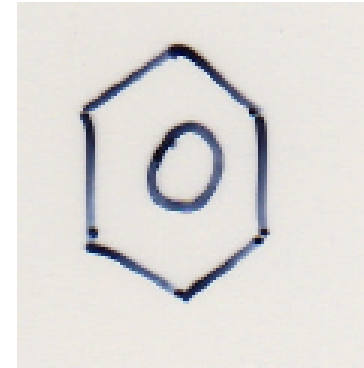
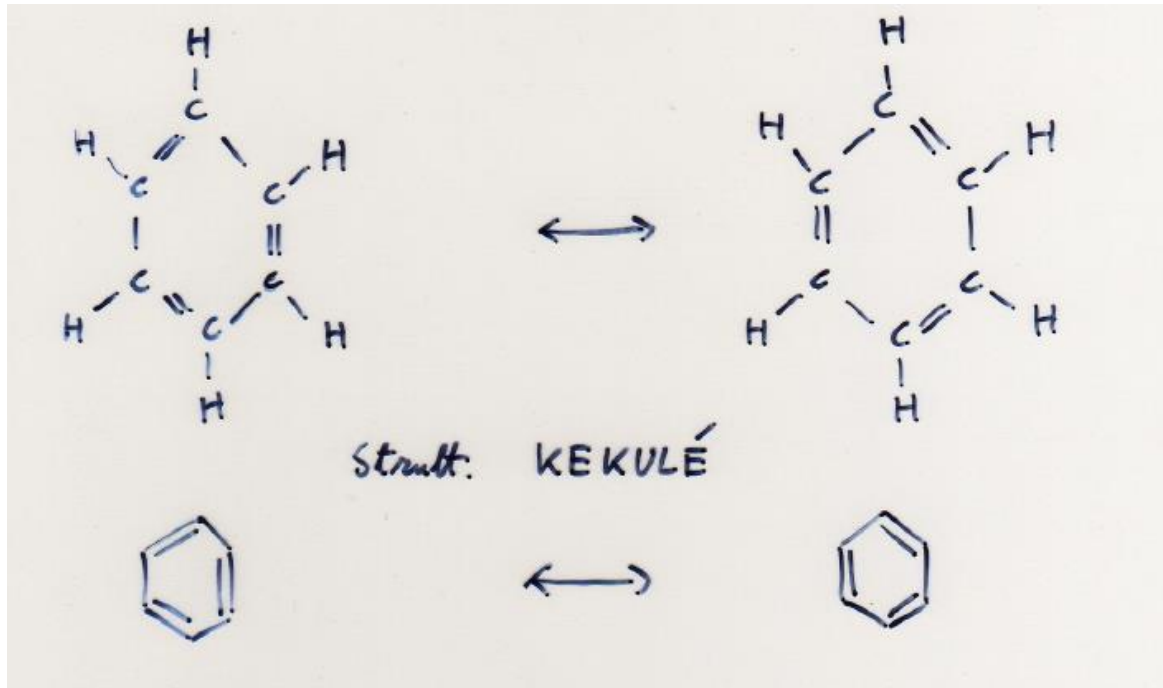


BENZENE (C₆H₆)



Maniera più realistica per descrivere la molecola di benzene

Strutture limiti di risonanza (di Kekulé) per il benzene. Nella realtà tutti i legami C-C sono equivalenti e tale idrocarburo è un ibrido di risonanza delle strutture limite. L'energia posseduta da tale molecola è inferiore a quella di ciascuna forma limite. La differenza di energia tra le formule limite e l'energia della molecola "vera" viene definita **energia di risonanza**.

Entalpie medie di alcuni legami

Tabella 8.3 Valori medi di alcune entalpie di legame, in kilojoule per mole

C—H	412	N—H	388
C—C	348	N—N	163
C=C	612	N=N	409
C—C	518 nel benzene		
C=C			
		O—H	463
		O—O	157
C≡C	837	F—H	565
C—O	360	Cl—H	431
C=O	743	Br—H	366
C—N	305	I—H	299

Nel benzene il valore di **B** è superiore alla energia media tra legame semplice e legame doppio. Entra in gioco l'energia di risonanza.

LUNGHEZZA di LEGAME

Distanza media di due nuclei tenuti insieme da legame covalente (o anche somma dei raggi covalenti degli stessi atomi).

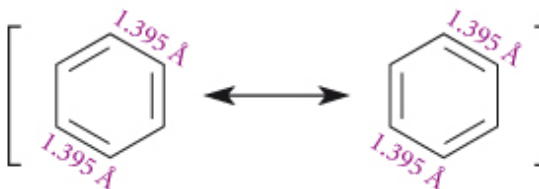
Correlazione distanza di legame e forza di legame

Legame	Entalpia di legame (KJ)	Lunghezza di legame (pm)
C-C	348	154
C=C	612	134
C \equiv C	837	120

Nel benzene la distanza carbonio-carbonio è 139 pm



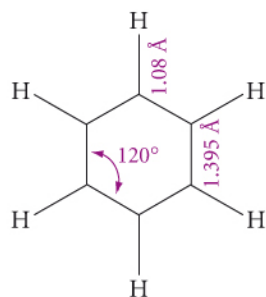
struttura di Kekulé



ibrido di risonanza

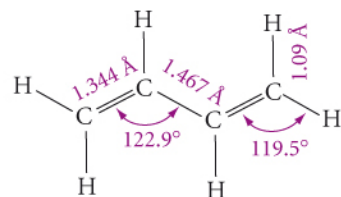


strutture ibride del benzene



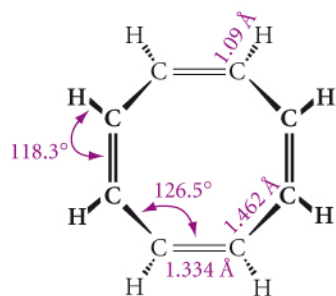
benzene

(a)



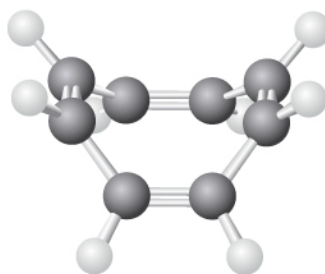
1,3-butadiene

(b)



1,3,5,7-cicloottatetraene (COT)

(c)



modello a sfere e bastoncini di COT

(d)

Figura 15.10 Confronto delle strutture di benzene, 1,3-butadiene e COT. (a) Struttura del benzene (i doppi legami non sono mostrati). (b) Struttura dell'1,3-butadiene, un diene coniugato. (c) Struttura dell'1,3,5,7-cicloottatetraene (COT). (d) Modello a sfere e bastoncini di COT. Lo scheletro carbonioso del benzene è un esagono planare e tutti i legami carbonio-carbonio sono equivalenti, con una lunghezza di legame che è la media tra le lunghezze dei legami singoli e dei legami doppi carbonio-carbonio in COT. COT ha legami singoli e doppi distinti, la cui lunghezze sono quasi identiche a quelle nell'1,3-butadiene, e COT è a forma di vasca, piuttosto che planare.

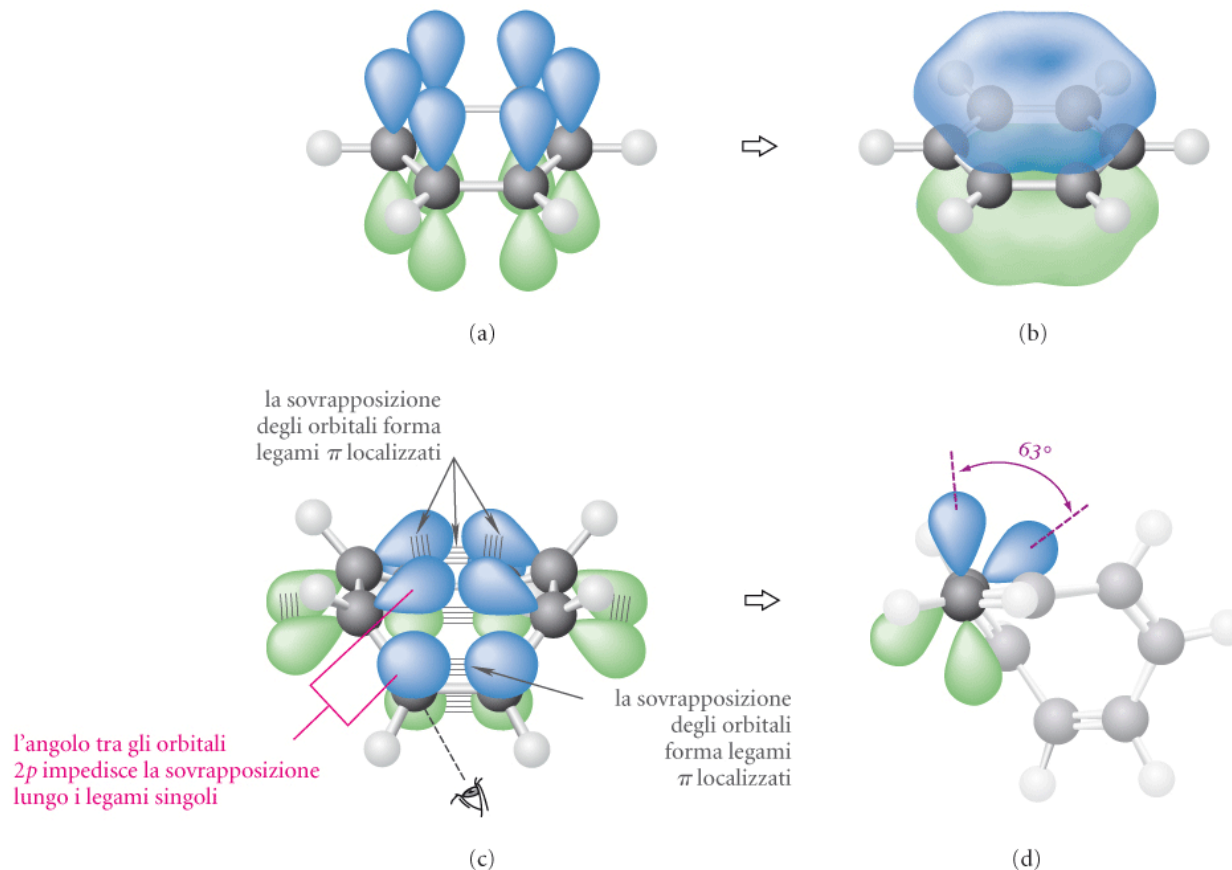


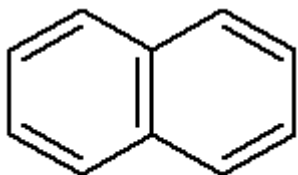
Figura 15.11 Confronto dei legami π nel benzene e nell'1,3,5,7-cicloottatetraene (COT). (a) Gli orbitali $2p$ dei carboni nel benzene. Questi orbitali sono correttamente allineati per la sovrapposizione. (b) Orbitale molecolare di legame π a più bassa energia nel benzene. Questo orbitale molecolare illustra che la densità elettronica π giace in una regione a forma di ciambella al di sopra e al di sotto del piano dell'anello benzenico. (Il benzene ha altri due orbitali molecolari occupati π , così come tre orbitali molecolari π di antilegame non mostrati in questa figura). (c) Orbitali $2p$ dei carboni nel COT. Questi orbitali possono sovrapporsi a coppia per formare legami π isolati, ma la forma a vasca impedisce la sovrapposizione di orbitali $2p$ lungo i legami singoli. (d) Vista dal basso lungo un legame singolo, secondo la posizione dell'osservatore indicata in (c). L'angolo tra gli orbitali $2p$, indicato dal riquadro rosso in (c) è di circa 63° , troppo grande per una sovrapposizione efficace.

