

# RISONANZA

# RISONANZA

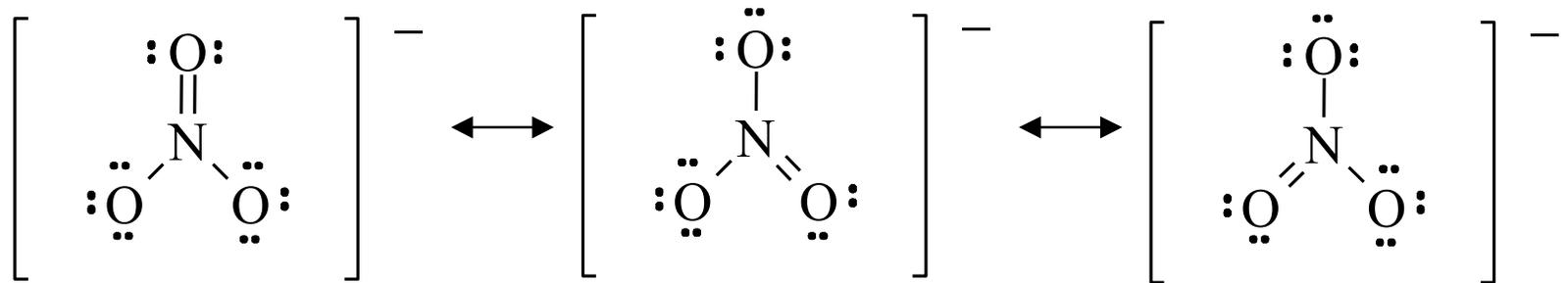
- Vi sono molecole le cui proprietà non sono ben spiegate da *una singola* struttura di Lewis che tenga conto cioè delle proprietà osservate (contenuto energetico, lunghezza dei legami, comportamento chimico, etc.)
- Si è allora costretti a sostituire a una singola formula un *insieme di formule* di 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  $\pi$ ) possono muoversi.
- I nuclei e gli angoli di legame restano gli stessi.
- La risonanza genera una *delocalizzazione* di carica elettrica.

# Dalla Chimica Generale

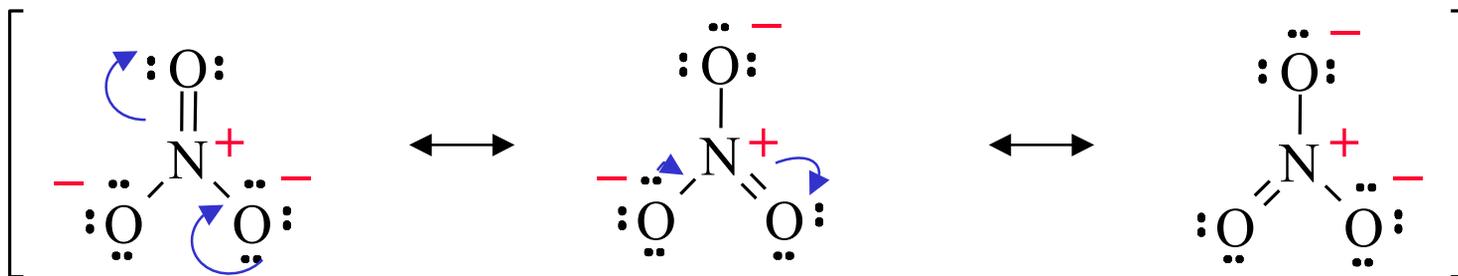
- Ione nitrato,  $\text{NO}_3^-$



- 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.

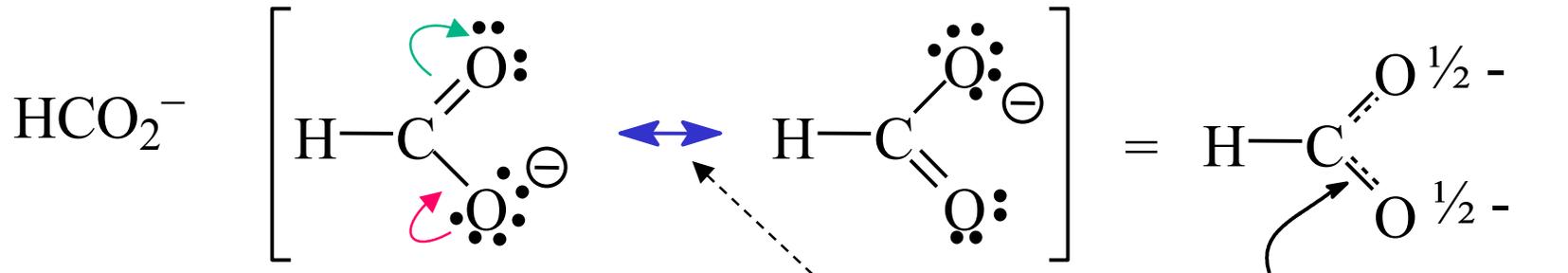


- Il movimento di *due* elettroni viene indicato con **freccie ricurve** a *doppia* punta.

# Molecole organiche

## Ione formiato

Simultaneamente due elettroni del legame  $\pi$  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

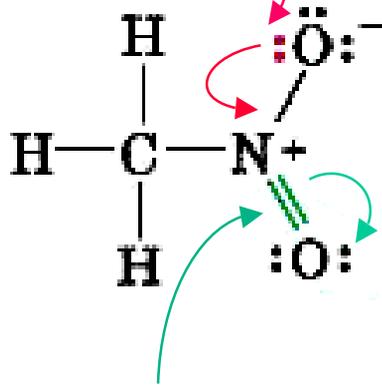
freccia unica a doppia punta

*gli elettroni sono delocalizzati*

# Molecole organiche

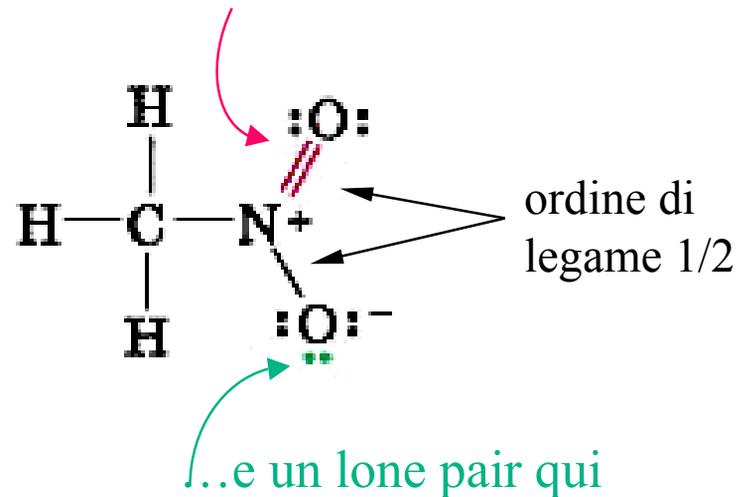
Nitrometano,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$

