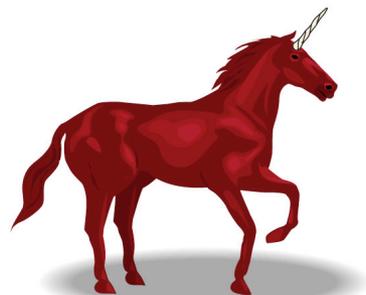


Organic Chemistry

4th Edition

Paula Yurkanis Bruice

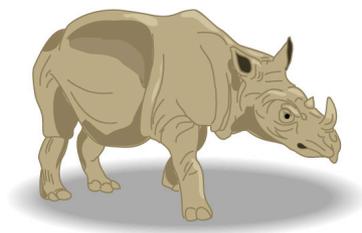
**Delocalizzazione
degli elettroni e
risonanza**



unicorn
resonance contributor

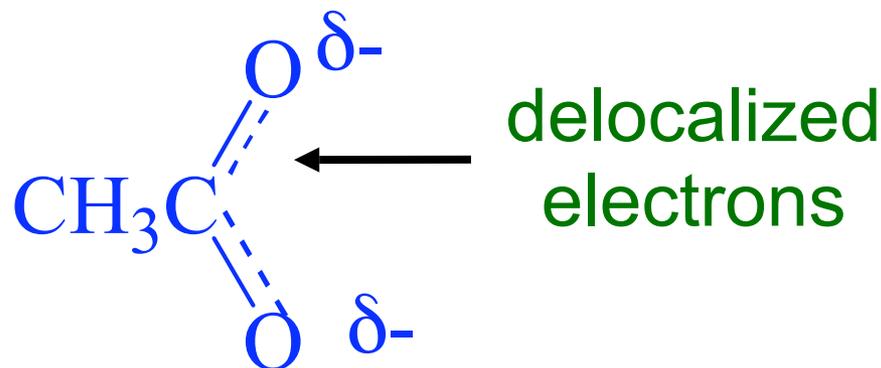
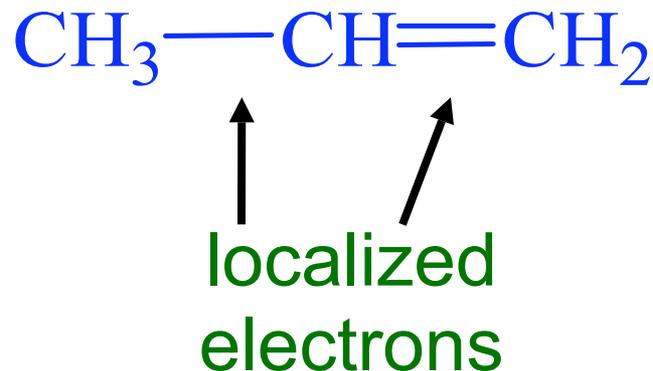
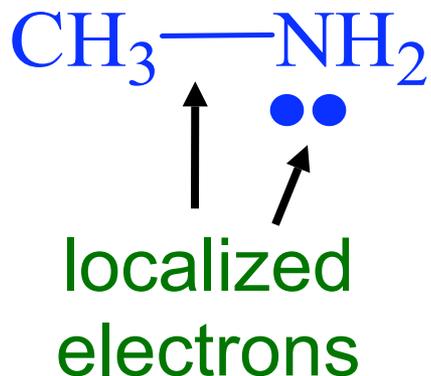


dragon
resonance contributor



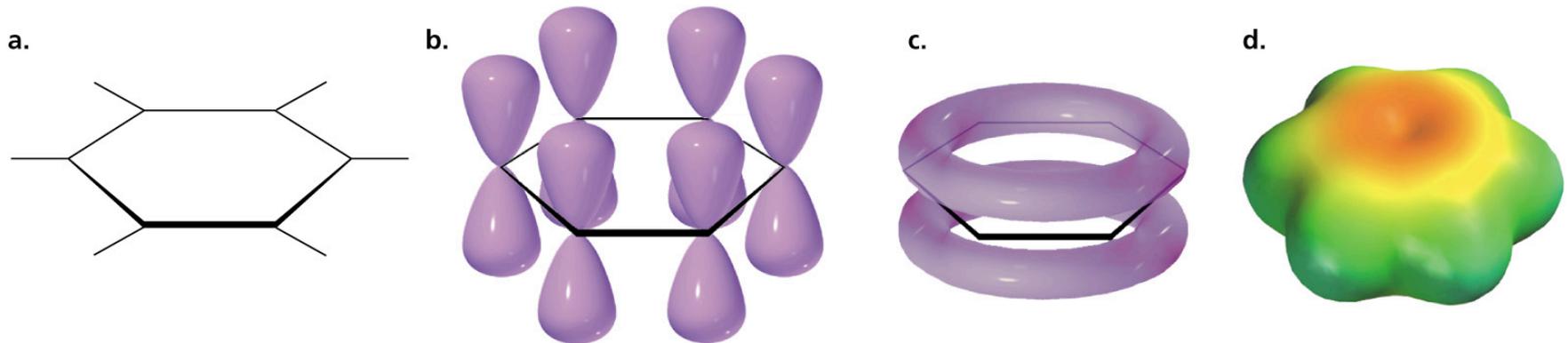
rhinoceros
resonance hybrid

Elettroni Localizzati contro elettroni delocalizzati



Benzene

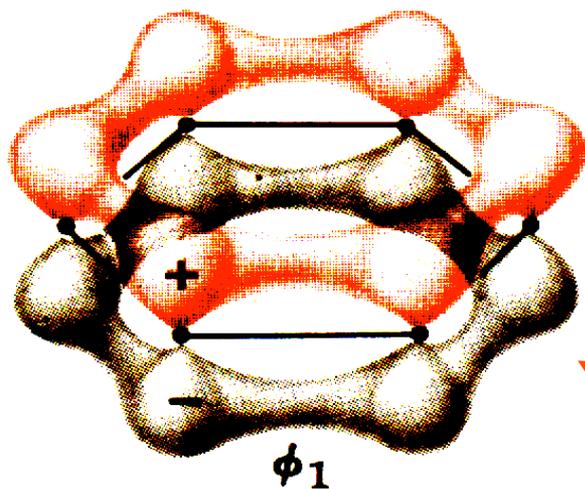
- è una molecola PLANARE
- Ha sei identici legami C-C



- Ogni elettrone π è condiviso tra tutti i sei carboni
- Gli elettroni π si dicono DELOCALIZZATI

Idrocarburi aromatici

Orbitali molecolari del benzene



Primo orbitale π del benzene

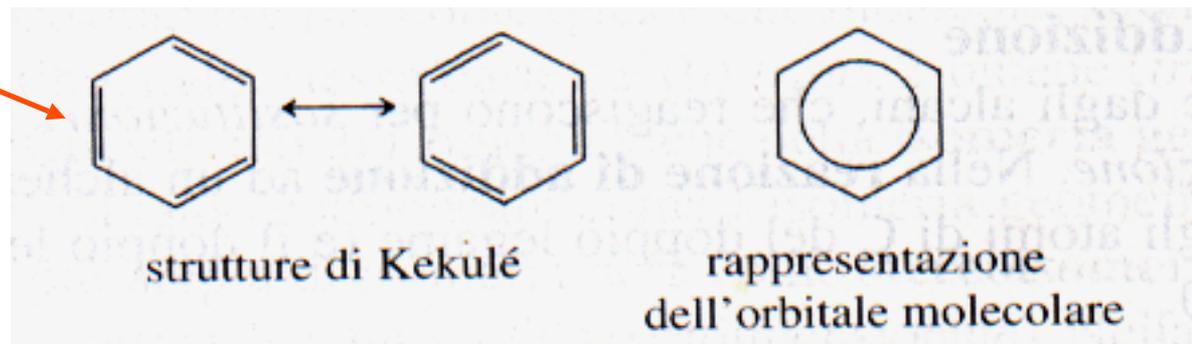
Regola di Huckel

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

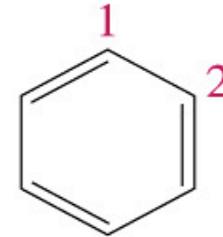
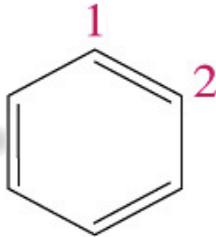
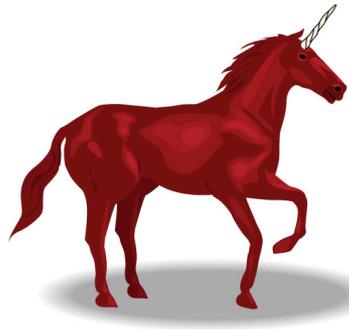
Gli elettroni π sono delocalizzati su tutto l'anello

