

A03

Giovanni Palumbo
Michelangelo Parrilli

Struttura e reattività delle molecole organiche

Tomo I





Aracne editrice

www.aracneeditrice.it
info@aracneeditrice.it

Copyright © MMXX
Giacchino Onorati editore S.r.l. – unipersonale

www.giacchinoonoratieditore.it
info@giacchinoonoratieditore.it

via Vittorio Veneto, 20
00020 Canterano (RM)
(06) 45551463

ISBN opera completa 978-88-255-3081-0
ISBN volume I 978-88-255-3082-7
ISBN volume II 978-88-255-3083-4

*I diritti di traduzione, di memorizzazione elettronica,
di riproduzione e di adattamento anche parziale,
con qualsiasi mezzo, sono riservati per tutti i Paesi.*

*Non sono assolutamente consentite le fotocopie
senza il permesso scritto dell'Editore.*

I edizione: febbraio 2020

Indice

1 *Introduzione*

5 **Capitolo I**

Struttura e proprietà delle molecole

1.1. Teoria del legame di valenza, 5 – 1.2. Iperconiugazione, 13 – 1.3. Teoria degli orbitali molecolari, 15 – 1.3.1. *Costruzione degli orbitali molecolari*, 16 – 1.3.2. *Molecola del metano*, 19 – 1.3.3. *Orbitali molecolari del gruppo CH₂*, 22 – 1.3.3.1. *Molecola di etene*, 24 – 1.3.4. *Orbitali del gruppo CH₃ e molecola di etano*, 27 – 1.4. Teoria di Hückel, 30 – 1.5. Orbitali molecolari di molecole con atomi di diversa elettronegatività, 35 – 1.6. Teoria del funzionale densità (DFT), 37 – 1.6.1. *Rappresentazione della distribuzione della densità elettronica*, 40 – 1.6.2. *Atomi nelle Molecole*, 41 – 1.6.3. *Laplaciano*, 45 – 1.7. Determinazione di proprietà molecolari con la teoria degli orbitali molecolari, 48 – 1.8. Elettronegatività, 50 – 1.9. Polarizzabilità, 59 – 1.10. Raggi covalenti, ionici e di van der Waals degli atomi, 63 – 1.11. Ordine di legame, 65 1.12. Approcci teorici per la determinazione delle cariche atomiche parziali, 66 – 1.12.1. *Hückel Molecular Orbital (HMO)*, 67 – 1.12.2. *Mulliken Population Analysis (MPA)*, 69 – 1.12.3. *Natural Population Analysis (NPA)*, 69 – 1.12.4. *Teoria degli atomi nella molecola*, 71 – 1.12.5. *Superficie di Potenziale Elettrostatico Molecolare (MESP)*, 72 1.12.6. *Confronto tra i metodi di calcolo della carica atomica*, 77 – Riferimenti Bibliografici, 79.

83 **Capitolo II**

Reattività delle molecole

2.1. Introduzione, 83 – 2.2. Teoria perturbazionale, 85 – 2.2.1. *Criteri per la previsione dell'energia degli orbitali molecolari*, 91 – 2.2.2. *Reattività con la teoria FMO*, 101 – 2.2.3. *Ipotesi di superamento del concetto di reattività basato sui gruppi funzionali*, 108 – 2.3. Teoria del Funzionale Densità (DFT): reattività, 112 – 2.3.1. *Funzione di Fukui*, 119 – 2.3.2. *Altri indici di reattività*, 124 – 2.4. Criterio HSAB per la reattività elettrofila e nucleofila, 124 – Riferimenti bibliografici, 128.

131 **Capitolo III**

Stereochimica

3.1. Introduzione. 131 – 3.2. Isomeria configurazionale, 137 – 3.2.1. *Chiralità*, 137 – 3.2.2. *Asimmetria*, 139 – 3.2.2.1. Operazioni di simmetria, 142 – 3.2.3. *Differenti tipi di chiralità*, 146 – 3.2.4. *Diastereoisomeria*, 148 – 3.2.4.1. Isomeria geometrica, 148 – 3.2.4.2. Molecole con più centri chirali, 149 – 3.2.4.3. Pseudochiralità, 150 – 3.2.5. *Descrittori di configurazione*, 152 – 3.2.5.1. Chiralità centrale, 153 – 3.2.5.2. Chiralità

assiale, 156 – 3.2.5.3. Chiralità planare, 157 – 3.2.5.4. Chiralità elicale, 158 – 3.2.5.5. Strutture ottaedriche, 159 – 3.2.5.6. Relazioni diastereoisomeriche, 159 – 3.2.6. *Relazioni enantiomeriche*, 163 – 3.2.7. *Prochiralità*, 170 – 3.2.8. *Determinazione sperimentale della configurazione*, 173 – 3.2.8.1. Metodi di diffrazione a Raggi X, 173 – 3.2.8.2. Metodi chiroptici, 174 – 3.2.9. *Correlazioni mediante sintesi stereoselettive con decorso stereochimico noto*, 177 – 3.2.10. *Risoluzione di miscele racemiche*, 181 – 3.2.11. *Determinazione della composizione enantiomerica*, 185 – 3.2.11.1. Agenti derivatizzanti per analisi NMR, 185 – 3.2.11.2. Metodi cromatografici, 187 – 3.3. Isomeria conformazionale, 188 – 3.3.1. *Analisi conformazionale*, 188 – 3.3.1.1. Composti aciclici, 194 – 3.3.1.2. Cicloalcani, 208 – 3.3.1.3. Carbocicli diversi dal cicloesano, 217 – 3.3.1.4. Eterociclici a sei termini, 220 – 3.3.2. *Descrittori conformazionali*, 227 – 3.3.3. *Aspetti stereochimici correlati alle reazioni chimiche*, 230 – Riferimenti bibliografici, 235.

237 Capitolo IV

Meccanismi di reazione e cinetica

4.1. Introduzione, 237 – 4.2. Aspetto termodinamico di una trasformazione, 238 – 4.3. Aspetto cinetico, 242 – 4.3.1. *Teoria delle collisioni*, 242 – 4.3.2. *Teoria dello stato di transizione*, 243 – 4.4. Aspetti sperimentali di una misura cinetica, 245 – 4.4.1. *Stechiometria e ordine di una reazione*, 251 – 4.4.2. *Equazioni integrate*, 254 – 4.4.3. *Metodi grafici*, 258 – 4.4.4. *Approssimazione dello stato stazionario e approssimazione del pre-equilibrio*, 259 – 4.4.5. *Reazioni di pseudo-ordine*, 263 – 4.4.6. *Reazioni parallele*, 267 – 4.4.7. *Metodi competitivi*, 268 – 4.4.8. *Cinetiche veloci*, 274 – 4.5. Individuazione di intermedi di reazione, 277 – 4.5.1. *Esame della distribuzione dei prodotti e della velocità di reazione per aggiunta di competitori*, 277 – 4.5.2. *Preparazione di intermedi mediante vie alternative e analisi della distribuzione dei prodotti*, 279 – 4.5.3. *Isolamento di intermedi nelle condizioni di reazione*, 280 – 4.5.4. *Isolamento di intermedi in condizioni particolari di reazione*, 281 – 4.5.5. *Individuazione di intermedi mediante metodi chimico-fisici*, 283 – 4.5.6. *Cattura di intermedi*, 283 – 4.6. Intermedi di reazione, 285 – 4.6.1. *Carbocationi*, 285 – 4.6.2. *Carboanioni*, 295 – 4.6.3. *Radicali*, 303 – 4.6.4. *Carbeni*, 310 – Riferimenti bibliografici, 313.

