

RISONANZA

RISONANZA

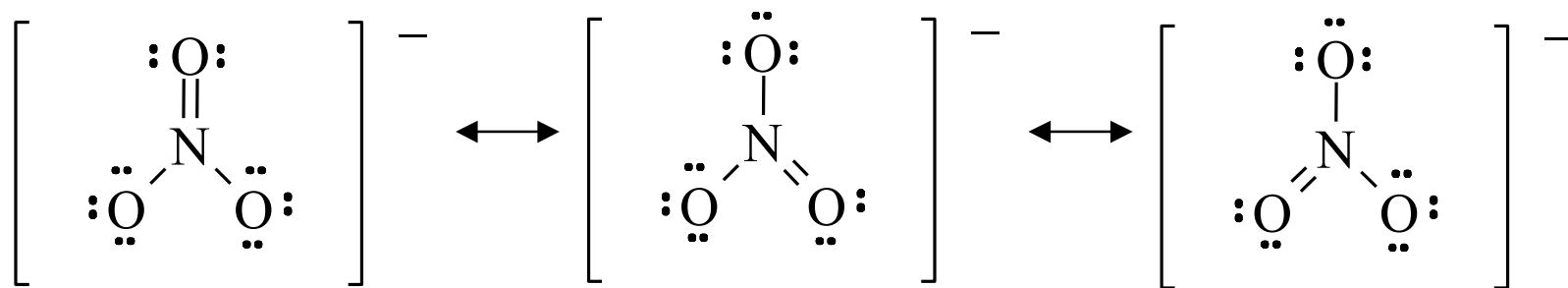
- Vi sono molecole le cui proprietà non sono ben spiegate da *una singola* struttura di Lewis che tenga conto cioè delle proprietà osservate (contenuto energetico, lunghezza dei legami, comportamento chimico, etc.)
- Si è allora costretti a sostituire a una singola formula un *insieme di formule* di Lewis.
- Questo processo mentale di mediazione tra più strutture si chiama **RISONANZA**.

RISONANZA

- Le forme di risonanza o *forme contributive* si differenziano solo per la **posizione degli elettroni**.
- Solo gli elettroni (lone pairs o π) possono muoversi.
- I nuclei e gli angoli di legame restano gli stessi.
- La risonanza genera una *delocalizzazione* di carica elettrica.

Dalla Chimica Generale

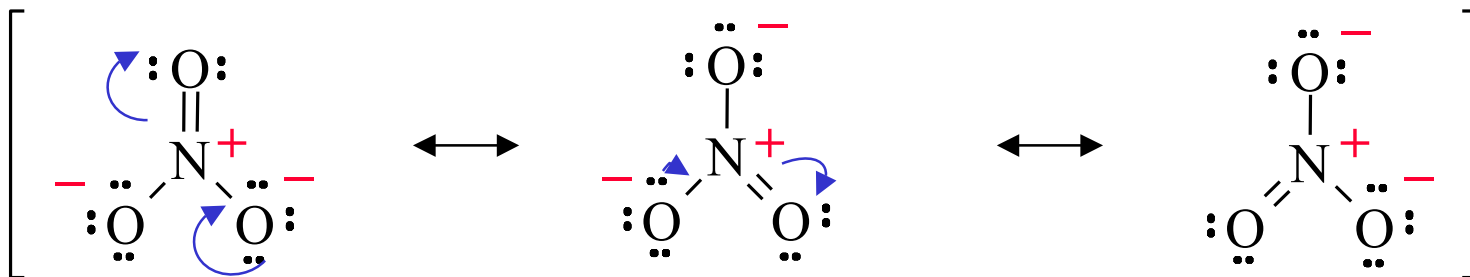
- Ione nitrato, NO_3^-



- La reale struttura è un ibrido di risonanza.
- I legami hanno la stessa lunghezza.
- Ogni ossigeno ha $1/3$ di carica negativa.

Dalla Chimica Generale

- Possiamo immaginare che gli elettroni si muovano *in coppia* per convertire una forma di risonanza in un'altra.

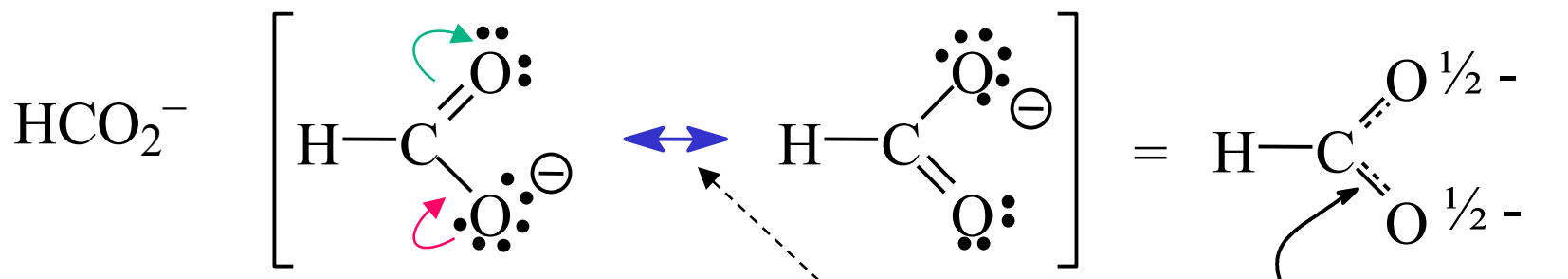


- Il movimento di *due* elettroni viene indicato con **freccie ricurve** a *doppia* punta.

Molecole organiche

Ione formiato

Simultaneamente due elettroni del legame π C=O si spostano sull'ossigeno in alto diventando un lone pair



- nessuna struttura descrive accuratamente lo ione formiato
- la specie reale è una media delle due

ordine di legame 1/2

La freccia ricurva rossa indica che un lone pair si muove dall'ossigeno in basso per diventare parte del doppio legame C=O