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

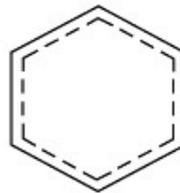
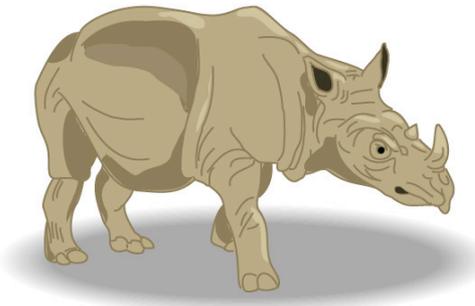


Formule di risonanza e ibridi di risonanza



Formula di risonanza

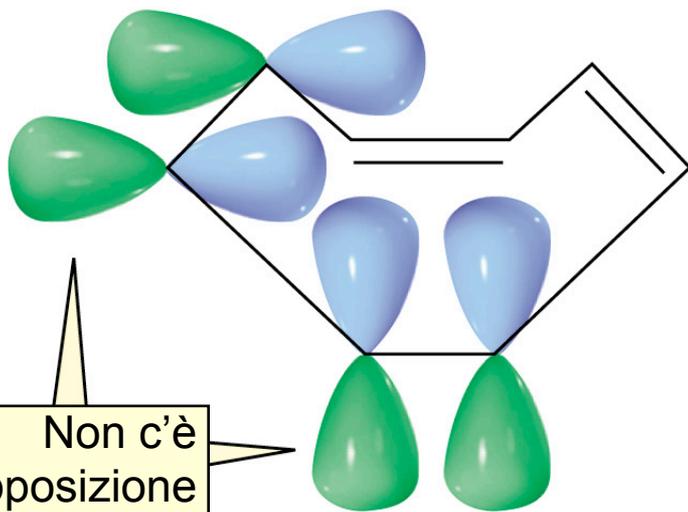
Formula di risonanza



Ibrido di risonanza

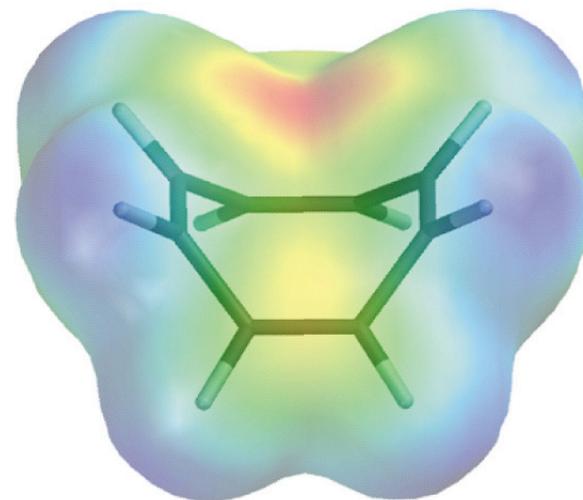
Le formule di risonanza sono immaginarie, ma l'ibrido di risonanza è reale: è ciò che si osserva sperimentalmente

Gli elettroni π non possono essere delocalizzati in una molecola non planare

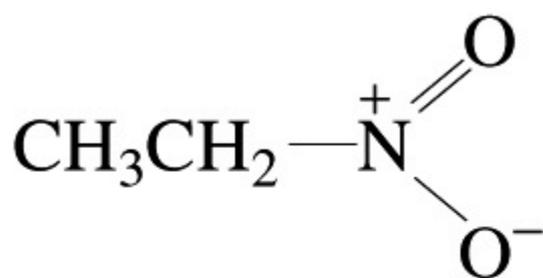


Non c'è sovrapposizione perchè gli orbitali non sono paralleli: non si può formare il legame π

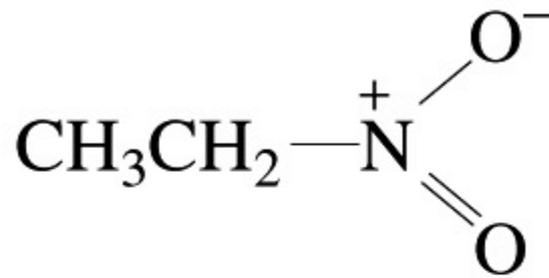
cyclooctatetraene



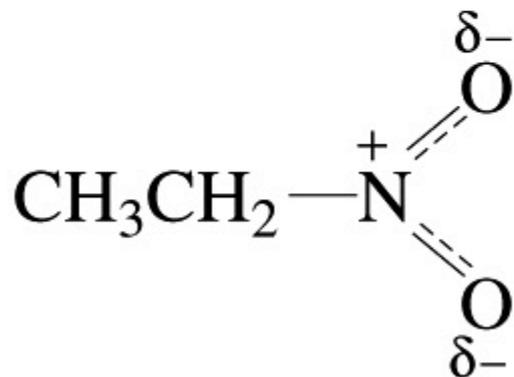
Disegnare le formule di risonanza



resonance contributor



resonance contributor



resonance hybrid

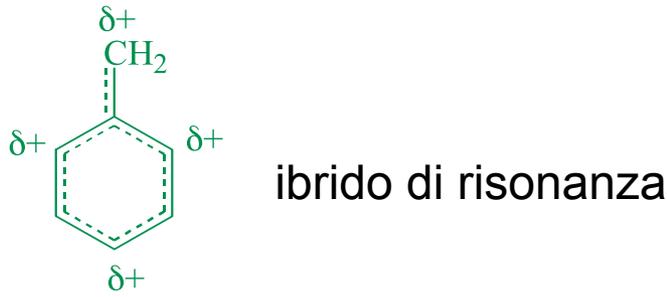
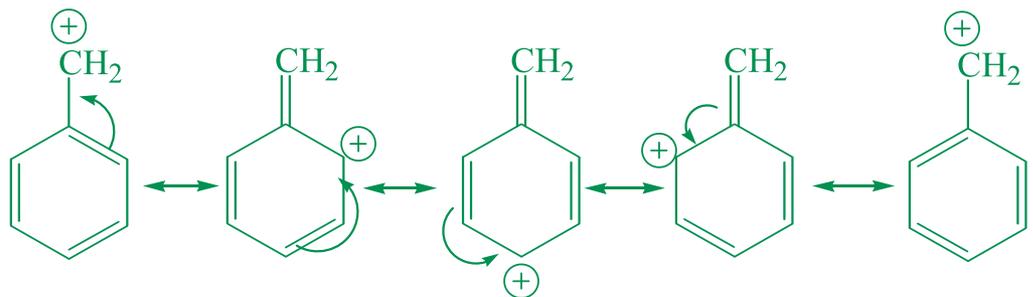
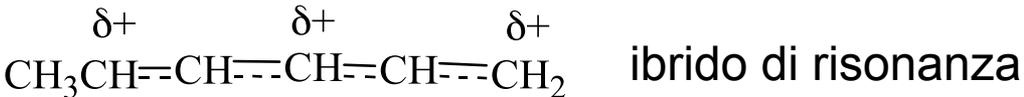
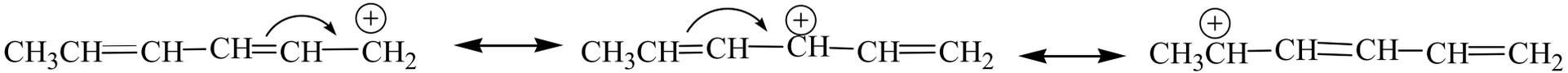
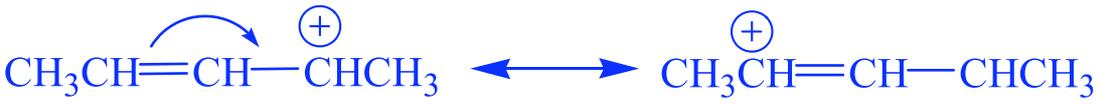
Regole per disegnare le formule di risonanza