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

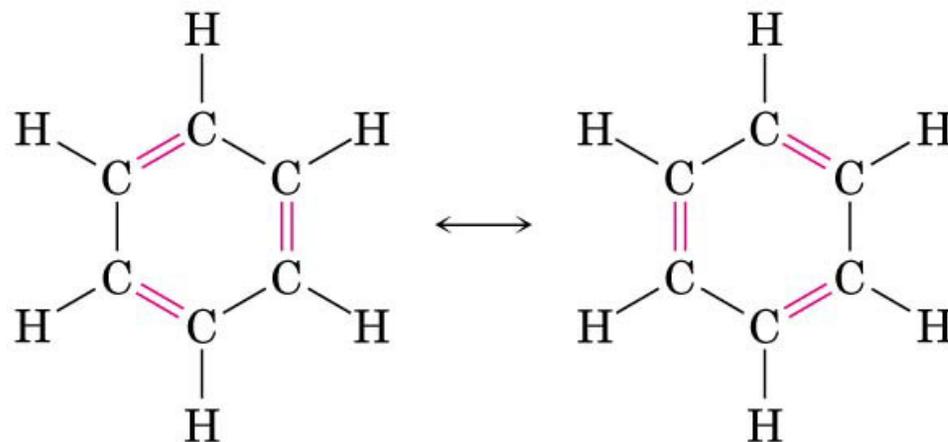
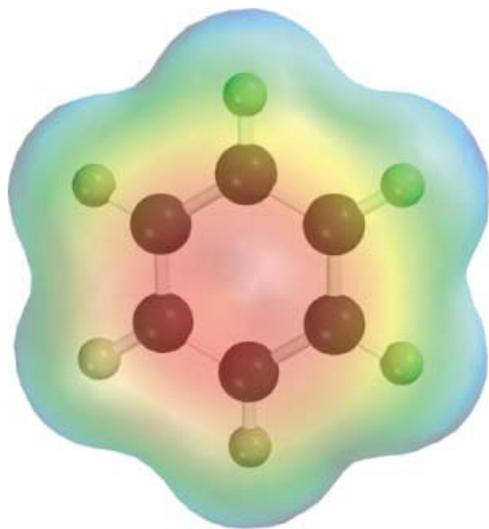
- Tutte le strutture contributive devono essere corrette strutture di Lewis.
- Tutte le strutture contributive devono avere il medesimo numero di elettroni condivisi e non condivisi, solo diversamente distribuiti.
- Gli atomi occupano lo stesso posto in entrambe le forme.
- Le forme di risonanza individuali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

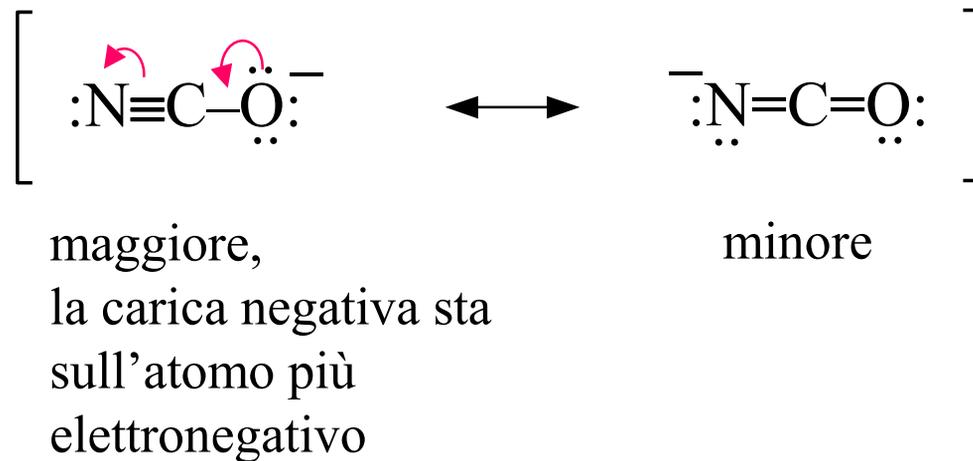
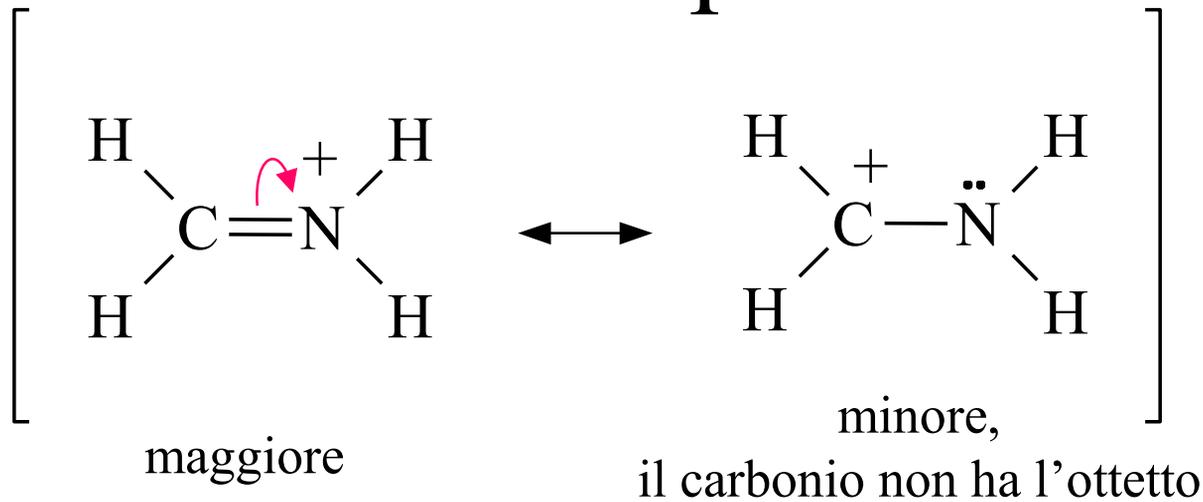
- Ad esempio, il benzene ( $C_6H_6$ ) ha due forme di risonanza
  - Nell'ibrido di risonanza, tutti i legami C-C sono equivalenti, a metà tra singoli e doppi.