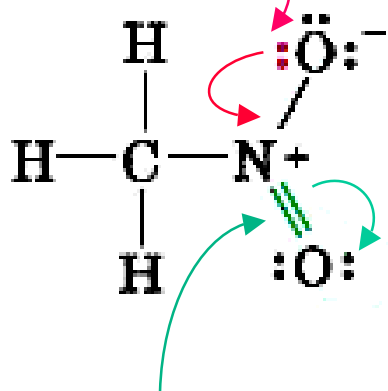
freccia unica a doppia punta

gli elettroni sono delocalizzati

Molecole organiche

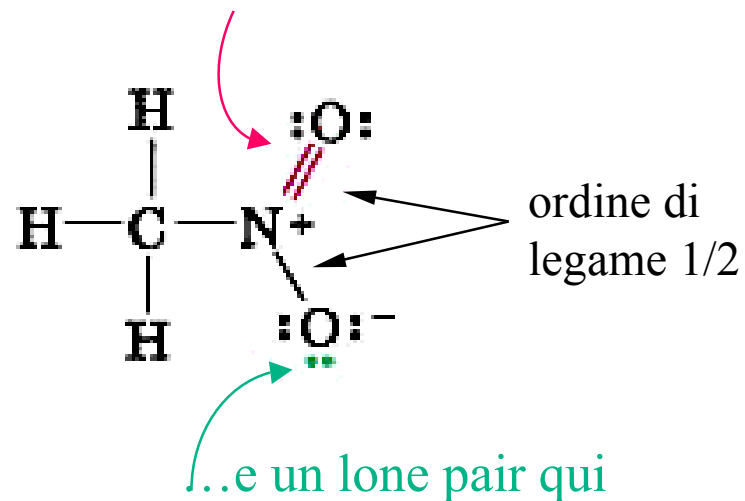
Nitrometano, CH_3NO_2

Questa struttura di risonanza ha lone pair qui...



...e un doppio legame qui

La nuova struttura di risonanza ha un doppio legame qui...



ordine di legame 1/2

...e un lone pair qui

freccia unica a doppia punta

gli elettroni sono delocalizzati

Strutture contributive

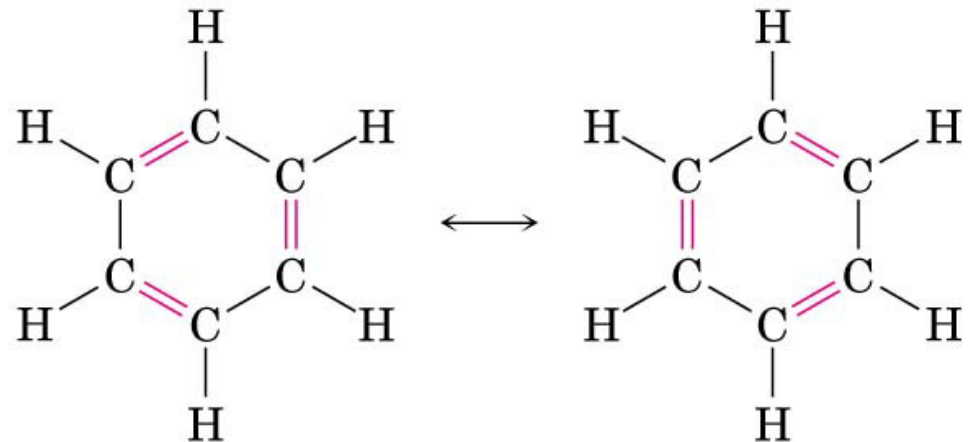
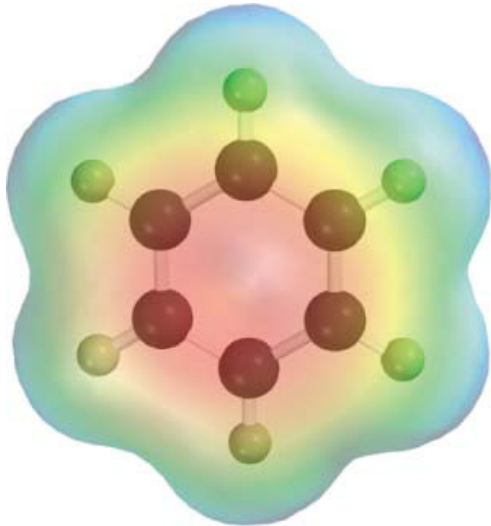
- Tutte le strutture contributive devono essere corrette strutture di Lewis.
- Tutte le strutture contributive devono avere il medesimo numero di elettroni condivisi e non condivisi, solo diversamente distribuiti.
- Gli atomi occupano lo stesso posto in entrambe le forme.
- Le forme di risonanza individuali sono *immaginarie*.

Ibrido di risonanza

- Una struttura con forme di risonanza *non* alterna tra le forme.
- È un **ibrido** delle forme di risonanza, e la struttura reale è chiamata **ibrido di risonanza**.
- L'ibrido di risonanza è più stabile di ogni singola forma di risonanza individuale.
- Maggiore è il numero di forme di risonanza, più stabile è il composto.

Benzene

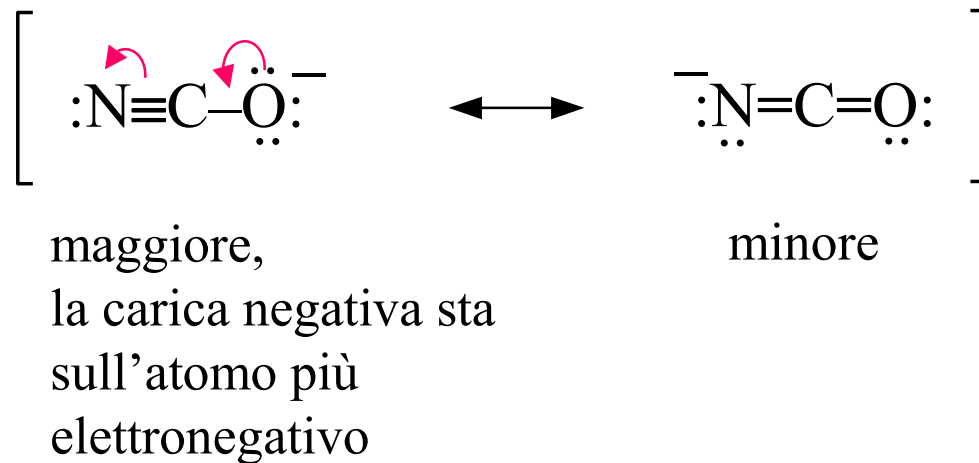
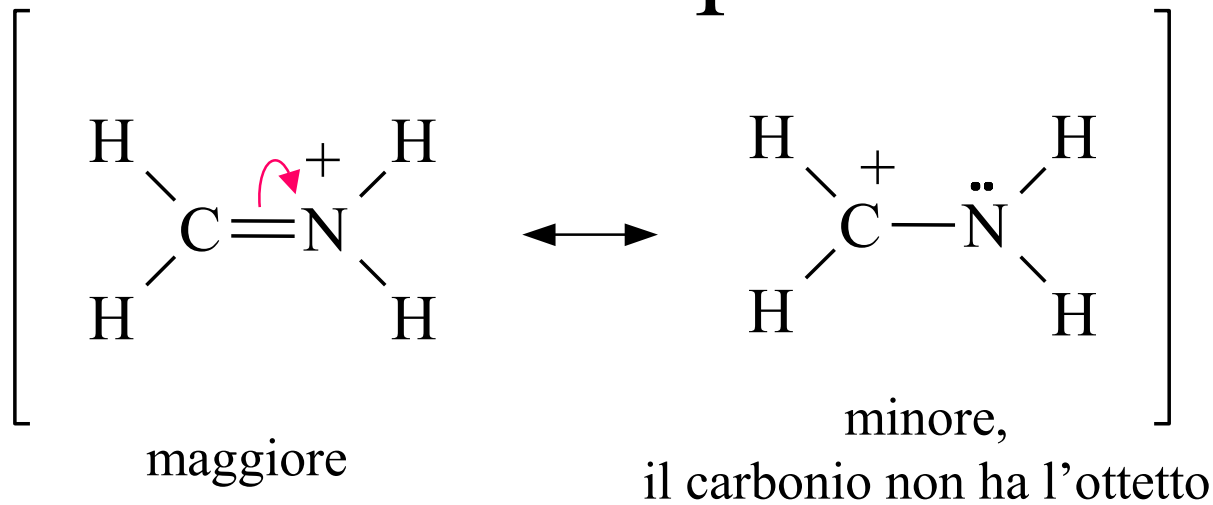
- Ad esempio, il benzene (C_6H_6) ha due forme di risonanza
 - Nell'ibrido di risonanza, tutti i legami C-C sono equivalenti, a metà tra singoli e doppi.