COMPOSTO AROMATICO: DEFINIZIONE

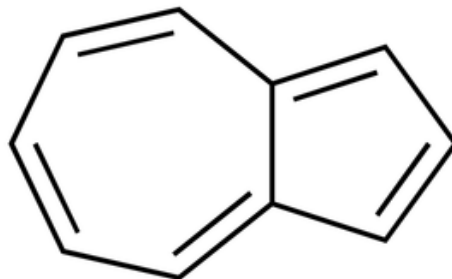
Tra tutti i composti ciclici, quelli aromatici hanno:

- 1) struttura planare e atomi di carbonio ibridati sp^2
- 2) un numero di elettroni π delocalizzati su tutto il ciclo, pari a $4n + 2$, dove n è un numero intero maggiore o uguale a 0 (regola di Hückel).

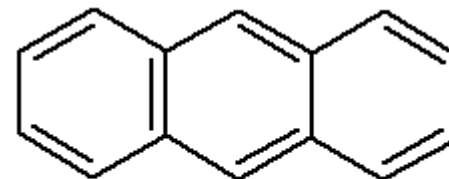
Sono pertanto aromatici quei composti o quegli ioni ciclici che possiedono un orbitale π delocalizzato su tutto l'anello che contiene 2, 6, 10, 14... elettroni.



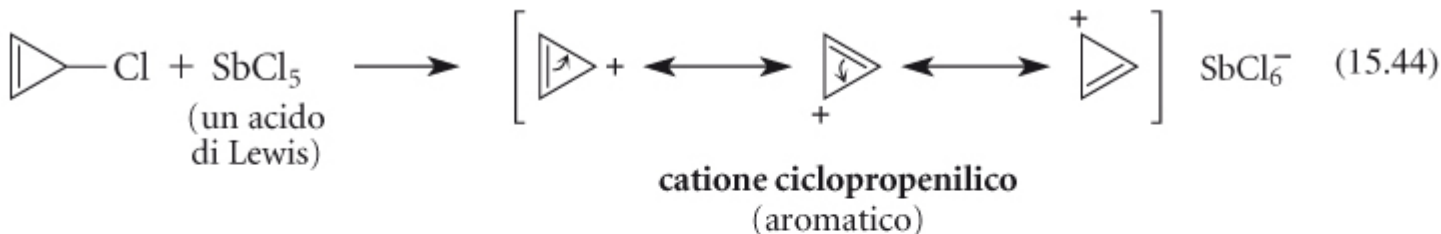
Naftalene



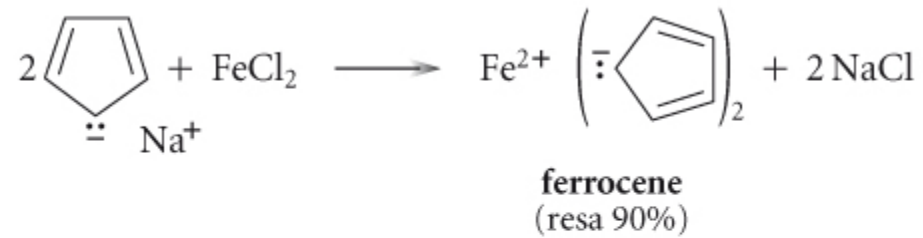
Azulene



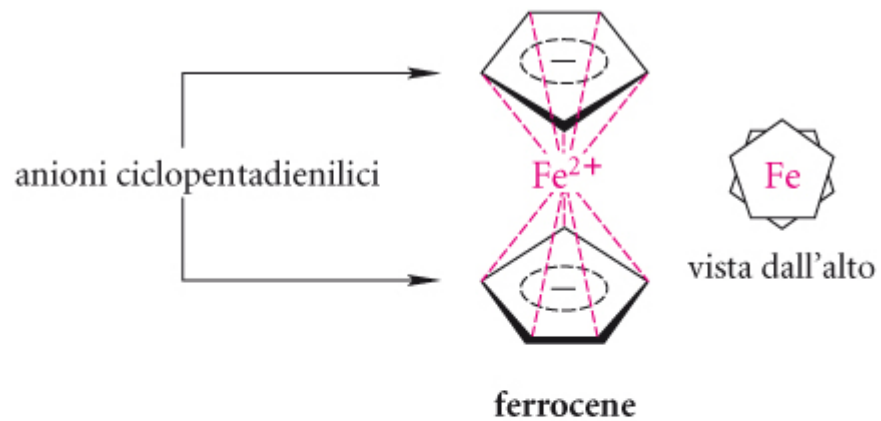
Antracene



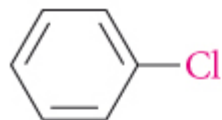
Anioni ciclopentadienilici



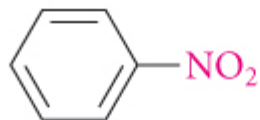
Loudon
Chimica Organica
Edises



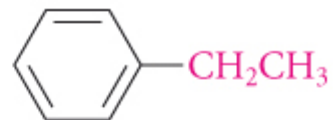
NOMENCLATURA



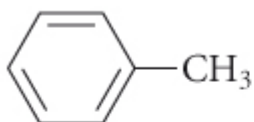
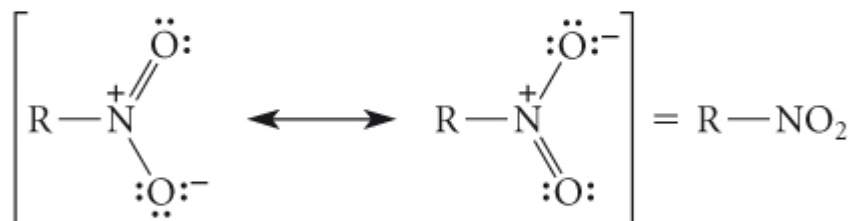
clorobenzene



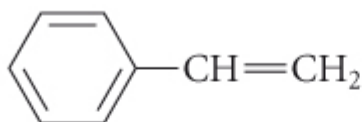
nitrobenzene



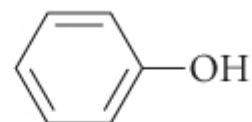
etilbenzene



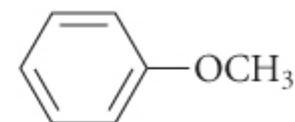
toluene



stirene

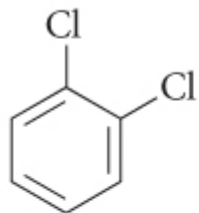


fenolo

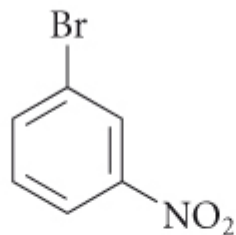


anisolo

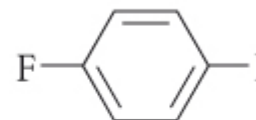
ORTO, META e PARA...



o-diclorobenzene
1,2-diclorobenzene



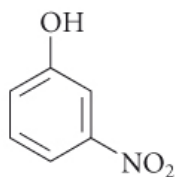
m-bromonitrobenzene
1-bromo-3-nitrobenzene



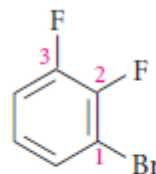
p-fluoroiodobenzene
1-fluoro-4-iodobenzene



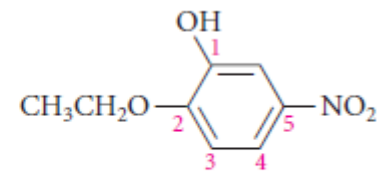
Loudon
Chimica Organica
EdiSES



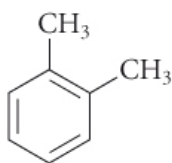
***m*-nitrofenolo (3-nitrofenolo)**
il gruppo —OH è il gruppo principale



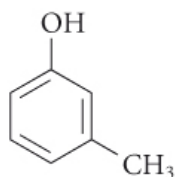
citazione alfabetica: **bromodifluoro**
numerazione: **1,2,3**
nome: **1-bromo-2,3-difluorobenzene**



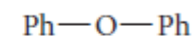
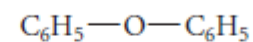
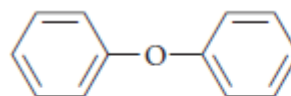
2-etossi-5-nitrofenolo



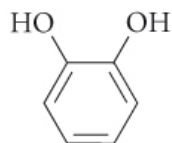
***o*-xilene**



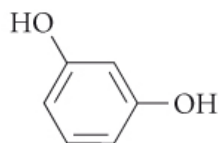
***m*-cresolo**



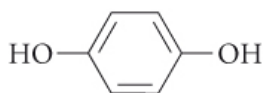
etere difenilico (fenossibenzene)
tre modi differenti di scrivere la struttura



catecolo



resorcinolo

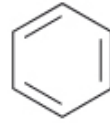


idrochinone

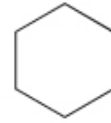


benzil cloruro o (clorometil)benzene

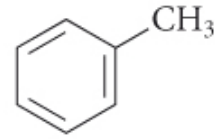
PROPRIETA' FISICHE



benzene
80.1 °C
5.5 °C

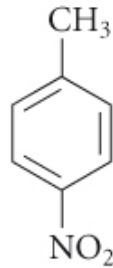


cicloesano
80.7 °C
6.6 °C

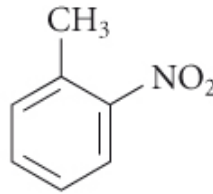


toluene
110.6 °C
-95 °C

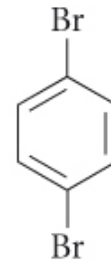
p.e.
p.f.