1. Solo gli elettroni si muovono
2. Solo gli elettroni π 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

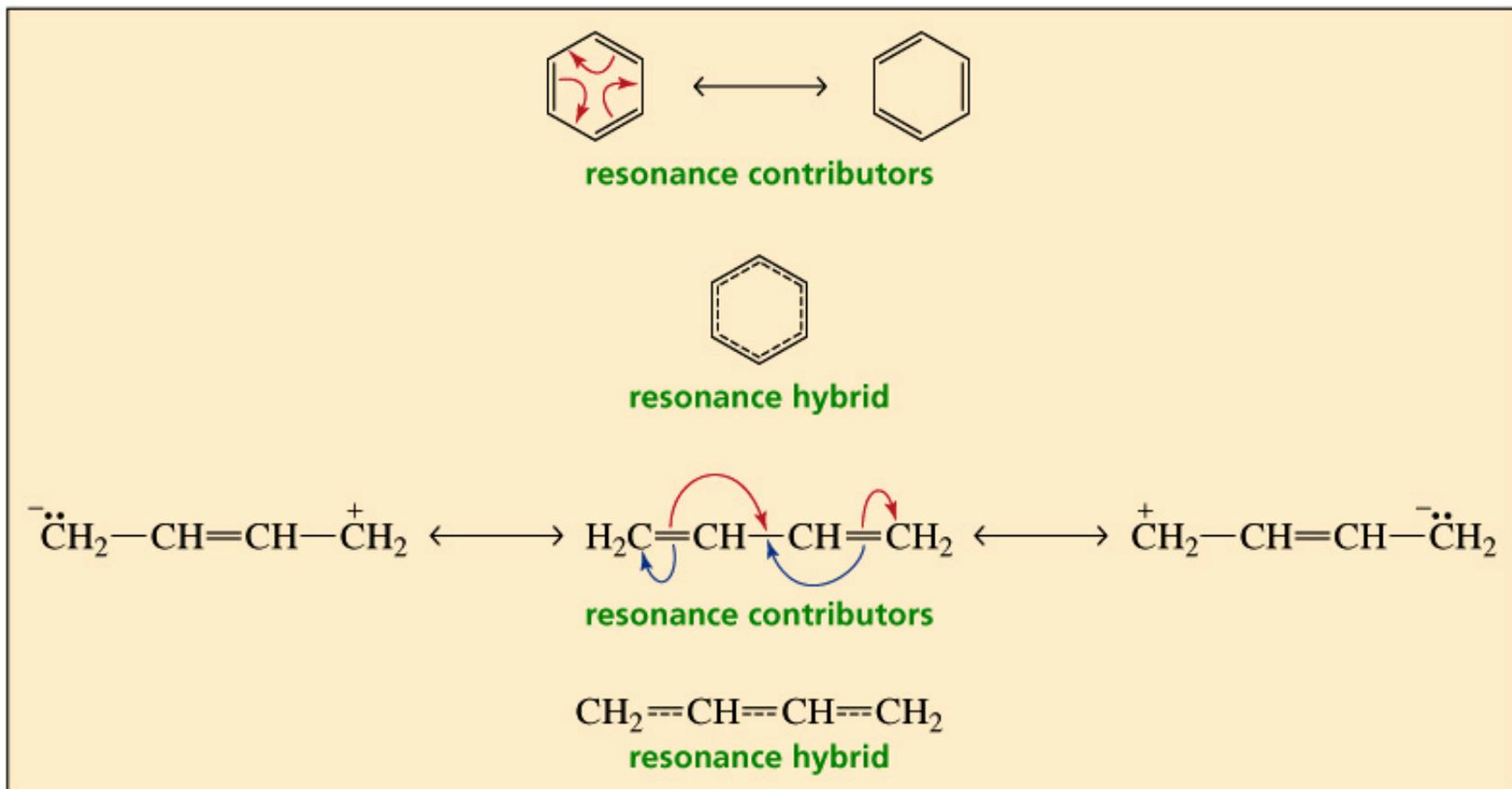
Gli elettroni si possono muovere in uno dei seguenti modi:

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

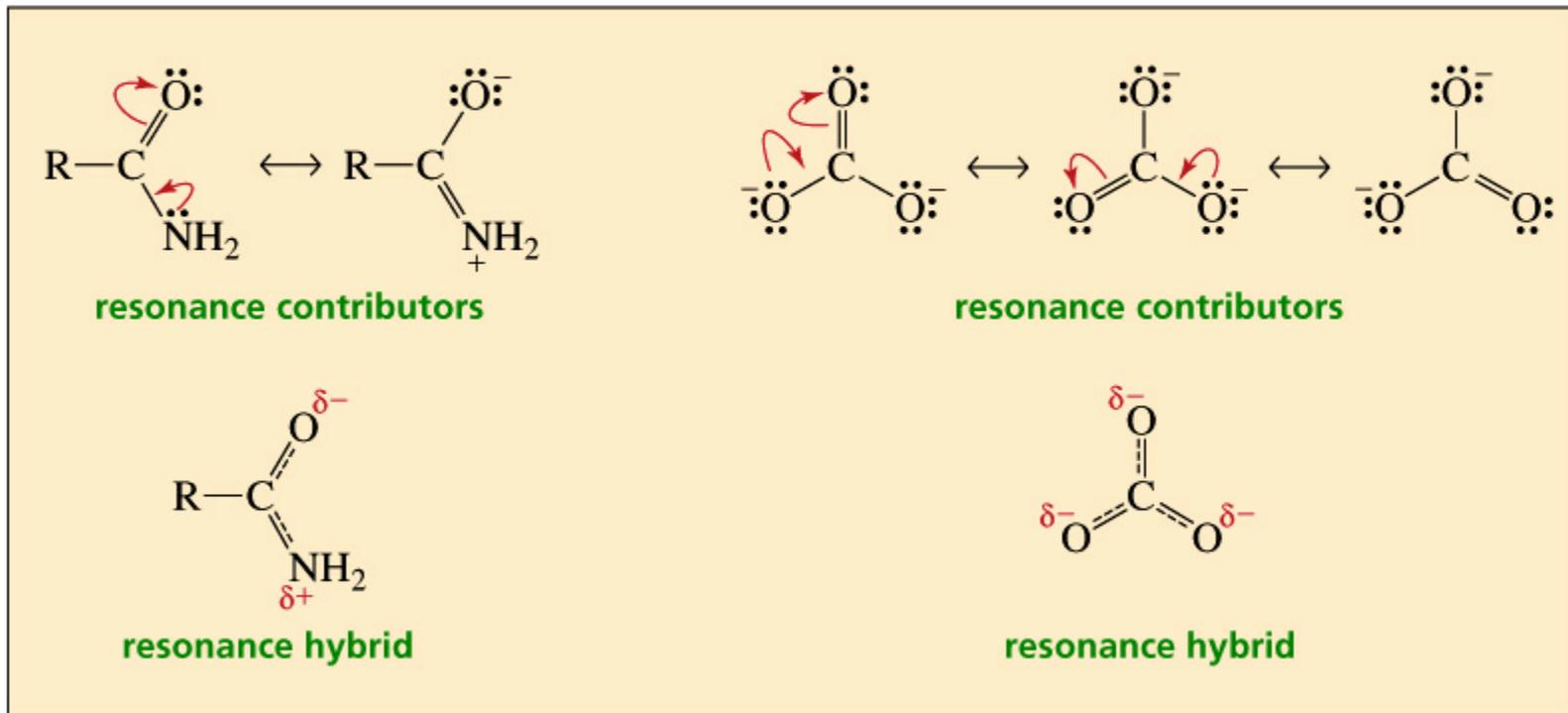
Le diverse formule di risonanza si ottengono muovendo le coppie di elettroni verso le cariche positive:



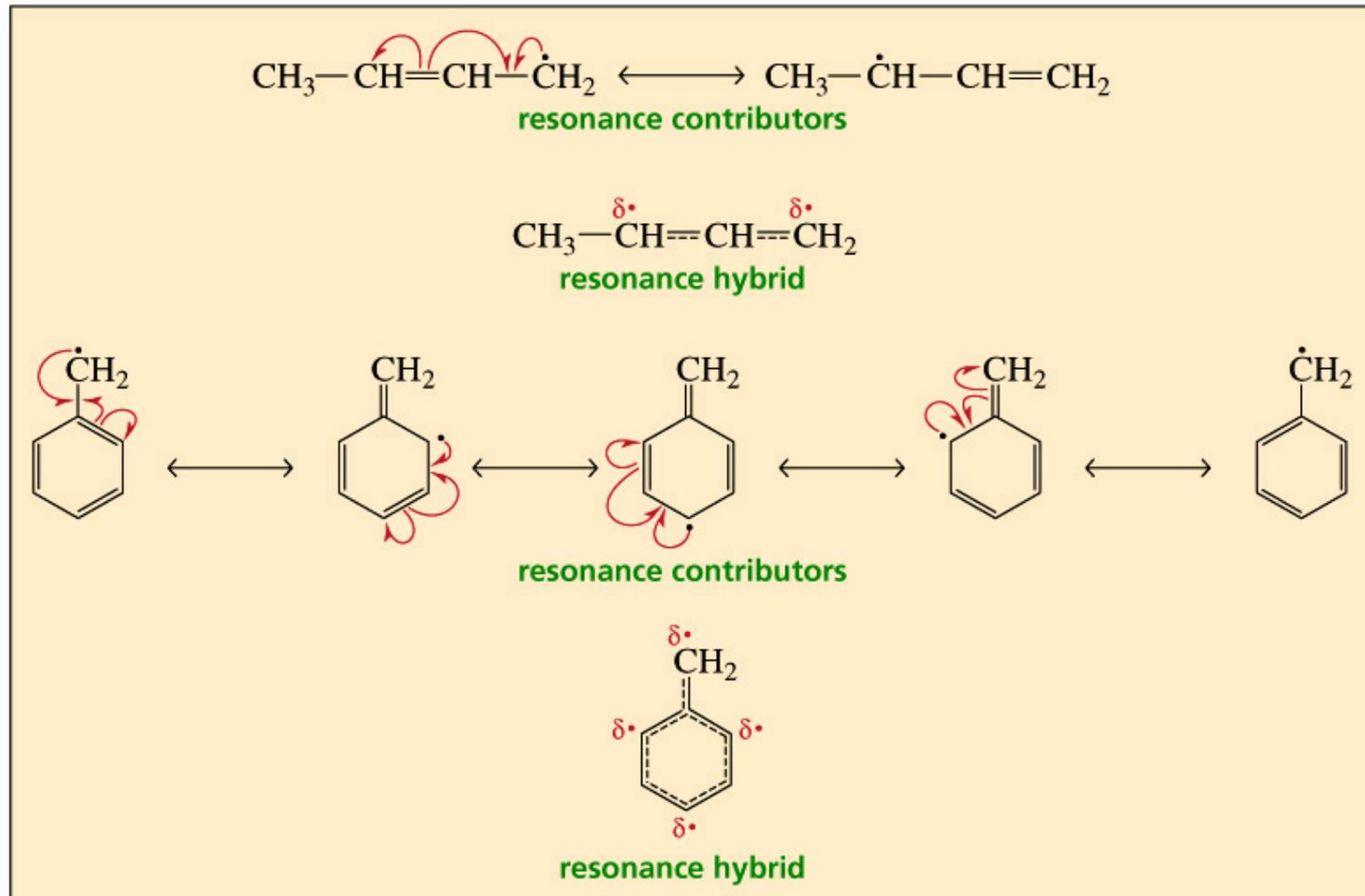
Il movimento di elettroni π verso un legame π



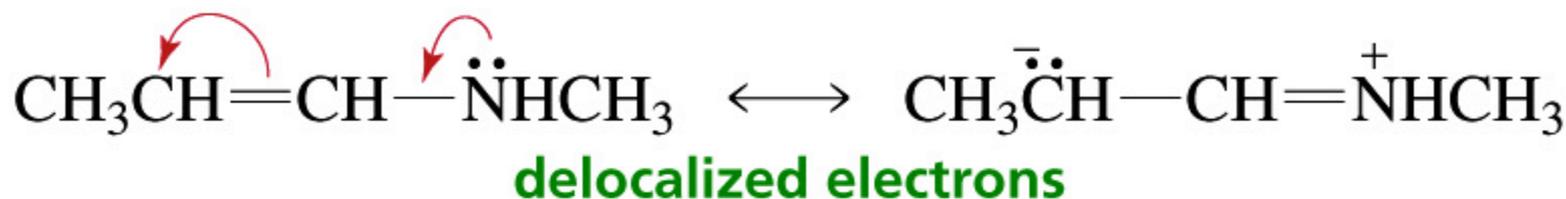
Il movimento di una coppia di elettroni di non legame verso un legame π



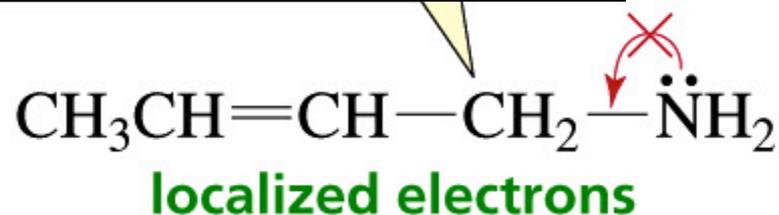
Strutture di risonanza per il radicale allilico e benzilico

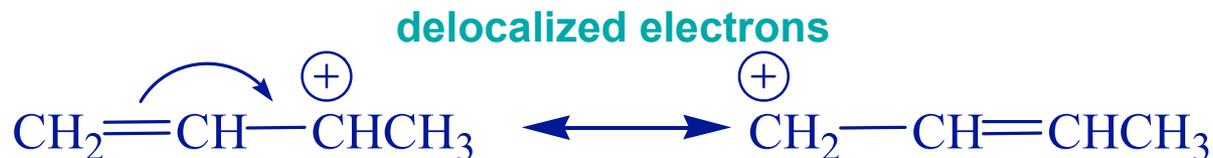


La differenza tra elettroni localizzati e delocalizzati

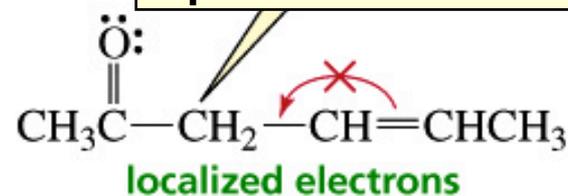
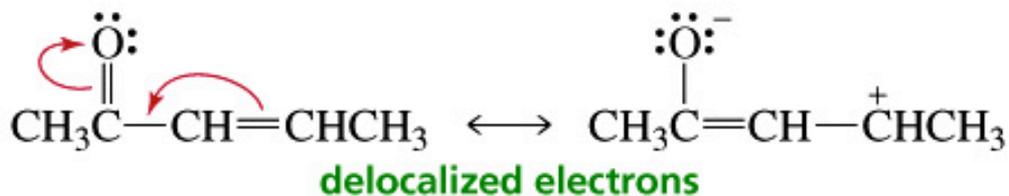


Un carbonio sp^3 non può ricevere elettroni



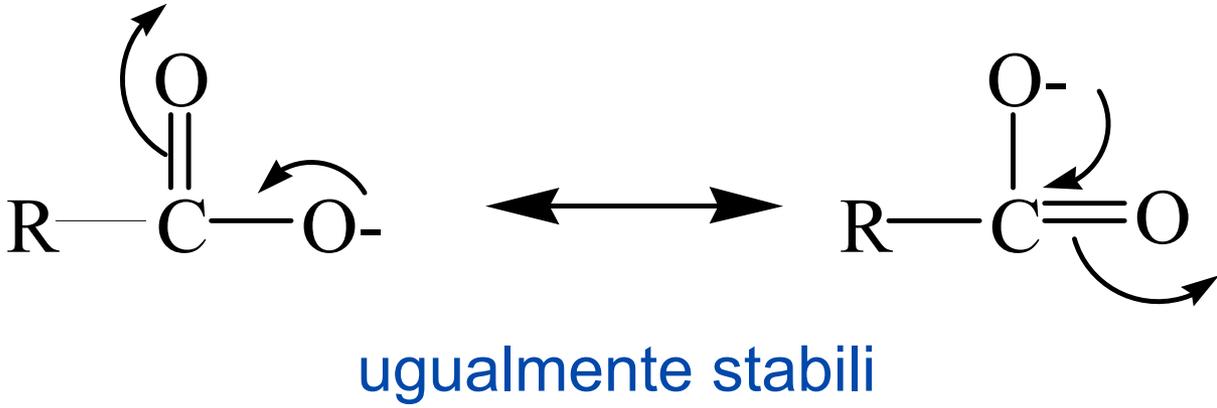
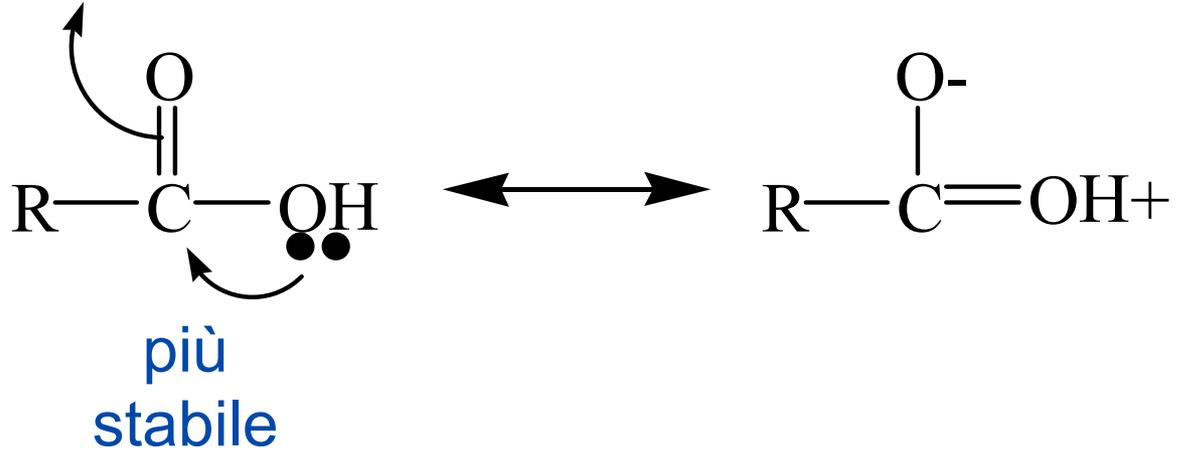