Forme di risonanza più importanti

- Quando per una molecola si possono scrivere più forme di risonanza disuguali, la forma che contribuisce maggiormente alla descrizione della molecola avrà:
 - il maggior numero possibile di ottetti.
 - il maggior numero possibile di legami.
 - la carica negativa sull'atomo più elettronegativo.
 - la minore separazione di carica possibile.

Esempi

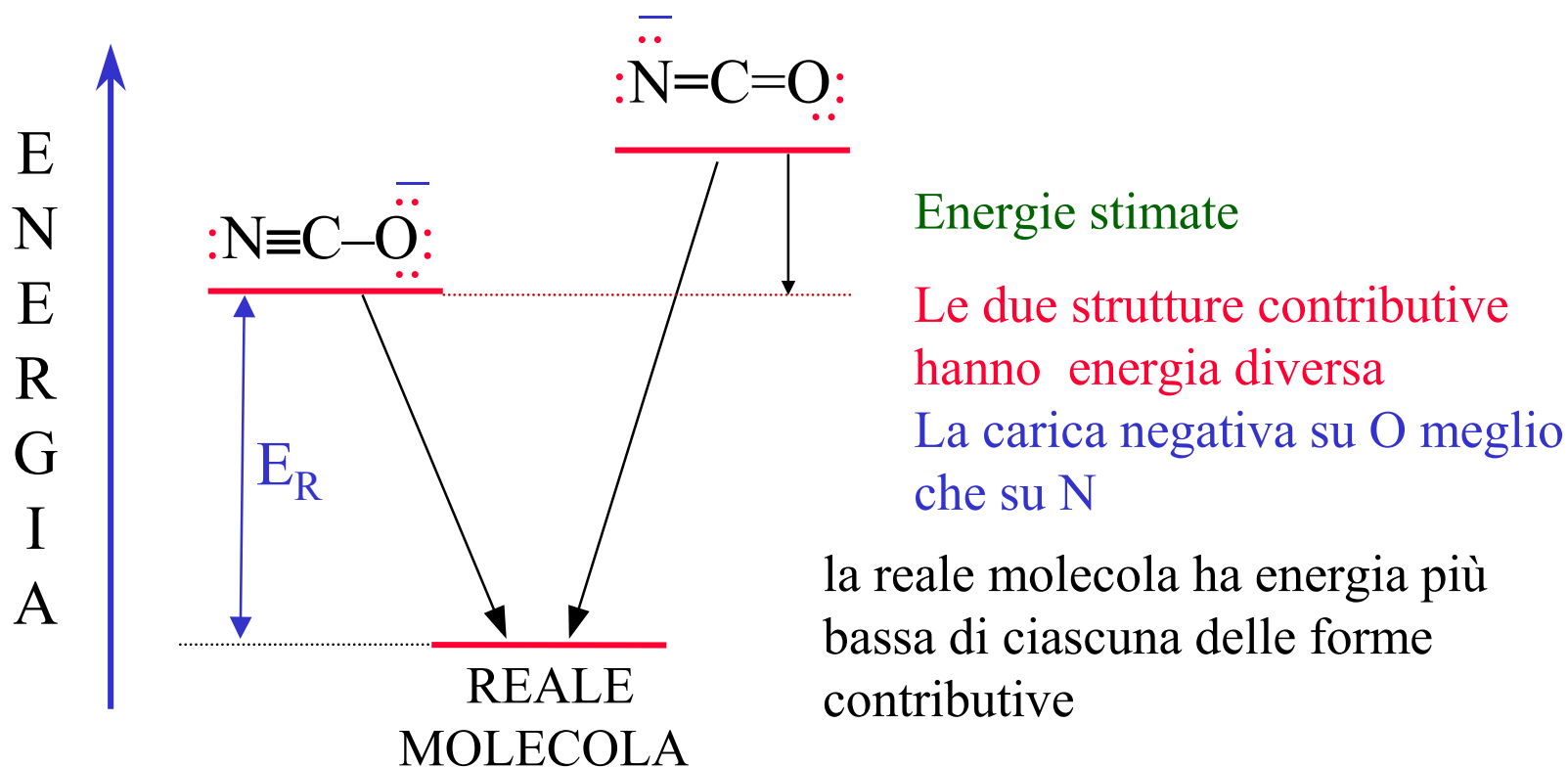


Effetti della risonanza

- Due sono gli effetti principali della delocalizzazione di elettroni, il primo interessa l'**energia** l'altro la **geometria** della molecola o ione:
 - L'energia della specie viene abbassata.
 - La parte di molecola interessata dalla risonanza è *planare*: i legami diventano di ordine intermedio.

Energia di risonanza E_R

- È la differenza tra l'energia della molecola reale (misurata) e quella della sua forma di risonanza più stabile (calcolata).



Riconoscere la possibilità di
esistenza di forme di risonanza

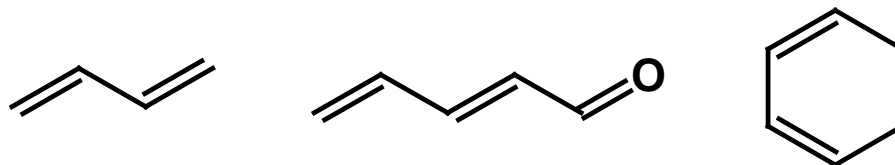
Perché?