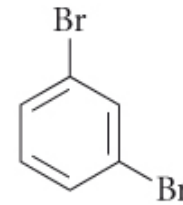
***p*-nitrotoluene**
54.5 °C



***o*-nitrotoluene**
-9.6 °C



***p*-dibromobenzene**
87.3 °C



***m*-dibromobenzene**
-7 °C

p.f.

! EFFETTO DI SIMMETRIA MOLECOLARE E DISTANZA DEI DIPOLI INDOTTI !

Le forze di London crescono al crescere del p.m. della molecola (più elettroni, più dipoli temporanei).

Forze tanto più forti quanto più è polarizzabile la molecola

$$E \propto \frac{\alpha_A \alpha_B}{d^6}$$

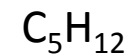
α polarizzabilità

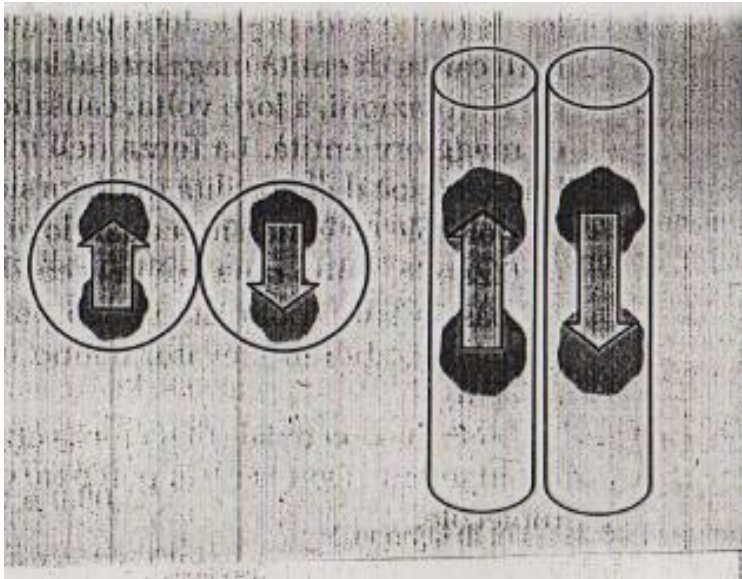
Sono forze a raggio molto corto.

molecola	T_i
H ₂	20 K
Pentano	309 K
neopentano	283 K

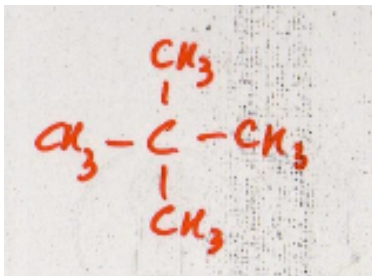
cilindriche

sferiche

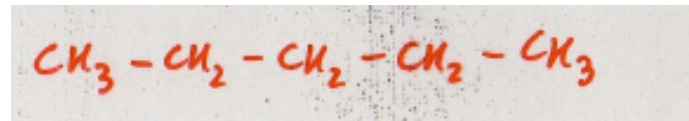




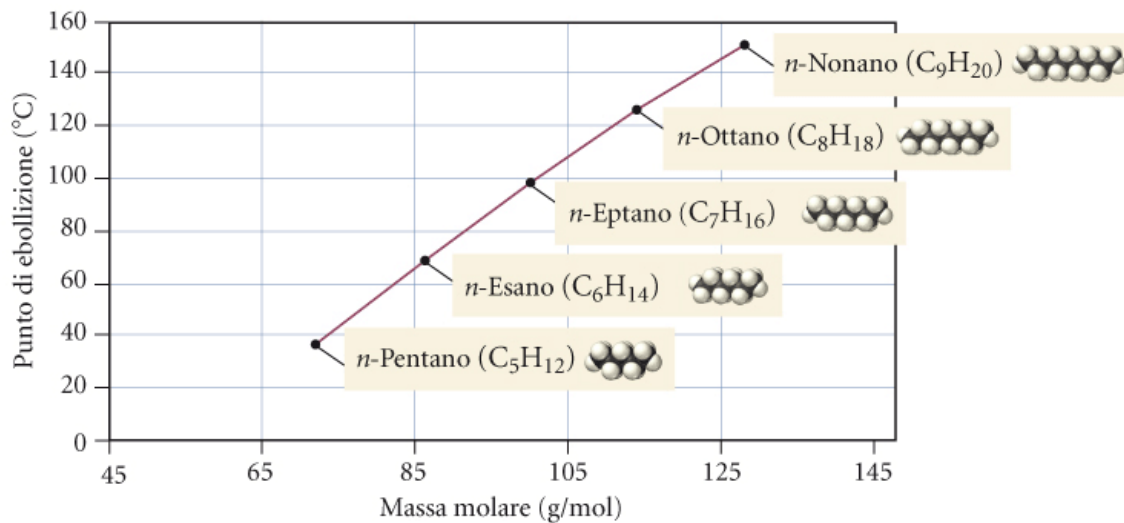
I dipoli di molecole cilindriche possono avvicinarsi maggiormente che dipoli di molecole sferiche. Nel primo caso ho interazioni più forti (cosa succede all'energia del sistema??)



neopentano



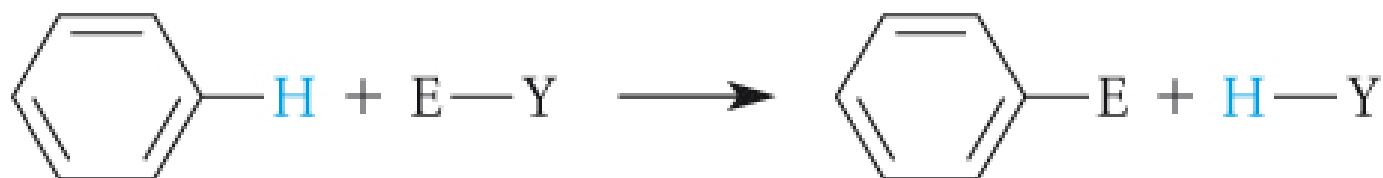
n-pentano



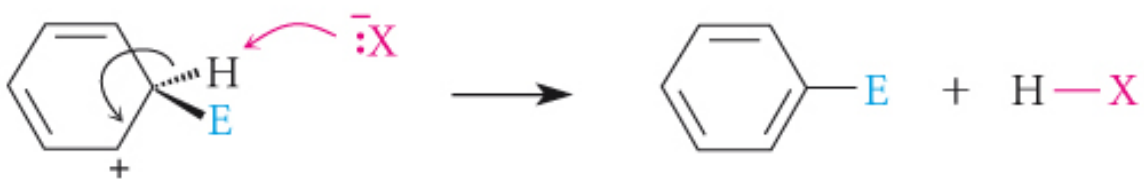
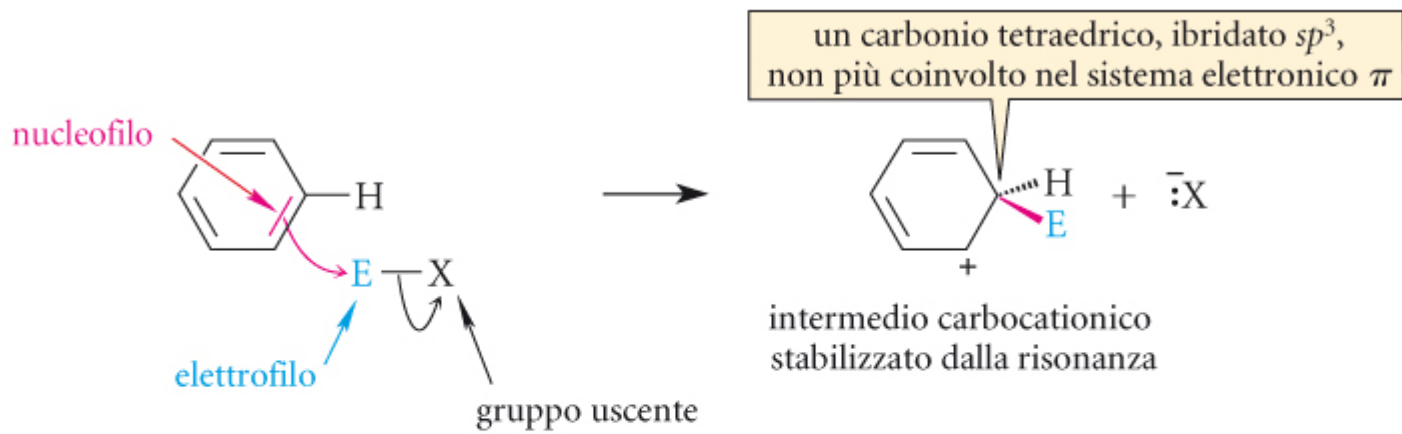
Nivaldo J. Tro
 Chimica - Un approccio molecolare
 EdiSES

◀ **FIGURA 11.6 Punti di ebollizione degli *n*-alcani** I punti di ebollizione degli *n*-alcani aumentano all'aumentare delle masse molari e delle conseguenti interazioni di dispersione più forti.