# 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

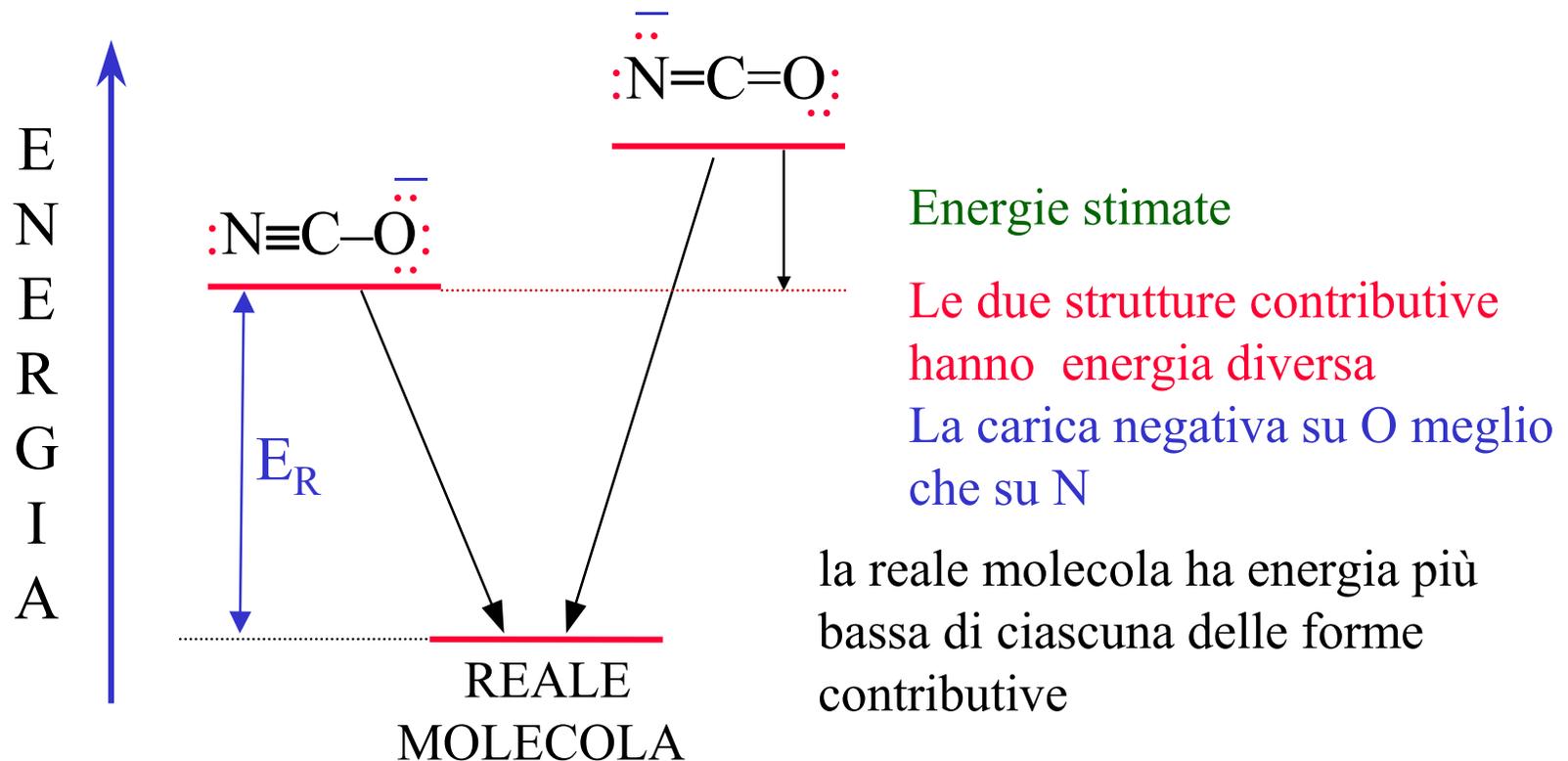


# Effetti della risonanza

- 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

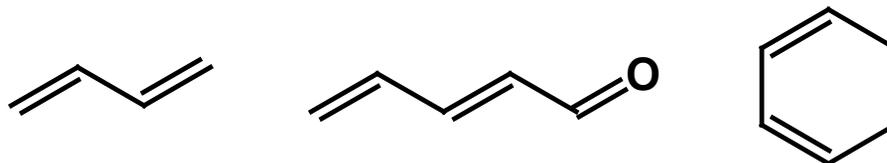
# Perché?

