

Spettroscopia I:

Spettri infrarossi

Risonanza magnetica nucleare

Spettroscopia è lo studio dell'interazione tra energia radiante e materia. I colori che noi vediamo, ed il fatto stesso che possiamo vedere, sono conseguenza di assorbimento di energia da parte di composti organici ed inorganici. Un altro aspetto dell'interazione tra energia radiante e composti organici è l'assorbimento dell'energia solare da parte delle piante, nel processo della fotosintesi. È di fondamentale interesse per il chimico organico il fatto che le lunghezze d'onda alle quali un composto organico assorbe energia radiante, *dipendano dalla struttura del composto*. Di conseguenza, le tecniche spettroscopiche permettono di determinare la struttura di composti ignoti, e di studiare le caratteristiche dei legami di composti noti.

In questo capitolo descriviamo la **spettroscopia infrarossa** e la **spettroscopia di risonanza magnetica nucleare**; esse sono di larghissimo uso in chimica organica. Nel Capitolo 21, il discorso si allargherà, per includere altri tipi di spettroscopia.

SEZIONE 9.1

La radiazione elettromagnetica

Radiazione elettromagnetica è energia trasmessa attraverso lo spazio in forma di onde. I vari tipi di radiazione elettromagnetica (onde radio, ultravioletto, infrarosso, visibile, ecc.) sono caratterizzati dalla rispettiva **lunghezza d'onda** (λ), cioè dalla distanza tra i massimi di due onde successive (Figura 9.1).

Nella Figura 9.2 è rappresentato l'intero spettro della radiazione elettromagnetica. Le lunghezze d'onda responsabili della visione vanno da 400 nm a 750 nm (1 nm = 10^{-9} m o 10^{-7} cm); la regione visibile è una parte molto piccola dell'intero spettro elettromagnetico. Lunghezze d'onda un po' più corte di quelle della regione visibile cadono nella regione ultravioletta, e lunghezze d'onda un po' più lunghe cadono nella regione infrarossa.

Una radiazione è caratterizzata dalla lunghezza d'onda, e così pure dalla **frequenza** (ν), definita come il numero di cicli completi per secondo (cps); un ciclo per secondo è chiamato *Hertz* (Hz) (Figura 9.3). Una radiazione di frequenza più elevata contiene più onde per secondo; la sua lunghezza d'onda deve essere quindi più corta. Per le rispettive definizioni, lunghezza d'onda e frequenza sono *inversamente proporzionali*. Questa relazione si esprime matematicamente così:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

dove ν = frequenza in Hz,
 $c = 3 \times 10^{10}$ cm/sec (velocità della luce)
 λ = lunghezza d'onda in cm.

Nella spettroscopia infrarossa, la frequenza è espressa in **numeri d'onda**, cioè come numero di cicli per centimetro. Le unità dei numeri d'onda sono *centimetri reciproci* (1/cm, o cm^{-1}). Nella spettroscopia infrarossa si usano anche le lunghezze d'onda, la cui unità è il *micrometro*, μm (*micron*, μ) in cui $1 \mu\text{m} =$

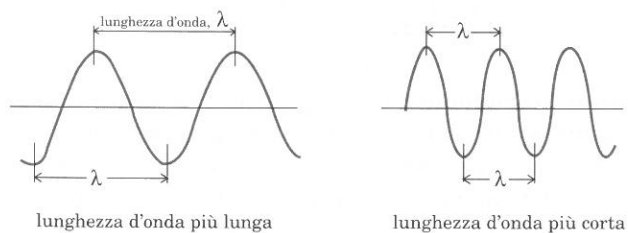


FIGURA 9.1 Lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica.

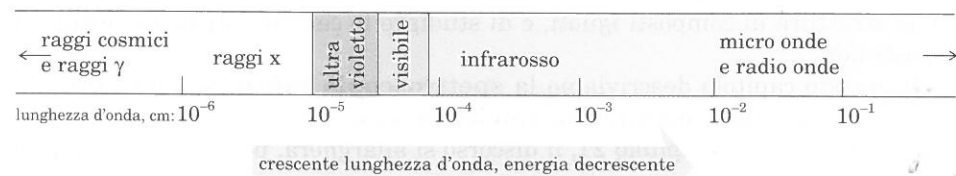


FIGURA 9.2 Lo spettro elettromagnetico.

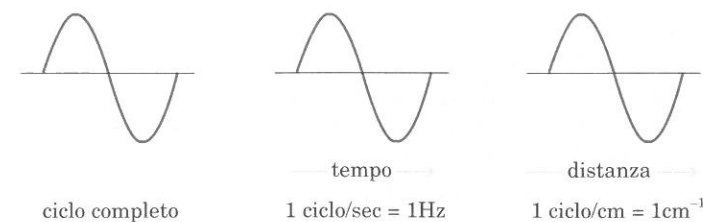


FIGURA 9.3 Frequenza della radiazione elettromagnetica.

10^{-6} m = 10^{-4} cm. Numeri d'onda e lunghezze d'onda si possono interconvertire mediante la seguente equazione:

$$\text{numero d'onda in cm}^{-1} = \frac{1}{\lambda \text{ in cm}} = \frac{1}{\lambda \text{ in } \mu\text{m}} \times 10^4$$

La Tabella 9.1 elenca simboli e unità comunemente usati in spettroscopia.

La radiazione elettromagnetica si trasmette in modo discontinuo mediante "pacchetti" di energia chiamati **fotoni** o **quanti**. L'energia di un fotone è *inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda*. (Matematicamente, $E = hc/\lambda$, dove h = costante di Planck). La radiazione di lunghezza d'onda più corta ha energia più alta; perciò un fotone di luce ultravioletta ha più energia di un fotone di luce visibile, e assai più energia di un fotone di onde radio.

Corrispondentemente, l'energia di un fotone è *direttamente proporzionale alla frequenza* (più onde per unità di tempo significa più alta energia). La relazione è espressa dall'equazione $E = h\nu$. (Il simbolo $h\nu$ si usa spesso nelle equazioni chimiche per rappresentare la radiazione elettromagnetica).

ultravioletto visibile infrarosso radio

λ crescente (o ν decrescente) = energia decrescente

Le molecole assorbono solo specifiche lunghezze d'onda della radiazione elettromagnetica. L'assorbimento di luce ultravioletta (radiazione di alta energia) provoca la promozione di un elettrone ad un orbitale di energia più alta. La radiazione infrarossa non contiene sufficiente energia per promuovere un elettrone; l'assorbimento di radiazione infrarossa provoca un aumento dell'ampiezza di vibrazione degli atomi legati.

TABELLA 9.1 Simboli comunemente usati in spettroscopia

Simbolo o Unità	Definizione
Frequenza:	
ν	frequenza in Hz (cicli per secondo)
cm^{-1}	numero d'onda: frequenza in cm reciproci, o $1/\lambda$
Lunghezza d'onda:	
λ	lunghezza d'onda, solitamente espressa in unità metriche (μm , nm, ecc.)
μm	micrometro o micron (μ), 10^{-6} m
nm	nanometro o millimicron ($m\mu$), 10^{-9} m
Å	Angstrom, 10^{-10} m o 10^{-1} nm

L'intensità di una radiazione è proporzionale al numero di fotoni, indipendentemente dalla loro energia. Quando un campione assorbe fotoni da un raggio radiante, indipendentemente dal fatto che la radiazione sia ad esempio infrarossa o ultravioletta, il numero dei fotoni del raggio che vengono trasmessi deve calare e quindi cala anche l'intensità della radiazione trasmessa. È questa variazione di intensità che viene misurata nella spettroscopia di assorbimento.

PROBLEMI PER LO STUDIO

- 9.1 Chi ha maggiore energia?
 (a) Radiazione infrarossa di 1500 cm^{-1} o di 1.600 cm^{-1} ;
 (b) Radiazione ultravioletta di 200 nm o di 300 nm ;
 (c) Onde radio di $60\,000\text{ Hz}$ o di $60\,004\text{ Hz}$.
- 9.2 Eseguite le seguenti conversioni:
 (a) $6\ \mu\text{m} = \dots\text{ cm}^{-1}$ (b) $800\text{ cm}^{-1} = \dots\ \mu\text{m}$ (c) $1,5\ \mu = \dots\ \mu\text{m}$.

SEZIONE 9.2

Caratteristiche di uno spettro

Lo spettro infrarosso, visibile o ultravioletto di un composto è un grafico di lunghezza d'onda o di frequenza, variante in modo continuo su una piccola zona dello spettro elettromagnetico, contro percentuale di trasmittanza (%T) o assorbanza (A).

$$\%T = \frac{\text{intensità}}{\text{intensità originale}} \times 100 \quad A = \log \left(\frac{\text{intensità originale}}{\text{intensità}} \right)$$

In generale, gli spettri infrarossi riportano la percentuale di trasmissione (%T) al variare della lunghezza d'onda o della frequenza. Se un campione non assorbe radiazioni ad una particolare lunghezza d'onda, la percentuale di trasmittanza, a quella lunghezza d'onda, è (idealmente) uguale a 100. L'assorbimento di radiazione ad una particolare lunghezza d'onda, provoca una diminuzione della percentuale di trasmittanza; compare nello spettro un avvallamento, chiamato **picco** o **banda di assorbimento**. La parte dello spettro in cui %T è uguale a 100 (o quasi 100) è la **linea di base**, che è riportata in alto, nello spettro infrarosso.

Gli spettri visibili e ultravioletti (Capitolo 21) riportano invece, abitualmente, A contro la lunghezza d'onda. Nei rispettivi grafici, la linea di base (assorbimento uguale

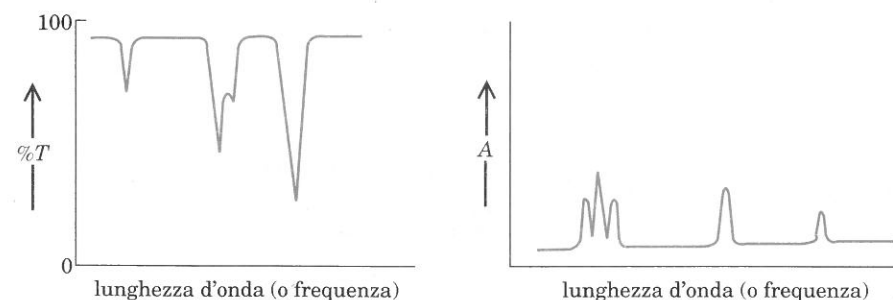


FIGURA 9.4 Gli spettri sono grafici che riportano percentuale di trasmittanza (%T) o assorbanza (A) da parte di un campione, al variare della lunghezza d'onda o della frequenza.

le a zero) è nella parte inferiore del grafico e l'assorbimento è indicato da un aumento del segnale. L'aspetto generale di grafici che riportano %T o A è in figura 9.4.

Sebbene l'aspetto fisico di uno spettro di risonanza magnetica nucleare sia simile a quello di uno spettro visibile o ultravioletto (linea di base in basso), i principi fisici della spettroscopia di risonanza magnetica nucleare sono diversi da quelli di altri tipi di spettroscopia e quindi ne parleremo separatamente (Sezione 9.6).

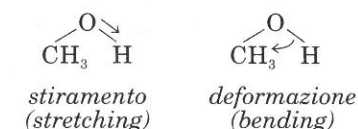
SEZIONE 9.3

Assorbimento di radiazione infrarossa

I nuclei di atomi legati da legami covalenti sono soggetti a vibrazioni, o oscillazioni, analogamente a due sfere attaccate per mezzo di una molla. Quando le molecole assorbono radiazione infrarossa, l'energia assorbita provoca un aumento nell'ampiezza delle vibrazioni degli atomi legati. La molecola si trova allora in uno **stato vibrazionale eccitato**. L'energia assorbita è successivamente dissipata sotto forma di calore, quando la molecola ritorna allo stato fondamentale.

Gli stati vibrazionali dei legami si manifestano in corrispondenza di livelli energetici fissi, o quantizzati. La particolare lunghezza d'onda d'assorbimento di ogni legame dipende dalla differenza di energia tra stato fondamentale e stato eccitato. Perciò, tipi diversi di legami (C—H, C—C, O—H, ecc.) assorbono radiazione infrarossa a diverse, caratteristiche lunghezze d'onda.

Un legame in una molecola può presentare diversi tipi di oscillazioni; di conseguenza, un particolare legame può assorbire energia a più di una lunghezza d'onda. Per esempio, un legame O—H assorbe energia a circa 3330 cm^{-1} ($3,0\ \mu\text{m}$); l'energia di questa lunghezza d'onda aumenta le **vibrazioni di stiramento** del legame O—H. Un legame O—H assorbe anche a 1250 cm^{-1} ($8\ \mu\text{m}$); l'energia di questa lunghezza d'onda aumenta l'intensità delle **vibrazioni di deformazione dell'angolo di legame**. Questi diversi tipi di vibrazione sono chiamati **modi fondamentali di vibrazione**.



Anche la quantità relativa di energia assorbita varia da legame a legame. Questo è parzialmente dovuto a cambiamenti nel momento di legame, che si verificano quando l'energia è assorbita; in particolare, maggiore è la variazione del momento di legame e maggiore è la quantità di energia che viene assorbita. I legami apolari non assorbono la radiazione infrarossa poiché il momento di legame rimane invariato all'oscillare degli atomi. I legami relativamente non polari, come molti legami C—C e C—H delle molecole organiche, danno luogo ad assorbimento debole. I legami polari, come ad esempio C=O, presentano invece assorbimenti forti.

SEZIONE 9.4

Lo spettro infrarosso

Lo strumento usato per misurare l'assorbimento di radiazione infrarossa è lo **spettrofotometro infrarosso**. La Figura 9.5 mostra un diagramma di un tipico strumento. Ad un'estremità dello strumento vi è la sorgente luminosa, che emette tutte le lunghezze d'onda della radiazione infrarossa. La luce della sorgente viene divisa per mezzo di specchi (non indicati) in due raggi, il raggio di riferimento e il

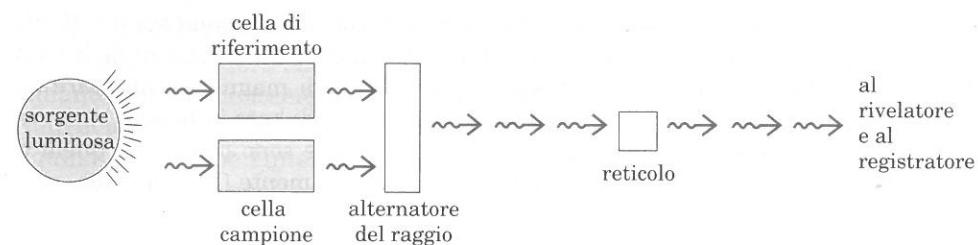


FIGURA 9.5 Lo spettrofotometro infrarosso.

raggio che passa attraverso il campione. Mentre un raggio passa attraverso la cella del campione, il raggio di riferimento attraversa una cella che contiene il solvente se questo è usato per il campione, o nulla se il campione è puro; a questo punto, per mezzo di un altro sistema di specchi, i due raggi sono combinati in un raggio che alterna raggio di riferimento e raggio campione. Questo raggio alternante è diffratto da un reticolo che scompone il raggio nelle diverse lunghezze d'onda. Un rivelatore misura la differenza d'intensità dei due segmenti del raggio ad ogni lunghezza d'onda e passa l'informazione ad un registratore, che scrive lo spettro.

La Figura 9.6 riporta due spettri infrarossi dell'1-esanolo. Il primo è un esempio del tipo di grafici che si ottengono direttamente da uno spettrofotometro. Il secondo

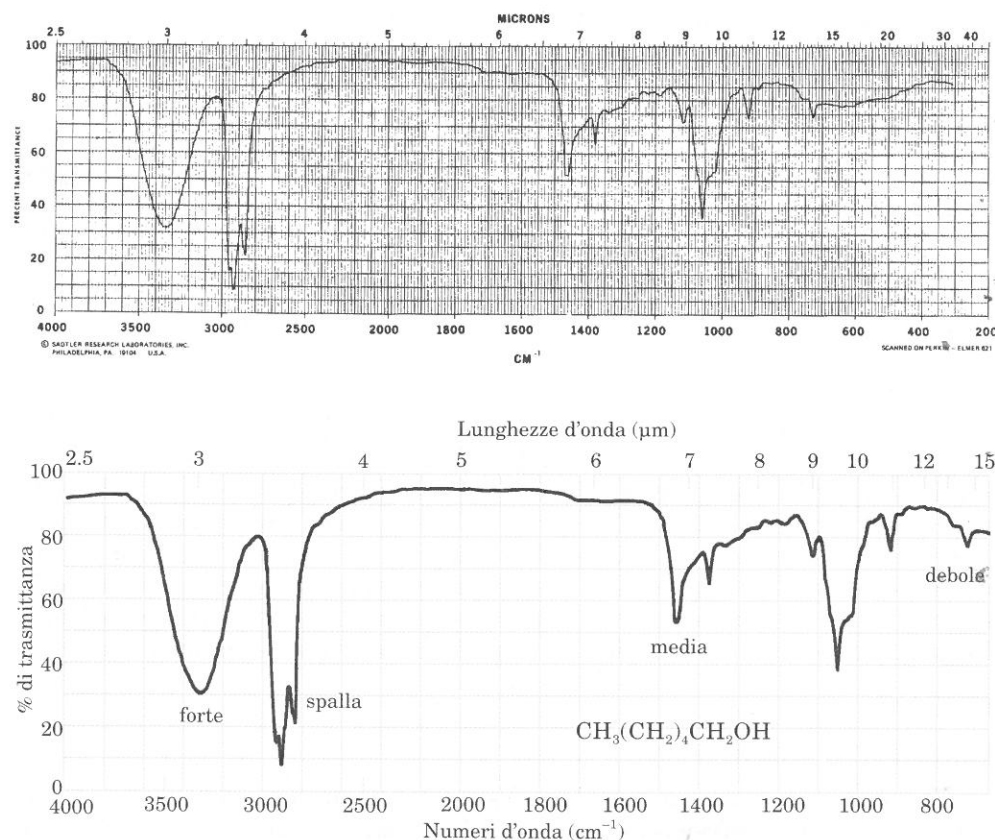


FIGURA 9.6 Due spettri infrarossi dell'1-esanolo. Il primo è la riproduzione diretta di uno spettro; il secondo un'elaborazione tecnica. Lo spettro superiore è di: © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad Laboratories, Inc., 1986.

è una riproduzione tecnica dello spettro autentico; nella riproduzione, sono stati eliminati numerosi picchi estranei, provenienti da impurezze e da "rumore" elettronico. Nel testo useremo il secondo tipo di spettri, per la loro maggiore chiarezza.

Le scale orizzontali inferiori dei due spettri sono in numeri d'onda, decrescenti da 4000 a circa 670 cm^{-1} o meno; le scale superiori riportano le corrispondenti lunghezze d'onda in μm (0μ). Ogni banda di assorbimento si identifica con la lunghezza d'onda o la frequenza del *punto minimo* della banda stessa. Il punto minimo è più riproducibile di un'intera banda, che può variare con la concentrazione o la sensibilità dello strumento.

Le bande infrarosse di uno spettro si possono classificare secondo la loro intensità: *forte* (*s*), *media* (*m*), *debole* (*w*). Una banda debole addossata ad una più forte viene indicata come *spalla* (*sh*) (n.d.t.: le sigle derivano dalle corrispondenti parole inglesi e cioè, nell'ordine, strong, medium, weak, shoulder). Questi termini hanno un significato relativo poiché la designazione di una banda come *s*, *m*, *w* o *sh* è del tutto qualitativa. Nello spettro inferiore della Figura 9.6, alcune bande sono state contrassegnate in tal modo.

Il numero di gruppi identici presenti in una molecola influisce sull'intensità relativa delle bande d'assorbimento dello spettro. Ad esempio, un singolo gruppo —OH produce un assorbimento relativamente forte, mentre un singolo assorbimento C—H è piuttosto debole. Tuttavia, se un composto contiene molti legami C—H, l'effetto cumulativo dovuto all'assorbimento da parte dei C—H dà un segnale medio o addirittura forte.

SEZIONE 9.5

Interpretazione di uno spettro infrarosso

I chimici hanno studiato migliaia di spettri infrarossi ed hanno determinato le lunghezze d'onda di assorbimento dei vari gruppi funzionali. Le **carte di correlazione** riassumono le informazioni disponibili a questo riguardo.

Una tipica carta di correlazione per le frequenze di stiramento e deformazione dei vari gruppi, è riportata nella pagina interna di copertina. In tale carta notiamo le bande di stiramento di OH ed NH tra 3000 e 3700 cm^{-1} (2,7-3,3 μm). (L'1-esanolo, Figura 9.6, presenta una banda d'assorbimento in questa zona). Se lo spettro infrarosso di un composto di struttura ignota presenta un assorbimento in questa regione, si può pensare che il composto contenga un gruppo OH o un gruppo NH. Se invece questa zona non presenta alcun segnale, si può ritenere probabile che il composto non contenga gruppi OH o NH.

La zona tra 4000 e 1400 cm^{-1} (2,5-7,1 μm), a sinistra nello spettro infrarosso, è particolarmente utile per identificare i vari gruppi funzionali. Questa regione presenta assorbimenti dovuti allo stiramento dei legami.

La zona a destra di 1400 cm^{-1} è generalmente assai complessa, poiché in tale zona provocano assorbimento sia lo stiramento sia la deformazione angolare. In questa regione dello spettro, la correlazione tra un singolo segnale e uno specifico gruppo funzionale non può essere fatta con esattezza; ciononostante, ogni composto organico ha un assorbimento particolare in questa zona. Questa parte dello spettro è perciò chiamata **regione delle impronte digitali**. Mentre la parte sinistra dello spettro può apparire uguale per composti simili, la regione delle impronte digitali deve corrispondere segnale per segnale affinché i due spettri rappresentino veramente lo stesso composto.

La Figura 9.7 permette di confrontare gli spettri infrarossi di due alcani di formula bruta C_8H_{18} : *n*-ottano e 2-metil-eptano. Si noti che i due spettri sono praticamente identici da 1400 a 4000 cm^{-1} , mentre le zone delle impronte digitali, sono leggermente diverse.

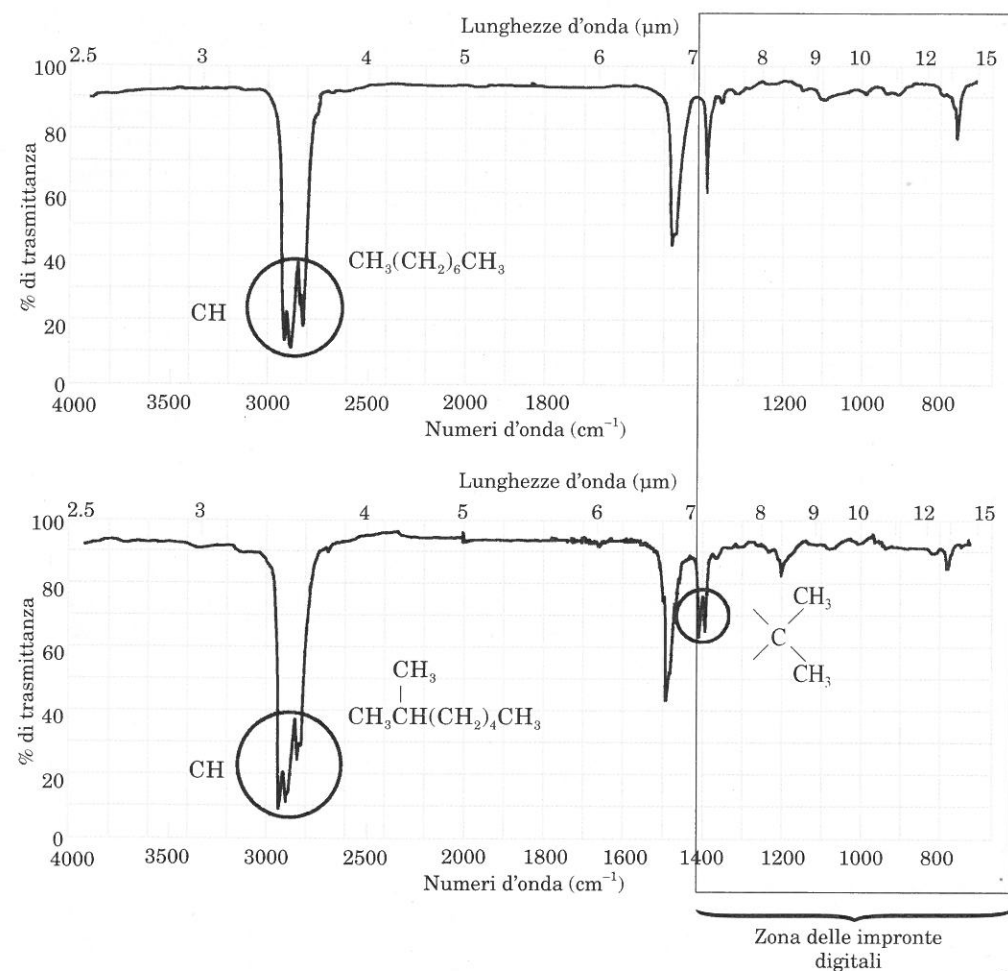


FIGURA 9.7 Spettri infrarossi del *n*-ottano e del 2-metileptano. Si notino i picchi dovuti a CH e le modeste differenze nella zona delle impronte digitali.

Nelle sezioni seguenti, discuteremo l'assorbimento infrarosso caratteristico di composti contenenti legami alifatici C—C e C—H, e alcuni gruppi funzionali. È opportuno che le caratteristiche di tipici spettri infrarossi diventino familiari per lo studente. Man mano che incontreremo i vari gruppi funzionali nei prossimi capitoli, discuteremo le rispettive caratteristiche spettrali nell'infrarosso.

A. Legami carbonio-carbonio e carbonio-idrogeno

Legami tra atomi di C sp^3 (legami semplici C—C) danno generalmente deboli assorbimenti nello spettro infrarosso. In generale, queste bande di assorbimento non sono molto utili per identificare una struttura. Legami tra atomi di carbonio sp^2 (C=C), danno assorbimenti (di forza variabile) tra 1600 e 1700 cm^{-1} (5,8-6,2 μm).

I legami carbonio-carbonio di tipo arilico assorbono a frequenze leggermente inferiori (verso la parte destra dello spettro). I legami tra atomi sp (C≡C) danno

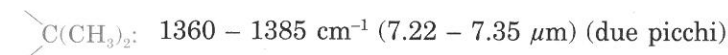
assorbimenti molto caratteristici a 2100-2250 cm^{-1} (4,4-4,8 μm), regione dello spettro dove la maggior parte degli altri gruppi non presenta assorbimento.

- sp^2 C=C: 1600–1700 cm^{-1} (5,8-6,2 μm)
- sp^2 C—C (arilici): 1450–1600 cm^{-1} (6,25-6,9 μm)
- sp C≡C: 2100–2250 cm^{-1} (4,4-4,8 μm)

Quasi tutti i composti organici contengono legami CH. L'assorbimento dovuto allo stiramento CH si trova tra 2800 e 3300 cm^{-1} (3,1-3,75 μm) ed è spesso utile per determinare l'ibridazione del carbonio. Nella Figura 9.7 vengono evidenziati gli assorbimenti dovuti a CH. Spettri con assorbimenti dovuti ai legami C—C e C—H di alcheni, alchini e areni saranno riportati nei Capitoli 10 e 11.

- sp^3 C—H (alcani o gruppi alchilici): 2800–3000 cm^{-1} (3,3-3,6 μm)
- sp^2 C—H (=CH—): 3000–3300 cm^{-1} (3,0-3,3 μm)
- sp C—H (≡CH): ~ 3300 cm^{-1} (3,0 μm)

La presenza di due gruppi metilici su di uno stesso atomo di carbonio (**metili geminali**) produce spesso un picco di deformazione doppio nella zona 1360-1385 cm^{-1} (7,22-7,35 μm) (Figura 9.7). Sfortunatamente, i due picchi non sono sempre distinguibili, ed alle volte si osserva un unico picco.



B. Alogenuri alchilici

L'assorbimento dovuto allo stiramento del legame C-X di un alogenuro alchilico cade nella zona delle impronte digitali dello spettro infrarosso, da 500 a 1430 cm^{-1} (7-20 μm) (Figura 9.8). Senza ulteriori informazioni, non si può concludere sulla presenza di alogeni dalla presenza o assenza di tale banda.

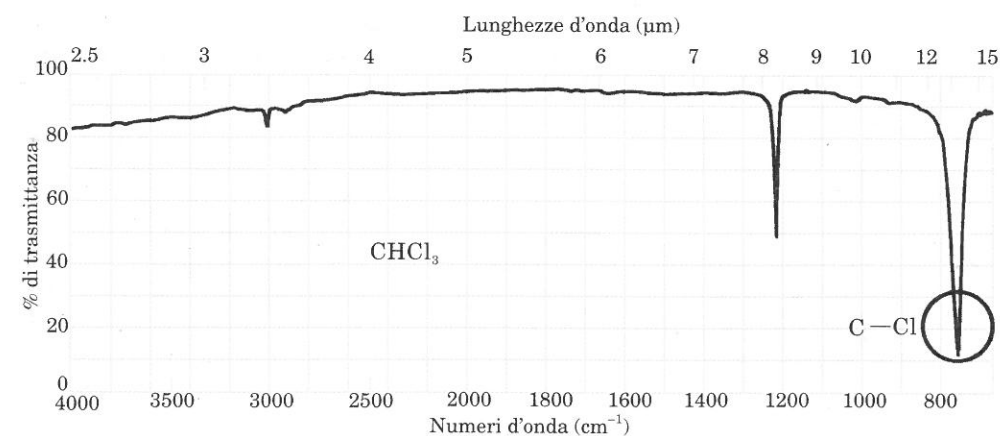


FIGURA 9.8 Spettro infrarosso del cloroformio, un trialogenuro alchilico.

C. Alcoli e ammine

Gli alcoli e le ammine presentano importanti bande di stiramento di OH o NH a $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ ($2,7-3,3\ \mu\text{m}$), a sinistra dell'assorbimento di CH. Quando l'azoto amminico è legato a due idrogeni (NH_2), l'assorbimento da parte di NH compare come un piccolo doppio. Se vi è un solo H sull'N, si osserva un unico picco. Infine, se non vi è alcun legame NH (come nel caso delle ammine terziarie R_3N), non vi è alcun assorbimento in tale regione. La Figura 9.9 riporta lo spettro di un alcol, e la Figura 9.10 riporta gli spettri dei tre tipi di ammine.

Alcoli e ammine presentano anche assorbimenti dovuti a C—O e C—N nella zona delle impronte digitali. Si tratta di bande difficili da identificare per l'elevato numero di picchi spesso presenti in tale regione.

OH o NH: $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ ($2,7-3,3\ \mu\text{m}$)

C—O o C—N: $900-1300\text{ cm}^{-1}$ ($8-11\ \mu\text{m}$)

La posizione e la forma di una banda di assorbimento infrarosso cambiano per la presenza di **legami di idrogeno**. Gli spettri delle Figure 9.9 e 9.10 sono di liquidi puri, in cui la presenza di legami di idrogeno è importante. Si noti che l'assorbimento di O—H appare in Figura 9.9 come una banda larga, a circa 3330 cm^{-1} ($3,0\ \mu\text{m}$). Quando i ponti di idrogeno sono meno importanti, il segnale di O—H è più netto e meno intenso.

La Figura 9.11 mostra due spettri parziali di uno stesso alcol. Uno spettro è del liquido puro (con ponti di idrogeno); l'altro, è dell'alcol allo stato di vapore (senza ponti di idrogeno). La differenza nell'assorbimento è evidente.

L'assorbimento dei legami NH è più debole di quello di OH perché i legami di idrogeno nelle ammine sono più deboli e perché i legami NH sono meno polari.

PROBLEMA PER LO STUDIO

9.3 La Figura 9.12 riporta gli spettri infrarossi di due composti, I e II, inclusi nella seguente lista. Chi è I e chi è II?

- (a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ (b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ (c) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (e) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{I}$ (f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$

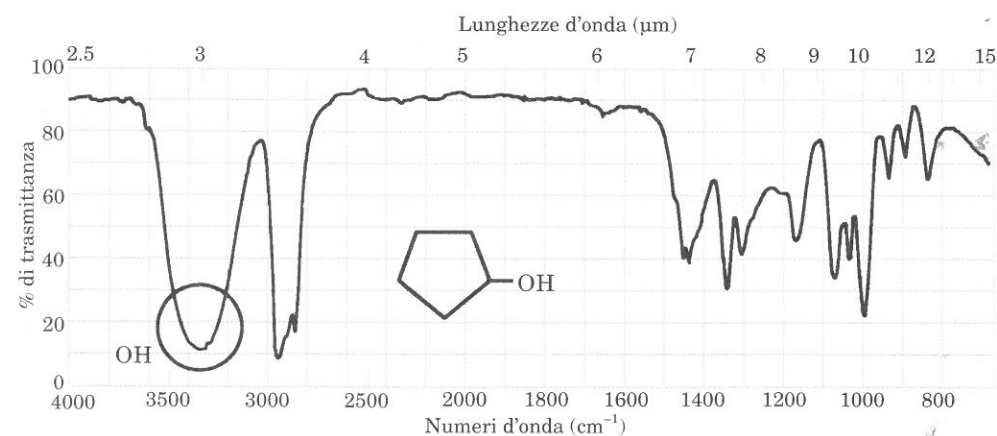


FIGURA 9.9 Spettro infrarosso di un alcol, il ciclopentanol.

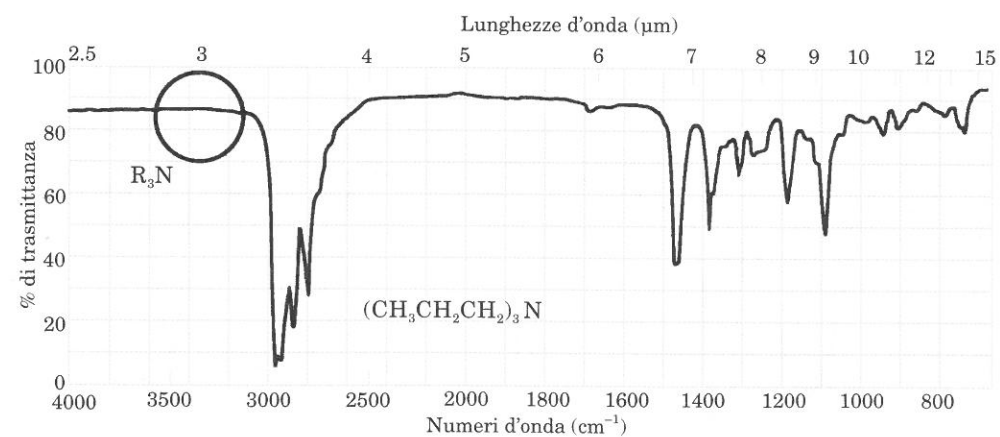
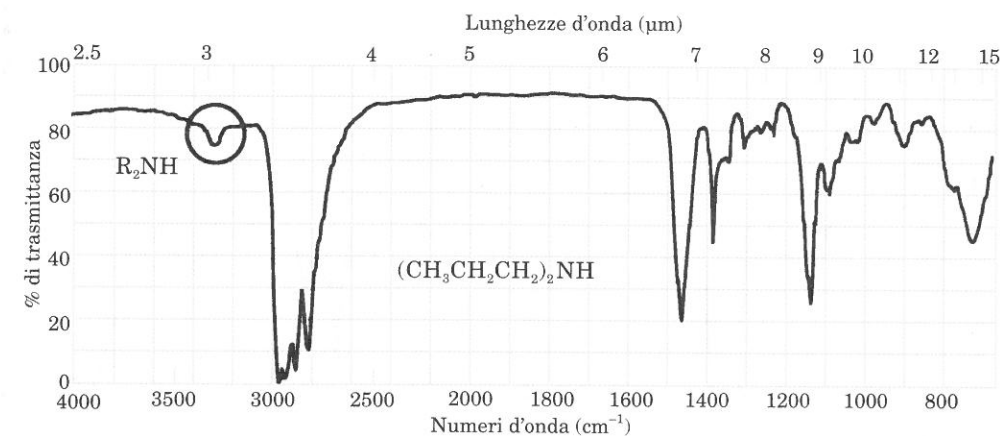
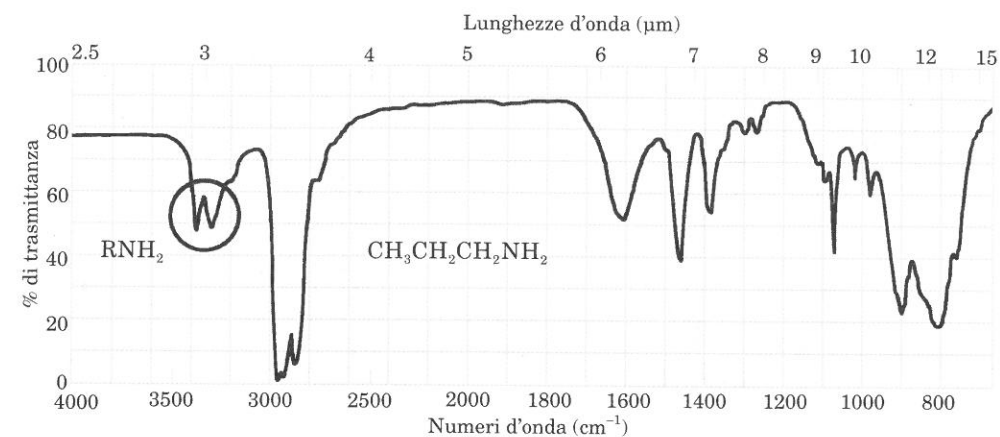


FIGURA 9.10 Spettri infrarossi di un'ammina primaria (*n*-propilammina, in alto), secondaria (di-*n*-propilammina, al centro) e terziaria (tri-*n*-propilammina, in basso).

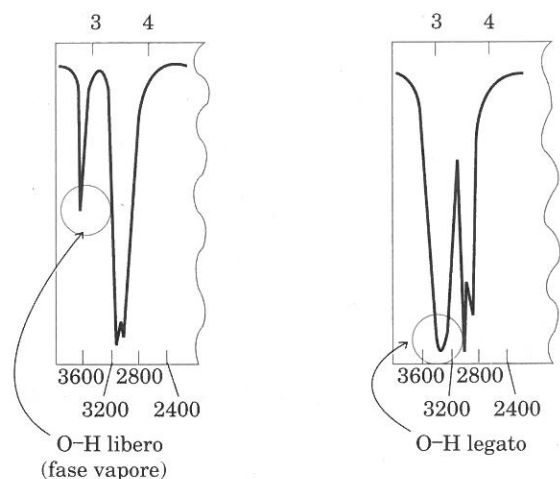


FIGURA 9.11 Spettri infrarossi parziali di un alcol in fase vapore e come liquido; si noti l'assorbimento di O—H libero e, rispettivamente, legato con ponti di H.

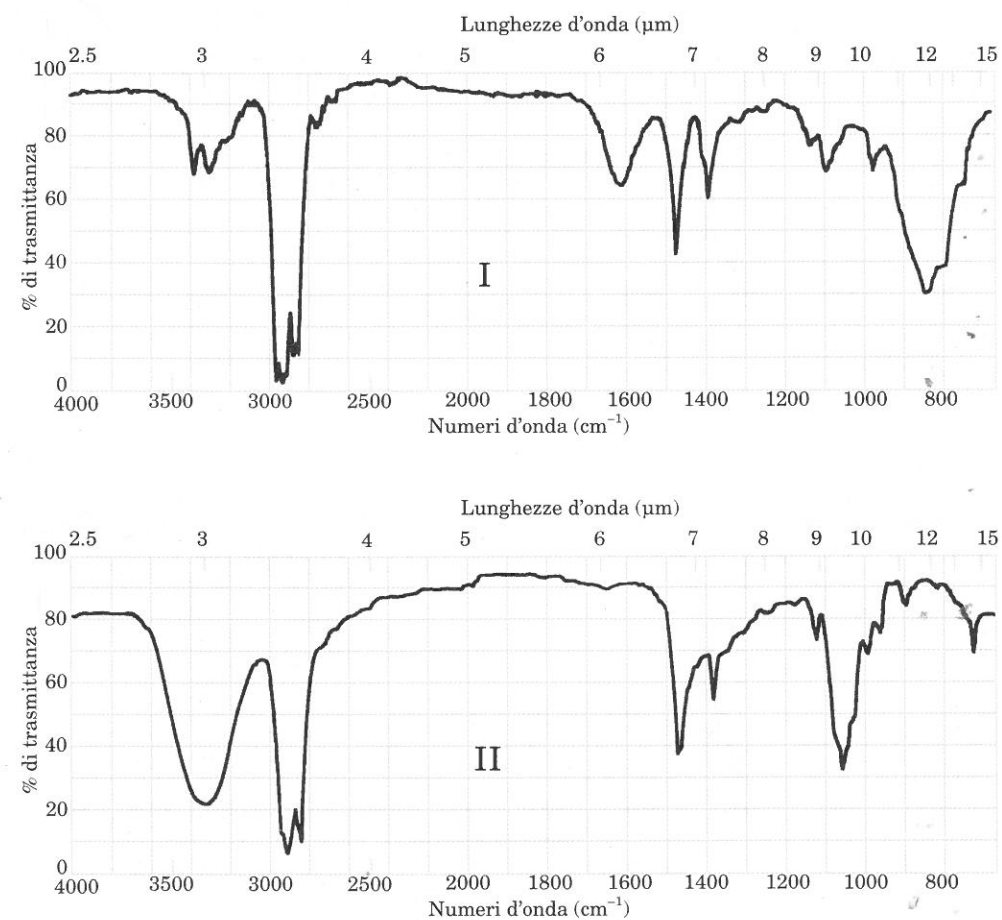


FIGURA 9.12 Spettri infrarossi relativi al Problema 9.3.

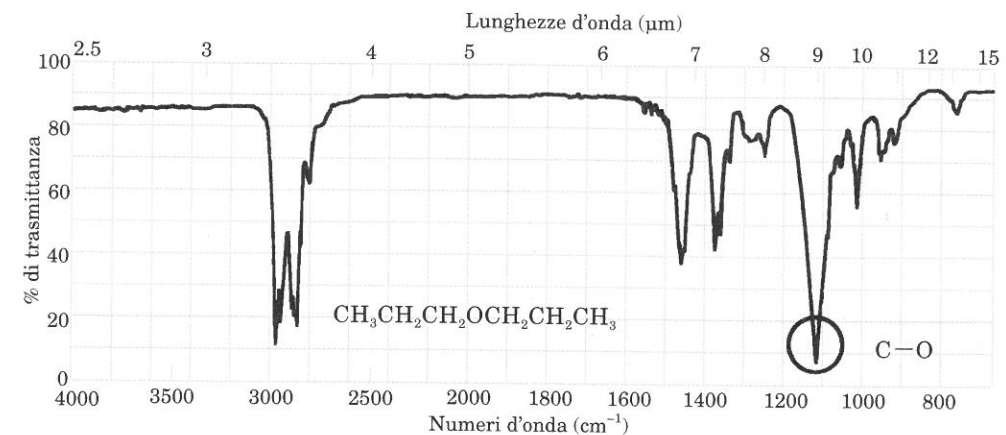


FIGURA 9.13 Spettro infrarosso del di-*n*-propil etere.

D. Eteri

Gli eteri presentano una banda di stiramento C—O nella zona delle impronte digitali a $1050\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$ ($7,9\text{--}9,5\text{ }\mu\text{m}$). Per l'elettronegatività dell'ossigeno, lo stiramento provoca un notevole cambiamento nel momento di legame: di conseguenza, l'assorbimento di C—O è intenso (Figura 9.13). Anche gli alcoli, gli esteri ed altri composti aventi legami semplici C—O, assorbono in tale zona.

PROBLEMA PER LO STUDIO

- 9.4 Un composto, il cui spettro infrarosso è riportato in Figura 9.14, reagisce a caldo con HI dando, come unico prodotto, ioduro d'etile. Qual è la struttura del composto? Assegnate le bande principali.

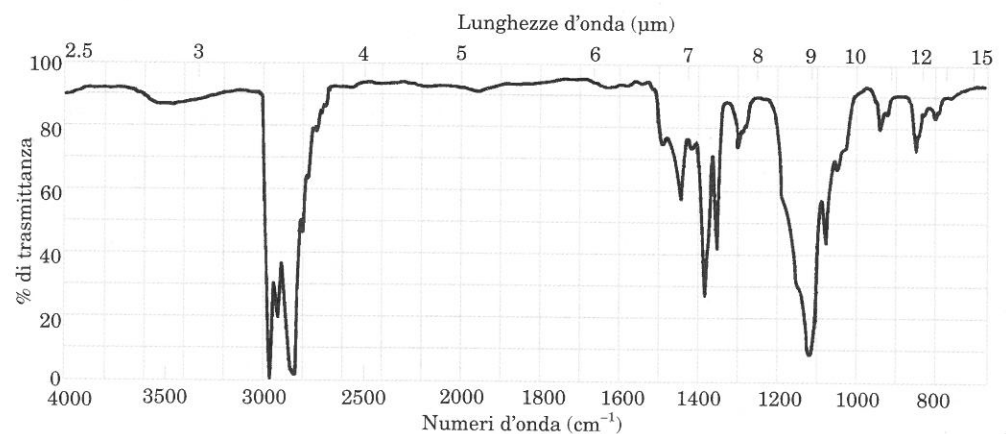


FIGURA 9.14 Spettro infrarosso del composto ignoto del Problema 9.4.

TABELLA 9.2 Vibrazioni di stiramento di alcuni composti carbonilici^a

Tipo di composto	Posizione dell'assorbimento	
	cm ⁻¹	μm
aldeide, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCH} \end{array}$	1720-1740	5.75-5.80
chetone, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCR} \end{array}$	1705-1750	5.71-5.87
acido carbossilico, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOH} \end{array}$	1700-1725	5.80-5.88
estere, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOR} \end{array}$	1735-1750	5.71-5.76

^a In ogni caso, R è saturo e alifatico. I composti con tensioni d'anello, coniugazione ed altri sostituenti possono cadere al di fuori degli intervalli indicati.

E. Composti carbonilici

Una delle più caratteristiche bande di uno spettro infrarosso corrisponde allo stiramento del carbonile. Si tratta di un segnale intenso, che può osservarsi tra 1640 e 1820 cm⁻¹ (5,5-6,1 μm).

Il gruppo carbonilico è presente in numerosi gruppi funzionali. L'esatta posizione dell'assorbimento del carbonile, la posizione di altre bande dello spettro infrarosso, ed altri dati spettroscopici (particolarmente di rnm), permettono di identificare il gruppo funzionale. La posizione a cui assorbe il C=O di aldeidi, chetoni, acidi carbossilici ed esteri, è indicata in Tabella 9.2.

Chetoni. Tra i composti carbonilici, i **chetoni** danno gli spettri infrarossi più semplici. Per un chetone alifatico, i segnali di stiramento intensi sono dovuti unicamente a C=O e C—H. Naturalmente, la presenza di altri gruppi funzionali può aumentare la complessità dello spettro. Lo spettro infrarosso di un chetone è riportato in Figura 9.15.

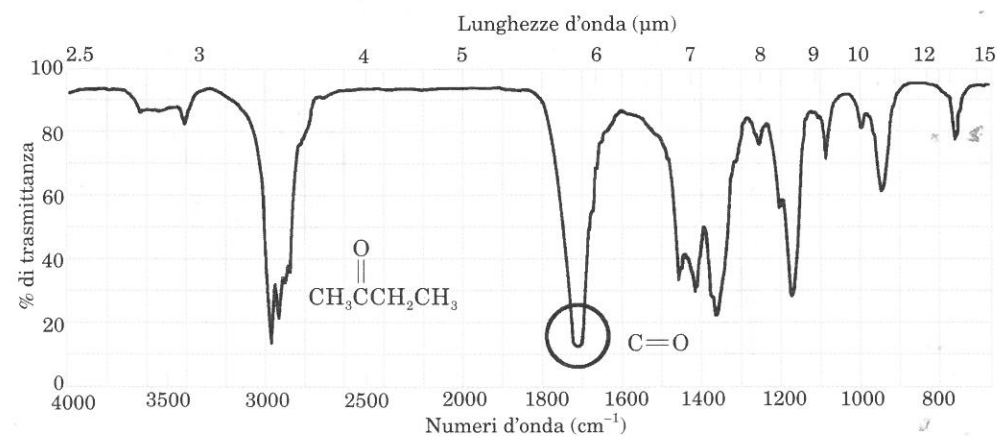


FIGURA 9.15 Spettro infrarosso di un chetone, il butanone.

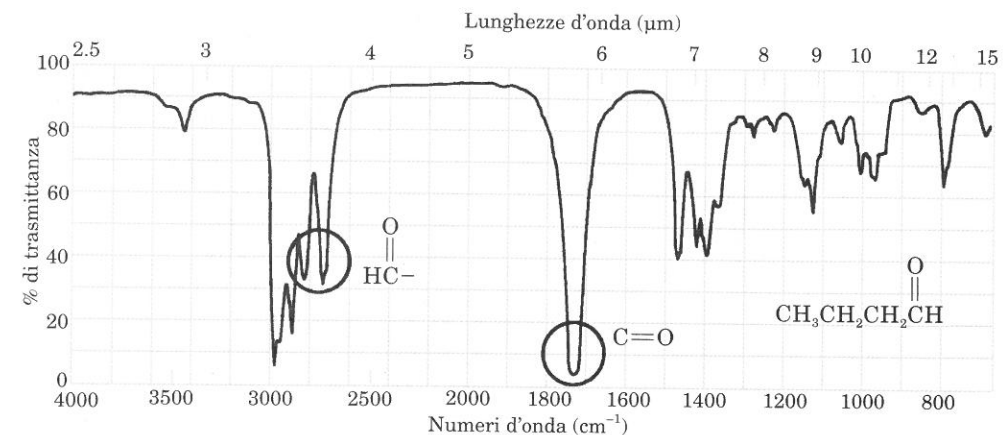


FIGURA 9.16 Spettro infrarosso di un aldeide: butanale.

Aldeidi. Le aldeidi danno spettri infrarossi molto simili a quelli dei chetoni. La differenza più significativa tra un'aldeide e un chetone è che l'aldeide ha un H legato al C carbonilico. Questo particolare C—H mostra due caratteristiche bande di stiramento (subito a destra dei segnali dei C—H alifatici) a 2820-2900 cm⁻¹ (3,45-3,55 μm) e 2700-2780 cm⁻¹ (3,60-3,70 μm). Entrambi questi segnali sono netti, ma deboli, e quello a 2900 cm⁻¹ (3,45 μm) può essere nascosto dall'assorbimento dovuto ai legami C—H (Figura 9.16). Il legame C—H aldeidico ha un assorbimento molto caratteristico di rnm. (Sezione 9.7). Se lo spettro infrarosso di un ignoto suggerisce trattarsi di un'aldeide, è bene esaminare lo spettro di rnm.

Acidi carbossilici. Gli acidi carbossilici presentano un tipico assorbimento per il gruppo C=O, ed una caratteristica banda per l'O—H; questa inizia a circa 3330 cm⁻¹ (3,0 μm) e si estende fino alla banda di assorbimento dei C—H alifatici (Figura 9.17). La diversa forma delle bande di assorbimento di un O—H carbossilico e di un O—H alcolico è attribuita al fatto che gli acidi carbossilici formano

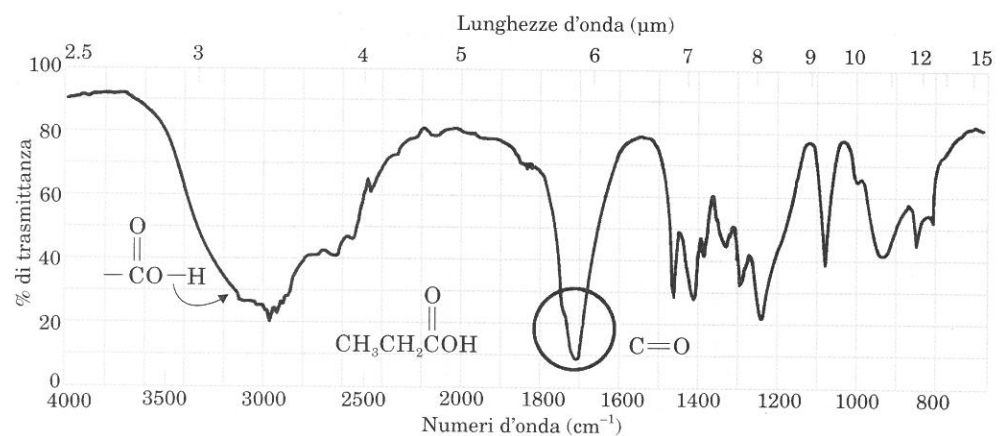


FIGURA 9.17 Spettro infrarosso di un acido carbossilico, l'acido propanoico.

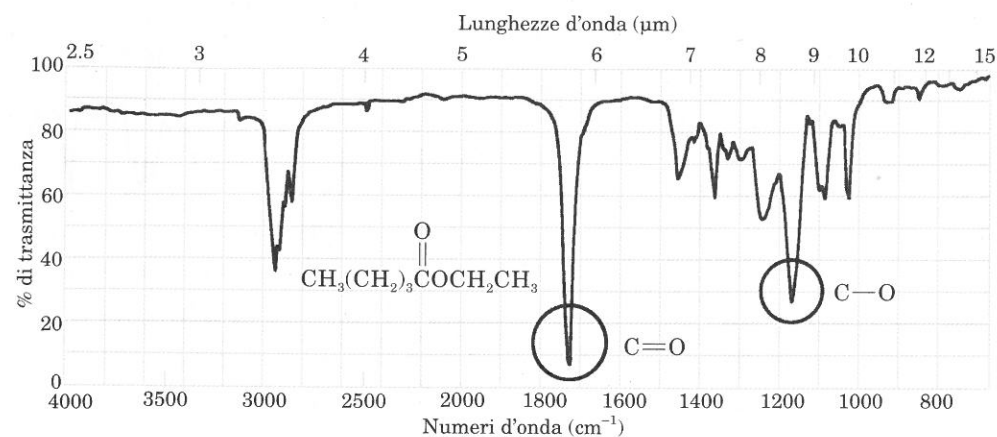
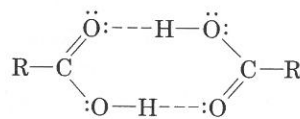


FIGURA 9.18 Spettro infrarosso di un estere: etil pentanoato.

dimeri, legati a ponti di idrogeno.



Esteri. Gli esteri presentano sia una banda tipica di C=O, sia una banda di C—O. Quest'ultima, come per gli eteri, si osserva nella zona delle impronte digitali, a 1110-1300 cm⁻¹ (7,7-9,0 μm), ed è spesso di difficile assegnazione; si tratta comunque sempre di una banda intensa, che permette, in molti casi, di distinguere gli esteri dai chetoni. La Figura 9.18 riporta lo spettro infrarosso di un estere.

PROBLEMA PER LO STUDIO

9.5 La Figura 9.19 riporta due spettri infrarossi. Quale appartiene a un chetone e quale a un estere? Motivate la risposta.

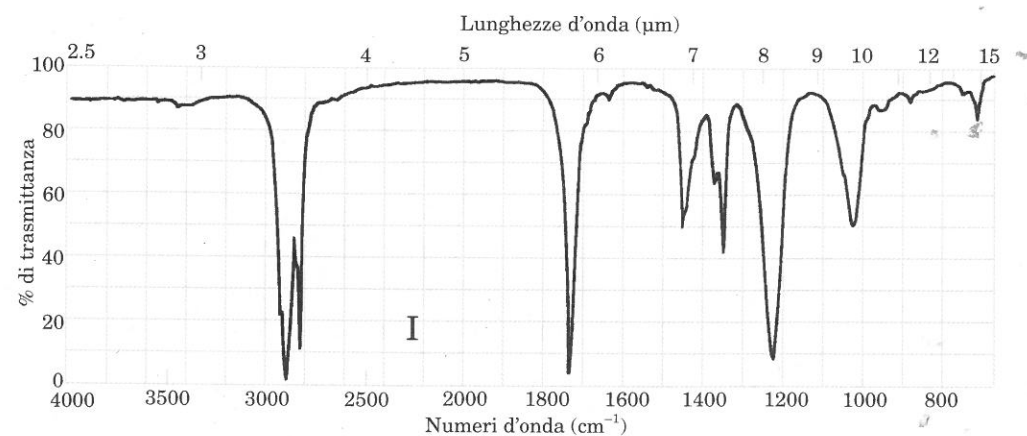


FIGURA 9.19 Spettri infrarossi dei composti ignoti del problema 9.5.

(segue)

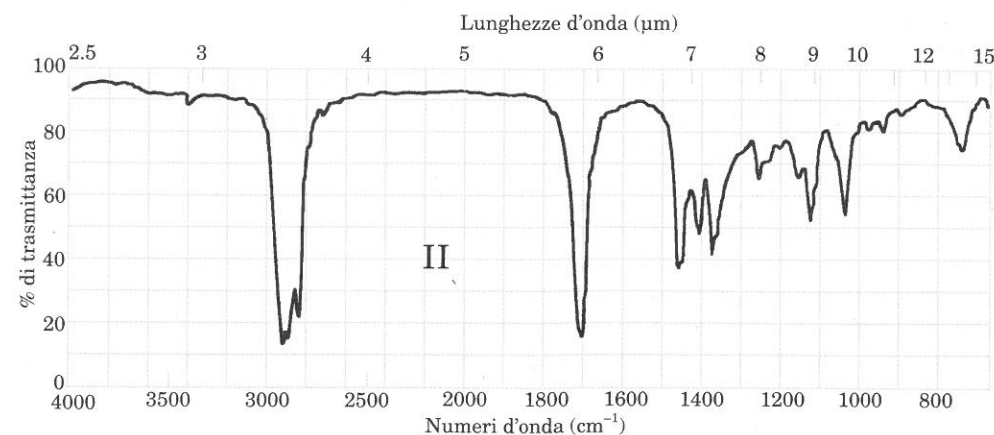


FIGURA 9.19 (continuazione) Spettri infrarossi dei composti ignoti del Problema 9.5.

SEZIONE 9.6

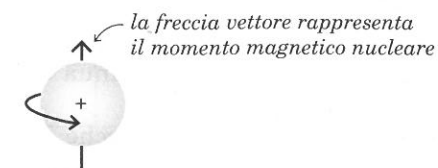
Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare

Dallo spettro infrarosso di un composto possiamo individuare i vari gruppi funzionali di una molecola organica, ma abbiamo scarse indicazioni sulla parte idrocarburica della molecola. **La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (rmn)** riempie questa lacuna, fornendoci informazioni sugli atomi di carbonio e idrogeno presenti nella molecola.

La spettroscopia di rmn si fonda sull'assorbimento di radio-onde da parte di alcuni nuclei di molecole organiche che si trovano in un forte campo magnetico. Prima di discutere gli spettri di rmn e il loro uso in chimica organica, consideriamo i principi fisici che danno origine al fenomeno della risonanza magnetica nucleare.

A. Origine del fenomeno della rmn

I nuclei degli atomi di tutti gli elementi si distinguono per *avere spin* o *non avere spin*. Un nucleo dotato di spin dà origine a un piccolo campo magnetico, descritto da un **momento magnetico nucleare**, cioè da un vettore.



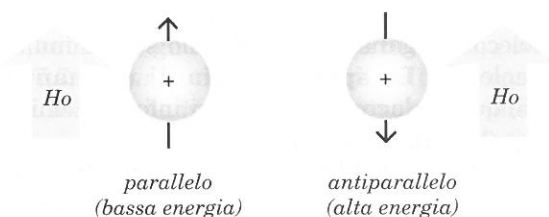
Per il chimico organico, gli isotopi più importanti dotati di spin nucleare sono ¹H e ¹³C; altrettanto importante è il fatto che i comuni isotopi del carbonio (¹²C) e dell'ossigeno (¹⁶O), non hanno spin nucleare. Tutti gli isotopi aventi spin nucleare possono essere usati nella spettroscopia di rmn. Differenti isotopi (¹H, ²H) o differenti elementi (¹H, ¹³C) con spin nucleare non assorbono energia ad una stessa combinazione tra forza del campo magnetico e radiofrequenza.

Cominceremo col descrivere la spettroscopia rmn relativa al protone, ^1H . La spettroscopia del ^{13}C verrà discussa nella Sezione 9.12.

Nella spettroscopia di rmn, un **campo magnetico esterno** viene generato per mezzo di un magnete permanente o di un elettromagnete. La forza di questo campo esterno è indicata con H_0 , e la sua direzione è rappresentata da una freccia.

Simbolo che rappresenta il campo magnetico esterno: H_0

Un protone rotante con il suo momento magnetico nucleare è simile, sotto molti aspetti, a una piccola barra magnetica. Quando molecole contenenti atomi di idrogeno sono poste in un campo magnetico esterno, il momento magnetico di ogni nucleo d'idrogeno si allinea con il campo magnetico esterno, in una delle due possibili orientazioni. (Si noti che si allineano solo i momenti magnetici dei *nuclei d'idrogeno*, non le molecole.) Le due orientazioni che il momento magnetico nucleare può assumere sono **parallela** e **antiparallela** al campo esterno. Nello stato **parallelo**, il momento magnetico del protone è rivolto nella *stessa direzione* del campo esterno. Nello stato **anti-parallelo**, il momento magnetico del protone si *oppon*e al campo esterno. In ogni istante, i protoni di un composto sono, approssimativamente, per metà nello stato parallelo e per metà nello stato antiparallelo.



Lo stato parallelo di un protone è leggermente più stabile dello stato antiparallelo. Per esposizione ad un'adatta radiofrequenza, il momento magnetico di una piccola frazione di protoni paralleli al campo magnetico assorbe energia, si inverte, e passa allo stato anti-parallelo, di energia più elevata. Dopo essere stato convertito allo stato anti-parallelo, un nucleo può cedere l'energia assorbita all'ambiente sotto forma di calore, ritornando in tal modo allo stato parallelo, di minor energia. Quando un campione viene analizzato con uno strumento accuratamente regolato, l'assorbimento e la perdita di energia da parte dei nuclei sono sufficientemente rapidi da mantenere un leggero eccesso di nuclei nello stato parallelo. Di conseguenza, il campione continua ad assorbire energia e si può osservare il segnale nello spettro.

La quantità di energia necessaria perché il momento magnetico di un protone passi da parallelo ad anti-parallelo, dipende, in parte, dalla forza di H_0 . Se si aumenta H_0 , la differenza di energia tra i due stati aumenta; conseguentemente, il nucleo resiste di più alla radiofrequenza che tende a influenzarlo, ed è necessaria una radiazione di maggiore energia, cioè di più alta frequenza.

Quando la particolare combinazione della forza del campo magnetico esterno e della radiofrequenza inverte il momento magnetico di un protone dallo stato parallelo a quello anti-parallelo, il protone è in **risonanza** (è un tipo di risonanza

diverso da quello delle strutture di risonanza del benzene). Il termine **risonanza magnetica nucleare** significa: "nuclei in risonanza in un campo magnetico".

Si potrebbe pensare che tutti i protoni entrassero in risonanza alla stessa combinazione di H_0 e radiofrequenza, ma non è così. Il campo magnetico realmente percepito da un protone in una particolare molecola risulta dalla combinazione di due campi: il campo applicato esterno (H_0) ed i **campi magnetici molecolari indotti**, modesti campi magnetici indotti nella molecola da H_0 . Il campo magnetico osservato da un protone è modificato anche dagli stati di spin dei protoni vicini, come vedremo più avanti. I protoni di una molecola risuonano a diverse combinazioni di H_0 e radiofrequenza perché si trovano in intorni molecolari (e magnetici) diversi. Noi siamo in grado di ottenere uno spettro dei diversi tipi di protoni proprio perché i protoni assorbono diversamente energia.

B. Lo spettro di rmn

Un diagramma schematico di uno spettrometro di rmn è riportato in Figura 9.20. Il campione si pone tra i poli del magnete, e si irradia con radioonde. Quando i protoni passano dallo stato parallelo allo stato anti-parallelo, un indicatore segnala l'assorbimento di energia.

In un tipo di spettrometri di rmn, la radiofrequenza è tenuta costante a 60 MHz (60 megaHerz = 60×10^6 Hz), e H_0 viene variato in uno stretto intervallo; la frequenza a cui si ha assorbimento di energia viene registrata ai vari valori di H_0 . Così, lo spettro di rmn è un grafico della quantità di energia assorbita (intensità, I) al variare della forza del campo magnetico.