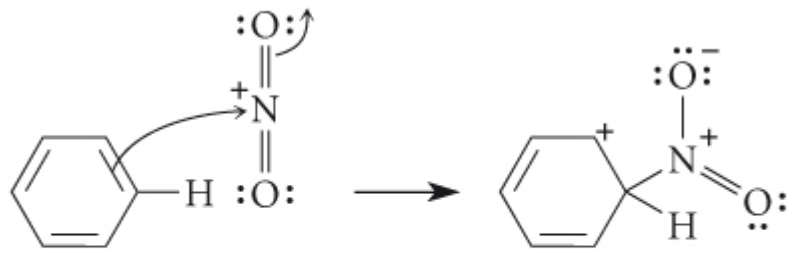
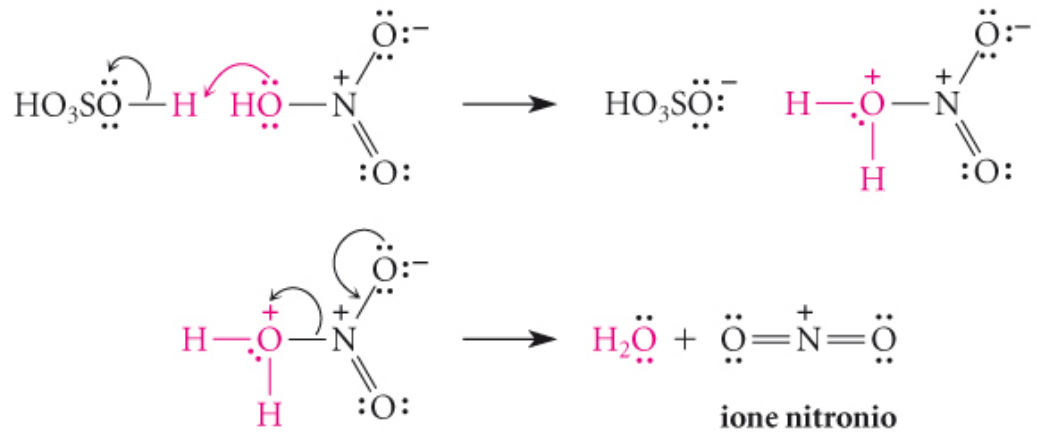
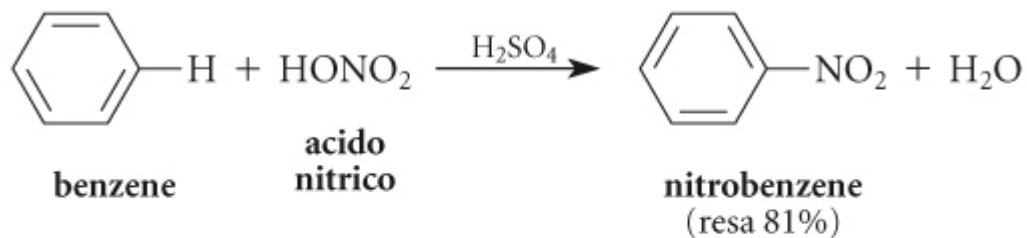
REATTIVITA': SOSTITUZIONE ELETTROFILA AROMATICA

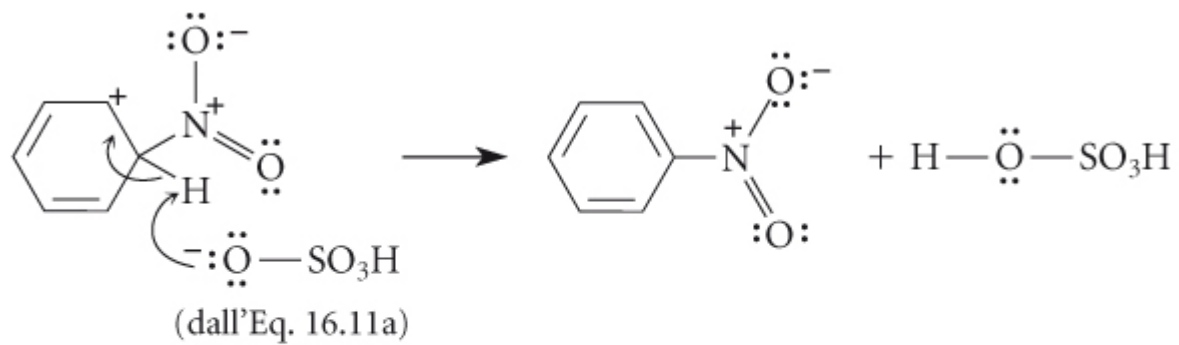


Loudon
Chimica Organica
EdiSES



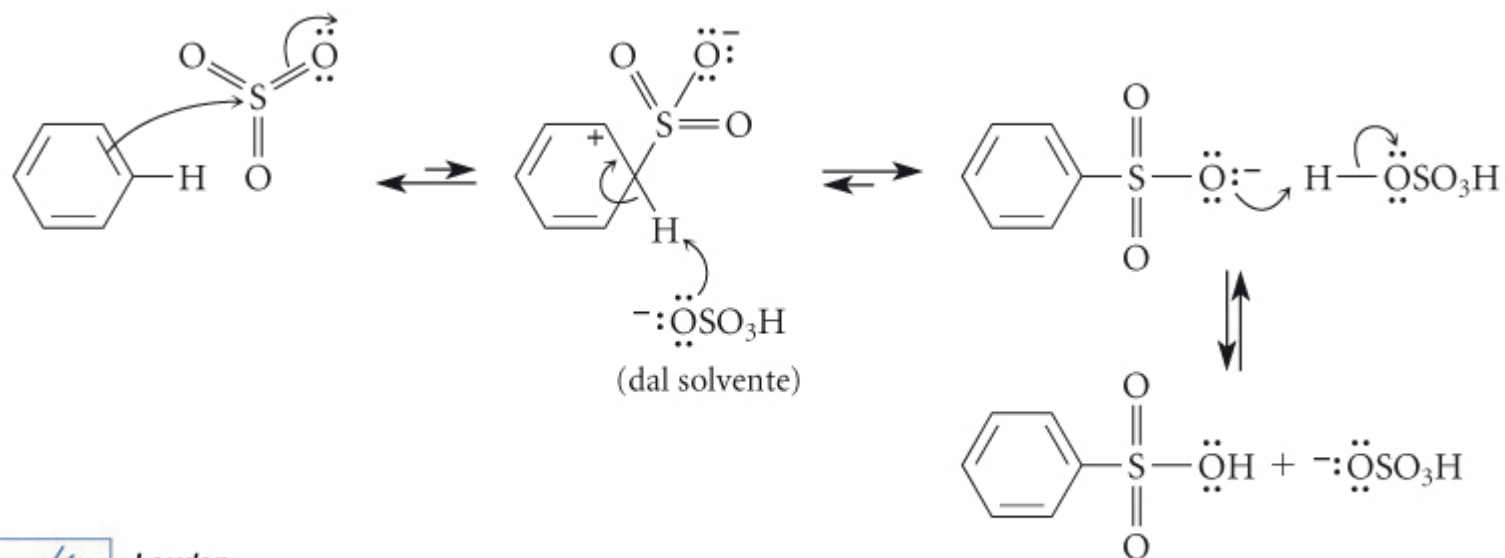
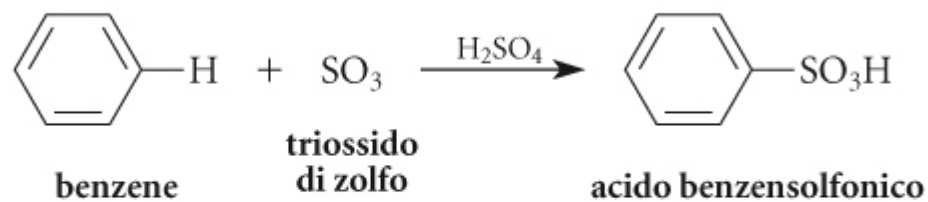
NITRAZIONE, SOLFONAZIONE, ALCHILAZIONE ed ACILAZIONE



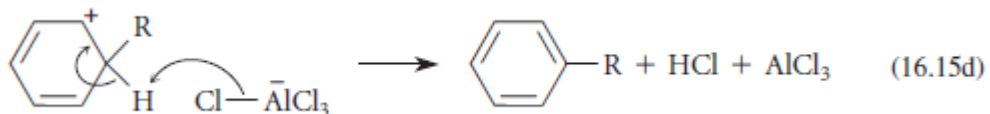
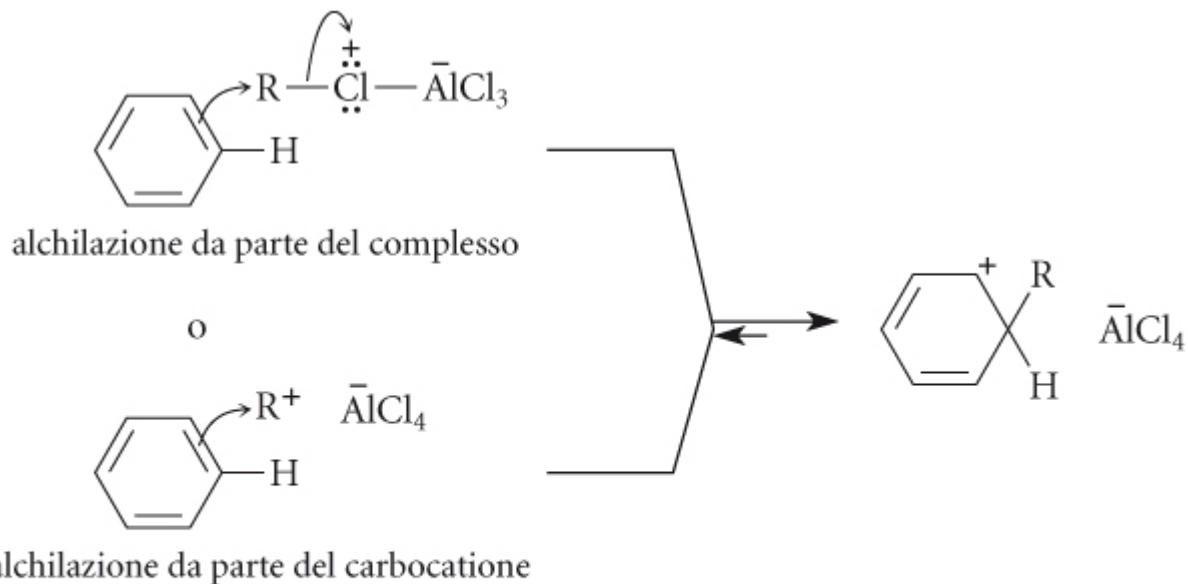
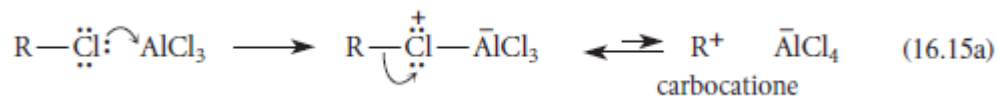
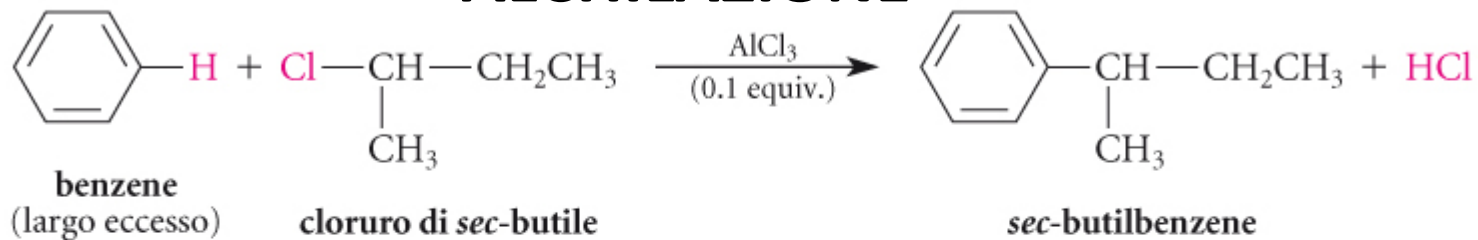


