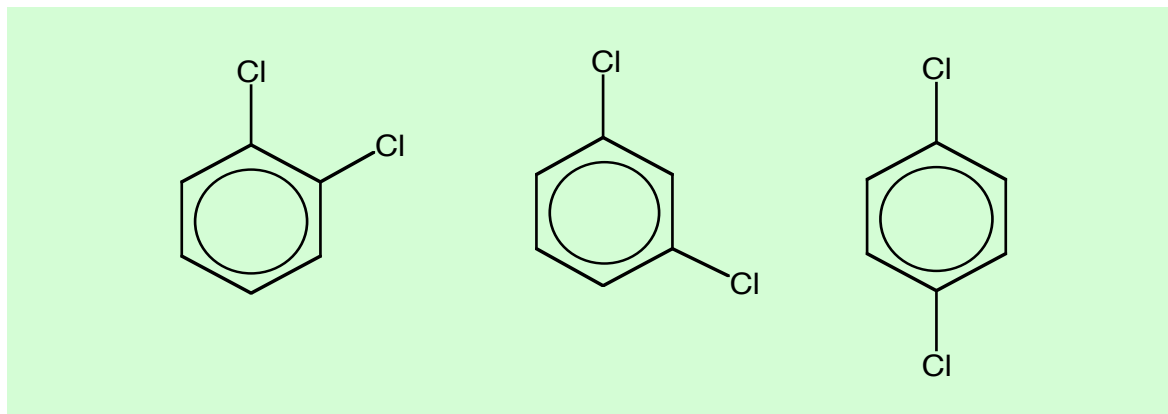
sostituenti adiacenti

**meta-** (*m-*)

sostituenti distanziati da un atomo di C

**para-** (*p-*)

sostituenti contrapposti



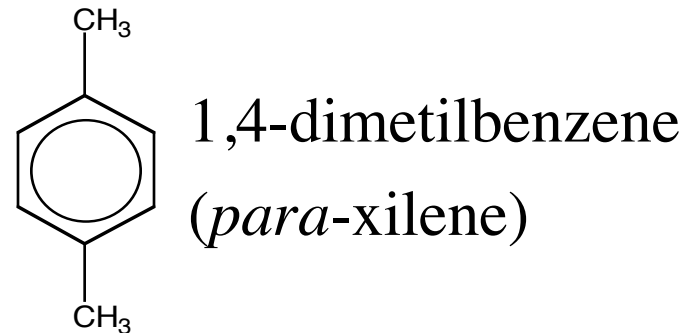
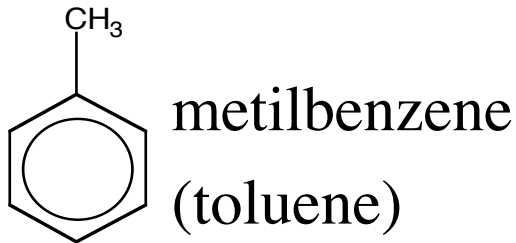
o-diclorobenzene

m-diclorobenzene

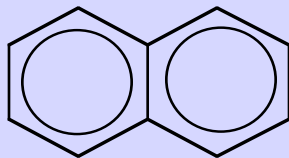
p-diclorobenzene

# Idrocarburi aromatici: nomenclatura

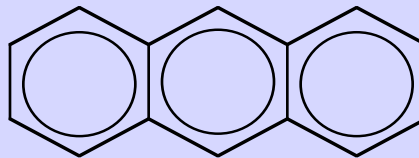
Alcuni derivati del benzene hanno nomi tradizionali. Tra questi i più importanti sono:



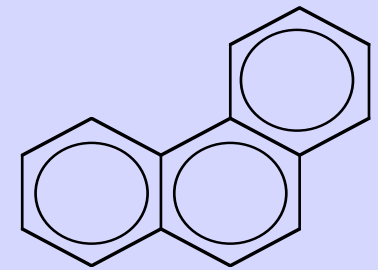
Il benzene è la molecola aromatica più semplice; sistemi più complessi possono essere visti come degli anelli benzenici “fusi”. Queste molecole sono dette composti aromatici ad anelli condensati



naftalene



antracene



fenantrene

Quando il benzene funge da sostituente è detto gruppo *fenile*.