La Figura 9.21 mostra due spettri di rmn del metanolo: la riproduzione di uno spettro autentico, ed una elaborazione tecnica. Nel secondo è riportata la direzione della variazione del campo, da un debole H_0 a un forte H_0 . Nei due spettri, si notano due picchi principali: il picco a sinistra è dovuto al protone del gruppo OH, il picco a destra ai protoni del gruppo CH_3 . I protoni che risuonano più facilmente, assorbono energia a minore H_0 e danno origine ad un segnale di assorbimento a **campi bassi** (verso sinistra). I protoni che risuonano con

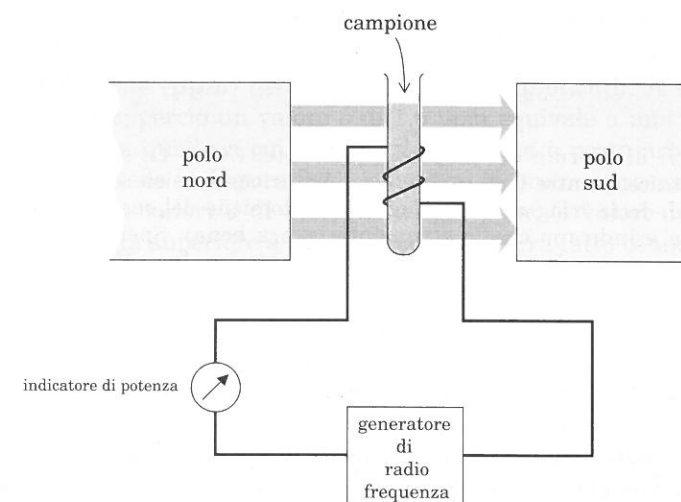


FIGURA 9.20 Diagramma schematico di uno spettrometro di rmn.

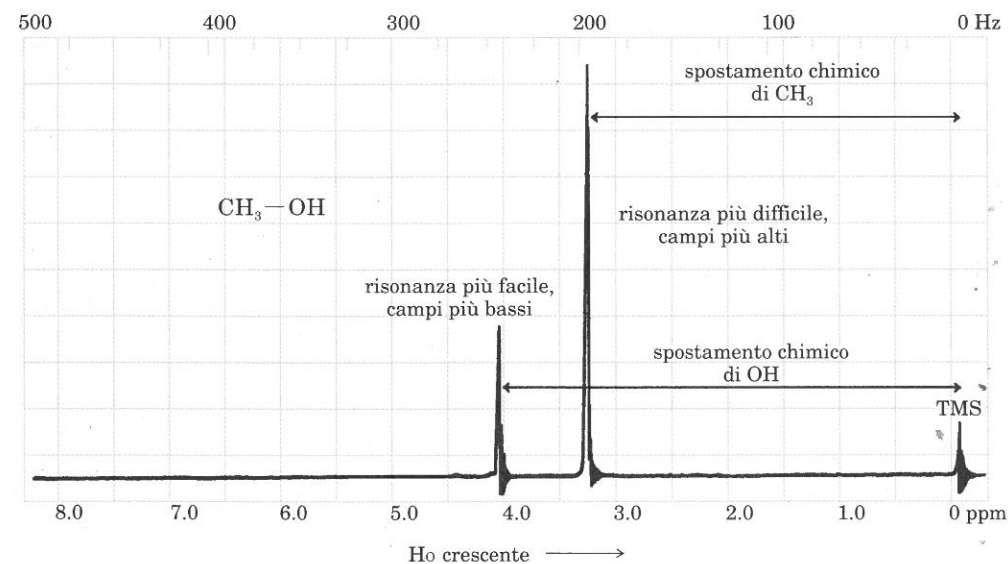
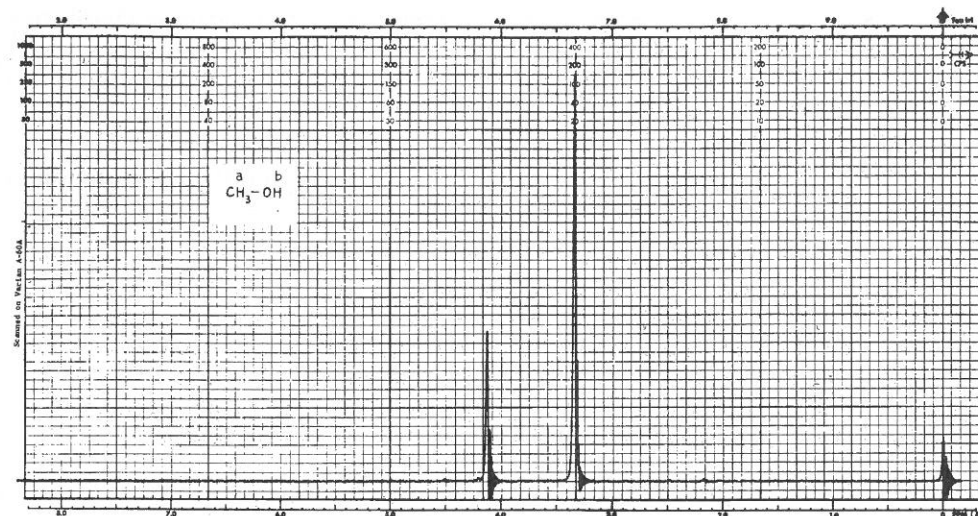


FIGURA 9.21 Spettri di ^1H rmn del metanolo (solvente: CCl_4). Lo spettro superiore riproduce quello autentico, mentre l'inferiore è un'elaborazione tecnica. (Le fluttuazioni a destra di ogni segnale, dette "ringing" sono dovute a distorsione del campo magnetico in una scansione rapida e indicano che lo strumento lavora bene). Spettro superiore: © Sadtler Research Laboratories, Division of Bio-Rad Laboratories, Inc., 1986.

maggior difficoltà assorbono energia a maggiore H_0 e danno un segnale a **campi alti** (verso destra).

La posizione dell'assorbimento di un protone in uno spettro rmn dipende dalla forza netta del campo magnetico localizzato che lo circonda. Tale campo localizzato risulta dal campo applicato H_0 e dal campo molecolare indotto a cui è soggetto il protone e che si oppone a quello applicato. Se il campo indotto attorno ad un

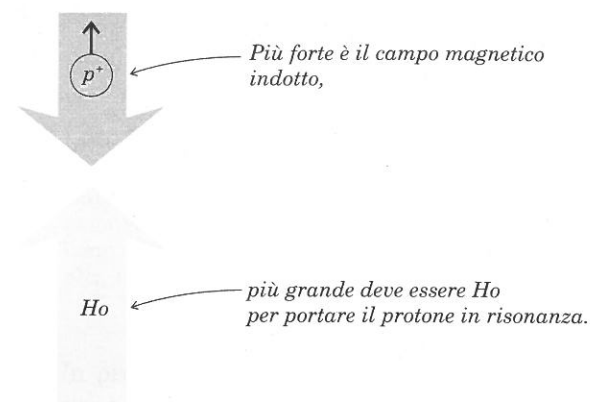


FIGURA 9.22 I campi molecolari indotti si oppongono al campo magnetico esterno applicato H_0 . La forza del campo magnetico molecolare indotto influenza, in parte, la forza di H_0 necessaria a portare in risonanza i protoni.

particolare protone è relativamente forte, la sua opposizione ad H_0 ne risulta accresciuta: di conseguenza è necessario aumentare l'intensità del campo applicato per portare il protone in risonanza. Questo particolare protone si definisce **schermato** ed il suo assorbimento si osserva a **campi alti** nello spettro. D'altro canto, se il campo indotto attorno al protone è relativamente debole, un campo applicato più debole è sufficiente a portare il protone in risonanza. Un protone di questo tipo è detto **deschermato** ed il suo assorbimento compare a **campi bassi** (Figura 9.22).

Schermo e deschermo sono due termini relativi. Per poter ottenere misure quantitative, si deve avere un riferimento preciso. Si è scelto, come composto di riferimento, il tetrametil-silano (TMS), $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, i cui protoni assorbono all'estremità destra di uno spettro di rmn. Quasi tutti i tipi di protoni presenti nei composti organici assorbono a campi più bassi del TMS. In pratica, si aggiunge ad ogni campione da esaminare una piccola quantità di TMS; si osserva sullo spettro il segnale del TMS e qualsiasi segnale dovuto al campione in esame. La differenza tra la posizione a cui assorbe il TMS e quella di un particolare protone costituisce lo **spostamento chimico**. In Figura 9.21 compare il segnale del TMS, rispetto al quale sono indicati gli spostamenti chimici.

Gli spostamenti chimici sono riportati in **valori δ** (delta), e rappresentano **parti per milione (ppm) della radiofrequenza applicata**. A 60 MHz, 1,0 ppm è uguale a 60 Hz; perciò un valore δ di 1,0 ppm equivale a una posizione 60 Hz più bassa rispetto a quella a cui assorbe il TMS, che è posto arbitrariamente a zero ppm. Come si vede in Figura 9.21, i due tipi di protoni presenti in CH_3OH hanno rispettivamente valori δ di 3,4 ppm e 4,15 ppm. (I valori di δ sono nella scala inferiore; la scala superiore è in Hz; al suo uso verrà fatto cenno nella Sezione 9.10)

SEZIONE 9.7

Campi magnetici molecolari indotti

A. Campi indotti da elettroni sigma

Qualsiasi atomo di idrogeno presente in un composto organico, è legato al carbonio, all'ossigeno, o a qualche altro atomo, mediante un legame sigma. Il campo magnetico esterno provoca un movimento rotatorio degli elettroni dei legami sigma: si ha così un piccolo campo magnetico molecolare indotto che si oppone ad H_0 (Figura 9.23).

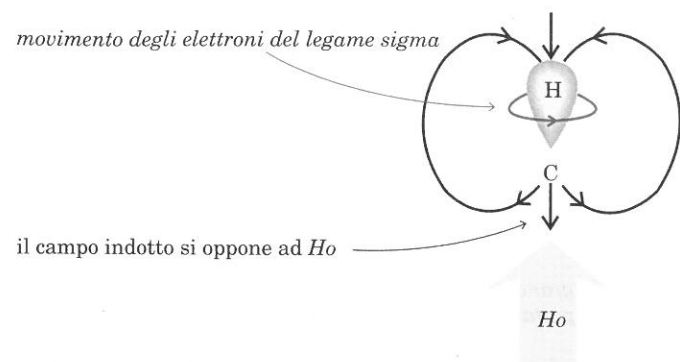
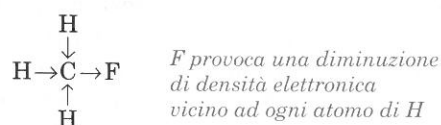


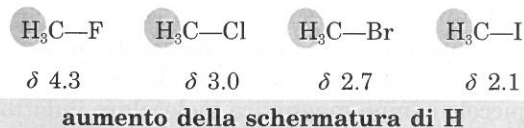
FIGURA 9.23 Il campo indotto dal movimento circolare degli elettroni del legame sigma si oppone ad H_0 in vicinanza del protone. (Per semplicità, la figura riporta un unico legame CH di una molecola organica).

Per portare il protone in risonanza, la forza del campo esterno deve essere un po' più alta per annullare l'effetto del campo indotto; il protone assorbe quindi a campi più alti rispetto ad un ipotetico protone nudo. La forza del campo indotto dipende dalla densità elettronica vicina all'atomo di idrogeno nel legame sigma. Quanto più alta è la densità elettronica, tanto più grande è il campo indotto (e l'assorbimento si osserva a campi corrispondentemente più alti).

La densità elettronica di un legame covalente carbonio-idrogeno dipende dall'elettronegatività degli altri atomi legati al carbonio. Consideriamo un esempio specifico. Il legame C—F in CH_3F è polare: l'atomo di fluoro ha una parziale carica negativa, e l'atomo di carbonio ha una parziale carica positiva. Per la parziale carica positiva del carbonio, gli elettroni di ogni legame sigma C—H sono attratti verso il carbonio, e quindi lontano dall'atomo di idrogeno. In precedenza, nell'ambito della discussione sulla stabilità dei carbocationi, si era detto che la polarizzazione dei legami ad opera di centri positivi o negativi è definita come *effetto induttivo*. Lo spostamento di densità elettronica verso un elemento elettronegativo (F) è un nuovo esempio di effetto induttivo. In questo caso, l'effetto elettrone-attrattore del fluoro fa sì che vi sia una maggiore densità elettronica vicino al fluoro stesso, ed una minore densità elettronica nei pressi di ogni atomo di idrogeno. I protoni di CH_3F sono quindi deschermati e assorbono a campi bassi rispetto ai protoni di CH_4 .



La serie seguente di alogenuri metilici mostra come la schermatura dei nuclei di idrogeno aumenti al calare dell'elettronegatività dell'atomo legato al $-\text{CH}_3$:



PROBLEMA CAMPIONE

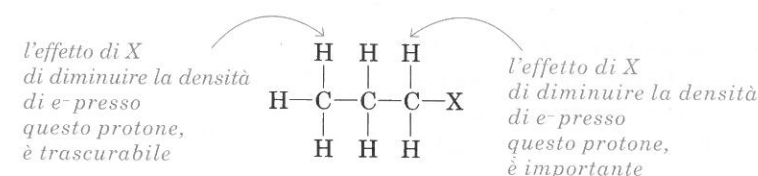
Quali dei protoni segnati sono più schermati? Quali i più deschermati? Quali sono le rispettive posizioni degli assorbimenti di rmn?



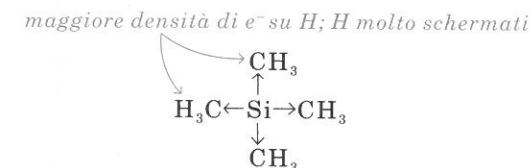
Soluzione: il cloro è più elettronegativo dello iodio, che a sua volta è più elettronegativo dell'idrogeno. Perciò, in (a) vi sono i protoni più deschermati, che assorbono a campi più bassi; in (b) i protoni più schermati, che assorbono a campi più alti; in (c) i protoni intermedi.

Un protone legato ad un atomo di carbonio cui è legato un atomo elettronegativo, è più deschermato dei protoni legati agli altri atomi di carbonio di una molecola. La Figura 9.31 (pag. 352) riporta lo spettro del cloruro d'etile. Il segnale a 1,5 ppm corrisponde ai protoni del CH_3 , mentre i protoni deschermati di CH_2Cl assorbono a campi molto più bassi, a δ 3,55. (La complessità di questi picchi sarà discussa più avanti)

L'effetto induttivo di un atomo elettronegativo si riduce rapidamente quando sono interposti altri legami sigma. Negli spettri di rmn, l'effetto induttivo di un atomo elettronegativo è trascurabile al terzo carbonio dall'atomo elettronegativo.



Nei composti organici sono presenti vari elementi più elettronegativi del carbonio; il loro effetto induttivo è elettrone-attrattore, ed i protoni ne risultano deschermati. Il silicio, al contrario, è meno elettronegativo del C; il legame Si—C è polarizzato in modo che il carbonio porta una parziale carica negativa. Gli elettroni del legame C—H di un gruppo Si— CH_3 sono respinti dal C negativo verso gli atomi di H e l'effetto induttivo è *elettrone-repulsivo*. I protoni di un gruppo SiCH_3 sono notevolmente schermati per l'aumento di densità elettronica vicino ad essi. Questo è il motivo per cui i protoni del TMS assorbono a campi alti, e il TMS fornisce un utile segnale di riferimento in uno spettro di rmn.

B. Campi indotti da elettroni π

Consideriamo ora i campi magnetici molecolari indotti dagli *elettroni π* . Questi campi magnetici sono *direzionali* (cioè non simmetrici). Quando una proprietà varia al variare della direzione in cui è misurata, si dice **anisotropa**. Poiché gli effetti dei campi molecolari indotti da elettroni π non sono uguali in tutte le direzioni, si chiamano **effetti di anisotropia**. (Ricordiamo che gli effetti

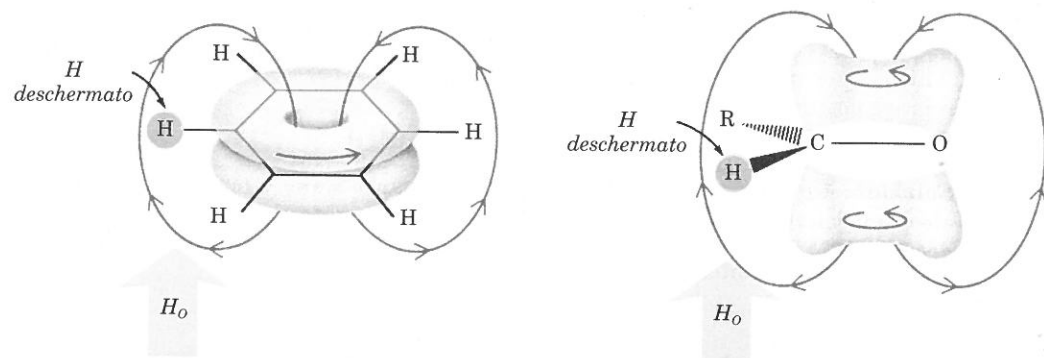


FIGURA 9.24 La circolazione di elettroni π nel benzene o in un'aldeide induce un campo magnetico che descherma i protoni adiacenti. (Tutti i protoni del benzene sono deschermati).

induttivi, invece, si fanno sentire in modo simmetrico sul protone.) Gli effetti di anisotropia si manifestano in aggiunta ai campi molecolari, sempre presenti, degli elettroni dei legami sigma.

Nel benzene, gli elettroni π sono delocalizzati nell'anello. Per influenza di un campo magnetico esterno, questi elettroni *circolano nell'anello*; questa circolazione, chiamata **corrente d'anello**, induce un campo magnetico molecolare che ha la geometria indicata in Figura 9.24. (Non tutte le molecole del benzene si allineano come indicato nella Figura, che mostra l'effetto risultante delle forze vettoriali).

Questo campo indotto aumenta H_0 in vicinanza dei protoni del benzene. Per portare i protoni arilici in risonanza, basta quindi un campo applicato minore

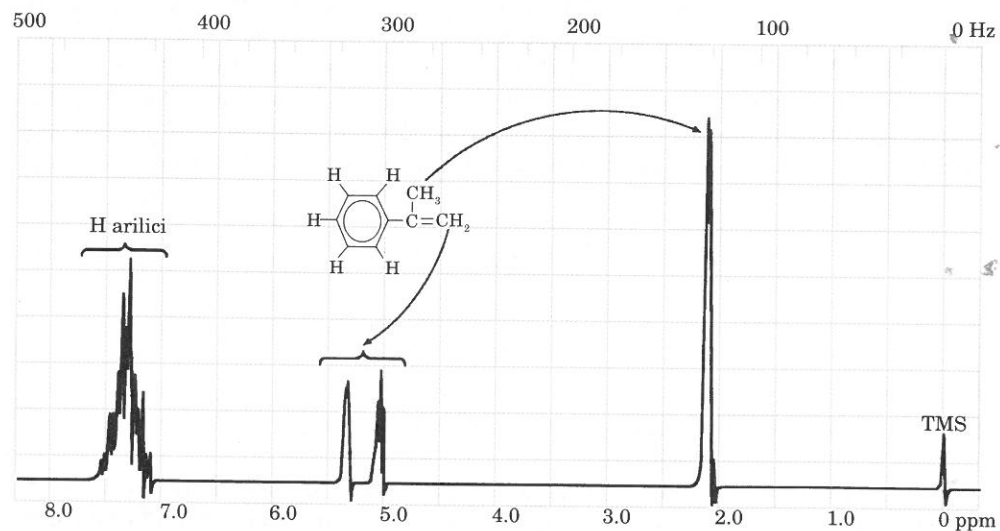


FIGURA 9.25 Spettro di ^1H rmn del 2-fenilpropene: si notano gli assorbimenti dei protoni arilici, vinilici e metilici.

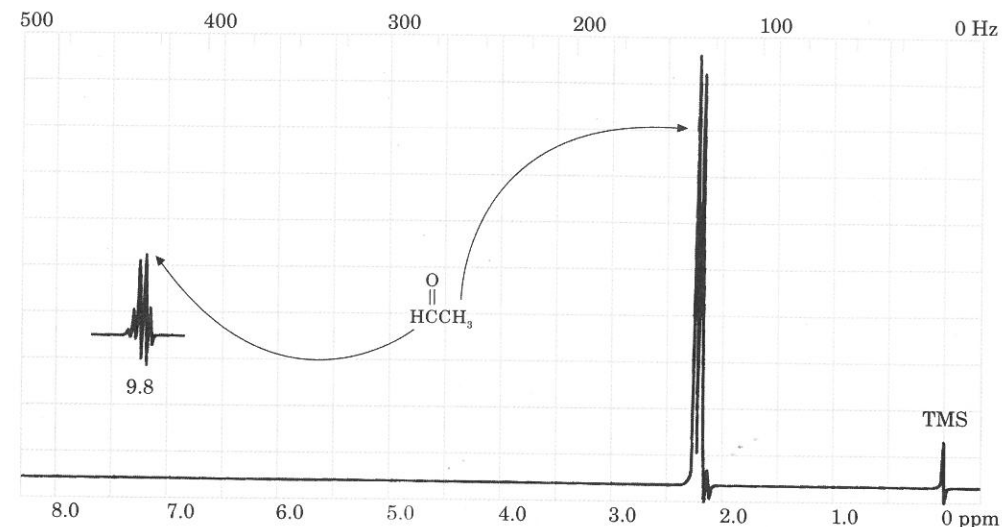


FIGURA 9.26 Spettro di ^1H rmn dell'acetaldeide; si noti, in offset, l'assorbimento del protone aldeidico.

di quello necessario per i protoni alchilici. In conclusione, i protoni arilici sono deschermati, e assorbono a campi più bassi dei protoni alchilici.

Un'analoga situazione si osserva per i protoni vinilici e aldeidici. In entrambi i casi, gli elettroni π sono messi in movimento ed inducono un campo che si somma al campo applicato in vicinanza del protone $=\text{CH}$ (Figura 9.24). Un protone legato al carbonio sp^2 di $\text{C}=\text{O}$ o di $\text{C}=\text{C}$ assorbe a campi più bassi di un protone alchilico.

La Figura 9.25 riporta lo spettro di rmn di un composto con protoni arilici, vinilici e metilici. È evidente, nello spettro, che i protoni vinilici assorbono a campi più bassi rispetto al CH_3 , e che i protoni arilici assorbono a campi ancor più bassi.

La Figura 9.26 riporta lo spettro di un'aldeide. Il protone aldeidico è spostato a campi molto bassi, sia per effetti di anisotropia, sia per l'effetto elettron-attrattore dell'ossigeno carbonilico. Per la combinazione degli effetti, l'assorbimento del protone aldeidico è a campi molto bassi (9-10 ppm), fuori dalla scansione di alcuni spettrometri. Lo strumento permette la scansione a campi più bassi di quelli normali: il risultato dell'esplorazione di questa regione (8-20 ppm), tracciato sopra la scansione standard di rmn, è indicato come **scansione offset**.

C. Sommario degli effetti indotti

La presenza di un atomo elettronegativo fa diminuire la densità elettronica attorno a un protone, per **effetto induttivo**. Tale protone è deschermato e assorbe a campi bassi. Nei composti aromatici, negli alcheni e nelle aldeidi, un protone legato al carbonio sp^2 è deschermato da **effetti di anisotropia**, ed assorbe a campi ancor più bassi. La Figura 9.27 e la Tabella nella pagina interna di copertina riassumono tipiche posizioni di assorbimento.

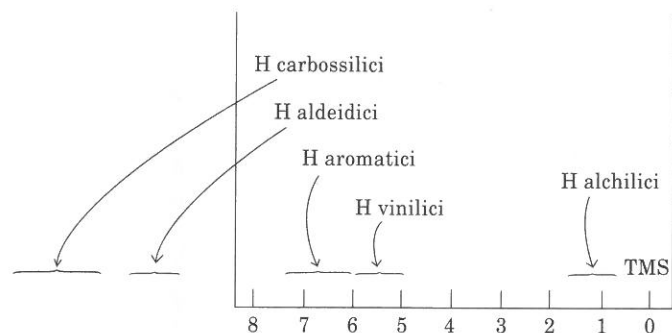


FIGURA 9.27 Posizioni relative di assorbimento da parte di protoni nello spettro di ^1H rnm.

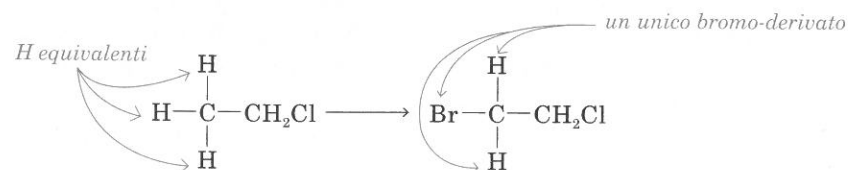
SEZIONE 9.8

Contiamo i protoni

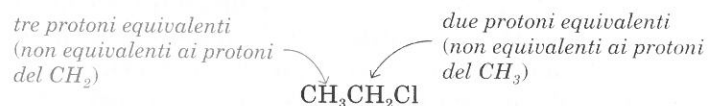
A. Protoni equivalenti e non equivalenti

Protoni aventi lo stesso intorno magnetico in una molecola, hanno lo stesso spostamento chimico in uno spettro di rnm; sono definiti **protoni magneticamente equivalenti**. I protoni che si trovano in intorni magnetici diversi, hanno spostamenti chimici diversi, e sono definiti **protoni non equivalenti**.

L'equivalenza in spettroscopia di rnm si identifica generalmente con l'equivalenza chimica. Nel cloruro d'etile, i tre protoni metilici sono equivalenti magneticamente e chimicamente; se, in una reazione chimica, uno qualsiasi di questi protoni viene sostituito, si ottiene lo stesso prodotto, e non più isomeri. Ciò è evidenziato nel seguente esempio: la sostituzione di uno dei protoni metilici con il bromo dà lo stesso prodotto, 1-bromo-2-cloroetano.



Anche i due protoni del gruppo CH_2Cl sono equivalenti tra loro. Invece, i tre protoni del gruppo CH_3 non sono equivalenti ai due protoni del gruppo CH_2 .



I tre protoni del CH_3 hanno lo stesso spostamento chimico e assorbono tutti alla stessa posizione nello spettro di rnm. I due protoni del CH_2 sono deschermati

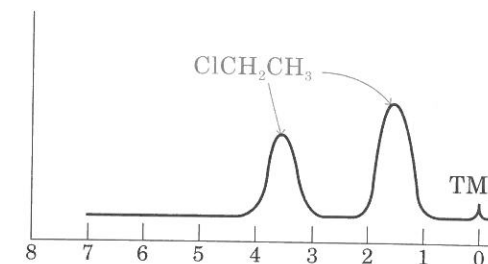
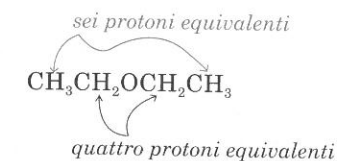


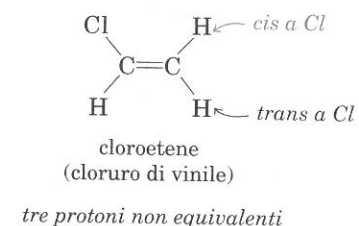
FIGURA 9.28 Schematizzazione dello spettro di ^1H rnm a bassa risoluzione di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$.

rispetto ai protoni metilici, e hanno uno spostamento chimico maggiore. Uno spettro del cloruro d'etile, ottenuto a bassa risoluzione, apparirebbe come lo spettro stilizzato di Figura 9.28.

I protoni *equivalenti* non devono essere necessariamente sullo stesso atomo di carbonio. Per esempio, l'etere dietilico possiede solo due tipi di protoni equivalenti, i protoni dei CH_3 e quelli dei CH_2 .



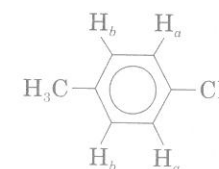
L'impedimento alla rotazione e la geometria di una molecola possono influenzare l'equivalenza dei protoni. Per esempio, poiché la rotazione attorno al doppio legame carbonio-carbonio è impedita, nel cloroetene (cloruro di vinile) il protone *cis* rispetto a Cl ha un intorno diverso da quello *trans*. Entrambi questi protoni hanno intorno diverso dal protone sul carbonio C—Cl: in conclusione, i tre protoni del cloruro di vinile sono *non equivalenti*.



PROBLEMA CAMPIONE

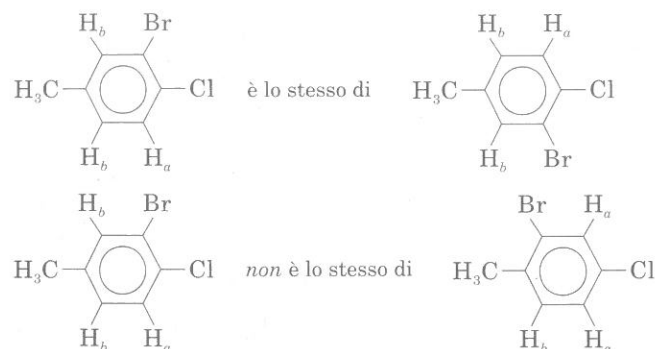
Identificare i protoni chimicamente equivalenti e i protoni non equivalenti nel *p*-clorotoluene (1-cloro-4-metilbenzene).

Soluzione:



i tre protoni del metile sono equivalenti, i due protoni H_a sono equivalenti; i due protoni H_b sono equivalenti; protoni metilici, H_a , e H_b sono non equivalenti

La sostituzione di uno dei due protoni indicati con H_a da parte di Br porta ad uno stesso composto; cosa analoga risulta dalla sostituzione di uno de due contrassegnati H_b . Il prodotto ottenuto dalla sostituzione di un H_a non è però lo stesso di quello ottenuto dalla sostituzione di un H_b .



B. Area dei picchi

In uno spettro di ^1H rmn le aree sottese dai vari picchi sono nello stesso rapporto del numero di atomi di idrogeno che danno origine a ciascun segnale. Nel caso del cloruro d'etile (Figura 9.29) il rapporto è 2:3. (Si noti che non è importante l'altezza del picco, ma che invece lo è l'area sottesa dal picco.)

PROBLEMA CAMPIONE

Quanti tipi di protoni equivalenti vi sono in ciascuna delle seguenti strutture? Quali aree relative hanno le corrispondenti bande di assorbimento di rmn?



Soluzione: (a) due, 6:1; (b) due, 3:2; (c) tre, 3:2:2 (3 per CH_3 , 2 per i protoni arilici adiacenti all'ossigeno, 2 per i protoni arilici adiacenti al cloro)

In generale, gli spettrometri di rmn sono dotati di un **integratore**, che misura l'area sottesa dai vari picchi nello spettro. L'integrazione appare come una serie di gradini corrispondenti ai segnali dello spettro; l'altezza del gradino è proporzionale

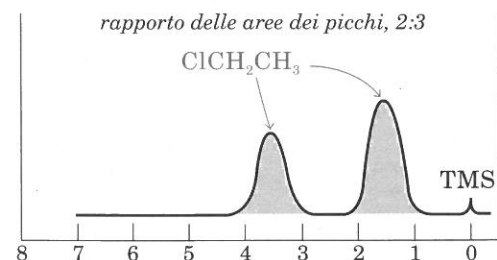


FIGURA 9.29 Spettro di ^1H rmn di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ a bassa risoluzione, stilizzato, per mettere in evidenza l'area sottesa dai picchi.

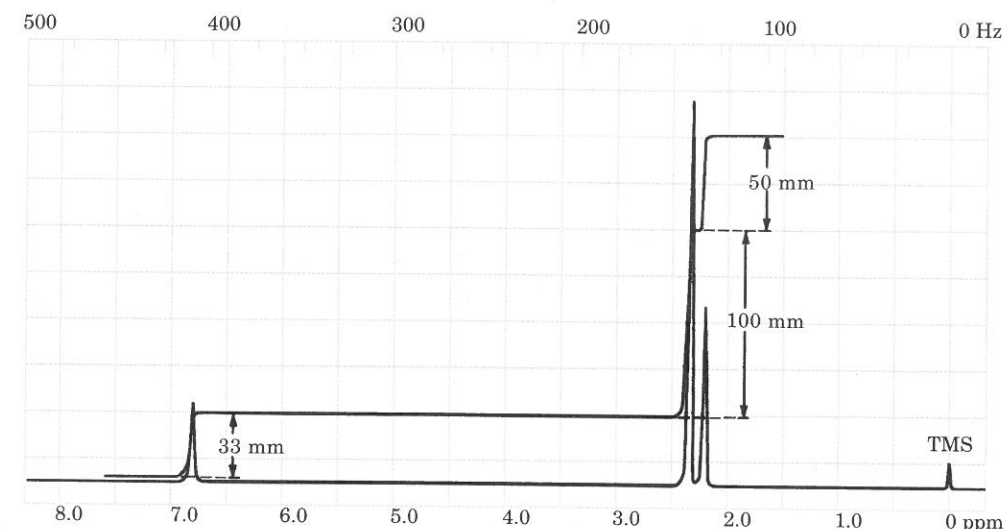
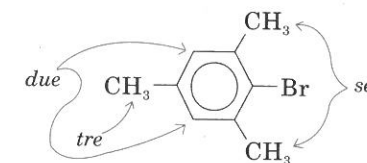


FIGURA 9.30 Spettro di ^1H rmn di 1-bromo-2,4,6-trimetilbenzene; si noti la curva d'integrazione.

all'area sotto il picco. Dalle altezze relative dei gradini della curva d'integrazione, si possono determinare le aree relative sottese dai picchi. L'altezza dei gradini della curva d'integrazione della Figura 9.30, misurata con una riga millimetrata, corrisponde a 33 mm, 100 mm, e 50 mm. Per trovare i numeri relativi ai protoni equivalenti, questi valori si trasformano in rapporti tra piccoli numeri interi, 2:6:3. Possiamo infine confrontare questi numeri con i numeri dei protoni della nota struttura 1-bromo-2,4,6-trimetilbenzene: troviamo che c'è corrispondenza.



In questo libro, invece di riportare le curve d'integrazione, indicheremo le aree relative come numeri posti direttamente sopra i picchi d'assorbimento dei corrispondenti protoni (Figura 9.31).

PROBLEMA CAMPIONE

La curva d'integrazione di uno spettro di rmn presenta quattro gradini, con altezze relative di 90, 36, 37 e 54 mm. Calcolare il rapporto dei vari tipi di protoni nel composto in esame.

Soluzione:

1. Si divide ogni altezza per la più piccola (in questo caso, 36 mm):

$$\frac{90 \text{ mm}}{36 \text{ mm}} = 2,5 \quad \frac{36 \text{ mm}}{36 \text{ mm}} = 1,0 \quad \frac{37 \text{ mm}}{36 \text{ mm}} = 1,0 \quad \frac{54 \text{ mm}}{36 \text{ mm}} = 1,5$$

2. Ogni quoziente viene moltiplicato per un numero che trasformi i quozienti nei più piccoli possibili numeri interi (arrotondando, se necessario). In questo caso, moltiplicando i quozienti per 2, si ottiene il rapporto 5:2:2:3. Il rapporto tra i numeri di protoni non equivalenti è 5:2:2:3.

PROBLEMA PER LO STUDIO

- 9.6 La curva d'integrazione di uno spettro di ¹H rmn mostra due gradini alti 62.5 mm e 20.8 mm. Quali dei seguenti composti è compatibile con tale spettro?
 (a) CH₃CH₃ (b) CH₃CH₂CH₃ (c) CH₃CH₂CH₂CH₃

SEZIONE 9.9

Accoppiamento di spin

Nelle Figure 9.28 e 9.29 si è presentato uno spettro stilizzato, a bassa risoluzione, del cloruro d'etile. Se si aumenta la risoluzione (cioè la sensibilità), i segnali si risolvono, cioè si suddividono in gruppi di segnali (Figura 9.31). Questo tipo di suddivisione è chiamato **suddivisione di spin**: è provocata dalla presenza di **protoni vicini** (protoni su un carbonio adiacente), non equivalenti ad altri protoni. I protoni che suddividono reciprocamente i rispettivi segnali si dicono in **accoppiamento di spin**.



Perché i protoni presentano accoppiamento di spin? La suddivisione del segnale deriva dai due stati di spin (parallelo e anti-parallelo) dei protoni vicini.

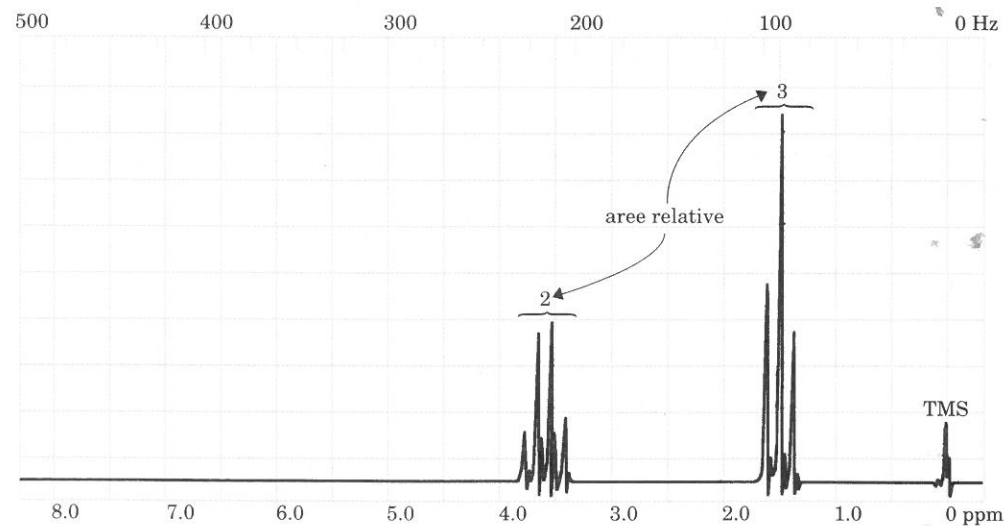
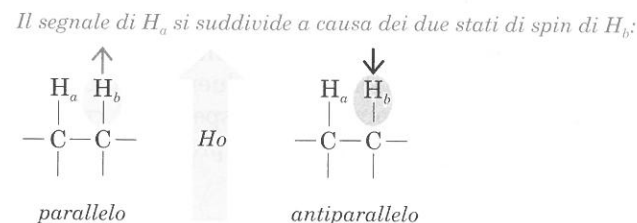


FIGURA 9.31 Spettro di ¹H rmn del cloruro d'etile, CH₃CH₂Cl.



Lo spin di un protone genera un momento magnetico. Se lo spin del protone vicinale (H_b nella formula precedente) è parallelo al campo magnetico applicato (H₀), il suo momento magnetico *si somma* ad H₀; conseguentemente, il primo protone (H_a) "vede" un campo un po' più forte, ed entra in risonanza ad un campo applicato leggermente più basso. Se il protone vicinale è nello stato antiparallelo ad H₀, il suo momento magnetico *fa diminuire* il campo magnetico attorno al primo protone. Nel secondo caso, un campo magnetico leggermente più alto è necessario per far entrare in risonanza il protone. Poiché circa metà dei nuclei H_b sono paralleli e metà sono antiparalleli, è come se, in ogni istante, vi fossero nel composto due tipi di H_a: quelli aventi un H_b vicinale in uno stato di spin parallelo e quelli aventi un H_b vicinale in uno stato di spin antiparallelo. Di conseguenza, osserviamo due picchi per H_a, invece di un unico picco.

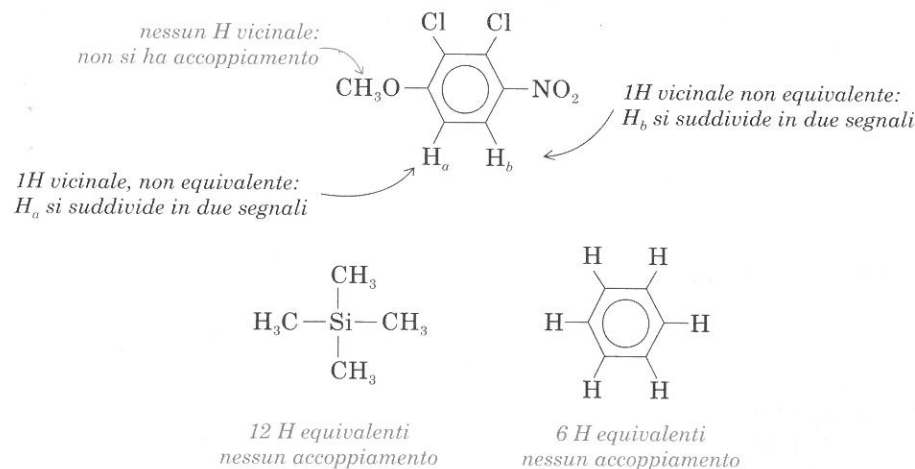
Nell'assorbimento di rmn di un particolare protone (o di un gruppo di protoni equivalenti), possiamo prevedere il numero di picchi dovuti all'accoppiamento, contando il numero di protoni non equivalenti vicini al protone in questione, e aggiungendo 1. Questa è la **regola di n + 1**.

Questi 3 protoni equivalenti vedono due protoni vicini non equivalenti. La loro banda di rmn si suddivide in 2 + 1 = 3 picchi.

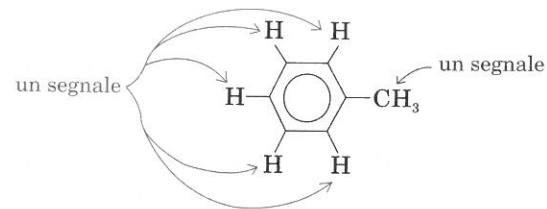
Questi 2 protoni equivalenti vedono tre protoni vicini non equivalenti. La loro banda di rmn si suddivide in 3 + 1 = 4 picchi.



Protoni aventi uguale spostamento chimico non provocano reciproca suddivisione dei segnali. Solo protoni vicini che hanno spostamenti chimici diversi causano accoppiamento (suddivisione). Ecco alcuni esempi:



In alcuni casi, gli intorni magnetici di protoni chimicamente non equivalenti sono così simili, che i protoni presentano identici spostamenti chimici: ne consegue che non si ha accoppiamento di spin. Per esempio, il toluene ha quattro gruppi di protoni chimicamente non equivalenti, eppure il suo spettro di rnm presenta solo due segnali (uno per i protoni del CH_3 ed uno per i protoni del ciclo).

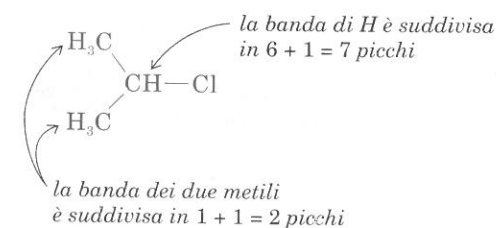


Riassumendo, lo **spostamento chimico** di un particolare protone è determinato dal campo magnetico molecolare che lo circonda. L'**area** di una banda di assorbimento è determinata dal numero di protoni equivalenti che danno origine alla banda stessa. La **suddivisione di un segnale per accoppiamento di spin** dipende dal numero di protoni vicini non equivalenti al protone che dà il segnale.

PROBLEMA CAMPIONE

Prevedete lo schema di accoppiamento per i protoni del 2-cloropropano.

Soluzione:



PROBLEMA PER LO STUDIO

9.7. Per ogni tipo di protoni indicato, prevedete il numero di picchi di rnm, secondo la regola $n + 1$.



SEZIONE 9.10

Suddivisione dei segnali

A. Il singoletto

Un protone che non ha protoni vicini non equivalenti dà un unico picco, chiamato **singoletto**. Lo spettro di rnm della *p*-metossibenzaldeide (Figura 9.32), mostra due singoletti, uno per i protoni del gruppo OCH_3 , l'altro per il protone del gruppo CHO.

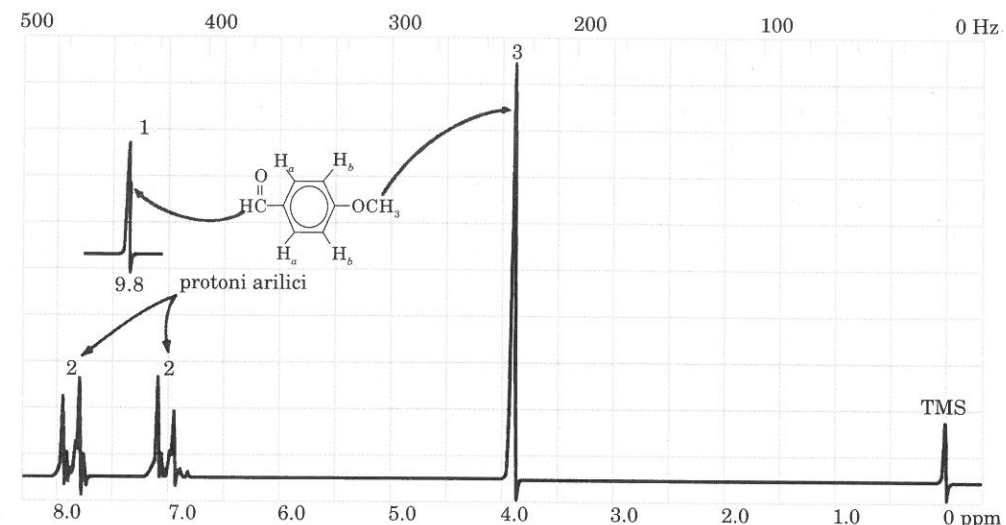
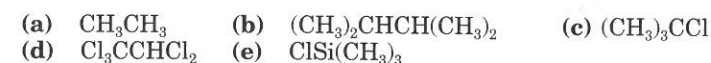


FIGURA 9.32 Spettro di ^1H rnm della *p*-metossibenzaldeide. (Si noti il segnale in offset del protone aldeidico: V. Sezione 9.7B).

PROBLEMI PER LO STUDIO

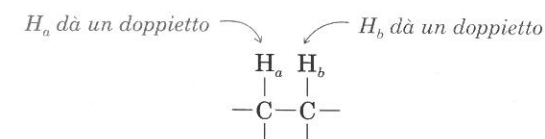
9.8 Quale dei seguenti composti presenta almeno un singoletto nello spettro di rnm?



9.9 Quanti picchi vi attendete di trovare nello spettro di rnm di: (a) cicloesano e (b) benzene?

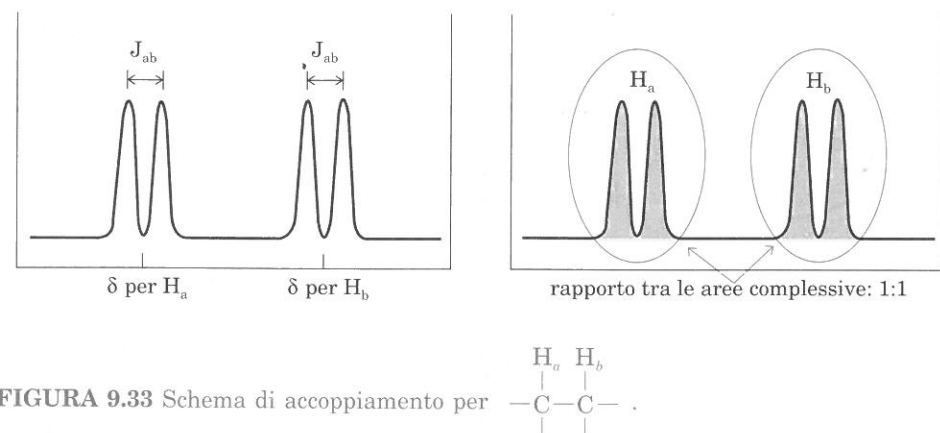
B. Il doppietto

Un protone avente un protone vicinale, non equivalente, dà un segnale suddiviso in due picchi, cioè un doppietto. Nel seguente esempio, si ha una coppia di doppietti, uno per ogni protone.



Nello spettro di rnm della parziale struttura qui sopra riportata, il valore δ per ciascun protone coincide con il *centro* di ciascun doppietto (Figura 9.33). Le aree relative sottese dai doppietti, in questo caso, stanno nel rapporto 1:1, il che riflette il fatto che ogni doppietto è dovuto all'assorbimento da parte di un protone. (I due picchi di ogni doppietto hanno un rapporto ideale di 1:1; in pratica, il rapporto può variare un po', come può vedersi per i protoni arilici in Figura 9.32.)

La separazione tra i due picchi di un doppietto si chiama **costante di accoppiamento J**; essa varia con l'intorno dei protoni e con le reciproche interazioni

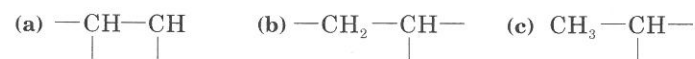
FIGURA 9.33 Schema di accoppiamento per $\begin{array}{c} H_a \quad H_b \\ | \quad | \\ -C-C- \\ | \quad | \end{array}$.

geometriche (poiché gli accoppiamenti sono causati da forze interne, le costanti di accoppiamento non dipendono dalla forza di H_0). Il simbolo J_{ab} significa costante di accoppiamento di H_a suddiviso da H_b o di H_b suddiviso da H_a . Per ogni paio di protoni accoppiati, il valore J è uguale nei due doppietti. I valori di J , per convenzione, sono riportati in Hz; la scala superiore, in Hz, permette di valutare le J . Ad esempio, la costante di accoppiamento di protoni non equivalenti, vicini, legati ad atomi di carbonio liberi di ruotare, è di circa 7 Hz.

Lo spettro della *p*-metossibenzaldeide (Figura 9.32) mostra un paio di doppietti nella regione aromatica. I due protoni H_a sono equivalenti; i due protoni H_b sono pure equivalenti; H_a e H_b sono vicini e non equivalenti; quindi i rispettivi segnali si suddividono in una coppia di doppietti. I due picchi del doppietto non sono perfettamente simmetrici; i picchi interni del "sistema AB" sono più alti, per un fenomeno detto "effetto tetto".

PROBLEMA PER LO STUDIO

9.10 Supponendo che lo spettro di rmn di ciascuna delle seguenti strutture parziali mostri due gruppi di picchi, definite il numero dei picchi di ogni gruppo (usate la regola $n + 1$).



PROBLEMI CAMPIONE

Specificare se nello spettro di rmn dei seguenti alogenuri alchilici vi sono dei doppietti.



Soluzione: I protoni sottolineati appaiono come doppietti: (a) $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CHCl}_2$; (b) nessun doppietto; (c) $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{HClCH}_3$ come un doppietto e non come paio di doppietti. (Perché?)

Per i composti del precedente problema, indicare le aree relative totali di tutte le bande di assorbimento.

Soluzione: (a) 3:1 (b) 3:2:2 (c) 6:1

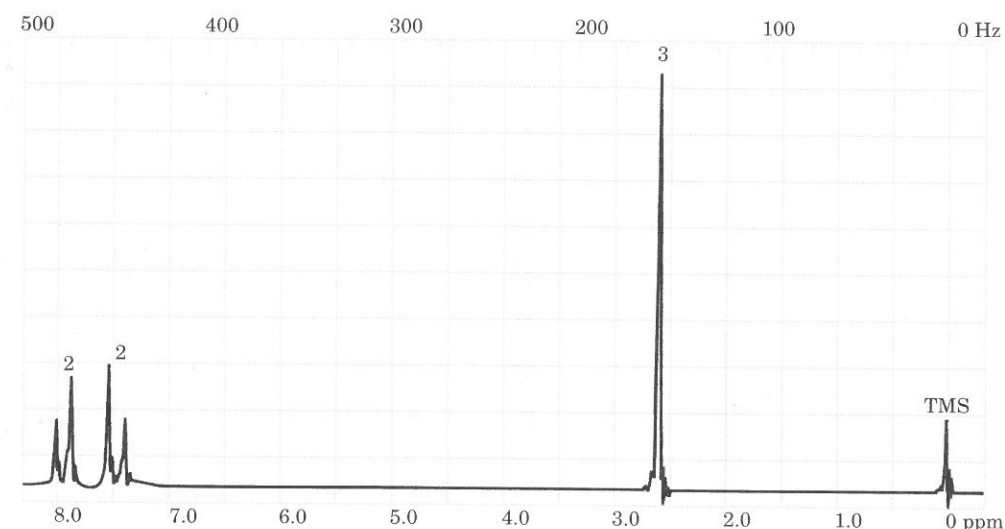
Quanti singoletti e quanti doppietti vi attendete nello spettro di rmn dei seguenti composti aromatici?



Soluzione: (a) due singoletti (CH_3 e OCH_3) e due doppietti per i protoni arilici; (b) un singoletto (NH_2) e due doppietti.

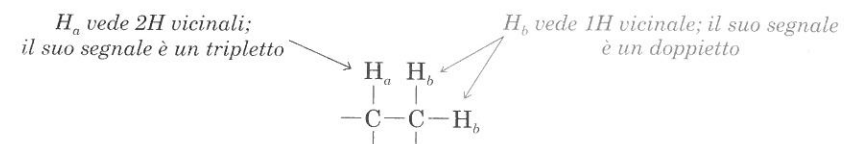
PROBLEMA PER LO STUDIO

9.11 Lo spettro di rmn di un aril chetone (ArCR), $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}$, è riportato in Figura 9.34. Qual è l'esatta struttura?

FIGURA 9.34 Spettro di ^1H rmn dell'ignoto aril chetone del Problema 9.11.

C. Il tripetto

Se un protone (H_a) vede due protoni vicini, equivalenti tra di loro, ma non equivalenti ad H_a il segnale di rmn di H_a è un **tripetto** ($2 + 1 = 3$). Se i due protoni H_b sono equivalenti, l'accoppiamento con H_a fa sì che il segnale di H_b sia suddiviso in un doppietto.



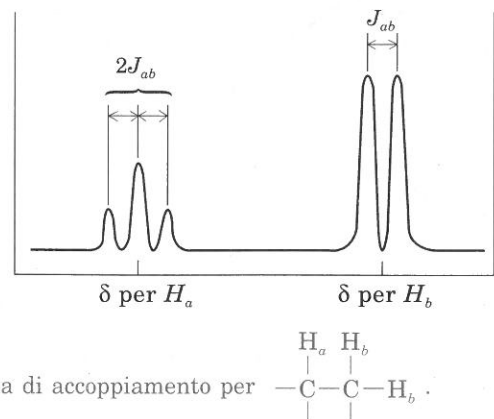


FIGURA 9.35 Schema di accoppiamento per $-\text{C}-\text{C}-\text{H}_b$.

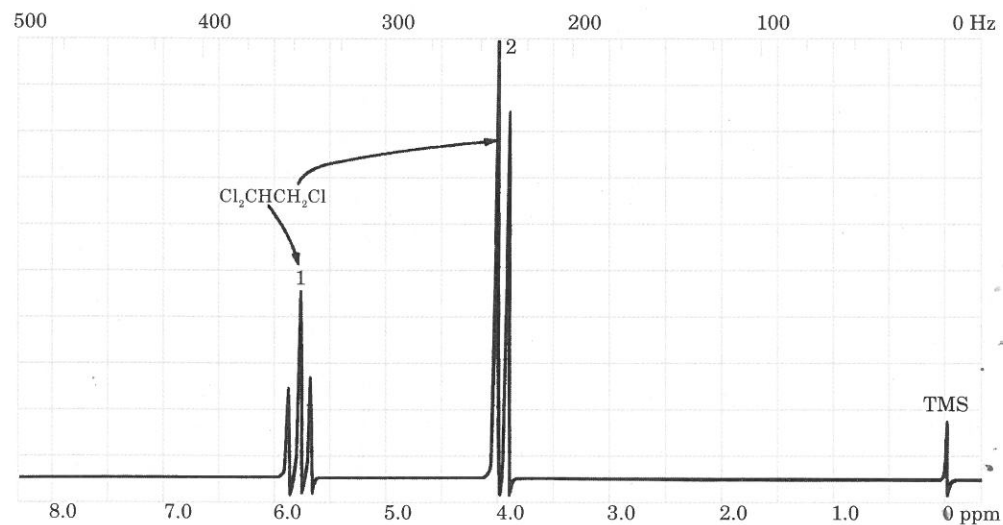
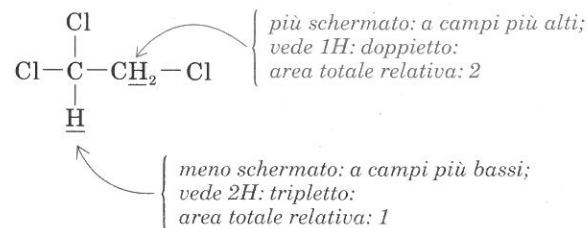


FIGURA 9.36 Spettro di ^1H rmn dell'1,1,2-tricloroetano.

Lo spettro di assorbimento di rmn dei tre protoni della precedente struttura parziale, consiste quindi di un doppietto e di un tripletto. I picchi del tripletto hanno la stessa separazione J dei picchi del doppietto. La larghezza totale del tripletto è uguale a $2J$ (Figura 9.35). Le aree sottese dal tripletto completo e dal doppietto completo sono nel rapporto di 1 per H_a a 2 per H_b . (Le aree relative nel tripletto, sono invece, per i motivi di cui si tratterà nella Sezione 9.11, nel rapporto 1:2:1.).

Lo spettro di rmn dell'1,1,2-tricloroetano presenta un doppietto e un tripletto (Figura 9.36).

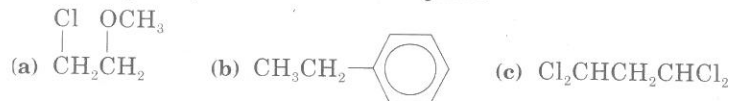


PROBLEMA PER LO STUDIO

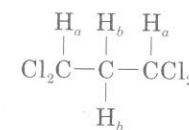
9.12 Spiegate perché il protone del gruppo Cl_2CH nell'1,1,2-tricloroetano è più deschermato dei protoni del gruppo CH_2Cl .

PROBLEMA CAMPIONE

Quale dei seguenti composti presenta (tra i vari segnali) un tripletto? Quanti tripletti presenta ciascun composto?



Soluzione: (a) due tripletti, uno per ogni CH_2 ; (b) un tripletto per CH_3 ; (c) due tripletti, H_a accoppiato a $2H_b$ ed H_b accoppiato a $2H_a$.



PROBLEMA PER LO STUDIO

9.13 La Figura 9.37 riporta lo spettro di ^1H rmn del 2-feniletil acetato. Assegnate ciascun segnale ai vari protoni presenti.

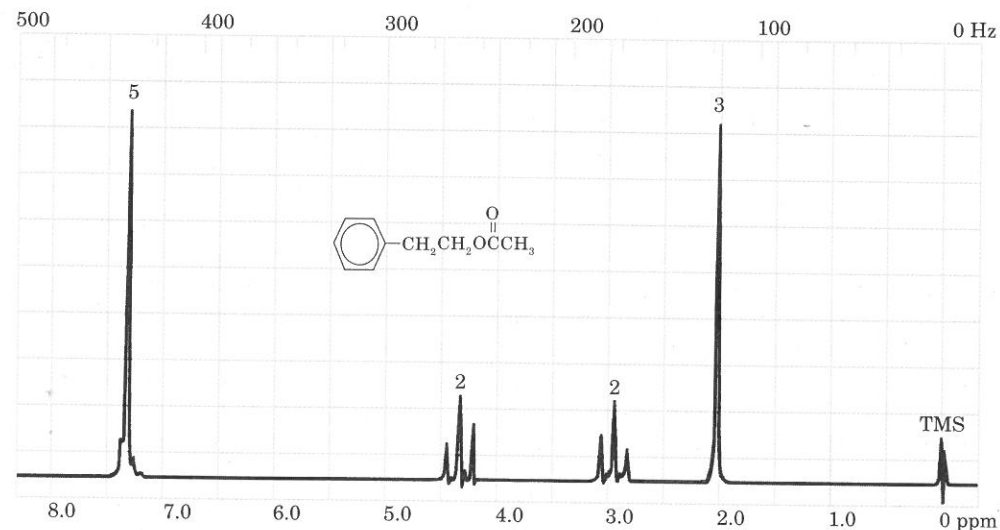
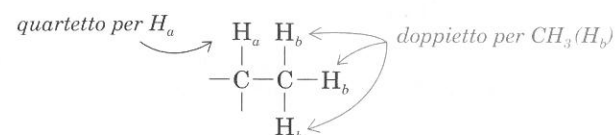


FIGURA 9.37 Spettro di ^1H rmn del 2-feniletil acetato.

D. Il quartetto

Consideriamo un composto con un gruppo metilico ed un protone non equivalente su un carbonio adiacente.



I tre protoni equivalenti del metile (H_b) vedono un protone vicinale e appaiono nello spettro come un doppietto di area totale relativa 3 (per i tre protoni).

Il segnale di H_a è un quartetto (3 + 1), poiché H_a vede tre protoni vicini. I valori di J tra ciascun paio di picchi del quartetto è uguale al valore di J tra i picchi del doppietto. L'area totale relativa del quartetto di H_a è 1; le aree relative dei segnali nel quartetto stanno nel rapporto 1:3:3:1. (Figura 9.38).

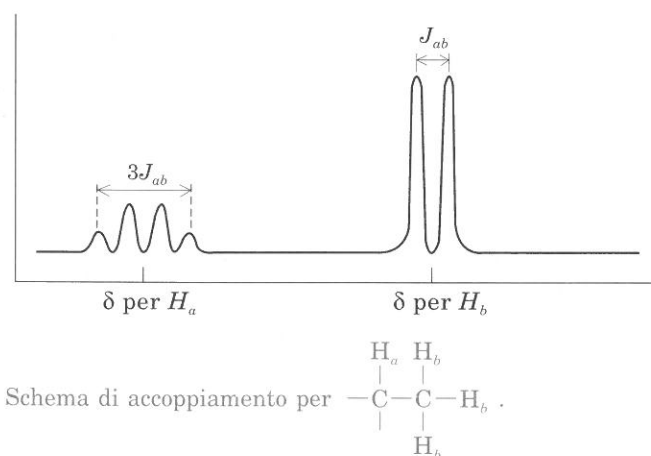


FIGURA 9.38 Schema di accoppiamento per $-C-C-H_b$.

Il gruppo etile (CH_3-CH_2), assai comune nei composti organici, presenta un caratteristico spettro di rnm, costituito da un tripetto ed un quartetto.

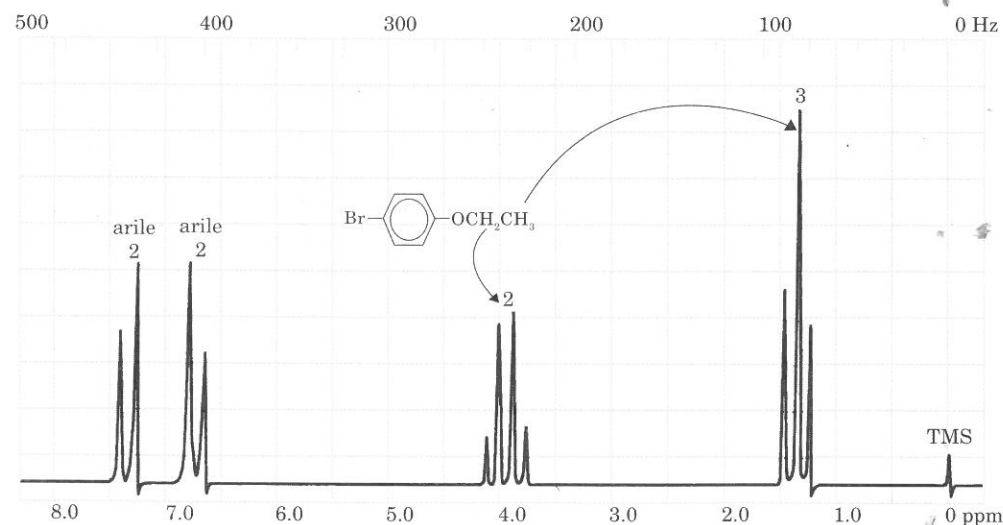
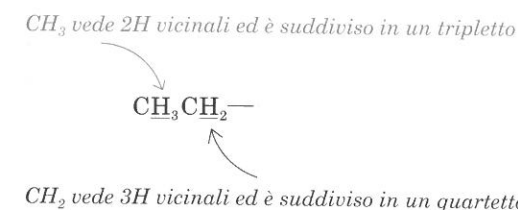


FIGURA 9.39 Spettro di 1H rnm con segnali caratteristici di un gruppo etile.



Anche gli spostamenti chimici di un gruppo etile sono caratteristici. Il CH_2 è spesso legato ad un atomo elettronegativo, quale l'ossigeno, che descherma i due protoni. Il quartetto del CH_2 si presenta quindi a campi più bassi, mentre il tripetto per il CH_3 , più schermato, si osserva a campi più alti. Lo spettro di rnm del cloruro di etile (Figura 9.31), mostra i tipici assorbimenti del gruppo etile. Un'analogia situazione caratteristica del gruppo etile, cioè un tripetto a campi più alti, ed un quartetto a campi più bassi, si ha nello spettro del 4-bromofenil etil etere (Figura 9.39).