Un carbonio sp^3 non può ricevere elettroni

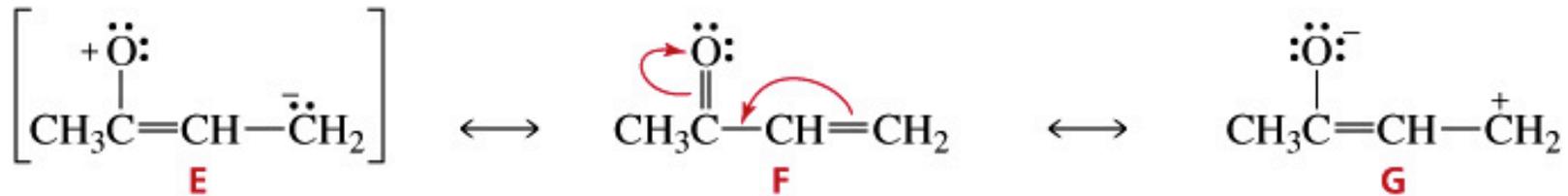


Un carbonio sp^3 non può ricevere elettroni

Le strutture di risonanza con separazione di carica sono meno stabili



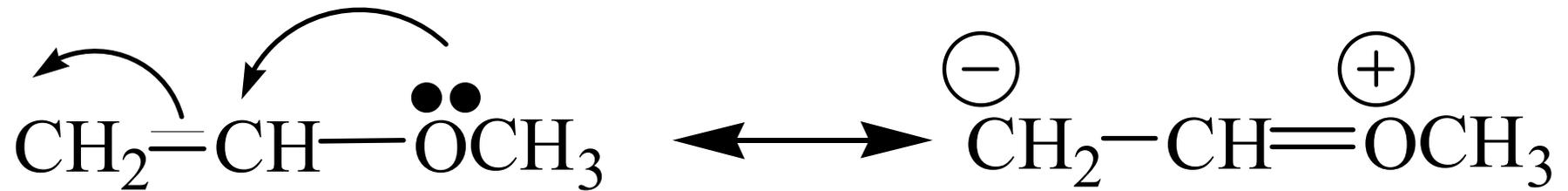
Gli elettroni si muovono sempre verso l'atomo più elettronegativo



Formula di risonanza ottenuta muovendo gli elettroni π lontano dall'atomo più elettronegativo

Formula di risonanza ottenuta muovendo gli elettroni π verso l'atomo più elettronegativo

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

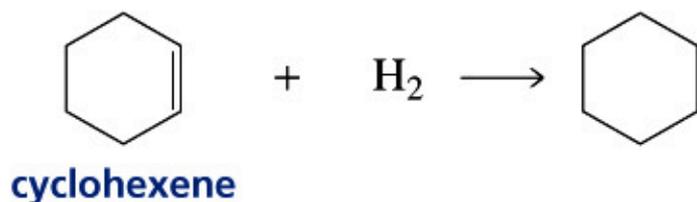


muovere gli elettroni lontano dall'atomo più elettronegativo è meglio che non muoverli affatto:

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

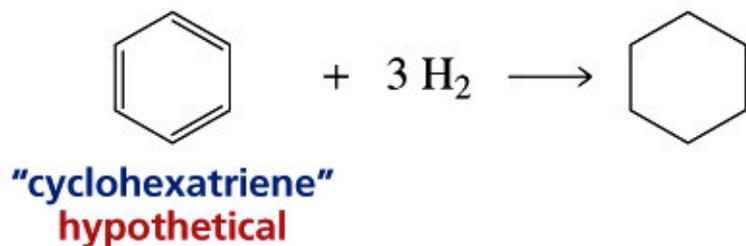
Energia di risonanza

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



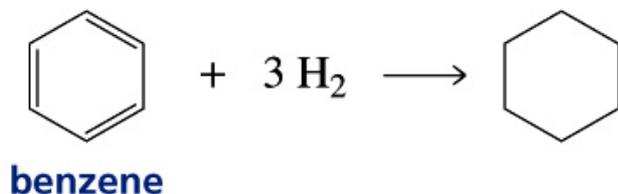
$$\Delta H^\circ = -28.6 \text{ kcal/mol } (-120 \text{ kJ/mol})$$

experimental



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

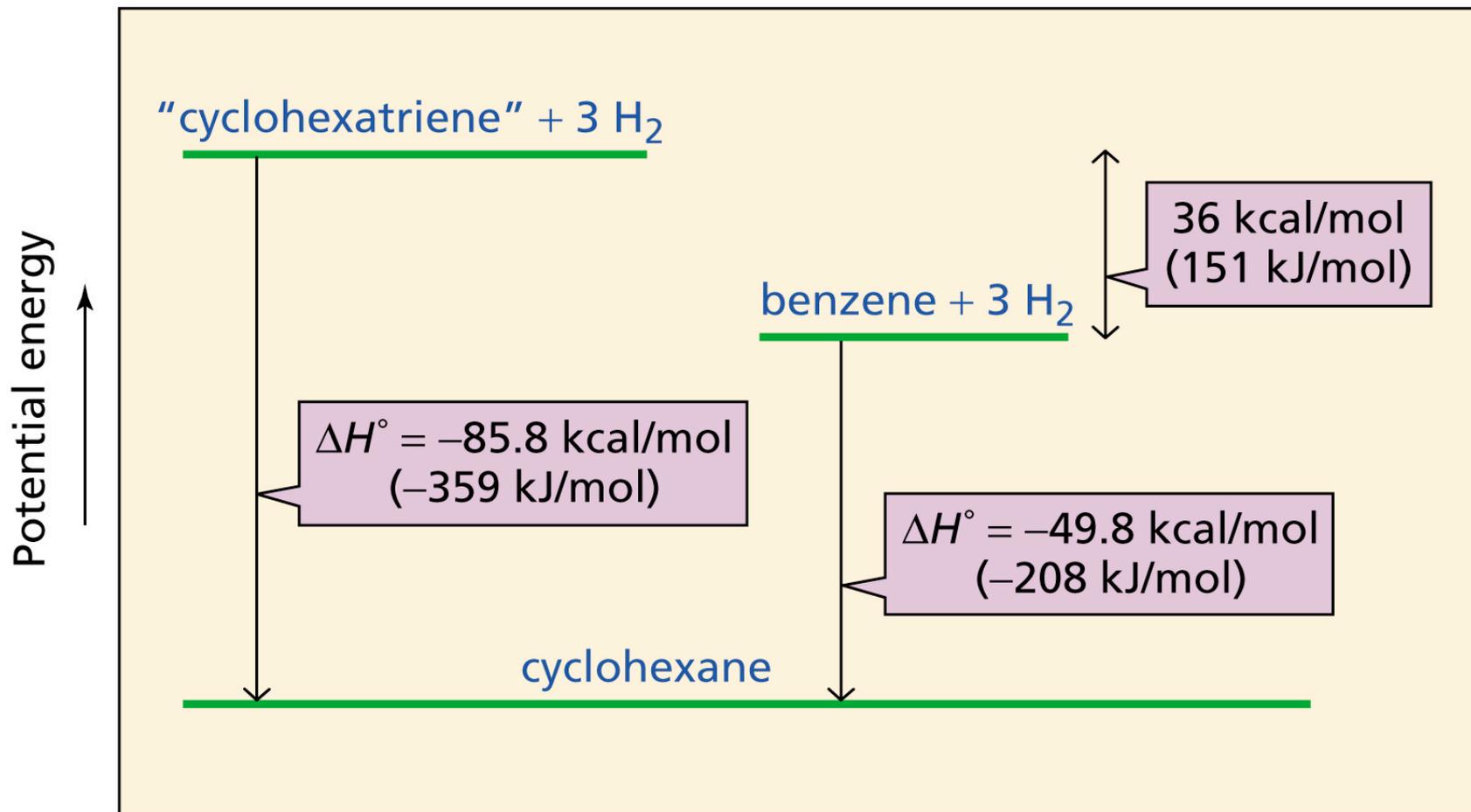
calculated



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

experimental

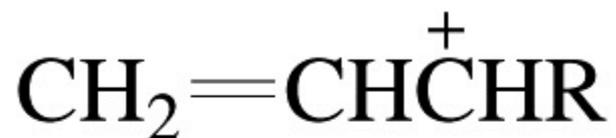
Benzene è stabilizzato dalla delocalizzazione degli elettroni π