Loudon
Chimica Organica
EdiSES

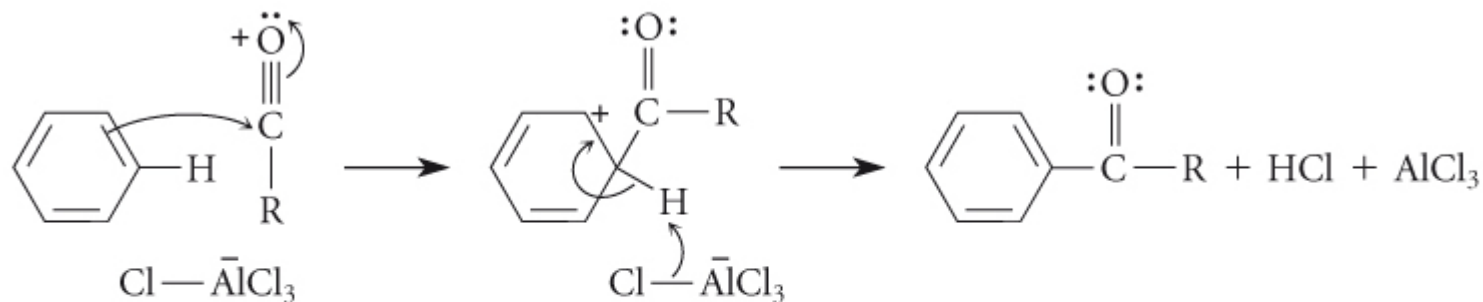
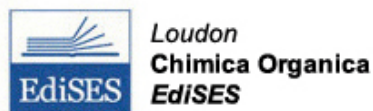
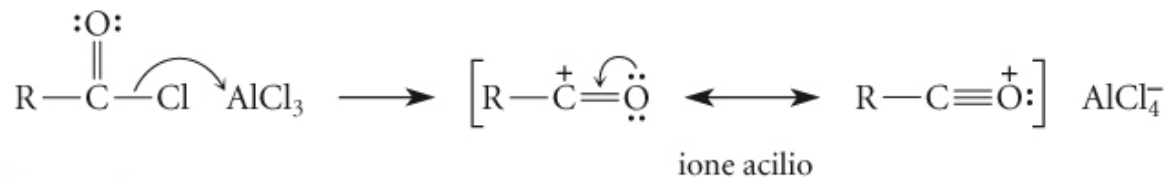
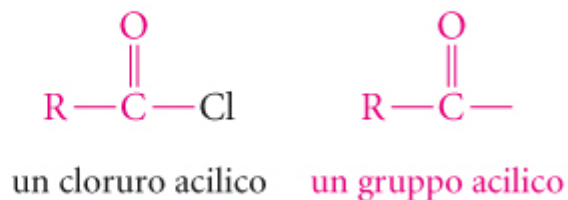
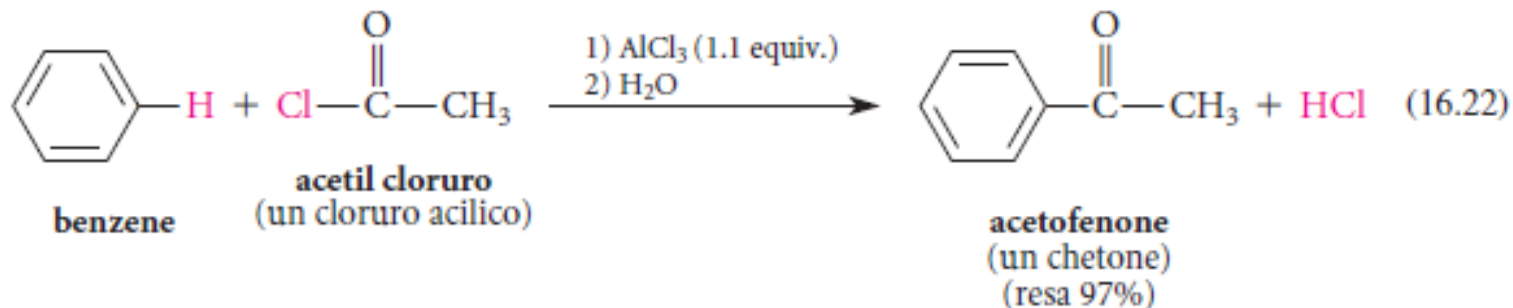
SOLFONAZIONE



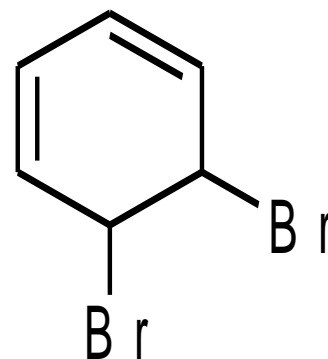
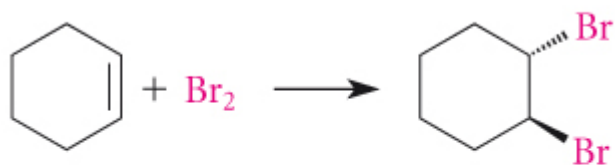
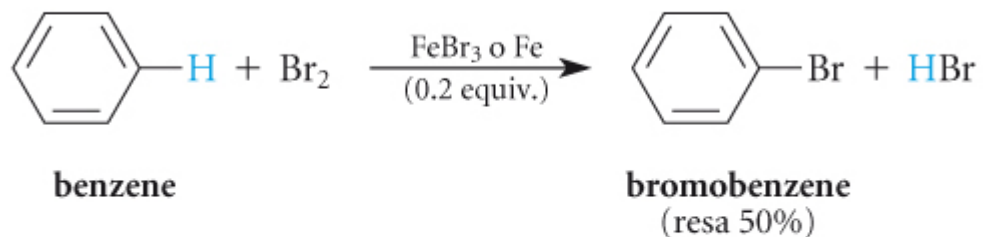
ALCHILAZIONE



ACILAZIONE



ALOGENAZIONE

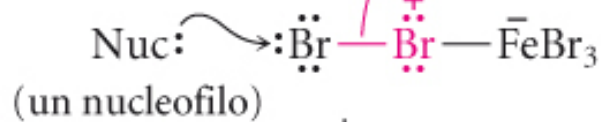


Loudon
Chimica Organica
EdiSES

PRODOTTO DI ADDIZIONE ELETTROFILA

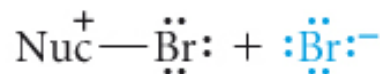
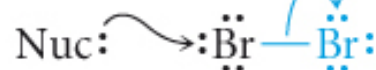


un migliore accettore di elettroni
e un miglior gruppo uscente

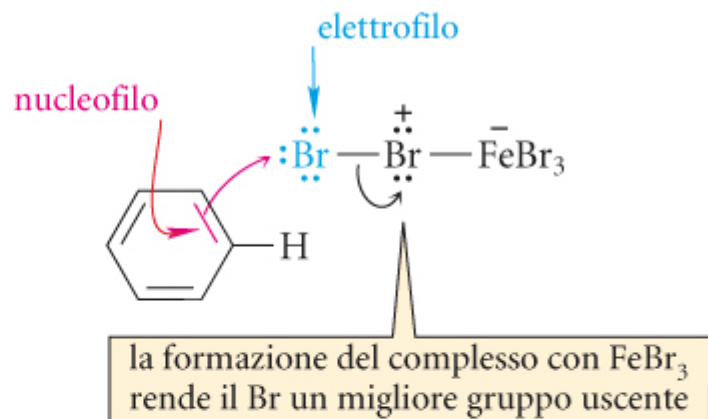
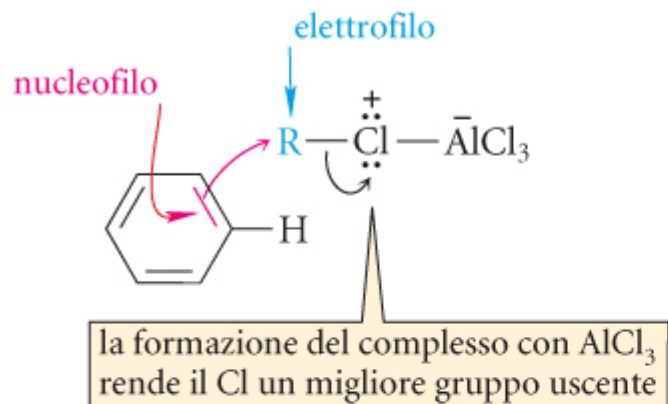