315 Capitolo V

Variabili di reazione (Substrato)

5.1. Introduzione, 315 – 5.2. Substrato, 316 – 5.2.1. *Effetto sostituito*, 316 – 5.2.1.1. Effetti elettronici, 317 – 5.2.1.2. Effetti sterici, 320 – 5.2.1.3. Correlazioni lineari di energia libera, 323 – 5.2.1.3.1. Relazione isoentalpica, isoentropica e isocinetica, 326 – 5.2.1.3.2. Equazione di Hammett, 327 – 5.2.1.3.2.1. Non linearità dell'equazione di Hammett, 333 – 5.2.1.3.2.2. Valori multipli di σ , 337 – 5.2.1.3.3. Equazione di Taft, 344 – 5.3. Effetto isotopico, 348 – 5.3.1. *Effetto cinetico primario*, 349 – 5.3.2. *Effetto cinetico secondario*, 358 – 5.3.3. *Effetti isotopici multipli*, 363 – 5.4. Effetto gruppo uscente, 365 – 5.5. Effetti configurazionali e conformazionali, 368 – 5.6. Effetti stereoelettronici, 372 – Riferimenti bibliografici, 378.

381 Capitolo VI

Variabili di reazione (Ambiente di reazione)

6.1. Introduzione, 381 – 6.2. Effetto concentrazione., 381 – 6.3. Effetto elettroliti (effetto Sale), 382 – 6.3.1. *Introduzione*, 382 – 6.3.2. *Derivazione della equazione di Bronsted-Bjerrum*, 382 – 6.3.3. *Effetto sale primario*, 383 – 6.3.4. *Effetto sale secondario*, 386 – 6.3.5. *Effetto sale speciale*, 388 – 6.3.6. *Effetto ione a comune*, 389 – 6.4. Effetto solvente, 389 – 6.4.1. *Introduzione*, 389 – 6.4.2. *Interazioni intermolecolari soluto-solvente*, 390 – 6.4.2.1. *Interazioni non specifiche non saturative*, 390, – 6.4.2.2. *Interazione specifiche e saturative*, 392 – 6.4.2.3. *Interazione solvofobica*, 394 – 6.4.3. *Teoria di Hughes-Ingold*, 396 – 6.4.4. *Effetti specifici del solvente sulla velocità di reazione*, 401 – 6.4.5. *Relazioni quantitative per definire le caratteristiche di un solvente*, 403 – 6.4.5.1. *Correlazioni lineari di energia libera per il solvente*, 403 – 6.4.5.2. *Altri parametri empirici per misurare le proprietà dei solventi*, 408 – 6.5. Effetto della temperatura sulla velocità di reazione, 413 – Riferimenti bibliografici, 417.

419 Capitolo VII

Variabili di reazione (Catalisi)

7.1. Introduzione, 419 – 7.2. Catalisi acida e basica, 420 – 7.2.1. *Catalisi acida*, 420 – 7.2.2. *Catalisi basica*, 428 – 7.2.3. *Equivalenza cinetica*, 433 – 7.2.4. *Equazione di Brønsted*, 436 – 7.2.5. *Grafici della velocità di reazione in funzione del pH*, 442 – 7.3. Catalisi nucleofila, 453 – 7.3.1. *Metodi sperimentali per la differenziazione tra catalisi nucleofila e catalisi basica generale*, 457 – 7.3.1.1. Effetto ione a comune, 457 – 7.3.1.2. Individuazione di un intermedio covalente, 458 – 7.3.1.3. Linearità o non linearità del grafico di Brønsted, 458 – 7.3.1.4. Effetto isotopico del solvente (H₂O vs. D₂O), 458 – 7.3.1.5. Effetto sterico, 459 – 7.4. Catalisi elettrofila, 459 – 7.5. Organocatalisi, 461 – 7.6. Catalisi enzimatica. 466 – 7.7. Catalisi intramolecolare, 470 – 7.8. Catalisi micellare, 472 – 7.9. Catalisi a trasferimento di fase, 473 – 7.10. Catalisi sopramolecolare, 475 Riferimenti bibliografici, 476.

479 Capitolo VIII

Variabili di reazione (Reagenti)

8.1. Introduzione, 479 – 8.2. Acidità e basicità, 480 – 8.2.1. *Criterio Hard e Soft per gli Acidi e le Basi (HSAB)*, 485 – 8.2.2. *Coppie di acidi e basi di Lewis frustati*, 488 – 8.2.3. *Acidità di Hammett*, 489 – 8.2.4. *Acidità in solventi organici*, 495 – 8.3. Nucleofilicità e elettrofilicità, 497 – 8.3.1. *Correlazioni lineari di energia libera per la nucleofilicità*, 497 – 8.3.2. *Effetto solvente ed effetto della densità elettronica del nucleofilo e del suo controione*, 502 – Riferimenti bibliografici, 509.

511 Capitolo IX

Interpretazione dei dati cinetici

9.1. Introduzione, 511 – 9.2. Superfici di energia potenziale, 512 – 9.3. Profili di reazione. 514 – 9.4. Relazione tra *k* cinetica e *K* termodinamica, 516 – 9.4.1. *Postulato di Hammond*, 518 – 9.4.2. *Teoria di Marcus*, 521 – 9.5. Diagrammi di More O'Ferrall-Jencks, 527 – 9.6. Controllo cinetico e termodinamico, 531 – 9.7. Principio della microscopica reversibilità, 534 – 9.8. Reattività e selettività, 535 – 9.9. Principio del

minimo moto, 538 – 9.10. Principio di Curtin-Hammett, 538 – 9.11. Equazione di Wistein-Holness, 542 – Riferimenti bibliografici, 544.

547 Capitolo X

Sostituzione nucleofila alifatica

10.1. Introduzione, 547 – 10.2. Meccanismo S_N1 , 547 – 10.3. Meccanismo S_N2 , 549 – 10.4. Coppie ioniche, 551 – 10.5. Correlazione tra S_N1 e S_N2 , 556 – 10.6. Reazioni di sostituzione su alogenuri allilici, 560 – 10.7. Stereochimica delle reazioni S_N1 e S_N2 , 563 – 10.7.1. *Inversione di configurazione*, 563 – 10.7.2. *Ritenzione di configurazione*, 565 – 10.8. Partecipazione del gruppo vicinale, 566 – 10.9. Riarrangiamento dei carbocationi, 574 – 10.9.1. *Carbocationi non-classici*, 580 – Riferimenti bibliografici, 582.