- 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*:

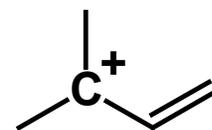
– tra legami  $\pi$ :



– tra legami  $\pi$  e lone pairs:

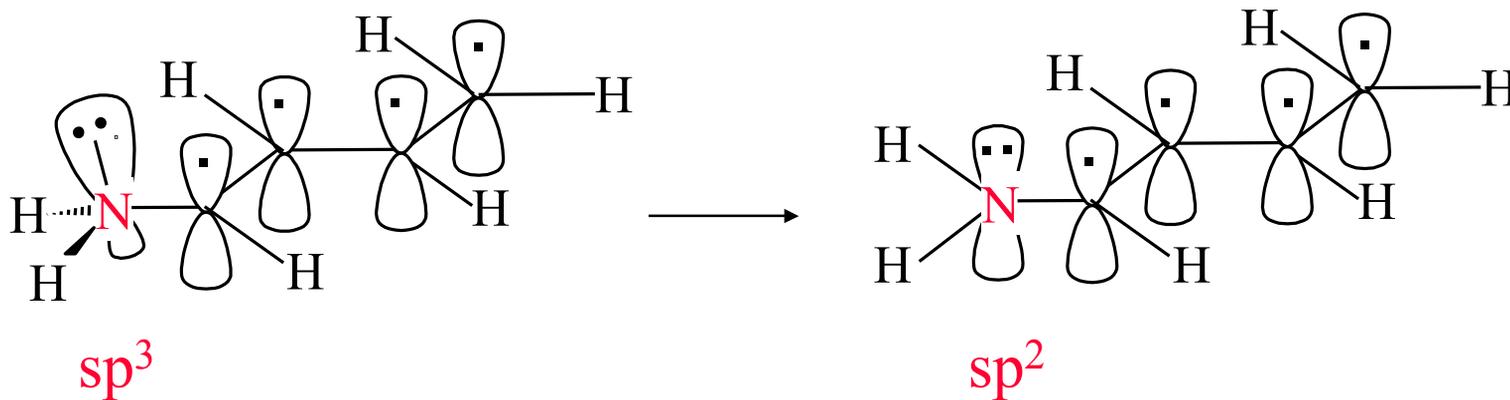


– tra legami  $\pi$  e un orbitale vuoto:



# Atomi che partecipano alla risonanza

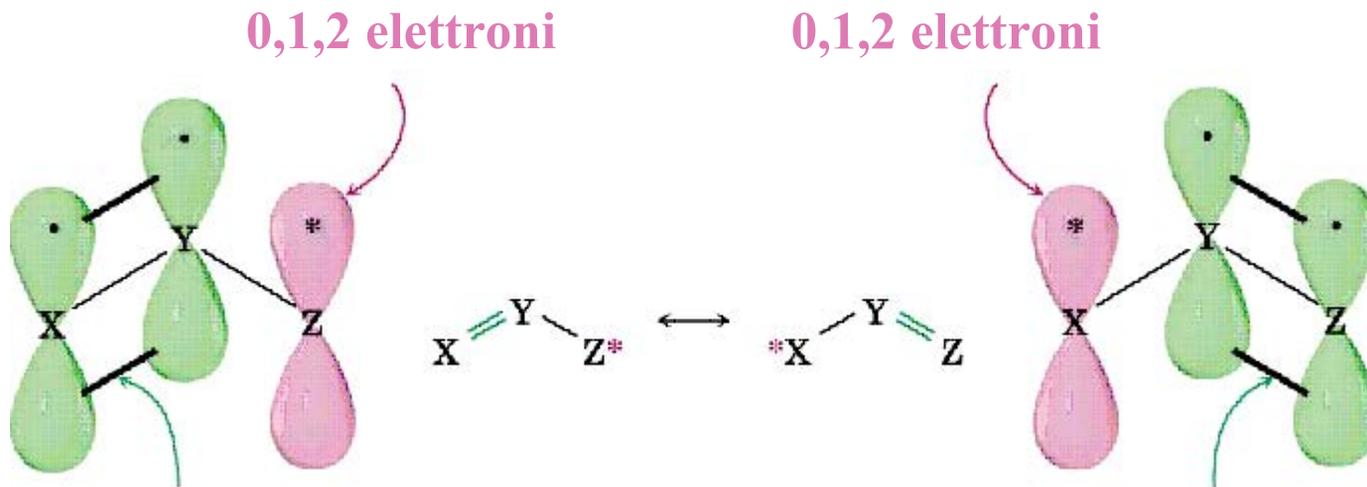
- Sono ibridizzati  $sp^2$ , stanno sul medesimo piano, in modo che gli orbitali p siano paralleli e possano sovrapporsi.