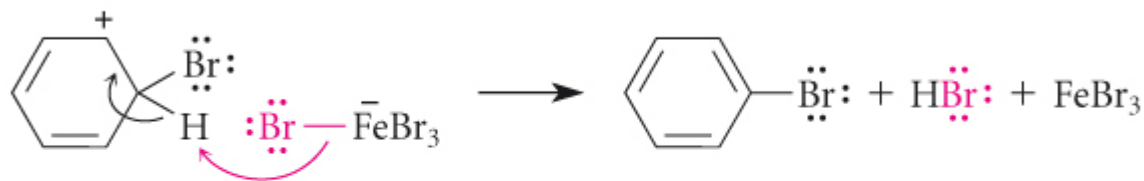
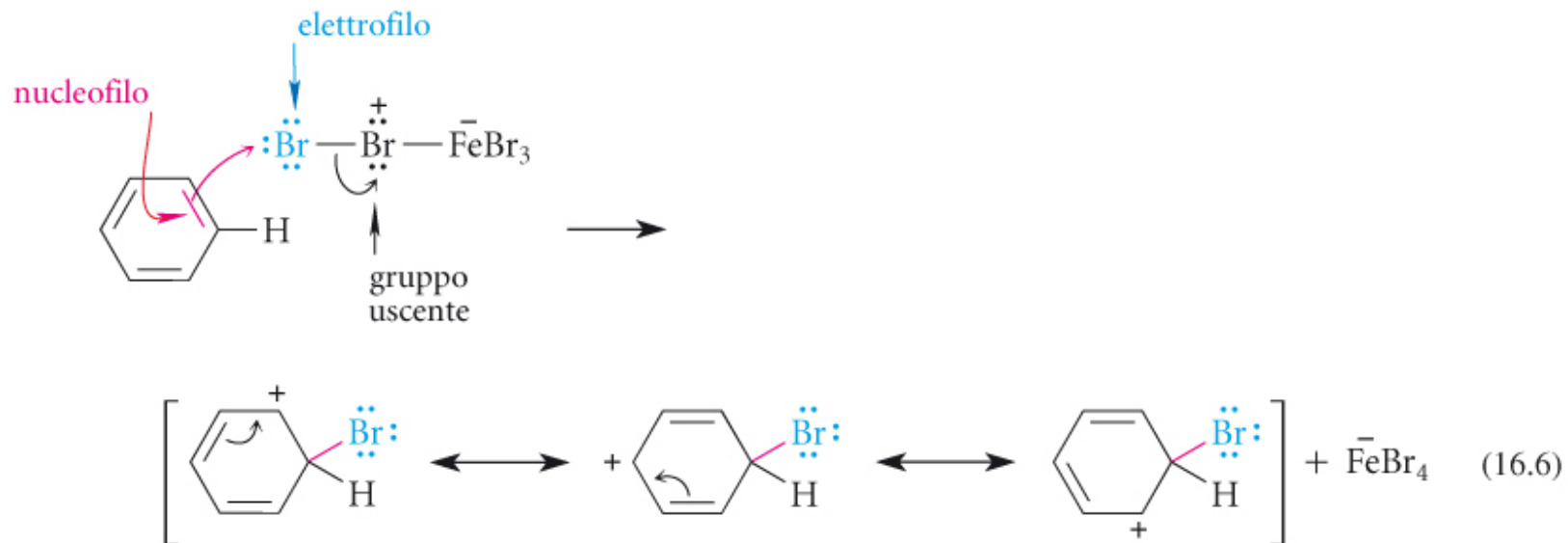
una base più debole

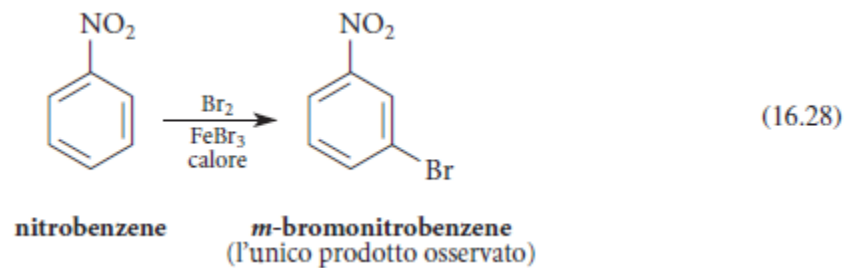
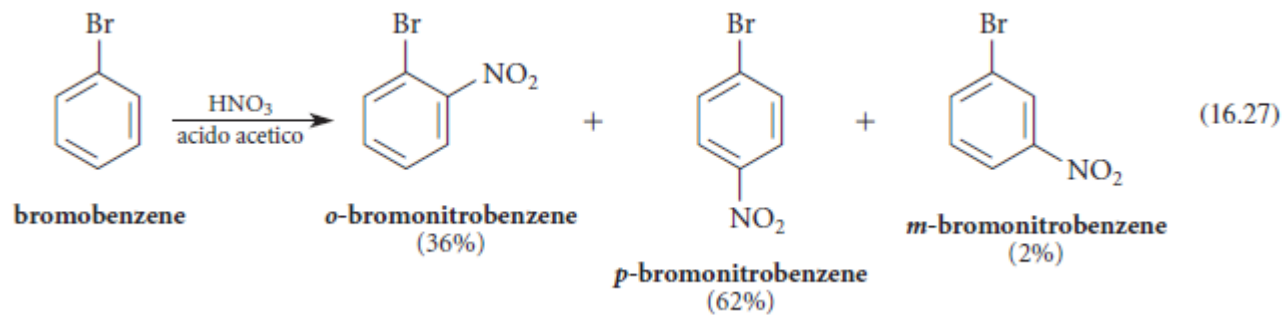
un più debole accettore di elettroni
e un peggiore gruppo uscente



una base più forte







EFFETTO ORTO- META- PARA- ORIENTANTE e/o ATTIVANTE/DISATTIVANTE

TABELLA 16.2 Sommario degli effetti orientanti attivanti o disattivanti di alcuni gruppi funzionali

(I gruppi sono elencati in ordine di attivazione decrescente.)

Gruppo sostituente	Nome del gruppo	Effetto orientante	Attivante o disattivante
$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2, -\ddot{\text{N}}\text{R}_2$	ammino		
$-\ddot{\text{O}}\text{H}$	idrossi		
$-\ddot{\text{O}}\text{R}$	alcossi		
$-\ddot{\text{N}}\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	acilammino		
$-\text{R}$	alchile		
$-\ddot{\text{O}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	acilossi		
	fenile		
$-\ddot{\text{F}}:, -\ddot{\text{Br}}:, -\ddot{\text{Cl}}:, -\ddot{\text{I}}:$	alogeni		
$\left. \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right\} , \left. \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\} , \left. \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array} \right\}$	carbossi, carbossiammido, carboalcossi		
$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	acile		
$-\text{SO}_3\text{H}$	acido solfonico		
$-\text{CN}$	ciano		
$-\text{NO}_2$	nitro		

! Bilancio tra effetto induttivo e mesomerico!