585 Capitolo XI

Reazioni eliminazione 1,2

11.1. Introduzione, 585 – 11.2. Reazione di eliminazione $E1$, 585 – 11.3. Reazione di eliminazione $E1cb$, 586 – 11.4. Reazione di eliminazione $E2$, 591 – 11.5. Caratteristiche dei differenti meccanismi, 592 – 11.5.1. *Regioselettività*, 595 – 11.5.2. *Stereoselettività*, 600 – 11.5.3. *Confronto tra le reazioni di sostituzione e di eliminazione*, 609 – 11.6. Alcuni esempi di comuni reazioni di β -eliminazione, 611 – 11.6.1. *Disidratazione di alcoli*, 611 – 11.6.2. *Reazione di dealogenazione*, 611 – 11.6.3. *Eliminazione da composti metalloorganici*, 612 – 11.7. Eliminazione termica o pirolisi, 613 – Riferimenti bibliografici, 614.

615 Capitolo XII

Addizione elettrofila

12.1. Introduzione, 615 – 12.2. Interpretazione teorica, 616 – 12.3. Meccanismi delle reazioni di addizione elettrofila, 619 – 12.4. Reazioni di addizione elettrofila, 624 – 12.4.1. *Reazioni di addizione ad alcheni*, 625 – 12.4.1.1. Addizioni indotte da acidi, 625 – 12.4.1.2. Addizioni indotte da alogeni, 628 – 12.4.1.3. Addizioni indotte da metalli, 633 – 12.4.1.4. Reazione di solfenilazione, 635 – 12.4.1.5. Reazione di epossidazione, 637 – 12.4.1.6. Reazione di idroborazione, 638 – 12.4.2. *Addizione elettrofila su alchini*, 642 – 12.4.3. *Addizioni elettrofile su dieni*, 646 – Riferimenti bibliografici, 648.

651 Capitolo XIII

Addizione nucleofila ai carbonili

13.1. Introduzione, 651 – 13.2. Meccanismi dell'addizione al carbonile, 653 – 13.3. Addizione ad aldeidi e chetoni, 659, 13.3.1. *Addizione di idruro*, 659 – 13.3.2. *Addizione di H_2O* , 662 – 13.3.3. *Addizione di alcol*, 664 – 13.3.4. *Addizione di basi azotate*, 668 – 13.4. Addizione di nucleofili al carbonile, 676 – 13.4.1. *Addizione di acido cianidrico*, 676 – 13.4.2. *Addizione di composti organometallici*, 677 – 13.5. Stereochimica dell'addizione nucleofila, 680 – 13.5.1. *Addizione nucleofila su molecole chirali*, 682 – 13.6. Sostituzione nucleofila acilica, 689 – 13.6.1. *Idrolisi degli alogenuri acilici*, 692 – 13.6.2. *Idrolisi degli esteri*, 694 – 13.6.3. *Alcolisi*, 698 – 13.6.4. *Ammiolisi degli esteri*, 698 – 13.6.5. *Idrolisi delle ammidi*, 701 – 13.6.6. *Addizione di idruro*, 703 – 13.7. Reazioni di acilazione, 704 – Riferimenti bibliografici, 708.

711 Capitolo XIV

Enoli, enolati, enammine e carbonili α,β -insaturi

14.1. Introduzione, 711 – 14.2. Enoli e Enolati, 711 – 14.2.1. *Reazione di α -alogenazione di chetoni*, 730 – 14.3. Reattività dello ione enolato, 732 – 14.3.1. *Reazioni dello ione enolato*, 743 – 14.4. Enammine, 753 – 14.5. Composti carbonilici α,β -insaturi, 755 – Riferimenti bibliografici, 759.

763 Capitolo XV

Aromaticità

15.1. Introduzione, 763 – 15.2. Criteri per la definizione di aromaticità, 765 – 15.2.1. *Approccio Energetico*, 766 – 15.2.2. *Approccio strutturale*, 770 – 15.2.3. *Aromaticità e proprietà magnetiche*, 775 – 15.2.3.1. Suscettibilità diamagnetica, 775 – 15.2.3.2. Chemical shift, 779 – 15.2.4. *Reattività*, 782 – 15.2.5. *Criteri teorici*, 789 – 15.2.5.1. Teoria di Hückel (HMO), 789 – 15.2.5.2. Differenza $E_{LUMO}-E_{HOMO}$, 794 – 15.2.5.3. Potenziale elettrostatico molecolare, 797 – 15.2.5.4. Distribuzione della densità elettronica, 801 – 15.2.6. *Aromaticità di Möbius*, 802 – 15.3. Omoaromaticità, 805 – 15.4. Classi di composti aromatici, 807 – 15.4.1. *Annuleni*, 808 – 15.4.2. *Sistemi benzenoidi condensati*, 823 – 15.4.3. *Composti non-benzenoidi*, 826 – 15.4.4. *Fullereni*, 832 – 15.4.5. Sistemi eterociclici aromatici, 833 – Riferimenti bibliografici, 839.

845 Capitolo XVI

Sostituzione aromatica

16.1. Introduzione, 845 – 16.2. Sostituzione elettrofila aromatica, 845 – 16.2.1. *Reazione di nitratozione*, 863 – 16.2.2. *Alogenazione*, 866 – 16.2.3. *Scambio protonico*, 867 – 16.2.4. *Alchilazione e acilazione di Friedel-Crafts*, 867 – 16.2.5. *Reazione di copulazione dei sali di diazonio*, 870 – 16.2.6. ipso-Sostituzione, 871 – 16.2.6.1. Alchili come gruppi uscenti, 872 – 16.2.6.2. Carbinoli come gruppi uscenti, 873 – 16.2.6.3. Ulteriori gruppi uscenti, 874 – 16.2.7. *Sostituzione elettrofila aromatica su composti policiclici*, 874 – 16.2.8. *Sostituzione elettrofila aromatica di composti eterociclici aromatici*, 876 – 16.2.8.1. Eterocicli aromatici pentatomici, 876 – 16.2.8.2. Eterocicli aromatici esatomici, 880 – 16.3. Sostituzione nucleofila aromatica, 881 – Riferimenti bibliografici, 889.

891 Capitolo XVII

Reazioni pericicliche

17.1. Introduzione, 891 – 17.2. Topologia delle reazioni pericicliche, 893 – 17.2.1. *Cicloaddizione e cicloversione*, 893 – 17.2.2. *Elettrocicliche*, 898 – 17.2.3. *Sigmatropiche*, 903 – 17.2.4. *Chelotropiche*, 908 – 17.3. Approcci teorici alle reazioni pericicliche, 912 – 17.3.1. *Teoria degli Orbitali di Frontiera (FMO)*, 914 – 17.3.1.1. Cicloaddizione, 914 – 17.3.1.2. Elettrocicliche, 918 – 17.3.1.3. Sigmatropiche, 921 – 17.3.1.4. Chelotropiche, 923 – 17.3.2. *Diagrammi di correlazione*, 925 – 17.3.2.1. Cicloaddizioni, 929 – 17.3.2.2. Diagrammi di Stato, 935 – 17.3.2.3. Elettrocicliche, 937 – 17.3.2.4. Limitazione del metodo della simmetria degli orbitali, 941 – 17.3.3. *Aromaticità dello Stato di Transizione: teoria di Zimmerman*, 942 – 17.3.3.1. Cicloaddizioni, 945 – 17.3.3.2. Elettrocicliche, 946 – 17.3.3.3. Sigmatropiche, 947 – 17.3.3.4. Chelotropiche, 950 – 17.4. Regole di selezione di Woodward e Hoffman, 951 – 17.5. Applicazioni nella sintesi delle reazioni pericicliche, 953 – 17.5.1. *Reazioni*

