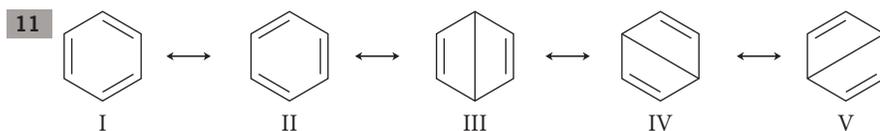
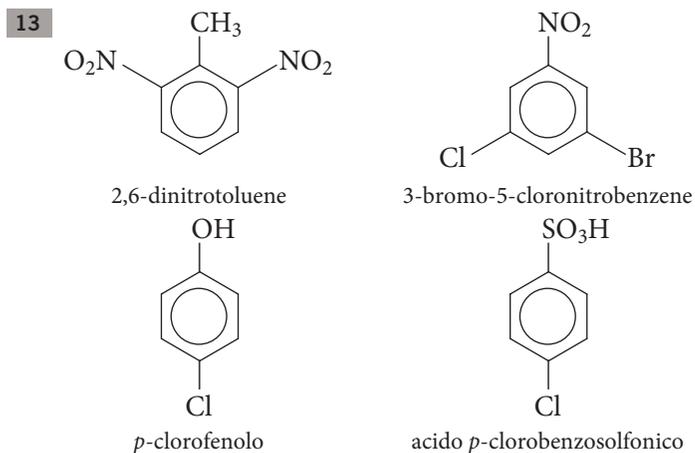
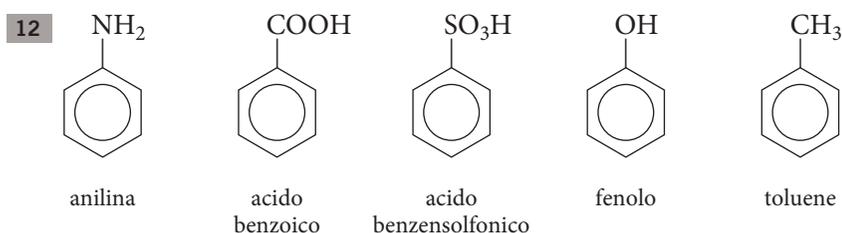


Capitolo 3 IDROCARBURI AROMATICI

- 1 [B]
 2 [D]
 3 [B]
 4 [B]
 5 Il gruppo $-\text{NO}_2$ ha effetto disattivante, meta orientante.
 6 Il fenolo in passato veniva chiamato acido fenico per le sue caratteristiche acide.
 7 Per ottenere lo ione nitronio NO_2^+ , si ricorre a una reazione acido-base, facendo reagire l'acido solforico con l'acido nitrico: si forma così una miscela solfonitrica (*suggerimento*: si veda anche pag. 52).
 8 Lo studioso che per primo propose la forma ciclica esagonale del benzene fu il chimico tedesco Friedrich August Kekulé, nel 1865.
 9 Il benzene non dà reazioni di addizione, a meno che non sia trattato in condizioni molto estreme, perché tali reazioni condurrebbero alla perdita di aromaticità del sistema.
 10 I due gruppi, da sinistra a destra, sono il fenile e il benzile.



Formule di risonanza utilizzate da Pauling per rappresentare il benzene (1933)