PROBLEMA PER LO STUDIO

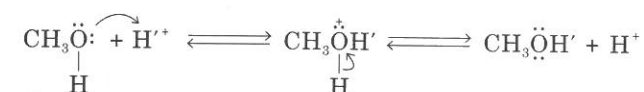
9.14 Assegnate ai tre spettri di rnm della Figura 9.40 una delle strutture seguenti:

- (a) $CH_3CO_2CH_2CH_3$ (b) CH_3CH_2- $-I$ (c) $CH_3CO_2CH(CH_3)_2$
- (d) $CH_3CH_2CH_2NO_2$ (e) CH_3CH_2I (f) $(CH_3)_2CHNO_2$

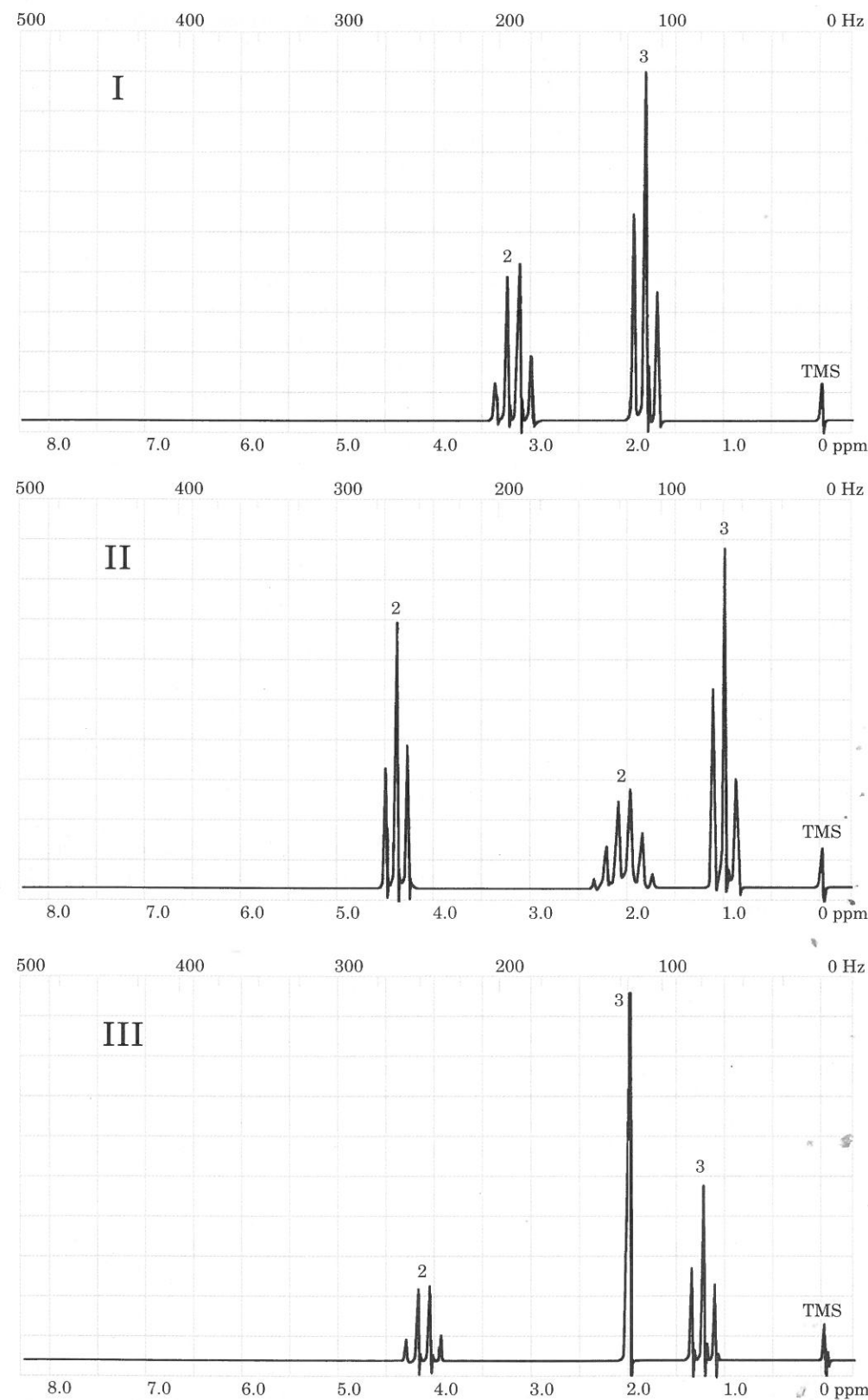
E. Scambio chimico e legami a idrogeno

Per quanto discusso sull'accoppiamento di protoni vicini, potremmo attenderci di vedere nello spettro del metanolo (Figura 9.21, pag. 342), un doppietto (per i protoni del metile) ed un quartetto (per il protone del gruppo OH). Questo è esattamente quello che si vede se lo spettro è misurato a bassa temperatura (-40°) o in solventi trattati in modo particolare, come CCl_4 accuratamente deacidificato con Na_2CO_3 . Se lo spettro del metanolo viene misurato a temperatura ambiente o in solventi ordinari, si vedono solo due singoletti.

L'assenza di accoppiamento è dovuto al fatto che le molecole dell'alcol reagiscono rapidamente tra di loro a temperatura ambiente, in presenza di tracce di acido, e i protoni si scambiano in un processo detto **scambio chimico**. Questo scambio è così rapido che i protoni vicini non risentono dei rispettivi stati di spin: essi vedono solo un valore medio di zero. Anche le ammine RNH_2 e R_2NH subiscono scambio chimico.



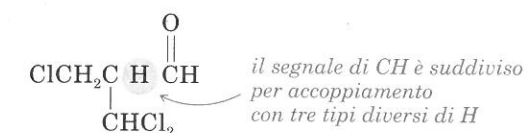
Di particolare importanza per il chimico organico è il fatto che la posizione dei segnali dei protoni dei gruppi OH ed NH dipende dal solvente, dalla temperatura e dalla concentrazione, per la presenza dei legami di idrogeno. Ad esempio, in un solvente che non forma legami d'idrogeno (CCl_4), a bassa concentrazione (1% o minore), OH assorbe a valori di δ di circa 0,5 ppm. Alle maggiori concentrazioni

FIGURA 9.40 Spettri di ^1H rmn per il Problema 9.14.

che si hanno abitualmente, per i legami di idrogeno tra le molecole di alcol, si ha $\delta = 4-5,5$ ppm. In solventi che formano legami di idrogeno, l'assorbimento di OH può trovarsi a campi ancora più bassi.

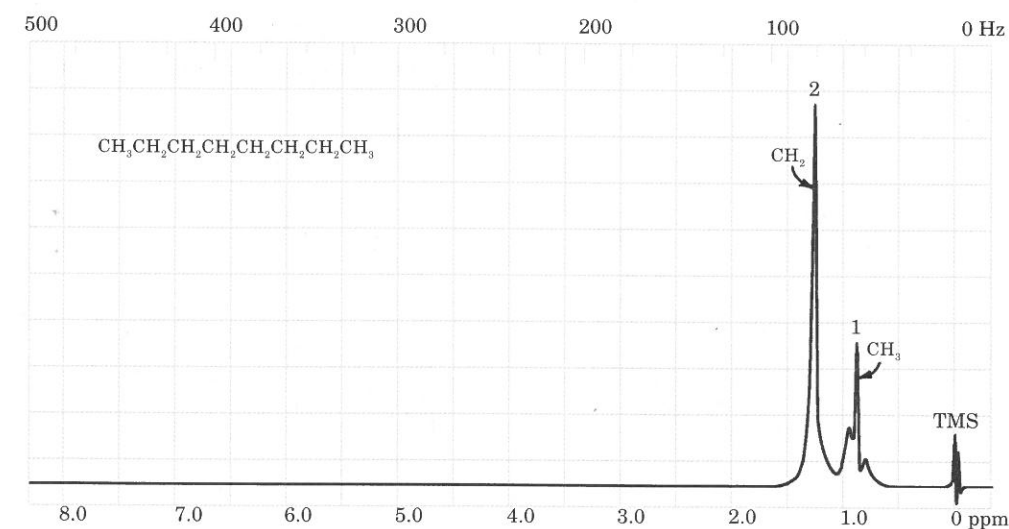
F. Altri fattori che influiscono sull'accoppiamento

I vari tipi di accoppiamento discussi in questo capitolo sono modelli idealizzati; in generale, gli spettri di rmn sono più complessi di quelli presentati come esempi. La complessità trae origine da vari fattori, ma ne ricorderemo solo due. Un fattore che aumenta la complessità di uno spettro di rmn è la *non equivalenza di protoni vicinali*:



Un altro fattore che aumenta la complessità è la *grandezza dello spostamento chimico*. I tipici accoppiamenti $n + 1$ compaiono in uno spettro di rmn, solo se i segnali dei protoni accoppiati sono separati uno dall'altro da uno spostamento chimico abbastanza grande. Quando, invece, gli spostamenti chimici sono vicini, i picchi centrali di un multipletto aumentano di grandezza, mentre i picchi esterni diminuiscono. È questo l'effetto **tetto**, già ricordato. Se gli spostamenti chimici sono troppo vicini, diversi picchi possono arrivare a riunirsi in un singoletto.

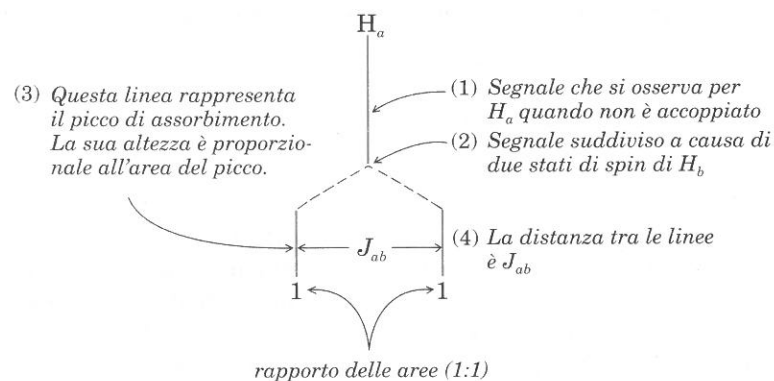
Si veda lo spettro di rmn di un tipico alcano, l'*n*-ottano (Figura 9.41). Gli spostamenti chimici dei gruppi metilenici sono coincidenti ($\delta = 1,27$); il segnale è un unico picco, un po' allargato. I due gruppi metilici, tra di loro equivalenti, sono schermati rispetto ai protoni dei gruppi metilenici, e assorbono a campi leggermente più alti ($\delta = 0,83$). Secondo le regole della suddivisione per accoppiamento spin-spin, l'assorbimento dei metili dovrebbe essere un tripletto. Con un po' d'immaginazione, si può scorgere il tripletto, inclinato verso il picco di risonanza dei metilene.

FIGURA 9.41 Spettro di ^1H rmn del *n*-ottano.

SEZIONE 9.11

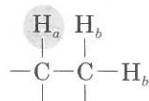
Diagrammi di accoppiamento

Un **diagramma di accoppiamento di spin**, indicato a volte come **diagramma ad albero**, è un mezzo conveniente per l'analisi dei modi di accoppiamento. Consideriamo H_a nella struttura parziale $\text{>CH}_a\text{-CH}_b\text{<}$. La suddivisione del segnale di H_a in un doppietto, per la presenza di H_b , può essere simbolizzata con il seguente diagramma, che "leggiamo" dall'alto al basso.



Anche la suddivisione del segnale di H_b per i due stati di spin di H_a può essere rappresentata con un simile diagramma. I due diagrammi possono essere sovrapposti allo spettro di rmn (Figura 9.42).

Il diagramma ad albero che descrive un tripletto è una diretta estensione di quello relativo a un doppietto. Consideriamo l'assorbimento di H_a nel seguente raggruppamento:



In questo caso, H_a vede due protoni vicini e viene suddiviso in un tripletto. La costante di accoppiamento è J_{ab} . Il tripletto si origina per il fatto che il picco

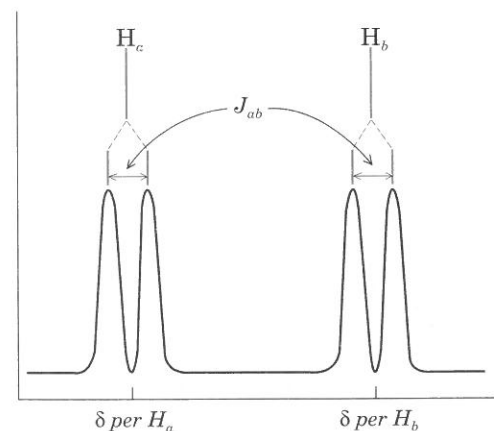
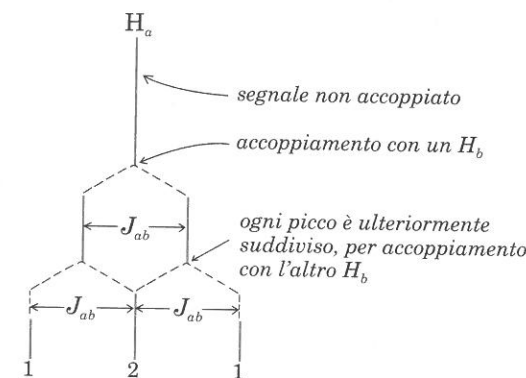


FIGURA 9.42 Schema di accoppiamento di 2H vicini, non equivalenti.

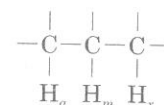
di H_a si suddivide due volte, una volta per ciascun H_b . Con il diagramma ad albero, vediamo bene il risultato delle due successive suddivisioni. H_a si suddivide dapprima in un paio di picchi, ciascuno dei quali si suddivide nuovamente.

Osserviamo un tripletto perché i due picchi centrali si sovrappongono, a causa della J , che è uguale per i due segnali. Conseguentemente, l'area del picco centrale del tripletto è doppia dell'area dei picchi laterali.

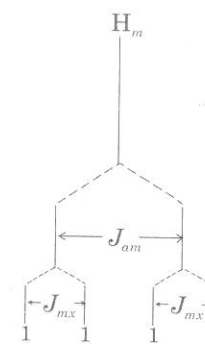


PROBLEMI CAMPIONE

Disegnare il diagramma di accoppiamento di H_m nel seguente sistema, dove $J_{am} = 10$ Hz e $J_{mx} = 5$ Hz.

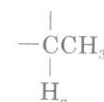


Soluzione:

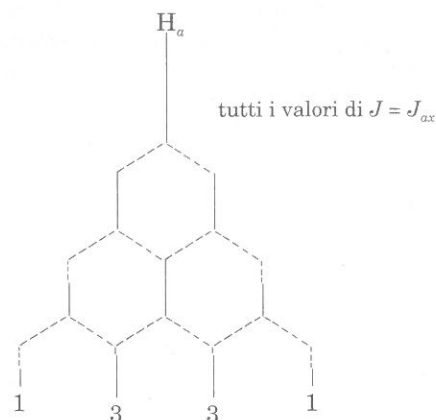


Si noti che lo schema di assorbimento non corrisponde a un tripletto, come sarebbe previsto dalla regola $n + 1$. Si osservano, invece, *quattro* linee distinte di uguale altezza, perché le costanti di accoppiamento J_{am} e J_{mx} non sono uguali.

Disegnare il diagramma di accoppiamento per l'assorbimento di H_a nella struttura parziale:



Soluzione:



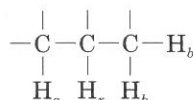
Il segnale originale si suddivide tre volte. Si osservano quattro linee distinte; il rapporto delle aree 1:3:3:1 si deve al fatto che tutti i protoni hanno uguale costante di accoppiamento e quindi le posizioni di assorbimento si sovrappongono.

PROBLEMI PER LO STUDIO

9.15 Costruite un diagramma ad albero per ciascuno dei gruppi di protoni indicati:



9.16 Disegnate un diagramma ad albero per H_x nella seguente struttura parziale, tenendo conto che $J_{ax} = 10 \text{ Hz}$ e $J_{bx} = 5 \text{ Hz}$ (Attenzione a correlare bene l'altezza di ogni linea con l'area relativa di ogni picco).



SEZIONE 9.12

Spettroscopia di rmn del carbonio 13

La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare del carbonio-13 (^{13}C) ci fornisce una rappresentazione degli atomi di carbonio presenti in una molecola, come la rmn del protone (^1H) ci mostra gli atomi di idrogeno.

La spettroscopia di rmn di ^1H riguarda l'isotopo naturale più comune dell'idrogeno; degli atomi di idrogeno naturali, 99,985% sono ^1H . Per quanto si riferisce al carbonio, invece, 98,9% degli atomi di carbonio presenti in natura sono di ^{12}C , isotopo i cui nuclei non hanno spin. Il carbonio-13 costituisce solo l'1,1% del carbonio naturale: inoltre, la transizione dall'allineamento parallelo a quello antiparallelo di un nucleo ^{13}C richiede poca energia. Uno spettrometro di rmn ^{13}C deve essere quindi molto sensibile. Gli spettrometri di questo tipo si sono notevolmente diffusi negli ultimi anni e, di conseguenza, la spettroscopia del ^{13}C sta diventando sempre più importante.

Il metodo più diffuso per aumentare l'intensità di un debole segnale di rmn del ^{13}C e per eliminare il rumore elettronico di fondo, consiste in una tecnica relativamente nuova chiamata **spettroscopia di rmn alla trasformata di Fourier**. Uno spettrometro alla trasformata di Fourier è in grado di generare uno spettro di rmn ^1H o ^{13}C in pochi secondi, e di memorizzare in computer un vasto numero di scansioni ripetute. Le scansioni memorizzate vengono poi mediate dal computer che elimina il rumore di fondo e aumenta le intensità dei veri segnali. In seguito, i dati vengono convertiti nello spettro finale mediante una procedura matematica detta **analisi alla trasformata di Fourier**.

Una delle caratteristiche che rende più pratici i moderni spettrometri rispetto a quelli convenzionali ad onda continua, è la loro velocità. In uno spettrometro alla trasformata di Fourier, il campione viene irradiato con un breve ma intenso impulso in un certo intervallo di radiofrequenze che porta contemporaneamente in risonanza tutti i nuclei in esame. Quando i nuclei tornano alla loro normale distribuzione, le frequenze delle energie emesse vengono misurate contemporaneamente e memorizzate nel computer. L'analisi di Fourier consente in seguito di interpretare i segnali memorizzati.

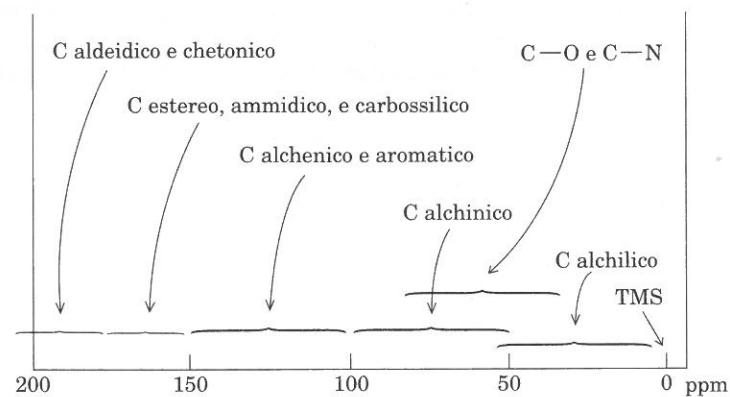
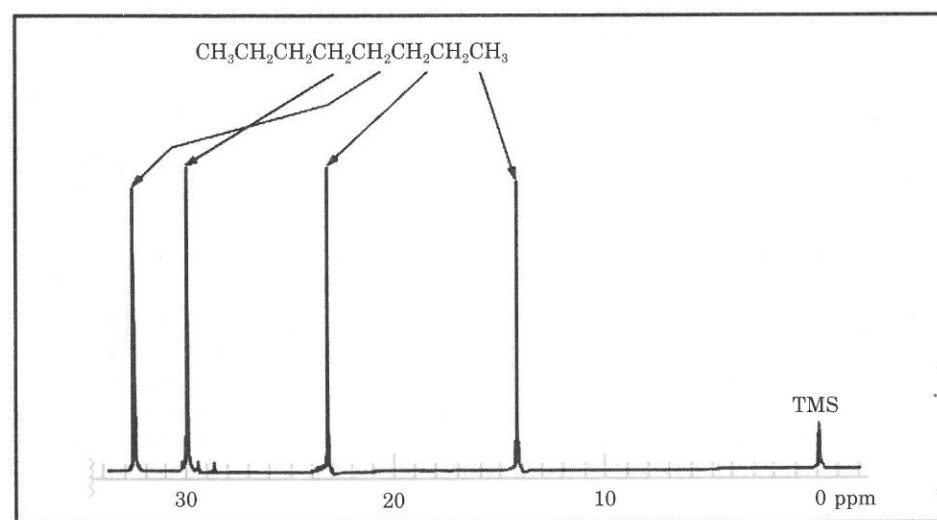
La minor abbondanza dei nuclei ^{13}C complica la struttura dello strumento, ma riduce la complessità di uno spettro di ^{13}C , in confronto ad uno spettro di ^1H . È chiaro, infatti, che la presenza in una molecola di nuclei ^{13}C adiacenti provocherebbe accoppiamento (suddivisione) dei segnali; poiché la probabilità che vi siano nuclei ^{13}C adiacenti è molto piccola, negli spettri di ^{13}C non si osserva accoppiamento di spin $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$. Per la scarsa abbondanza di questi nuclei, l'area dei segnali non è proporzionale al numero di atomi di carbonio equivalenti: di conseguenza, l'analisi delle aree non trova per ^{13}C l'utilizzazione che ha per ^1H .

È importante notare invece che ^{13}C accoppia con ^1H e che si possono avere due tipi di spettri: quelli che rivelano l'accoppiamento $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ e quelli che non lo rivelano; l'uso combinato di questi spettri è molto utile. In entrambi i tipi di spettri, si usa il TMS come standard interno, e gli spostamenti chimici si misurano dal segnale del TMS, verso campi più bassi. Gli spostamenti chimici dovuti al ^{13}C sono molto più grandi di quelli dovuti ad ^1H . In uno spettro protonico, la maggior parte dei nuclei ^1H assorbe a valori $\delta = 0-10 \text{ ppm}$, con i protoni aldeidici e carbossilici rispettivamente al limite e poco al di là di questa regione. L'assorbimento dei nuclei di ^{13}C è tra zero e 200 ppm rispetto al TMS; questo limite così ampio semplifica ulteriormente gli spettri di ^{13}C rispetto a quelli di ^1H , poiché rende molto più improbabile la sovrapposizione di segnali.

Gli spostamenti chimici della spettroscopia di ^{13}C sono grossolanamente corrispondenti a quelli della spettroscopia di ^1H . Il TMS assorbe a campi molto alti, mentre il carbonio di un gruppo aldeidico o carbossilico assorbe ai campi più bassi. La Figura 9.43 mostra le posizioni relative di assorbimento dei vari tipi di atomi di carbonio.

A. Spettri disaccoppiati dai protoni

Come implica il suo nome, uno **spettro di ^{13}C disaccoppiato dai protoni** è uno spettro in cui ^{13}C non è accoppiato con ^1H , e quindi non vi è accoppiamento di spin (suddivisione). Il disaccoppiamento si compie elettronicamente mediante applicazione di una seconda radiofrequenza, la cui energia provoca rapida interconversione tra i due stati di spin, parallelo e antiparallelo, dei protoni. Come risultato, un nucleo ^{13}C vede solo una media dei due stati di spin dei protoni, e il suo segnale non è suddiviso.

FIGURA 9.43 Posizioni relative degli assorbimenti di rmn di ^{13}C .FIGURA 9.44 Spettro di rmn ^{13}C del *n*-ottano, disaccoppiato dai protoni.

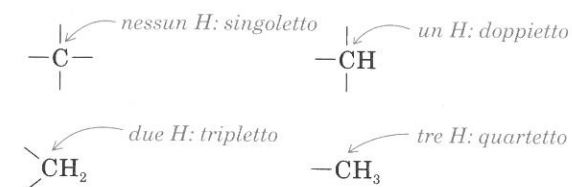
Per l'assenza di suddivisione, in uno spettro disaccoppiato dai protoni il segnale di ciascun gruppo di atomi di carbonio magneticamente equivalenti compare come un *singoleto*. Contando il numero dei picchi dello spettro possiamo conoscere il numero di tipi di atomi di carbonio diversi presenti nella molecola del campione.

La Figura 9.44 mostra lo spettro di ^{13}C , disaccoppiato dai protoni, del *n*-ottano, idrocarburo caratterizzato da quattro tipi di carboni non equivalenti (1 e 8; 2 e 7; 3 e 6; 4 e 5). Lo spettro mostra quattro singoletti. Confrontiamolo con lo spettro di ^1H dello stesso *n*-ottano (Figura 9.41). Nello spettro di ^1H , i segnali dei protoni si affollano nella zona tra zero e 1,5 ppm, e l'analisi dettagliata dei picchi è impossibile. Nello spettro di ^{13}C , i segnali compaiono ben distanziati, nella zona tra zero e 35 ppm, e si distinguono facilmente.

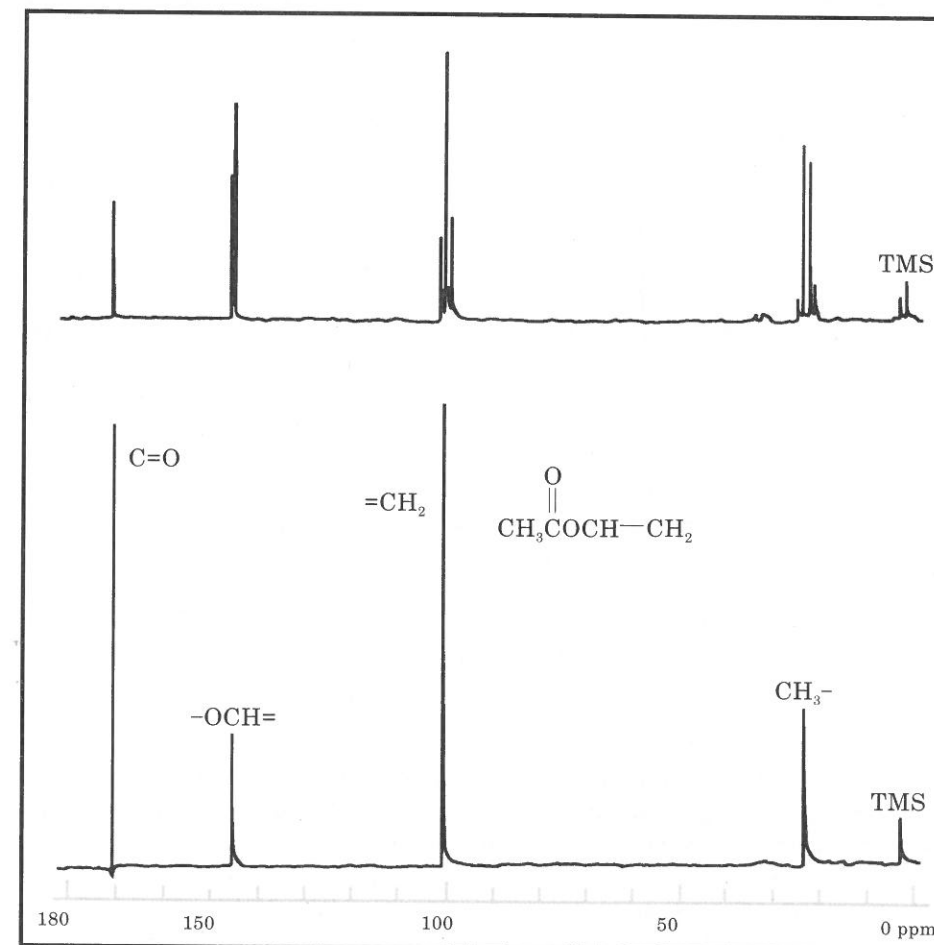
B. Spettri accoppiati con i protoni

In uno spettro di ^{13}C accoppiato con i protoni, l'accoppiamento $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ non è soppresso ed il segnale di ogni atomo di carbonio è suddiviso per l'accop-

piamento con i protoni cui è direttamente legato. La regola $n + 1$ è seguita come nella spettroscopia di rmn di ^1H , con la differenza che, per il ^{13}C , n è il numero di atomi di idrogeno legati a ciascun carbonio.



Il confronto tra spettro accoppiato e spettro disaccoppiato dai protoni fornisce preziose informazioni sulla struttura. Consideriamo ad esempio gli spettri del vinil acetato $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ riportati in Figura 9.45. Possiamo subito constatare che il carbonio carbonilico è un singoletto in entrambi gli spettri ($\delta = 169$ ppm); pertanto, questo carbonio non è legato ad alcun idrogeno. Il segnale $-\text{OCH}=\$ appare come un doppietto nello spettro accoppiato, e ciò indica

FIGURA 9.45 Spettri di rmn di ^{13}C del vinil acetato: accoppiato (sopra), disaccoppiato (sotto).

che C è legato ad un solo H. Analogamente, il segnale di CH₂ ($\delta = 98$ ppm) è un tripletto, ed il segnale di CH₃ ($\delta = 20$ ppm) è un quartetto.

PROBLEMA PER LO STUDIO

9.17 La Figura 9.46 mostra lo spettro di ¹³C rmn relativo ad un estere avente formula molecolare C₅H₇BrO₂. Qual è la struttura di questo composto?

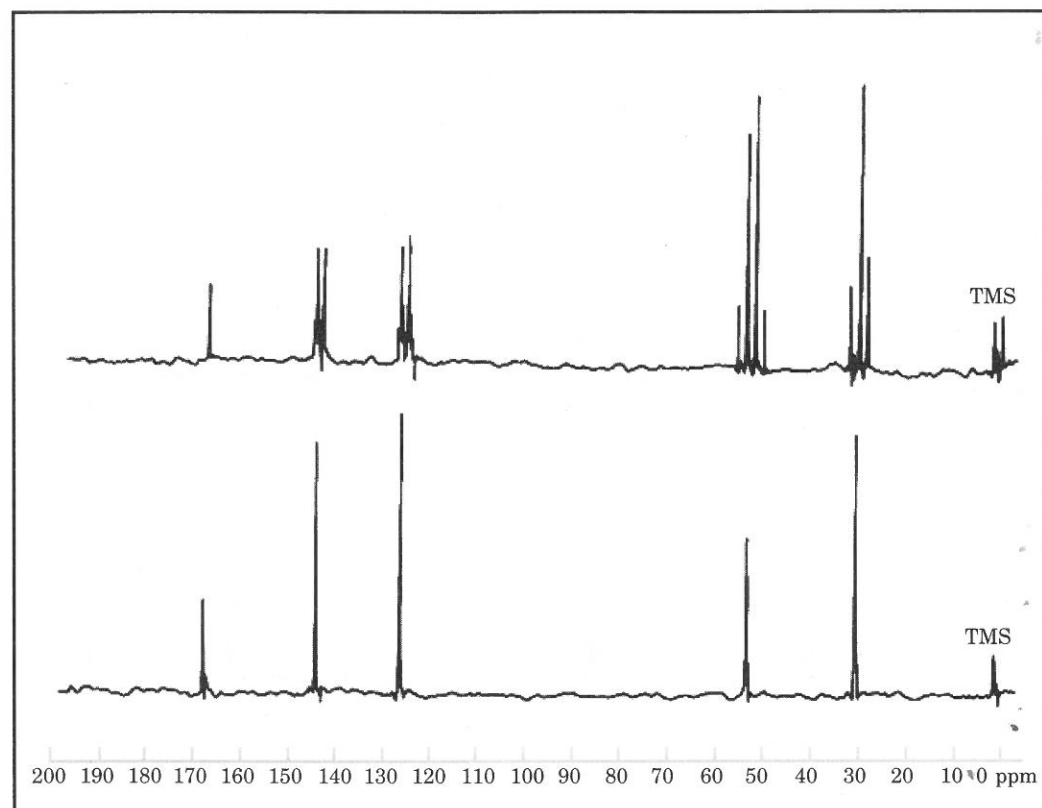


FIGURA 9.46 Spettri di ¹³C rmn per il problema 9.17.

SEZIONE 9.13

Uso degli spettri infrarossi e di rmn per identificare i composti organici

Da uno spettro infrarosso, possiamo identificare i gruppi funzionali. Da uno spettro di rmn, possiamo identificare la parte idrocarburica della molecola. Gli spettri infrarosso e di rmn bastano, spesso, ad individuare la completa struttura di un composto. Può essere necessario, però, disporre di ulteriori informazioni (reattività chimica, analisi elementare, altri spettri). Nel testo, la formula molecolare viene spesso data come informazione complementare. Dalla formula molecolare si hanno dati sulla presenza di cicli o di doppi legami. (Esempio: C₆H₁₂ corrisponde a C_nH_{2n}; la struttura contiene un ciclo o un doppio legame: Sez. 3.1B)

Dagli spettri possiamo individuare frammenti di struttura; a questo punto, cerchiamo di far corrispondere i frammenti alla formula molecolare.

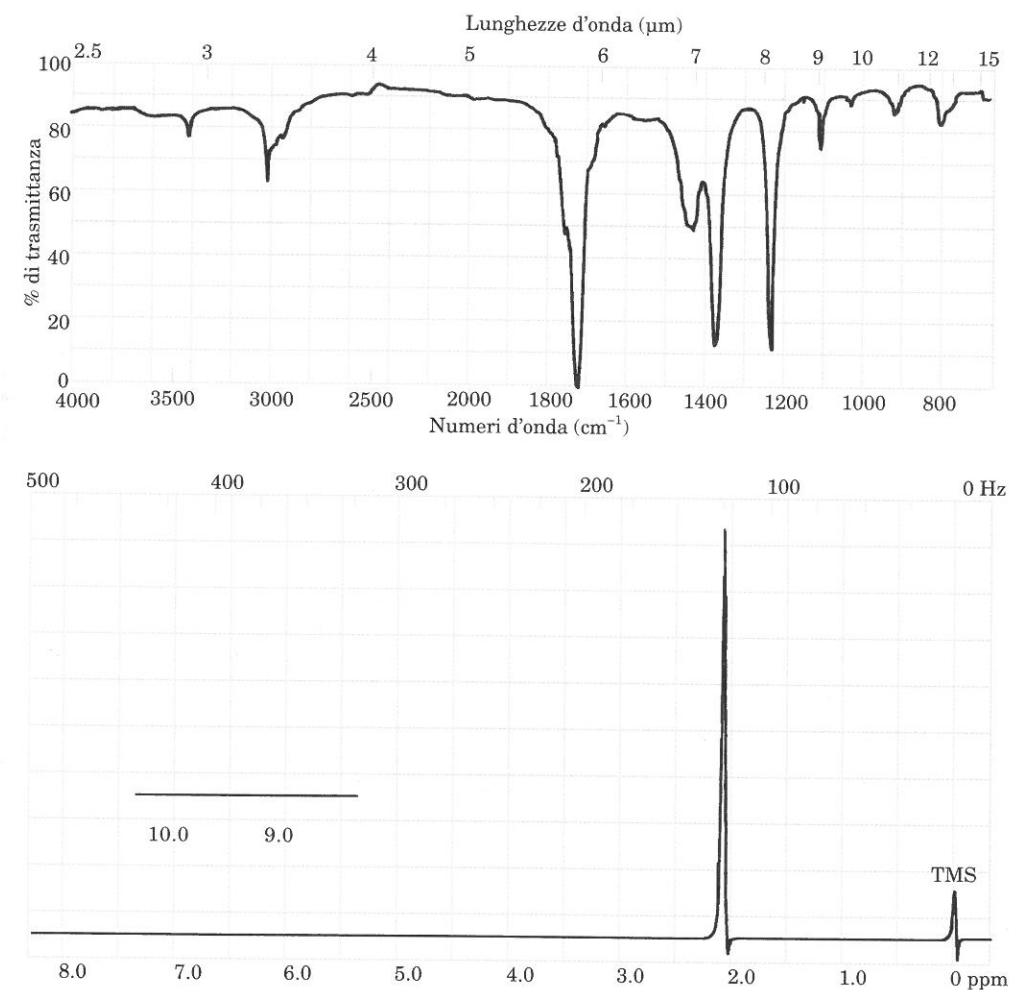


FIGURA 9.47 Spettri per il composto C₃H₆O del I Problema Campione.

PROBLEMI CAMPIONE

La formula molecolare di un composto è C₃H₆O; i suoi spettri infrarosso e di rmn sono riportati in Figura 9.47: qual è la struttura del composto?

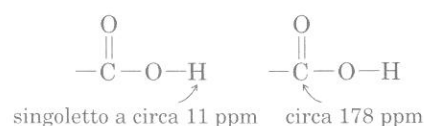
Soluzione: Dalla formula molecolare sappiamo che il composto contiene un atomo di ossigeno; può essere quindi un alcol, un etere, un'aldeide, o un chetone. Poiché la formula molecolare è del tipo C_nH_{2n}O, sappiamo che la struttura contiene un doppio legame (C=C o C=O) o un ciclo. Per distinguere tra i possibili gruppi funzionali, usiamo lo spettro infrarosso. Vediamo un forte assorbimento nella regione

di $C=O$ a 1750 cm^{-1} ($5,8\ \mu\text{m}$). Concludiamo che l'ossigeno non è alcolico o etero, ma carbonilico (aldeidico o chetonico). Ciò esclude la presenza di un ciclo.

Nello spettro di ^1H rmn, non è presente assorbimento a campi molto bassi, al limite della normale scansione; si tratta quindi di un chetone, piuttosto che di un'aldeide. Lo spettro mostra solo un singoletto perciò i sei idrogeni sono equivalenti e non ci sono idrogeni vicinali, non equivalenti. Il composto è quindi l'acetone (propanone): $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$.

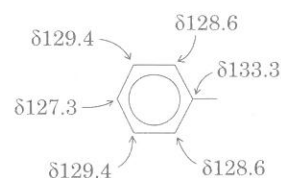
Un composto ha formula molecolare $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$; i suoi spettri infrarosso e di rmn di ^1H e di ^{13}C disaccoppiato dai protoni sono riportati in Figura 9.48. Qual è la struttura di questo composto?

Soluzione. Dallo spettro infrarosso possiamo identificare il composto come un acido carbossilico; l'assorbimento $-\text{OH}$ vicino a 3200 cm^{-1} ($3,1\ \mu\text{m}$) entra nella regione $C-H$ dello spettro a 3000 cm^{-1} ($3,3\ \mu\text{m}$) e l'assorbimento del carbonile si osserva vicino a 1700 cm^{-1} ($5,9\ \mu\text{m}$). Il segnale riportato in offset a $\delta = 10,9$ nello spettro ^1H rmn e l'assorbimento a $\delta = 178$ nello spettro ^{13}C rmn sono coerenti con la suddetta assegnazione.



Il conteggio totale nello spettro ^1H rmn è di otto, valore coincidente con quello dato dalla formula molecolare. Di conseguenza, il rapporto tra i segnali protonici nello spettro ^1H rmn riflette l'effettivo numero di idrogeni nel composto.

Il segnale a $\delta = 7,2$ nello spettro di ^1H rmn (di area 5) suggerisce la presenza di un fenile (C_6H_5-). Questa informazione non può essere suffragata dallo spettro infrarosso poiché le regioni in cui ci si aspetta l'assorbimento arilico (3100 e circa 1600 cm^{-1}) sono coperte da ampie bande di assorbimento. Si trova conferma nello spettro di ^{13}C rmn a circa 130 ppm . La presenza di quattro picchi in questa zona rivela infatti l'assorbimento di un fenile. A causa della simmetria, ci sono solo quattro picchi per i sei atomi di carbonio del gruppo fenilico. Le quattro bande sono assegnate come segue:



I gruppi fenilico e carbonilico rendono conto di sette degli otto atomi di carbonio della sostanza incognita. L'ultimo carbonio deve essere legato sia al gruppo fenilico che a quello carbossilico. Ciò è evidenziato dal fatto che l'anello benzenico è mono-sostituito (gruppo fenilico) e dall'assorbimento relativo a due protoni nello spettro di ^1H rmn (non tre come sarebbe stato nel caso di un $-\text{CH}_3$).

La struttura del composto incognito è dunque:

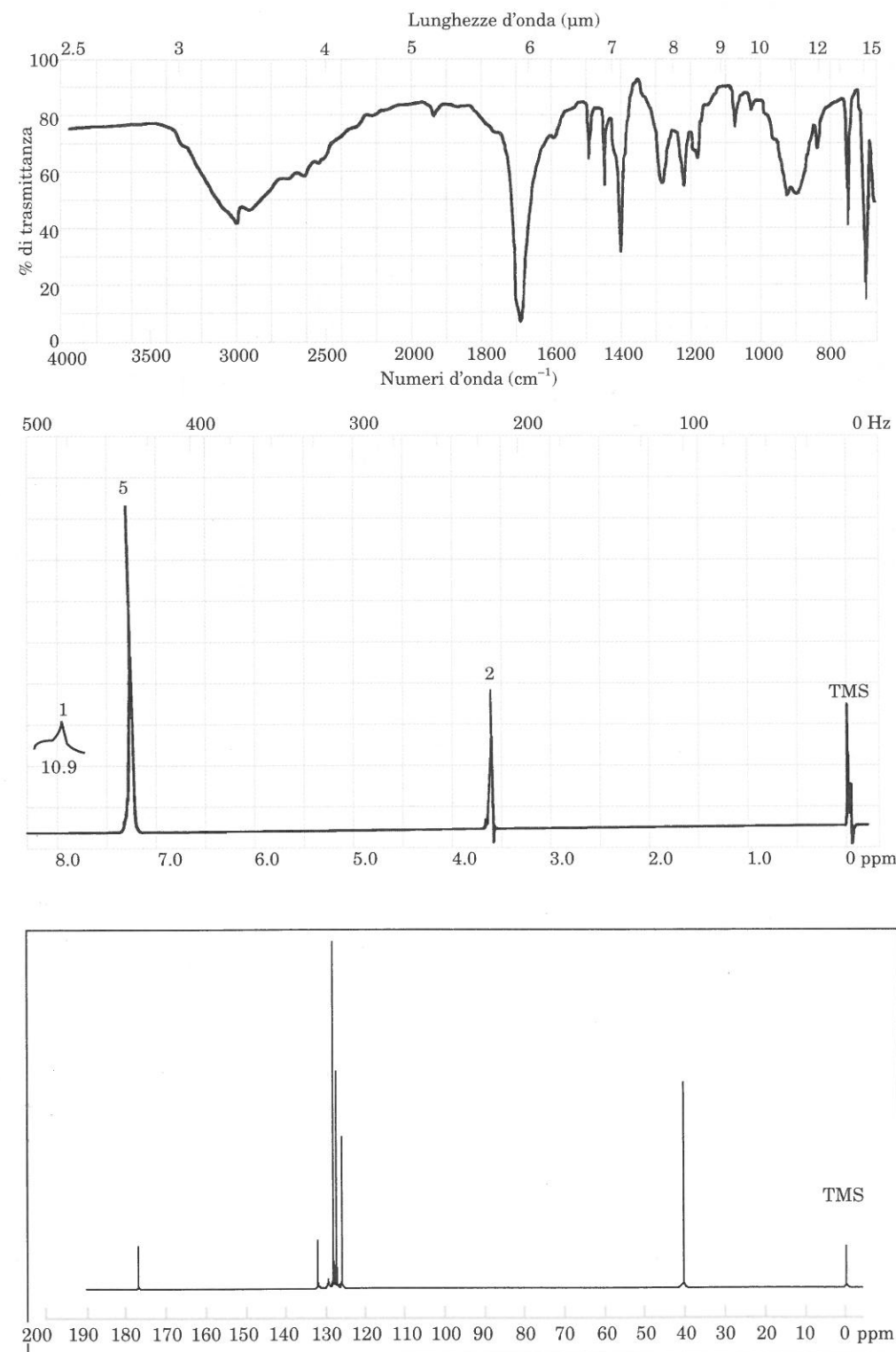
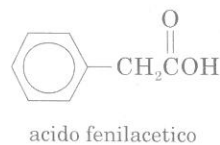


FIGURA 9.48 Spettro infrarosso, spettro di ^1H rmn e spettro di ^{13}C rmn disaccoppiato per il composto $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ del II Problema Campione.

9.20 La Figura 9.51 riporta gli spettri infrarosso e di ^1H rmn di un composto di formula molecolare $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2$. Qual è la struttura del composto?

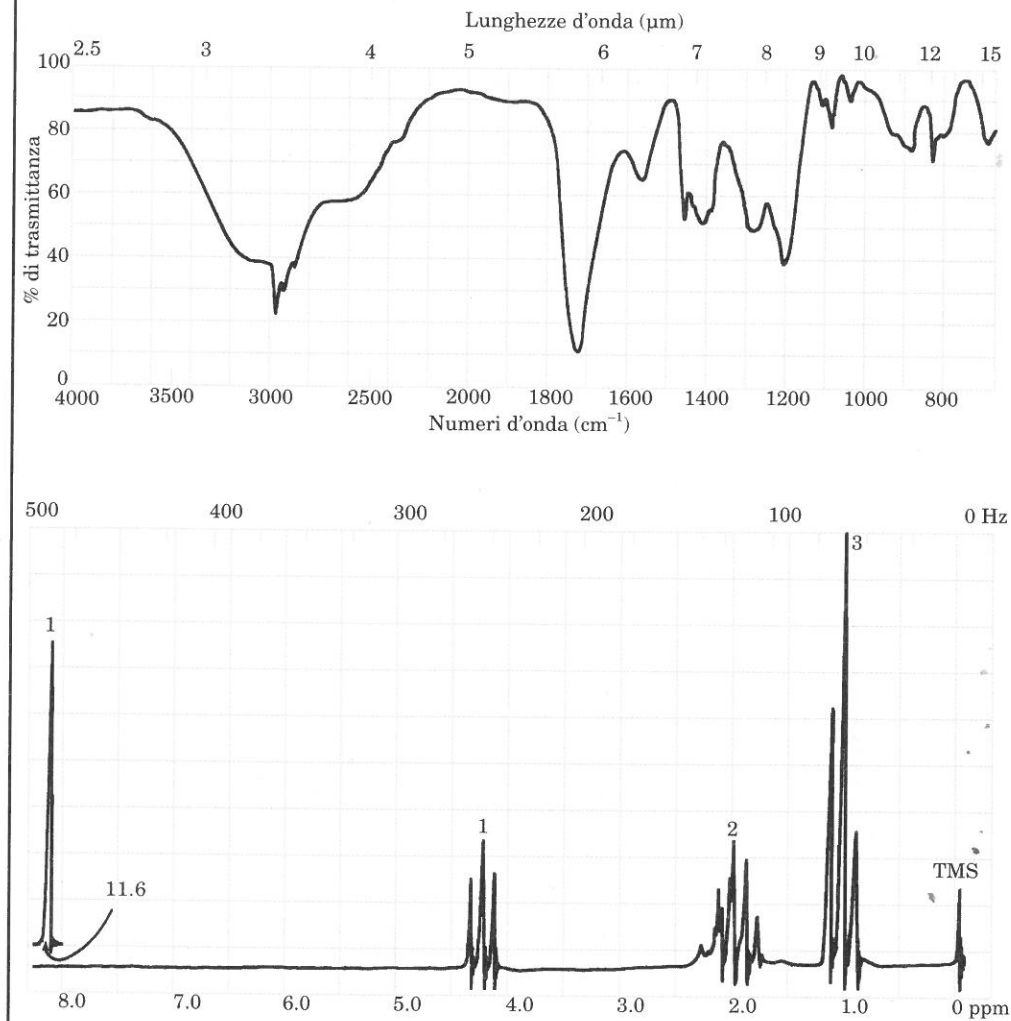


FIGURA 9.51 Spettri di $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2$, Problema 9.20.

9.21 Nella Figura 9.52 sono riportati gli spettri infrarosso, ^1H rmn e ^{13}C rmn disaccoppiato, di un composto avente formula $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Qual è la struttura di questo composto?

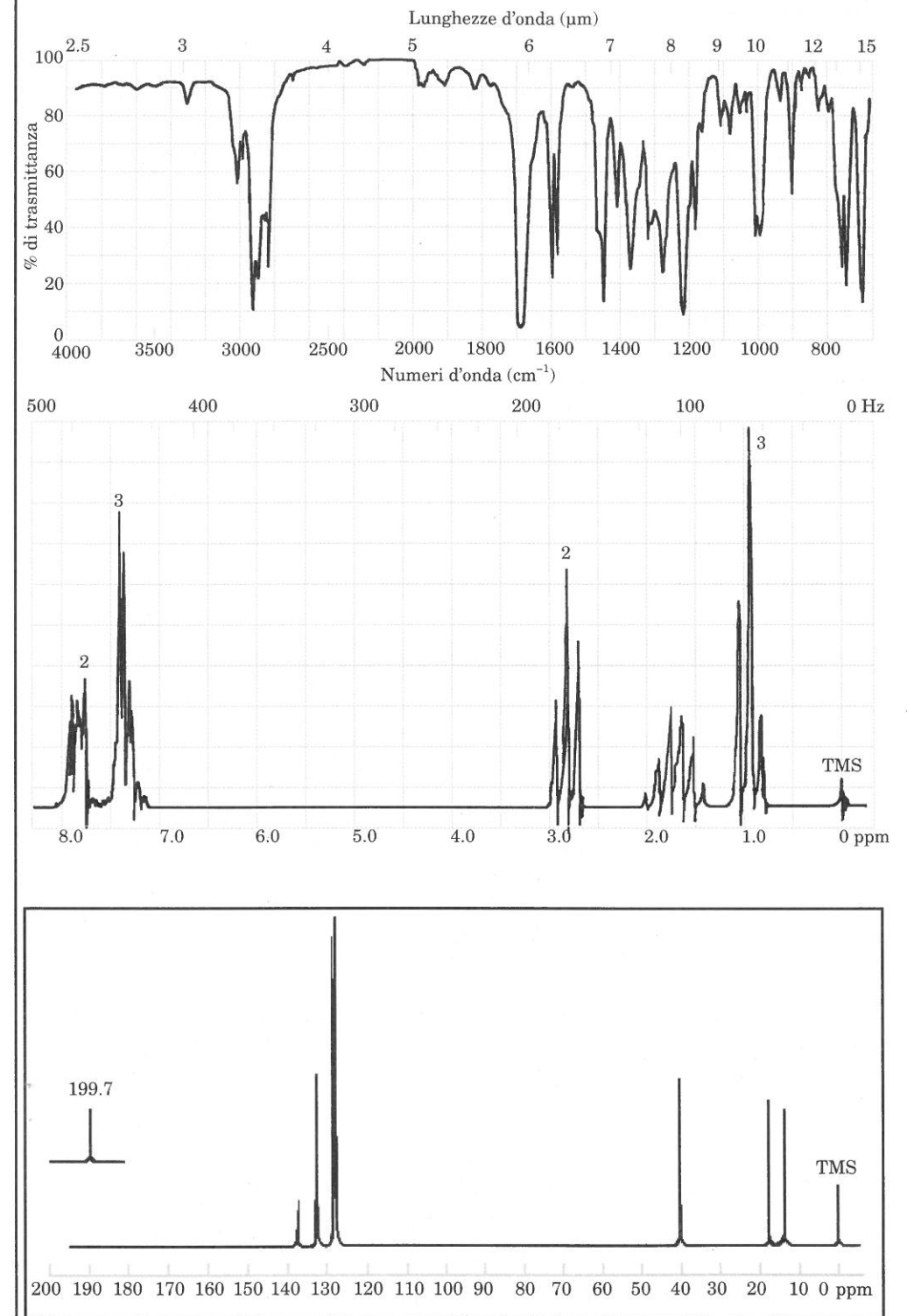


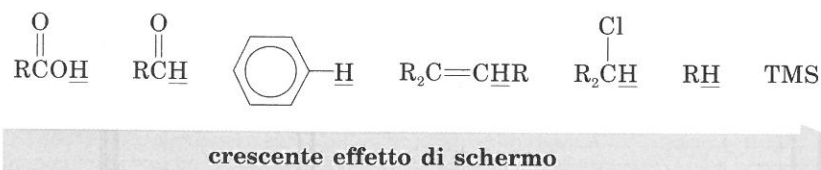
FIGURA 9.52 Spettro infrarosso, spettro di ^1H rmn e spettro di ^{13}C rmn disaccoppiato, per $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$, Problema 9.21.

Sommarario

I composti organici assorbono **radiazione elettromagnetica** di varie lunghezze d'onda. L'assorbimento nella **regione infrarossa** provoca **eccitazione vibrazionale** dei legami. Legami di tipo diverso richiedono quantità diverse di energia per l'eccitazione vibrazionale. In uno spettro infrarosso, nella regione da 4000 a 1400 cm^{-1} (2,5-7,1 μm) individuiamo i gruppi funzionali; a frequenze più basse, si ha la **zona delle impronte digitali**.

La **risonanza magnetica nucleare** è dovuta al fatto che, in un campo magnetico H_0 , alcuni nuclei assorbono radiazione elettromagnetica nella regione delle radiofrequenze, e passano dallo *stato di spin parallelo* allo *stato anti-parallelo*. Un **campo magnetico molecolare indotto** può *schermare* (opporsi ad H_0) o *deschermare* (aumentare H_0), e provoca lo *spostamento chimico* (δ) della banda d'assorbimento. Il campo indotto risulta da **effetti di anisotropia** e da **effetti induttivi**.

Un *protone* schermato assorbe a *campi alti*, vicino al TMS, composto di riferimento; un *protone* deschermato assorbe a *campi bassi* (Fig. 9.27 e interno della copertina).



L'**accoppiamento di spin** di una banda d'assorbimento è dovuto agli stati di spin dei protoni vicini non equivalenti. Il segnale di un particolare protone (o di un gruppo di protoni equivalenti) è suddiviso in $n + 1$ picchi, ove n è il numero di protoni equivalenti tra di loro, ma non equivalenti al protone in questione.

La distanza (in Hz) tra due picchi di una banda suddivisa per accoppiamento, è la **costante di accoppiamento J** . I protoni *accoppiati* (che suddividono reciprocamente i rispettivi segnali) hanno le stesse J .

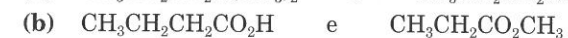
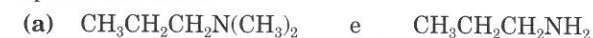
L'*area* di una completa banda d'assorbimento è proporzionale al numero relativo di protoni che danno origine alla banda stessa.

Gli *spettri di rmn del carbonio 13* riportano le frequenze di assorbimento di atomi ^{13}C . Si possono avere spettri con ^{13}C e ^1H **accoppiati**, e spettri di ^{13}C **disaccoppiati dai protoni**; nel primo caso si ha una suddivisione dei segnali ^{13}C causata dai protoni ad essi legati, mentre nel secondo caso non si ha suddivisione (Fig. 9.43).

Problemi

- 9.22 Eseguite le seguenti conversioni: (a) 3000 cm^{-1} a μm ; (b) 1760 cm^{-1} a μm ; (c) 5,60 μm a cm^{-1} ; (d) 8,20 μm a cm^{-1} .
- 9.23 Nelle seguenti paia di strutture parziali, quale darebbe, a parità del resto della molecola, un più intenso assorbimento infrarosso? Perché?
- (a) C=O o C=C (b) C=C-Cl o C=C-H (c) O-H o N-H

9.24 Come potreste distinguere tra le seguenti coppie di composti per mezzo degli spettri infrarossi?

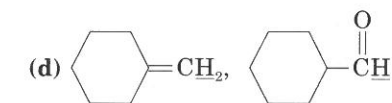


9.25 Un chimico sta ossidando il cicloesano a cicloesanoone. Come può conoscere, mediante la spettroscopia infrarossa, se la reazione è completa?

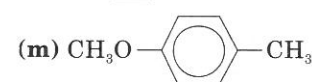
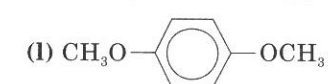
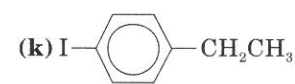
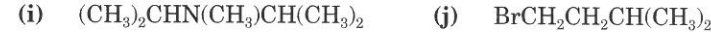
9.26 Un composto di formula molecolare $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, privo di doppi legami, reagisce per riscaldamento con HI dando $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{I}_2$. Lo spettro infrarosso di $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ mostra assorbimenti a 2850 cm^{-1} (3,5 μm) e 1110 cm^{-1} (9 μm), ma non a 3330 cm^{-1} (3 μm) né a 1720 cm^{-1} (5,9 μm). Quali sono le possibili strutture del composto e del di-ioduro?

9.27 A 60 MHz, quanti Hz separano dal TMS uno spostamento chimico di 7,5 ppm?

9.28 Per ciascuno dei seguenti gruppi di composti, indicate quale dei protoni sottolineati assorbe a campi più alti.



9.29 Quanti gruppi diversi di protoni equivalenti sono presenti nelle seguenti strutture? Se più di uno, indicate ciascun gruppo.



(n) Etere 18-crown-6 (pagina 314)

9.30 Quanti segnali principali si possono osservare nello spettro di ^1H rmn dei vari composti del Problema 9.29? Che aree relative vi attendete per i vari segnali?

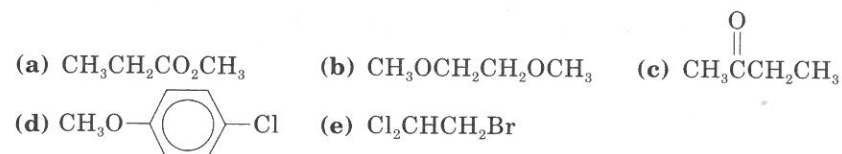
9.31 Uno spettro di rmn presenta due segnali principali, le cui aree stanno nel rapporto 3:1. Con quali delle seguenti strutture è compatibile, se si tiene conto di quell'unica informazione?



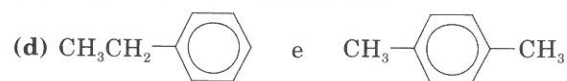
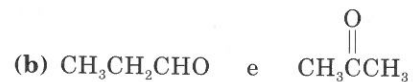
9.32 Calcolate il rapporto tra i diversi tipi di atomi d'idrogeno di un composto dalle relative altezze dei gradini della curva d'integrazione: mm 81,5; 28; 55; 80.

9.33 Uno spettro ^1H rmn mostra quattro segnali la cui altezza delle curve di integrazione vale 4.0; 3.5; 5.4 e 5.5 cm. Qual è il rapporto tra i diversi tipi di protoni in questo campione?

- 9.34 Per ciascuno dei seguenti composti prevedete *molteplicità* (numero di picchi causati da accoppiamento) e *area relativa totale* del segnale dovuto a ciascun gruppo di protoni equivalenti:



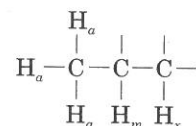
- 9.35 Quali caratteristiche degli spettri di ^1H rmn permettono di distinguere tra i composti delle seguenti coppie?



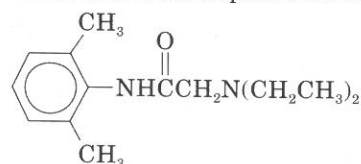
- 9.36 Come si potrebbe utilizzare la spettroscopia infrarossa o di ^1H rmn per distinguere tra le seguenti coppie di composti?



- 9.37 Disegnate un diagramma ad albero per l'atomo H_m della seguente struttura parziale, in cui $J_{am} = 5$ Hz e $J_{mx} = 11$ Hz.



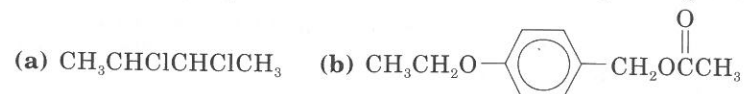
- 9.38 La *xilocaina* è un anestetico locale. Prevedete (a) numero di picchi principali e (b) relativi accoppiamenti nello spettro di ^1H rmn; (c) picchi di assorbimento caratteristici dello spettro infrarosso.



xilocaina

- 9.39 Disegnate lo spettro di ^1H rmn che vi attendete per l'1,1-dicloroetano, indicando approssimativamente spostamenti chimici, accoppiamenti, e aree relative.

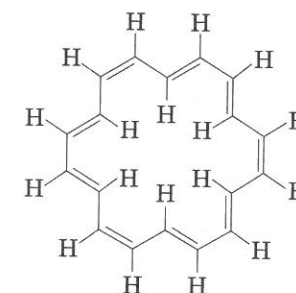
- 9.40 Schematizzate gli spettri di ^1H rmn che vi attendete per i seguenti composti:



- 9.41 Un composto (massa molecolare 72) che contiene solo C, H e O è caratterizzato da quattro segnali nello spettro di ^{13}C rmn disaccoppiato dai protoni: δ 8; 30; 37 e 208. Lo spettro accoppiato mostra questi segnali come un quartetto, un quartetto, un tripetto ed un singoletto. Qual è la struttura del composto?

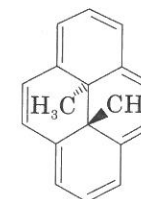
Problemi di riepilogo

- 9.42 Sotto l'influenza di un campo magnetico H_0 , il [18]annulene ha una corrente d'anello indotta, del tipo di quella che si ha nel benzene. Prevedete quali protoni di questo sistema ciclico risulteranno schermati e quali de-schermati



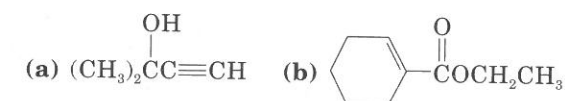
[18]annulene

- 9.43 I protoni dei due metili del 15,16-dimetilpirene non hanno lo stesso spostamento chimico del metile del toluene $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Il loro assorbimento è, addirittura, a campi più alti del TMS ($\delta = -4,2$). Perché?



15,16-dimetilpirene

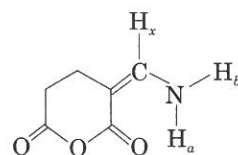
- 9.44 Prevedete la molteplicità di ogni segnale dello spettro di rmn di ^{13}C dei seguenti composti per accoppiamento con i protoni.



9.45 Determinate le strutture dei seguenti composti:

- (a) Lo spettro di ^1H rmn di un alcol ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$) mostra i seguenti assorbimenti: un singoletto (area relativa 1), due doppietti (aree 3 e 6) e due multipletti (entrambe le aree 1). Per trattamento con HBr , l'alcol fornisce un bromuro alchilico ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$). Il suo spettro di rmn mostra un singoletto (area 6), un tripletto (area 3) ed un quartetto (area 2). Quali sono le strutture dell'alcol e del bromuro alchilico?
- (b) Un composto ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$) mostra in infrarosso un assorbimento moderatamente forte a 3000 cm^{-1} ($3.33\text{ }\mu\text{m}$) ed un assorbimento debole a 2240 cm^{-1} ($4.46\text{ }\mu\text{m}$). Il rimanente assorbimento è nella regione delle impronte digitali. Lo spettro di ^1H rmn mostra un tripletto (δ 2.6), un singoletto (3.3) ed un tripletto (3.5). Il rapporto tra le aree di questi segnali vale 2 (tripletto): 5 (singoletto e secondo tripletto assieme).
- (c) Un composto di massa molecolare 122 contenente solo C, H e O mostra i seguenti assorbimenti in ^1H rmn: singoletto (δ 2.15), singoletto (3.45) ed un gruppo di quattro picchi (centrati a 6.7); aree relative di 3:3:4.
- (d) Un composto avente formula molecolare $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ mostra un forte assorbimento infrarosso a 1750 cm^{-1} ($5.71\text{ }\mu\text{m}$). Lo spettro di ^1H rmn mostra un doppietto (δ 1.2), un singoletto (2.0) ed un settetto (4.95); aree relative di 6:3:1.
- (e) Un composto ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$) mostra il suo assorbimento infrarosso principale a $2900\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ ($3.28\text{-}3.45\text{ }\mu\text{m}$), 1760 cm^{-1} ($5.68\text{ }\mu\text{m}$), 1460 cm^{-1} ($6.85\text{ }\mu\text{m}$) e 1380 cm^{-1} ($7.25\text{ }\mu\text{m}$). Nel suo spettro di ^1H rmn è presente un solo singoletto a δ 1.3.