# Esempi

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

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

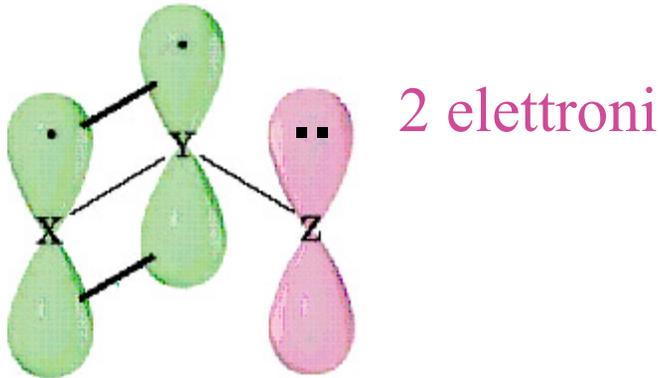


**legame multiplo**  
(doppio, triplo legame)

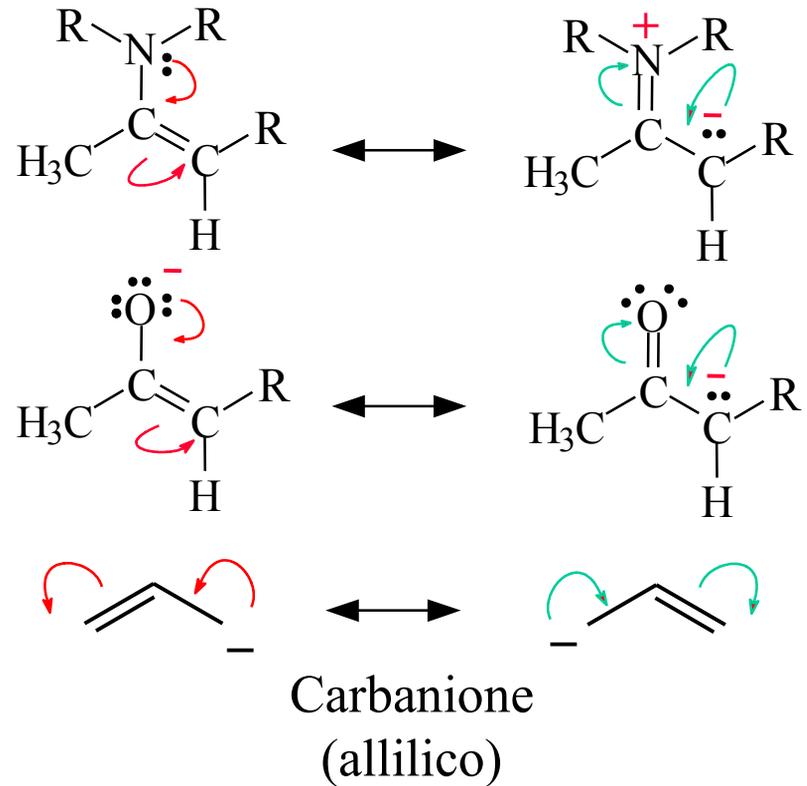
**legame multiplo**

# 2 elettroni adiacenti a un legame $\pi$

Atomo adiacente ricco di  $e^-$

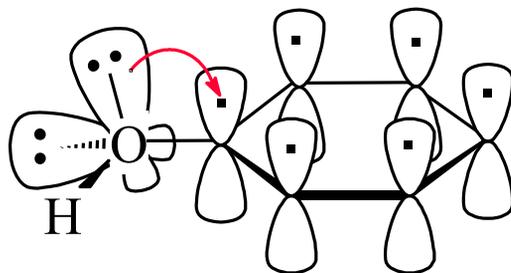
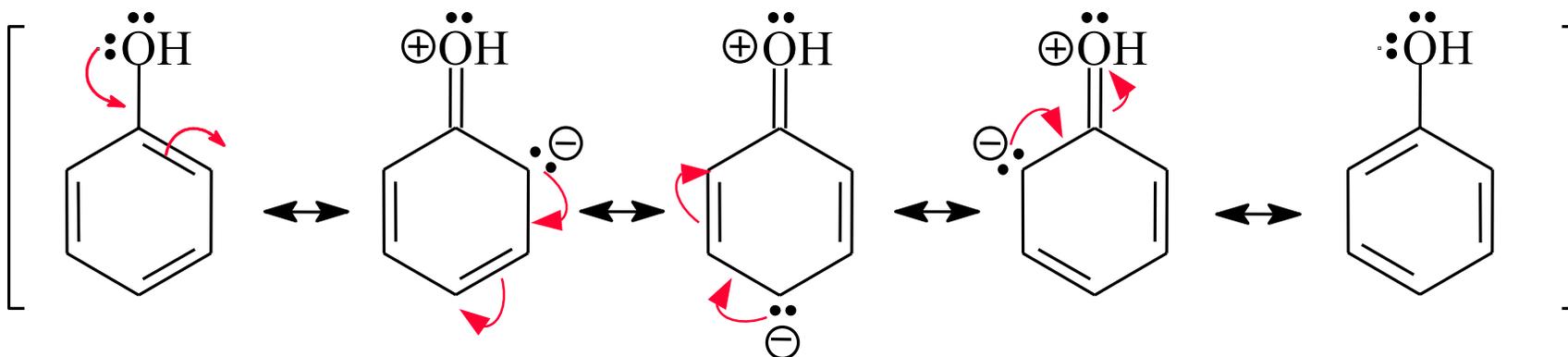


- Molecola neutra  
(si crea una separazione di carica)
- Anione



# Esempio

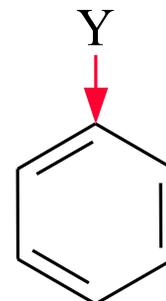
Fenolo:



Non tutte  
le 5 forme  
contributive  
sono uguali.

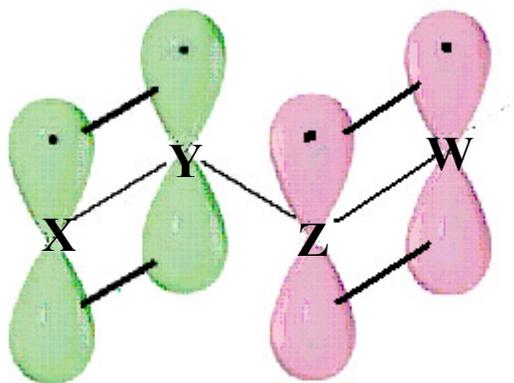
OH è elettrone **donatore**:

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

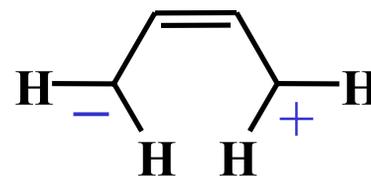
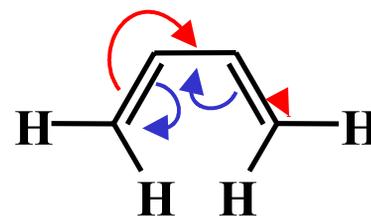
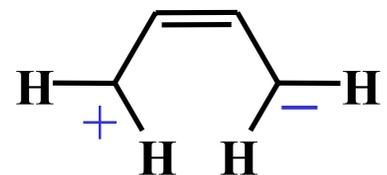


# 2 elettroni adiacenti a un legame $\pi$

legame  $\pi$  adiacente a un legame  $\pi$



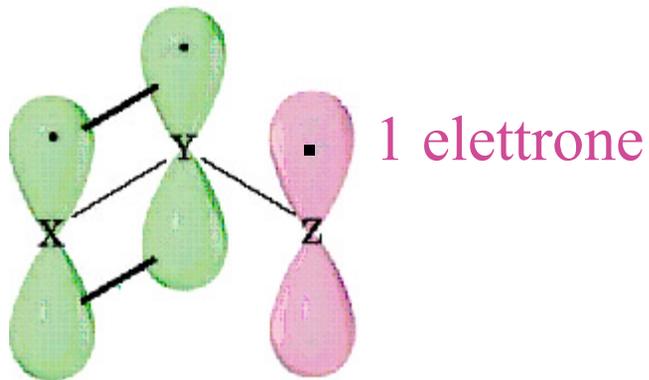
molecola neutra  
forme di risonanza con  
separazione di carica