- È importante riconoscere la risonanza all'interno delle molecole e ioni perché:
 - Le strutture di risonanza ci informano sulla distribuzione degli elettroni o cariche all'interno della molecola.
 - Conoscere la distribuzione elettronica in una molecola consente di identificare i **siti reattivi** della molecola o dello ione.

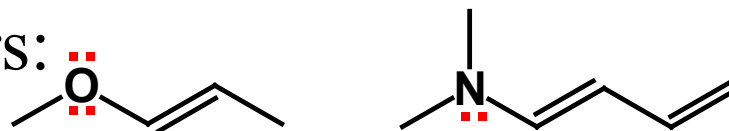
Risonanza

- La risonanza è possibile solo in sistemi nei quali c'è *coniugazione*:

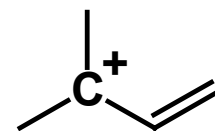
– tra legami π :



– tra legami π e lone pairs:

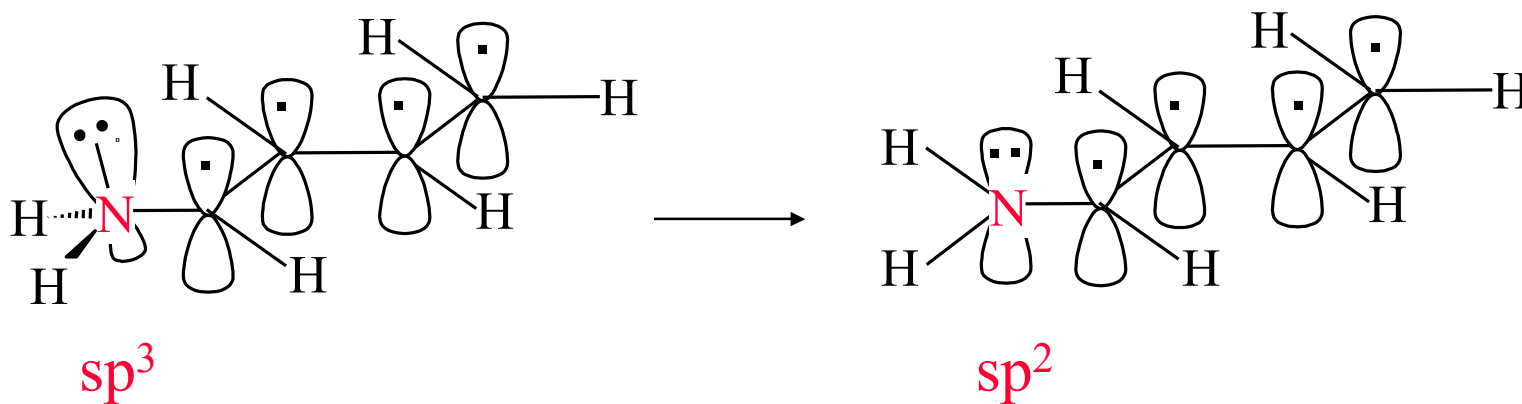


– tra legami π e un orbitale vuoto:



Atomi che partecipano alla risonanza

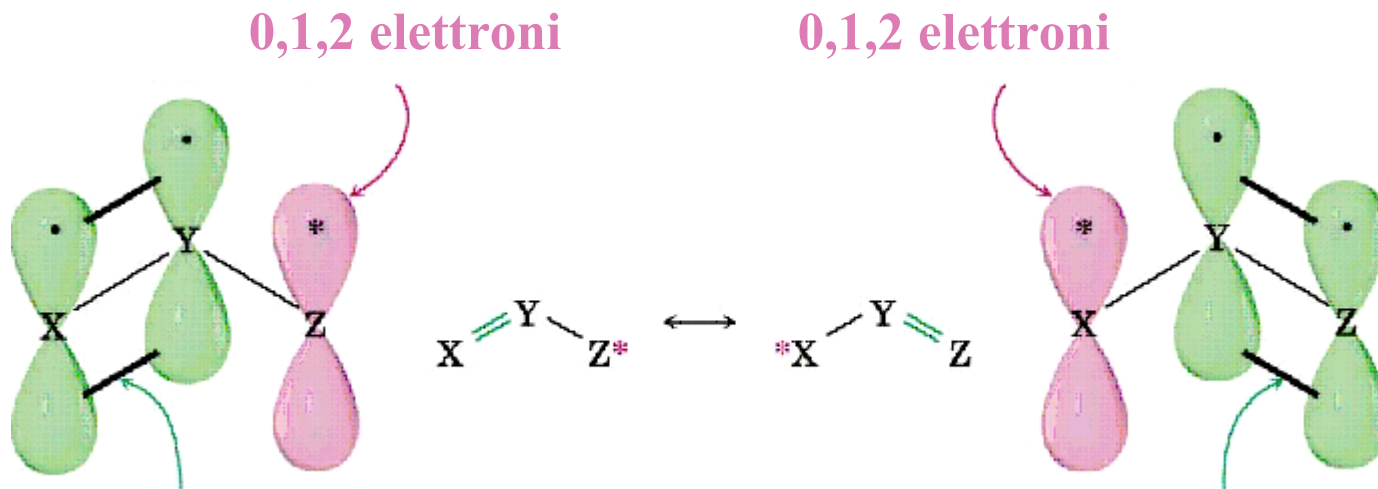
- Sono ibridizzati sp^2 , stanno sul medesimo piano, in modo che gli orbitali p siano paralleli e possano sovrapporsi.