9.46 L'azoto -15 è attivo in rmn e può suddividere il segnale di un protone proprio come lo può fare un protone vicino. Per esempio, il segnale del protone nella struttura parziale $^{15}\text{N}\text{-H}$ risulta un doppietto. Usando uno strumento a 220 MHz, lo spettro ^1H rmn dell'anidride α -amminometilenglutamica, arricchita con ^{15}N , mostra dei segnali aventi i seguenti valori di δ e di costanti di accoppiamento: δ 9.20 (H_a) 9.44 (H_b), 7.98 (H_x); $J_{\text{Na}} = 92\text{ Hz}$, $J_{\text{Nb}} = 95\text{ Hz}$, $J_{\text{ab}} = 4\text{ Hz}$, $J_{\text{ax}} = 17\text{ Hz}$, $J_{\text{bx}} = 8\text{ Hz}$, $J_{\text{Nx}} < 1\text{ Hz}$. Disegnate un diagramma ad albero per questo composto, evidenziando le suddivisioni relative a H_a , H_b e H_x .



anidride α -amminometilenglutamica

9.47 Identificate la struttura dei composti di cui vengono riportati, nelle Figure 9.53-9.59 delle pagine seguenti, la formula molecolare, lo spettro infrarosso e lo spettro di ^1H rmn.

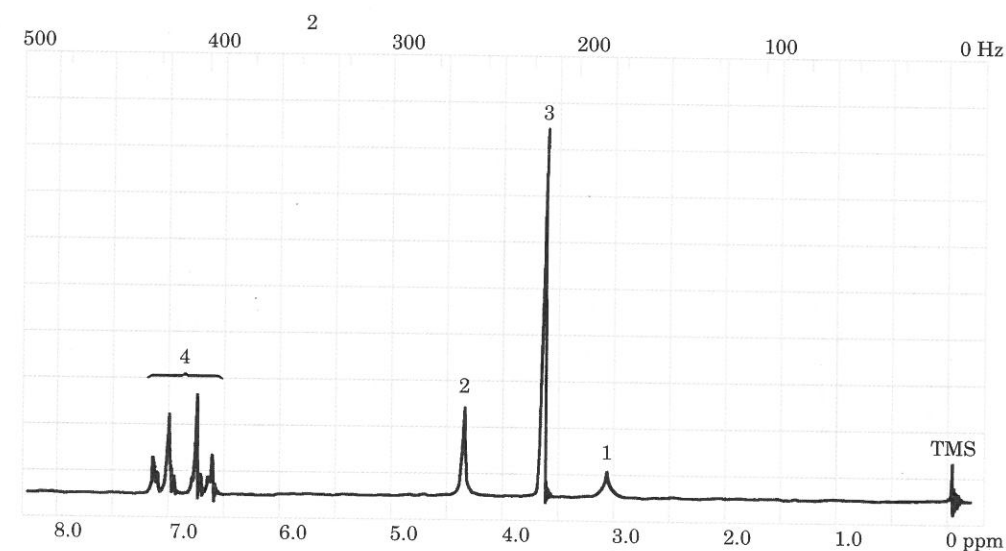
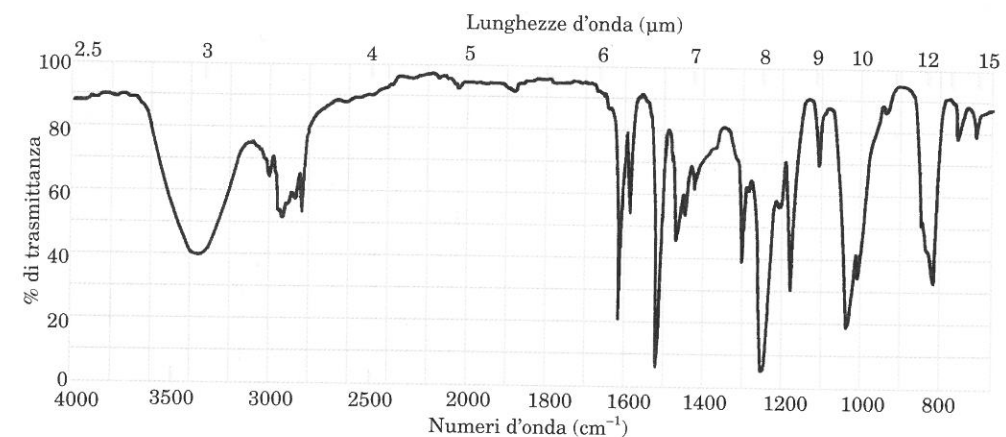


FIGURA 9.53 Spettri per il Problema 9.47 (a): $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$.

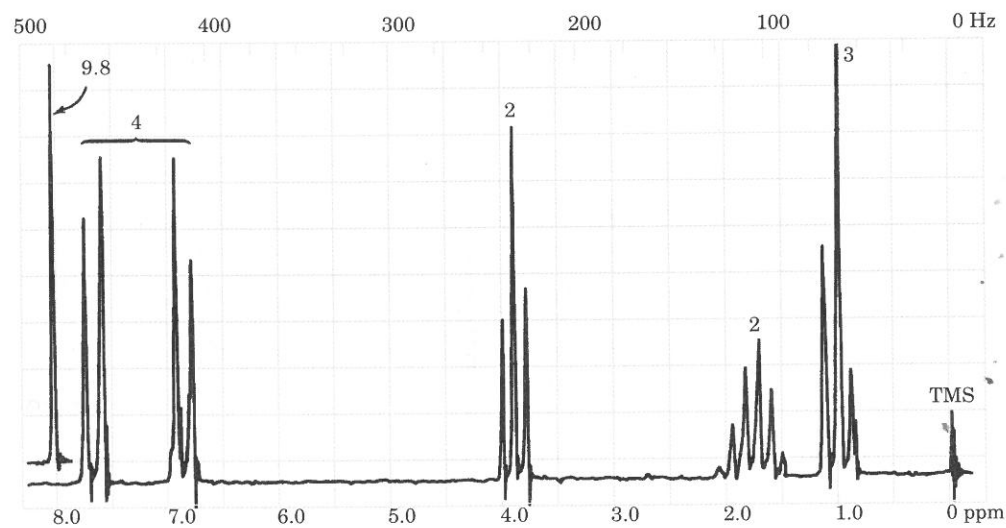
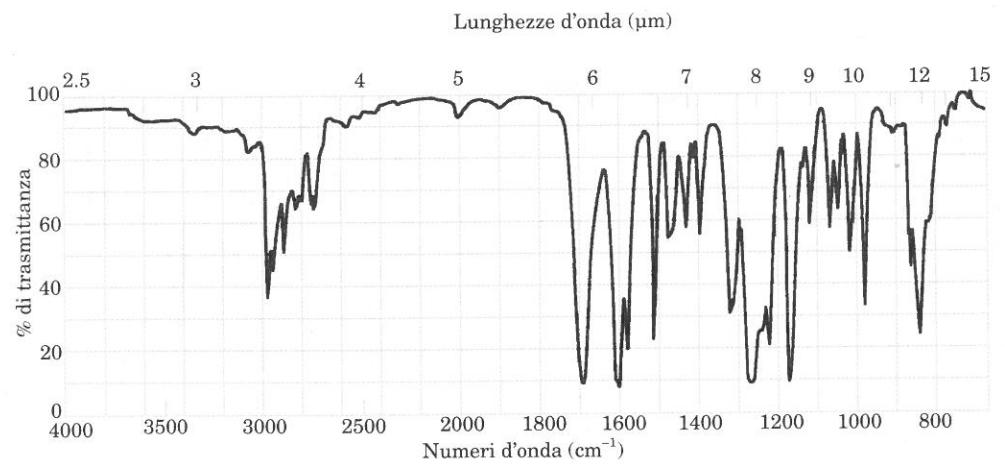


FIGURA 9.54 Spettri per il Problema 9.47 (b): C₁₀H₁₂O₂.

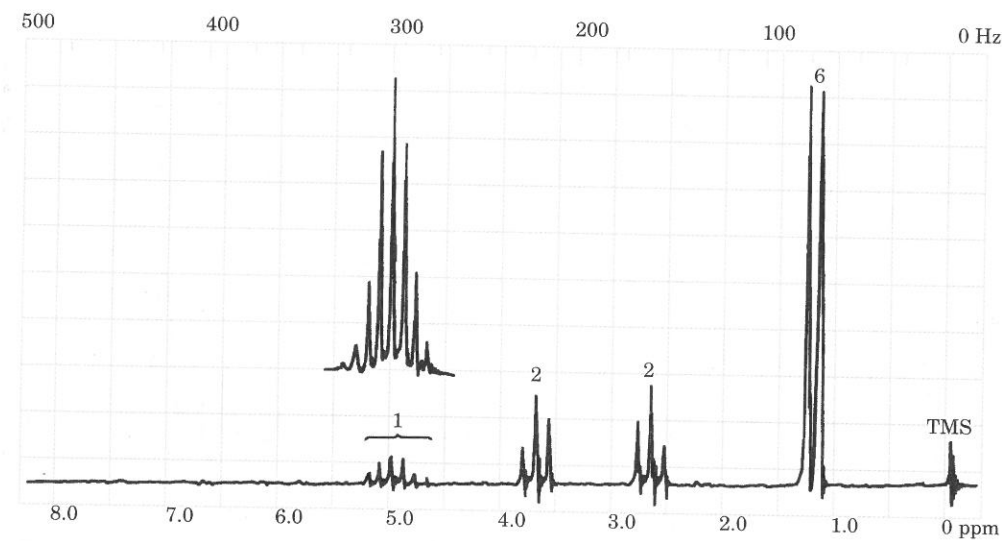
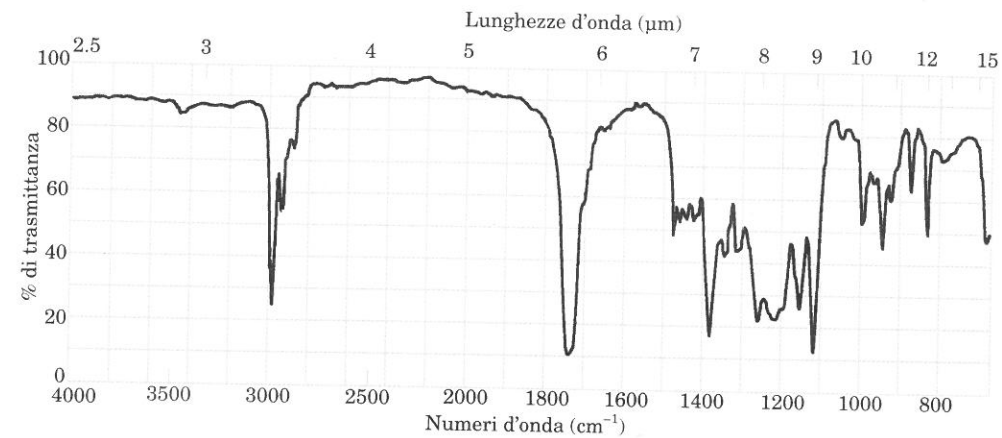


FIGURA 9.55 Spettri per il Problema 9.47 (c): C₆H₁₁ClO₂.

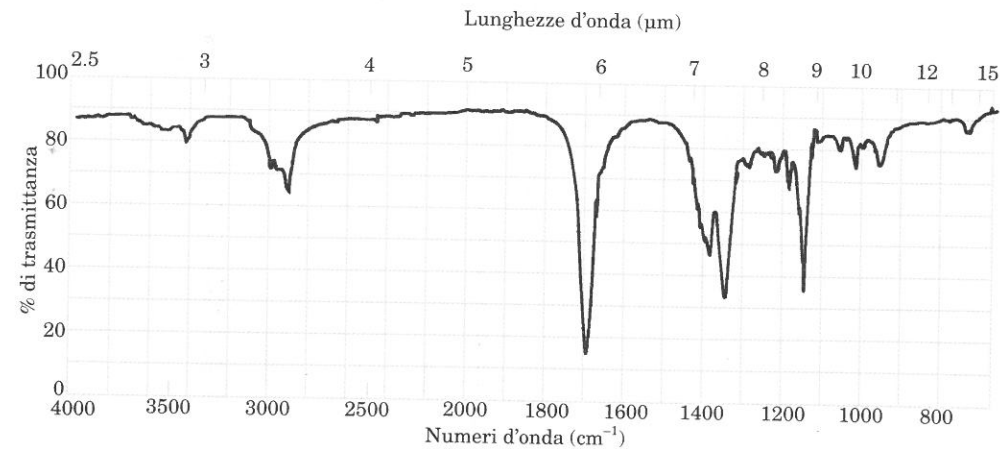


FIGURA 9.56 Spettri per il Problema 9.47 (d): C₆H₁₀O₂

(segue)

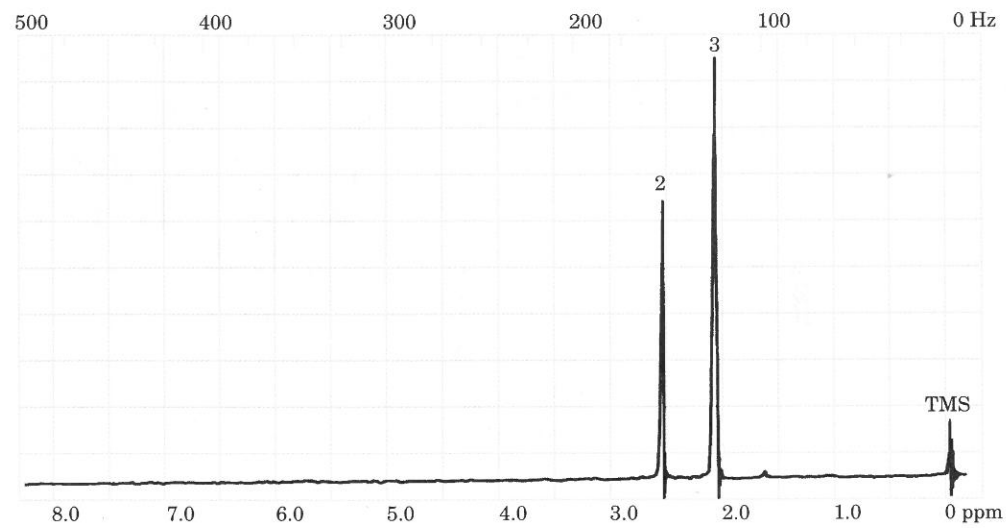


FIGURA 9.56 (Continua) Spettri per il Problema 9.47 (d): $C_6H_{10}O_2$.

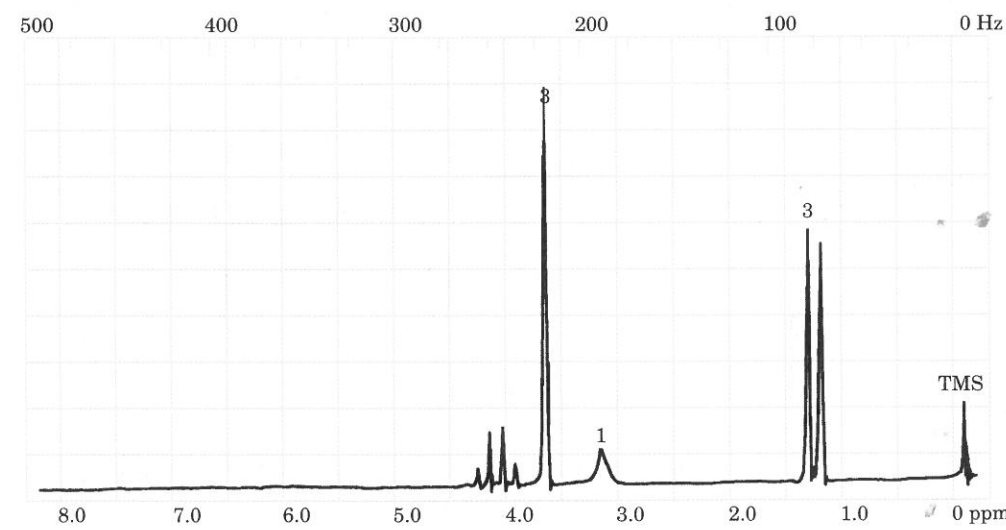
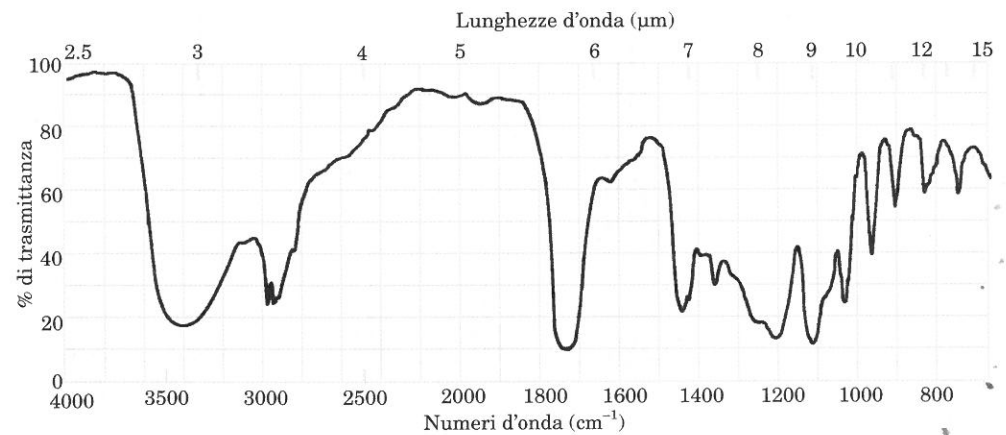


FIGURA 9.57 Spettri per il Problema 9.47 (e): $C_4H_8O_3$.

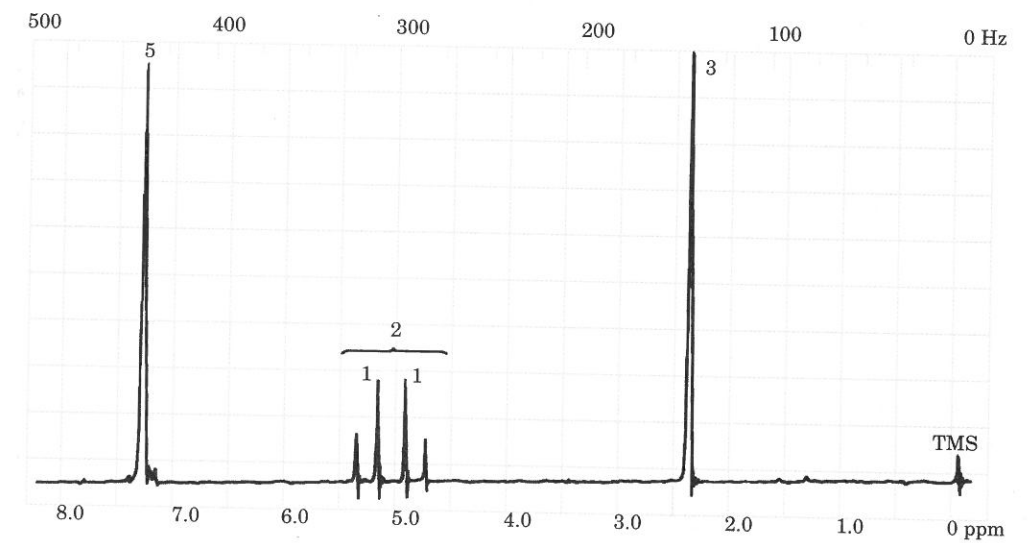
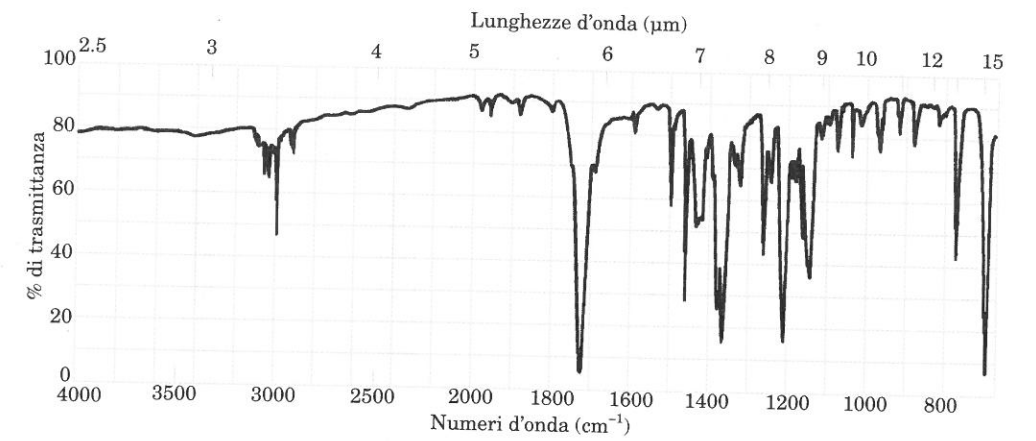


FIGURA 9.58 Spettri per il Problema 9.47 (f): $C_{10}H_{10}Br_2O$.

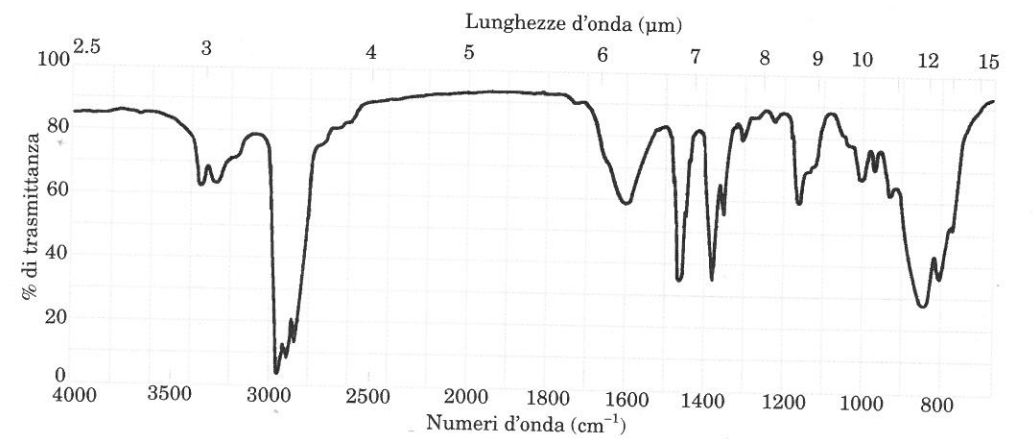


FIGURA 9.59 Spettri per il Problema 9.47 (g): $C_4H_{11}N$.

(segue)

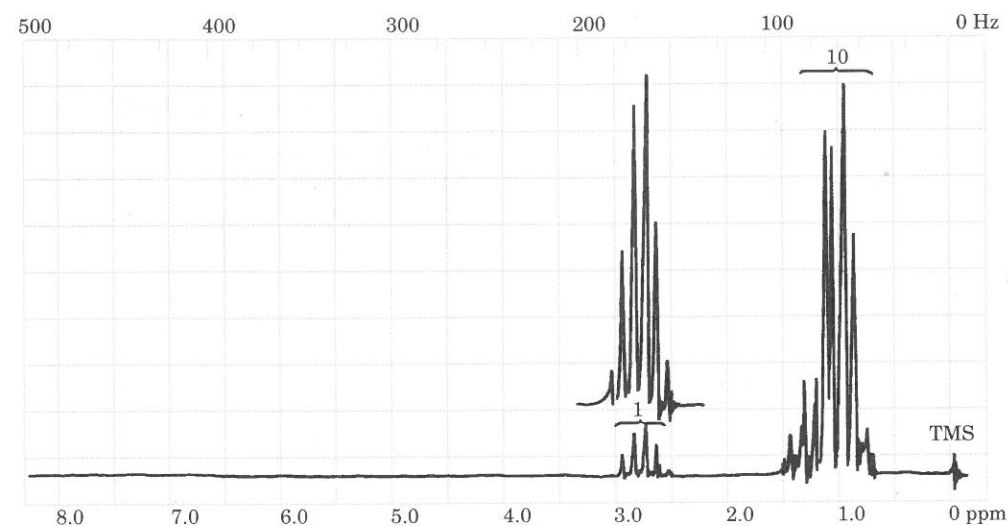


FIGURA 9.59 (Continua) Spettri per il Problema 9.47 (g): $C_4H_{11}N$.

9.48 Le figure 9.60-9.62 mostrano gli spettri di ^{13}C rmn ed ulteriori informazioni relative a composti di struttura incognita. Quali sono le strutture di questi composti?

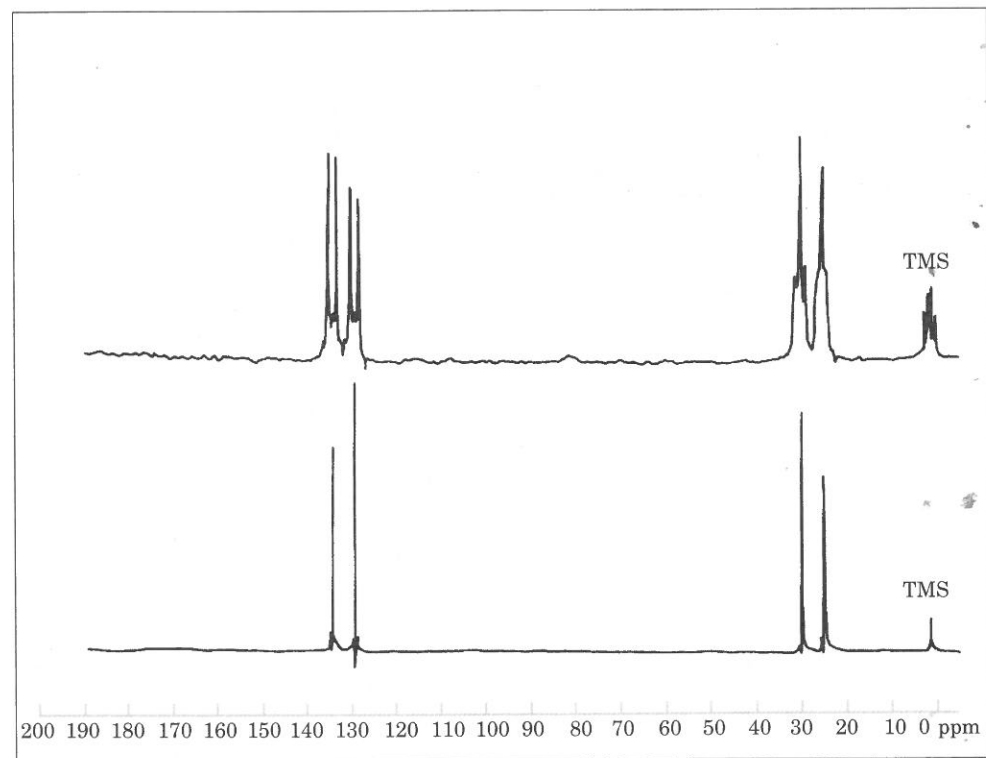


FIGURA 9.60 Spettri di ^{13}C rmn per il Problema 9.48 (a): C_8H_{12} .

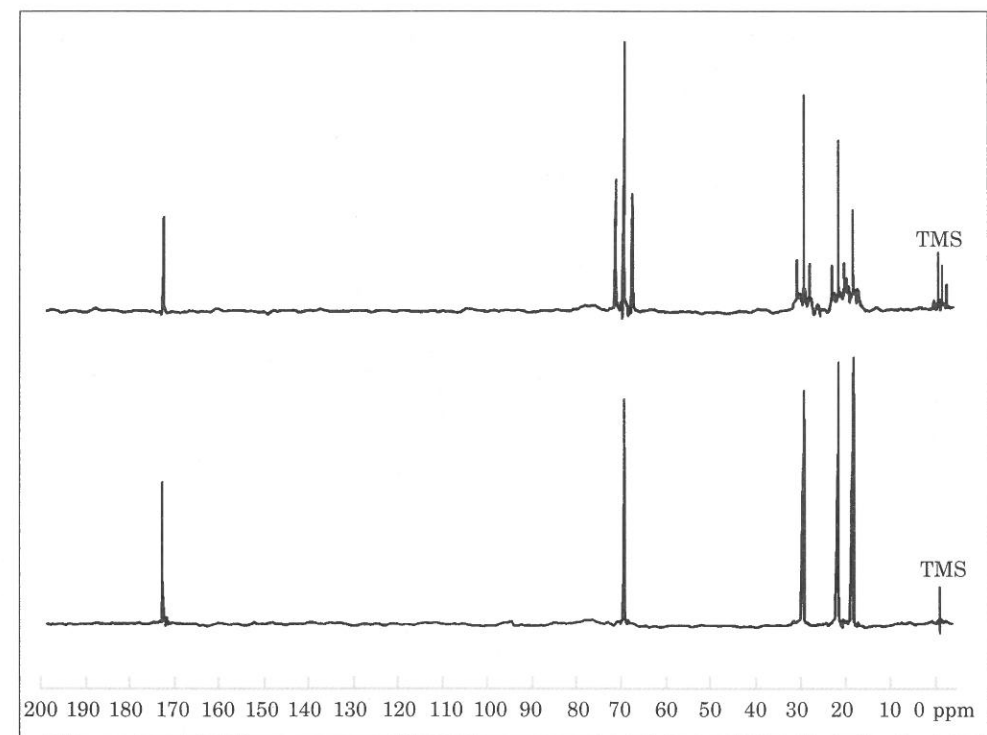


FIGURA 9.61 Spettri di ^{13}C rmn per il Problema 9.48 (b): un estere avente come formula molecolare $C_5H_8O_2$.

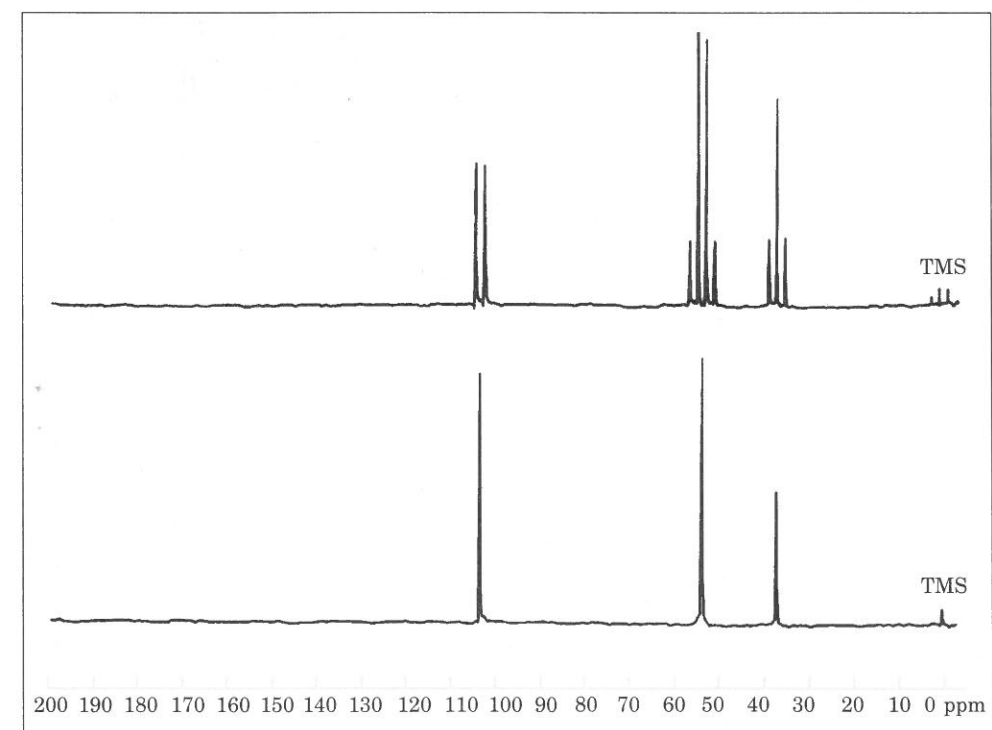


FIGURA 9.62 Spettri di ^{13}C rmn per il Problema 9.48 (c): un composto avente come formula molecolare $C_7H_{16}O_4$. Lo spettro di 1H rmn di questo composto mostra solo un tripletto (δ 1.95), un singoletto (δ 3.3) ed un tripletto (δ 4.5), aventi aree relative di 1:6:1.

9.49 La Figura 9.63 mostra lo spettro infrarosso, lo spettro di ^1H rmn e lo spettro di ^{13}C rmn con disaccoppiamento protonico, relativi ad un composto avente formula $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$. Qual è la struttura di questo composto?

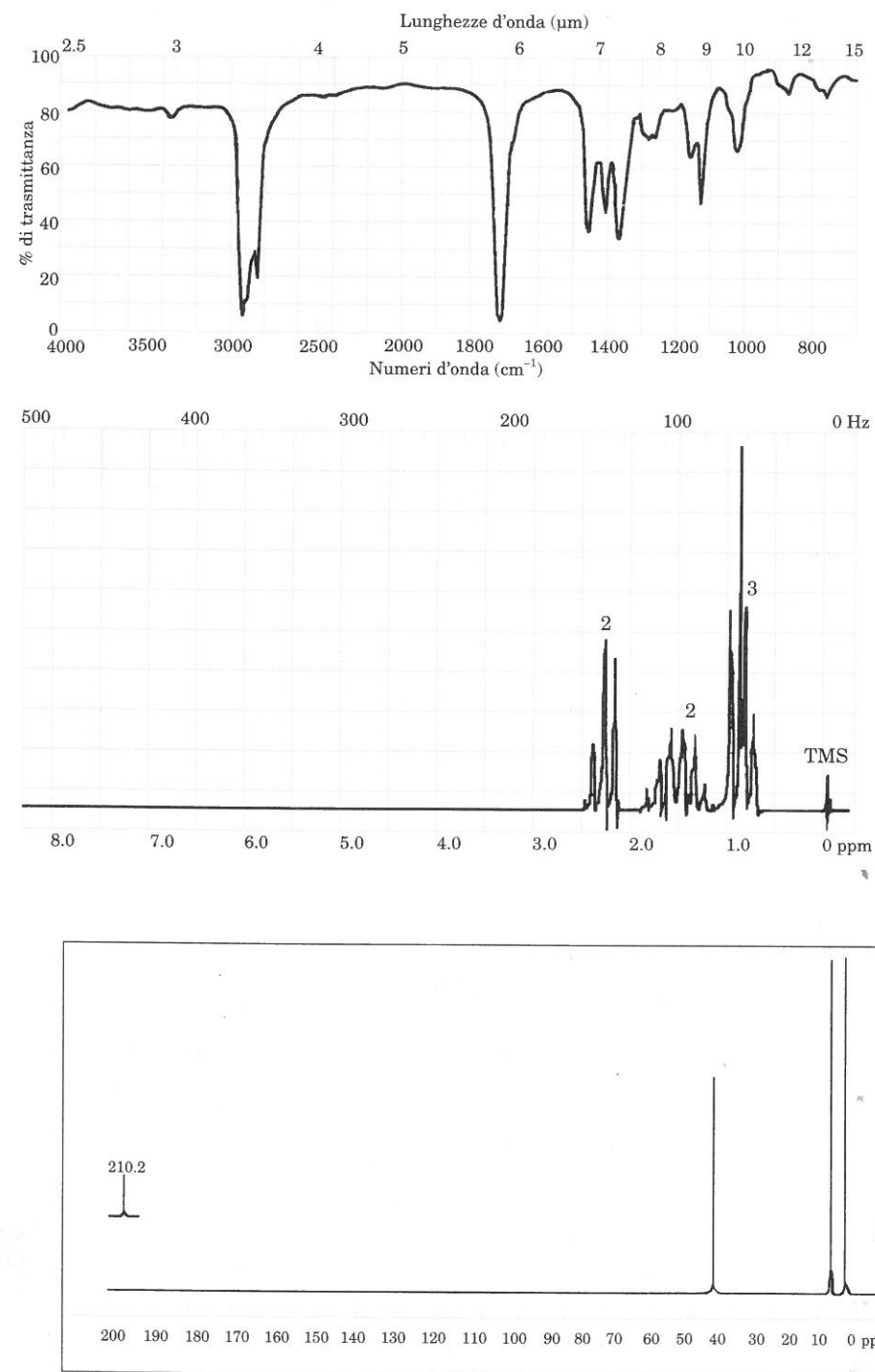


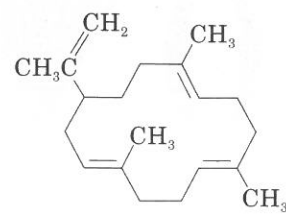
FIGURA 9.63 Spettro infrarosso, spettro di ^1H rmn e spettro di ^{13}C rmn con disaccoppiamento protonico, per $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, Problema 9.49.

10 ▼

Alcheni e alchini

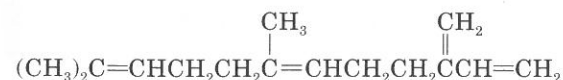
Un **alchene** è un idrocarburo con un doppio legame. Gli alcheni sono chiamati anche **olefine**, dal vecchio nome dell'etilene ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) *gas oleofacente* (gas che forma olio). Un **alchino** è un idrocarburo con un triplo legame; l'acetilene ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) è l'alchino più semplice.

Un doppio legame carbonio-carbonio rappresenta un gruppo funzionale che si trova spesso nei composti naturali. Molto spesso il doppio legame è presente con altri gruppi funzionali, ma non sono rari, tra i prodotti vegetali e nel petrolio, alcheni privi di altre funzionalità. Riportiamo due esempi interessanti di composti naturali contenenti doppi legami carbonio-carbonio. Entrambi i composti sono esempi di *feromoni*, composti emessi dagli insetti per trasmettere informazioni ad insetti della stessa specie (Sezione 19.2).



neocembrene

richiamo delle termiti



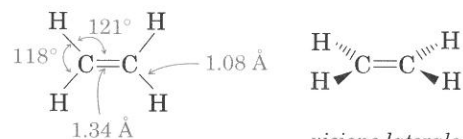
3-metilene-7,11-dimetil-1,6,10-dodecatriene

segreto da afidi per segnalare un pericolo

SEZIONE 10.1

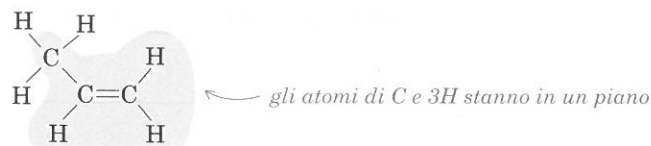
Legame in alcheni e alchini; acidità degli alchini

Il legame negli alcheni e negli alchini è stato descritto in dettaglio nel Capitolo 2. Ricordiamo che i due atomi di carbonio nell'etilene hanno ibridazione sp^2 . I tre legami sp^2 di ogni atomo di carbonio si trovano sullo stesso piano, con angoli di legame di circa 120° . Il legame π che congiunge i due atomi di carbonio sp^2 sta sopra e sotto il piano dei legami sigma (Figura 2.14, pag. 57).



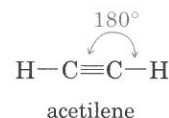
visione laterale

Nella molecola dell'etilene, tutti gli atomi sono in uno stesso piano; in una molecola in cui si trovano anche atomi di carbonio sp^3 , sono in uno stesso piano solo gli atomi legati direttamente agli atomi di carbonio sp^2 .



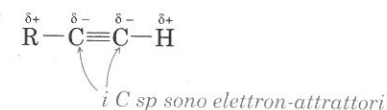
gli atomi di C e 3H stanno in un piano

Nell'acetilene, i due atomi di carbonio hanno ibridazione sp . I legami sigma formati dai due atomi di carbonio ibridati sp sono lineari; due legami π collegano i due atomi di carbonio (Figura 2.18).

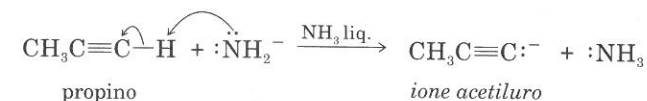


Un carbonio con triplo legame è nello stato ibrido sp . Un orbitale sp è per metà s , mentre un orbitale sp^2 è s per un terzo, ed un orbitale sp^3 è s per un quarto. Per l'elevato carattere s dell'orbitale sp i suoi elettroni sono più vicini all'atomo di carbonio di quanto lo siano gli elettroni di un orbitale sp^2 o sp^3 (Sezione 2.4F).

Perciò, in un alchino, un atomo di carbonio sp è più elettronegativo degli altri atomi di carbonio. Il legame $\text{C}-\text{H}$ di un alchino terminale è più polare del legame $\text{C}-\text{H}$ di un alcano o di un alchene.



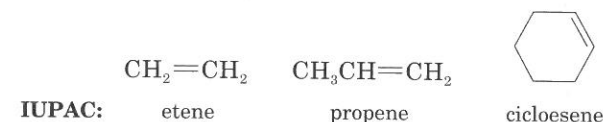
È importante notare che, in conseguenza della polarità del legame carbonio-idrogeno, un alchino del tipo $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{H}$ può cedere un protone ad una base forte. L'anione risultante ($\text{RC}\equiv\text{C}^-$) è detto **ione acetiluro**. Gli alchini non sono certo acidi forti ($\text{p}K_a \sim 25$); sono acidi più deboli dell'acqua ($\text{p}K_a \sim 15,7$), ma più forti dell'ammoniaca ($\text{p}K_a \sim 35$). Gli alchini reagiscono con basi forti quali la sodioammide (NaNH_2), o un reattivo di Grignard. Alcani ed alcheni, in queste condizioni, non danno alcuna reazione.



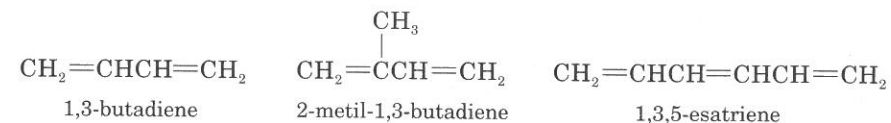
SEZIONE 10.2

Nomenclatura di alcheni e alchini

Secondo il sistema IUPAC, gli alcheni a catena lineare prendono il nome dai corrispondenti alcani, cambiando la terminazione **-ano** in **-ene**. Per esempio, etene ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) da etano (CH_3-CH_3). Il nome comune dell'etene è etilene.

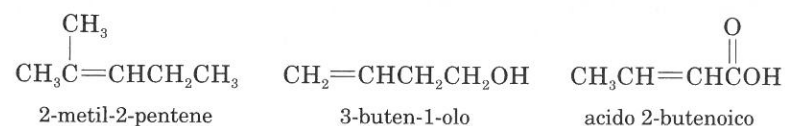


Un idrocarburo con due doppi legami è un **diene**, ed uno con tre doppi legami è un **triene**. La corrispondente nomenclatura è illustrata nei seguenti esempi:



Per la maggior parte degli alcheni, è necessario un prefisso numerico per indicare la posizione del doppio legame. A meno che non vi sia un gruppo funzionale che preceda il doppio legame secondo le regole della nomenclatura, la numerazione della catena si inizia dall'estremità che dà al doppio legame il nume-

ro più basso. Il prefisso numerico specifica l'atomo di carbonio della catena dove inizia il doppio legame.



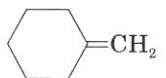
PROBLEMA CAMPIONE

Si assegni il nome IUPAC al composto $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Soluzione: La molecola ha una catena di sette atomi di carbonio, ma la più lunga catena lineare *contenente il doppio legame* ha solo cinque carboni. La nomenclatura deve pertanto riferirsi al pentene, ed il nome IUPAC è 2-propil-1-pentene.

Alcuni alcheni e alcuni gruppi alchenici hanno nomi di uso comune, riportati in Tabelle 10.1 e 10.2.

TABELLA 10.1 Nomi di uso comune di alcuni gruppi alchenici

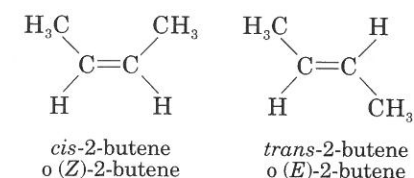
Struttura	Nome	Esempi
$\text{CH}_2=$	metilene ^a	 metilen-cicloesano
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	vinile	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ cloruro di vinile
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	allile	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ bromuro d'allile

^aMetilene indica anche il comune gruppo $-\text{CH}_2-$ in cui il carbonio è sp^3 ; ad esempio, CH_2Cl_2 è il cloruro di metilene (diclorometano).

TABELLA 10.2 Punti di ebollizione di alcheni e alchini

Nome	Struttura	P. eb., °C
Alcheni:		
etene (etilene)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-102
propene (propilene)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	-48
metilpropene (isobutilene)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-7
1-butene	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-6
1-pentene	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	30
allene	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	-34,5
isoprene	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	34
Alchini:		
etino (acetilene)	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	-75
propino	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	-23
1-butino	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	8,1
2-butino	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	27

Poiché la libera rotazione intorno a un doppio legame è impedita, gli alcheni possono presentare isometria geometrica. Questo argomento, e la nomenclatura degli isomeri geometrici, sono stati trattati in Sezione 4.1. (Poiché gli alchini sono lineari in corrispondenza del triplo legame, non presentano isomeria geometrica).



La nomenclatura IUPAC degli alchini è del tutto analoga a quella degli alcheni. Il suffisso per un alchino è **-ino**; si usa un prefisso numerico per indicare la posizione del triplo legame nella catena idrocarburica. Se nella molecola non vi sono gruppi funzionali di priorità più alta, la numerazione della catena si fa in modo da dare al triplo legame il numero più piccolo.

Un vecchio sistema di nomenclatura considerava gli alchini come derivati dell'acetilene ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) e indicava i gruppi legati agli atomi di carbonio sp come sostituenti. In questo testo useremo il sistema IUPAC per gli alchini, con l'eccezione dell'acetilene.

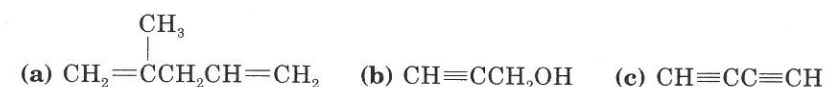


PROBLEMI PER LO STUDIO

10.1 Date le strutture di:

- (a) (*E*)-1-cloro-3,4-dimetil-3-esene; (b) *cis*-1,3-pentadiene;
(c) cicloesiletino; (d) difeniletino.

10.2 Date i nomi ai seguenti composti:



SEZIONE 10.3

Proprietà fisiche di alcheni e alchini

Le proprietà fisiche degli alcheni (ma non le proprietà chimiche) sono molto simili a quelle dei corrispondenti alcani. In Tabella 10.2 sono riportati i punti di ebollizione di alcuni alcheni e alchini. I punti di ebollizione, in una serie omologa di alcheni, aumentano di circa 30° per gruppo CH_2 . Un aumento analogo si osserva in una serie omologa di alcani. Come per gli alcani, la ramificazione abbassa leggermente il punto di ebollizione di un alchene.

Sebbene gli alcheni siano considerati non polari, essi sono leggermente più solubili in acqua dei corrispondenti alcani, poiché gli elettroni π , leggermente esposti, sono attratti verso l'idrogeno parzialmente positivo dell'acqua.

SEZIONE 10.4

Spettri di alcheni e alchini

A. Spettri infrarossi

Alcheni. Etilene, tetracloroetilene, e altri alcheni con un doppio legame C=C non polare, non assorbono radiazione infrarossa nella zona di C=C. Alcheni del tipo RR'C=CHR, non simmetrici, contengono un doppio legame C=C polare, e quindi assorbono radiazione infrarossa. Lo stiramento del doppio legame C=C dà origine ad assorbimento nello spettro infrarosso, a 1600-1700 cm⁻¹ (5,8-6,2 μm). Poiché lo stiramento provoca solo un modesto cambiamento nel momento di legame, l'assorbimento è debole, 10-100 volte meno intenso di quello del gruppo C=O. L'assorbimento dovuto allo stiramento di un gruppo =C-H (alchenico o vinilico), a circa 3000-3100 cm⁻¹ (3,2-3,6 μm) è pure debole. I legami C-H vinilici presentano assorbimenti di deformazione nella zona delle impronte digitali dello spettro infrarosso (Tabella 10.3). Gli spettri infrarossi dell'eptano e dell'1-eptene (Figura 10.1) sono rappresentativi delle differenze tra un alcano ed un alchene.

Alchini. La frequenza di stiramento C≡C è a 2100-2250 cm⁻¹ (4,4-4,8 μm): è molto debole, e può perdersi nel rumore di fondo dello spettro. Nessun altro gruppo, tranne C≡N e Si-H, assorbe in questa regione. La frequenza di stiramento ≡C-H si trova a 3300 cm⁻¹ (3 μm), come picco netto (Figura 10.2).

B. Spettri di ¹H-Rmn (Risonanza magnetica nucleare protonica)

Alcheni. Lo spostamento chimico di un protone vinilico è a un valore approssimato δ di circa 5 ppm; l'esatta posizione dell'assorbimento dipende dalla collocazione del doppio legame nella catena idrocarburica. In generale, protoni legati ad atomi di carbonio vinilici terminali assorbono a circa 4,7 ppm; protoni legati ad atomi di carbonio non terminali assorbono a campi leggermente più bassi, a circa 5,3 ppm.

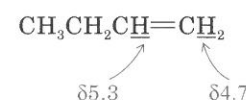


TABELLA 10.3 Caratteristiche assorbimenti infrarossi di alcheni e alchini

Tipo di vibrazione	Posizione di assorbimento	
	cm ⁻¹	μm
alcheni:		
=C-H stiramento	3000-3100	3.2-3.3
=C-H deformazione	800-1000	10.0-12.5
=CH ₂ deformazione	855-995	10.0-11.7
C=C stiramento	1600-1700	5.8-6.2
alchini:		
≡C-H stiramento	~ 3300	~ 3.0
C≡C stiramento	2100-2250	4.4-4.8

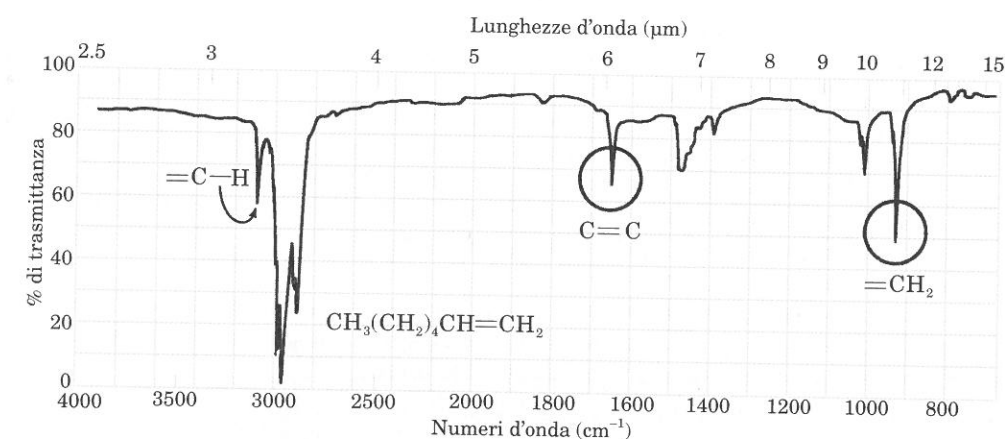
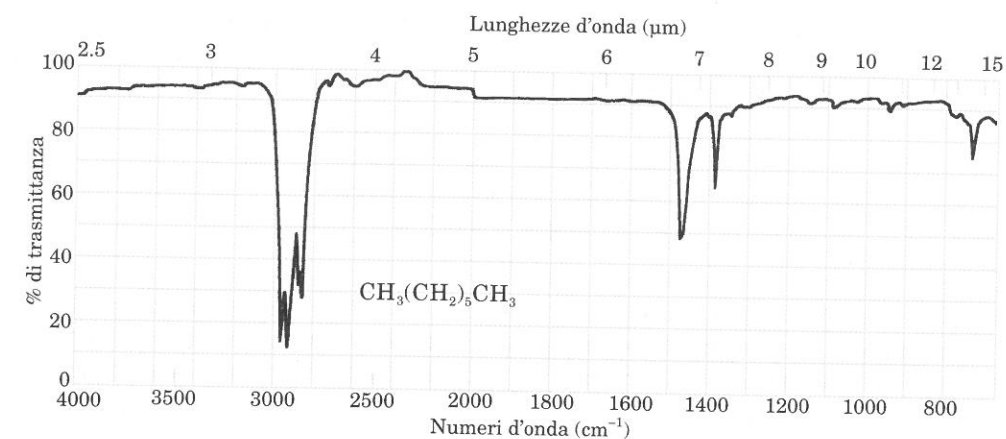


FIGURA 10.1 Spettri infrarossi dell'eptano e dell'1-eptene.

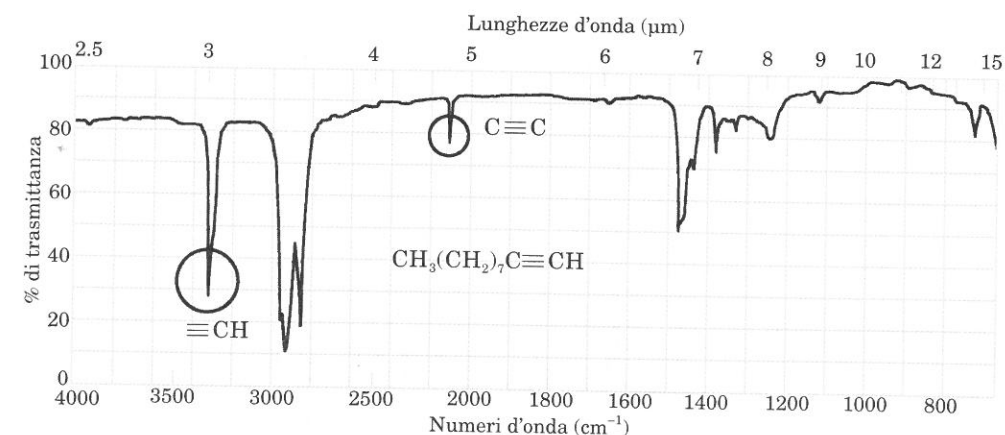
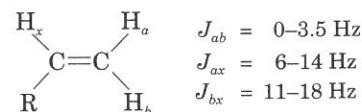


FIGURA 10.2 Spettro infrarosso dell'1-decino.

Le modalità di accoppiamento dei protoni vinilici sono più complesse di quelle dei protoni alchilici. La complessità è dovuta alla mancanza di rotazione attorno al doppio legame. Consideriamo un esempio generale:



In questo esempio, i tre protoni vinilici (H_a , H_b , e H_x) non sono equivalenti; hanno quindi diversi spostamenti chimici e danno origine a tre segnali distinti. Si deve inoltre notare che le costanti di accoppiamento tra due qualsiasi dei tre protoni (J_{ax} , J_{bx} , e J_{ab}) sono diverse. Ognuno dei tre segnali, pertanto, è suddiviso in quattro picchi. (Per esempio, il segnale dovuto ad H_x è sdoppiato a causa di H_b , e i due risultanti segnali sono sdoppiati a causa di H_a). In conclusione, lo spettro di rmn protonica relativo ai tre protoni vinilici può presentare fino a dodici picchi, se la risoluzione dello strumento lo consente.

Un sistema di dodici picchi si osserva nello spettro di rmn del *p*-cloro-stirene (Figura 10.3); i diagrammi ad albero relativi all'accoppiamento dei tre protoni vinilici sono in Figura 10.4. Con l'aiuto dei diagrammi, constatiamo che, per la diversità delle tre costanti di accoppiamento, nessuno dei segnali si sovrappone.

Nello spettro del *p*-cloro-stirene (Figura 10.3), notiamo ancora che lo spostamento chimico di H_a è a δ 5.3, mentre quello di H_b (che è *cis*, e quindi più vicino all'anello benzenico), è a δ 5.7.

Il segnale di H_b è a campi bassi, perché H_b è schermato dal campo indotto dall'anello benzenico. Il segnale di H_x è a campi ancor più bassi, poiché esso è ancor più schermato dal campo indotto dall'anello.

Ogni gruppo vinilico terminale del tipo $\text{RCH}=\text{CH}_2$ dovrebbe dare uno spettro con dodici picchi vinilici, ma questi non sono sempre evidenti. Per esempio, vedi Problema 10.3.

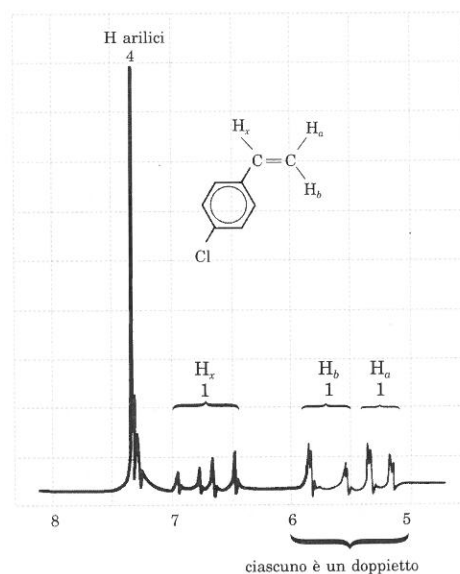


FIGURA 10.3 Spettro parziale di ^1H -rmn del *p*-cloro-stirene.

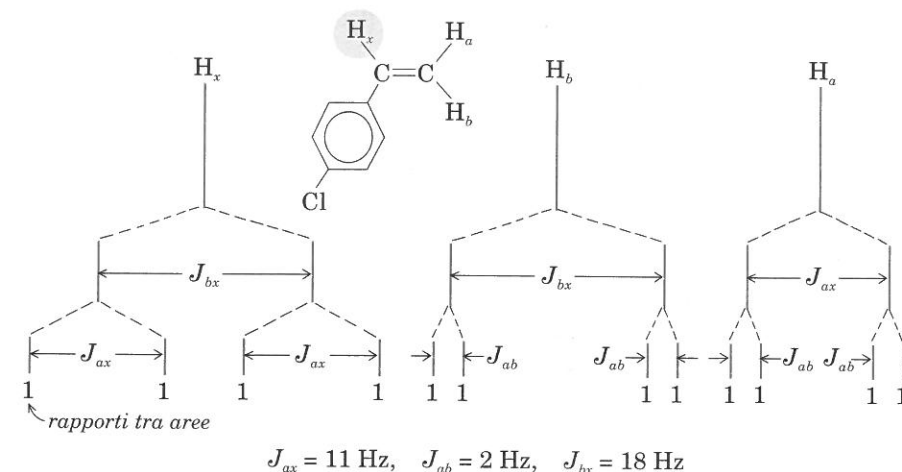


FIGURA 10.4 Diagrammi di accoppiamento dei tre protoni vinilici nel *p*-cloro-stirene.

PROBLEMA PER LO STUDIO

- 10.3** Lo spettro di ^1H -rmn del metil vinil solfone $\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_3$ (Figura 10.5) contiene 8 e non 12 picchi nella zona vinilica. Costruite un diagramma ad albero che renda conto dei picchi mancanti.

Alchini. Un alchino del tipo $\text{RC}\equiv\text{CR}$ non ha protoni acetilenici, e quindi non ha assorbimenti specifici nello spettro di rmn di ^1H . Un alchino terminale, $\text{RC}\equiv\text{CH}$, presenta invece un segnale per il protone acetilenico a un valore di δ di circa 3 ppm. Questo assorbimento è a campi notevolmente meno bassi rispetto ad un protone vinilico o arilico: ciò è dovuto al fatto che il protone alchinico è *schermato* dal campo

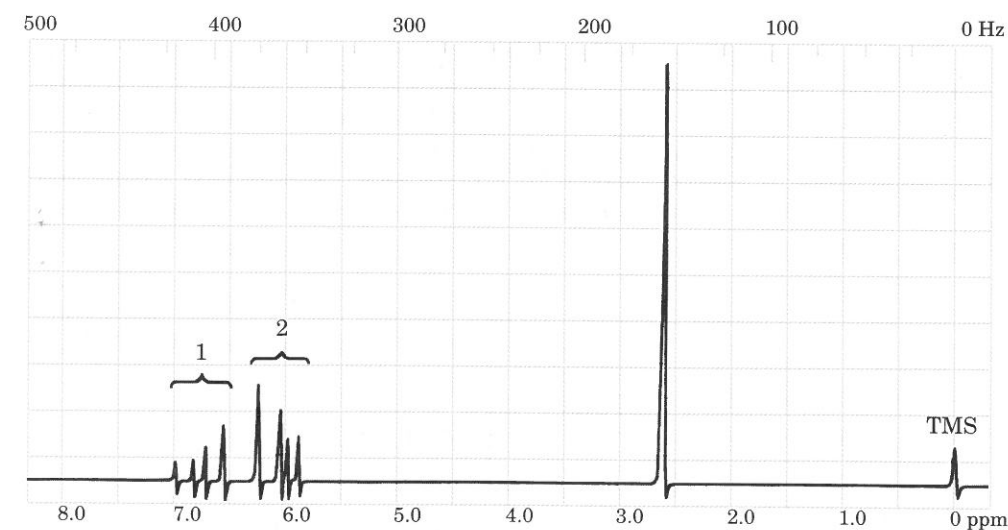


FIGURA 10.5 Spettro di ^1H -rmn di $\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_3$ (Problema 10.3).

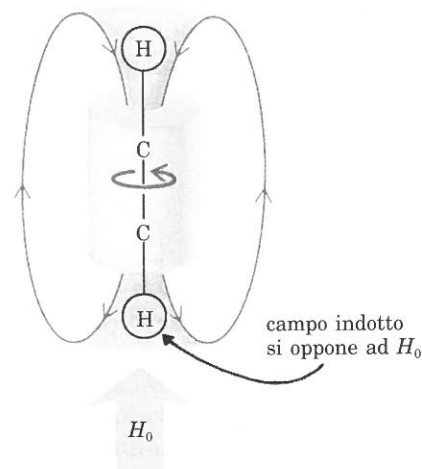


FIGURA 10.6 Un protone acetilenico è schermato dal campo magnetico indotto dal triplo legame.

indotto dal triplo legame. La Figura 10.6 mostra come la circolazione degli elettroni provoca questo campo indotto. Si noti la differenza tra questo effetto di anisotropia e l'effetto che si ha per un protone vinilico $=CHR$ (Sezione 9.7B). Nel caso dell'alchino, il campo indotto, invece di aggiungersi, si oppone ad H_0 .

SEZIONE 10.5

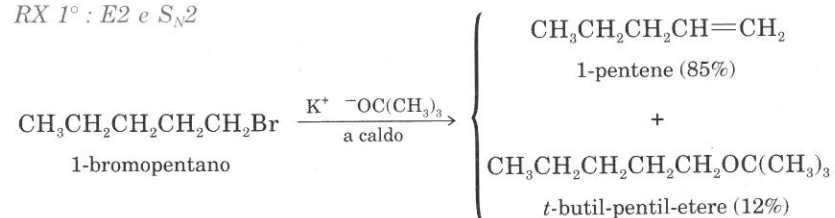
Preparazione di alcheni e alchini

Gli alcheni si possono ottenere mediante reazioni di eliminazione dagli alcoli in ambiente acido o dagli alogenuri alchilici in ambiente basico. Questi metodi di preparazione, assieme ad altri che permettono di ottenere alcheni e alchini, sono riassunti in Tabella 10.4.

Gli alcoli primari subiscono reazioni di eliminazione molto lentamente. In acido solforico concentrato, a caldo, l'alchene prodotto può isomerizzarsi e reagire ulteriormente: gli alcoli primari non sono quindi adatti alla preparazione di alcheni.

Gli alogenuri alchilici primari, analogamente, subiscono lentamente reazioni di eliminazione, con meccanismo E2. Tuttavia, se si usa una base voluminosa quale lo ione *t*-butossido per minimizzare il meccanismo S_N2 , si può ottenere l'alchene con buona resa.

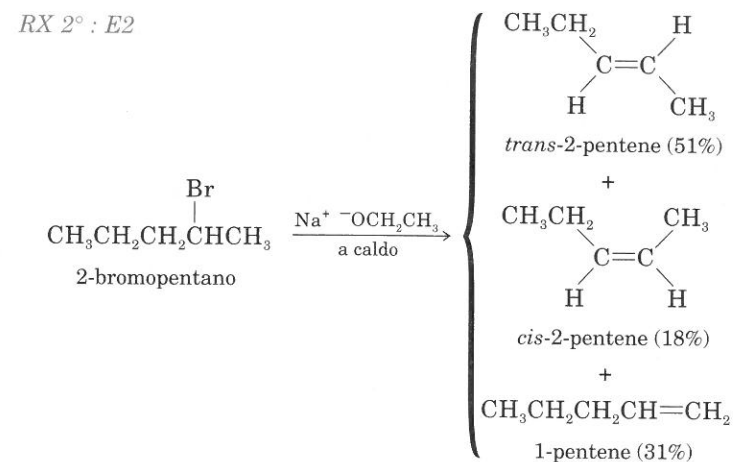
$RX 1^\circ : E2 \text{ e } S_N2$



Gli alcoli secondari, per riscaldamento con acidi forti, eliminano con meccanismo E1, ed eventuale isomerizzazione dell'intermedio carbocatione. Tranne che

per i casi più semplici, gli alcoli secondari non sono utili intermedi per la preparazione di alcheni.

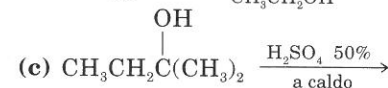
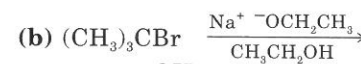
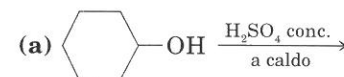
Gli alogenuri alchilici secondari possono subire reazione E2. Si ottengono in generale delle miscele, in cui predomina il *trans*-alchene più sostituito.