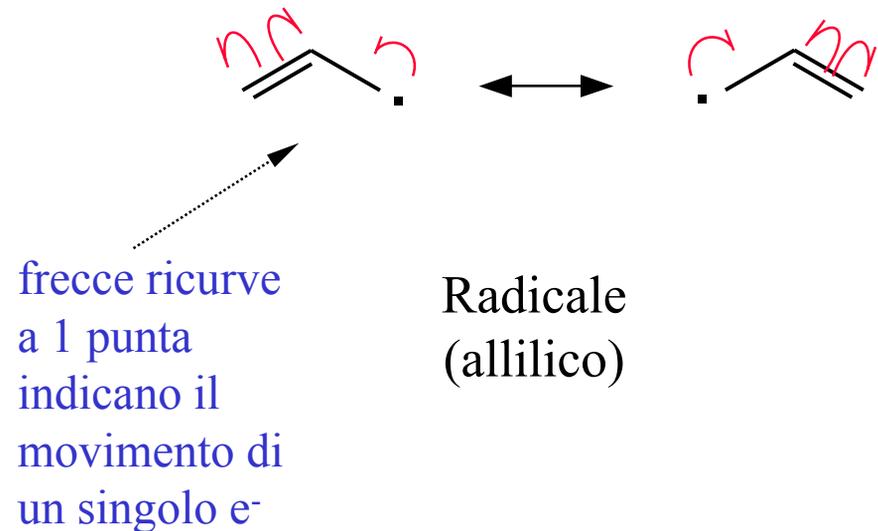
butadiene

# 1 elettrone adiacente a un legame $\pi$

Atomo adiacente povero di  $e^-$

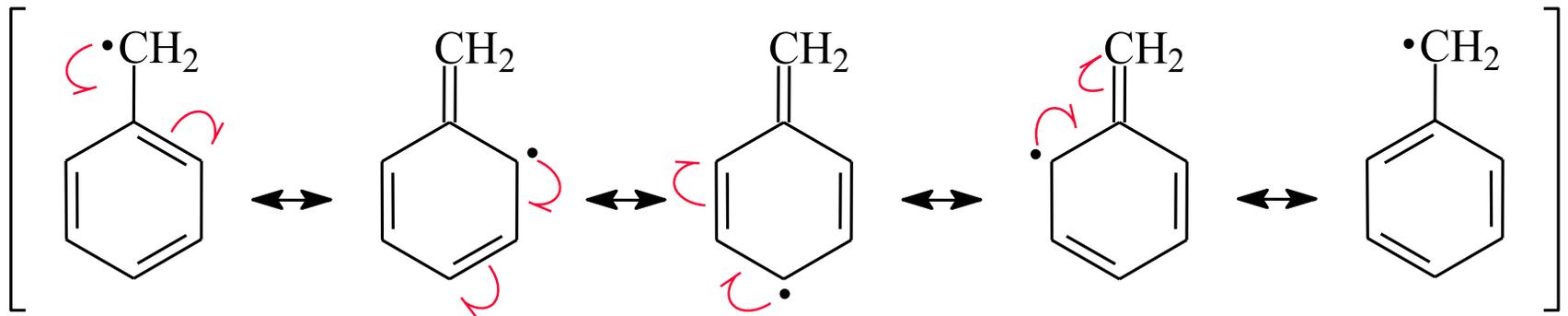


- Radicale



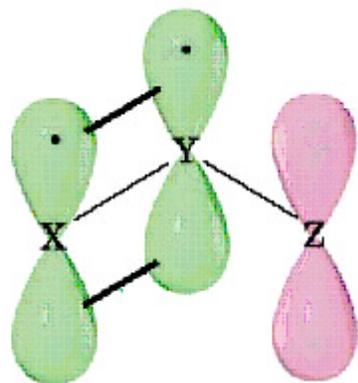
# Esempio

Radicale benzile:



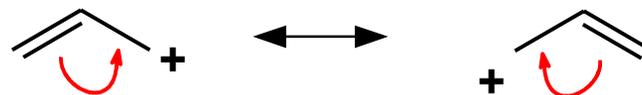
# Orbitale vuoto adiacente a un legame $\pi$

Atomo adiacente povero di  $e^-$



orbitale vuoto

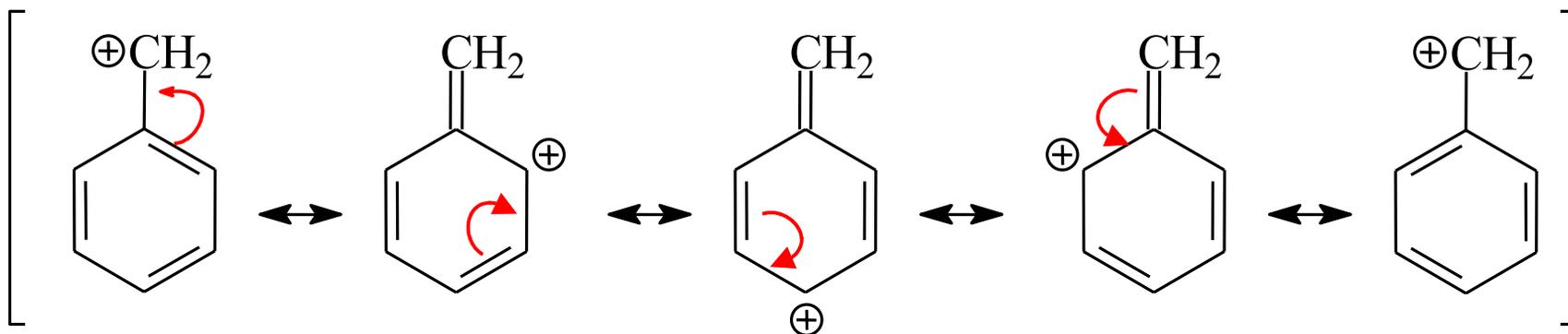
- Catione



Carbocatione  
(allilico)