elettrocicliche, 954 – 17.5.2. *Reazioni di cicloaddizione*, 963 – 17.5.2.1. Processi a 2π elettroni, 963 – 17.5.2.2. Processi a 4π elettroni, 963 – 17.5.2.3. Processi a 6π elettroni, 964 – 17.5.2.3.1. Reazione di Diels-Alder, 964 – 17.5.2.3.2. Alder-ene reazione, 983 – 17.5.2.3.3. Addizioni 1,3-dipolari, 983 – 17.5.3. *Reazioni sigmatropiche*, 990 – 17.5.3.1. Processi a 2 elettroni [1,j], 990 – 17.5.3.2. Processi a 4 elettroni [1,j], 992 – 17.5.3.3. Processi a 6 elettroni [1,j], 993 – 17.5.3.4. Processi a 8 elettroni [1,j], 994 – 17.5.3.5. Processi [i,j], 995 – 17.5.3.5.1. Processo [3,3]: riarrangiamento di Cope, 995 – 17.5.3.5.2. Riarrangiamenti di Cope in sistemi ciclici tensionati (molecole flussionali), 1001 – 17.5.3.5.3. Riarrangiamento di oxy-Cope, 1003 – 17.5.3.5.4. Riarrangiamenti [3,3] di Claisen, 1004 – 17.5.3.5.5. Riarrangiamenti [2,3], 1008 – 17.5.4. *Reazioni chelotropiche*, 1009 – 17.5.4.1. Processi a 4 elettroni, 1009 – 17.5.4.2. Processi a 6 elettroni, 1011 – 17.5.4.3. Processi a 8 elettroni, 1011 – Riferimenti bibliografici, 1012.

1015 Capitolo XVIII

Radicali

18.1. Introduzione, 1015 – 18.2. Stabilità dei radicali, 1016 – 18.3. Formazione di radicali, 1030 – 18.3.1. *Termolisi*, 1031 – 18.3.2. *Fotolisi*, 1033 – 18.3.3. *Metodi ossido-riduttivi*, 1034 – 18.4. Biradicali, 1039 – 18.5. Geometria e stereochimica dei radicali, 1044 – 18.6. Cinetica delle reazioni radicaliche a catena, 1046 – 18.7. *Reazioni radicaliche*, 1050 – 18.7.1. *Reazioni di sostituzione radicalica*, 1050 – 18.7.2. *Reazioni di addizione*, 1060 – 18.8. Effetto polare del sostituente sulla reattività dei radicali, 1066 – 18.8.1 *Reazioni di sostituzione*, 1068 – 18.8.2. *Reazioni di addizione*, 1072 – 18.9. Sostituzione nucleofila aromatica, 1076 – 18.10. Autossidazione, 1079 – 18.11. Sostituzione radicalica nucleofila SR_N1 e SR_N2 , 1081 – 18.12. Sostituzione nucleofila via trasferimento a singolo elettrone (SET), 1087 – 18.13. Riarrangiamenti di radicali liberi, 1088 – 18.14. Reazioni di frammentazione, 1092 – 18.15. Meccanismo radicalico dovuto ad acidi di Lewis frustrati, 1095 – Riferimenti bibliografici, 1096.

1099 Capitolo XIX

Elementi del III periodo (Silicio)

19.1. Introduzione, 1099 – 19.2. Ipervalenza, 1100 – 19.3. Iperconiugazione negativa, 1109 – 19.4. Silicio, 1111 – 19.4.1. *Proprietà fisiche dei composti organosilicio*, 1112 – 19.4.2. *Forza e lunghezza di legame*, 1113 – 19.4.3. *Elettronegatività*, 1115 – 19.4.4. *Importanza degli orbitali di tipo p*, 1119 – 19.4.5. *Implicazione degli orbitali di tipo d*, 1121 – 19.4.6. *Effetto α ed effetto β del silicio*, 1123 – 19.4.7. *Sostituzione nucleofila alifatica al silicio S_N2 -Si*, 1130 – 19.4.8. *Sostituzione nucleofila alifatica S_N1 -Si*, 1137 – 19.4.9. *Il silicio nella sintesi*, 1138 – 19.4.9.1. *Organoalogenosilani*, 1139 – 19.4.9.2. *Reazioni di riarrangiamento con migrazione del silicio*, 1139 – 19.4.9.3. *Uso degli alchilsilileteri come derivati*, 1142 – 19.4.9.4. *Vinilsilani*, 1144 – 19.4.9.5. *Sililenol eteri*, 1146 – Riferimenti bibliografici, 1150.

1153 Capitolo XX

Elementi del III periodo (Fosforo)

20.1. Introduzione, 1153 – 20.2. Composti organici del fosforo, 1155 – 20.2.1. *Nomenclatura IUPAC*, 1155 – 20.3. Struttura dei derivati del fosforo, 1160 – 20.3.1. *Lunghezze di legame*, 1160 – 20.3.2. *Angoli di legame*, 1161 – 20.3.3. *Il legame nelle fosfine*, 1161 – 20.3.3.1. *Fosfine nei complessi dei metalli di transizione*, 1164 –

20.3.3.2. Ossido di fosfine, 1168 – 20.3.4. *Iluri di fosfonio (o ilidi di fosforo)*, 1170 – 20.3.5. *Fosforani*, 1172 – 20.3.6. *Struttura dei composti del fosforo con ossigeno*, 1175 – 20.3.6.1. Acido fosfinoso e fosfonoso, 1175 – 20.3.6.2. H-Fosfonati, 1176 – 20.3.6.3. Acidi fosfonici e fosfinici, 1178 – 20.4. Reazioni dei composti contenenti fosforo, 1181 – 20.4.1. *Reattività delle fosfine*, 1183 – 20.4.1.1. Acidità e basicità delle fosfine, 1183 – 20.4.1.2. Reazioni delle fosfine come nucleofili, 1185 – 20.4.1.2.1. Sostituzione nucleofila ad un carbonio sp^3 , 1186 – 20.4.1.2.2. Addizione nucleofila di fosfine a sistemi insaturi, 1190 – 20.4.1.2.3. Addizione nucleofila di fosfine ad alogeni, 1192 – 20.4.1.2.4. Addizione nucleofila ad azidi (reazione di Staudinger), 1195 – 20.4.1.2.5. Addizione di azocomposti (reazione di Mitsunobu), 1197 – 20.4.1.2.6. Sostituzione nucleofila al fosforo, 1201 – 20.4.1.3. Le fosfine nella catalisi, 1202 – 20.4.1.3.1. Reazione di Morita-Baylis-Hillman, 1202 – 20.4.1.3.2. Complessi di metalli di transizione con fosfine, 1204 – 20.4.2. *Reattività degli iluri (o ilidi) di fosfonio*, 1205 – 20.4.3. *Reattività degli H-Fosfonati*, 1211 – 20.4.3.1. Reazione di Atherton-Todd, 1212 – Riferimenti bibliografici, 1215.