Gli alcoli terziari, trattati con acidi forti, subiscono rapida eliminazione E1, attraverso intermedi carbocationici. Gli alogenuri alchilici terziari, trattati con basi, eliminano principalmente con reazione E2. In entrambi i casi, si possono avere ottime rese di alchene se i tre gruppi R di $R_3\text{COH}$ o $R_3\text{CX}$ sono uguali; altrimenti, si ottengono miscele.

PROBLEMA PER LO STUDIO

10.4 Le seguenti reazioni forniscono singoli alcheni in rese superiori all'80%. Indicate la struttura di ciascun alchene prodotto.



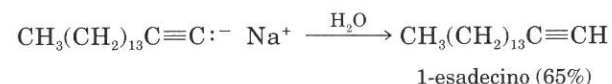
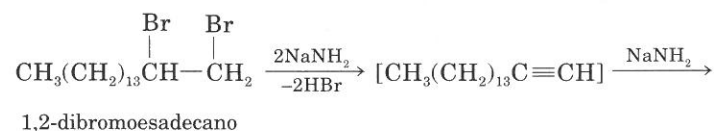
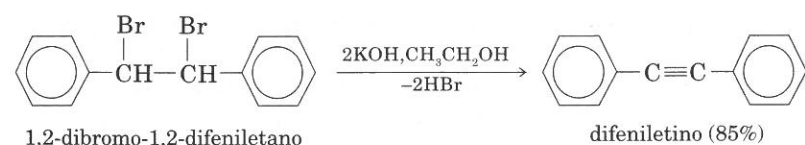
Anche gli alchini si possono ottenere con reazioni di eliminazione. Negli esempi che seguono, i composti di partenza sono dibromoderivati vicinali. Condizioni drastiche sono necessarie per il passaggio che coinvolge un alogenuro vinilico; in qualche caso si ha trasposizione.

In generale



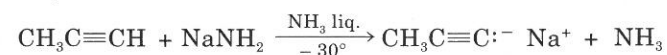
(1) OH^- o OR^- in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

(2) NaNH_2 , KOH fuso o KOH molto concentrato, a caldo

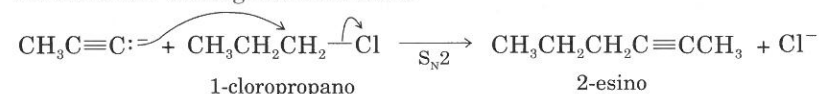


Nella Sezione 10.1 abbiamo accennato che un alchino, trattato con una base forte, dà il corrispondente anione acetiluro. Lo ione acetiluro può essere usato come nucleofilo in reazioni $\text{S}_{\text{N}}2$ con alogenuri alchilici primari. (Gli alogenuri alchilici secondari e terziari reagiscono dando prevalentemente prodotti di eliminazione). Questa reazione rappresenta un metodo di sintesi di alchini superiori da alchini inferiori.

Preparazione di un acetiluro:

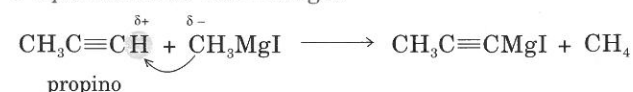


Reazione con un alogenuro alchilico:



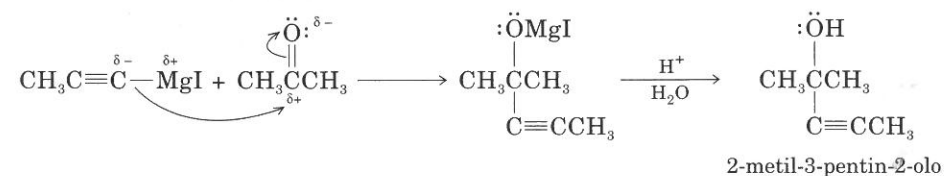
Nella Sezione 10.1 abbiamo pure ricordato che, per reazione di un alchino con un reattivo di Grignard, si ottengono i reattivi di Grignard alchilici. In questa reazione, il reattivo di Grignard si comporta da base, mentre l'alchino si comporta da acido.

Preparazione di $\text{RC}\equiv\text{CMgX}$:



Come si verifica con gli altri reattivi di Grignard, il carbonio nucleofilo di un reagente di Grignard alchilico attacca centri parzialmente positivi, quali il carbonio di un gruppo carbonilico. Con questo tipo di sintesi di Grignard, si ha il vantaggio di preparare alchini più complessi di quelli che si ottengono in reazioni $\text{S}_{\text{N}}2$.

Reazione con un chetone:



La Tabella 10.4 riassume i metodi di sintesi di alcheni e alchini.

TABELLA 10.4 Sommario di sintesi di laboratorio di alcheni e alchini

Reazione	Sezione di riferimento
Alcheni:	
$\text{R}_2\text{C}(\text{X})\text{CHR}_2 + \text{OH}^- \xrightarrow{\text{a caldo}} \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	5.8 5.9
$\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{CHR}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{a caldo}} \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	7.7
$\text{R}_2\text{C}=\text{O} + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CR}'_2 \longrightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{CR}'_2$	13.6D
$\text{RC}\equiv\text{CR} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{catalizzatore}} \text{RCH}=\text{CHR} (\text{cis})$	10.13B
$\text{RC}\equiv\text{CR} \xrightarrow[\text{NH}_3 \text{ liq.}]{\text{Na o Li}} \text{RCH}=\text{CHR} (\text{trans})$	10.13B
Alchini:	
$\text{RCH}(\text{X})\text{CH}_2 \xrightarrow[(2) \text{H}_2\text{O}]{(1) \text{NaNH}_2, \text{NH}_3 \text{ liq.}} \text{RC}\equiv\text{CH}$	10.5
$\text{RC}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{NH}_3 \text{ liq.}]{\text{NaNH}_2} \text{RC}\equiv\text{C}^- \text{Na}^+ \xrightarrow{\text{R}'\text{X}} \text{RC}\equiv\text{CR}'$	10.5
$\text{RC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgI}} \text{RC}\equiv\text{CMgI} \xrightarrow[(2) \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+]{(1) \text{R}'_2\text{C}=\text{O}} \text{RC}\equiv\text{CCR}'_2$	10.5

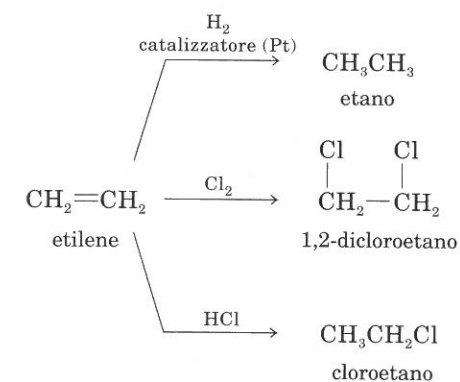
PROBLEMI PER LO STUDIO

- 10.5 Indicate i passaggi che, partendo dal propino, permettono di ottenere: (a) 2-pentino; (b) 5-fenil-2-pentino.
- 10.6 Descrivete la sintesi dell'1-pentin-3-olo da acetilene, propanale ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) e bromuro di etilmagnesio.

SEZIONE 10.6

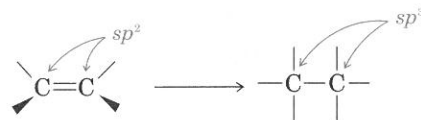
Reazioni di addizione

Tra le reazioni più rappresentative degli alcheni, vi sono quelle con l'idrogeno, con il cloro, e con un alogenuro d'idrogeno:

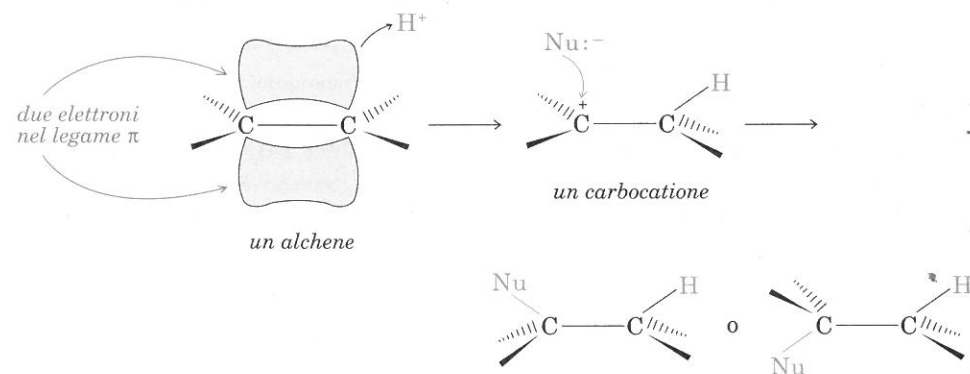


Ognuna di esse è una **reazione di addizione**. In ogni caso, il reagente si aggiunge all'alchene, e non si ha perdita di alcun atomo. La caratteristica principale dei composti insaturi è l'*addizione di reagenti ai legami π* .

Nella reazione di addizione ad un alchene, il legame π si rompe, e la sua coppia di elettroni viene utilizzata per la formazione di due nuovi legami sigma. In ogni caso, gli atomi di carbonio sp^2 subiscono una re-ibridazione ad atomi di carbonio sp^3 . Composti contenenti legami π hanno, generalmente, energia più elevata dei corrispondenti composti contenenti solo legami sigma; per questo, una reazione di addizione è generalmente, esotermica.



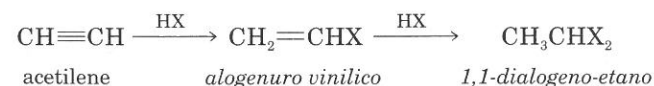
I doppi legami C=C non subiscono, di regola, attacco da parte di reagenti nucleofili, poiché non presentano un atomo di carbonio positivo che possa attrarre il nucleofilo stesso. Al contrario, in un doppio legame C=C, gli elettroni sono un facile bersaglio di *reagenti elettrofili* (E^+ ; ad esempio, H^+). Molte reazioni degli alcheni (e degli alchini) iniziano con un *attacco elettrofilo*; questo attacco porta ad un carbocatione, il quale viene facilmente attaccato da un reagente nucleofilo; si ha così il **prodotto di addizione** (*addotto*). Vedremo in dettaglio alcune delle più importanti reazioni di addizione ad alcheni; successivamente verranno presentati altri tipi di reazioni.



SEZIONE 10.7

Addizione di HX ad alcheni e alchini

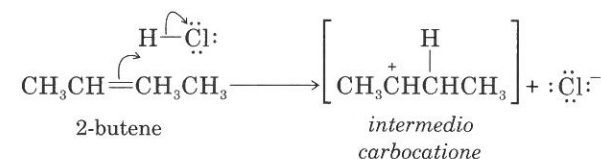
Gli alogenuri d'idrogeno si aggiungono ai legami degli alcheni e si formano così alogenuri alchilici. Gli alchini reagiscono in modo analogo, formando alogenuri vinilici o, in presenza di eccesso di HX, 1,1-dialogenuri alchilici. Nella seguente discussione vengono presi in considerazione prevalentemente gli alcheni, per la loro maggiore importanza, sia in laboratorio, sia come prodotti naturali.



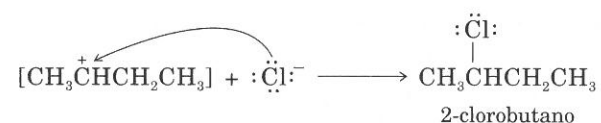
L'addizione di un alogenuro di idrogeno ad un alchene per preparare un alogenuro alchilico, è una reazione di rilevante importanza sintetica. Di solito, si fa gorgogliare HX (gas) in una soluzione dell'alchene. (Soluzioni acquose concentrate di HX danno miscele di prodotti, poiché anche l'acqua può aggiungersi). La reattività relativa di HX in queste reazioni è $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$. L'acido più forte (HI) è il più reattivo nei confronti di un alchene, mentre l'acido più debole (HF) è il meno reattivo.

Un alogenuro d'idrogeno contiene un legame H—X molto polare, e può cedere facilmente H^+ al legame π dell'alchene. L'attacco da parte di H^+ crea un intermedio carbocatione. Il carbocatione reagisce prontamente con un anione alogenico, dando un alogenuro alchilico. L'addizione di HX ad un alchene si chiama **reazione di addizione elettrofila** perché inizia con l'attacco da parte di un reagente elettrofilo.

Primo stadio (lento):

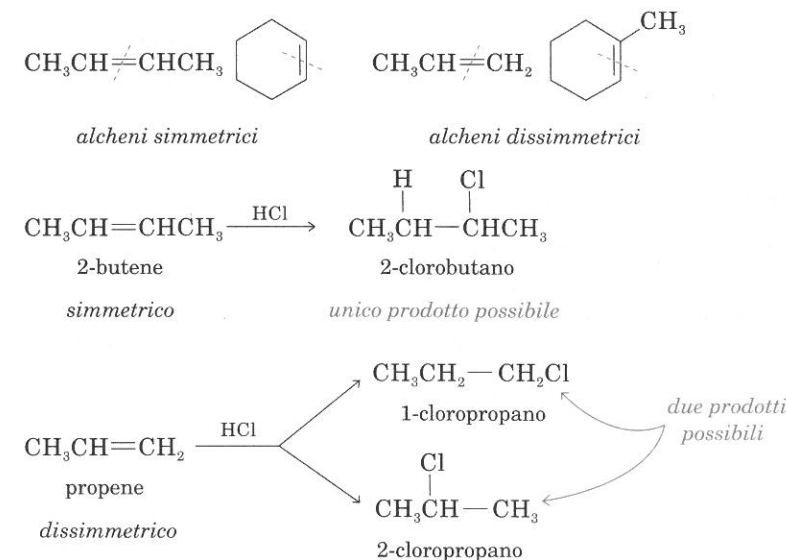


Secondo stadio (rapido):



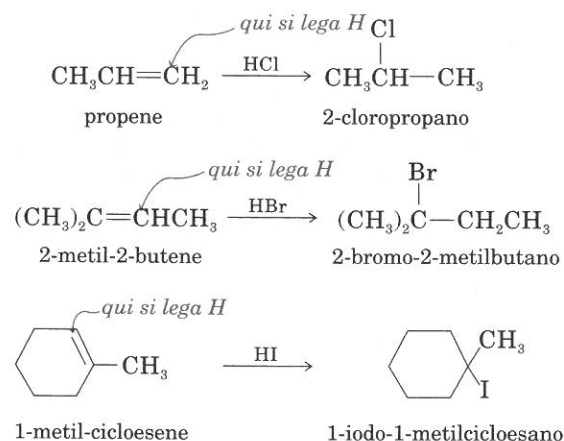
A. Regola di Markovnikov

Se un alchene è *dissimmetrico* (cioè sono diversi i gruppi legati ai due carboni sp^2), l'addizione di HX può portare a due diversi prodotti.



Quando un'addizione elettrofila può dare due prodotti, uno di essi prevale spesso sull'altro. Già nel 1869, il chimico russo Vladimir Markovnikov formulò la

seguente regola empirica: nell'addizione di HX ad alcheni dissimmetrici, H^+ si lega all'atomo di carbonio che ha il maggior numero di idrogeni. Applicando la regola di Markovnikov, dobbiamo attenderci che la reazione di HCl con il propene dia 2-cloropropano (e non l'isomero 1-cloropropano). Ecco alcuni esempi di reazioni che seguono la regola di Markovnikov:



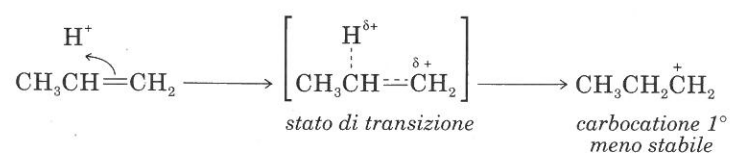
L'addizione di HX ad un alchene è un esempio di **reazione regioselettiva**: una direzione di addizione all'alchene dissimmetrico predomina sull'altra direzione possibile. In una reazione regioselettiva possono formarsi due isomeri, di cui uno prevale. L'addizione regioselettiva di HX ad un alchene dirige l' H^+ di HX al carbonio alchenico avente il maggior numero di idrogeni legati. Nella Sezione B razionalizziamo questa selettività, attraverso un meccanismo di addizione che favorisce il più stabile di due possibili intermedi carbocationici.

PROBLEMA PER LO STUDIO

10.7 Anche l'addizione di HX ad alchini segue la regola di Markovnikov. Indicate i prodotti di reazione di 1,0 mol di 1-esino con: (a) 1,0 mol di HBr; (b) 2,0 mol di HBr.

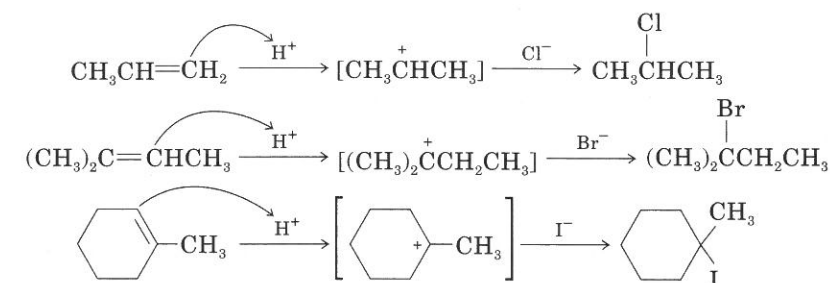
B. Spiegazione della regola di Markovnikov

Markovnikov ha tratto la sua regola direttamente da osservazioni sperimentali; ma perché questa regola è operante? Per trovare la risposta, riprendiamo in considerazione il meccanismo dell'addizione di HX. Nel *primo stadio*, si ha formazione di un carbocatione; nel caso del propene, possono formarsi due carbocationi diversi.



L'ordine di stabilità dei carbocationi è $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$. Nel caso del propene, H^+ può legarsi in modo da formare: (1) un carbocatione primario, instabile, di alta energia; (2) un carbocatione secondario, più stabile, di minore energia. Gli stati di transizione che portano a questi intermedi hanno carattere carbocationico. Il carbocatione secondario ha quindi uno stato di transizione di minore energia, ed una maggiore velocità di formazione (Figura 10.7.).

L'addizione di un reagente ad un alchene non simmetrico procede tramite il carbocatione più stabile. Questa è la spiegazione della regola di Markovnikov.



PROBLEMA CAMPIONE

Prevedete le velocità relative di reazione dei seguenti alcheni con HBr (indicare per primo il meno reattivo):

(a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (b) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (c) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$

Soluzione: L'alchene che può formare il carbocatione più stabile ha E_{att} più bassa e reagisce con la maggiore velocità.

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$

crescente velocità di reazione

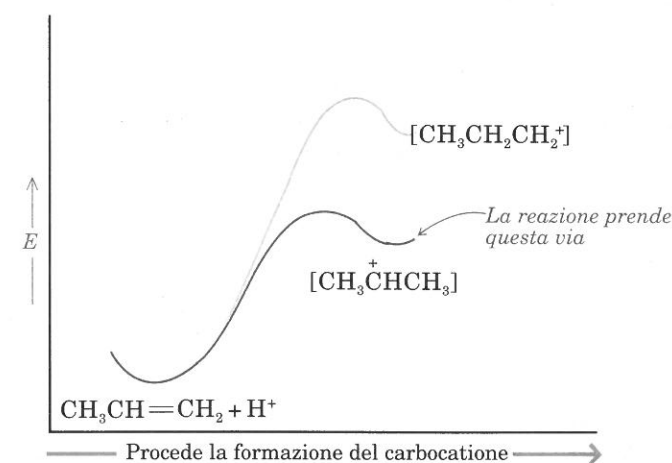


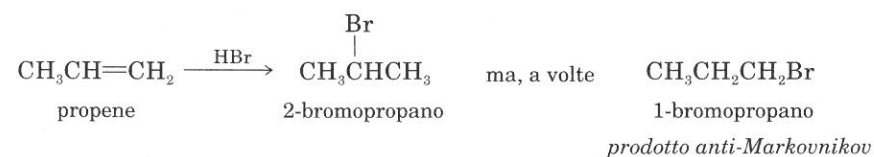
FIGURA 10.7 Diagramma di energia della protonazione del propene.

PROBLEMI PER LO STUDIO

- 10.8** Per i due alcheni (a) e (c) del precedente problema, indicate le strutture dell'intermedio carbocationico e il prodotto principale di reazione con HBr.
- 10.9** Uno dei prodotti di reazione del propene con HCl in etanolo, è l'etil isopropil etere. Sugerite un meccanismo che spieghi la sua formazione.
- 10.10** Se l'addizione di HX ad un alchene ha un intermedio carbocationico, possiamo attenderci una trasposizione (Sezione 5.6F). Prevedete i prodotti delle seguenti reazioni, compresi eventuali prodotti di trasposizione.
- (a) 3,3-dimetil-1-butene + HI \longrightarrow
- (b) stirene (C₆H₅CH=CH₂) + HCl \longrightarrow
- (c) 3-metil-1-butene + HCl \longrightarrow
- (d) 4,4-dimetil-2-pentene + HCl \longrightarrow

C. Addizione anti-Markovnikov di HBr

L'addizione agli alcheni non procede sempre secondo la regola di Markovnikov. A volte la regola non è seguita con HBr (mentre lo è sempre con HCl o con HJ).

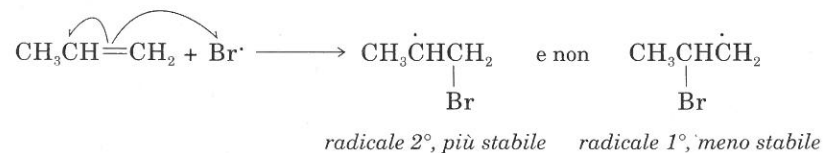


Si è dimostrato che il bromuro alchilico primario si forma solo quando la miscela di reazione contiene ossigeno (diradiale stabile, Sezione 6.6B) o perossidi (ROOR), che si scindono facilmente in radicali liberi. In presenza di O₂ o di perossidi, l'addizione di HBr può procedere con *meccanismo radicalico*, invece che con meccanismo ionico.

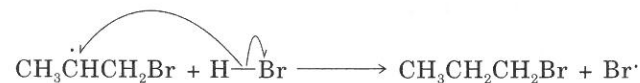
Formazione di Br[·]:



Addizione di Br[·] ad un alchene:



Formazione del prodotto:

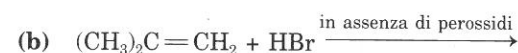
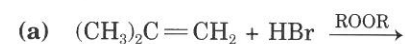


Quando Br[·] attacca l'alchene, si forma il radicale libero più stabile. (La stabilità dei radicali liberi, come quella dei carbocationi, è nell'ordine 3° > 2° > 1°). Nel nostro esempio, l'addizione radicalica porta, quindi, all'1-bromopropano.

Con HCl non si ha addizione radicalica agli alcheni, a causa della lentezza della scissione omolitica di HCl in radicali. Nemmeno con HI si ha addizione radicalica; in questo caso, l'addizione di I[·] è endotermica, e troppo lenta per sostenere una reazione a catena.

PROBLEMA PER LO STUDIO

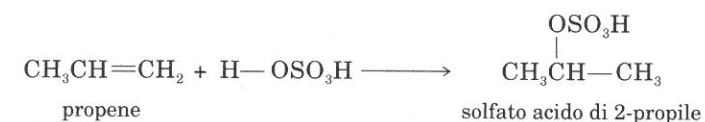
10.11 Completate le seguenti equazioni:



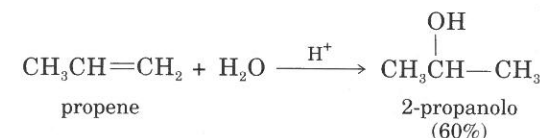
SEZIONE 10.8

Addizione di H₂SO₄ e di H₂O ad alcheni e alchini

L'acido solforico si aggiunge ad un alchene nello stesso modo di un alogenuro d'idrogeno. Il prodotto è un alchil solfato, che si può usare per preparare alcoli ed eteri (Sezione 8.3A).



Quando un acido forte come l'acido solforico è in soluzioni acquose, l'acqua si aggiunge al doppio legame, e si ottiene un alcol. Si ha così l'**idratazione di un alchene**.

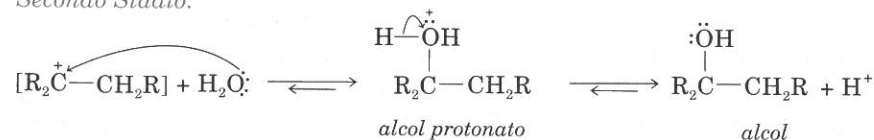


Entrambe le reazioni ora viste avvengono in due stadi, come l'addizione di HX. Il primo stadio consiste nella protonazione dell'alchene, e porta ad un carbocatione. Il secondo stadio è l'addizione di un nucleofilo al carbocatione. Poiché si ha formazione intermedia di un carbocatione, entrambe le reazioni seguono la regola di Markovnikov. Ci si può attendere qualche trasposizione se il carbocatione può subire uno spostamento 1,2 di H o R, per dare un carbocatione più stabile.

Primo Stadio:

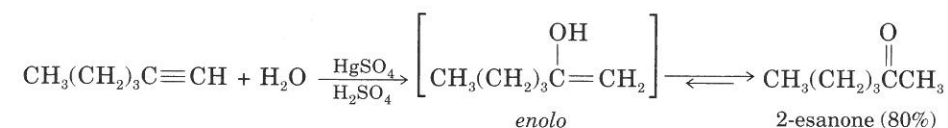


Secondo Stadio:



Le reazioni di idratazione degli alcheni rappresentano l'inverso delle reazioni di disidratazione degli alcoli. Il prodotto dipende dalle condizioni sperimentali (Sezioni 7.7 e 8.3A).

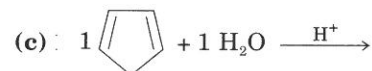
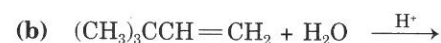
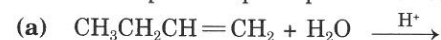
Gli alchini danno reazioni di idratazione come gli alcheni. Il prodotto dell'addizione è un alcol vinilico, o **enolo**, che si trova in equilibrio con un'aldeide o un chetone (Sezione 13.10). Poiché l'equilibrio favorisce il composto carbonilico, il prodotto che si isola è un'aldeide o un chetone. (L'idratazione degli alchini procede bene in presenza di un sale mercurico che agisce da catalizzatore).



PROBLEMI PER LO STUDIO

10.12 Descrivete il meccanismo dell'addizione di H_2SO_4 all'1-butene per dare solfato acido di butile.

10.13 Prevedete i prodotti principali delle reazioni:



10.14 Gli alcoli possono addizionarsi ad un doppio legame carbonio-carbonio in modo molto simile a quello dell'acqua. L'etere insaturo diidropirano è un reagente di largo uso come protettore del gruppo alcolico di composti sui quali si vogliono far avvenire reazioni in altre parti della molecola. Indicate il prodotto della semplice reazione del diidropirano con metanolo, delineando il meccanismo in presenza di un catalizzatore acido, e un eventuale intermedio con le sue formule di risonanza.



diidropirano

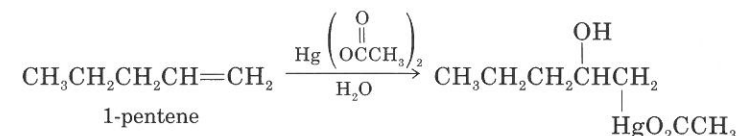
SEZIONE 10.9

Idratazione con acetato mercurico

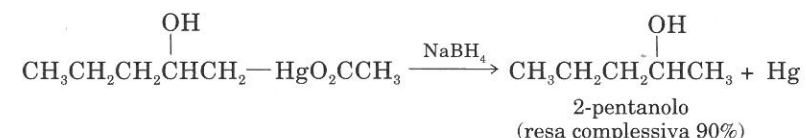
L'acetato mercurico $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ e l'acqua si addizionano agli alcheni in una reazione detta **ossimercurazione**. A differenza delle reazioni di addizione viste finora, l'ossimercurazione procede *senza trasposizioni*. Il prodotto dell'ossimercurazione viene, di solito, sottoposto ad una successiva reazione — detta **demercu-**

razione — in cui il sodio boroidruro (NaBH_4) lo riduce ad alcol. Si ottiene, in questo modo, lo stesso alcol che si formerebbe per addizione di acqua al doppio legame. Le reazioni di ossimercurazione-demercurazione danno alcoli con rese migliori di quelle che si hanno con l'addizione di acqua in presenza di acido solforico.

Ossimercurazione:

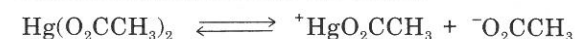


Demercurazione:

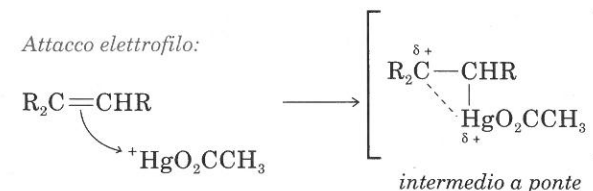


Come l'addizione di altri reagenti agli alcheni, l'ossimercurazione è un processo a due stadi. L'addizione inizia con l'attacco elettrofilo di $^+\text{HgO}_2\text{CCH}_3$, seguito da attacco nucleofilo dell'acqua. Il fatto che non si osservano riassetamenti, suggerisce che l'intermedio formantesi per attacco elettrofilo non sia un vero carbocatione; d'altra parte, poiché l'addizione segue la regola di Markovnikov, l'intermedio deve avere carattere carbocationico. I chimici ritengono che l'intermedio sia uno **ione a ponte**, o **ione ciclico**, come rappresentato di seguito.

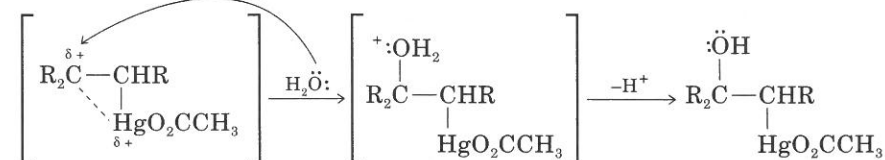
Dissociazione dell'acetato mercurico:



Attacco elettrofilo:

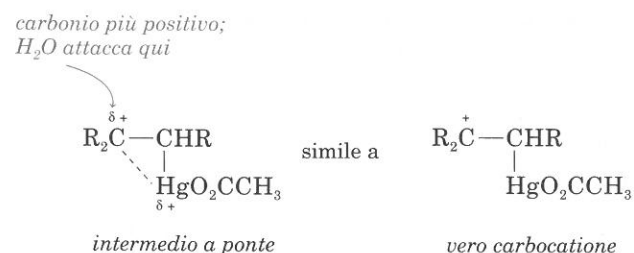


Attacco di acqua e deprotonazione:

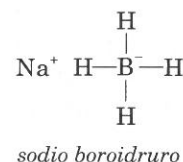


La formazione di un intermedio a ponte non è molto diversa dalla formazione di un carbocatione. Anche la reazione dell'intermedio è molto simile alla reazione di un carbocatione. La differenza tra questo intermedio a ponte ed un vero carbocatione sta nel fatto che Hg può essere parzialmente legato a *ciascun* carbonio del doppio legame, e ciò può impedire la trasposizione. Il carbonio più positivo nell'intermedio a ponte (cioè il carbonio cui va a legarsi H_2O) è quello prevedibile sulla base delle conoscenze sulla stabilità relativa dei carbocationi (3°

> 2° > 1°). La reazione di questo tipo di ione a ponte è paragonabile a quella che si ha nella sostituzione acido-catalizzata in un epossido (Sezione 8.5B).



Il sodio boroidruro (Na⁺BH₄⁻), usato come riducente nella reazione di demercurazione, è un agente di riduzione importante per la chimica organica. Forma soluzioni acquose stabili fino a che l'ambiente è basico, mentre si decompone con sviluppo di H₂ in soluzione acida. Lo incontreremo di nuovo, tra gli agenti riducenti di aldeidi e chetoni (Sezione 13.7B).



PROBLEMI PER LO STUDIO

10.15 (a) Scrivere i passaggi dell'ossimercurazione-demercurazione del 3,3-dimetil-1-butene.

(b) Si confronti il prodotto di questa serie di reazioni con quello che si ottiene da 3,3-dimetil-1-butene con HCl diluito, acquoso.

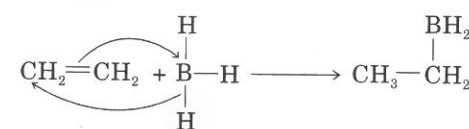
10.16 L'ossimercurazione-demercurazione trasforma gli alcheni in alcoli, se si opera in acqua. Se si opera invece in soluzione alcolica, si ha **solvomercurazione-demercurazione**, con formazione di *eteri*. Scrivete le reazioni che permettono di ottenere per questa via 2-metossi-2-metil-butano da 2-metil-1-butene.

SEZIONE 10.10

Addizione di borano ad alcheni

Il diborano (B₂H₆) è un gas tossico che si ottiene facendo reagire sodio boroidruro e trifluoruro di boro (3 NaBH₄ + 4 BF₃ → 2 B₂H₆ + 3 NaBF₄). In soluzione eterea, si dissocia, con formazione di borano (BH₃), solvatato da una molecola di etere (CH₃CH₂)₂O:---BH₃. Il borano reagisce rapidamente e quantitativamente con la maggior parte degli alcheni, per dare **organoborani** (R₃B). La reazione, nota come **idroboração**, è il risultato di tre distinti passaggi; in ognuno di essi, un gruppo alchilico si addiziona al borano, finché tutti tre gli atomi d'idrogeno sono stati sostituiti da gruppi alchilici.

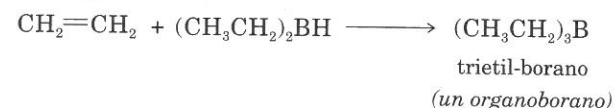
Passaggio 1:



Passaggio 2:

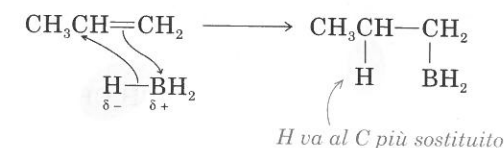


Passaggio 3:

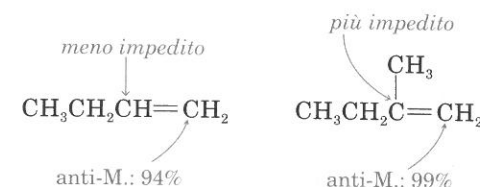


Gli organoborani sono versatili intermedi di reazione. H.C. Brown li scoprì intorno al 1950 e ricevette il premio Nobel nel 1979 per il suo lavoro sui composti organici del boro. Gli organoborani hanno il grande pregio di costituire degli intermedi verso una grande varietà di prodotti. Esaminiamo dapprima il decorso dell'addizione, e poi vedremo la trasformazione di organoborani in altri prodotti.

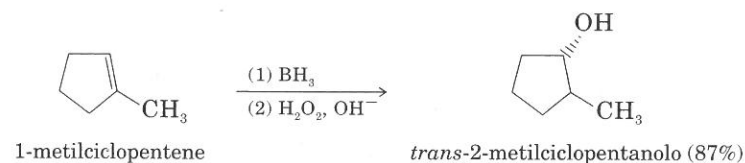
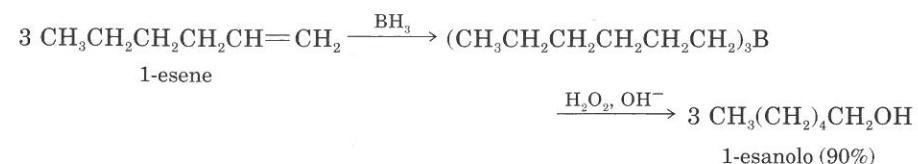
Il borano è diverso dagli altri reagenti finora incontrati nelle reazioni di addizione, poiché in BH₃, H è la parte elettronegativa della molecola, e non la parte elettropositiva, come in HCl o in H₂O. Quando il borano si addiziona a un doppio legame, l'idrogeno (con carattere di ione idruro, H⁻) va a legarsi all'*atomo di carbonio più sostituito*. Sotto questo aspetto, il prodotto sembra provenire da un'addizione anti-Markovnikov.



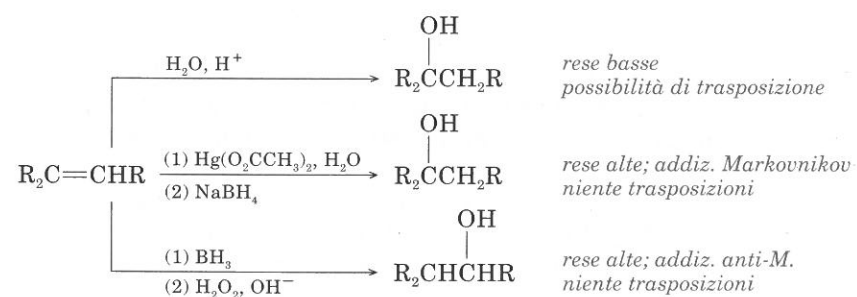
Le migliori rese di prodotto anti-Markovnikov si hanno quando un C del doppio legame è stericamente impedito rispetto all'altro.



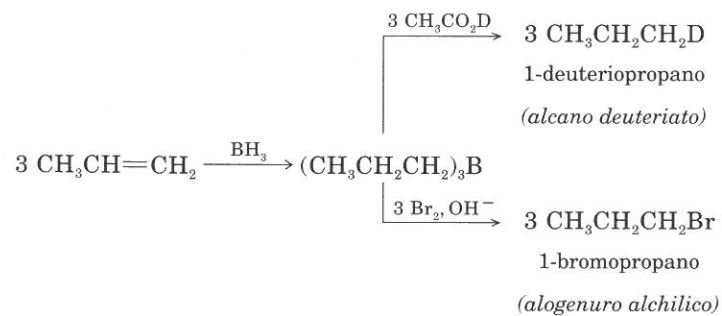
Gli organo-borani si possono ossidare facilmente ad alcoli mediante perossido d'idrogeno in soluzione alcalina. Il risultato complessivo dell'addizione di borano e della successiva ossidazione con H₂O₂, corrisponde al prodotto che può ottenersi per addizione anti-Markovnikov di acqua ad un alchene.



Riassumiamo ora, nel seguente schema, tre importanti conversioni di alcheni in alcoli:



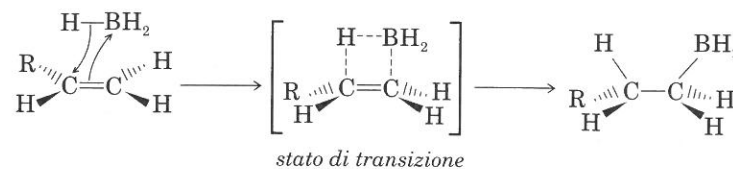
Gli alchil borani possono essere trasformati, oltre che in alcoli, in alcani, alogenuri alchilici, etc. In ogni caso, il nuovo atomo o gruppo si lega al carbonio meno sostituito dell'originale doppio legame.



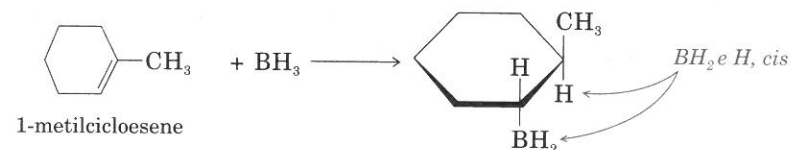
A. Stereochimica dell'idroborazione

Nell'addizione del borano ad un doppio legame, l'atomo di boro e lo ione idruro si addizionano *simultaneamente*. I due nuovi legami che coinvolgono B e H devono formarsi dalla stessa parte del doppio legame. Una reazione di addizione in cui le due specie si addizionano dalla stessa parte si chiama **addizione cis o syn**.

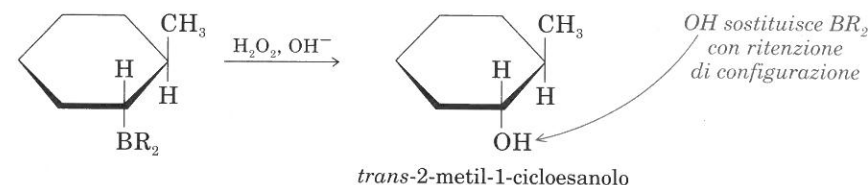
Addizione syn:



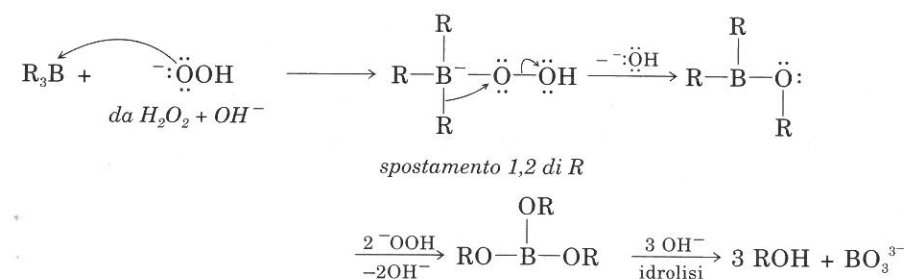
Se il prodotto dell'addizione presenta stereoisomeria geometrica, come quando l'alchene è l'1-metilcicloesene, B ed H vengono a trovarsi dalla stessa parte.



Nell'ossidazione dell'organoborano ad alcol, il gruppo ossidrilico si forma nella stessa posizione dell'atomo di boro che viene sostituito, cioè con ritenzione di configurazione all'atomo di carbonio interessato.



Il meccanismo proposto per spiegare la ritenzione di configurazione comprende una trasposizione 1,2 (simile in alcuni aspetti alla trasposizione di un carbocatione) e l'idrolisi del legame BO per dare l'alcol. (Il legame RO non viene alterato nell'idrolisi).



PROBLEMI PER LO STUDIO

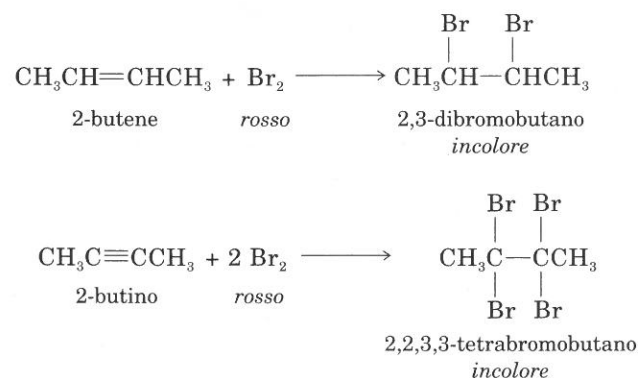
10.17 Disegnate la struttura del *trans*-2-metil-1-cicloesilborano: esaminate possibili stati di transizione, e verificate che non può dare *cis*-2-metil-1-cicloesanol per reazione con perossido di idrogeno alcalino.

10.18 Prevedete la struttura e la stereochimica dei prodotti di idroborazione-ossidazione di: (a) 1-etil-1-ciclopentene; (b) (Z)-3-metil-2-pentene.

SEZIONE 10.11

Addizione di alogeni ad alcheni e alchini

Analogamente agli acidi, cloro e bromo si aggiungono ai doppi e ai tripli legami carbonio-carbonio. Per conoscere se in un composto di struttura ignota è presente un doppio o un triplo legame, si utilizza un comune saggio di laboratorio, che consiste nel trattare il composto con una soluzione diluita di bromo in CCl_4 . Il reagente ha il colore rosso caratteristico di Br_2 ; la sparizione del colore costituisce indizio di insaturazione. La decolorazione della soluzione Br_2/CCl_4 è quindi un saggio indicativo, anche se non una prova definitiva, della presenza di un doppio o triplo legame. Anche alcuni altri tipi di composti, quali le aldeidi, i chetoni e i fenoli, decolorano la soluzione Br_2/CCl_4 .



Il fluoro e lo iodio non sono reagenti utili nelle reazioni di addizione agli alcheni. Il fluoro, infatti, reagisce violentemente con i composti organici e il suo uso richiede speciale attenzione. Lo iodio si aggiunge ad un doppio legame, ma i composti con due atomi di iodio vicinali perdono iodio in una reazione inversa dell'addizione:



In conclusione, la reazione di addizione ha carattere generale solo per *cloro* e *bromo*.

La Tabella 10.5 indica che un alchene più sostituito è più reattivo, di fronte a X_2 , di un alchene meno sostituito. Quest'ordine di reattività è uguale a quello che si osserva di fronte a HX .



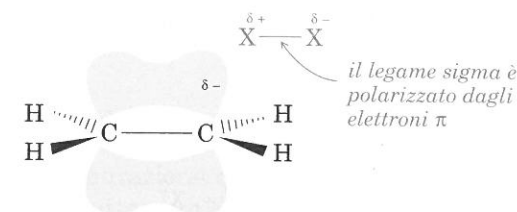
reattività crescente nell'addizione di X_2 o HX

TABELLA 10.5 Reattività relative di alcheni con Br_2 in metanolo

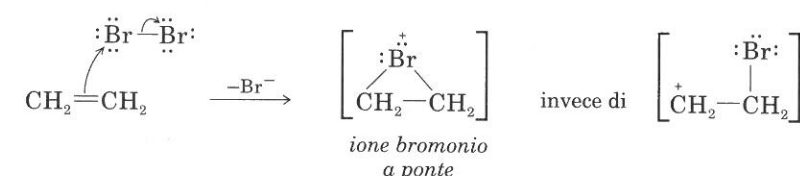
Composto	Velocità relative
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1.0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	97
<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	4,300
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	930,000

A. Attacco elettrofilo di X_2

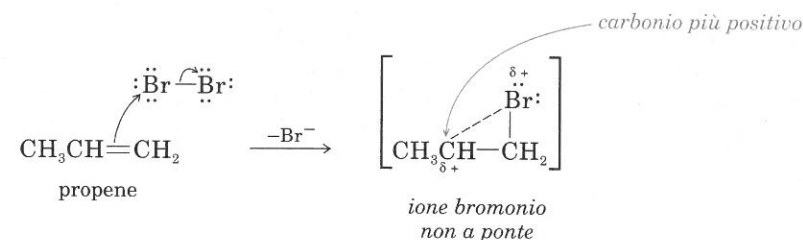
Come si è visto, gli alogeni si aggiungono agli alcheni. Ma da dove viene l'elettrofilo nella reazione? Quando X_2 si avvicina agli elettroni del legame π , la repulsione tra gli elettroni π e gli elettroni della molecola X_2 induce polarità nella molecola X_2 .



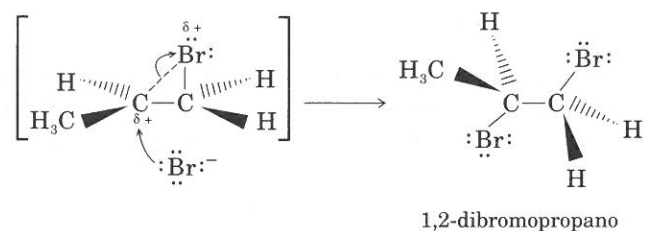
Man mano che il legame $\text{X}-\text{X}$ si polarizza, diventa più debole e, infine, si rompe. Il risultato è un anione alogenico, ed uno ione organo-alogenico, carico positivamente chiamato **ione alonio**. Ci sono indicazioni che lo ione alonio che si forma nella reazione con Br_2 , **ione bromonio**, sia uno ione a ponte, simile all'intermedio della reazione di ossi-mercurazione. (Anche gli ioni cloronio a volte sono ioni a ponte). Nell'addizione di Br_2 all'etilene o ad altri alcheni simmetrici, lo ione bromonio a ponte è simmetrico, con Br equamente legato a ciascun carbonio.



Se l'alchene non è simmetrico, la carica positiva è localizzata in maggior misura sul carbonio più sostituito, e si ha il solito ordine di stabilità relativo alle specie cationiche.

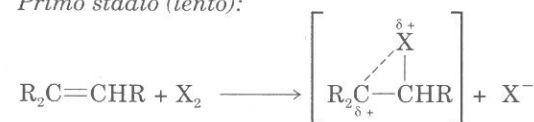
B. Attacco "anti" di X^-

Lo ione intermedio a ponte è carico positivamente ed ha energia elevata. Come un carbocatione, esiste solo momentaneamente in soluzione; la reazione si completa con l'attacco di un nucleofilo (in questo caso, Br^-). Lo ione negativo Br^- non può attaccare un carbonio dell'intermedio a ponte dalla parte dove si trova il ponte stesso, costituito dall'atomo di bromo. Perciò Br^- attacca l'intermedio dalla parte opposta. Il risultato è l'**addizione anti** di Br_2 al doppio legame. (Confrontate questa stereochimica con l'addizione *syn* di BH_3 , Sezione 10.10A.)

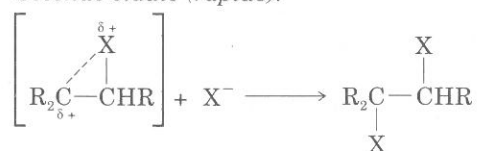


Meccanismo generale:

Primo stadio (lento):



Secondo stadio (rapido):



PROBLEMA PER LO STUDIO

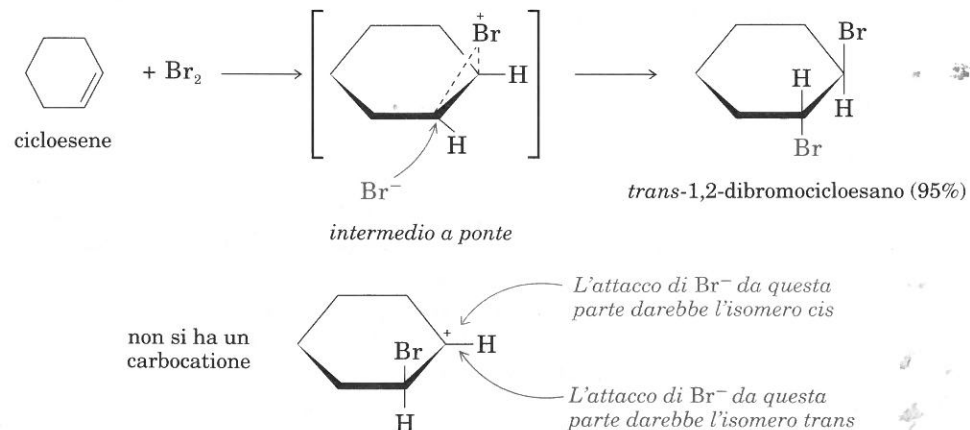
10.19 Indicate i prodotti che possono formarsi per addizione di Br_2 ai seguenti alcheni:



C. Prove dell'addizione "anti"

L'ipotesi che nell'addizione di bromo vi sia un intermedio ionico a ponte, piuttosto che un semplice carbocatione, e che il meccanismo consista di un'addizione *anti*, è sostenuta dalle seguenti prove. Le reazioni di bromurazione di alcheni e alchini sono *stereoselettive*, cioè si forma in modo predominante uno stereoisomero in reazioni in cui — se vi fosse un semplice carbocatione come intermedio — questo potrebbe evolvere verso due o più prodotti.

Quando il prodotto di addizione di un alogeno ad un alchene presenta isomeria geometrica, si ottiene lo stereoisomero *trans* come prodotto quasi esclusivo. Se l'intermedio fosse un semplice carbocatione, si otterrebbero entrambi gli isomeri *cis* e *trans*.



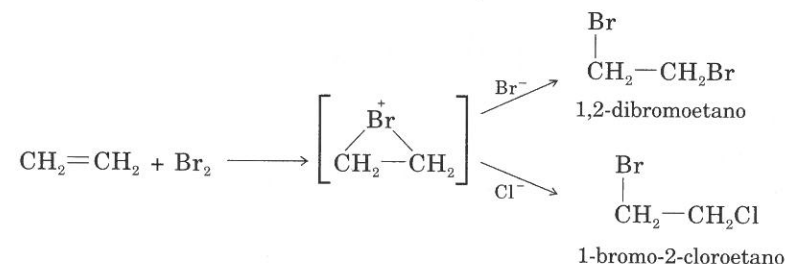
PROBLEMI PER LO STUDIO

10.20 Il 2,3-dibromobutano esiste in tre forme stereoisomere: una coppia di enantiomeri, (*2R*, *3R*) e (*2S*, *3S*), ed una forma *meso* (*2R*, *3S*). Scrivete un'equazione che mostri quali isomeri si formano nella bromurazione del *cis*-2-butene.

10.21 Descrivete la stereochimica della reazione di Br_2 con (a) (*E*)-1,2-dideuterio-etene; (b) (*Z*)-1,2-dideuterio-etene e assegnate il nome IUPAC ai prodotti.

D. Addizione mista di alogeni

La reazione di bromurazione degli alcheni procede tramite un intermedio bromonio che viene attaccato da uno ione Br^- per dare il dibromo-derivato. È questo secondo passaggio limitato all'attacco di Br^- , oppure altri nucleofili possono competere con Br^- per dare prodotti diversi? Se facciamo avvenire una bromurazione in una soluzione contenente Cl^- (ad esempio, come $NaCl$), due nucleofili (Br^- e Cl^-) sono presenti. In questo caso, si ottengono come prodotti *diastereomeri misti*; assieme al dibromoalcano, otteniamo del bromo-cloro-alcano.



PROBLEMA PER LO STUDIO

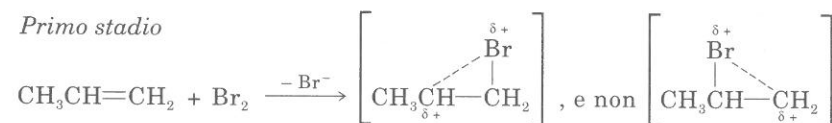
10.22 Vi attendete di trovare 1,2-dicloroetano come prodotto delle reazioni riportate qui sopra? Spiegate.

PROBLEMA CAMPIONE

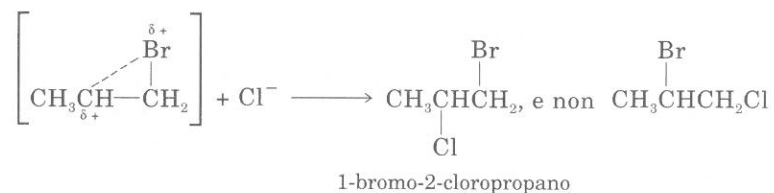
Se si tratta il propene con $Br_2 + Cl^-$, si isola un solo bromo-cloro-propano. Qual è la sua struttura? Qual è il meccanismo di formazione?

Soluzione:

Primo stadio



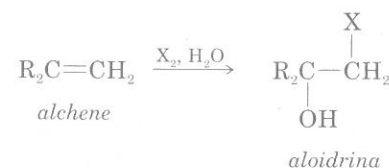
Secondo stadio



E. Addizione di alogeni e di acqua

Se si tratta un alchene con Cl_2 o con Br_2 in presenza di acqua, si forma un'aloidrina. L'aloidrina è un composto avente X e OH su due atomi di carbonio adiacenti; costituisce un interessante intermedio per l'ottenimento di epossidi (Sezione 8.3C).

In generale:

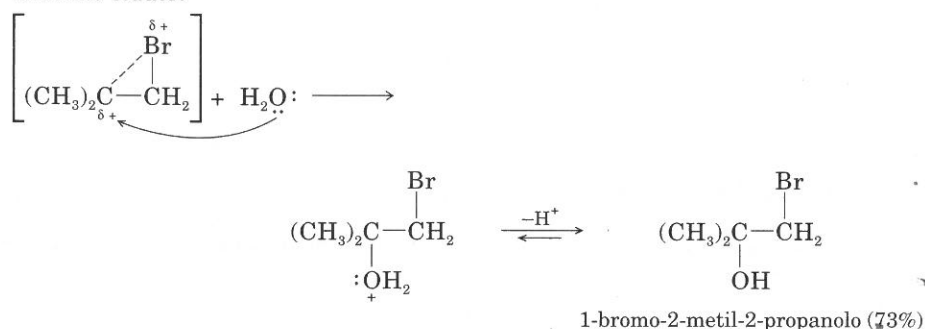


Il meccanismo è simile a quello dell'addizione mista di alogeni:

Primo stadio:



Secondo stadio:



PROBLEMA PER LO STUDIO

10.23 Indicate il prodotto di reazione che si ottiene con resa del 70% dal cicloesene con Cl_2 acquoso. Descrivete i singoli stadi della reazione e la stereochimica del prodotto.

SEZIONE 10.12

Addizione di carbeni ad alcheni

Se si domandasse ad uno studente se la struttura CH_2 esiste, probabilmente lo studente risponderebbe: "No, poiché in tale struttura il carbonio ha due soli legami". Tuttavia, tale specie esiste, seppure in modo momentaneo. Si tratta del *metilene*, che appartiene a un tipo di intermedi di grande reattività, chiamati **carbeni** (R_2C).

L'esistenza di $:\text{CH}_2$, fu dimostrata con metodi spettroscopici nel 1959. Si è trovato che vi sono due tipi diversi di metilene.

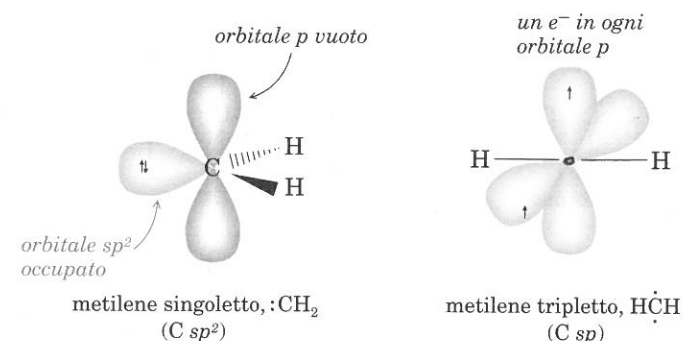
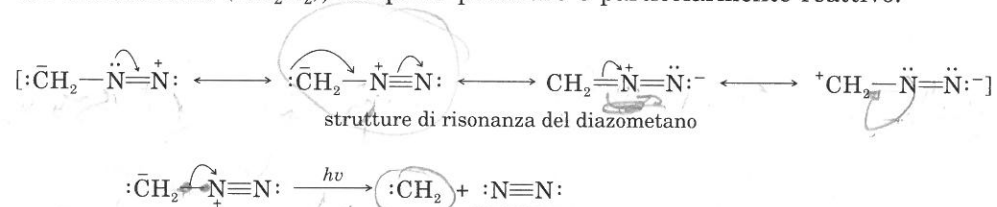


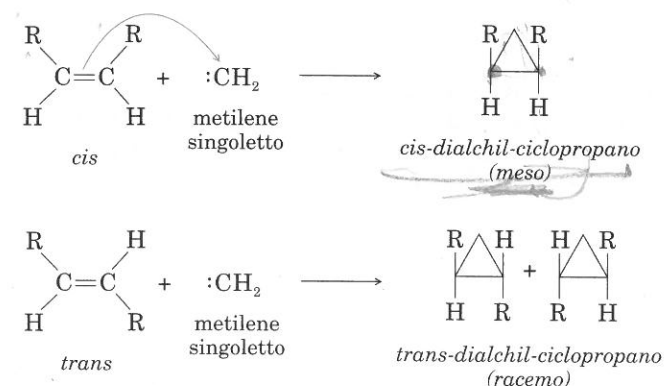
FIGURA 10.8 Rappresentazione orbitalica dei due metilene.

Il **metilene singoletto** ha un atomo di carbonio ibridato sp^2 . Il **metilene tripletto** ha un atomo di carbonio ibridato sp . Le rappresentazioni orbitaliche di queste due strutture sono riportate in Figura 10.8. Il metilene singoletto è la specie utilizzata nelle reazioni organiche e ci limiteremo a discutere alcuni aspetti di questa forma.

Il metilene singoletto si forma per **fotolisi** (rottura per opera della luce) del diazometano (CH_2N_2), composto peculiare e particolarmente reattivo.

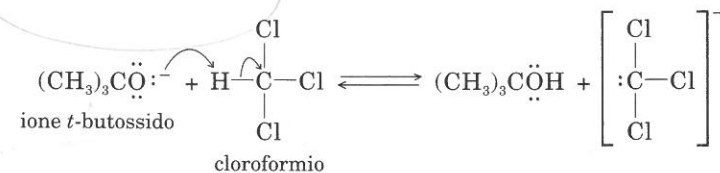


L'atomo di carbonio di $:\text{CH}_2$ ha solo sei elettroni di valenza, è elettrofilo, e si aggiunge al doppio legame di un alchene. La reazione è un'addizione stereospecifica *syn*; *cis*-alcheni danno *cis*-ciclopropani; *trans*-alcheni danno *trans*-ciclopropani.

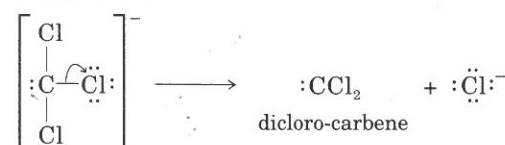


Un altro carbene, il dicloro-carbene (Cl_2C), si forma per reazione del cloroformio con una base forte. Si tratta di una reazione di eliminazione, in cui la base porta via gli elementi di HCl dalla molecola dell'alogenuro alchilico. Un alogenuro alchilico avente un idrogeno- β perde di preferenza questo idrogeno, mentre CHCl_3 , che non ha β -idrogeni, subisce un' **α -eliminazione**.

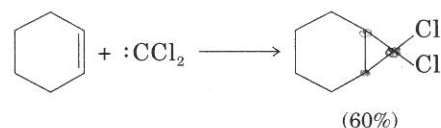
Primo stadio



Secondo stadio

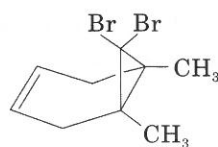


Il dicloro-carbene si addiziona a doppi legami con formazione di un *gem*-dicloro-ciclopropano. (*Gem* indica "sullo stesso atomo di carbonio").

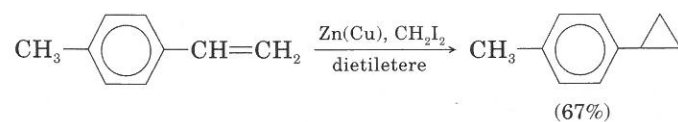


PROBLEMA PER LO STUDIO

10.24 Il seguente composto biciclico si può ottenere con resa del 63% da un composto monociclico. Descrivete questa sintesi con una o più equazioni.

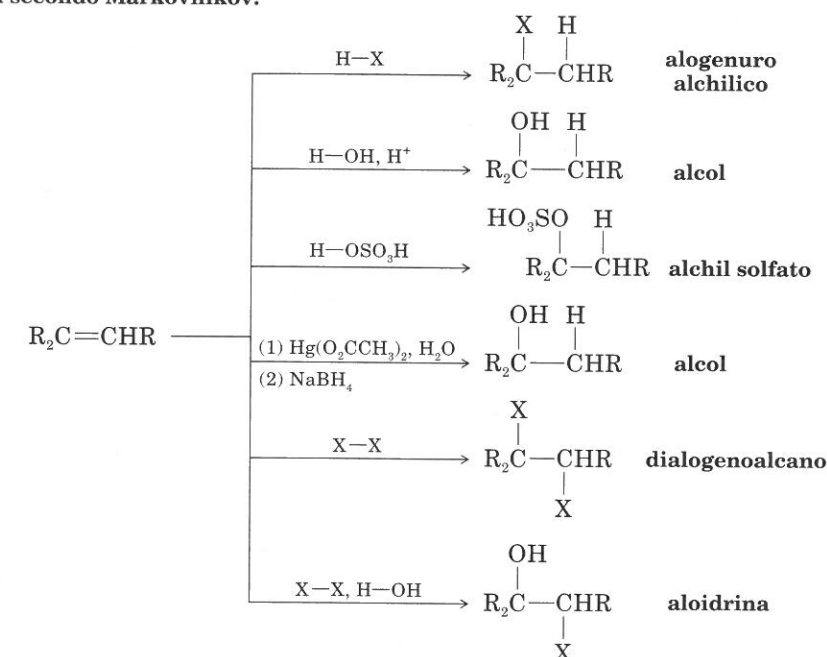


Un'altra sintesi di ciclopropani impiega il diiodometano ed una lega zinco-rame. Si ha formazione intermedia di un **carbenuide** che reagisce con un alchene nello stesso modo di un carbene. La reazione, di carattere generale, è nota come **reazione di Simmons-Smith**.



Nello schema seguente (Figura 10.9) sono riassunte le reazioni di addizione elettrofila degli alcheni.