Esempi

1. Atomi ricchi di elettroni, adiacenti a un legame π :
 - a. Lone pair adiacente a un legame π
 - b. Anione adiacente a un legame π
2. Atomi poveri di elettroni, adiacenti a un legame π :
 - a. Radicale adiacente a un legame π
 - b. Catione adiacente a un legame π
3. Legame π adiacente a un legame π

- Ogni gruppo di tre atomi con un legame multiplo ha due forme di risonanza:

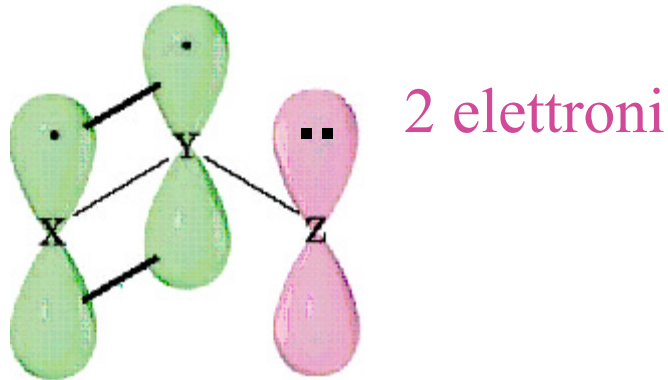


legame multiplo
(doppio, triplo legame)

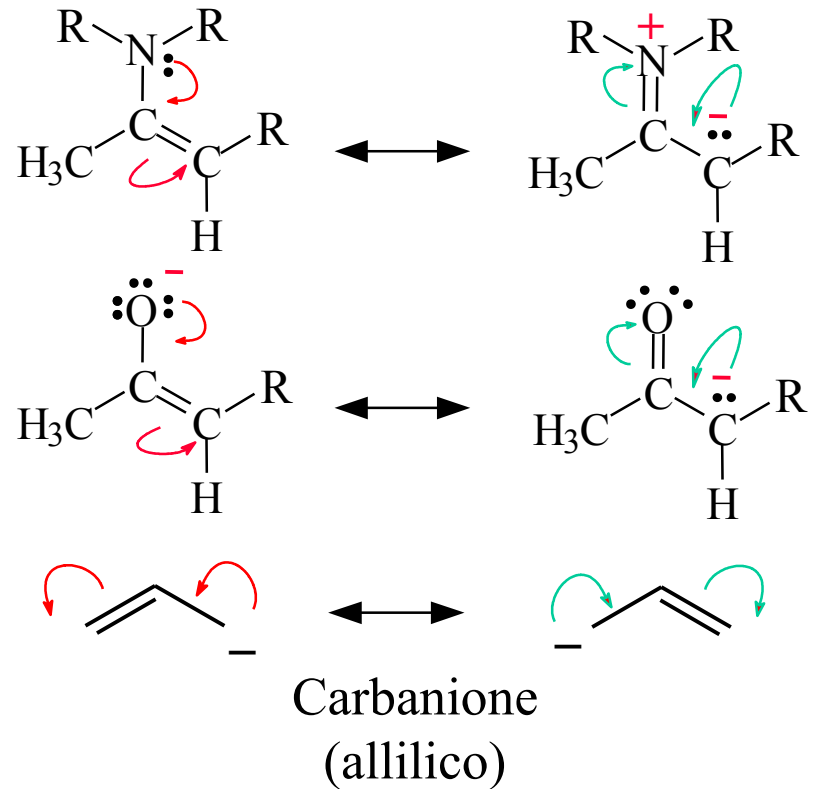
legame multiplo

2 elettroni adiacenti a un legame π

Atomo adiacente ricco di e^-

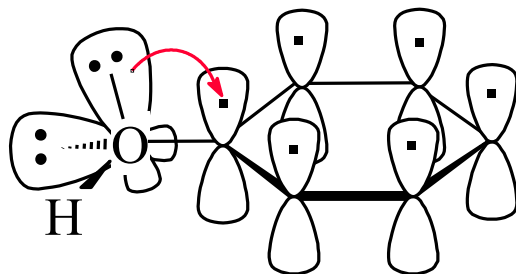
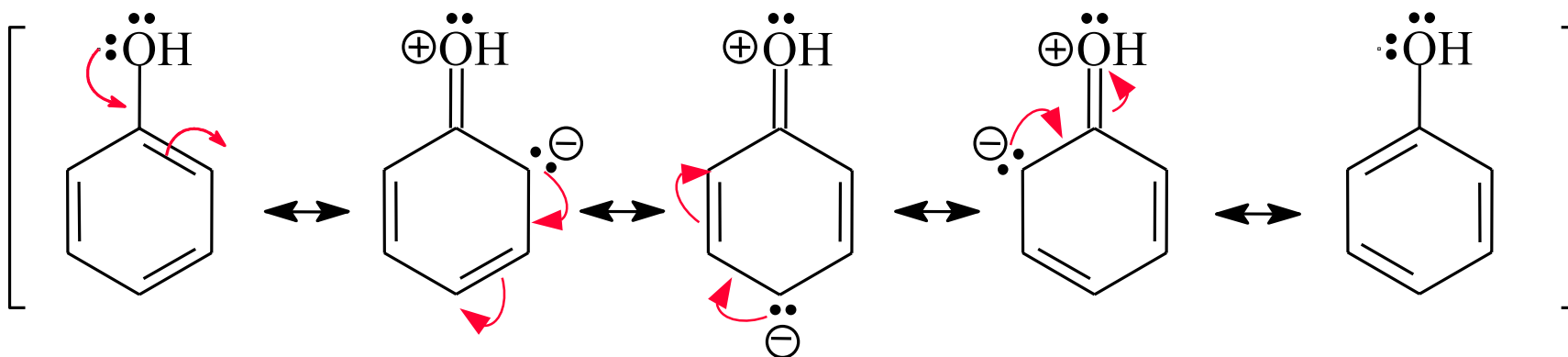


- Molecola neutra
(si crea una separazione di carica)
- Anione



Esempio

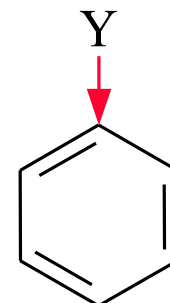
Fenolo:



Non tutte
le 5 forme
contributive
sono uguali.

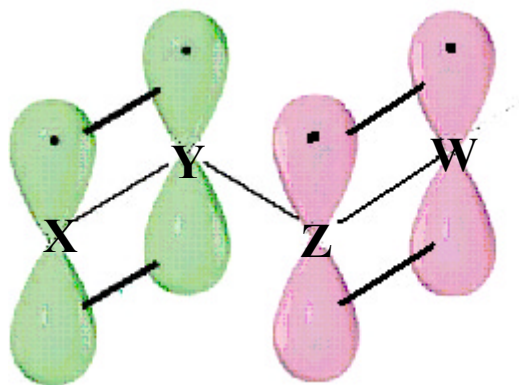
OH è elettrone **donatore**:

ogni Y elettrone donatore aumenta la densità elettronica sull'anello: $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{NHCOR}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{R}$

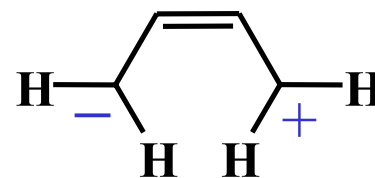
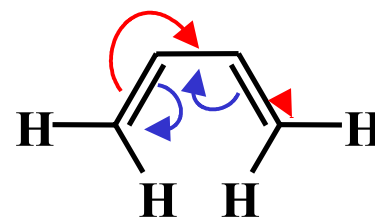
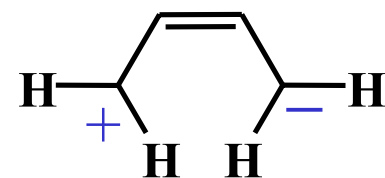