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

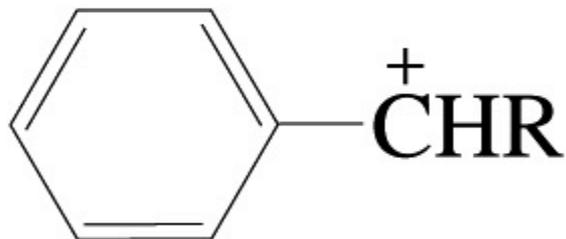
Cationi stabilizzati per risonanza



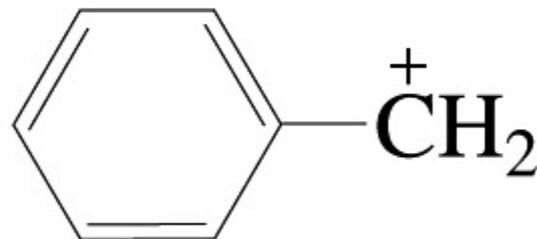
an allylic cation



the allyl cation



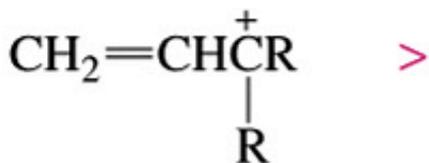
a benzylic cation



the benzyl cation

Stabilità relative dei cationi allilici e benzilici

relative stabilities



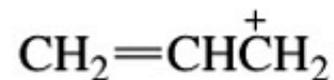
tertiary allylic cation

>

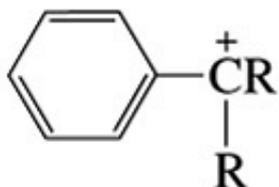


secondary allylic cation

>

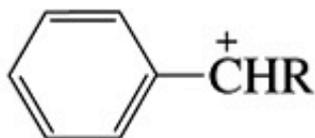


allyl cation



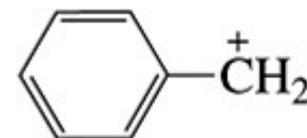
tertiary benzylic cation

>



secondary benzylic cation

>

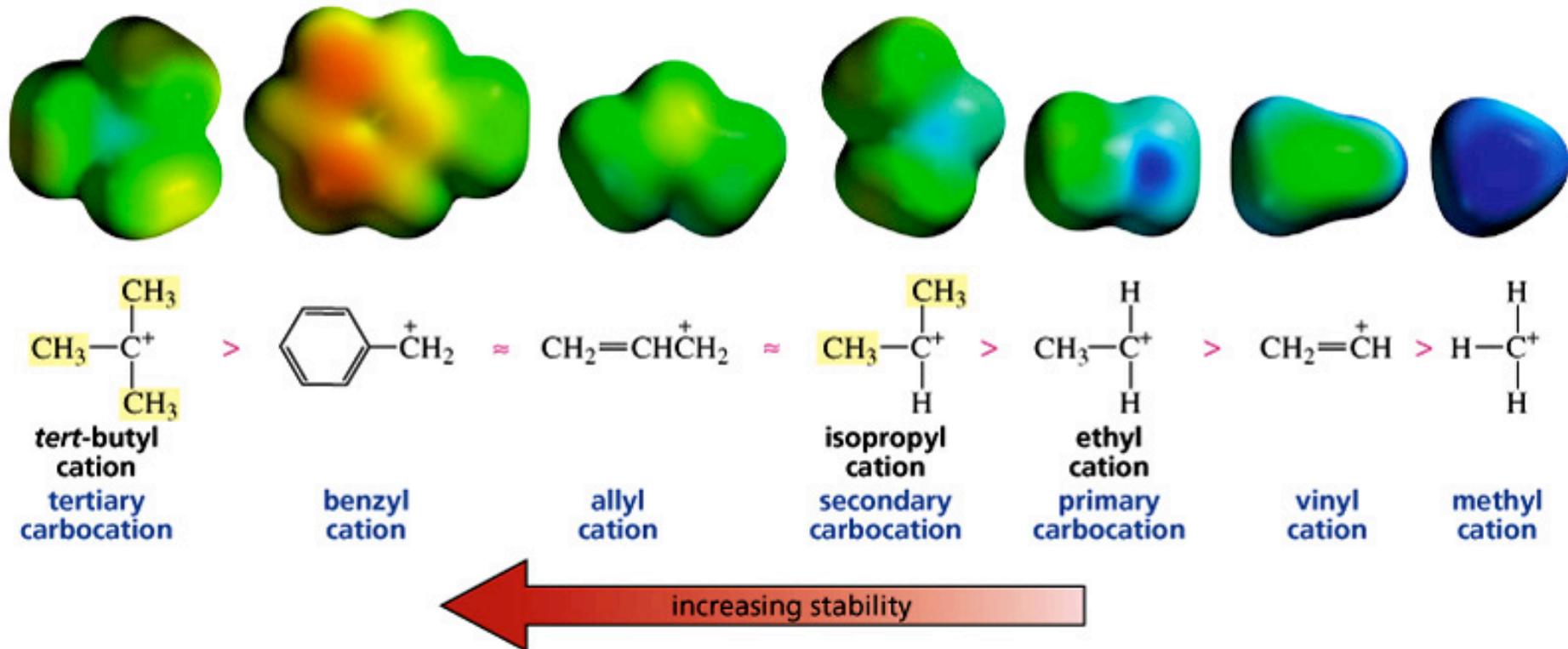


benzyl cation



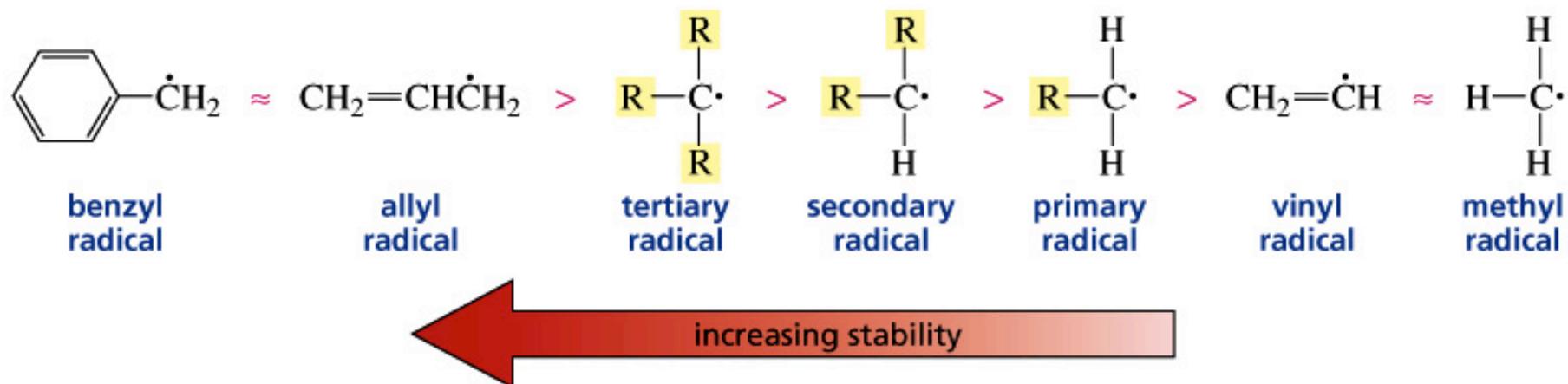
Stabilità Relativa dei Carbocationi

relative stabilities of carbocations

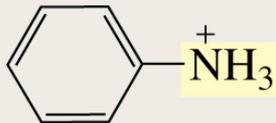
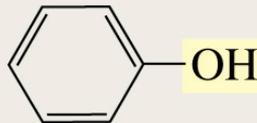