1219 Capitolo XXI

Elementi del III periodo (Zolfo)

21.1. Introduzione, 1219 – 21.2. Lunghezza ed energia di dissociazione dei legami dello zolfo, 1220 – 21.3. Composti dello zolfo: differenze con l'ossigeno, 1223 – 21.4. Effetti stereoelettronici dello zolfo dicoordinato, 1225 – 21.4.1. *Stabilità di α -tiocarbotoni*, 1226 – 21.4.2. *Stabilità di α tioradicali*, 1229 – 21.4.3. *Acidità dei protoni in posizione C- α a tiogruppi*, 1230 – 21.4.4. *Carattere Hard e Soft di ossigeno e zolfo bivalente*, 1234 – 21.4.5. *Reattività di composti carbonilici e tiocarbonilici*, 1235 – 21.5. Legami nei composti dello zolfo tri- e tetraordinati, 1240 – 21.6. Reattività caratteristica dei composti solforati, 1242 – 21.6.1. *Acidità dei tioli RSH*, 1243 – 21.6.1.1. Protezione di composti carbonilici, 1243 – 21.6.2. *Chimica del gruppo solfinile*, 1245 – 21.6.2.1. Reazione di Swern, 1246 – 21.6.2.2. Reazione di Pummerer, 1247 – 21.6.3. *Chimica del gruppo solfonile (RSO₂)*, 1248 – 21.6.4. *Iluri (o ilidi) dello zolfo*, 1249 – 21.6.5. *Inversione di reattività dei carbonili (umpolung)*, 1251 – 21.6.6. *Chiralità dei composti solforati*, 1252 – Riferimenti Bibliografici, 1254.

1257 Capitolo XXII

Organometallica

22.1. Introduzione, 1257 – 22.2. Classificazione dei composti organometallici, 1257 – 22.3. Nomenclatura dei complessi dei metalli di transizione, 1262 – 22.4. Il legame nei composti metallorganici di transizione, 1263 – 22.5. Stato di ossidazione del metallo, numero di coordinazione e siti di insaturazione coordinativa, 1272 – 22.6. Geometrie standard per i complessi di transizione, 1274 – 22.7. Teoria del legame nei complessi di coordinazione, 1275 – 22.7.1. *Teoria del legame di valenza*, 1276 – 22.7.2. *Teoria elettrostatica*, 1279 – 22.7.3. *Teoria del Campo Cristallino e Teoria del Campo Ligando*, 1279 – 22.7.3.1. Teoria del campo cristallino (Orbitale molecolare localizzato), 1280 – 22.7.3.2. Teoria del campo ligando (orbitale molecolare delocalizzato), 1291 – 22.8. Legami particolari nei complessi degli organometalli di transizione, 1295 – 22.8.1. *Legame π per il monossido di carbonio con metalli*, 1295 – 22.8.2. *Legame multiplo Metallo-Carbonio: metilene*, 1298 – 22.8.3. *Ligandi del tipo C₂-C_n: complessi η^2* , 1300 – 22.9. Stabilità, labilità e inerzia dei complessi organometallici, 1303 – 22.10. Reazioni dei composti organometallici di transizione, 1306 – 22.10.1. *Addizione ossidativa (inserimento di un metallo in legami singoli)*,

1307 – 22.10.2. *Eliminazione riduttiva (reazione opposta all'addizione ossidativa)*, 1311 – 22.10.3. *Inserzione (esclusione di un ligando)*, 1313 – 22.11. Complessi di metalli di transizione come catalizzatori, 1316 – 22.11.1. *Chemoselettività, regioselettività e stereoselettività nelle reazioni catalizzate da complessi organometallici di transizione*, 1317 – 22.11.2. *Principali reazioni organiche con catalisi omogenea*, 1320 – 22.11.2.1. *Idroformilazione*, 1320 – 22.11.2.2. *Idrocarbossilazione di alcheni*, 1324 – 22.11.2.3. *Ciclopropanazione*, 1325 – 22.11.2.4. *Reazione di coupling di organoborani con alchil ed aril alogenuri (Reazione di Suzuki)*, 1330 – 22.11.2.5. *Alchilazione di alcheni (Reazione di Heck)*, 1332 – 22.11.2.6. *Sintesi di composti carbonilici α,β -insaturi (Ossidazione di Saegusa-Ito)*, 1335 – 22.11.2.7. *Sostituzione allilica catalizzata da palladio (reazione di Tsuji-Trost)*, 1337 – 22.11.2.8. *Metatesi di alcheni*, 1341 – 22.11.2.9. *Addizione nucleofila ad alcheni (Ossidazione Wacker)*, 1344 – 22.11.2.10. *Reazione di Pauson-Khand*, 1348 – 2.11.2.11. *Reazioni di idrogenazione*, 1351 – 22.11.2.12. *Polimerizzazione di olefine (catalizzatori Ziegler-Natta)*, 1355 – 22.12. *Reattività a due-stati (TSR) e a singolo stato (SSR)*, 1364 – 22.12.1. *Eliminazione di β -idruro attraverso la accelerazione di spin*, 1369 – 22.12.2. *Isomerizzazione catalitica degli alcheni mediante accelerazione di spin*, 1371 – 22.13. *Reazioni catalizzate da complessi di metalli di transizione del 4° periodo*, 1372 – 22.13.1. *Catalizzatori di ferro*, 1372 – 22.13.2. *Catalizzatori di nichel (reazione di Kumada)*, 1375 – 22.14. *Lantanidi*, 1378 – Riferimenti bibliografici, 1381.

1387 Capitolo XXIII

Fotochimica

23.1. *Introduzione*, 1387 – 23.2. *Fluorescenza*, 1398 – 23.3. *Fosforescenza*, 1400 – 23.4. *Trasferimento di energia e trasferimento fotoindotto di elettroni (trasferimento di carica)*, 1401 – 23.5. *Processi bimolecolari*, 1404 – 23.5.1. *Fotosensibilizzazione*, 1405 – 23.5.2. *Quenching intermolecolare*, 1408 – 23.5.3. *Eccimeri e Ecciplessi*, 1408 – 23.5.4. *Pooling*, 1410 – 23.5.5. *Reazioni fotochimiche*, 1410 – 23.6. *Reazioni fotochimiche di isomerizzazione E-Z di alcheni semplici*, 1416 – 23.7. *Dieni coniugati*, 1420 – 23.8. *Reazioni pericicliche, controllo della simmetria degli orbitali*, 1421 – 23.8.1. *Elettrocicliche*, 1422 – 23.8.2. *Cicloaddizioni*, 1425 – 23.8.3. *Sigmatropiche*, 1427 – 23.8.4. *Riarrangiamento di- π -metano (reazione di Zimmerman)*, 1428 – 23.9. *Composti aromatici*, 1431 – 23.9.1. *Reazioni pericicliche*, 1432 – 23.9.2. *Scissione del legame acilico negli esteri fenilici*, 1434 – 23.10. *Fotoacidità e Fotobasicità*, 1435 – 23.11. *Scissione del legame α degli alogenuri arilici*, 1438 – 23.12. *Sostituzione nucleofila aromatica nello stato eccitato*, 1438 – 23.13. *Reazioni del gruppo carbonilico*, 1445 – 23.13.1. *Reazione di Norrish di I tipo*, 1453 – 23.13.2. *Reazione di Norrish di II tipo*, 1457 – 23.13.3. *Reazioni di β -scissione*, 1460 – 23.13.4. *Reazione di fotoriduzione*, 1461 – 23.13.5. *Reazione di enoni α,β -insaturi*, 1463 – 23.14. *Ossigeno nelle reazioni fotochimiche*, 1466 – 23.14.1. *Reazioni dell'ossigeno singoletto 1O_2 (1A)*, 1467 – 23.15. *Chemiluminescenza e Bioluminescenza*, 1468 – Riferimenti bibliografici, 1470.