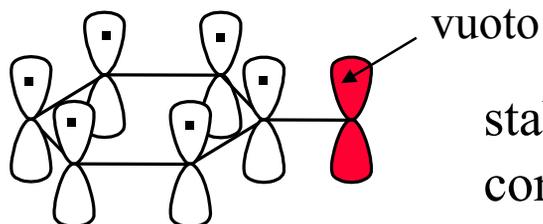
# Esempio

Catione benzile:



Stabilizzato per risonanza

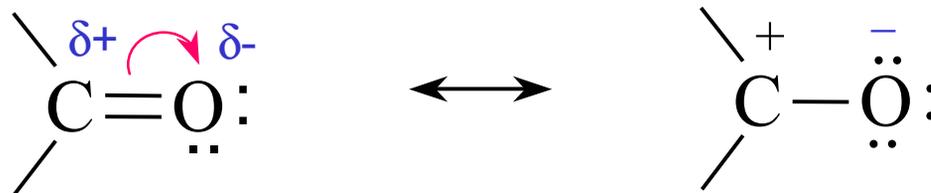
~ stessa stabilità del catione allile



stabilizzato per sovrapposizione  
con il sistema  $\pi$  dell'anello

# Risonanza in legami polari

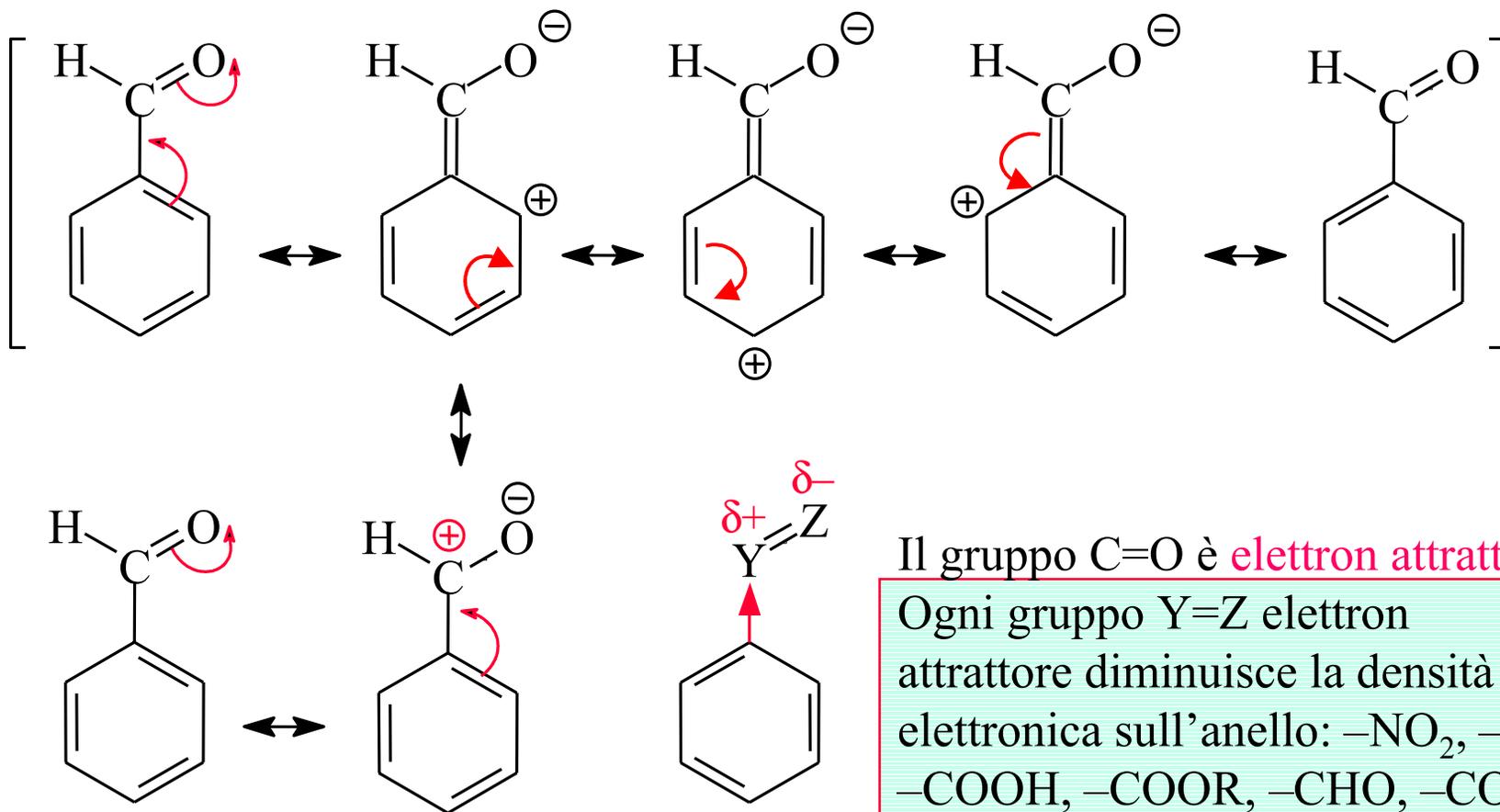
- Per evidenziare la polarità di taluni legami polari, è consentita la separazione delle cariche, anche se lascia uno dei due atomi senza ottetto.