Addizioni secondo Markovnikov:



Addizioni anti-Markovnikov:

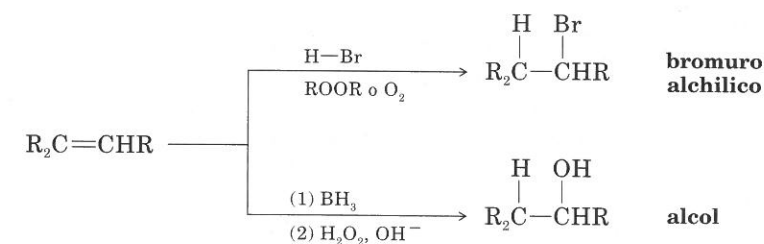
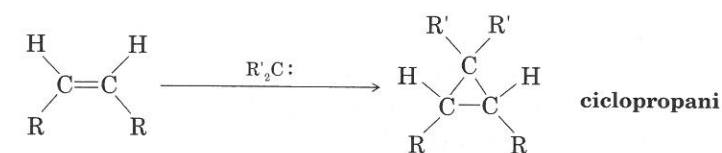
Addizione *syn* di carbeni:

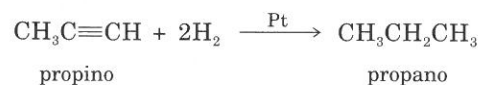
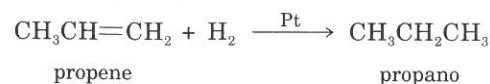
FIGURA 10.9 Sommario di reazioni di addizione elettrofila di alcheni.

SEZIONE 10.13

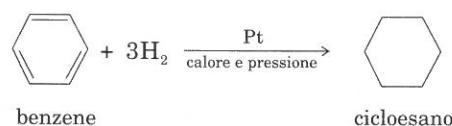
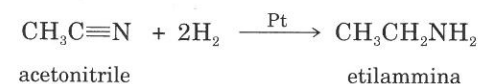
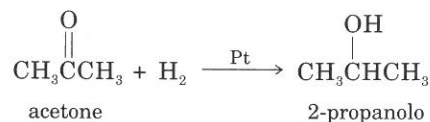
Idrogenazione catalitica

L'addizione catalitica d'idrogeno ad un alchene o ad un alchino provoca la riduzione del composto insaturo. La reazione ha carattere generale per alcheni, alchini e altri composti con legami π .

Alcheni e alchini



Altri sistemi insaturi

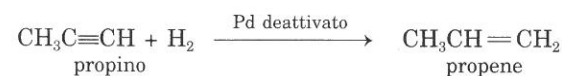


A. Azione del catalizzatore

Le reazioni di idrogenazione sono esotermiche, ma non procedono spontaneamente, poiché le loro energie di attivazione sono proibitive. Nemmeno il riscaldamento fornisce l'energia necessaria perché le molecole raggiungano lo stato di transizione. La reazione procede invece regolarmente in presenza di un catalizzatore.

Un metallo finemente suddiviso o adsorbito su un materiale inerte (carbone o carbonato di bario) è un comune catalizzatore di idrogenazione. La scelta del metallo dipende dal composto che si vuole ridurre e dalle condizioni che si possono applicare. Tipici catalizzatori dell'idrogenazione di alcheni sono: platino, palladio, nichel, renio, rame. La riduzione di un estere richiede condizioni drastiche (pressione, calore, catalizzatore Cu/Cr).

Se si vuole idrogenare un alchino ad alchene e non ad alcano l'idrogenazione si conduce con un catalizzatore parzialmente deattivato (**catalizzatore avvelenato**). Un tipico catalizzatore avvelenato è il palladio trattato con chinolina.



In che modo il catalizzatore facilita la reazione di idrogenazione? Evidenze sperimentali fanno ritenere che le molecole d'idrogeno vengano adsorbite sulla superficie metallica, che si rompano i legami sigma, e si formino legami H-metallo. Anche l'alchene può essere adsorbito sulla superficie del metallo, per la possibilità di interazione degli elettroni π con gli orbitali vuoti del metallo. La molecola dell'alchene si muove sulla superficie del metallo finché urta con un atomo di idrogeno legato al metallo stesso: si ha reazione, e la molecola si allontana quindi come prodotto idrogenato (Figura 10.10).

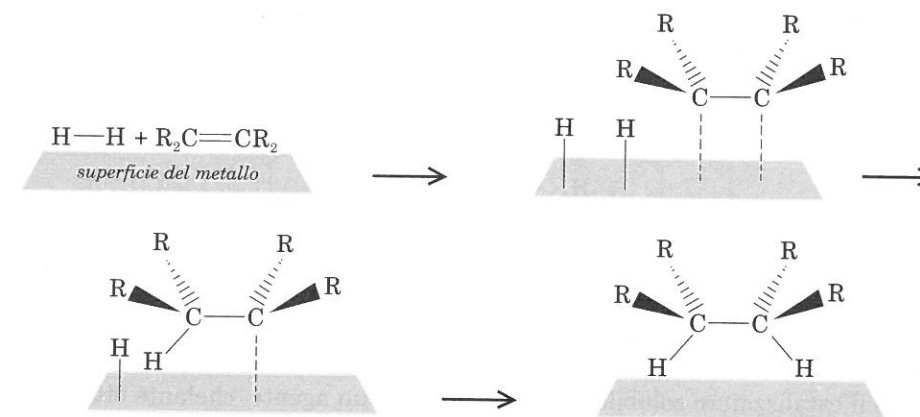


FIGURA 10.10 Idrogenazione di un alchene

In conclusione, il catalizzatore fornisce una superficie su cui la reazione può aver luogo, e indebolisce i legami sia di H_2 sia dell'alchene. L'energia di attivazione della reazione risulta quindi abbassata. La Figura 10.11 riporta i diagrammi di energia di una reazione di idrogenazione. Si noti che il catalizzatore non modifica l'energia dei reagenti né dei prodotti; la sua presenza non fa variare il ΔH della reazione, ma solo l'energia di attivazione.

Negli ultimi anni sono stati scoperti catalizzatori solubili che permettono di far avvenire l'idrogenazione in soluzione omogenea, anziché su una superficie. Questi catalizzatori sono complessi metallo-organici, del tipo $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$. Essi

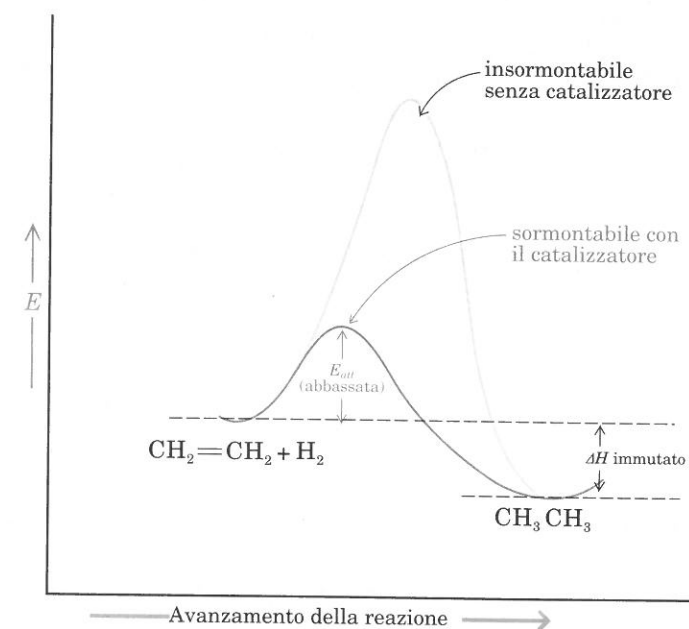
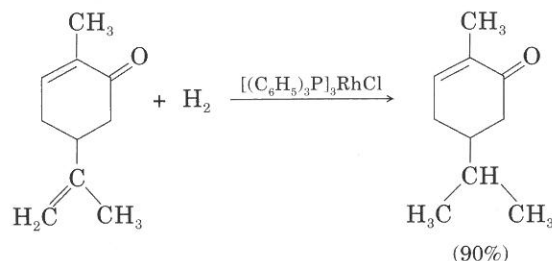
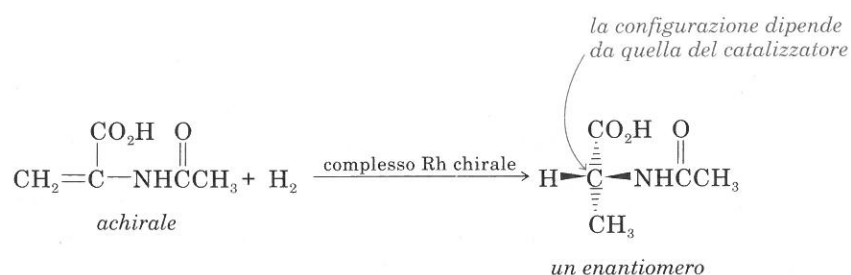


FIGURA 10.11 Diagrammi di energia per una reazione di idrogenazione. (Si tratta di diagrammi idealizzati. La reazione avviene a stadi).

consentono idrogenazioni regioselettive, come nel seguente esempio, e favoriscono la riduzione di doppi legami non ingombrati stericamente.

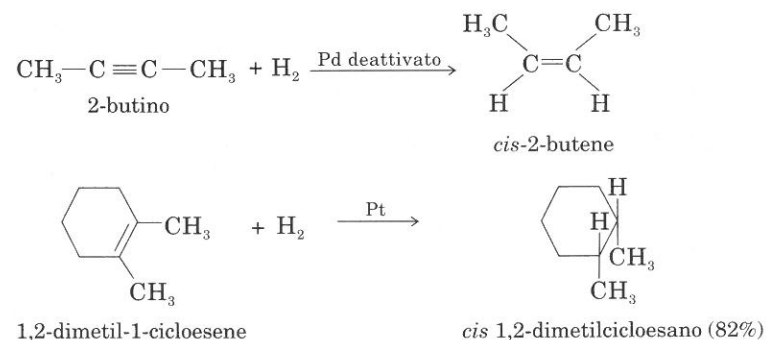


Se il catalizzatore solubile è complessato con un agente chelante otticamente attivo, la reazione di idrogenazione può introdurre asimmetria.



B. Stereochimica dell'idrogenazione

In un'idrogenazione con catalizzatore solido, i risultati sperimentali dimostrano che i due atomi d'idrogeno si aggiungono dalla stessa parte del doppio legame. Si ha addizione *syn* perché la reazione decorre su di una superficie; in queste condizioni, l'accesso di H_2 ad un unico lato del legame π è favorito rispetto all'accesso su due lati diversi. Se i prodotti di idrogenazione presentano isomeria geometrica, il composto *cis*, di solito, prevale. In alcuni casi, però, si osserva isomerizzazione, con formazione del composto *trans*, più stabile.

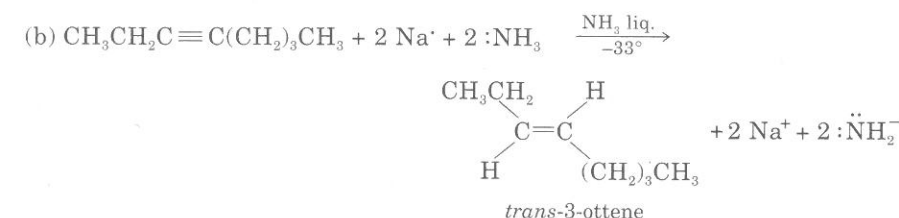
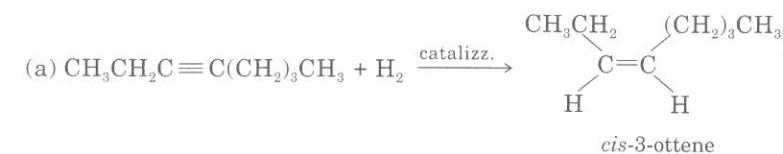


PROBLEMA CAMPIONE

L'idrogenazione catalitica degli alchini permette di ottenere i *cis*-alcheni. Gli isomeri alcheni-*trans* si possono ottenere con rese eccellenti dagli alchini stessi mediante riduzione, con un **metallo in dissoluzione**. Si usa sodio o litio in dissoluzione in ammoniaca liquida a -33° . In questa riduzione, il metallo si ossida a

catione, e i protoni necessari per la riduzione sono ceduti dall'ammoniaca. Scrivete equazioni bilanciate per rappresentare la riduzione di 3-ottino mediante: (a) idrogenazione catalitica; (b) sodio in NH_3 liquida.

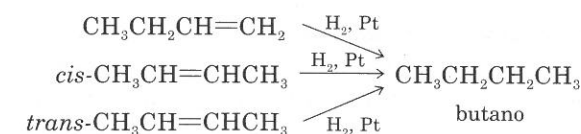
Soluzione:



C. Relazione tra stabilità degli alcheni e calore di idrogenazione

Il **calore di idrogenazione** di un alchene è la differenza di energia tra l'alchene stesso e l'alcano che si ottiene. Esso si misura dalla quantità di calore che si libera in una reazione di idrogenazione. Il calore di idrogenazione di vari alcheni è riportato in Tabella 10.6.

Consideriamo i tre alcheni che possono dare butano per idrogenazione:



Il butano ha la stessa energia, indipendentemente dall'alchene da cui deriva. Qualsiasi differenza nel ΔH delle tre reazioni, deve riflettere *differenze di energia degli alcheni da cui si parte*. Quanto maggiore è il ΔH di idrogenazione, tanto maggiore è l'energia dell'alchene (Figura 10.12).

TABELLA 10.6 Calore di idrogenazione di alcheni e dieni

Nome	Struttura	$-\Delta H$, kcal/mole
etene (etilene)	$CH_2=CH_2$	32,8
propene (propilene)	$CH_3CH=CH_2$	30,1
1-butene	$CH_3CH_2CH=CH_2$	30,3
<i>cis</i> -2-butene	<i>cis</i> - $CH_3CH=CHCH_3$	28,6
<i>trans</i> -2-butene	<i>trans</i> - $CH_3CH=CHCH_3$	27,6
2-metil-2-butene	$CH_3C(CH_3)=CHCH_3$	26,9
3-metil-1-butene	$CH_3CH(CH_3)CH=CH_2$	30,3
1,3-pentadiene	$CH_2=CHCH=CHCH_3$	54,1
1,4-pentadiene	$CH_2=CHCH_2CH=CH_2$	60,8

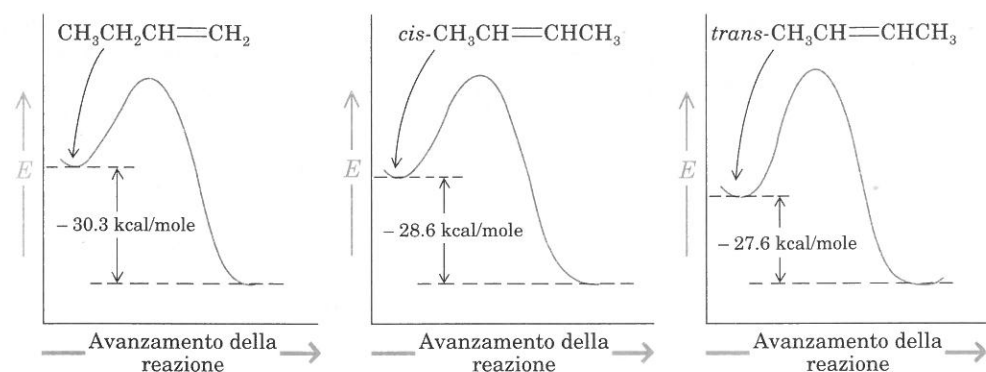
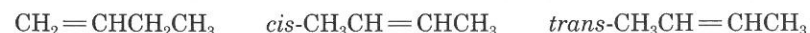


FIGURA 10.12 Confronto dei calori di idrogenazione dei tre buteni che, nell'idrogenazione, danno *n*-butano.

I diversi valori di ΔH rivelano che l'1-butene contiene 1,7 kcal/mol di energia in più del *cis*-2-butene. Ciò significa che 1-butene è 1,7 kcal/mol meno stabile di *cis*-2-butene. Il *cis*-2-butene, a sua volta, contiene 1,0 kcal/mol di energia in più del *trans*-2-butene. I calori di idrogenazione relativi di questi composti indicano che il *trans*-2-butene è il più stabile dei tre buteni, e che l'1-butene è il meno stabile.



diminuisce il contenuto di energia; stabilità crescente

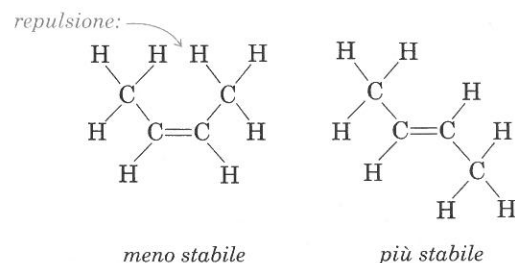
Grazie a confronti di questo tipo, si sono determinate le stabilità relative di molti alcheni. Si possono trarre, pertanto, le seguenti conclusioni:

1. Gli alcheni che hanno più gruppi alchilici sugli atomi di carbonio legati con doppio legame, sono più stabili. Non è chiaro il motivo della diversa stabilità. Effetto iperconiugativo (Sezione 5.6 E), energie di dissociazione di legami, ed altri effetti sono stati presi in considerazione per spiegare le differenze osservate.



stabilità crescente

2. I dieni coniugati sono più stabili dei dieni con doppi legami isolati (per la delocalizzazione della densità degli elettroni π nei sistemi coniugati).
3. Gli alcheni *trans* sono più stabili degli alcheni *cis* (perché negli isomeri *trans* vi sono meno repulsioni steriche).



PROBLEMA PER LO STUDIO

10.25 Per quali dei seguenti alcheni ritenete possa esservi maggior differenza di energia tra isomero *cis* e isomero *trans*? Spiegate.

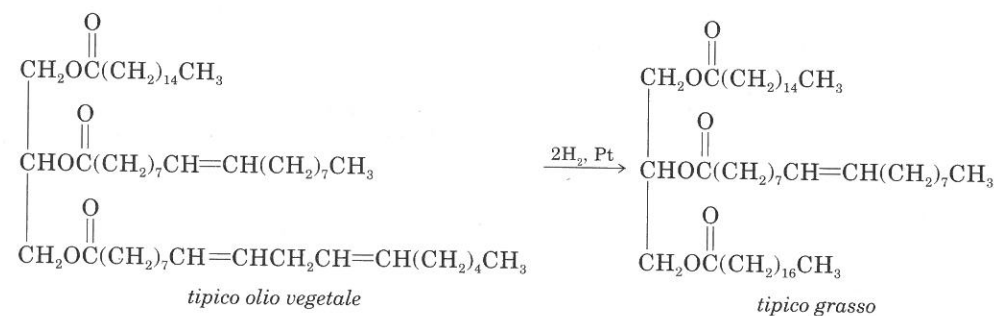
- (a) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
 (b) $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCl}$

D. Idrogenazione di grassi ed oli

Le molecole dei grassi animali e degli oli vegetali contengono lunghe catene idrocarburiche. Negli oli vegetali, queste catene sono **poli-insature** (hanno vari doppi legami). Nei grassi solidi, invece, ci sono rari doppi legami, o questi sono del tutto assenti.

L'idrogenazione parziale dei doppi legami permette di trasformare un olio vegetale in una sostanza di consistenza più solida. Il processo con il quale oli liquidi vengono trasformati in grassi solidi, si chiama **indurimento**. Anche se i composti poli-insaturi sembrano meno dannosi per la salute, i prodotti idrogenati hanno un sapore più gradito. L'olio di arachidi parzialmente idrogenato costituisce il "burro di arachidi" e l'olio di granturco o di soia parzialmente idrogenati costituiscono la margarina vegetale.

Nelle condizioni di idrogenazione usate, si ha saturazione totale o parziale dei doppi legami tra atomi di carbonio e, in generale, si ottengono miscele di prodotti parzialmente idrogenati. (I gruppi carbonilici contengono legami π e possono essere idrogenati, ma richiedono condizioni più drastiche di quelle necessarie per idrogenare i doppi legami carbonio-carbonio).



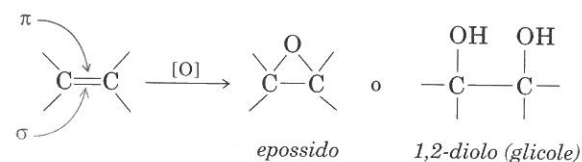
SEZIONE 10.14

Ossidazione di alcheni

L'ossidazione degli alcheni porta a prodotti diversi, a seconda della struttura dell'alchene e del reagente usato. Le reazioni di ossidazione di un doppio legame carbonio-carbonio si possono dividere in due gruppi: (1) ossidazione del legame π senza scissione del legame σ ; (2) ossidazione del legame π con scissione del legame σ .

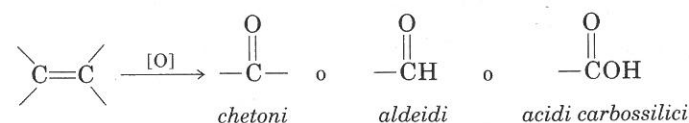
I prodotti di ossidazione senza scissione sono epossidi o glicoli.

Ossidazione senza scissione



Se l'ossidazione rompe anche il legame sigma, i prodotti sono chetoni, aldeidi, o acidi carbossilici.

Ossidazione con scissione



Alcuni dei più comuni reagenti usati per ossidare gli alcheni sono indicati in Tabella 10.7.

A. Ossidazione senza scissione

Formazione di dioli. Il reagente più usato per trasformare un alchene in un glicole, è una soluzione acquosa, alcalina, fredda, di permanganato potassico (le rese in glicole sono, però, modeste). Il tetrossido di osmio (OsO_4), seguito da riduzione con Na_2SO_3 o NaHSO_3 , dà rese migliori in glicoli. L'uso di OsO_4 è limitato dal fatto che è costoso e tossico (anche se lo si può usare in quantità catalitiche assieme a perossido di idrogeno). Sia l'ossidazione con il permanganato, sia quella con OsO_4 , procedono attraverso esteri ciclici: quando il glicole presenta isomeria geometrica, il *cis*-diolo è il prodotto principale.

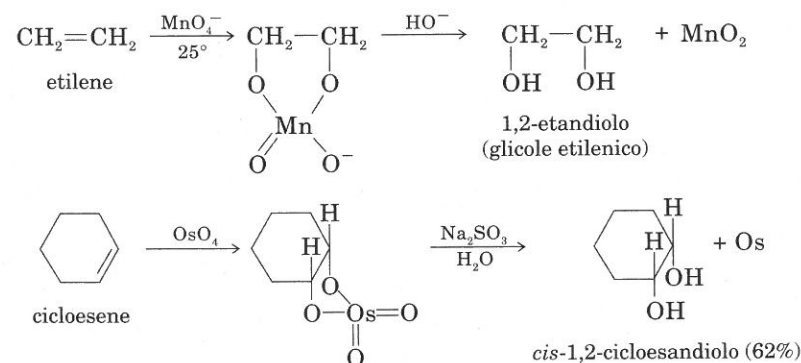
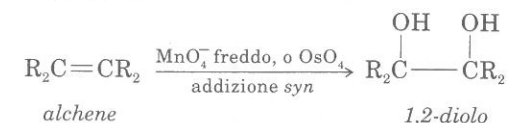


TABELLA 10.7 Comuni reagenti per l'ossidazione di alcheni

Reagente	Prodotti
Ossidazione senza scissione:	
KMnO_4 , soluzione basica, a freddo	1,2-dioli
OsO_4 , seguito da Na_2SO_3	1,2-dioli
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$	epossidi
O_2 ; catalizzatore	metil chetoni
Ossidazione con scissione:	
KMnO_4 , a caldo	chetoni e acidi
O_3 , seguito da ossidazione	chetoni e acidi
O_3 , seguito da riduzione	aldeidi e chetoni

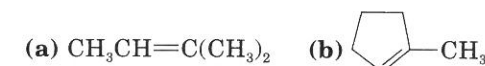
In generale



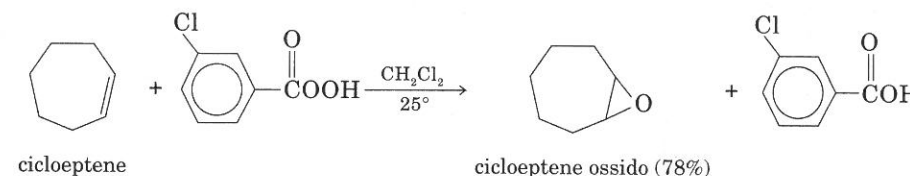
La reazione con soluzione di permanganato, a freddo, è nota come **saggio di Baeyer**; dà indicazioni sull'insaturazione di composti di struttura sconosciuta. La soluzione di permanganato è violetta; man mano che la reazione procede, il colore scompare, e si osserva un precipitato bruno di MnO_2 . Il saggio di Baeyer è molto usato, anche se ha notevoli limiti, per il fatto che è positivo in presenza di qualsiasi gruppo ossidabile (aldeidi, alcheni, alchini).

PROBLEMA PER LO STUDIO

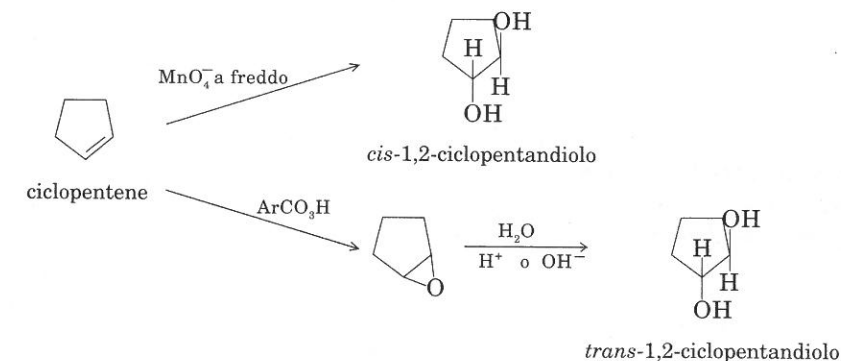
10.26 I seguenti composti sono trattati con OsO_4 e, successivamente con Na_2SO_3 . Indicate i prodotti di reazione, tenendo conto di eventuale stereoisomeria.



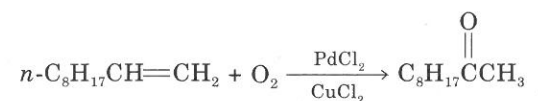
Formazione di epossidi. L'ossidazione di un alchene mediante acido perossibenzoico (Sezione 8.3C), dà un epossido, o ossirano.



Nel Capitolo 8, abbiamo discusso le reazioni di apertura di epossidi, con meccanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ e la formazione di 1,2-dioli *trans*. Al contrario, per ossidazione degli alcheni con OsO_4 o KMnO_4 a freddo, si formano 1,2-dioli *cis*. Quando il composto di partenza è un alchene, si può ottenere un glicole *cis* o un glicole *trans*, con l'opportuna scelta del reagente.



Formazione di metilchetoni. Alcheni terminali, trattati con ossigeno e un catalizzatore, possono trasformarsi in metil chetoni.

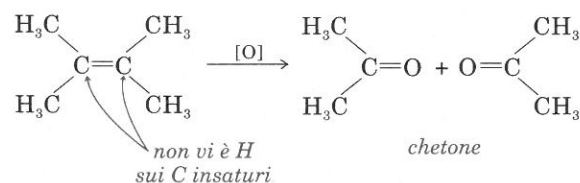


Questo metodo generale di sintesi dà prodotti identici a quelli che si ottengono per idratazione dei corrispondenti alchini terminali (Sezione 10.8).

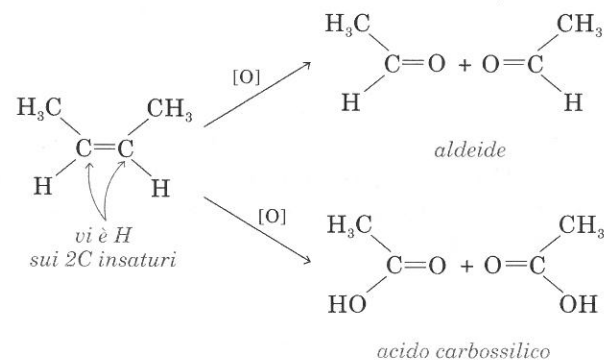
B. Ossidazione con scissione.

I prodotti di ossidazione con scissione dipendono sia dalla struttura dell'alchene sia dalle condizioni di ossidazione. Consideriamo dapprima la struttura dell'alchene.

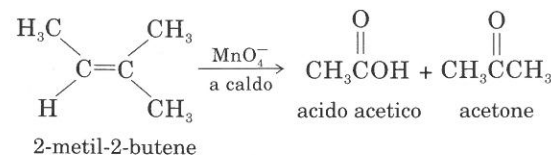
L'aspetto strutturale che influisce sui prodotti di demolizione ossidativa di un alchene è la presenza o l'assenza di idrogeno sul carbonio insaturo. Se i carboni insaturi non sono legati ad alcun atomo di idrogeno, la demolizione ossidativa porta a chetoni.



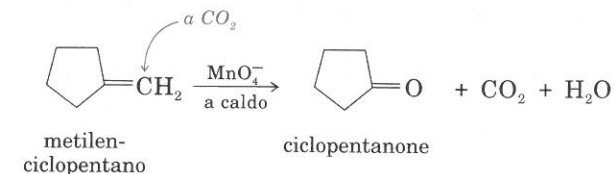
Quando i due carboni alchenici sono legati all'idrogeno, il prodotto di demolizione ossidativa è un'aldeide o un acido carbossilico, a seconda delle condizioni sperimentali.



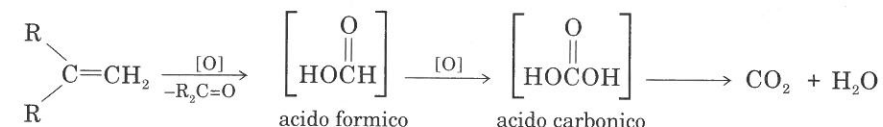
Scissione mediante KMnO_4 . Una soluzione calda di KMnO_4 costituisce un energico agente ossidante: essa produce chetoni ed acidi carbossilici. (Le aldeidi, in queste condizioni, sono rapidamente ossidate ad acidi).



In queste condizioni di energica ossidazione, il C esterno di un doppio legame terminale viene ossidato a CO_2 , e il C interno è ossidato a gruppo carbonilico.

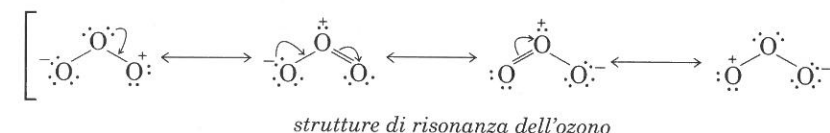


La formazione di CO_2 è dovuta al fatto che il gruppo metilenico viene dapprima ossidato ad acido formico, che è ulteriormente ossidato ad acido carbonico. Quest'ultimo si decompone spontaneamente, formando CO_2 e H_2O .

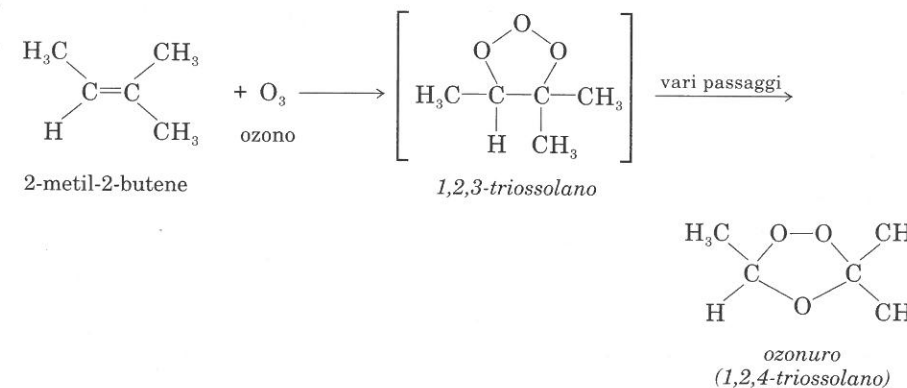


Ozonolisi. L'ozonolisi (rottura mediante ozono) è stata usata per determinare la struttura di composti insaturi: essa provoca la degradazione di molecole complesse a frammenti più piccoli, più facilmente identificabili. La spettroscopia, attualmente, ha largamente soppiantato l'ozonolisi come tecnica analitica.

Una molecola di ozono è costituita da tre atomi di ossigeno legati in catena. I due legami $\text{O}-\text{O}$ sono uguali (1,29 Å) e l'angolo di legame è di 116° . La struttura è rappresentabile come un ibrido di risonanza.

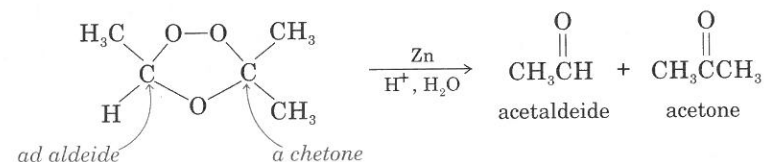


L'ozonolisi consiste di due distinte reazioni: (1) ossidazione dell'alchene, mediante ozono, con formazione di un **ozonuro**; (2) ossidazione o riduzione dell'ozonuro, con formazione dei prodotti finali. L'ossidazione iniziale si effettua facendo gorgogliare l'ozono in una soluzione dell'alchene in un solvente inerte, quale CCl_4 . L'ozono attacca il doppio legame, dando un intermedio instabile, detto 1,2,3-triossolano. Questo intermedio subisce una serie di trasformazioni che culminano con la rottura del legame sigma carbonio-carbonio. Il prodotto è un ozonuro (1,2,4-triossolano): esso viene raramente isolato, ma più spesso trasformato ulteriormente.

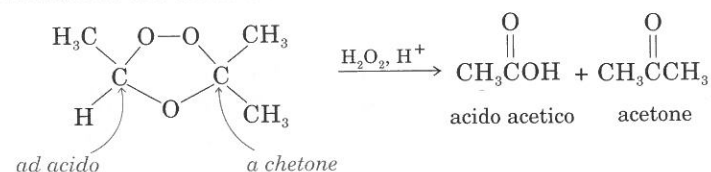


Nella seconda parte del procedimento, l'ozonuro viene ossidato o ridotto. La parte dell'alchene in cui il carbonio insaturo era legato ad un H, si trasforma in un'aldeide se si procede con una *riduzione*, e in un acido carbossilico se si fa un'*ossidazione*. Riduzione o ossidazione danno sempre chetoni quando gli atomi di carbonio insaturi dell'alchene di partenza non portavano atomi d'idrogeno. Comuni riducenti sono lo zinco metallico in soluzione acida e il dimetilsolfuro. Un comune ossidante è il perossido d'idrogeno.

Riduzione dell'ozonuro ad aldeidi e chetoni

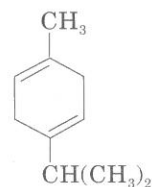


Ossidazione dell'ozonuro ad acidi carbossilici e chetoni:

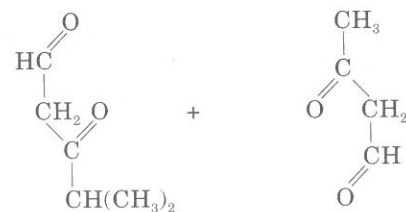


PROBLEMA CAMPIONE

Si prevedano i prodotti di ozonolisi-riduzione del γ -terpinene, composto presente nell'essenza di coriandro:



Soluzione:



PROBLEMA PER LO STUDIO

10.27 Indicate i prodotti di ozonolisi-riduzione e di ozonolisi-ossidazione di ciascuno dei seguenti alcheni o dieni.

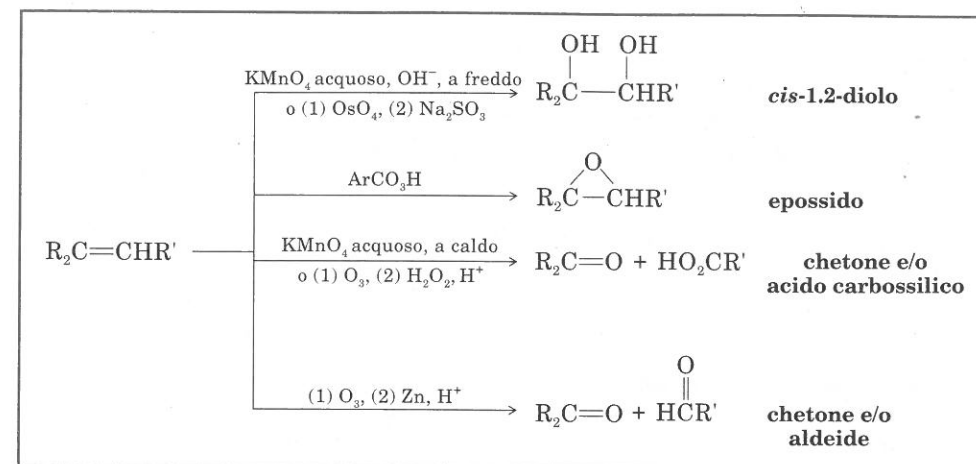
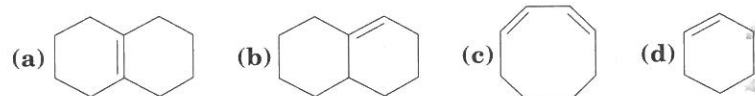


FIGURA 10.13 Sommario delle ossidazioni di alcheni. (Alcheni terminali possono dare metil chetoni).

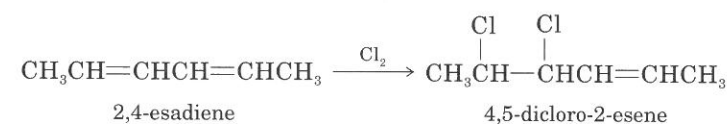
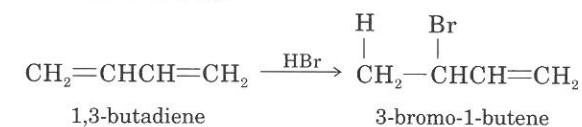
La Figura 10.13 riassume le reazioni di ossidazione degli alcheni.

SEZIONE 10.15

Addizione 1,2 e 1,4 ai dieni coniugati

Molte reazioni dei dieni coniugati sono identiche a quelle dei composti aventi doppi legami isolati. Gli acidi e gli alogeni, ad esempio, possono addizionarsi ad uno, o ad entrambi i doppi legami. Nei sistemi dienici coniugati, queste semplici reazioni di addizione si indicano come **addizioni 1,2**; questa terminologia fa riferimento all'addizione al primo ed al secondo atomo di carbonio del sistema dienico coniugato, e non necessariamente alle regole della nomenclatura.

Reazioni di addizione 1,2:

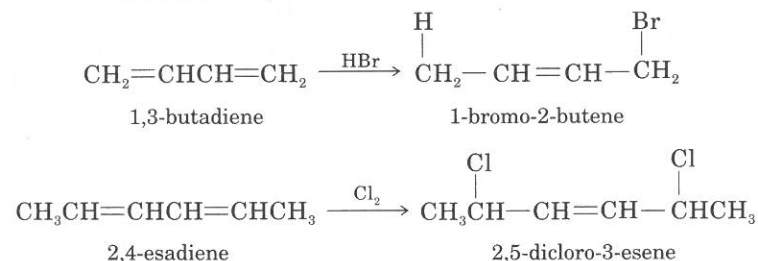


PROBLEMA PER LO STUDIO

10.28 Per ognuno dei due precedenti esempi, scrivete la struttura dei prodotti di addizione 1,2 al secondo doppio legame presente.

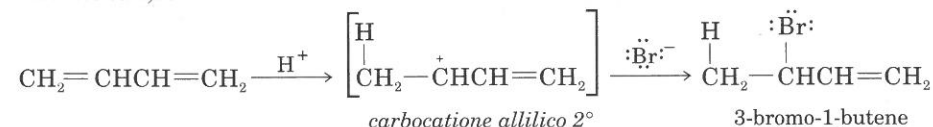
Oltre all'addizione 1,2, i dieni coniugati presentano anche **addizione 1,4**, o **addizione coniugata**. In questo tipo di addizione, una quantità equimolecolare di reagente si addiziona ai due atomi di carbonio terminali del sistema dienico: un doppio legame compare al centro dell'originale sistema insaturo.

Reazioni di addizione 1,4:

**A. Meccanismi di addizione 1,2 e 1,4**

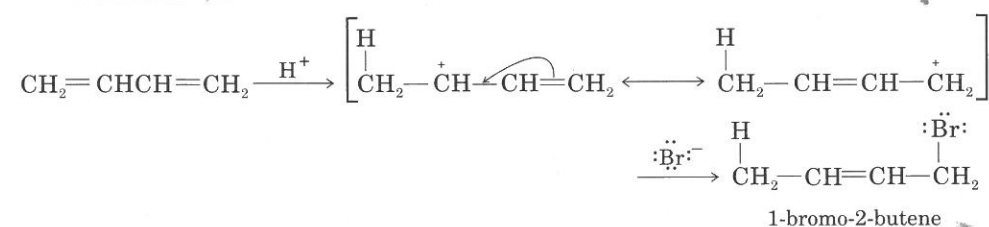
Esaminiamo il meccanismo dei due tipi di addizione. Il meccanismo dell'addizione 1,2 di HX è identico a quello dell'addizione ad un doppio legame isolato. (La reazione dell'1,3-butadiene decorre attraverso il carbocatione allilico, più stabile, e non attraverso il carbocatione meno stabile $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.)

Addizione 1,2:



Il meccanismo dell'addizione 1,4 è un'estensione diretta di quello dell'addizione 1,2. Il carbocatione indicato come intermedio dell'addizione 1,2 è un *carbocatione allilico* (Sezione 5.7A), ed è stabilizzato per risonanza. La stabilizzazione per risonanza del catione allilico fa sì che vi sia una carica positiva parziale sul carbonio 4 del sistema dienico, oltre che sul carbonio 2. Un attacco al carbonio 4 porta al prodotto di addizione 1,4.

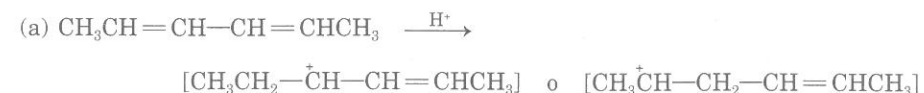
Addizione 1,4:



Se l'1,3-butadiene viene trattato con una quantità equimolecolare di reagente, si ottiene una miscela dei due prodotti possibili: 3-bromo-1-butene dall'addizione 1,2; 1-bromo-2-butene dall'addizione 1,4.

PROBLEMA CAMPIONE

- (a) Scrivete le strutture di tutti i possibili intermedi carbocationici che possono formarsi per addizione di 1,0 mol di HI a 1,0 mol di 2,4-esadiene.
- (b) Quale carbocatione ritenete possa formarsi più velocemente?

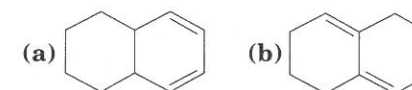
Soluzione:

(L'addizione di H^+ all'altro doppio legame dà gli stessi intermedi).

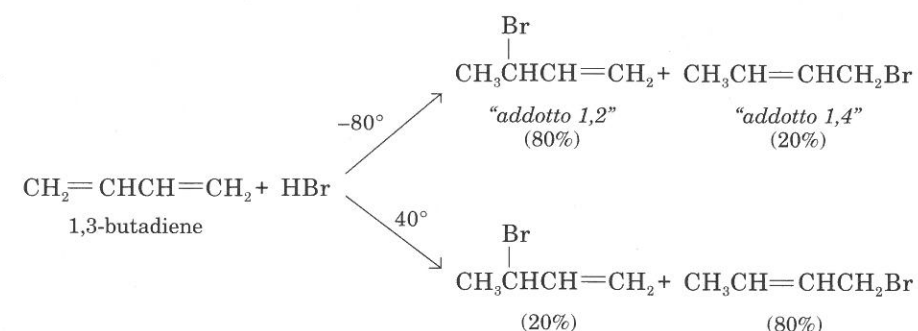
- (b) Il primo carbocatione può formarsi più velocemente perché è un catione allilico, stabilizzato per risonanza.

PROBLEMI PER LO STUDIO

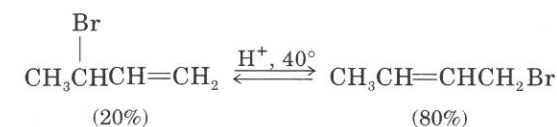
- 10.29** Scrivete le strutture di risonanza del principale intermedio del precedente problema e le strutture dei prodotti principali.
- 10.30** Scrivete le formule dei prodotti che vi attendete per addizione di una quantità equimolecolare di bromo ai seguenti dieni. Scrivete strutture di risonanza dei possibili intermedi.



Nella reazione dell'1,3-butadiene con una quantità equimolecolare di HBr, il rapporto tra addizione 1,2 e addizione 1,4 varia al variare della temperatura di reazione. A -80° predomina il prodotto di addizione 1,2. A 40° predomina il prodotto di addizione 1,4.



Si è inoltre osservato che il 3-bromo-1-butene (addotto 1,2), si trasforma, per riscaldamento a 40° in presenza di tracce di acido, in una miscela in equilibrio, costituita prevalentemente di 1-bromo-2-butene (addotto 1,4).



Come si possono spiegare le osservazioni sperimentali? A bassa temperatura, prevale il prodotto di addizione 1,2, poiché l'addizione 1,2 ha minore E_{att} e maggiore velocità. Le velocità relative delle due reazioni controllano la distribu-

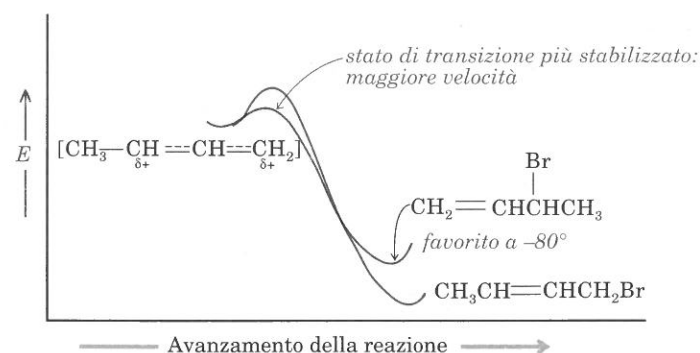


FIGURA 10.14 Parziale diagramma dell'energia della reazione dell'1,3-butadiene con HBr. A -80° predomina l'addotto 1,2.

zione dei prodotti. A bassa temperatura, la reazione è quindi sotto **controllo cinetico**. La Figura 10.14 presenta il diagramma di energia delle due reazioni competitive.

A temperatura più elevata, una maggior percentuale di molecole può raggiungere lo stato di transizione più ricco di energia, ed i due prodotti sono in equilibrio. Predomina il prodotto 1,4, più stabile (è l'alchene più sostituito). Alle temperature più elevate, le stabilità relative dei prodotti controllano la distribuzione dei prodotti stessi, e la reazione è **controllata dall'equilibrio**. La Figura 10.15 riporta il grafico dell'energia per l'equilibrio.

PROBLEMI PER LO STUDIO

- 10.31 Quale *isomero geometrico* dell'1-bromo-2-butene predomina a 40° ?
- 10.32 L'1,3-butadiene viene trattato con una quantità equimolecolare di Br_2 a -15° . Si ottengono due isomeri di struttura: A (46%) e B (54%). Se la reazione si fa avvenire a 60° , la miscela di reazione contiene 90% di A. Indicate le strutture di A e B.

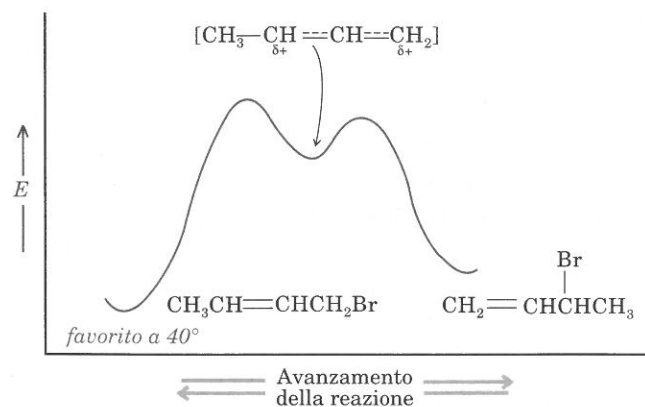
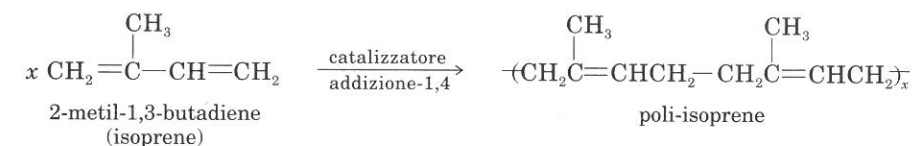


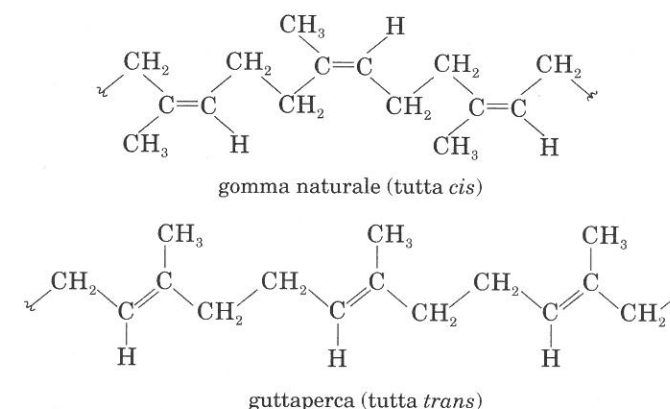
FIGURA 10.15 Diagramma dell'energia per l'equilibrio tra addotto 1,2 e addotto 1,4. A 40° predomina l'addotto 1,4.

B. Polimeri di addizione-1,4

I dieni coniugati possono polimerizzare attraverso reazioni di *addizione 1,4*. Il prodotto è ancora insaturo; teoricamente, esso potrebbe essere costituito solo da unità *cis*, solo da unità *trans*, o da unità *cis* e *trans*. La seguente equazione mostra la polimerizzazione 1,4 dell'isoprene.



La **gomma naturale** è poli-isoprene con doppi legami *cis*. Il polimero *trans* (**guttaperca**) è un polimero più duro, usato per palle da golf e per otturazioni dentali temporanee.



I doppi legami *cis* della gomma naturale mantengono le molecole in conformazioni distorte che possono essere stirate e, successivamente, ritornano alla forma originale. I doppi legami *trans* della guttaperca permettono alle molecole del polimero di impaccarsi più intimamente e di formare una sostanza più cristallina, non elastica.

Nè la gomma naturale nè la guttaperca si formano per diretta polimerizzazione dell'isoprene. (Si veda, invece, la biosintesi di terpeni, tramite l'acetilcoenzima A: Sezione 23.5C.)

PROBLEMA PER LO STUDIO

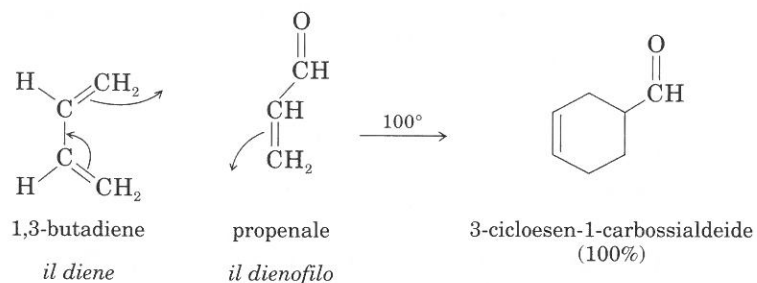
- 10.33 Il *neoprene*, prima gomma sintetica (1932), è usato per contenitori che non si rigonfiano al contatto con prodotti petroliferi. Si ottiene come derivato tutto *trans* dalla polimerizzazione testa a coda del 2-cloro-1,3-butadiene, con addizione 1,4. Rappresentate la struttura del neoprene.

SEZIONE 10.16

La reazione di Diels-Alder

La **reazione di Diels-Alder** è un'importante addizione 1,4 che permette di sintetizzare prodotti ciclici da composti aciclici. È stata scoperta dai chimici tedeschi O. Diels e K. Alder che, nel 1950, ricevettero il premio Nobel per le loro

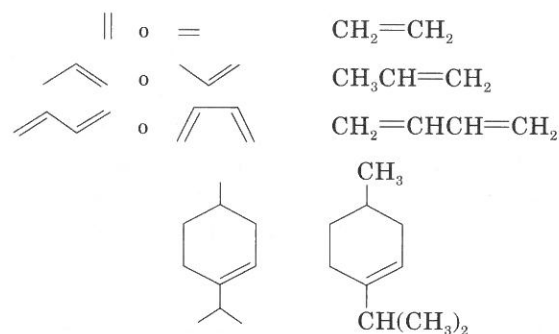
ricerche in questo campo. In una tipica reazione di Diels-Alder, un diene coniugato ed un altro composto insaturo, il **dienofilo**, vengono riscaldati, e si ottiene un prodotto a ciclo esa-atomico.



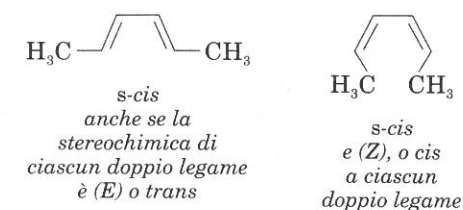
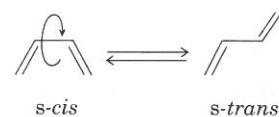
La reazione di Diels-Alder è un esempio di un'importante classe di reazioni dette **reazioni pericicliche**, la cui teoria è presentata nel Capitolo 20.

A. Formule lineari e conformazioni

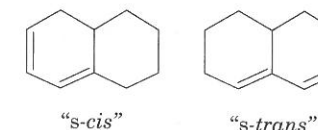
Per rappresentare reagenti e prodotti delle reazioni di Diels-Alder, **formule lineari** dei reagenti aciclici sono altrettanto utili quanto le formule poligonali dei prodotti ciclici.



La conformazione dei dieni coniugati è descritta per convenzione con i termini **s-cis** e **s-trans**. (La lettera "s" ci ricorda che la conformazione dipende dalla geometria del *legame semplice* al centro del sistema). L'uso di questi termini è illustrato da alcuni esempi. Per i composti aciclici, queste formule non rappresentano veri isomeri, ma conformeri, poiché la conversione di una nell'altra richiede solo una rotazione intorno al legame sigma; (l'1,3-butadiene richiede, per questo, circa 4 kcal/mole).

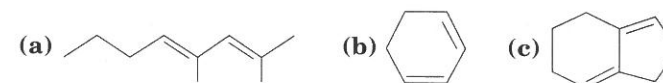


Quando il diene fa parte di un ciclo, le strutture *s-cis* e *s-trans* rappresentano diversi composti; l'interconversione implica la rottura di legami.



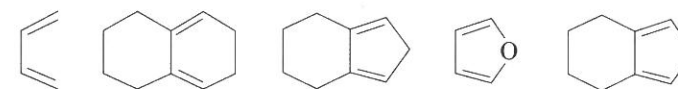
PROBLEMA PER LO STUDIO

10.34 Classificate i seguenti dieni come *s-cis* o *s-trans*. Sono interconvertibili nell'altra forma?



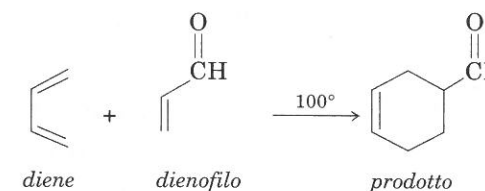
In una reazione di Diels-Alder, il diene deve avere una conformazione *s-cis*; si noti che per molti dieni (come l'1,3-butadiene) i due conformeri si interconvertono facilmente. Un diene *s-trans* non partecipa come tale alla reazione di Diels-Alder.

Dieni s-cis che partecipano a reazioni di Diels-Alder:



B. Esempi di reazioni di Diels-Alder

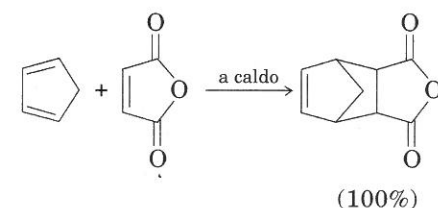
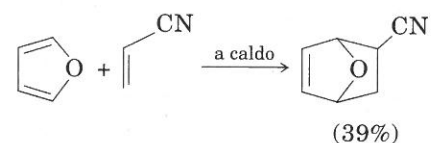
Mediante le formule lineari, possiamo rappresentare la reazione di Diels-Alder nel modo seguente:



Il dienofilo contiene generalmente un'altra insaturazione che non partecipa direttamente alla reazione di addizione (nell'esempio precedente, il carbonile aldeidico). L'effetto elettron-attrattore del gruppo presente aumenta la reattività

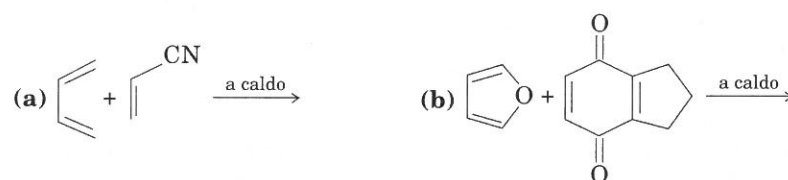
del doppio legame del dienofilo, sito di reazione. (Si ricordi che l'atomo di carbonio di $C=O$ porta una parziale carica positiva).

Gli esempi di reazioni di Diels-Alder tra dieni e dienofili sottoriportati danno un'idea della versatilità della reazione per la sintesi di derivati del cicloesene. (Identificate il ciclo formatosi nella reazione).

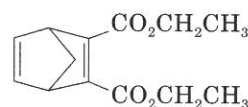


PROBLEMI PER LO STUDIO

10.35 Prevedete i prodotti di Diels-Alder:

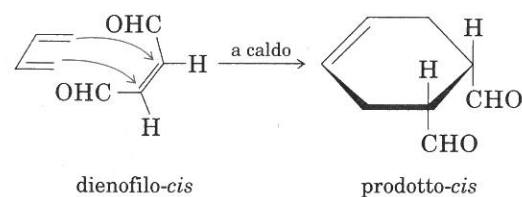


10.36 Indicate i reagenti adatti ad ottenere il seguente prodotto. (Un alchino può comportarsi da dienofilo).



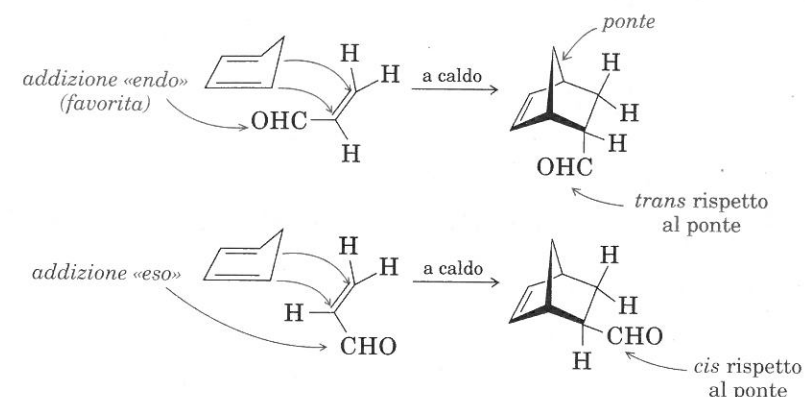
C. Stereochimica della reazione di Diels-Alder

Una reazione di Diels-Alder è un'addizione *cis* o *syn*, concertata, stereospecifica.



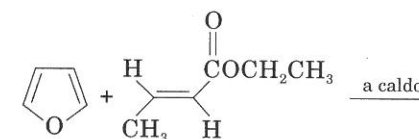
Un diene e un dienofilo possono interagire in due modi e, conseguentemente, possono spesso formarsi due prodotti; il seguente esempio presenta i due modi di addizione possibili, chiamati rispettivamente *endo* ed *exo*. L'addizione *endo* è

favorita, probabilmente grazie a interazioni favorevoli tra gli orbitali π del doppio legame che sta per formarsi e del gruppo insaturo presente. Nel prodotto *endo* dell'esempio riportato, il gruppo carbonilico del dienofilo è *trans* rispetto al ponte, mentre nel prodotto *exo*, il carbonile del dienofilo è *cis* rispetto al ponte stesso.

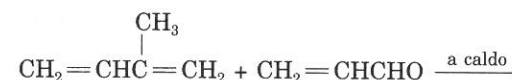


PROBLEMI PER LO STUDIO

10.37 Prevedete struttura e stereochimica del prodotto:



10.38 La seguente reazione di Diels-Alder può dare due cicloeseni isomeri: scrivete le loro strutture.



SEZIONE 10.17

Uso di alcheni e alchini nella sintesi

La Tabella 10.8 è uno schema generale riguardante le applicazioni degli alcheni nella sintesi di molti composti organici. Gli alchini (che sono meno facilmente disponibili degli alcheni) hanno un uso sintetico molto più limitato.

Le reazioni di addizione in cui H^+ agisce da catalizzatore procedono attraverso carbocationi e danno prodotti tipo Markovnikov, con possibilità di trasposizioni.

Prodotti tipo Markovnikov:

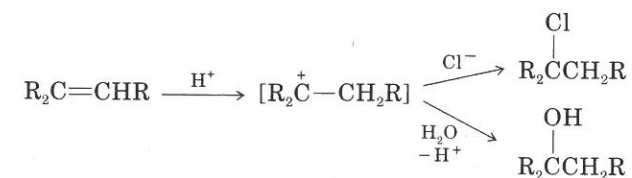


TABELLA 10.8 Reazioni di alcheni e dieni e corrispondenti prodotti

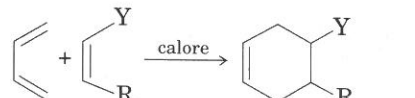
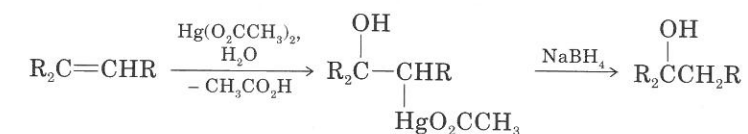
Reazione	Prodotto	Sezione di riferimento
Addizione secondo Markovnikov:		
$R_2C=CHR + HX \longrightarrow R_2\overset{\overset{X}{ }}{C}CH_2R$	alogenuro alchilico	10.7A-C
$+ H_2O \xrightarrow{H^+} R_2\overset{\overset{OH}{ }}{C}CH_2R$	alcol	10.8
$\xrightarrow[(2) NaBH_4]{(1) Hg(O_2CCH_3)_2, H_2O} R_2\overset{\overset{OH}{ }}{C}CH_2R$	alcol	10.9
$\xrightarrow[(2) NaBH_4]{(1) Hg(O_2CCH_3)_2, R'OH} R_2\overset{\overset{OR'}{ }}{C}CH_2R$	etere	10.9
$+ X_2 \longrightarrow R_2\overset{\overset{X}{ }}{C}-\overset{\overset{X}{ }}{C}HR$	1,2-dialogenuro	10.11A-C
$+ X_2 \xrightarrow{H_2O} R_2\overset{\overset{OH}{ }}{C}C\overset{\overset{X}{ }}{C}HR$	1,2-aloidrina	10.11D
Addizione anti-Markovnikov		
$R_2C=CHR \xrightarrow[(2) H_2O_2, OH^-]{(1) BH_3} R_2\overset{\overset{OH}{ }}{C}CH_2R$	alcol	10.10
$\xrightarrow[(2) RCO_2H]{(1) BH_3} R_2\overset{\overset{OR'}{ }}{C}CH_2R$	alcano	10.10
$\xrightarrow[(2) Br_2, OH^-]{(1) BH_3} R_2\overset{\overset{Br}{ }}{C}CH_2R$	bromuro alchilico	10.10
$+ HBr \xrightarrow[\text{perossido}]{O_2, \Delta} R_2\overset{\overset{Br}{ }}{C}CH_2R$	bromuro alchilico	10.7D
Addizione 1,4:^a		
$R_2C=CHCH=CR_2 + HX \longrightarrow R_2\overset{\overset{X}{ }}{C}CH=CHCR_2$	alogenuro allilico	10.15
$R_2C=CHCH=CR_2 + X_2 \longrightarrow R_2\overset{\overset{X}{ }}{C}CH=CH\overset{\overset{X}{ }}{C}CR_2$	dialogeno-alchene	10.15
Addizione che porta a composti ciclici:		
$R_2C=CHR + :CR_2 \longrightarrow R_2\overset{\overset{CH_2}{ }}{C}-CHR$	un ciclopropano	10.12
	un cicloesene	10.16
(Y = CO o un altro gruppo insaturo)		(continua)

TABELLA 10.8 (continuazione) Reazioni di alcheni e dieni e corrispondenti prodotti

Reazione	Prodotto	Sezione di riferimento
Riduzione:		
$R_2C=CHR + X_2 \xrightarrow{Pt} R_2CHCH_2R$	alcano	10.13
Ossidazione:		
$R_2C=CHR + MnO_4^- \xrightarrow{25^\circ} R_2\overset{\overset{OH}{ }}{C}CH_2R$	1,2-diolo^b	10.14A
$+ C_6H_5CO_3H \longrightarrow R_2\overset{\overset{O}{ }}{C}-CHR$	eossido^b	10.14A
$+ MnO_4^- \xrightarrow{\text{calore}} R_2C=O + HO\overset{\overset{O}{ }}{C}R$	chetone e acido	10.14B
$\xrightarrow[(2) Zn, H^+, H_2O]{(1) O_3} R_2C=O + H\overset{\overset{O}{ }}{C}R$	chetone e aldeide^c	10.14B
$RCH=CH_2 \xrightarrow[\text{catalizzatore}]{O_2} R\overset{\overset{O}{ }}{C}CH_3$	metil chetone	10.14A

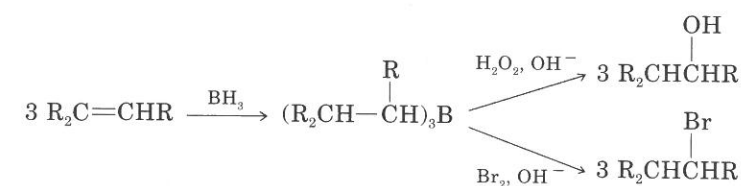
^a Si può avere anche addizione 1,2.^b La reazione di un alchene con $KMnO_4$ a freddo dà un diolo 1,2 *cis*; l'idrolisi di un eossido dà un diolo 1,2 *trans*.^c Ozonolisi seguita da ossidazione dà chetoni e acidi.