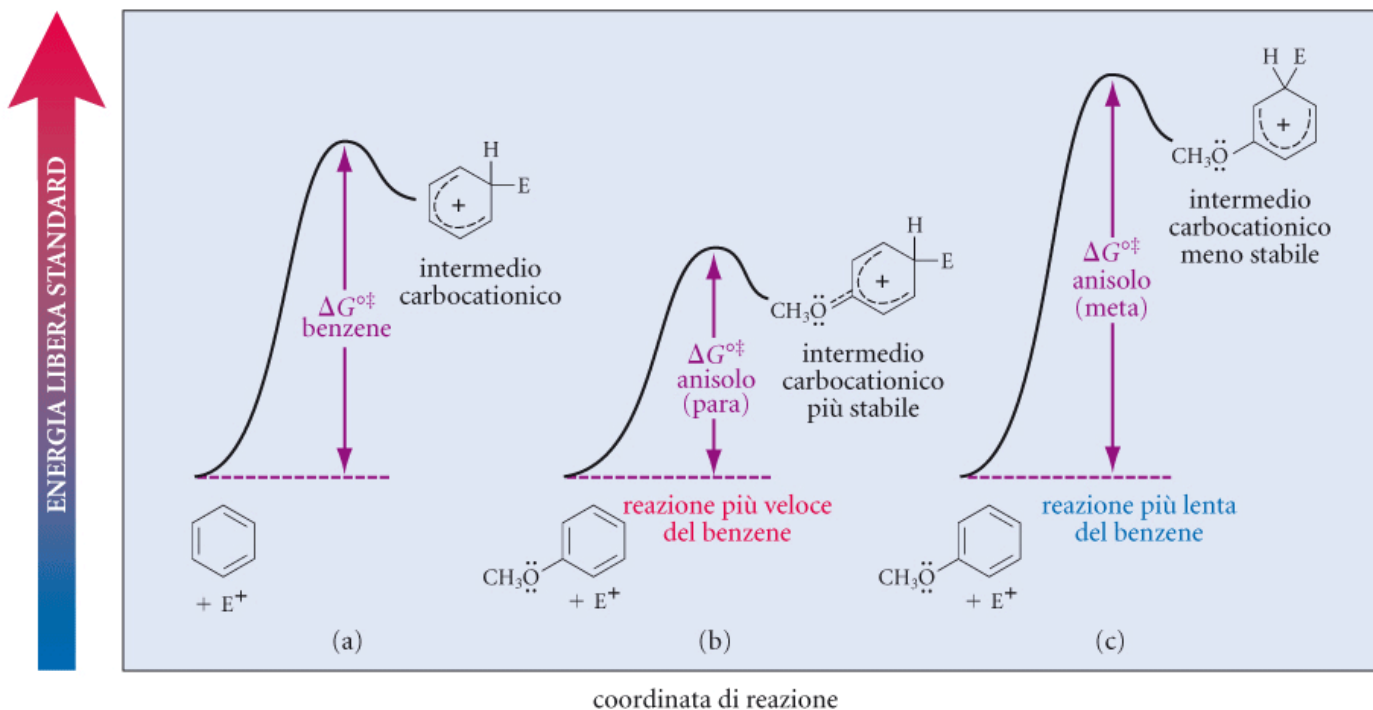
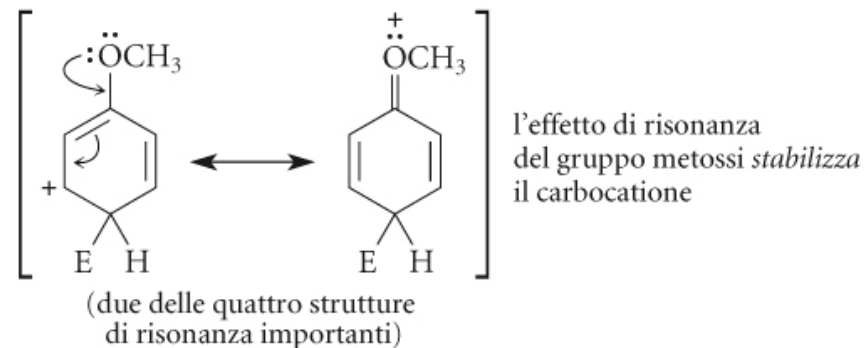
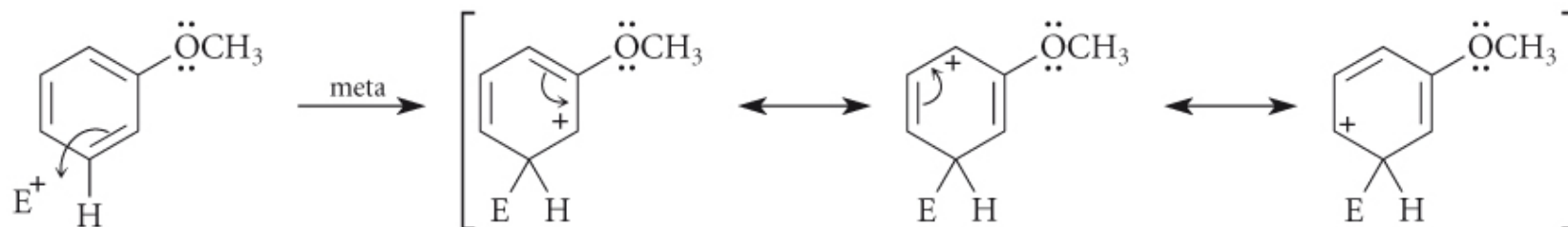
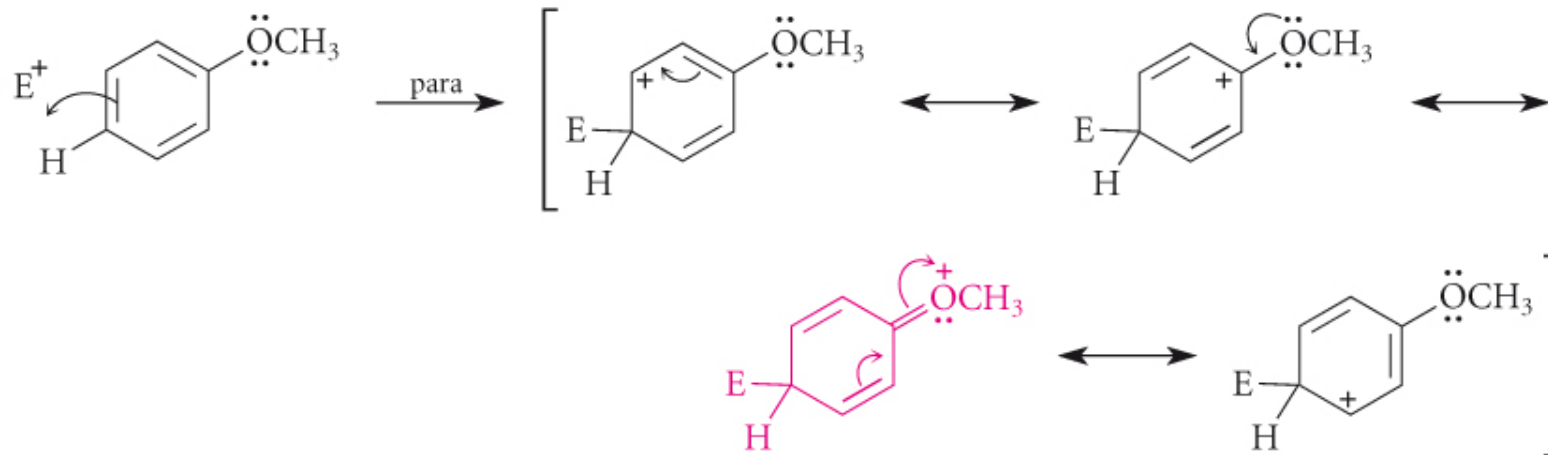
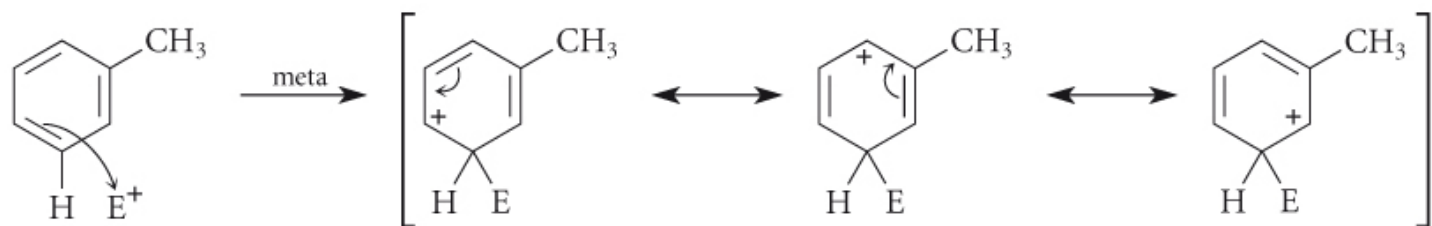
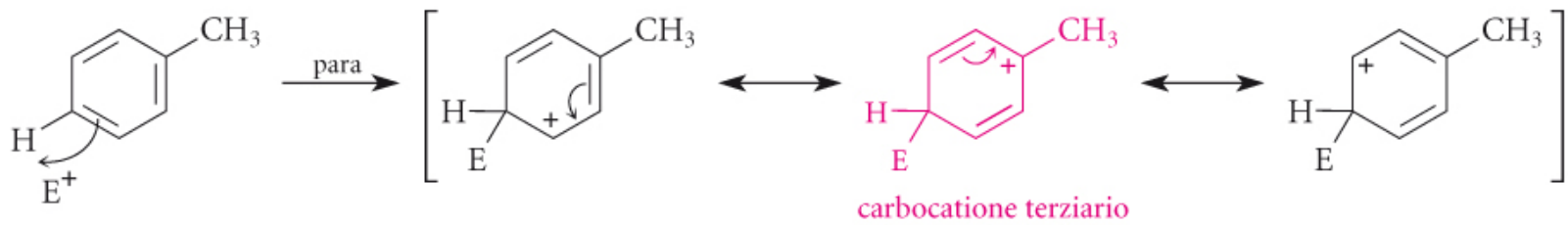
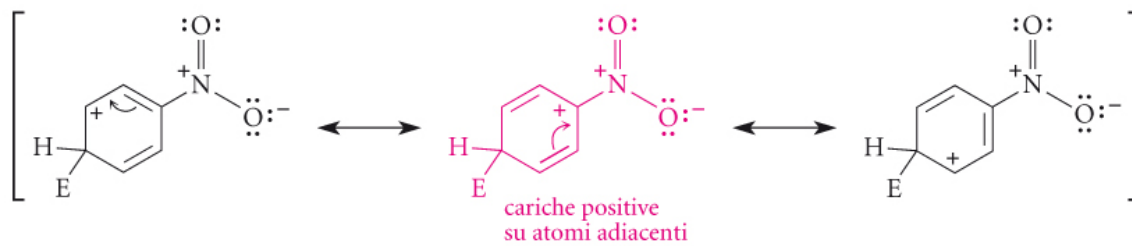
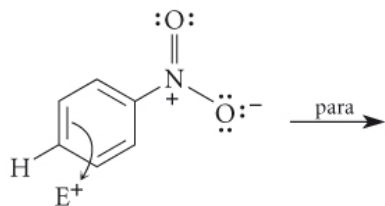
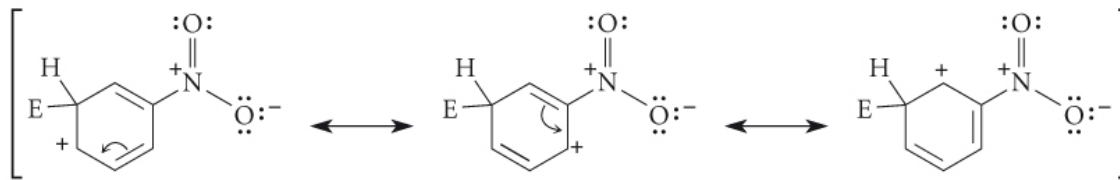
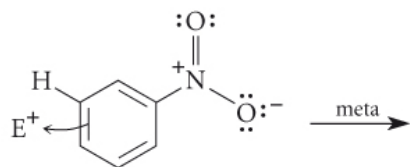
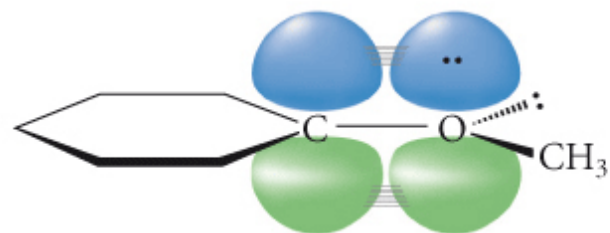


Figura 16.6 Basi dell'effetto attivante del gruppo metossi nelle reazioni di sostituzione elettrofila aromatica dell'anisolo. (a) Barriera energetica della sostituzione del benzene da parte di un elettrofilo E^+ . (b) Barriera energetica della sostituzione dell'anisolo da parte di E^+ nella posizione para. (c) Barriera energetica per la sostituzione dell'anisolo da parte di E^+ nella posizione meta. (Nota che i diagrammi per le parti (b) e (c) sono gli stessi delle parti (a) e (b) della Fig. 16.5, p. 765). La sostituzione dell'anisolo in posizione para è più veloce della sostituzione del benzene; la sostituzione dell'anisolo in posizione meta è più lenta della sostituzione del benzene. Il gruppo metossi è un gruppo attivante perché la reazione osservata dell'anisolo – sostituzione in posizione para – è più veloce della sostituzione del benzene.