2 elettroni adiacenti a un legame π

legame π adiacente a un legame π



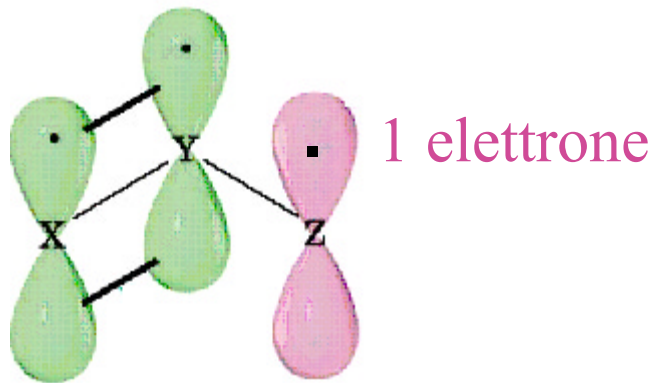
molecola neutra
forme di risonanza con
separazione di carica



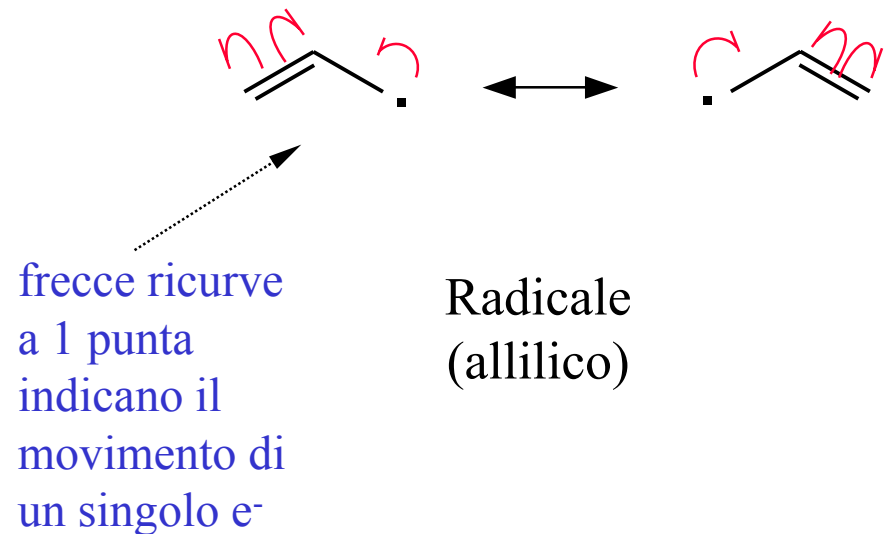
butadiene

1 elettrone adiacente a un legame π

Atomo adiacente povero di e^-

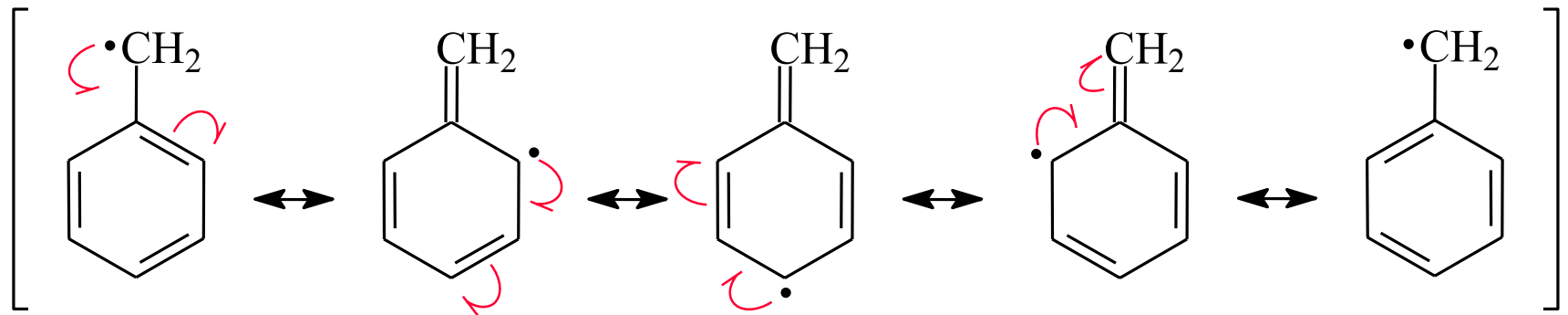


- Radicale



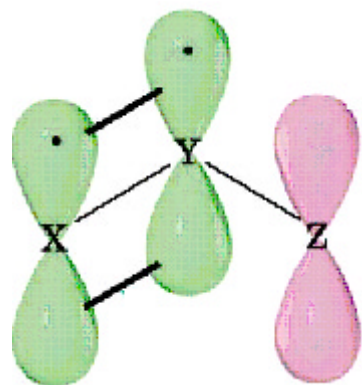
Esempio

Radicale benzile:



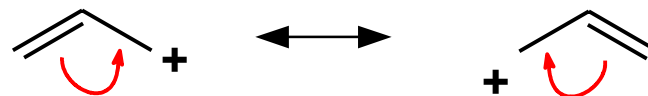
Orbitale vuoto adiacente a un legame π

Atomo adiacente povero di e^-



orbitale vuoto

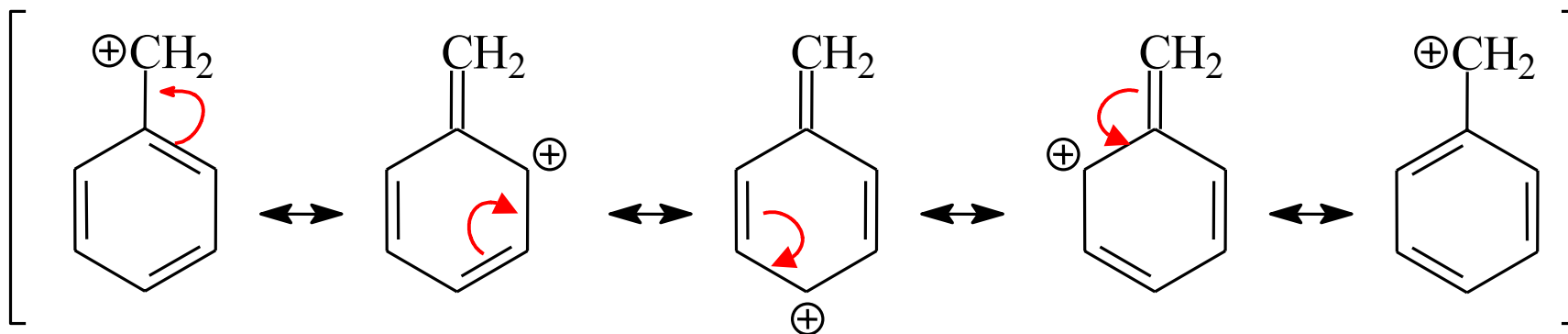
- Catione



Carbocatione
(allilico)