Stabilità Relativa dei Radicali

relative stabilities of radicals

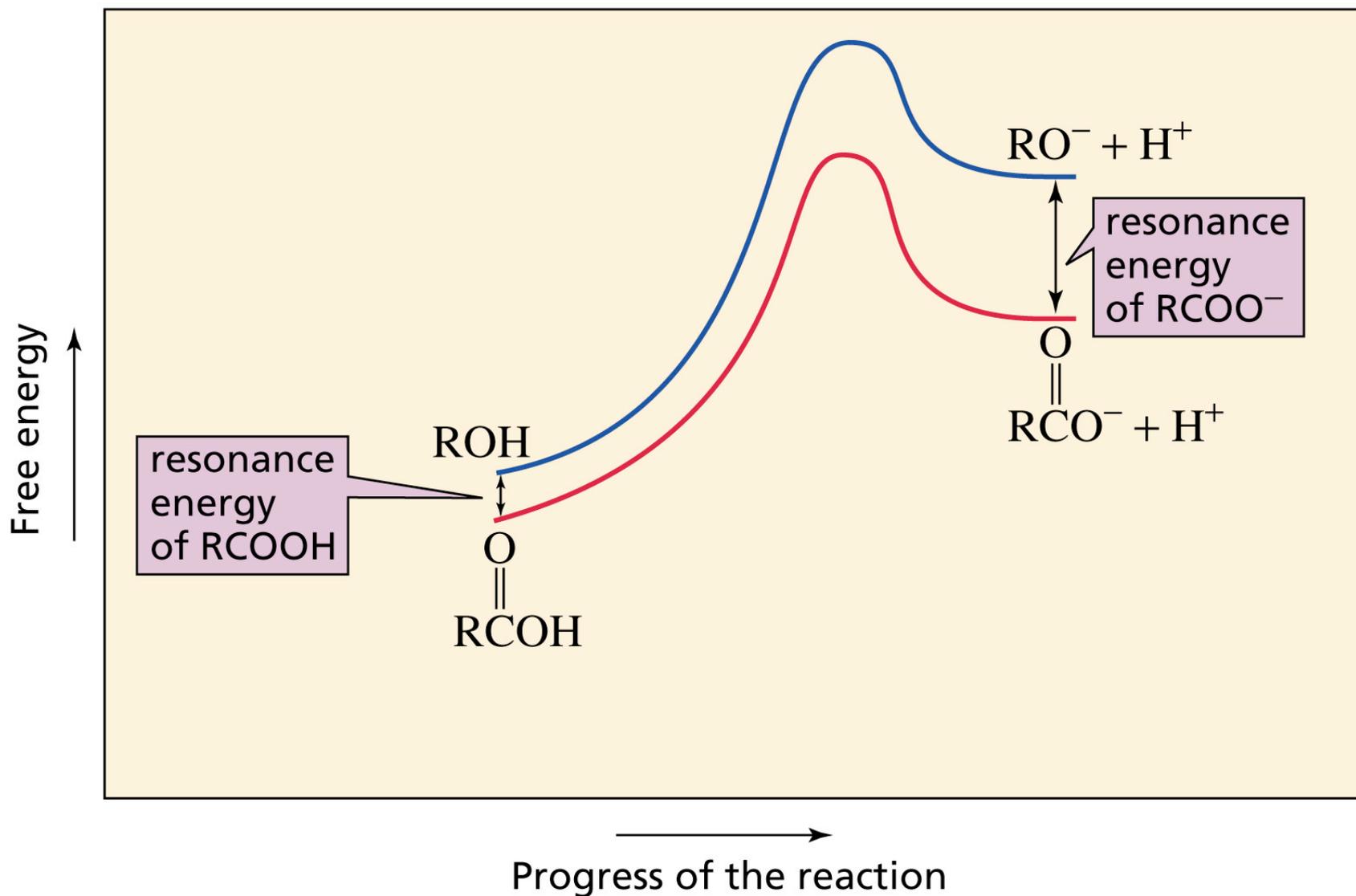


Perchè RCO_2H è più acido di ROH ?

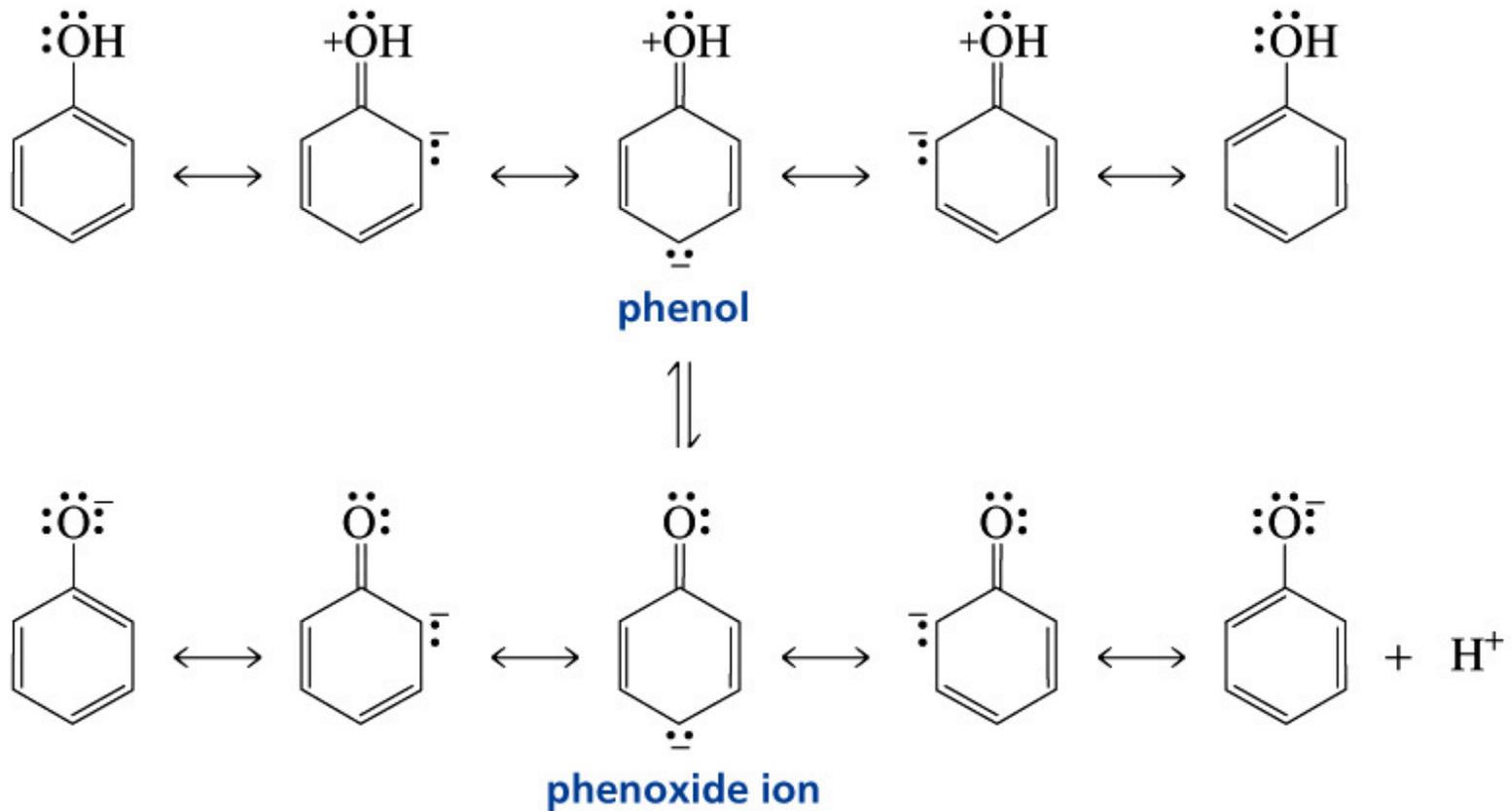
Table 7.1 Approximate $\text{p}K_a$ Values			
$\text{p}K_a < 0$	$\text{p}K_a \approx 5$	$\text{p}K_a \approx 10$	$\text{p}K_a \approx 15$
ROH^+ H	RCOH	RNH_3^+	ROH
H_3O^+			H_2O