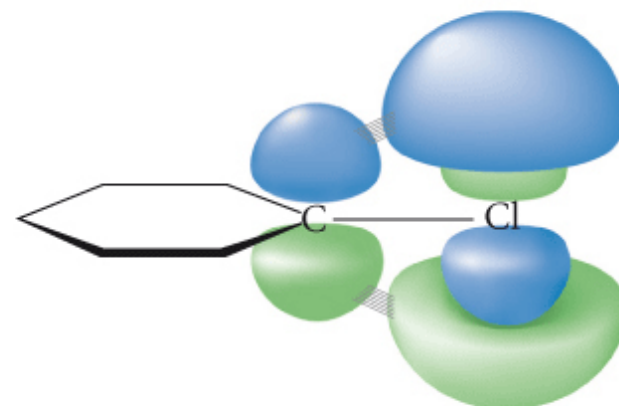






sovrapposizione degli orbitali
2*p* di carbonio e ossigeno

(a)

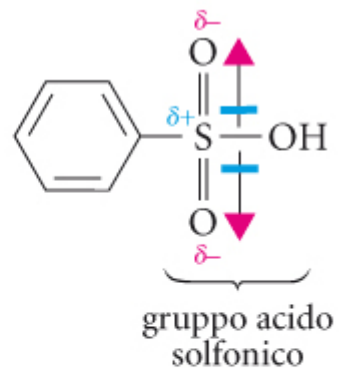


sovrapposizione di orbitali
3*p* del cloro e 2*p* del carbonio

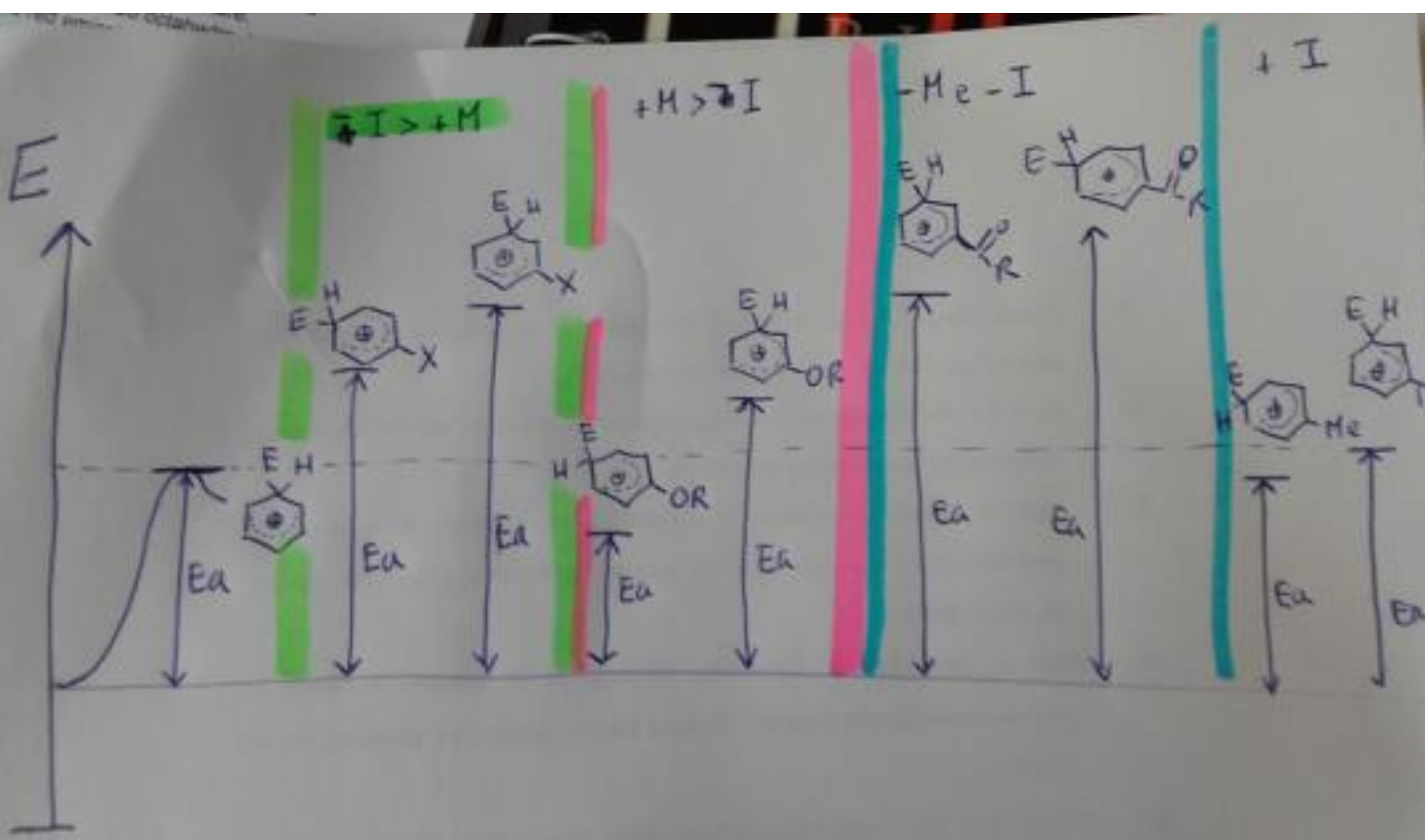
(b)

Figura 16.7 La sovrapposizione degli orbitali 2*p* di carbonio e ossigeno, mostrata nella parte (a), è più efficace della sovrapposizione degli orbitali 2*p* del carbonio e 3*p* del cloro, mostrata nella parte (b) poiché gli orbitali con differenti numeri quantici hanno grandezza differente e diversi numeri di nodi. La parti blu e verdi degli orbitali rappresentano picchi e valli delle onde, rispettivamente. La sovrapposizione di legame avviene solo quando i picchi si sovrappongono ai picchi e le valli si sovrappongono alle valli.

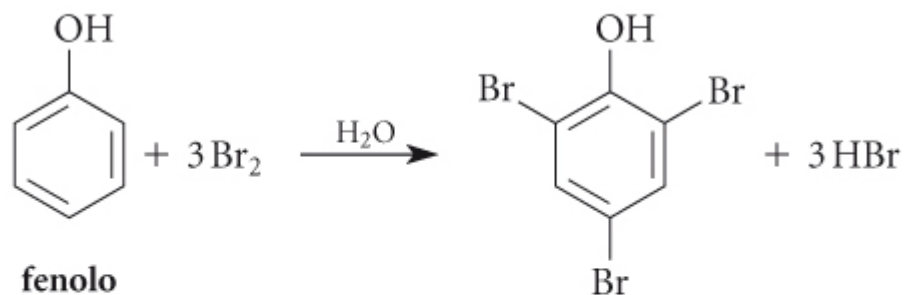
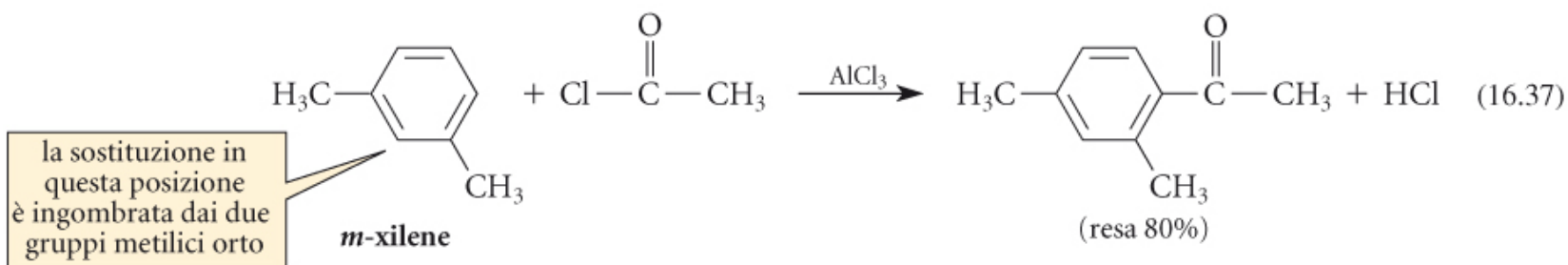
GRUPPI DISATTIVANTI- META ORIENTANTI



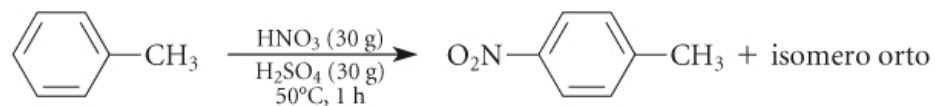
Loudon
Chimica Organica
EdISES



ESERCIZI

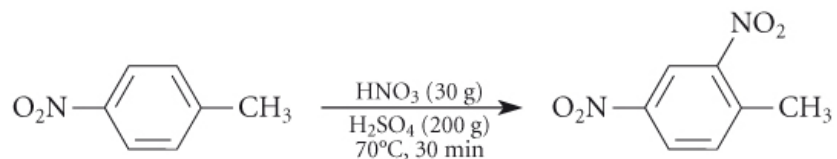


2,4,6-tribromofenolo
quantitativo;
praticamente istantaneo



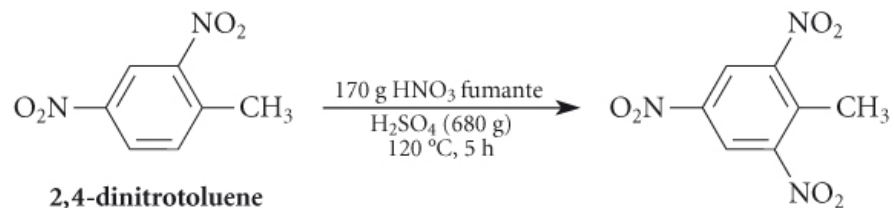
toluene
50 g

4-nitrotoluene



4-nitrotoluene
50 g

2,4-dinitrotoluene
(resa 90%)



2,4-dinitrotoluene
50 g

2,4,6-trinitrotoluene
"TNT"
(resa 90%)



Loudon
Chimica Organica
Edises