- 14 I *composti aromatici* sono definiti tali, poiché presentano un sistema aromatico, cioè un sistema in cui vi sono $4n + 2$ elettroni π (dove n è un numero intero), e hanno struttura ciclica e planare, ossia soddisfano la regola di Hückel. La risonanza prevede la scrittura di più forme limite di una molecola. La molecola reale avrà una struttura intermedia fra di esse, riunendo in sé contemporaneamente un po' delle caratteristiche dell'una e un po' dell'altra. La struttura reale è quindi un *ibrido di risonanza* tra le forme limite. L'*energia di risonanza* è la differenza di energia fra la molecola reale e la molecola virtuale; può essere determinata dalla differenza tra valore teorico e valore misurato per via sperimentale del calore di idrogenazione. Maggiore è l'energia di risonanza, più stabile è la molecola reale (*suggerimento*: si vedano anche pagg. 47-48).
- 15 Per *gruppo sostituyente* si intende un atomo o un gruppo di atomi che sostituisce un atomo di idrogeno in una molecola organica. Il benzene viene rappresentato come un esagono regolare con un cerchio al centro e viene definito anche *anello benzenico* perché presenta un sistema aromatico (*suggerimento*: si vedano anche pagg. 46-48). Se nell'anello benzenico sono presenti due sostituenti si utilizzano i prefissi *orto*, *meta* e *para* per definire le reciproche posizioni (*suggerimento*: si veda anche pag. 49).
- 16 Il *complesso sigma* è un intermedio instabile che si forma durante una reazione di sostituzione elettrofila sull'anello benzenico. Nel complesso σ , viene scisso un doppio legame e quindi il sistema perde la propria condizione di aromaticità. Il complesso σ può essere rappresentato attraverso tre forme risonanti (*suggerimento*: si veda anche pag. 50).
- 17 Dal punto di vista della reattività dell'anello, un gruppo sostituyente viene definito attivante se è in grado di rifornire l'anello benzenico di elettroni e lo rende più incline a dare una seconda reazione di sostituzione; si definisce invece disattivante se impoverisce l'anello di elettroni, riducendo la possibilità di ulteriori reazioni.
- 18 Nell'anello benzenico, gli elettroni π sono trattenuti meno fortemente degli elettroni σ , per cui si comportano come una base e sono disponibili per reagenti elettrofili che, presentando una carica positiva o una lacuna elettronica, possono essere considerati acidi di Lewis. Un gruppo, per poter operare una sostituzione di un atomo di idrogeno, deve perciò essere una specie elettrofila come, per esempio, lo ione nitronio nella reazione di nitratura del benzene.
- 19 Il fenolo ha caratteristiche debolmente acide in acqua, che possono essere spiegate considerando la stabilità per risonanza della sua base coniugata, lo ione fenato (*suggerimento*: si veda anche pag. 56).
- 20 Il meccanismo della reazione di sostituzione elettrofila prevede che il gruppo elettrofilo (E^+) vada alla ricerca di elettroni sull'anello benzenico al quale si lega, causando l'apertura di un doppio legame e la formazione di una carica positiva sull'anello. Si produce un complesso σ , rappresentabile attraverso tre forme risonanti, nel quale il sistema perde la sua condizione di aromaticità. Liberando l'idrogeno come H^+ , l'anello recupera la sua aromaticità e si forma il prodotto di reazione (*suggerimento*: si veda anche pag. 50).

- 21 Gli idrocarburi aromatici polinucleari, o IAP, sono idrocarburi aromatici in cui sono presenti più anelli. Vengono suddivisi in due classi: IAP ad anelli isolati e IAP ad anelli condensati (*suggerimento*: si vedano anche pagg. 58-60).
- 22 Fra i principali gruppi sostituenti del benzene vi è il gruppo nitrico: il nitrobenzene si ottiene con la reazione di nitrificazione, con l'utilizzo di una miscela solfonitrica in cui si forma lo ione nitronio, NO_2^+ , che è l'agente elettrofilo. Il gruppo nitrico è un forte disattivante, meta orientante. Per riduzione del nitrobenzene con H_2 in presenza di palladio, si ottiene l'anilina, che presenta il gruppo amminico, il quale è un forte attivante, orto-para orientante. Per mezzo dello ione cloronio Cl^+ si ha la clorurazione del benzene, in cui si forma clorobenzene; gli alogeni come il cloro sono deboli disattivanti, orto-para orientanti (*suggerimento*: si vedano anche pagg. 51-57).
- 23 B
- 24 C
- 25 C