Le reazioni del tipo ossimercurazione-demercurazione danno prodotti di tipo Markovnikov (alcoli, eteri), *senza trasposizioni*, con rese eccellenti.

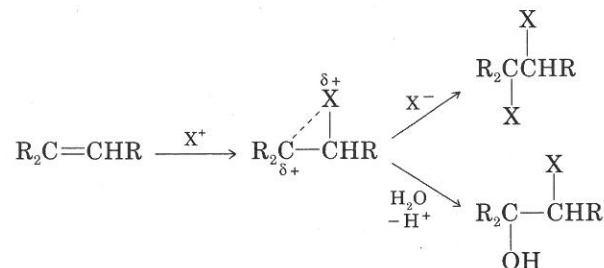


L'addizione di HBr in presenza di O_2 o di un perossido e l'idroborazione danno prodotti "anti-Markovnikov", in cui il gruppo funzionale si trova legato all'atomo di carbonio meno sostituito dell'alchene.

Prodotti "anti-Markovnikov"



Composti bifunzionali si formano per addizione di X_2 (o di X_2 ed H_2O) ad un alchene; per addizione 1,2 o 1,4 a un diene; per ossidazione di un alchene a glicole. Esempio:



L'ossidazione degli alcheni permette di ottenere vari derivati; in condizioni blande si formano epossidi, in condizioni più drastiche si ha rottura del doppio legame, con formazione di composti carbonilici.

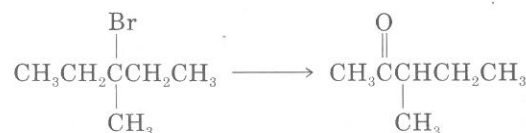
Moltissimi composti ciclici ad anello esa-atomico si ottengono per reazione di Diels-Alder tra dieni coniugati e dienofili. Derivati ciclopropanici si possono ottenere per reazione tra alcheni e carbeni o carbenoidi.

PROBLEMA CAMPIONE

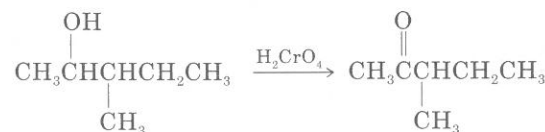
Suggerite una sintesi del 3-metil-2-pentanone dal 3-bromo-3-metilpentano.

Soluzione:

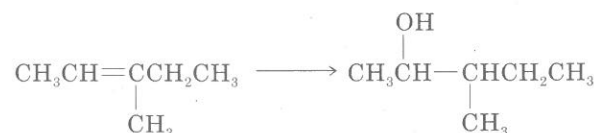
1. Scriviamo le strutture:



2. Poiché non esiste la possibilità di trasformare direttamente RX in chetone, facciamo un'analisi retrosintetica. Tra le reazioni che portano a chetoni, vi è l'ossidazione di un alcol 2° di struttura corrispondente.



3. Poiché l'ossidrilico dell'alcol non occupa la stessa posizione di Br nell'alogenuro, non possiamo ricorrere ad una semplice sostituzione. Ricordiamo che un alcol si può ottenere da un alchene.

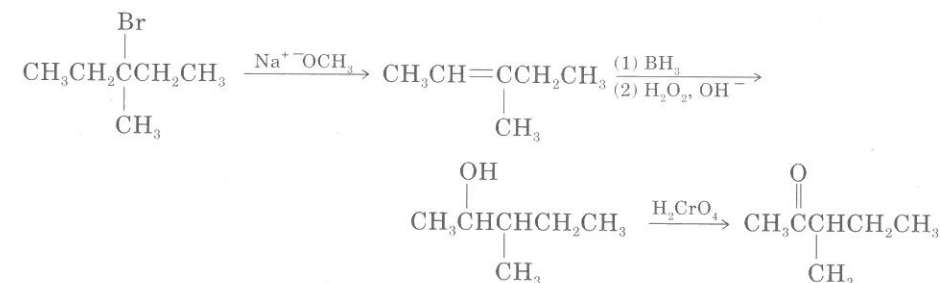


L'alcol rappresenta un prodotto di tipo "anti-Markovnikov" rispetto all'alchene, per cui possiamo ricorrere alle reazioni di idroborazione-ossidazione, usando come reagenti BH_3 (più correttamente, B_2H_6) e H_2O_2 , ^-OH . (L'ossimercurazione-demercurazione e la reazione con $H_2O + H^+$ ci darebbero, invece, l'alcol isomero).

4. Possiamo ottenere l'alchene dall'alogenuro proposto come materiale di partenza? Sì, mediante reazione di eliminazione $E2$.

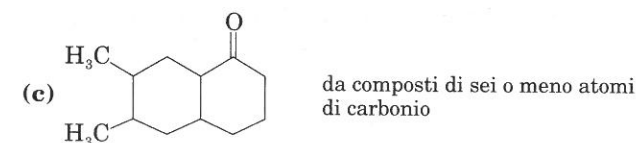
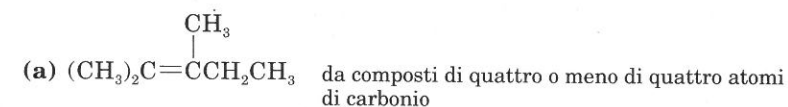


5. Scriviamo ora l'intera serie di reazioni nel senso diretto.



PROBLEMA PER LO STUDIO

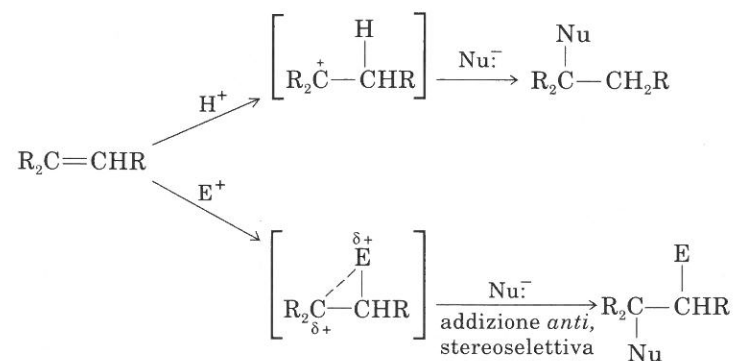
10.39 Suggerite sintesi dei seguenti composti:



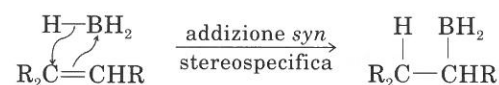
Sommaro

La reattività degli alcheni e degli alchini deriva dalla disponibilità degli elettroni π e dall'esposizione degli atomi di carbonio trigonali e lineari. Un alchino terminale, con un gruppo $-C \equiv CH$, è acido, a differenza degli altri idrocarburi.

Gli alcheni subiscono **attacco elettrofilo**. Se l'alchene e il reagente non sono simmetrici, la reazione procede attraverso il carbocatione più stabile. (In accordo con la **regola di Markovnikov**, H^+ si lega al carbonio che ha più H). I reagenti più comuni sono HX , H_2SO_4 , $H_2O + H^+$. Le reazioni con gli alogeni, con gli alogeni e acqua, e con $Hg(O_2CCH_3)_2$ procedono attraverso ioni a ponte e sono *stereoselettive*. L'addizione di BH_3 dà prodotti con regioselettività corrispondente ad un'addizione anti-Markovnikov. (Queste reazioni sono riassunte in Tabella 10.8).

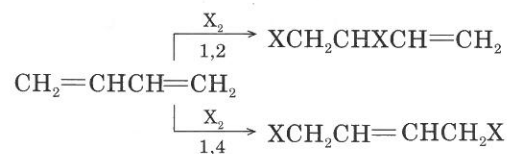


Altre reazioni di addizione non procedono attraverso carbocationi o ioni a ponte, ed hanno meccanismi di **addizione syn**; ad esempio: idrogenazione, idroborazione, addizione di carbeni, reazioni di Diels-Alder. Le addizioni *syn* sono stereospecifiche e danno spesso prodotti *cis*. (Si ricordi che l'idroborazione dà prodotti "anti-Markovnikov").



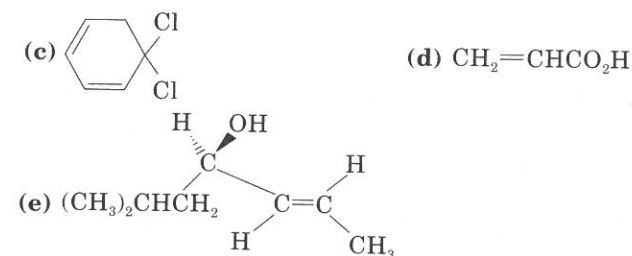
La *stabilità relativa degli alcheni* si può determinare utilizzando i calori di **idrogenazione**. Gli alcheni più sostituiti sono i più stabili; gli alcheni *trans* sono più stabili dei loro stereoisomeri *cis*; i dieni coniugati sono più stabili dei dieni non coniugati.

L'**ossidazione** di alcheni porta a 1,2-dioli *cis*, a epossidi, chetoni, aldeidi, acidi (Figura 10.13 e Tabella 10.8). I dieni coniugati subiscono **addizione 1,2** e **addizione 1,4**: queste ultime hanno come intermedi carbocationi allylici.

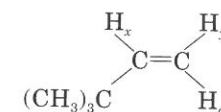


Problemi

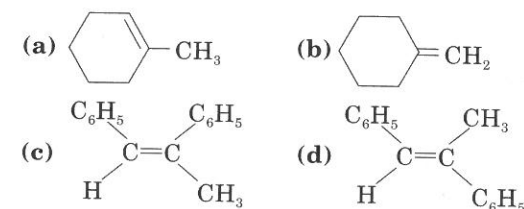
10.40 Scrivete il nome IUPAC di ciascuno dei seguenti composti:



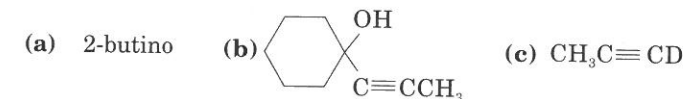
- 10.41 Date la struttura di ciascuno dei seguenti composti:
- (a) 2-metil-1-butene (b) 2-pentino
 (c) 1,3-esadiene (d) *cis*-2-esene
 (e) *trans*-1,2-difeniletene (f) *cis*-1,2-dibromoetene
 (g) (2*Z*,4*Z*)-esadiene (h) acido (*E*)-3-fenil-2-butenico
- 10.42 Disegnate un diagramma ad albero per i protoni vinilici H_x e H_y della seguente struttura ($J_{xy} = 10 \text{ Hz}$, $J_{ay} = 2 \text{ Hz}$, $J_{ax} = 6 \text{ Hz}$).



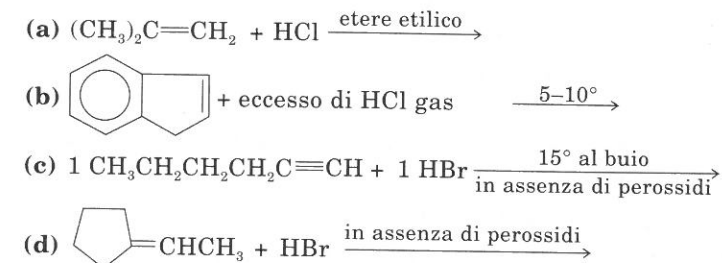
- 10.43 Un composto isolato da una miscela di reazione potrebbe essere 1-esene o 1-esino. Quale segnale dello spettro infrarosso può fornire l'identificazione? Provate a disegnare i rispettivi spettri infrarossi.
- 10.44 Scrivete equazioni per la sintesi dei seguenti composti da alcoli o alogenuri alchilici.

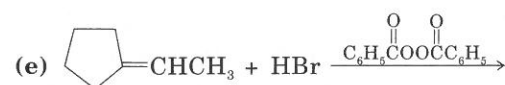


- 10.45 Come preparereste i seguenti composti, partendo in ogni caso da propino? Scrivete tutti i passaggi necessari.



- 10.46 Prevedete i prodotti:





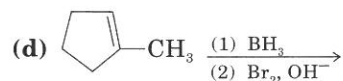
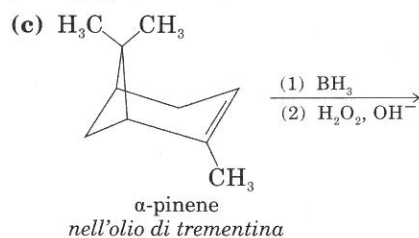
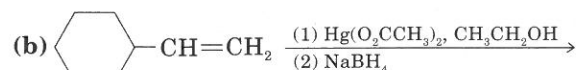
10.47 (1) Disponete i seguenti composti in ordine di crescente reattività verso H_2SO_4 (per primo il meno reattivo); (2) Scrivete le formule degli intermedi e dei prodotti principali.

(a) propene (b) 2-metilpropene (c) 2-butene

10.48 Quali composti organici vi attendete come prodotti principali delle seguenti reazioni?

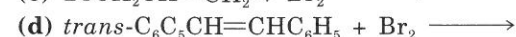
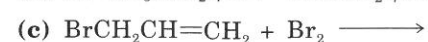
(a) 3-metil-2-pentene e H_2SO_4 acquoso
 (b) 2-metilpropene e H_2SO_4 in etanolo
 (c) 2,2-dimetil-3-esene e H_2SO_4 acquoso
 (d) 1-butene e HI acquoso 0,1 M
 (e) metilencicloesano ed un acido forte come CF_3COOH (acido trifluoroacetico).

10.49 Quali composti organici vi attendete come prodotti principali delle seguenti reazioni?



10.50 Delineate un meccanismo che preveda la stereochimica di ossimercurazione di 1-metilcicloesene.

10.51 Prevedete i prodotti e l'eventuale stereochimica delle seguenti reazioni.



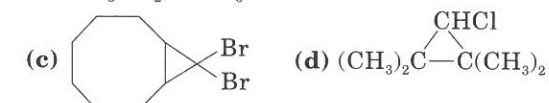
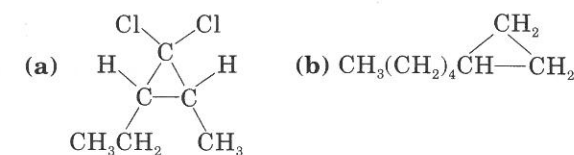
10.52 Indicate i composti organici che possono formarsi nelle seguenti reazioni: (a) *cis*-2-pentene e Cl_2 ; (b) 1-metil-1-cicloesene e Br_2 ; (c) 1-metil-1-cicloesene e Br_2 acquoso.

10.53 L'acido fumarico (*trans*- $\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$), essenziale per la respirazione delle cellule, si trova in tutti i tessuti vegetali e animali. I funghi della famiglia Boletacee ne sono particolarmente ricchi. (L'acido fumarico è chiamato

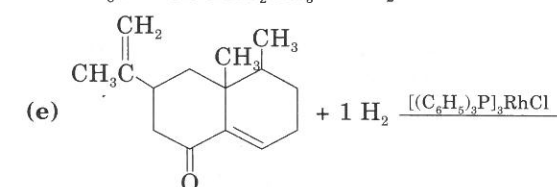
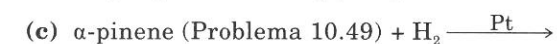
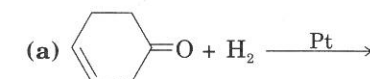
anche *acido boletico*). Prevedete la stereochimica del dibromoderivato che si ottiene trattando l'acido fumarico con bromo (resa 84%).

10.54 Lo stirene $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$, trattato con bromo in acido acetico anidro, dà due prodotti. Scrivete equazioni per presentare possibili meccanismi di formazione dei due composti.

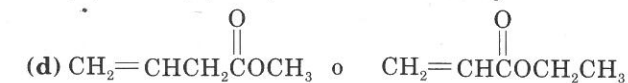
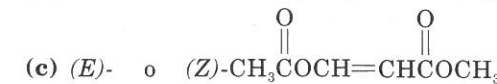
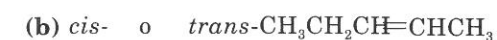
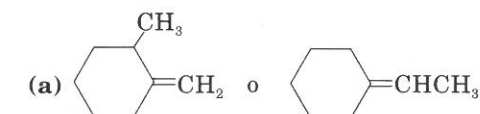
10.55 Suggeste sintesi dei seguenti composti, usando composti privi dell'anello ciclopropanico.



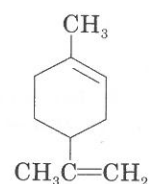
10.56 Indicate i principali prodotti e la loro stereochimica:



10.57 Quale composto delle seguenti paia ritenete più stabile?

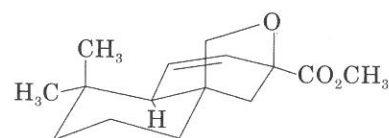


10.58 Quali prodotti si possono ottenere trattando (R)(S)-limonene (1-metil-4-isopropenilcicloesene) con eccesso dei seguenti reagenti: (a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$; (b) KMnO_4 a caldo; (c) KMnO_4 a freddo.

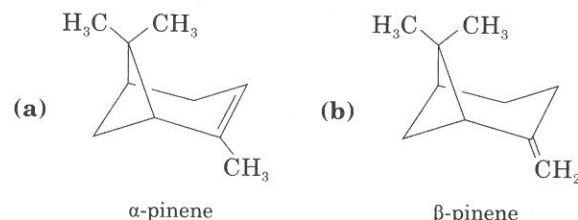


limonene
nell'olio di agrumi

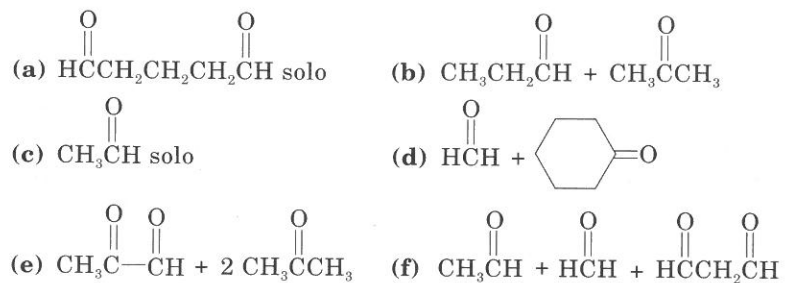
- 10.59 Nel corso di ricerche su antitumorali naturali, il seguente composto fu ossidato con OsO_4 e poi trattato con NaHSO_3 . Si ottenne un unico prodotto stereoisomerico, con resa del 93%. Scrivete la sua formula.



- 10.60 Indicate i prodotti di ozonolisi che possono formarsi quando i seguenti alcheni sono trattati dapprima con ozono e, successivamente, con H_2O_2 e H^+ :

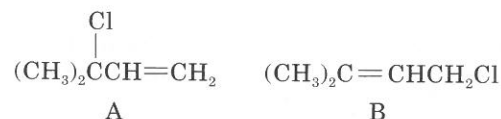


- 10.61 Vari alcheni incogniti vengono trattati (1) con O_3 e (2) con Zn , H^+ , H_2O . Si ottengono, così, singoli o più derivati, come qui sotto indicato. Deducete la struttura di ciascun alchene incognito, o indicate, eventualmente, più strutture probabili.



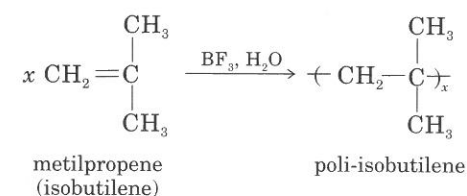
- 10.62 Scrivete le strutture dei prodotti che ritenete possano formarsi per addizione di una quantità equimolecolare di HCl ai seguenti alcheni. (a) 1,3-pentadiene; (b) 2,2-dimetil-3-eptene; (c) 1,3-ciclopentadiene.

- 10.63 Il 2-metil-1,3-butadiene (isoprene), usato nella manifattura della gomma e di altri polimeri, reagisce con HCl a 25° e fornisce A e B in rapporto 75:25. Scrivete probabili meccanismi di reazione.

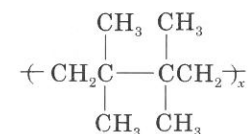


- 10.64 La gomma *stirene-butadiene* (SBR) è una gomma sintetica, usata per i pneumatici. È un copolimero di tre parti di 1,3-butadiene e una parte di stirene. Il polimero si forma in parte per addizione 1,4 (80%), il resto per addizione 1,2 (20%). La maggior parte dei doppi legami presenti in SBR è *trans*. Tenendo conto che non si tratta di un polimero ordinato, scrivete la struttura di un ipotetico segmento che presenti le indicate caratteristiche.

- 10.65 Alcuni polimeri si formano per **addizione cationica**, reazione che procede attraverso un intermedio carbocationico. Un acido di Lewis come BF_3 con una traccia di acqua, è un efficace catalizzatore per la polimerizzazione cationica di alcuni alcheni.

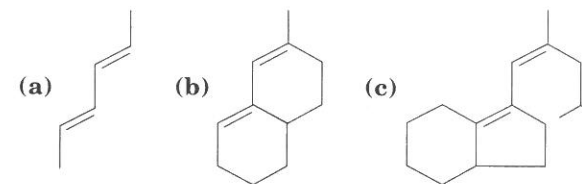


- (a) Qual è la funzione dell'acqua nel sistema catalitico?
 (b) Scrivete il meccanismo di formazione del poli-isobutilene.
 (c) Dite perché tale meccanismo *non* porta al polimero

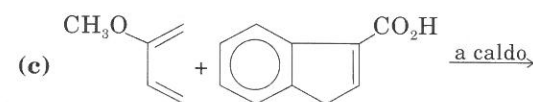


- (d) Discutete se la polimerizzazione cationica potrebbe essere un metodo adatto a preparare il polietilene.

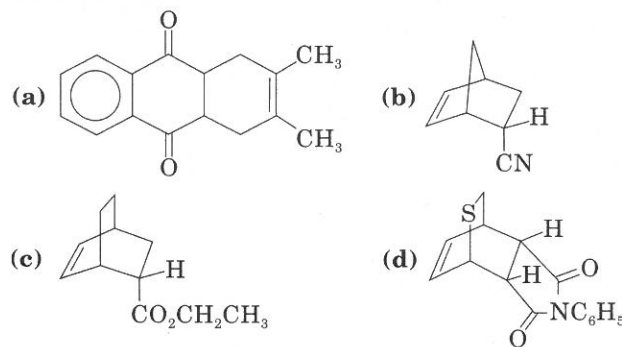
- 10.66 Quale dei seguenti dieni *s-trans* è interconvertibile in una forma *s-cis*? Indicate la forma *s-cis* possibile.



- 10.67 Scrivete le strutture dei prodotti delle seguenti reazioni di Diels-Alder e la corrispondente stereochimica:

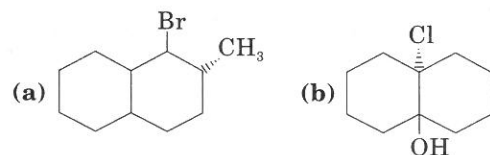


- 10.68 Suggestite reazioni di Diels-Alder adatte alla sintesi dei seguenti composti ciclici: evidenziate l'eventuale stereochimica.

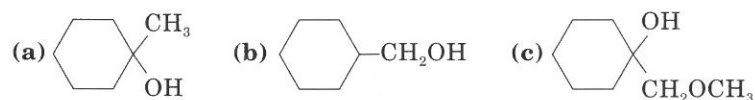


Problemi di riepilogo

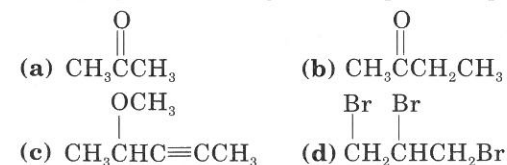
- 10.69 Prevedete la struttura e l'eventuale stereochimica del prodotto principale di reazione di *trans*-2-butene con ciascuno dei seguenti reagenti: (a) HI; (b) OsO₄, seguito da Na₂SO₃; (c) C₆H₅CO₃H seguito da H₂O + HCl; (d) H₂SO₄; (e) O₃, seguito da Zn + HCl; (f) CHCl₃ e K⁺OC(CH₃)₃.
- 10.70 Indicate il prodotto di reazione dell'1-metil-1-ciclopentene con ciascuno dei seguenti reagenti: (a) H₂ in presenza di Pt; (b) Cl₂ in H₂O; (c) Cl₂ in CCl₄; (d) KMnO₄ alcalino a freddo; (e) soluzione di KMnO₄ a caldo; (f) soluzione diluita di Br₂ in CH₃OH; (g) HCl; (h) HBr con H₂O₂; (i) soluzione acquosa di acetato mercurico, seguita da NaBH₄; (j) OsO₄, seguito da NaHSO₃.
- 10.71 Suggestite una sintesi dei seguenti composti usando come sostanza di partenza un alchene.



- 10.72 Nelle reazioni di un alchino con KMnO₄, i prodotti variano secondo le condizioni sperimentali. In acqua, si ha principalmente scissione ossidativa. In un solvente anidro quale il diclorometano, e in presenza di un agente di trasferimento di fase (Sezioni 8.6 e 17.7), si possono ottenere 1,2-dichetoni. Prevedete i prodotti ottenibili, nelle due diverse condizioni, dal 4-ottino.
- 10.73 Scrivete una o più equazioni per la sintesi di ciascuno dei seguenti composti dal metilene-cicloesano.



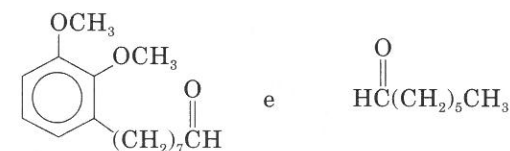
- 10.74 Come preparereste i seguenti composti dal propino?



- 10.75 Suggestite metodi adatti alle seguenti trasformazioni:
- (a) 1,2-dideuteriopropano da propano

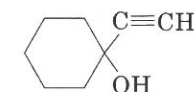
- (b) acido acetico da 1-bromopropano
 (c) *trans*-1,2-cicloesandiolo da cicloesano
 (d) *trans*-2-cloro-1-ciclopentano da clorociclopentano
 (e) difeniletino da 1,2-difeniletene.

- 10.76 I componenti tossici degli estratti di edera del Canada e di quercia venefica sono 1,2-idrochinoni, chiamati *uruscioi*. Uno di questi difenoli (A, C₂₁H₃₄O₂), trattato con NaOH diluito e con ioduro di metile, dà un dimetilderivato (B, C₂₃H₃₈O₂). Quando B è trattato con ozono e, successivamente, con polvere di Zn e acqua, si ottengono due prodotti:



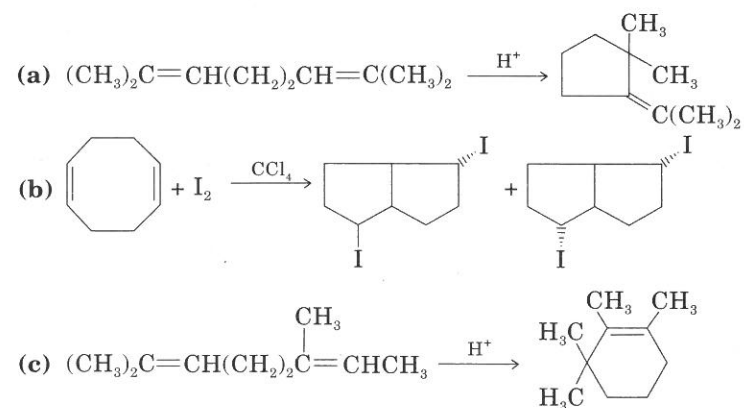
Quali sono le strutture di A e B?

- 10.77 L'idratazione del seguente composto in soluzione acquosa di H₂SO₄ e HgO dà un prodotto con resa del 65%. Scrivete la struttura.

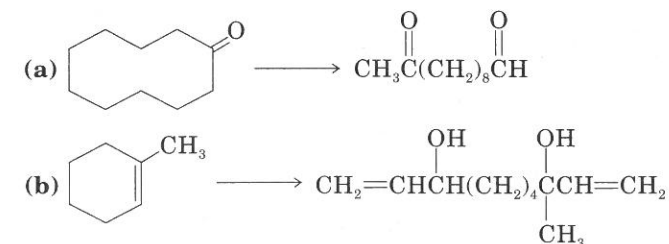


- 10.78 Delineate metodi di sintesi dei seguenti composti utilizzando unicamente acetilene, etilene, ioduro di metile e reagenti inorganici: (a) *cis*-4-ottene; (b) 1-butene; (c) 1-cloro-2-butano; (d) 2-metil-2-butano; (e) *meso*-2,3-butandiolo; (f) 2,3-butandiolo racemico.

- 10.79 Suggestite un meccanismo per le seguenti reazioni:

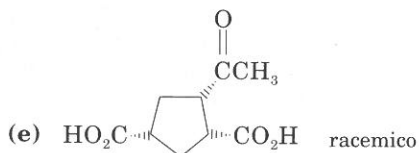


- 10.80 Come si possono fare le seguenti trasformazioni?



10.81 Suggeste sintesi dei seguenti composti da alcheni o dieni di sei o meno atomi di carbonio e altri reagenti appropriati:

- (a) 1-cicloesil-1-propanone (b) cicloesilmetanolo
(c) *trans*-2-metil-1-cicloesanol (d) *cis*-1,2-dibromocicloesano



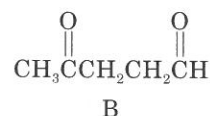
10.82 Il richiamo sessuale della mosca è un idrocarburo di formula $C_{23}H_{46}$. Per idrogenazione catalitica, esso dà il composto $C_{23}H_{48}$; per ossidazione con $KMnO_4$ a caldo in ambiente basico, e successiva acidificazione, dà $CH_3(CH_2)_{12}CO_2H$ e $CH_3(CH_2)_7CO_2H$; per addizione di Br_2 dà una coppia di dibromuri enantiomeri ($C_{23}H_{46}Br_2$). Qual è la struttura di $C_{23}H_{46}$?

10.83 Dalla secrezione frontale della termite guerriera e da altre origini si isola il *cembrene*. Suggeste una struttura (non preoccupatevi della stereochimica) dai seguenti risultati sperimentali.

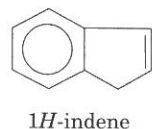
L'insieme dei dati di gas cromatografia e spettri di massa ha dato la formula molecolare $C_{20}H_{32}$. Lo spettro di rmn protonica presenta: quattro gruppi $=C-CH_3$, tre gruppi $=C-H$ e un gruppo $=CH_2$. Altri dati indicano che non

vi è alcun doppio legame tetrasostituito: quindi in ogni doppio legame vi è almeno un gruppo $=CH$ o $=CH_2$.

Per idrogenazione catalitica, 1,0 mol di cembrene consuma 4,0 mol di H_2 . L'ozonolisi riduttiva dà due prodotti, oltre a formaldeide, $HCHO$; un prodotto (A) è la stessa dichetoaldeide che si ottiene per ozonolisi riduttiva del limone (Problema 10.58); l'altro prodotto è B. Il rapporto molare B:A = 2:1.



10.84 L'1*H*-indene, riscaldato con H_3PO_4 85%, dà un prodotto solido molto interessante perché, strofinato, emette lampi di luce blu (*triboluminescenza*).



La determinazione della formula molecolare del prodotto ha dato $C_{18}H_{16}$. Lo spettro di rmn protonico presenta: δ 2,22 multipletto; 2,90 multipletto; 3,21 singoletto; 4,75 tripletto; 6,53 singoletto; 7,12 multipletto. Rapporto delle aree dei segnali: 2:2:2:1:1:8. Identificate il prodotto.

10.85 Lo spettro di ^{13}C rmn in Figura 10.16 corrisponde ad un idrocarburo avente uno scheletro metilcicloesanoico ed un doppio legame. Individuate la posizione del doppio legame.

10.86 Un composto di sei atomi di carbonio (A) dà, per idrogenazione, il composto B. Identificate A e B utilizzando, rispettivamente, lo spettro di 1H rmn di A e lo spettro infrarosso di B (Fig. 10.17).

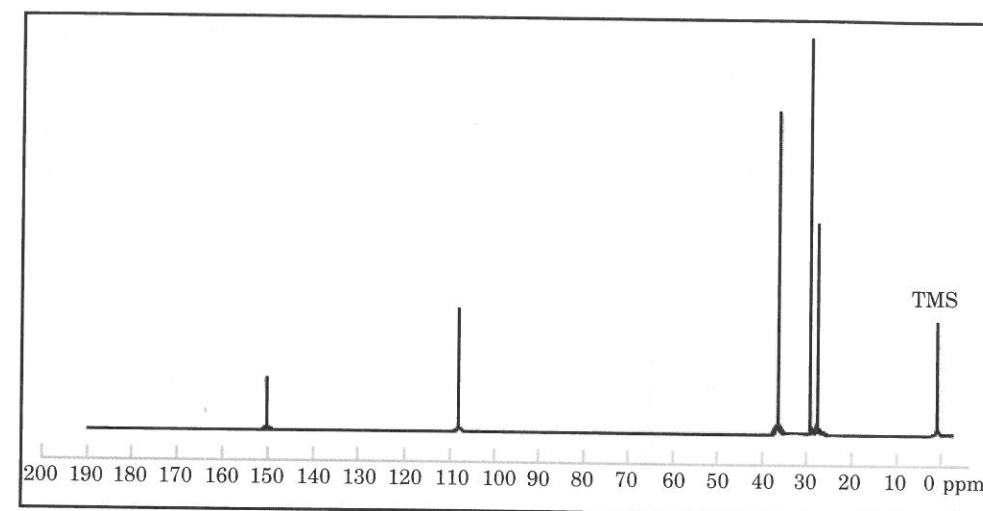


FIGURA 10.16 Spettro ^{13}C rmn per il Problema 10.85.

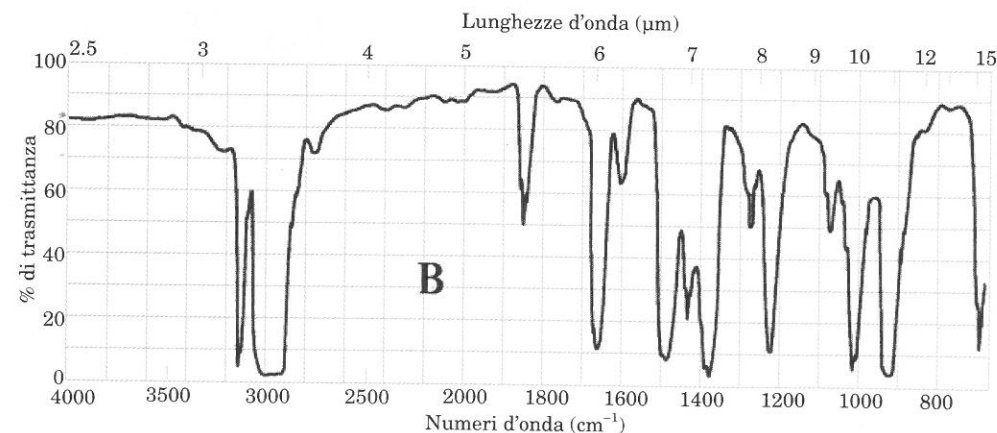
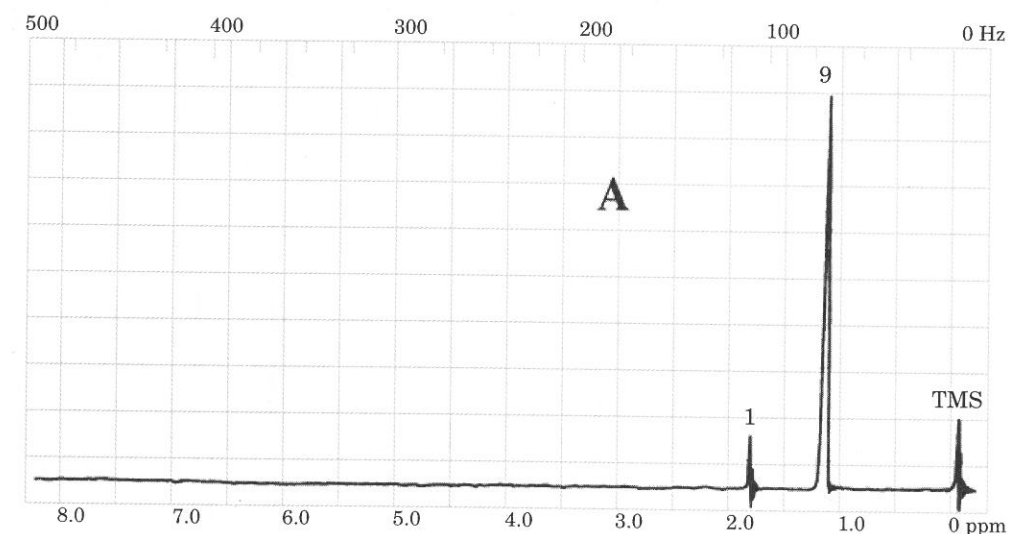


FIGURA 10.17 Spettri relativi al Problema 10.86.

10.87 Identificate i quattro idrocarburi dai loro spettri di rmn protonica riportati in Figura 10.18.

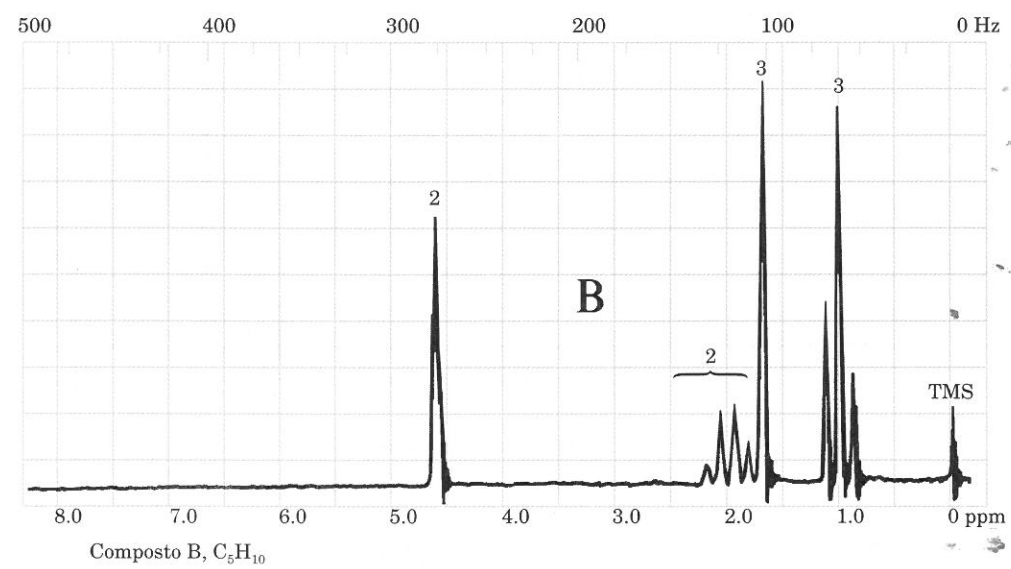
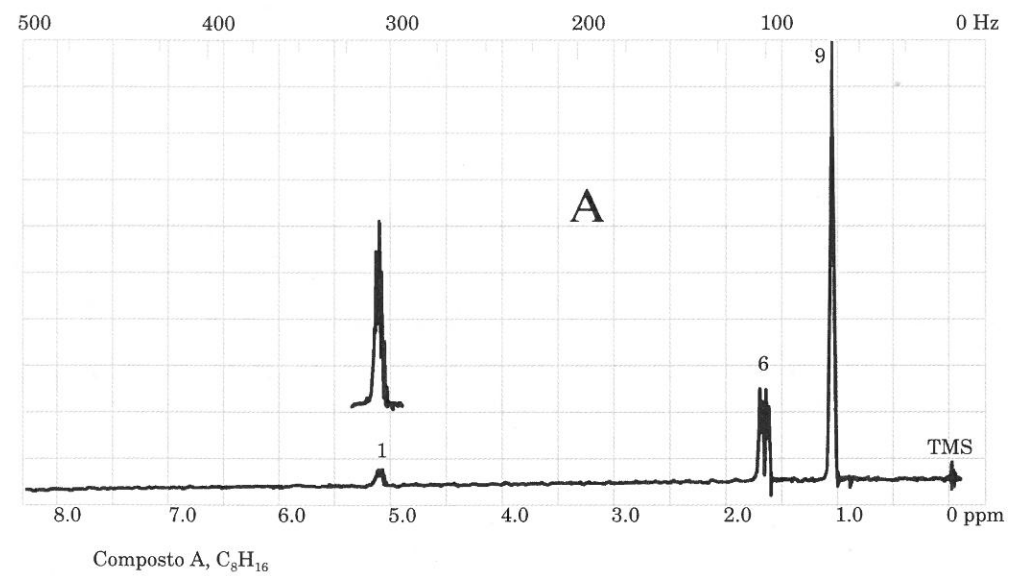


FIGURA 10.18 Spettri 1H rmn dei quattro ignoti del Problema 10.87.

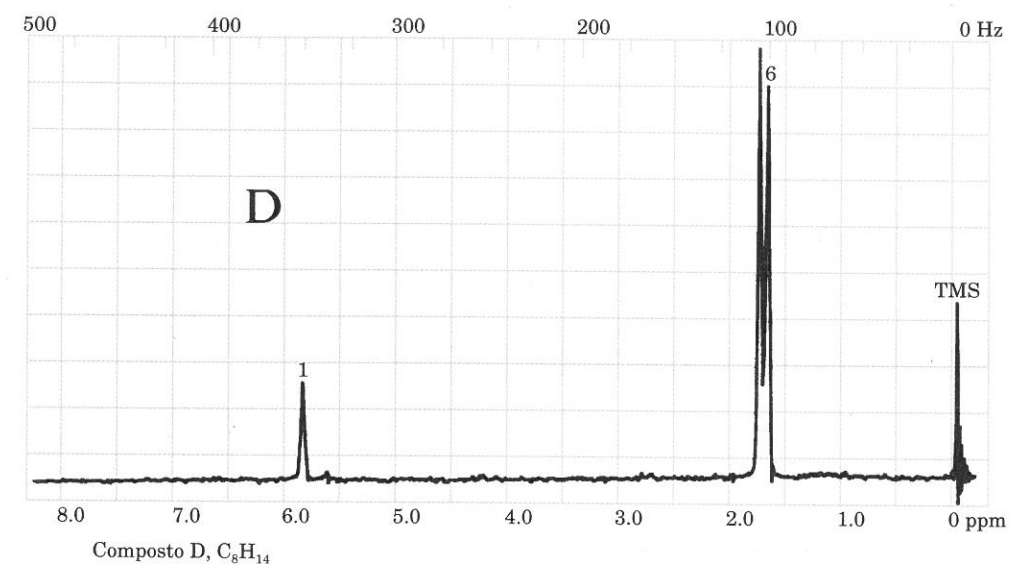
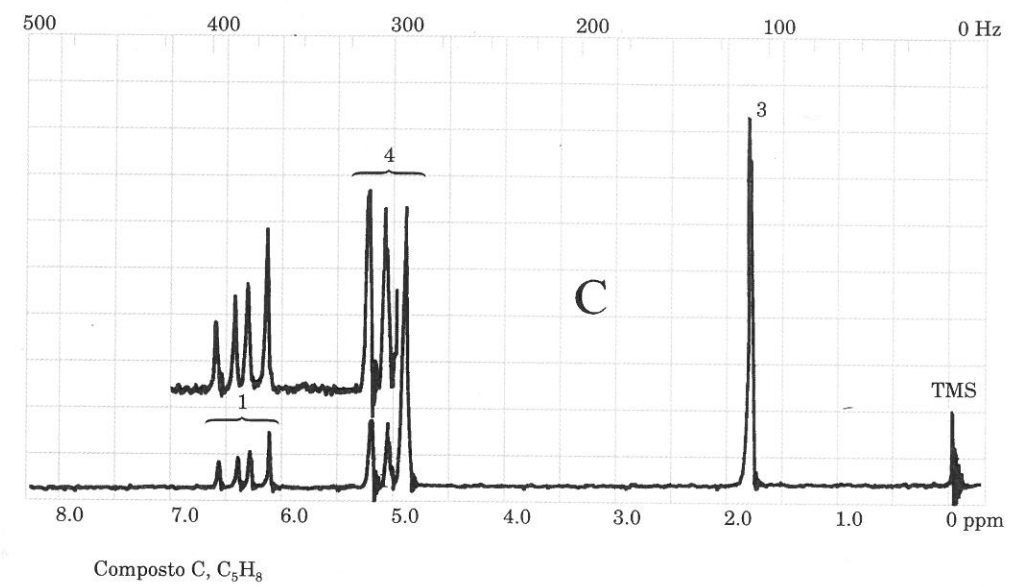


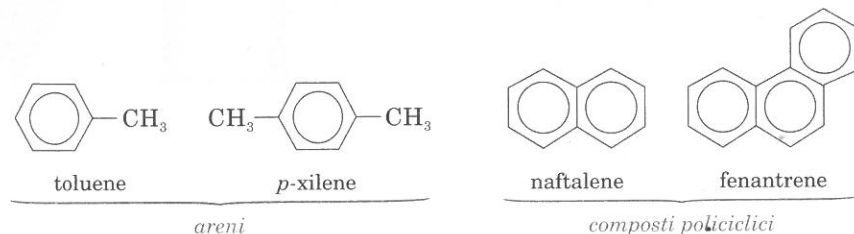
FIGURA 10.18 (continuazione) Spettri 1H rmn dei quattro ignoti del problema 10.87.

Aromaticità Benzene Sostituzione elettrofila aromatica

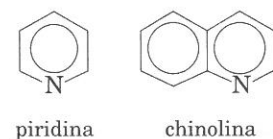
Il benzene, di cui abbiamo parlato varie volte, è il più semplice composto aromatico. In questo capitolo e nel Capitolo 12 ritorneremo sul concetto di aromaticità e discuteremo le proprietà e le reazioni dei composti aromatici (in particolare, del benzene e dei suoi derivati); nel Capitolo 18 incontreremo composti aromatici policiclici e composti eterociclici. I composti *eterociclici* hanno almeno due specie diverse di atomi nel ciclo, ad esempio carbonio e azoto.

Il benzene è stato isolato per la prima volta nel 1825 da M. Faraday, dai residui oleosi accumulatisi nelle condutture del gas, a Londra. Oggi il benzene, i suoi omologhi, e altri composti aromatici si ricavano principalmente dal petrolio. Fino agli anni quaranta, i composti aromatici si ottenevano, invece, prevalentemente, dal catrame di carbon fossile. Si ottengono così vari tipi di composti aromatici, tra cui idrocarburi, fenoli, eterocicli aromatici.

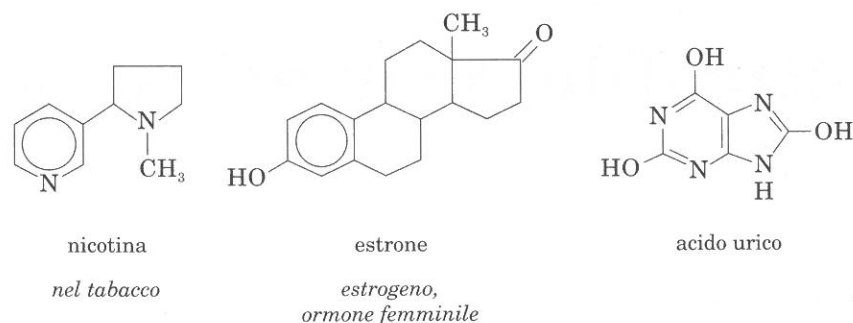
Idrocarburi aromatici:



Eterocicli aromatici azotati



Composti contenenti omocicli o eterocicli aromatici sono straordinariamente comuni nei sistemi biologici.



SEZIONE 11.1

Nomenclatura di omologhi e di derivati del benzene

Nella Sezione 3.3K si è accennato alla nomenclatura dei più semplici composti aromatici. I più comuni omologhi e derivati del benzene hanno nomi particolari alcuni dei quali sono elencati in Tabella 11.1.

La posizione di due sostituenti nell'anello benzenico si indica con numeri o con i prefissi **orto**, **meta**, **para**. I prefissi *orto*, *meta*, *para* indicano, rispettivamente, la presenza di sostituenti nelle posizioni 1,2, 1,3 e 1,4 di un anello benzenico. Si noti che questi prefissi non si usano per nessun altro sistema ciclico; ad esempio, per il cicloesano e per altri cicli, si usano i numeri.

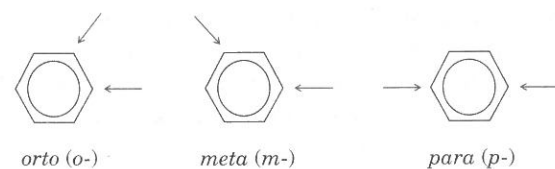
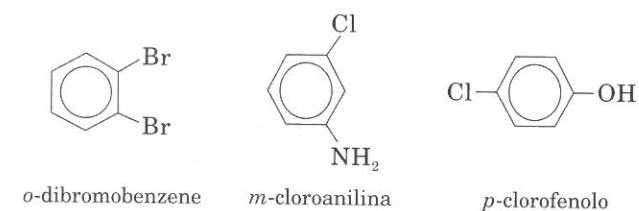


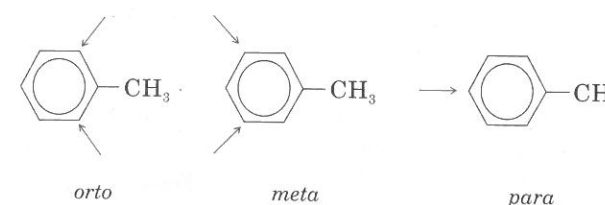
TABELLA 11.1 Struttura e nomi di comuni composti aromatici.

Struttura	Nome	Struttura	Nome
<chem>Cc1ccccc1</chem>	toluene	<chem>Oc1ccccc1</chem>	fenolo
<chem>Cc1ccc(C)cc1</chem>	p-xilene	<chem>OC(=O)c1ccccc1</chem>	acido benzoico
<chem>C=Cc1ccccc1</chem>	stirene	<chem>OCc1ccccc1</chem>	alcol benzilico
<chem>Nc1ccccc1</chem>	anilina	<chem>ClS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1</chem>	cloruro di p-toluensolfonile (cloruro di tostile)
<chem>CC(=O)Nc1ccccc1</chem>	acetanilide	<chem>CC(=O)c1ccccc1</chem>	acetofenone
<chem>O=Cc1ccccc1</chem>	benzaldeide	<chem>O=C(c1ccccc1)c2ccccc2</chem>	benzofenone

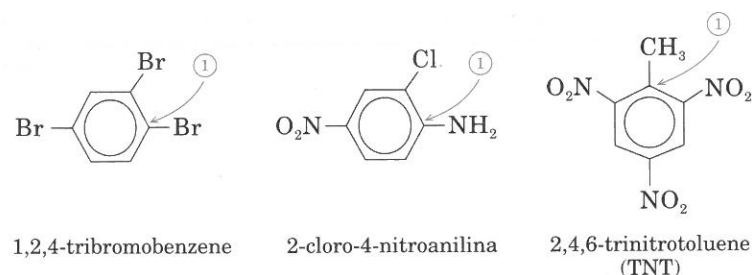
Ecco alcuni esempi dell'uso di questi prefissi per i derivati di bisostituzione del benzene.



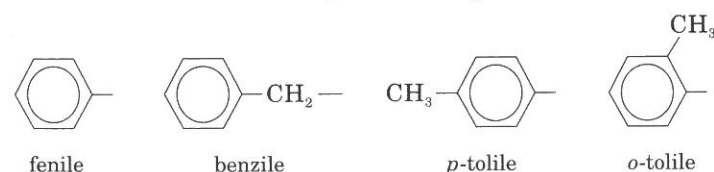
Anche quando si prendono in considerazione le reazioni del benzene e di altri composti aromatici, si parla di *orto*-sostituzione, *meta*-, e *para*-sostituzione. Si noti che un anello benzenico monosostituito presenta due posizioni *orto*, due posizioni *meta*, ed una sola posizione *para*.



Se nell'anello benzenico vi sono tre o più sostituenti, il sistema *o*-, *m*-, *p*- non si può utilizzare e si usano, invece, i numeri. Come per qualsiasi altro composto, la numerazione deve utilizzare prefissi numerici più bassi possibile, e dare la preferenza al gruppo più in alto per priorità nella nomenclatura. Se un omologo o un derivato del benzene, quali il toluene o l'anilina, sono indicati come precursori, il loro sostituyente si considera presente in posizione 1 dell'anello.

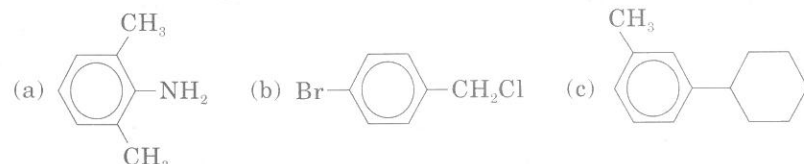


Quando il benzene è – a sua volta – un sostituito, esso è chiamato **fenile**. Il nome del *toluene* come sostituito dipende dalla posizione in cui si ha il legame.



PROBLEMA CAMPIONE

Si dia il nome ai seguenti composti:



Soluzione: (a) 2,6-dimetilanilina; (b) *p*-bromobenzilcloruro; (c) *m*-tolilcicloesano (o *m*-cicloesiltoluene).

PROBLEMA PER LO STUDIO

11.1 Scrivete le strutture dei seguenti composti: (a) etilbenzene; (b) 2,4,6-tribromoanilina; (c) *p*-etilfenolo; (d) 2-feniletanolo; (e) bromuro di benzile.

SEZIONE 11.2

Proprietà fisiche di idrocarburi aromatici

Analogamente agli idrocarburi alifatici ed aliciclici, il benzene e gli altri idrocarburi aromatici sono apolari; sono insolubili in acqua e solubili nei solventi organici quali l'etere, il tetracloruro di carbonio, l'esano. Anche il benzene ha proprietà solventi. Ha inoltre l'interessante proprietà di formare un azeotropo con l'acqua. (L'azeotropo è una miscela che distilla con composizione costante; in questo caso, esso consiste per il 91% di benzene e per il 9% di acqua e bolle a 69,4°C). Vari composti possono essere liberati dall'umidità sciogliendoli in benzene e distillando la miscela azeotropica.

I punti di ebollizione e i punti di fusione degli idrocarburi aromatici sono tipici di composti organici apolari (Tabella 11.2).

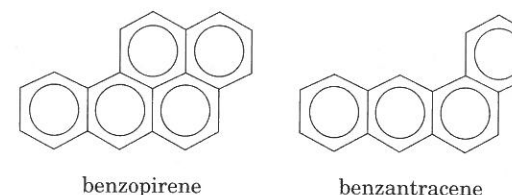
TABELLA 11.2 Punti di fusione e di ebollizione di alcuni idrocarburi aromatici

Nome	Struttura	P.f., °C	P.eb., °C
benzene		5.5	80
toluene		-95	111
<i>o</i> -xilene		-25	144
<i>m</i> -xilene		-48	139
<i>p</i> -xilene		13	138

Si noti che il *p*-xilene ha un punto di fusione più alto dell'*o*- e del *m*-xilene. Un punto di fusione relativamente elevato è caratteristico dei composti *p*-sostituiti; un isomero *para* è più simmetrico e, allo stato solido, può dar origine ad un reticolo cristallino più ordinato e più stabile di quello degli isomeri *orto* e *meta*, meno simmetrici.

Molti composti aromatici presenti nel catrame di carbon fossile (e nel catrame delle sigarette), costituiti da quattro o più anelli benzenici condensati, sono cancerogeni. Si noti che anche il benzene è tossico e cancerogeno. In laboratorio deve essere quindi usato solo se assolutamente indispensabile. (In molti casi, si può usare il toluene che è meno tossico).

Due idrocarburi cancerogeni:



SEZIONE 11.3

Spettri di composti aromatici

Gli spettri infrarossi e di risonanza magnetica nucleare consentono di determinare la struttura di omologhi e derivati del benzene. Lo spettro di rmn dà indicazioni decisive sull'assenza o sulla presenza di protoni aromatici (e quindi, in generale, di un anello aromatico).

A. Spettri infrarossi

Gli omologhi e i derivati del benzene presentano bande di assorbimento nell'infrarosso, del tipo riassunto in Tabella 11.3. La presenza di un anello

TABELLA 11.3 Assorbimenti infrarossi di composti aromatici

Tipo di vibrazione	Posizione dell'assorbimento	
	cm^{-1}	μm
C—H arilico	3000-3300	3,0-3,3
C—C arilico (4 picchi)	1450-1600	6,25-6,9

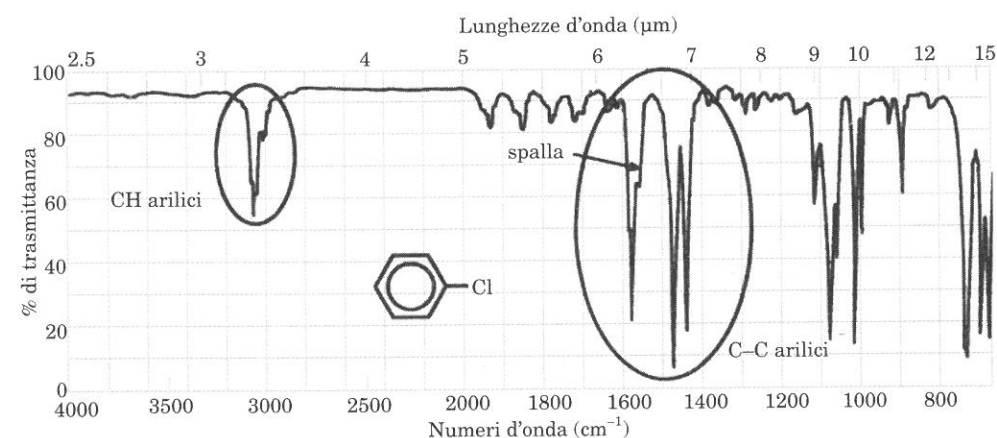


FIGURA 11.1 Spettro infrarosso del clorobenzene.

benzenico in un composto può spesso rilevarsi esaminando due regioni dello spettro infrarosso, intorno a 3030 cm^{-1} e a $1450-1600\text{ cm}^{-1}$. L'assorbimento per lo stiramento di legami C—H aromatici, generalmente debole, cade vicino a 3030 cm^{-1} ($3,3\text{ }\mu m$), subito a sinistra dell'assorbimento dei C—H alifatici. (Nella stessa regione compaiono anche gli assorbimenti dei C—H alchenici).

L'assorbimento dovuto alle vibrazioni dei legami C—C arilici dà una serie di quattro picchi, tra 1450 e 1600 cm^{-1} ($6-7\text{ }\mu m$): i quattro picchi non sono sempre tutti rilevabili.

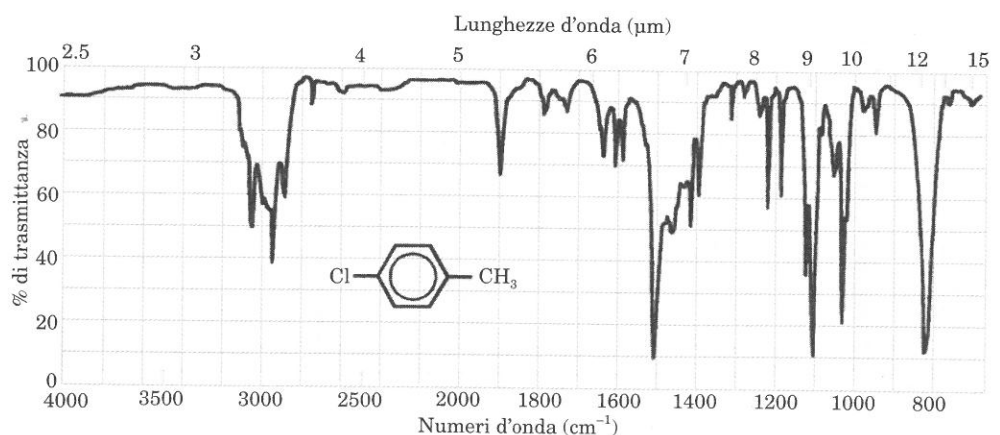
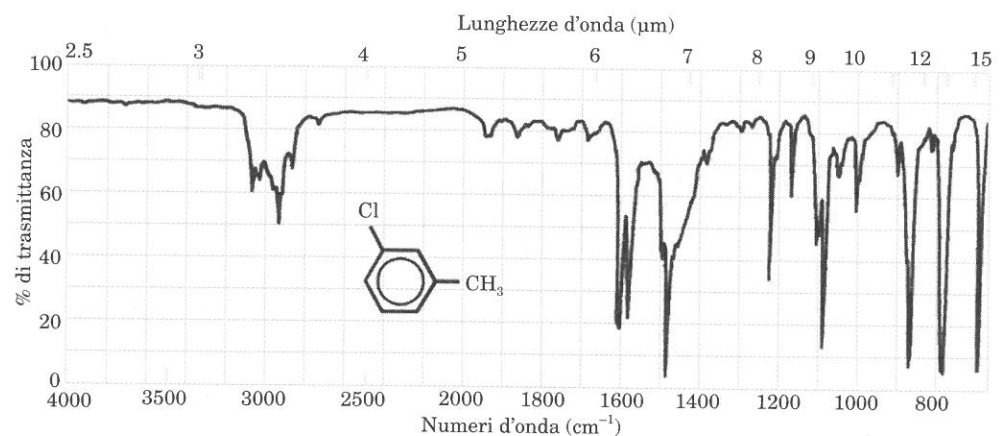
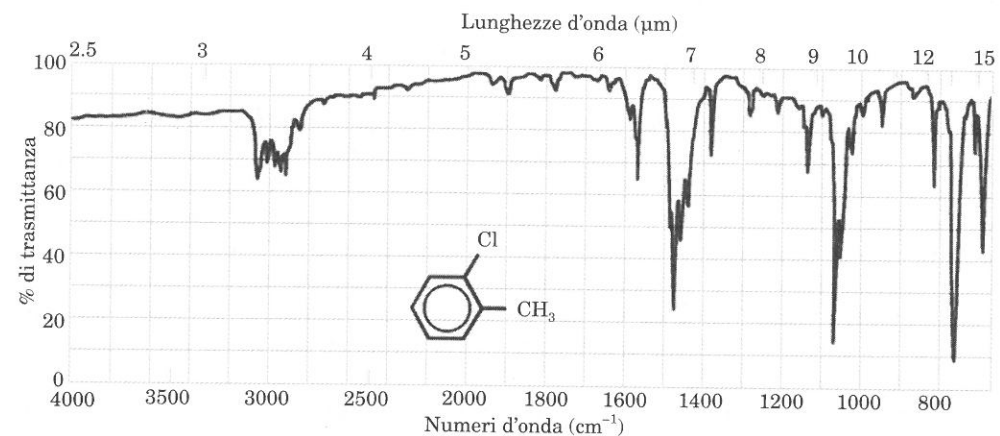
TABELLA 11.4 Segnali di deformazione del legame C—H in omologhi e derivati del benzene

Sostituzione	Segnali	Posizione di assorbimento	
		cm^{-1}	μm
monosostituzione	<chem>c1ccccc1Cl</chem>	730-770	12.9-13.7
		690-710	14.0-14.5
<i>o</i> -disostituzione	<chem>c1ccccc1Cl</chem>	735-770	12.9-13.6
<i>m</i> -disostituzione	<chem>c1cccc(Cl)c1</chem>	860-900	11.1-11.6
		750-810	12.3-13.3
		680-725	13.7-14.7
<i>p</i> -disostituzione	<chem>c1ccc(Cl)cc1</chem>	800-860	11.6-12.5

^a Può esserci un secondo segnale a 680 cm^{-1} ($14,7\text{ }\mu m$).