Introduzione

Quando si affronta lo studio della Chimica Organica ciò che probabilmente impressiona maggiormente e che scoraggia lo studente è l'enormità del numero dei composti organici e la varietà delle trasformazioni possibili che essi possono dare. L'approccio didattico classico e più semplice che viene adottato è quello delle classificazioni in base:

- a) ai gruppi funzionali (troppo numerosi per essere elencati tutti, specialmente se si considerano anche le funzionalità composite);
- b) al tipo di trasformazione (sostituzione, addizione, eliminazione, ossidazione, riduzione, riarrangiamento, ecc.);
- c) alla natura del substrato (saturi, insaturi, ciclici, non ciclici, aromatici, eterociclici, ecc.);
- d) alla natura del reattivo (nucleofilo, elettrofilo, ossidante, riducente, basico, acido, radicalico);
- e) al modo di scissione e formazione dei legami (eterolitico, omolitico, concertato);
- f) alle condizioni con cui la reazione è condotta (termica, fotochimica, in fase gassosa, in soluzione, in fase omogenea o eterogenea, ecc.).

Gli autori ritengono che, anche se queste classificazioni possono essere utili didatticamente a ricordare più facilmente i tipi di reattività, certamente possono intimorire uno studente, specialmente quando si rende conto dell'esigenza di dover considerare l'effetto determinato da più gruppi funzionali all'interno di un substrato, dalla forma tridimensionale dei substrati e infine dall'ambiente in cui la reazione è condotta. In effetti, pur limitandosi alle sole reazioni in soluzione, per la comprensione della reattività entrano in gioco diversi effetti come: l'effetto solvente, la catalisi omogenea ed eterogenea, gli effetti degli elettroliti,

gli effetti sterici: conformazionali, configurazionali, stereoelettronici, ecc.

È opportuno, inoltre, considerare che le classificazioni elencate precedentemente hanno lo svantaggio di fare apparire la reattività come una conseguenza dell'appartenenza a questa o a quella classe di composti e non come manifestazione di leggi di carattere generale.

Nelle intenzioni degli autori, questo libro ha lo scopo di mostrare come la reattività possa essere descritta in modo più unitario così da mettere in luce quei principi fondamentali che determinano la vastità e la varietà delle reazioni chimiche.

Questo risultato non può essere raggiunto se non si tiene conto che, al di là del tipo di trasformazione chimica e del gruppo funzionale implicato, una reazione, in date condizioni di temperatura e pressione, è l'evoluzione di un sistema (reagente, substrato e solvente) da una certa energia (libera) ad un altro sistema (prodotti e solvente) a diversa energia (libera). L'esigenza naturale di un sistema di andare da condizioni a più alta energia a quelle a più bassa energia seguendo il cammino a più bassa energia possibile, nelle specifiche condizioni di reazione, costituisce l'essenza del perché le molecole reagiscono, perché lo fanno in un certo modo e perché hanno una determinata velocità di reazione. Queste esigenze sono di solito studiate tenendo conto unicamente delle variazioni di energia del sistema tra alcuni istanti cruciali della reazione (reagenti, stato di transizione, intermedi, prodotti) senza tener conto del perché un certo sistema abbia una determinata energia. Questo approccio sta alla base delle misure sperimentali che permettono di valutare se una reazione è possibile o meno (aspetto termodinamico) e nello stesso tempo permettono di suggerire con una certa affidabilità il meccanismo della reazione (aspetto cinetico).

La interpretazione della reattività deve essere basata su un'analisi più profonda, là dove il singolo gruppo funzionale perde la sua identità e cioè a livello delle energie degli orbitali atomici e molecolari (più in generale a livello della distribuzione della densità elettronica del sistema) implicati in una trasformazione chimica. È a questo livello che possono essere individuati i principi fondamentali della reattività.

La determinazione di questi principi, in linea teorica, può essere effettuata mediante studi computazionali anche se questi soffrono della difficoltà di dover trattare teoricamente in modo rigoroso una reazione chimica nell'ambiente in cui essa avviene che, anche nei casi più semplici, è un sistema altamente complesso. Tuttavia, nonostante le

necessarie semplificazioni e approssimazioni, tali studi hanno permesso di sviluppare dei criteri che, anche se solo qualitativamente, consentono di prevedere la reattività nella maggior parte dei casi andando a considerare le energie degli orbitali implicati nella reazione, spesso tenendo conto anche delle condizioni di reazione (solvente, catalisi, ecc.). Inoltre è da sottolineare che l'approccio computazionale permette in molti casi di ottenere valori quantitativi di molte proprietà molecolari e strutturali confrontabili con i dati sperimentali.

Sulla base di queste considerazioni nella maggior parte dei capitoli gli autori hanno riportato, accanto ai dati sperimentali, anche dati computazionali con lo scopo di razionalizzare le differenti reattività e allo stesso tempo di fornire strumenti utili per la previsione del tipo di reattività in termini di chemo-, regio- e stereoselettività.

Il libro consta di tre parti distinte ma complementari; la prima riguarda la descrizione qualitativa, a livello degli orbitali e delle densità elettroniche, della struttura e delle proprietà dei composti organici collegandole alla loro reattività. La seconda parte è rivolta allo studio dei meccanismi di reazione, in particolare di come si giunge ad ipotizzare un meccanismo di reazione. La terza parte, infine è dedicata alla rivisitazione della reattività di alcuni gruppi di reazioni, sia alla luce unitaria degli approcci teorici sia come esempi di applicazione di quelle metodologie e quei criteri utilizzati per la definizione dei loro meccanismi. In questa terza parte inoltre è affrontato anche lo studio ed il comportamento chimico di alcuni atomi come il Silicio, Fosforo, e Zolfo il cui chimismo non è di solito trattato nei più comuni libri di testo e che presentano una reattività particolare molto spesso sfruttata per scopi sintetici. Negli ultimi tre capitoli infine viene trattata la chimica dei radicali, la organometallica e la fotochimica con il loro coinvolgimento nella sintesi organica.

Gli autori nella elaborazione di questo libro si sono avvalsi oltre che della recente letteratura soprattutto della loro esperienza didattica accumulata nel corso della loro lunga carriera accademica e acquisita attraverso la consultazione di molti testi italiani e stranieri alcuni dei quali sono elencati di seguito.