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)

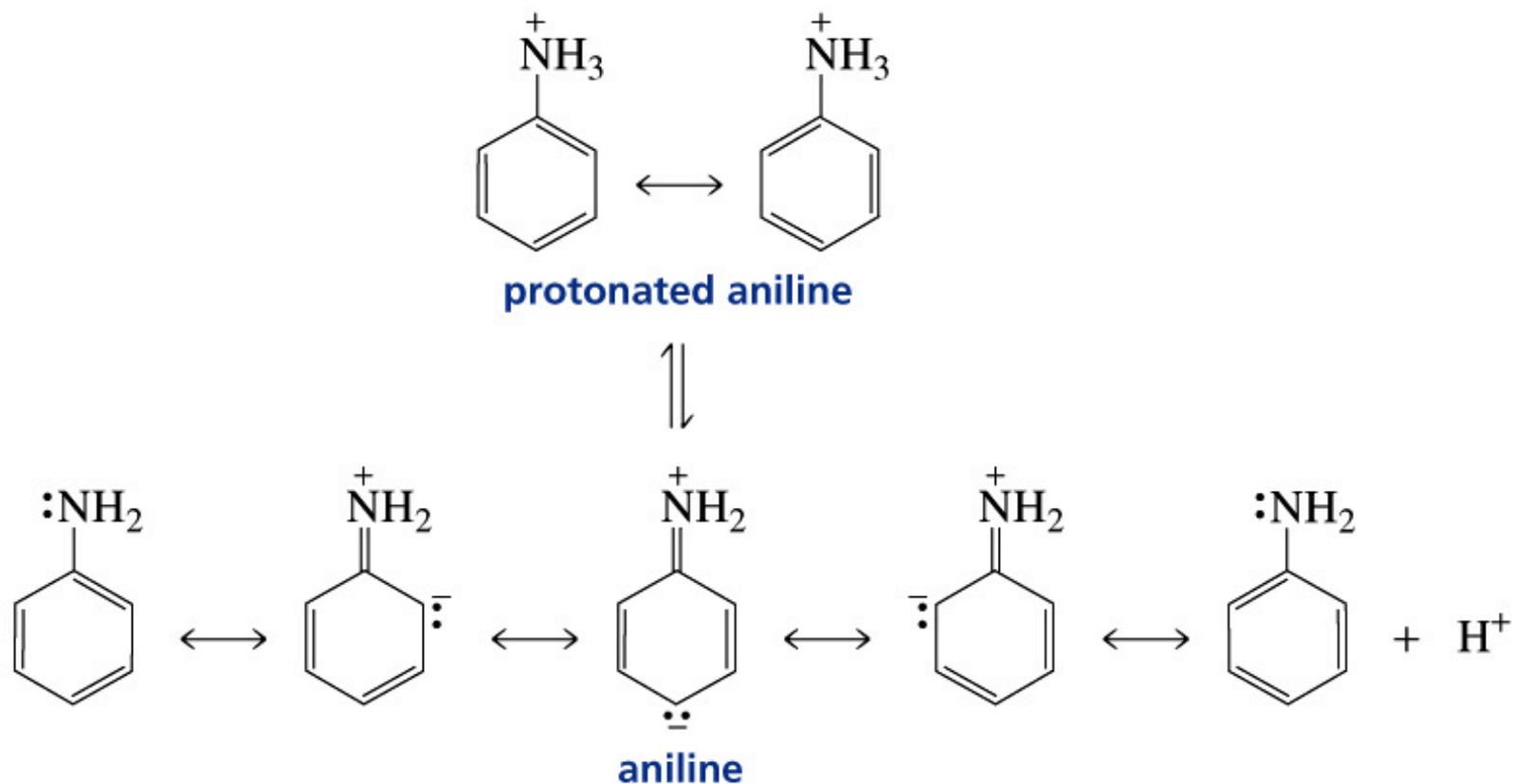
Aumenta l'energia di risonanza della base coniugata



Acidità del fenolo



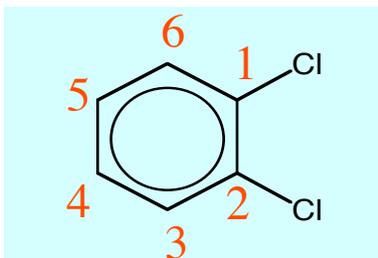
Acidità dell'anilina protonata



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-*)

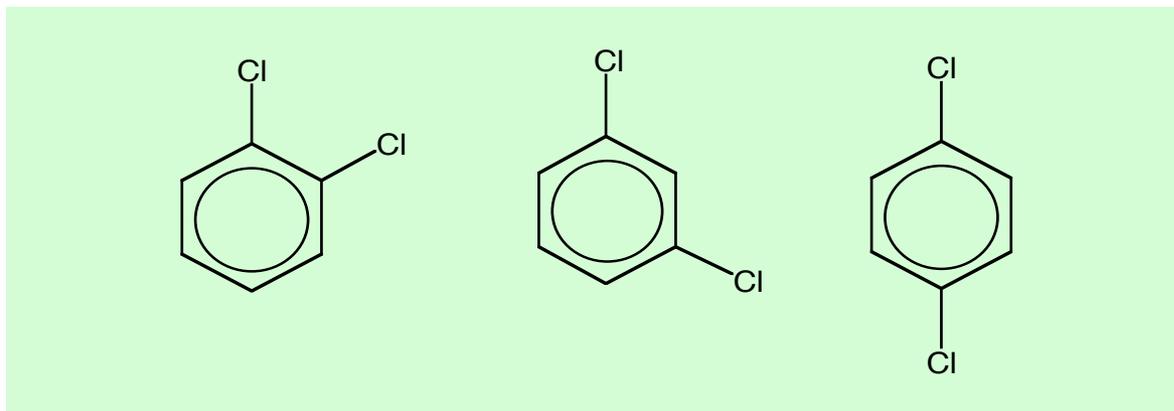
sostituenti adiacenti

meta- (*m-*)

sostituenti distanziati da un atomo di C

para- (*p-*)

sostituenti contrapposti



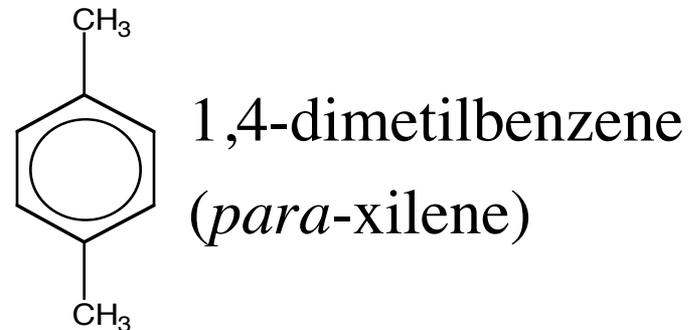
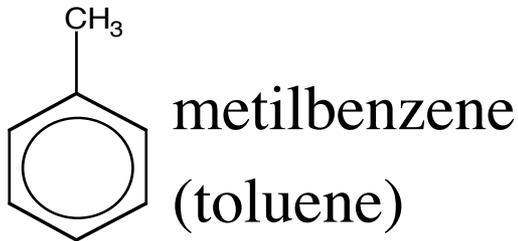
o-diclorobenzene

m-diclorobenzene

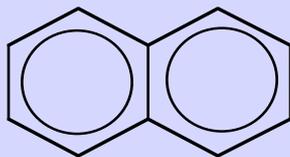
p-diclorobenzene

Idrocarburi aromatici: nomenclatura

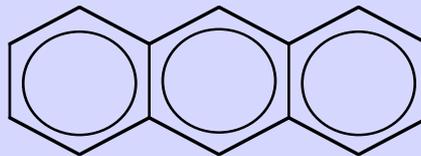
Alcuni derivati del benzene hanno nomi tradizionali. Tra questi i più importanti sono:



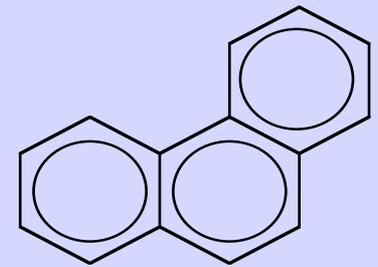
Il benzene è la molecola aromatica più semplice; sistemi più complessi possono essere visti come degli anelli benzenici "fusi". Queste molecole sono dette composti aromatici ad anelli condensati



naftalene



antracene



fenantrene

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