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

# Esempio

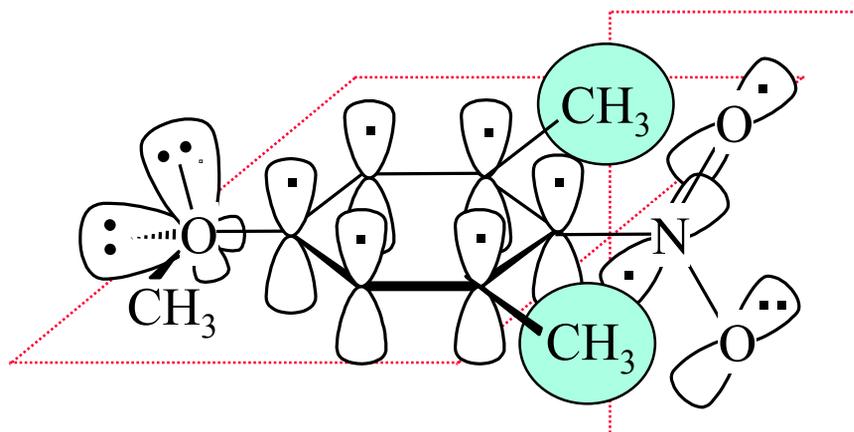
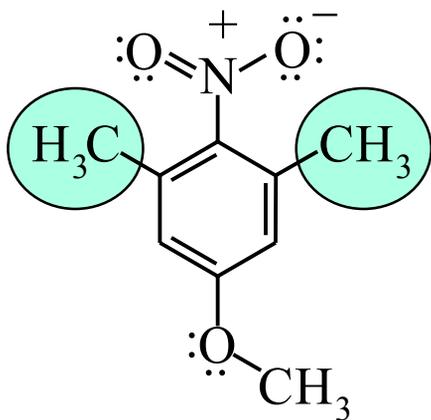
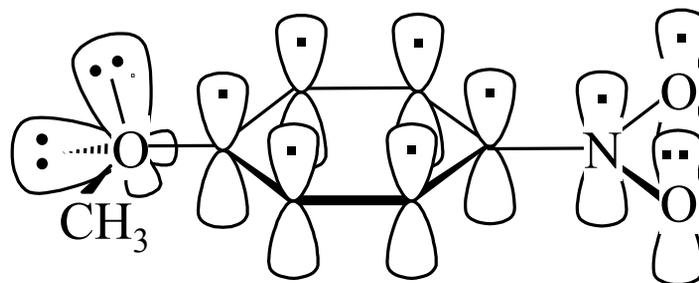
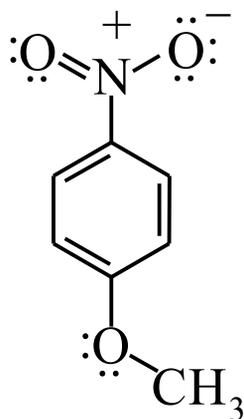
## Benzaldeide



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

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

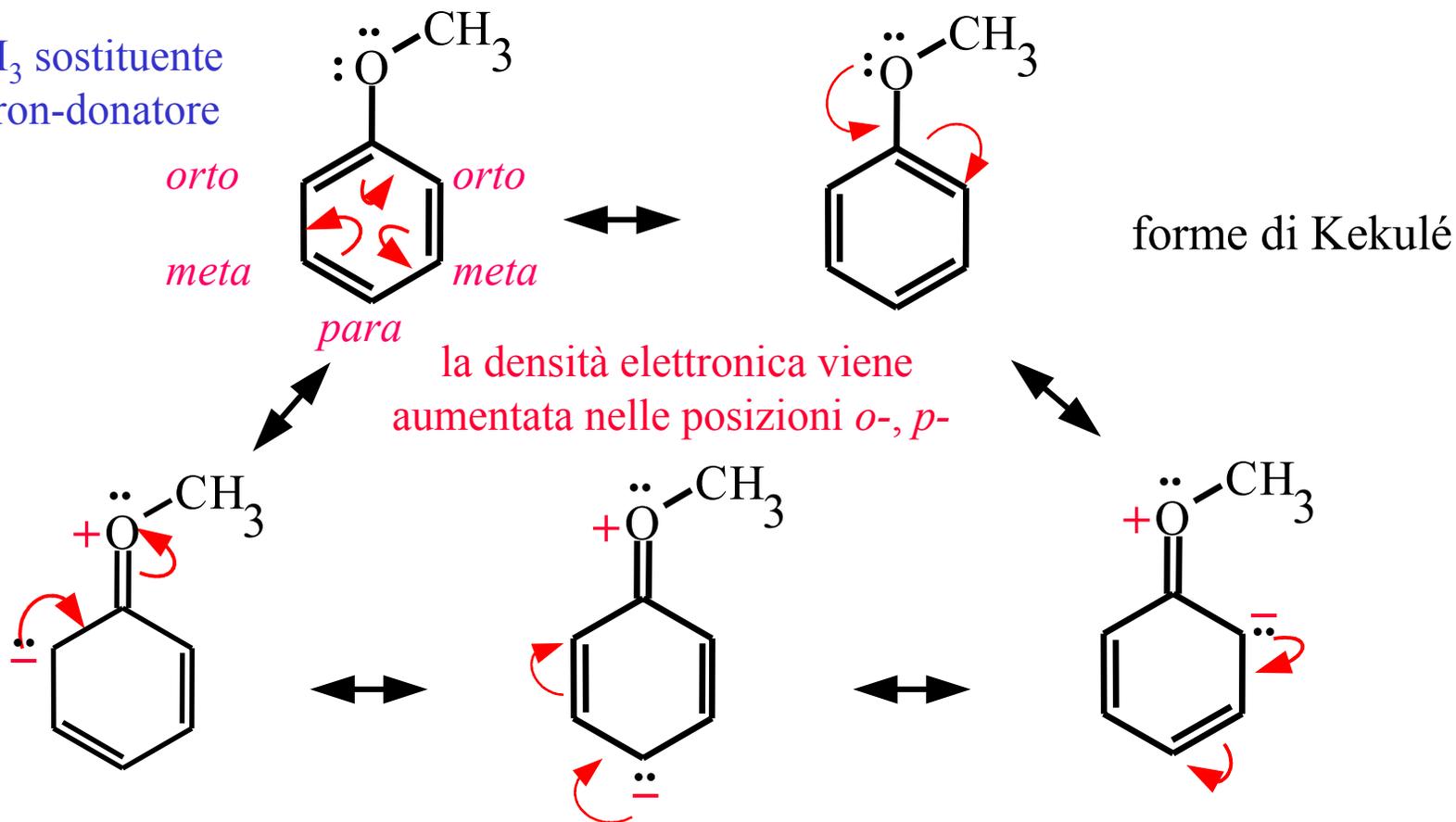
# Inibizione sterica alla risonanza



Esempi

# ANISOLO

OCH<sub>3</sub> sostituito  
elettron-donatore



# NITROBENZENE

NO<sub>2</sub> sostituente  
elettron-attrattore