CAREY F.A., SUNDBERG R.J., *Advanced Organic Chemistry, Part A, Structure and Mechanisms*, V edition, Springer, 2008.

FLEMING I., *Molecular Orbital and Organic Chemical Reactions*, John Wiley, 2011.

ANSLYN E.V., DAUGHERTY D.A., *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Book, Sausalito, California, 2006.

LOWRY T.H., RICHARDSON K.S., *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, III edition, Harper Collins Publishers, 1987.

ELIEL E.L., WILEN S.H., *Stereochemistry of Organic Compounds*, J. Wiley & Sons Inc., 1994.

REICHARDT C. *Solvent Effects in Organic Chemistry*, vol. 3 in «Monographs in Modern Chemistry», Verlag Chemie, New York, 1979.

Struttura e proprietà delle molecole

1.1. Teoria del legame di valenza

Per comprendere la struttura, la reattività e le proprietà chimico-fisiche delle molecole è necessario conoscerne la struttura elettronica quanto più dettagliatamente possibile e per fare ciò sarà opportuno rivedere brevemente alcune teorie che descrivono il legame covalente che, secondo una delle più classiche definizioni, caratterizza la Chimica Organica.

Lewis nel 1916 descrisse per la prima volta [1] il legame covalente come compartecipazione di un doppietto elettronico tra gli atomi implicati nel legame; in realtà la sua fu una intuizione più che una dimostrazione ed infatti nonostante avesse ragione la sua osservazione non ricevette il dovuto riconoscimento. Nel 1927 Heitler e London [2] dettero la spiegazione matematica dell'intuizione di Lewis con la teoria del legame di valenza definendo correttamente le caratteristiche del legame covalente della molecola di idrogeno.

La distanza di legame e la forza di legame possono essere spiegate se si ammette che gli elettroni dei due atomi di idrogeno perdono la loro individualità di appartenenza e sono quindi considerati come appartenenti ad un atomo o all'altro indifferentemente. Matematicamente la funzione d'onda della molecola di idrogeno viene descritta come combinazione lineare del prodotto delle funzioni d'onda degli orbitali atomici nei quali gli elettroni dei due atomi di idrogeno sono stati scambiati (1.1).

$$\Psi = 1s_H(1)1s_{H'}(2) \pm 1s_H(2)1s_{H'}(1) \quad (1.1)$$

(1) e (2) indicano rispettivamente l'elettrone dell'atomo H e quello dell'atomo H'

Dal calcolo si ottiene un minimo di energia in corrispondenza della distanza di equilibrio tra gli atomi, che corrisponde alla lunghezza di legame tra i due nuclei. La forza che tiene uniti i due nuclei, cioè l'origine del legame, è dovuta al fatto che, nel sistema molecola, gli elettroni hanno un'energia minore rispetto a quella che hanno nei singoli atomi. In realtà è l'energia cinetica a essere minore mentre il bilancio delle interazioni elettrostatiche, che rappresentano l'energia potenziale (attrazione nuclei-elettroni, repulsione elettroni-elettroni e repulsione nuclei-nuclei) è sfavorevole, anche se spesso è suggerita l'idea, intuitivamente comprensibile¹, che la densità elettronica tra i nuclei è la colla elettrostatica che li tiene uniti nel legame. La densità elettronica, determinata dai due elettroni, è rappresentata formalmente da un legame covalente localizzato tra i due nuclei e indicato, nelle formule di Lewis, con un trattino tra i due atomi. Un limite della teoria del legame di valenza è dato dal fatto che essa non fornisce alcuna informazione sulla forma delle molecole.

Passi decisivi nell'interpretazione della struttura delle molecole covalenti furono fatti da Pauling, che nel 1931 [3] introdusse alcuni concetti fondamentali che permisero di applicare la teoria del legame di valenza a molecole più complesse. Egli introdusse il concetto di ibridazione mediante il quale si riusciva a spiegare molto bene la tetravalenza del carbonio e la direzionalità dei legami, in quanto i quattro elettroni di valenza del carbonio si disponevano ai vertici di un tetraedro per ridurre la repulsione elettronica. Successivamente nel 1957, Nyholm e Gillespie [4] elaborarono una teoria che permetteva di prevedere in generale la geometria delle molecole basata sulla repulsione nello spazio dei doppietti elettronici esterni, sia di legame che isolati, definita VSEPR (*Valence Shell Electron-Pair repulsion Rule*) [5]. La repulsione elettrone-elettrone (*charge correlation*) insieme al principio di esclusione di Pauli, secondo il quale solo due elettroni possono occupare lo stesso spazio purché abbiano spin opposti (*spin correlation*), e accanto alla regola di Hund che, nel caso di orbitali degeneri, prevede prima il collocamento di un solo elettrone in ciascun orbitale e poi il completamento degli orbitali semipieni, costituiscono i principi fondamentali per definire la distribuzione elettronica in un atomo e in una molecola.

1. E.V. ANSLYN, D.A. DOUGHERTY in *Modern Physical Organic Chemistry* p. 813 University Science Books 2006.

La ibridazione spiega anche la forza di legame in quanto essendo direzionale, permette di realizzare un maggiore grado di sovrapposizione degli orbitali. In tal modo, quindi, si riesce a spiegare la geometria tetraedrica dei quattro orbitali sp^3 , quella trigonale planare degli orbitali sp^2 e quella lineare degli orbitali sp e di conseguenza la struttura dei legami singoli C-C, dei doppi legami e dei tripli legami. È opportuno rimarcare che l'ibridazione non rappresenta una realtà fisica ma è semplicemente un approccio teorico che permette di spiegare, in base alla teoria del legame di valenza, la distribuzione della densità elettronica di una molecola, la geometria e gran parte delle proprietà chimiche e fisiche delle molecole organiche. In realtà la distribuzione ellittica e cilindrica della densità elettronica e la geometria planare e lineare nel caso degli alcheni e degli alchini, rispettivamente, potrebbero essere spiegate anche considerando la sola ibridazione tetraedrica sp^3 . Infatti, considerando i due carboni dell'alchene o dell'alchino ibridati sp^3 , è possibile descrivere sia la distribuzione della densità elettronica, che la geometria molecolare considerando due tetraedri uniti per uno spigolo o per un lato rispettivamente (v. Fig. 1.1).

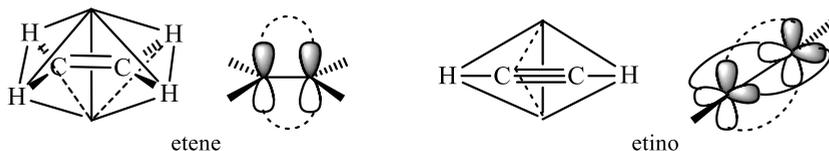


Figura 1.1. Costruzione dell'etene e dell'etino con carboni ibridati sp^3 .