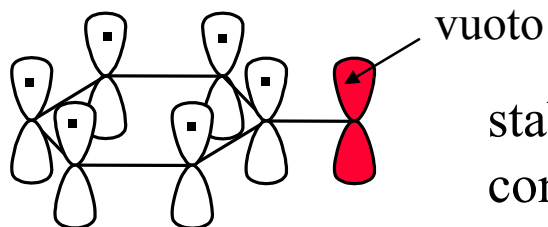
Esempio

Catione benzile:



Stabilizzato per risonanza

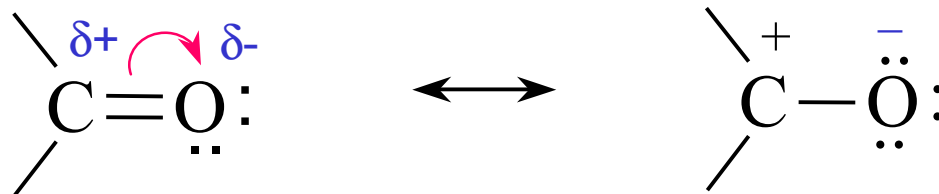
~ stessa stabilità del catione allile



stabilizzato per sovrapposizione
con il sistema π dell'anello

Risonanza in legami polari

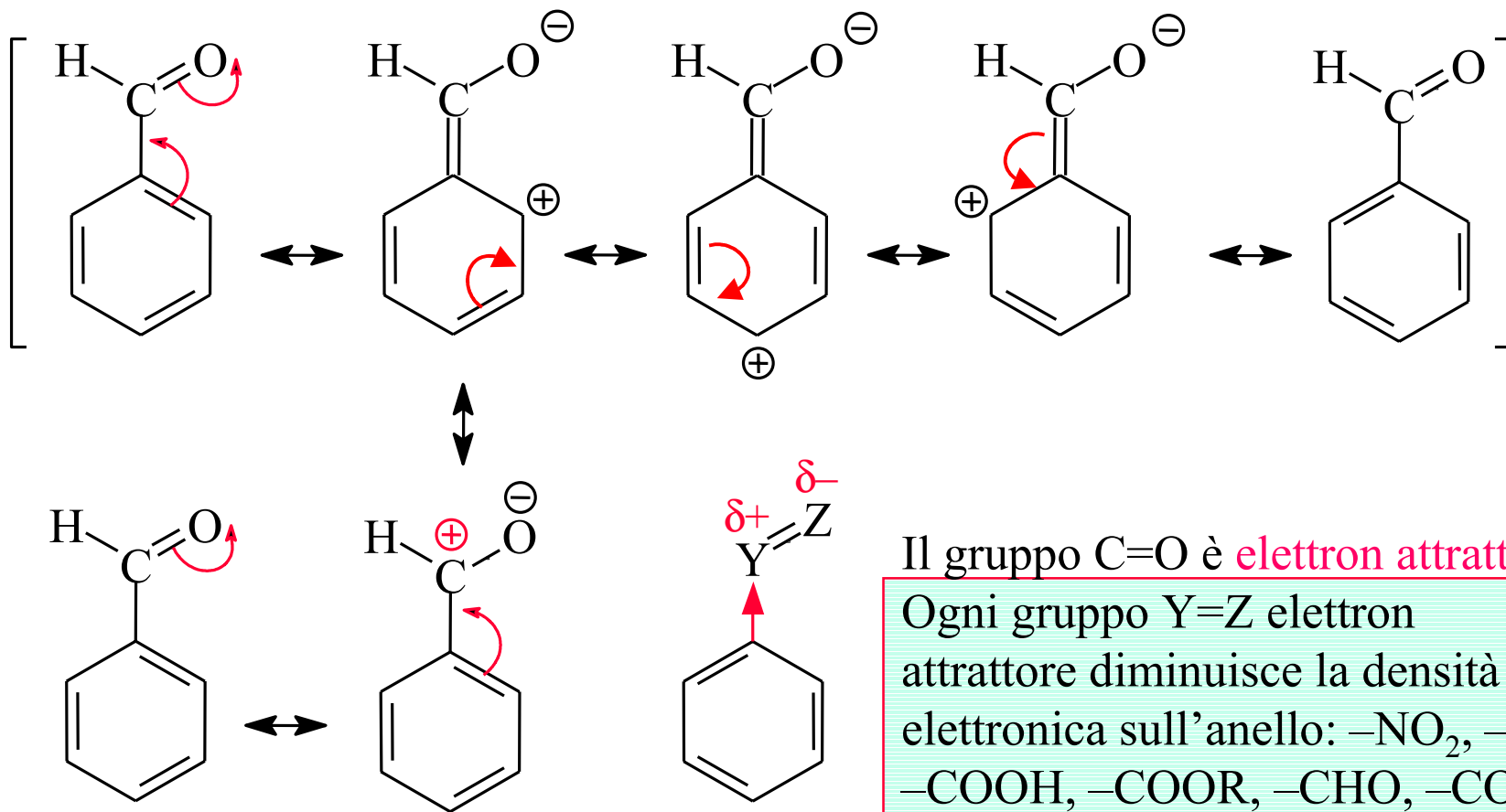
- Per evidenziare la polarità di taluni legami polari, è consentita la separazione delle cariche, anche se lascia uno dei due atomi senza ottetto.



- La carica **negativa** deve stare sull'atomo **più elettronegativo**, la carica positiva sull'atomo meno elettronegativo.