Un altro aspetto che mostra l'utilità dell'ibridazione si ha quando si considera la relazione tra ibridazione e angoli di legame. Nel caso dell'ibrido sp^3 la geometria tetraedrica prevede angoli di $109,5^\circ$, cosa che si riscontra nel metano e nel CCl_4 , cioè quando i quattro sostituenti sono uguali e non ci sono tensioni angolari. Nel caso del cicloesano l'angolo è di $111,5^\circ$ e se si considerano i cicloalcani più piccoli le deviazioni aumentano a causa delle costrizioni geometriche. Nel ciclopropano la geometria della molecola richiede angoli di legame tra i carboni di 60° che sono ben lontani dai $109,5^\circ$ degli orbitali sp^3 . In questo caso bisogna adattare la ibridazione dei carboni in modo da spiegare la struttura e le proprietà chimiche del ciclopropano. Considerando che esiste una relazione tra il carattere s e p degli orbitali con l'angolo di legame (aumentando il carattere p dell'ibrido si riduce l'angolo di legame: $sp > sp^2 > sp^3$; 180° , 120° e 109° rispettivamente) si può prevedere per i

legami C-C del ciclopropano una ibridazione con un maggiore carattere p per avere angoli che si avvicinano ai 60° . Le costanti di accoppiamento, nella spettroscopia ^{13}C NMR, $^1J_{\text{C-H}}$ permettono di avere informazioni sull'ammontare del carattere s di un legame in quanto questo orbitale prevede una densità elettronica sul nucleo e quindi può influire sull'accoppiamento scalare con gli spin nucleari (l'orbitale p invece ha un nodo sul nucleo e quindi non influenza la costante $^1J_{\text{C-H}}$). Dalla costante di accoppiamento $^1J_{\text{C-H}}$ si è potuto dedurre un contributo di circa il 33% di carattere s [6] nell'ibrido che forma il legame C-H del ciclopropano, contributo che è superiore dell'8% rispetto a quello presente in un orbitale sp^3 (che ha 25% di carattere s). Di conseguenza, l'orbitale ibrido implicato nel legame C-C del ciclopropano deve contenere un 8% in meno di carattere s e un 8% in più di carattere p (che è del 75% in un orbitale sp^3) e quindi deve avere 83% di carattere p (ibridazione formale $s^{0,68}p^{3,32}$, cioè $sp^{4,88}$). Questo ovviamente comporta che i legami tra i carboni sono più lunghi, avendo un maggiore carattere p , rispetto a quelli formati dagli orbitali sp^3 , cosa che permette di giustificare per il ciclopropano i legami ricurvi (*bent*) [7]. Di contro i legami C-H del ciclopropano sono formati da carboni che hanno il 33% di carattere s , cioè simili ad una ibridazione di tipo sp^2 (formalmente $s^{1,32}p^{2,68}$, cioè $sp^{2,03}$). Quindi ogni carbonio del ciclopropano è come se formasse 2 legami con ibridi $sp^{4,88}$ (quelli con i carboni adiacenti) e 2 con ibridi $sp^{2,03}$ (quelli con gli idrogeni geminali). Questa descrizione dei legami del ciclopropano è in accordo con la maggiore reattività del ciclopropano rispetto ai cicli a 5 e a 6 termini e ciò a causa della ridotta sovrapposizione dei legami *bent* C-C che giustifica in parte la tensione angolare di 27,5 kcal/mole (v. Par. 3.3.1.3).

Tale interpretazione della ibridazione è in accordo con altre proprietà del ciclopropano. È noto che la elettronegatività è correlata alla ibridazione nel senso che essa diminuisce col diminuire del carattere s dell'ibrido ($s > sp > sp^2 > sp^3$); pertanto ci si dovrebbe aspettare una maggiore elettronegatività del carbonio del ciclopropano rispetto a quello di un carbonio del cicloesano. In accordo con quanto detto, dai dati teorici effettivamente si trova una maggiore densità di carica negativa sul carbonio del ciclopropano e una minore sull'idrogeno rispetto ai cicli non tensionati. In altre parole gli idrogeni del ciclopropano sono più acidi di quelli del cicloesano, così come sono, d'altro canto, più acidi quelli degli alcheni, anche essi legati a carboni ibridati sp^2 rispetto agli idrogeni degli alcani, legati a carboni ibridati sp^3 . In generale quindi

quanto più è tensionato il carbonio tanto più è alta la densità elettronica su di esso e tanto più è acido il protone ad esso legato. Tale deduzione è facilmente verificabile se si considerano composti tensionati biciclici e triciclici noti come i propellani. Prendendo come riferimento il cicloesano, si vede che sugli idrogeni del ciclopropano vi è una deficienza elettronica più alta e il contrario accade per quanto riguarda il carbonio. Per sistemi condensati biciclici e triciclici sono state calcolate [8] densità elettroniche sui carboni a ponte quantitativamente più intense come nel caso dei propellani (v. Fig. 1.2).

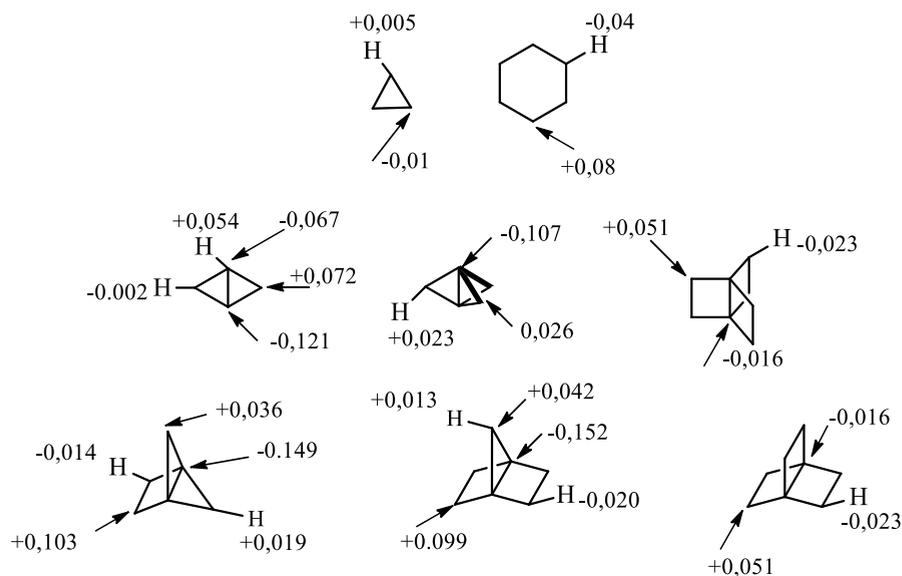


Figura 1.2. Distribuzione di carica su atomi di carbonio e di idrogeno di alcuni sistemi ciclici tensionati.

Un altro concetto tipico della teoria del legame di valenza è quello della risonanza (mesomeria), che è anch'esso, come l'ibridazione, un artificio teorico per spiegare le proprietà di sistemi molecolari delocalizzati che non sono descrivibili con le strutture di Lewis, utilizzate solo per descrivere molecole con legami localizzati. La risonanza rappresenta il fenomeno fisico della delocalizzazione degli elettroni π che generalmente comporta una maggiore stabilità nelle molecole aventi sistemi π coniugati rispetto a sistemi π localizzati anche se ci sono alcuni rari casi in cui la delocalizzazione comporta una diminuzione di stabilità.