Esempio

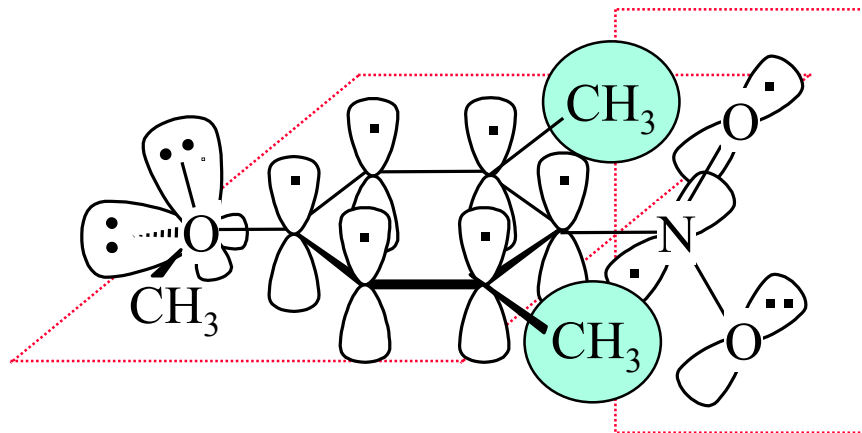
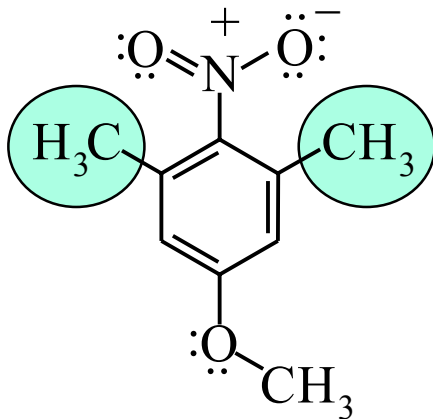
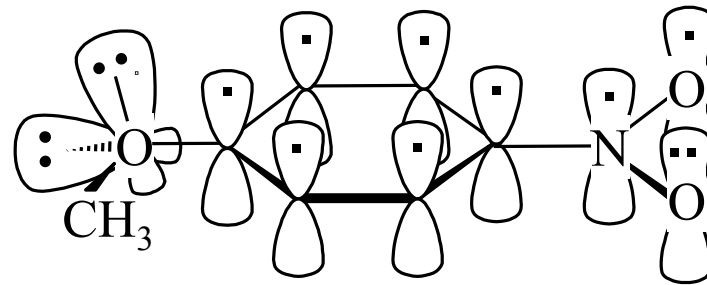
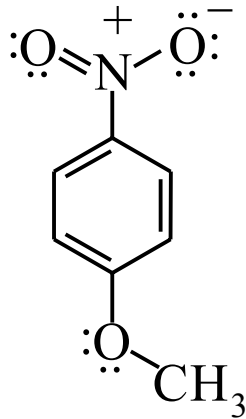
Benzaldeide



Il gruppo C=O è **elettron attrattore**.

Ogni gruppo Y=Z elettron attrattore diminuisce la densità elettronica sull'anello: $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{N}^+\text{R}_3$

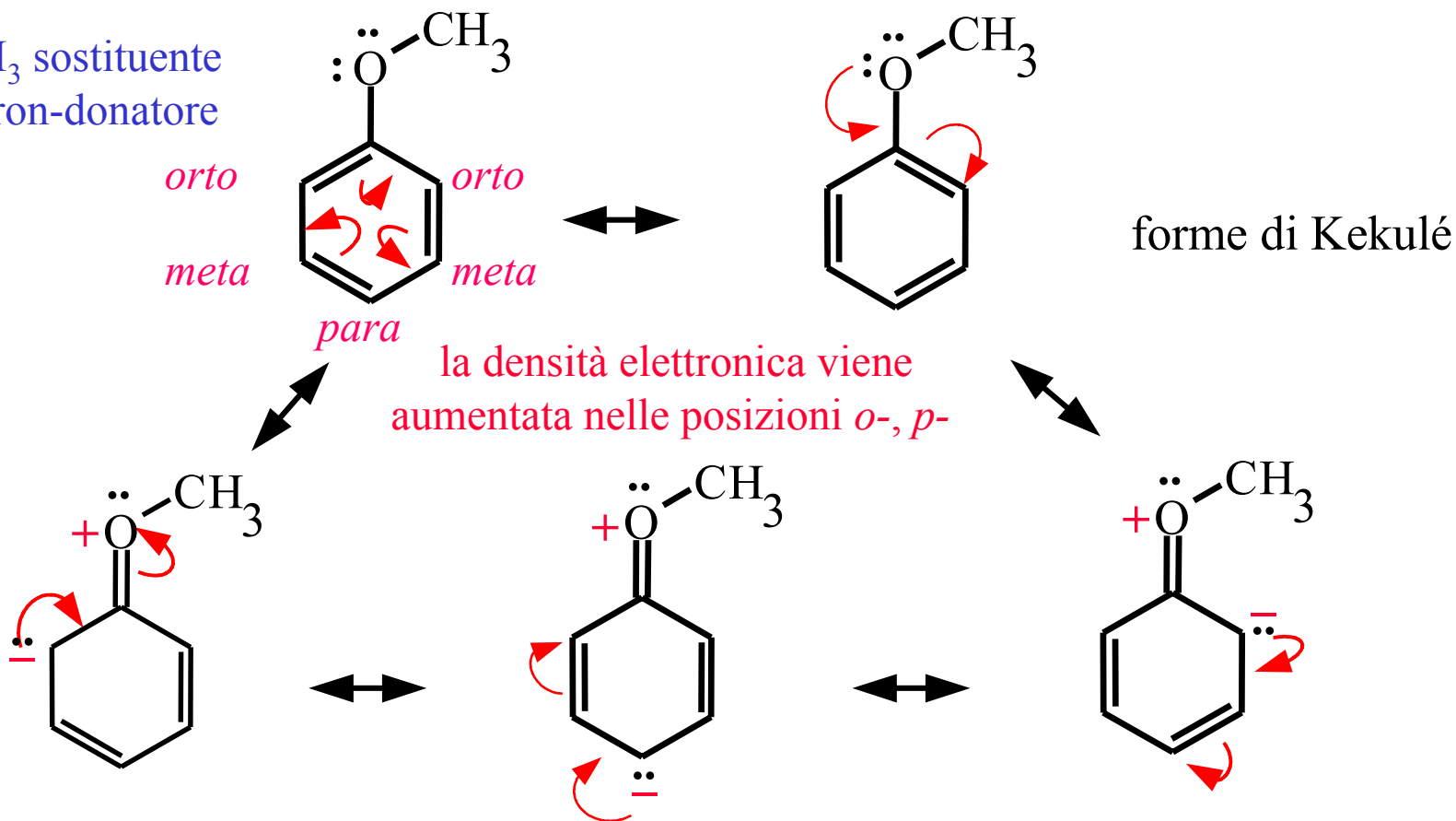
Inibizione sterica alla risonanza



Esempi

ANISOLO

OCH₃ sostituito
elettron-donatore



NITROBENZENE

NO₂ sostituente
elettron-attrattore