Nello spettro infrarosso del clorobenzene (Figura 11.1), il primo dei quattro picchi è visibile, il secondo è appena accennato da una leggera spalla, il terzo e il quarto sono molto evidenti. In molti spettri, il quarto picco, a 1450 cm^{-1} ($6,9\text{ }\mu m$) è nascosto da bande di assorbimento dei CH_2 alifatici.

L'esame dello spettro infrarosso permette spesso di determinare la posizione dei sostituenti in un anello benzenico. Composti variamente sostituiti nell'anello

FIGURA 11.2 Spettri infrarossi di *o*-, *m*-, e *p*-clorotoluene.

benzenico assorbono in modo caratteristico nella regione 680-900 cm^{-1} (11-15 μm), come indicato in Tabella 11.4. Gli spettri infrarossi dei tre clorotolueni isomeri sono riportati in Figura 11.2. Se si confrontano tra loro i tre spettri, e si tiene conto dei dati di Tabella 11.4, si comprende come si può utilizzare l'assorbimento nella regione delle impronte digitali. Si confrontino i tre spettri anche con quello del clorobenzene (Figura 11.1). Sfortunatamente, i segnali che cadono in questa zona non sono sempre distinti.

B. Spettri di Rmn protonica

Gli spettri di ^1H -rmn dei composti aromatici sono caratteristici. I protoni di un anello aromatico assorbono a campi bassi, con valori di δ tra 6,5 e 8 ppm. L'assorbimento a campi bassi è dovuto alla corrente d'anello, che provoca un campo magnetico molecolare che descherma i protoni legati all'anello. I protoni del benzene hanno uno spostamento chimico di 87,27 ppm. Sostituenti elettronegativi spostano l'assorbimento dei protoni adiacenti a campi ancor *più bassi*, mentre gruppi elettron donatori spostano l'assorbimento a campi *più alti*. A volte, i segnali dei protoni arilici sono molto semplici, ma in vari casi si hanno complessi accoppiamenti.

I protoni benzilici non risentono della corrente dell'anello aromatico, e assorbono a campi molto più alti, a circa 2,3 ppm. (Si veda lo spettro del toluene in Figura 11.3).

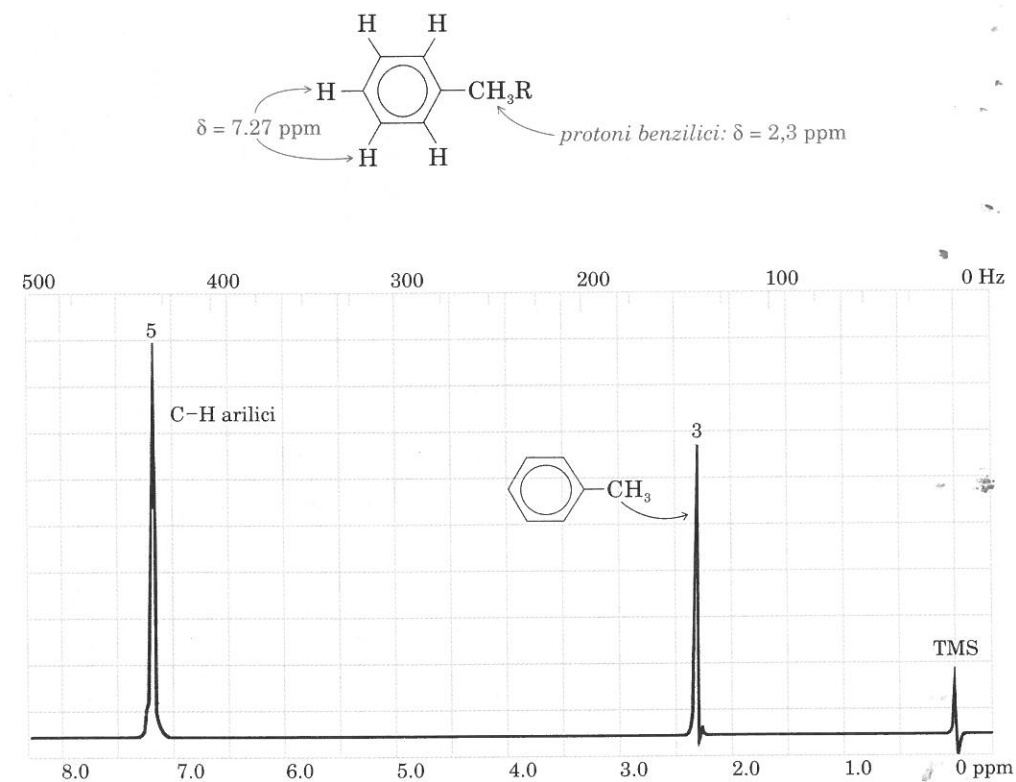


FIGURA 11.3 Spettro di rmn del toluene: si notano i segnali dei protoni arilici e benzilici.

PROBLEMA PER LO STUDIO

11.2 La Figura 11.4 presenta due spettri di rmn protonica (senza l'area relativa dei picchi); uno è della *p*-cloroanilina, l'altro è del *p*-iodoanisolo ($p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$). Assegnate le strutture ai due spettri confrontando gli spostamenti chimici tra loro e con quello dei protoni del benzene.

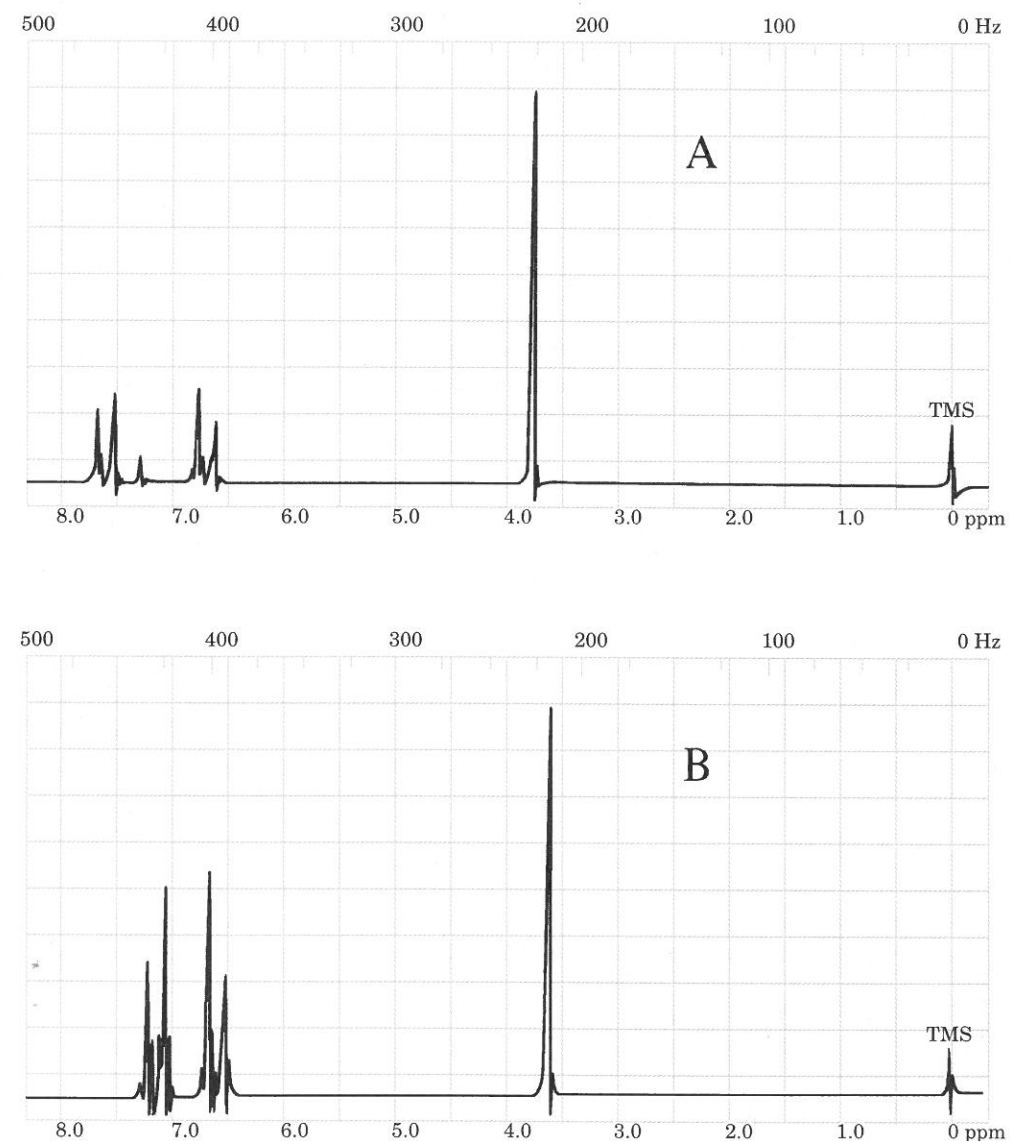
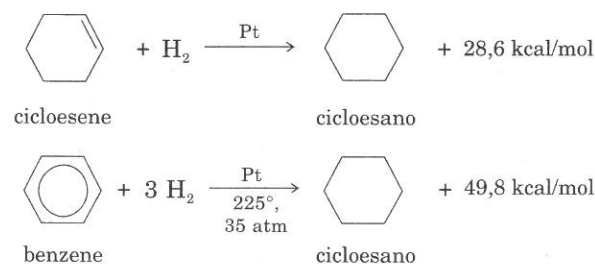


FIGURA 11.4 Spettri di rmn della *p*-cloroanilina e del *p*-iodoanisolo (Problema 11.2).

SEZIONE 11.4

Stabilità dell'anello benzenico

Il calore di idrogenazione del cicloesene è di 28,6 kcal/mole. Se il benzene contenesse un sistema di legami semplici e doppi alternati, senza alcuna delocalizzazione degli elettroni π , potremmo attenderci un calore di idrogenazione di $3 \times 28,6 = 85,8$ kcal/mole. Invece, quando il benzene è idrogenato, libera solo 49,8 kcal/mole di energia.



L'idrogenazione del benzene libera, quindi, 36 kcal/mole di energia in meno di quella che dovrebbe essere liberata dall'ipotetico cicloesatriene. Il benzene, con i suoi elettroni π delocalizzati, contiene dunque 36 kcal/mole di energia in meno rispetto a quella che conterrebbe se gli elettroni π fossero localizzati in tre doppi legami isolati. Questa differenza di energia tra il benzene e l'ipotetico cicloesatriene è l'**energia di risonanza** del benzene. L'energia di risonanza è energia perduta (stabilità guadagnata), dovuta alla completa delocalizzazione degli elettroni nel sistema π . Essa misura la maggiore stabilità di un sistema aromatico, rispetto a quella del sistema localizzato. I diagrammi energetici corrispondenti a queste idrogenazioni sono in Figura 11.5.

Qual è il significato dell'energia di risonanza per la reattività chimica di un composto aromatico? Significa che ogni reazione in cui l'anello perde il carattere aromatico, richiede maggiore quantità di energia. L'idrogenazione del benzene costituisce un esempio di tali reazioni. Mentre un alchene può essere idrogenato

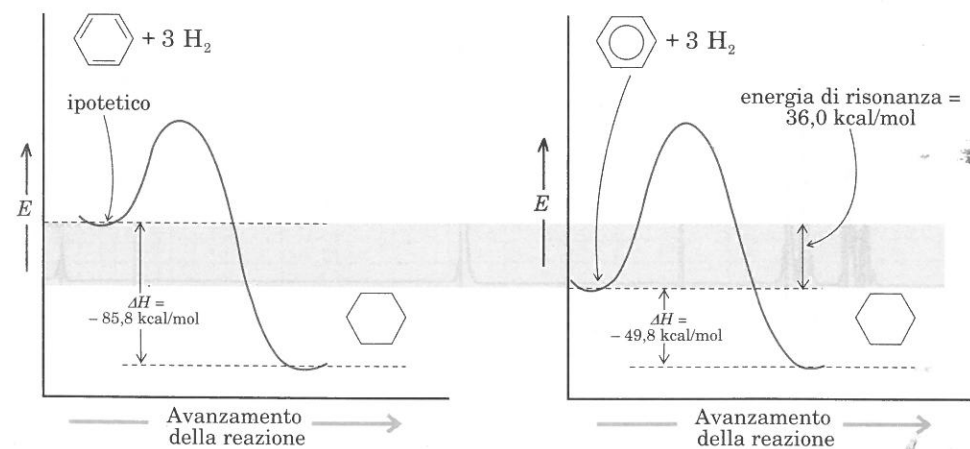
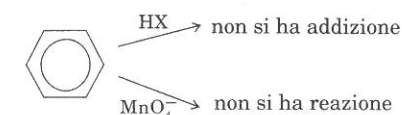


FIGURA 11.5 Diagrammi d'energia per l'idrogenazione del cicloesatriene (ipotetico) e del benzene.

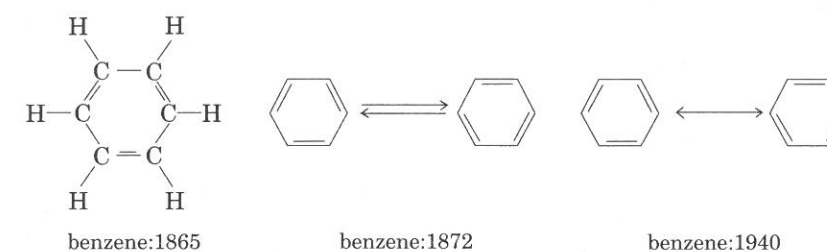
a temperatura ambiente ed a pressione atmosferica, il benzene richiede temperatura e pressione elevate. Inoltre, il benzene non dà le reazioni tipiche degli alcheni: ad esempio, non addiziona HX nè X_2 , e non subisce ossidazione da parte di $KMnO_4$.



SEZIONE 11.5

Legami nel benzene

Malgrado che la formula molecolare del benzene (C_6H_6) fosse stata determinata poco dopo la sua scoperta (1825), passarono circa 40 anni prima che Kekulé proponesse una struttura esagonale con tre doppi legami. Per spiegare il numero di isomeri bisostituiti del benzene (che sono tre), Kekulé suggeriva l'esistenza di un rapido equilibrio tra due strutture aventi i doppi legami alternativamente nelle due posizioni. Quest'ipotesi sopravvisse quasi 50 anni, finché fu sostituita dalle teorie della risonanza e degli orbitali molecolari.



Le due strutture proposte da Kekulé non rendono conto della straordinaria stabilità del benzene, ma ci permettono di contare gli elettroni π . Considerate alla luce della teoria della risonanza, sono di grande utilità, e le useremo soprattutto per comprendere le proprietà chimiche dei composti aromatici.

Consideriamo ora gli orbitali molecolari π del benzene. Il benzene ha sei atomi di carbonio sp^2 in un ciclo. Il ciclo è piano, ed ogni atomo di carbonio ha un orbitale p perpendicolare al piano. La Figura 2.23 (Pagina 72) riporta una rappresentazione degli orbitali p del benzene e indica come essi si sovrappongono nell'orbitale molecolare di legame di minima energia.

La sovrapposizione di sei orbitali atomici p porta alla formazione di sei orbitali molecolari π . Se prendiamo in considerazione i sei possibili orbitali molecolari π del benzene (Figura 11.6), ci rendiamo conto che, rappresentando la nuvola aromatica con una doppia ciambella, indichiamo uno solo dei sei orbitali molecolari. In tale orbitale π_1 , i sei orbitali p del benzene sono tutti in fase e si sovrappongono equamente; questo è l'orbitale di minima energia perché non ha nodi tra i nuclei di carbonio.

Gli orbitali π_2 e π_3 hanno un piano nodale tra gli atomi di carbonio; sono due orbitali di legame degeneri (di uguale energia), e si trovano ad un livello di energia più alto rispetto all'orbitale molecolare π_1 . Il benzene, con sei elettroni

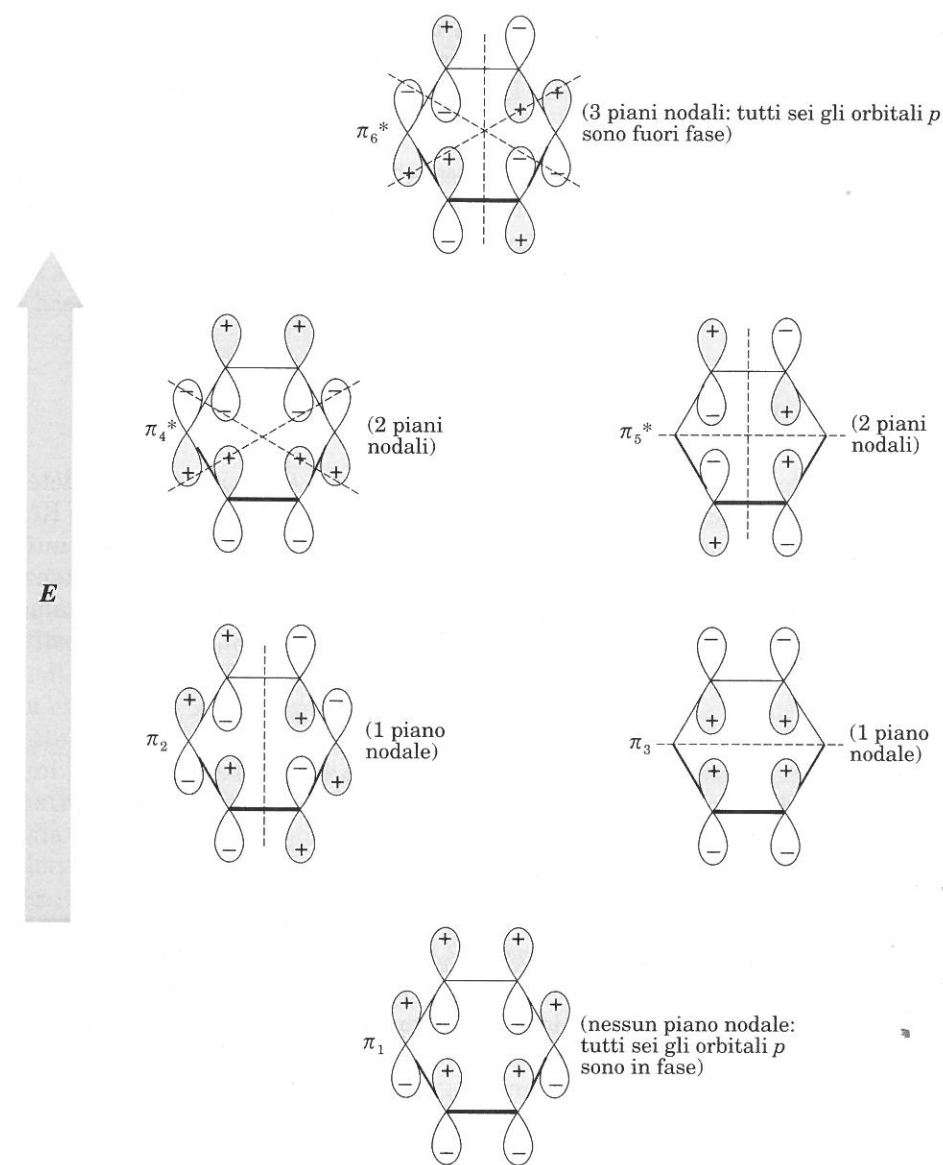
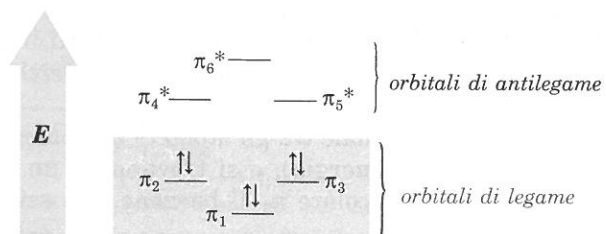


FIGURA 11.6 Orbitali π del benzene. I piani nodali sono rappresentati da linee tratteggiate; gli orbitali "mancanti" in π_3 e π_5^* corrispondono a nodi in tali posizioni. (I segni + e - sono indicazioni matematiche della fase, non cariche elettriche).

p , ha ciascuno degli orbitali π_1 , π_2 e π_3 riempito con un paio di elettroni. Questi sono gli orbitali leganti del benzene.

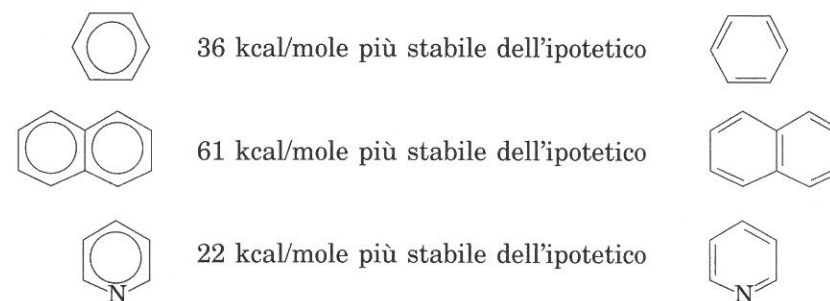


Corrispondentemente a questi tre orbitali leganti, nel benzene vi sono tre orbitali di antilegame; due orbitali di antilegame (π_4^* e π_5^*) hanno due piani nodali ciascuno, e l'orbitale di massima energia (π_6^*) ha tre piani nodali tra gli atomi di carbonio. Si ricordi che un nodo o un piano nodale è una regione di minima densità elettronica. Un orbitale molecolare con un piano nodale tra i nuclei ha energia più elevata di un orbitale molecolare non avente piano nodale tra i nuclei. Da π_1 a π_6^* , il numero dei piani nodali aumenta progressivamente, e corrispondentemente aumenta l'energia associata ai singoli orbitali.

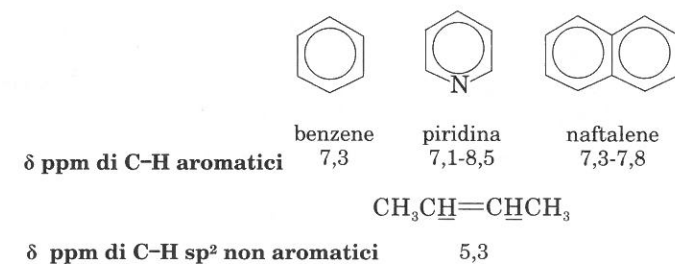
SEZIONE 11.6

Che cos'è un composto aromatico?

Il benzene fa parte di un'importante serie di composti aromatici, *composti stabilizzati in modo rilevante per delocalizzazione di elettroni π* . L'energia di risonanza di un composto aromatico è una misura della sua particolare stabilità. (Discuteremo in breve alcuni aspetti strutturali cui è legata l'aromaticità).



Il modo più semplice per determinare se un composto è aromatico, consiste nell'osservare la posizione dello spettro di risonanza magnetica nucleare alla quale assorbono i protoni direttamente legati ad atomi in anello. I protoni legati agli atomi di C di un anello aromatico sono fortemente deschermati e assorbono a campi molto più bassi della maggior parte degli altri protoni, in generale oltre $\delta 7$. (Sezione 9.7B.)



PROBLEMA PER LO STUDIO

11.3 Lo spettro di ^1H -rmn del ciclo-ottatetraene presenta unicamente un singoletto a $\delta 5,7$ ppm. Servendovi di questo unico dato, ritenete che il ciclo-ottatetraene sia aromatico o no?



ciclo-ottatetraene

SEZIONE 11.7

Requisiti per l'aromaticità

Quali caratteristiche strutturali sono indispensabili perché una molecola sia aromatica? Innanzitutto, la molecola deve essere *ciclica e planare*. Come terzo criterio, ogni atomo del ciclo o del sistema ciclico deve avere *un orbitale p perpendicolare al piano del ciclo*. Se questi tre aspetti non coesistono, non vi può essere completa delocalizzazione degli elettroni π .

L'esistenza di tali criteri può essere spesso dedotta dall'esame della formula di un composto organico. La formula a legami di valenza di un composto aromatico presenta generalmente un ciclo con legami semplici e doppi alternati. Vi sono, però, dei casi di composti organici ciclici, con legami semplici e doppi alternati, che *non* sono aromatici. Il ciclo-ottatetraene è uno di questi composti; esso, infatti, dà facilmente reazioni di addizione, per esempio, di acidi e di alogeni. Le reazioni di addizione sono tipiche degli alcheni, e non lo sono affatto del benzene e di altri composti aromatici. Il ciclo-ottatetraene, d'altra parte, ha una struttura aplanare, con una conformazione del tipo a vasca.

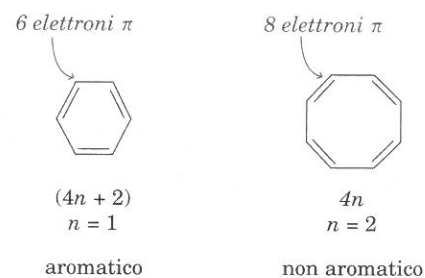


ciclo-ottatetraene
tetraene ciclico coniugato, non aromatico

Perché il ciclo-ottatetraene non è aromatico? Per chiarire questo problema, dobbiamo ricorrere ad un quarto criterio relativo all'aromaticità, criterio indicato sovente come **regola di Hückel**.

A. La Regola di Hückel

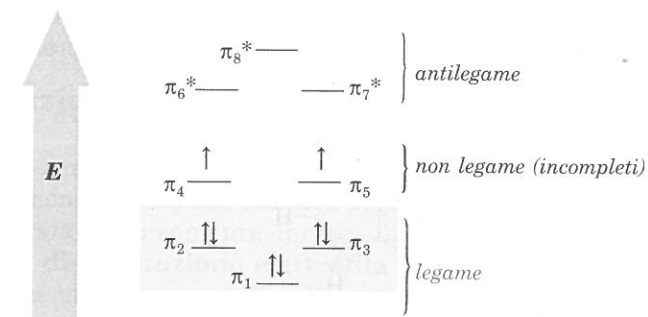
Nel 1931, il chimico tedesco E. Hückel postulò che, per essere aromatico, un composto monociclico, planare, deve avere $4n + 2$ elettroni π , con n uguale a un numero intero. Secondo la regola di Hückel, un composto ciclico con 2, 6, 10, o 14 elettroni π può essere aromatico, mentre un composto ciclico con 8 o 12 elettroni π non può esserlo. La regola di Hückel permette di renderci conto del fatto che il ciclo-ottatetraene (con 8 elettroni π) non è aromatico.



Perché un composto monociclico con 6 o 10 elettroni π può essere aromatico, mentre un composto con 8 elettroni π non può esserlo? La risposta va cercata

nella correlazione tra numero di elettroni π e numero di orbitali π disponibili. Una molecola, per essere aromatica, deve avere *tutti gli elettroni π appaiati e tutti gli orbitali leganti completi*. Questo sistema fornisce massima e completa sovrapposizione, presupposto per la stabilizzazione di tipo aromatico. Se alcuni orbitali π *non* sono completi, (se, cioè, vi sono elettroni π non appaiati), la sovrapposizione non è ottimale, e il composto non è aromatico. Il benzene ha sei elettroni π , e tre orbitali π di legame. I tre orbitali di legame π sono completi, tutti gli elettroni π sono appaiati, e il benzene è aromatico.

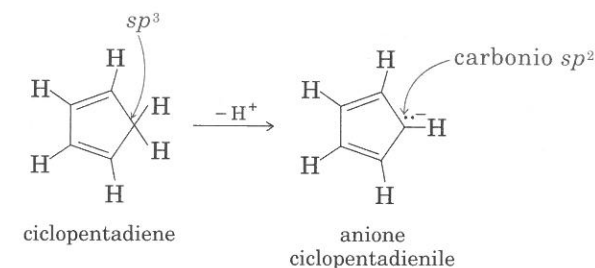
Passiamo ora a considerare gli orbitali molecolari π del ciclo-ottatetraene. Questo composto ha 8 orbitali p sull'anello. La sovrapposizione di otto orbitali p porta ad otto orbitali molecolari π .



Se il ciclo-ottatetraene fosse planare, ed avesse un sistema π simile a quello del benzene, gli orbitali π_1 , π_2 , e π_3 sarebbero occupati da sei elettroni π . Gli altri due elettroni dovrebbero sistemarsi, rispettivamente, nei due orbitali degeneri π_4 e π_5 (Regola di Hund; Sezione 1.1B). Non tutti gli elettroni π del ciclo-ottatetraene risulterebbero appaiati, e non si avrebbe quindi la massima sovrapposizione possibile. Ecco perché il ciclo-ottatetraene non può essere aromatico.

B. Ioni ciclopentadienilici

Il ciclopentadiene è un diene coniugato, non aromatico. L'assenza di aromaticità è dovuta al fatto che uno degli atomi di carbonio è sp^3 e non sp^2 ; il carbonio sp^3 non ha un orbitale p disponibile. La rimozione di un idrogenione dal ciclopentadiene cambia l'ibridazione del carbonio sp^3 : esso diviene sp^2 , e possiede, conseguentemente, un orbitale p contenente una coppia di elettroni.



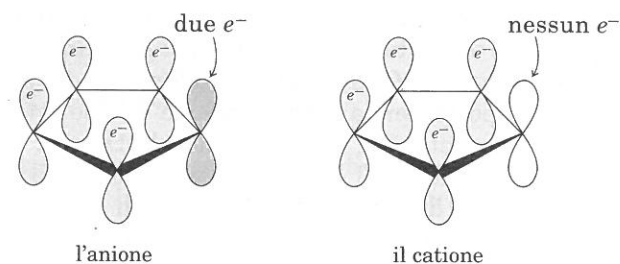
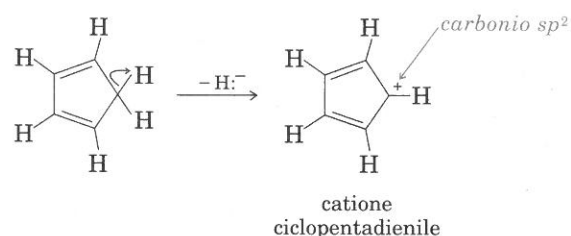
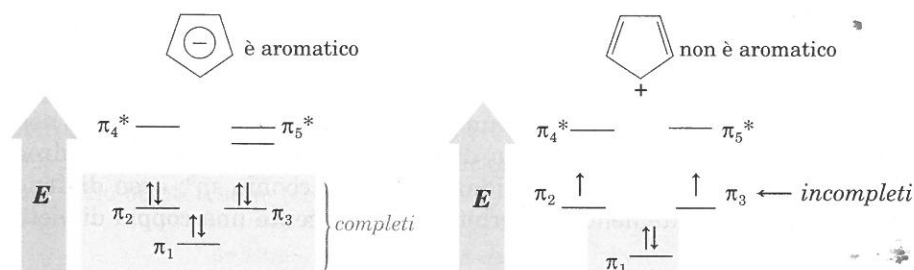


FIGURA 11.7 Rappresentazioni orbitaliche dell'anione e del catione ciclopentadienilici. (Ogni atomo di carbonio è ibridato sp^2 ed è legato ad un H).

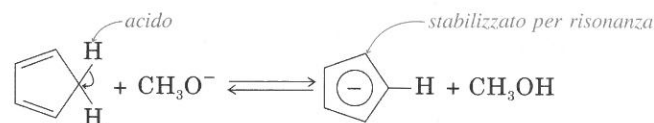
Come l'anione, anche il catione corrispondente al ciclopentadiene, avrebbe tutti gli atomi di carbonio ibridati sp^2 . (La Figura 11.7 riporta rappresentazioni orbitaliche di un anione e di un catione ciclopentadienilici).



Potrebbero essere aromatici l'uno o l'altro di questi ioni, o entrambi? In entrambi vi sono cinque orbitali p , uno per ogni carbonio, da cui si originano cinque orbitali molecolari π . L'anione ciclopentadienile ha sei elettroni π ($4n+2$), e quindi ha tre orbitali π completi, e tutti gli elettroni π appaiati. L'anione è aromatico. Il catione, invece, può collocare solo quattro elettroni p ($4n$) nei tre orbitali. Gli elettroni π non sarebbero tutti appaiati, e non vi sarebbe massima sovrapposizione. Il catione non è aromatico.

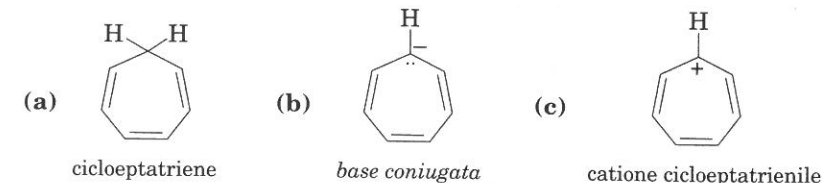


Poiché l'anione ciclopentadienile è aromatico, e quindi stabilizzato per risonanza, il ciclopentadiene stesso è un acido, seppure molto debole. Esso è molto più debole di un acido carbossilico, e si comporta da donatore di protoni in presenza di una base molto forte. (Il pK_a del ciclopentadiene è 16, simile a quello di un alcol. Il pK_a del ciclopentano è circa 50).



PROBLEMA PER LO STUDIO

11.4 Analizzate il cicloptatriene come si è fatto per il ciclopentadiene. (a) È il cicloptatriene aromatico? (b) È aromatica la sua base coniugata? (c) È aromatico il catione cicloptatrienile? Spiegate.

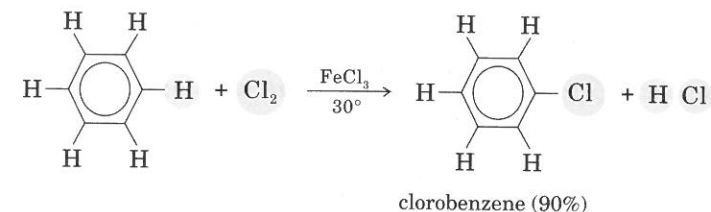


SEZIONE 11.8

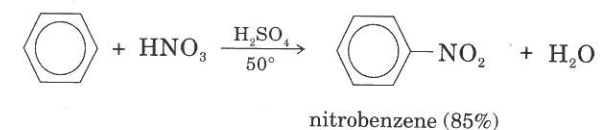
Sostituzione elettrofila aromatica

Il sistema aromatico conferisce al benzene una particolare stabilità, ed il benzene non dà le tipiche reazioni degli alcheni. Non si deve però pensare che il benzene sia chimicamente inerte. In adatte condizioni, esso dà facilmente **reazioni di sostituzione elettrofila aromatica** in cui un reagente elettrofilo sostituisce un idrogeno dell'anello aromatico. Riportiamo di seguito due esempi di sostituzione elettrofila; si noti che l'aromaticità dell'anello si mantiene nei prodotti di reazione.

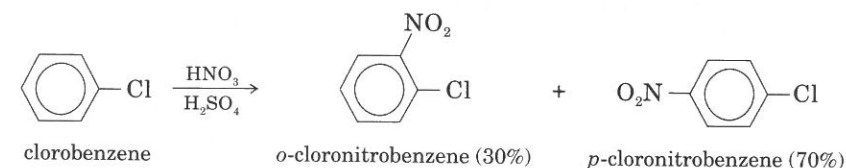
Alogenazione:



Nitrazione:



Le reazioni soprariportate costituiscono esempi di **monosostituzione** dell'anello benzenico. Possono avvenire ulteriori sostituzioni:



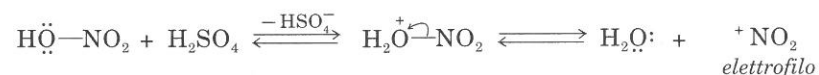
Consideriamo dapprima il meccanismo della monosostituzione (cioè della prima sostituzione); vedremo poi il meccanismo dell'ulteriore sostituzione, che porta a derivati bisostituiti e polisostituiti.

SEZIONE 11.9

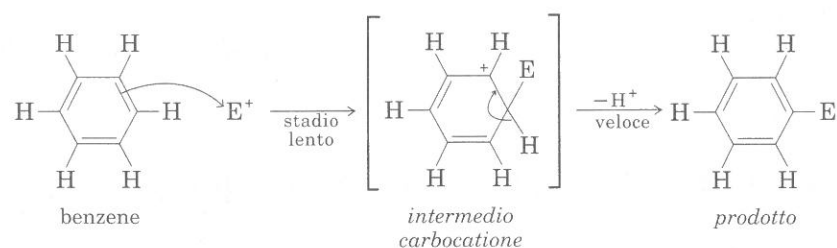
Prima sostituzione

In entrambe le reazioni di monosostituzione soprariportate, si usa come catalizzatore un acido di Lewis. L'acido di Lewis interagisce con il reagente (ad esempio, X_2 o HNO_3) per produrre un elettrofilo, che è l'agente vero e proprio della sostituzione. Ad esempio, un acido forte come H_2SO_4 può reagire con l'acido nitrico per dare lo ione nitronio $^+NO_2$.

Formazione di un elettrofilo da parte di un acido di Lewis:



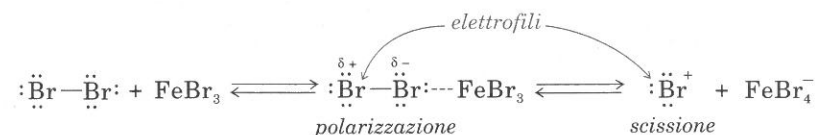
Un elettrofilo può attaccare gli elettroni π di un anello aromatico per dare, come intermedio, un carbocatione stabilizzato per risonanza, lo *ione benzenonio*. Come altri carbocationi, lo ione benzenonio reagisce ulteriormente; questo intermedio cede un protone (ad una base presente, per esempio HSO_4^-), per dare un prodotto di sostituzione. Le formule di Kekulé ci permettono di tener conto degli elettroni π nel corso della reazione; indicando tutti gli atomi di idrogeno legati all'anello, possiamo vedere quale è coinvolto nella reazione stessa.



Nella discussione dei vari tipi di sostituzione elettrofila aromatica, vedremo che i vari meccanismi sono variazioni del meccanismo generale qui sopra riportato.

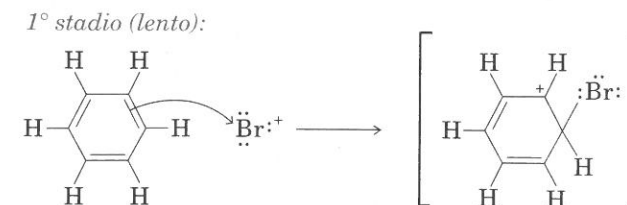
A. Alogenazione

Esaminiamo, come esempio rappresentativo, la bromurazione. Si usa come catalizzatore $FeBr_3$ (spesso generato *in situ* da Fe e Br_2). Il catalizzatore agisce generando la specie elettrofila Br^+ . Ciò può avvenire per rottura diretta del legame $Br-Br$. È più probabile, però, che nella reazione tra Br_2 e il catalizzatore $FeBr_3$, non si abbia completa rottura, ma solo polarizzazione della molecola Br_2 . (Per semplicità, indicheremo la specie elettrofila come Br^+).



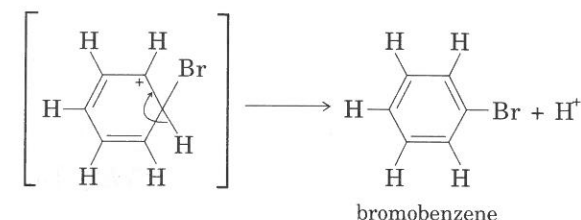
Quando un elettrofilo quale Br^+ urta contro gli elettroni della nuvola aromatica π , una coppia di questi elettroni forma un legame sigma con

l'elettrofilo. Questo è lo stadio lento, da cui dipende la velocità della reazione.



Il carbocatione intermedio cede un protone ad una base presente nella miscela di reazione e si forma bromobenzene, prodotto in cui il carattere aromatico del ciclo si è ricostituito.

2° stadio (rapido):

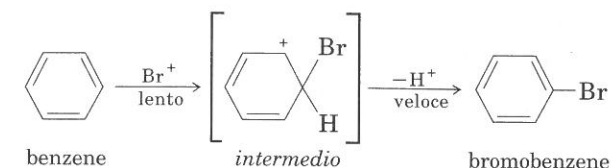


Il terzo evento, nel meccanismo della reazione, è la rigenerazione del catalizzatore acido di Lewis. Questo evento si attua perché il protone che si stacca nel secondo stadio reagisce con lo ione $FeBr_4^-$ per dare HBr e $FeBr_3$.

3° stadio (rapido):



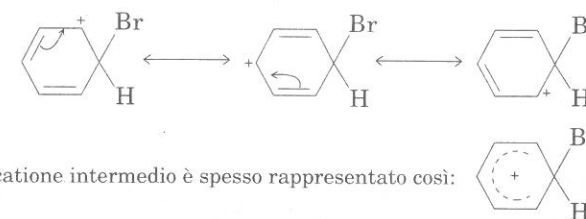
Se trascuriamo la funzione del catalizzatore, possiamo rappresentare complessivamente la bromurazione aromatica del benzene con l'equazione semplificata, per i due stadi:



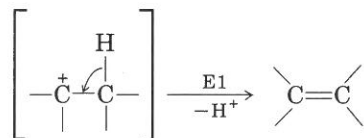
PROBLEMA CAMPIONE

Scrivere le strutture di risonanza dell'intermedio carbocatione nella bromurazione del benzene.

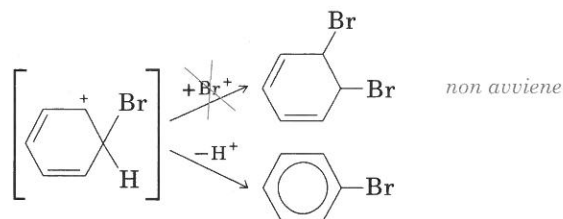
Soluzione:



Vi sono delle somiglianze tra alcuni aspetti della reazione di sostituzione elettrofila aromatica ed una reazione E1. In una reazione E1, un intermedio carbocatione perde un protone per dare un alchene.



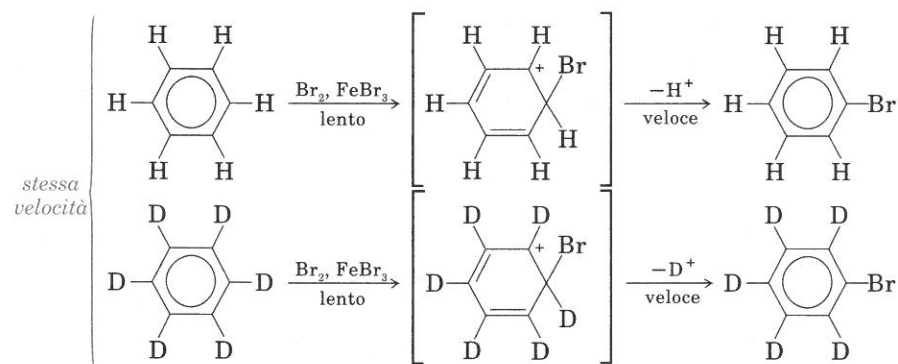
Un carbocatione alchilico può, inoltre, reagire con un nucleofilo, in una reazione S_N1. L'intermedio ione benzenonio *non* reagisce affatto con un nucleofilo, poiché l'aggiunta di un nucleofilo distruggerebbe l'aromaticità, e la conseguente stabilizzazione per risonanza dell'anello aromatico.



B. Effetto isotopico nella sostituzione aromatica

Un legame C—D è più forte di un legame C—H (Sezione 5.9A). Se la rottura di un legame C—H è coinvolta nello stadio da cui dipende la velocità di una reazione, la velocità di reazione del composto deuteriato è più lenta di quella del composto idrogenato corrispondente.

Se lo stadio da cui dipende la velocità della sostituzione elettrofila aromatica è la formazione del carbocatione intermedio, la reazione del deuterio-benzene deve procedere alla *stessa velocità* a cui procede il benzene normale. Gli esperimenti hanno dimostrato che questa è infatti la realtà: benzene e perdeuterio-benzene (C₆D₆) subiscono bromurazione elettrofila alla stessa velocità, e non si osserva alcun effetto isotopico cinetico.

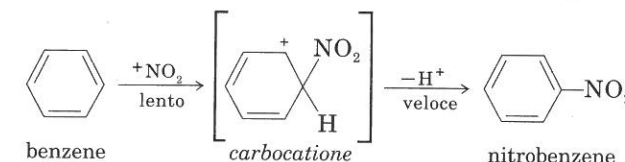


Il secondo stadio del meccanismo di reazione, cioè la perdita di H⁺ o di D⁺, coinvolge, rispettivamente, la rottura di un legame C—H o di un legame C—D.

La velocità di eliminazione di D⁺ è, senza dubbio, più lenta di quella di H⁺; in entrambi i casi, però, il secondo stadio è così rapido, in confronto al primo, che non si osserva alcuna differenza nella velocità complessiva di reazione.

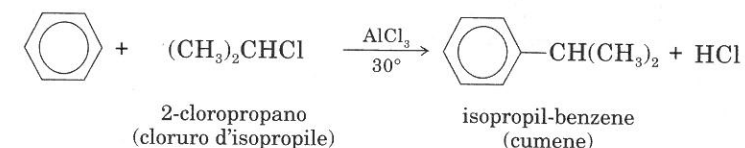
C. Nitrazione

Il benzene subisce *nitrazione* quando è trattato con HNO₃ concentrato. H₂SO₄ concentrato è utile come acido di Lewis per catalizzare questa reazione. La nitrazione, come l'alogenazione aromatica, ha un meccanismo a due stadi; nel primo (lo stadio lento) si ha attacco elettrofilo da parte della specie NO₂⁺ (formatasi nell'equazione di equilibrio vista all'inizio della Sezione 11.9) e si forma un carbocatione; nel secondo stadio, il carbocatione perde rapidamente un protone.

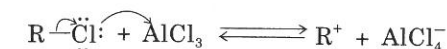


D. Alchilazione

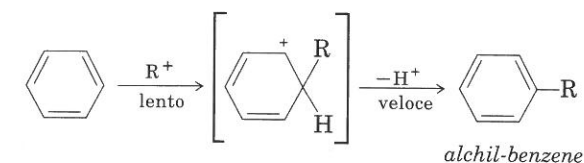
L'alchilazione di un composto aromatico mediante un alogenuro alchilico in presenza di AlCl₃ come catalizzatore, è nota come **alchilazione di Friedel-Crafts**; il chimico francese C. Friedel e il chimico americano J. Crafts, la studiarono nel 1877. Un esempio tipico di alchilazione di Friedel-Crafts è la reazione del benzene con 2-cloropropano in presenza di AlCl₃.



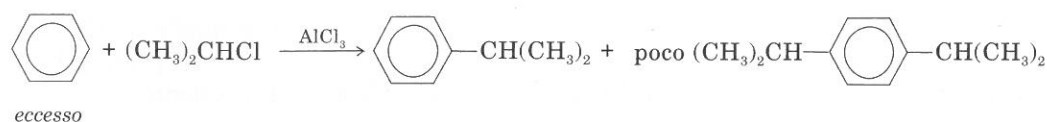
L'alchilazione può coinvolgere la formazione della specie elettrofila: un carbocatione.



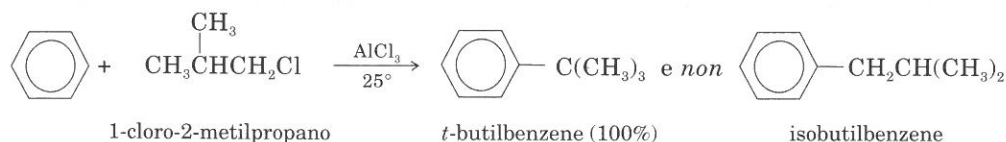
Può avvenire, successivamente, un attacco elettrofilo del carbocatione al benzene, ed, infine, l'eliminazione di un protone. Il prodotto è un alchil-benzene (arene).



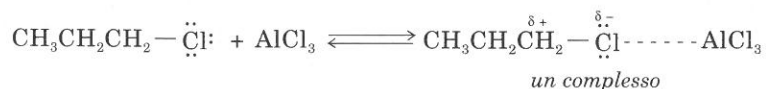
Nelle alchilazioni di Friedel-Crafts, l'introduzione di un gruppo alchilico nell'anello benzenico attiva l'anello stesso, cosicché può aver luogo *ulteriore* sostituzione. (La seconda parte di questo capitolo è dedicata all'attivazione ed alle sostituzioni successive). Se si vuol sopprimere la seconda sostituzione, si usa un eccesso di composto aromatico.



Un altro problema che può incontrarsi nelle alchilazioni di Friedel-Crafts è la trasposizione della specie elettrofila, per spostamento 1,2 di H o R.

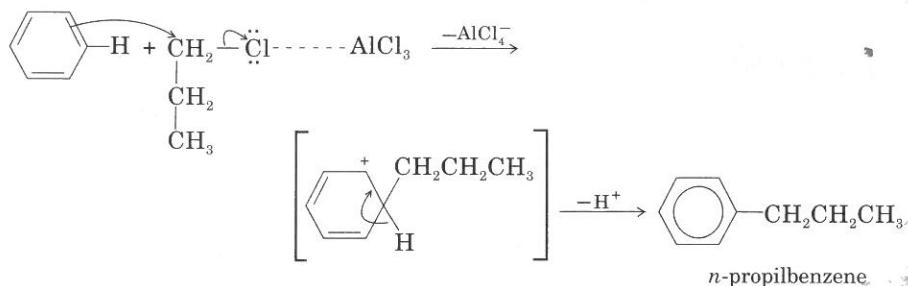


Le trasposizioni qui sopra indicate riguardano due alogenuri primari, che non danno facilmente carbocationi. La reazione procede, probabilmente, attraverso la formazione di un complesso $\text{RX}-\text{AlCl}_3$.

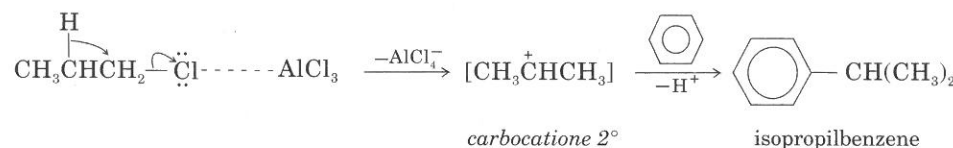


Il complesso può comportarsi in due modi: (1) reagire con il benzene per dare il prodotto non riassetato; (2) subire trasposizione dando un carbocatione secondario o terziario che porta ai prodotti finali.

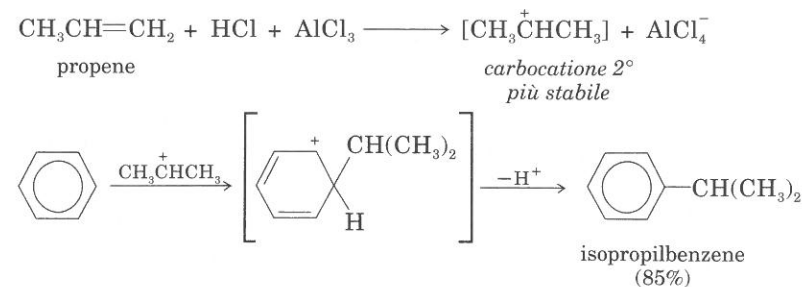
Senza trasposizione:



Con trasposizione:



Le alchilazioni di Friedel-Crafts avvengono anche con alcheni in presenza di HCl e AlCl_3 . Il meccanismo è simile a quello di un'alchilazione con un alogenuro alchilico e procede attraverso il carbocatione più stabile.

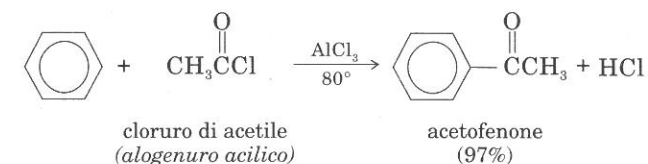


PROBLEMA PER LO STUDIO

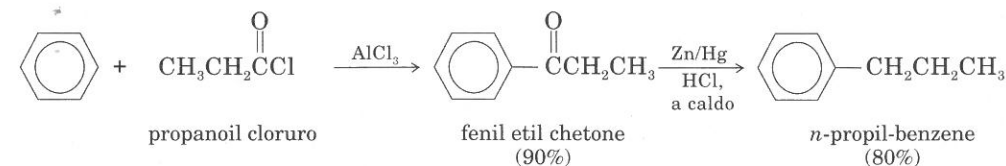
11.5 Prevedete il prodotto principale che si forma dal benzene, in presenza di AlCl_3 (e di HCl in caso di un alchene), con i seguenti reagenti: (a) 1-clorobutano; (b) metilpropene; (c) 1-cloro-2,2-dimetilpropano (cloruro di neopentile); (d) diclorometano (con un eccesso di benzene).

E. Acilazione

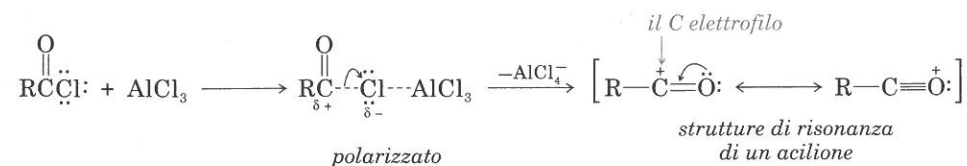
I gruppi $\text{RCO}-$ e $\text{ArCO}-$ sono **gruppi acilici**. L'introduzione di un gruppo acilico in un anello aromatico per reazione con un alogenuro acilico, costituisce la **reazione di acilazione aromatica** o **acilazione di Friedel-Crafts**.



Questa reazione rappresenta spesso il metodo più adatto alla preparazione di un chetone arilico. Il gruppo carbonilico dell'arilchetone può essere ridotto a gruppo CH_2 (Sezione 13.7C); acilazione di Friedel-Crafts e riduzione permettono di ottenere un arene evitando ogni riassetamento della parte alchilica.



Il meccanismo della reazione di acilazione di Friedel-Crafts è simile a quello delle altre reazioni di sostituzione elettrofila aromatica. La specie elettrofila può essere un **acilione** (o un complesso tra alogenuro acilico e AlCl_3). Non si osservano trasposizioni perché l'acilione è stabilizzato per risonanza.



Nelle acilazioni di Friedel-Crafts, si usa un leggero eccesso di AlCl_3 (1,1 mol di AlCl_3 per 1,0 mol di RCOCl), per avviare al complessamento di AlCl_3 con i gruppi carbonilici ($\text{C}=\text{O} \cdots \text{AlCl}_3$). Anche il chetone prodotto può complessare con AlCl_3 , e lo si può mettere in libertà, alla fine della reazione, per trattamento con acqua.

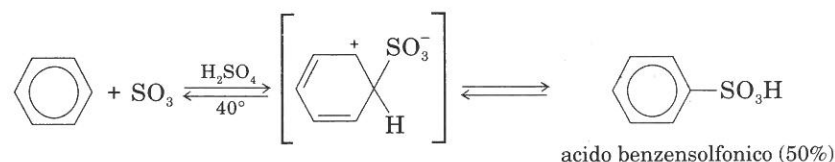
PROBLEMI PER LO STUDIO

- 11.6 Descrivete un meccanismo di formazione di un chetone da benzene e un acilione.
- 11.7 Indicate i principali prodotti di reazione del benzene con i seguenti reagenti in presenza di AlCl_3 .



F. Solfonazione

La solfonazione del benzene con acido solforico fumante ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$) dà acido benzensolfonico.



A differenza delle altre reazioni di sostituzione elettrofila, la solfonazione è una reazione facilmente reversibile se è presente dell'acqua. Essa mostra un modesto effetto isotopico cinetico: il perdeuteriobenzene viene infatti solfonato ad una velocità inferiore (circa la metà) a quella del benzene. Questi dati permettono di concludere che il carbocatione intermedio della solfonazione, può ridare il benzene, o progredire verso l'acido benzensolfonico, praticamente con la stessa facilità (in caso contrario, la reazione non sarebbe così facilmente reversibile).

I dati sperimentali indicano inoltre che le velocità dei due stadi della reazione devono essere molto più simili, tra di loro, di quanto lo siano nelle altre reazioni di sostituzione elettrofila aromatica (altrimenti la reazione non presenterebbe effetto isotopico cinetico). Nel diagramma relativo alla solfonazione del benzene (Figura 11.8), le energie degli stati di transizione degli stadi 1 e 2 sono praticamente uguali.

Il gruppo solfonico viene facilmente sostituito da altri gruppi, per cui gli acidi arilsolfonici sono utili intermedi di sintesi (Sezione 12.5).

La Figura 11.9 riassume le reazioni di monosostituzione del benzene.

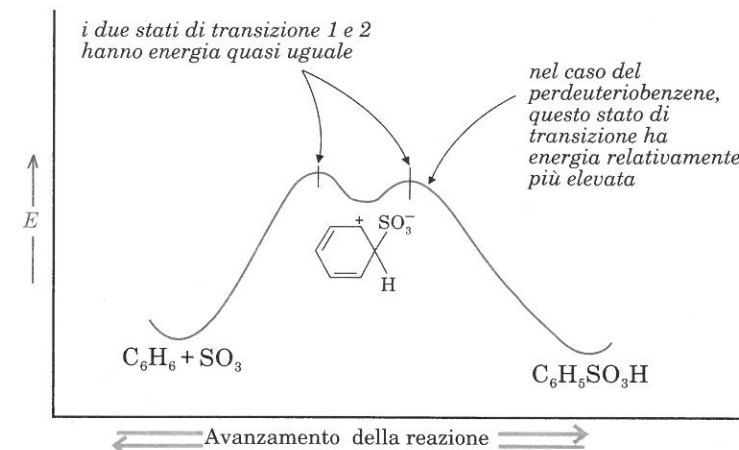


FIGURA 11.8 Diagramma di energia per la solfonazione del benzene.

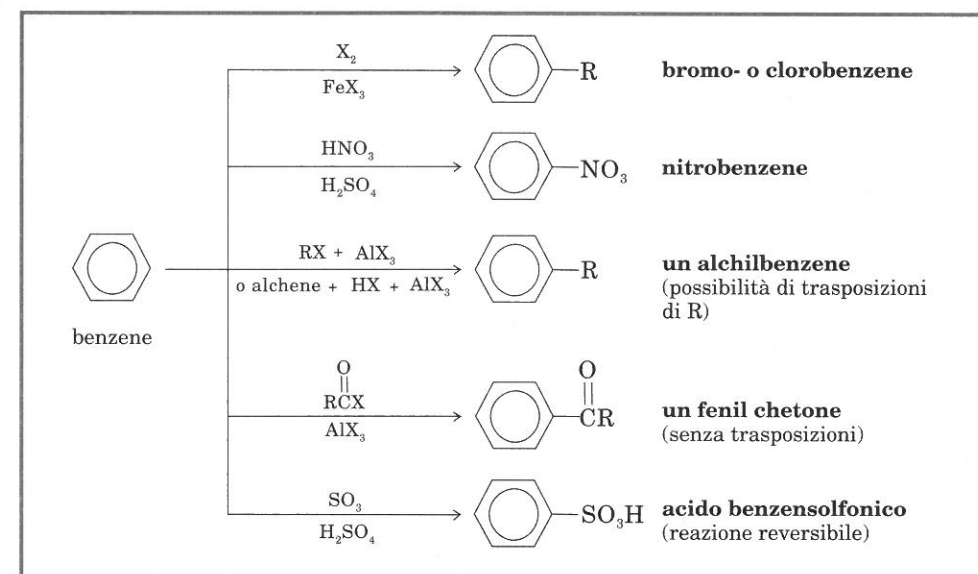


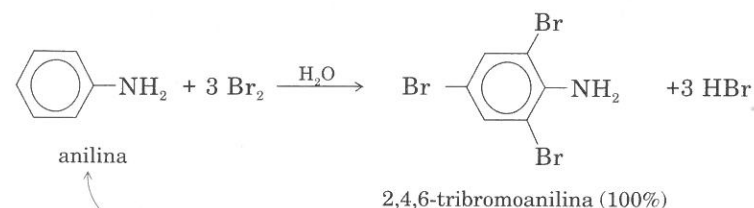
FIGURA 11.9 Sommario delle reazioni di monosostituzione del benzene.

SEZIONE 11.10

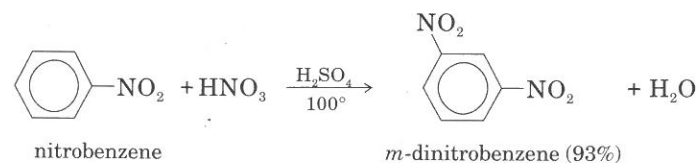
Seconda sostituzione

Un composto aromatico avente un sostituente nell'anello può subire ulteriore sostituzione: alcuni composti aromatici reagiscono *più facilmente* del benzene, altri reagiscono *meno facilmente*. L'anilina, ad esempio, subisce sostituzione elettrofila un milione di volte più rapidamente del benzene. Il nitrobenzene, invece, reagisce con velocità circa un milionesimo di quella del benzene! (Non è pensabile che i chimici lascino che una reazione proceda in tempi lentissimi: con

i composti meno reattivi, essi usano comunemente reagenti più energici e temperature più elevate).



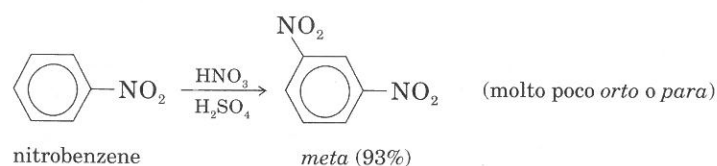
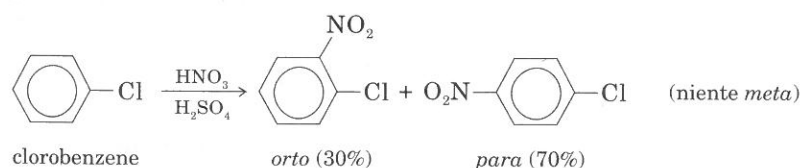
reagisce in assenza di catalizzatore



richiede acido nitrico fumante, temperatura più elevata, e più tempo del benzene

Il gruppo $-\text{NH}_2$ costituisce un esempio di **gruppo attivante**: la sua presenza rende l'anello più suscettibile di ulteriore sostituzione. Il gruppo $-\text{NO}_2$ è un **gruppo disattivante**: rende l'anello meno suscettibile di quello del benzene alla sostituzione.

Quando nell'anello è presente un sostituente, oltre alla velocità di reazione, varia la *posizione* di attacco.



PROBLEMA PER LO STUDIO

11.8 Se la nitratura del clorobenzene avvenisse con la stessa velocità su ognuna delle posizioni disponibili per la sostituzione, quale sarebbe il rapporto tra prodotti *o*, *m*, e *p*?

Nei due esempi soprariportati, il clorobenzene subisce nitratura nelle posizioni *orto* e *para*, e non in posizione *meta*, mentre il nitrobenzene subisce una seconda nitratura in posizione *meta*, con pochissima sostituzione in *orto* o *para*. La natura del gruppo entrante non ha alcuna influenza sulla posizione che esso va ad occupare nell'anello: la posizione in cui avviene la seconda sostituzione è determinata dal gruppo presente nell'anello.

TABELLA 11.5 Orientazione nella nitratura aromatica

Reagente	Distribuzione percentuale approssimata dei prodotti		
	<i>o</i>	<i>p</i>	<i>m</i>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	50	50	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	60	40	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	30	70	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	40	60	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	7	—	93
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	20	—	80

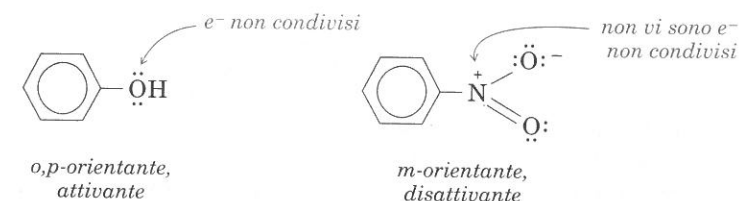
TABELLA 11.6 Effetto del primo sostituente sulla seconda sostituzione

	<i>o,p</i> -Orientanti	<i>m</i> -Orientanti (Disattivanti)	
↑ attivazione crescente ↓	$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2, -\ddot{\text{N}}\text{HR}, -\ddot{\text{N}}\text{R}_2$	$\text{O}=\text{C}-$	
	$-\ddot{\text{O}}\text{H}$	$-\text{CO}_2\text{R}$	
	$-\ddot{\text{O}}\text{H}$	$-\text{SO}_3\text{H}$	
	$\text{O}=\text{C}-$	$-\text{CHO}$	
	$-\ddot{\text{N}}\text{HCR}$	$-\text{CO}_2\text{H}$	
	$-\text{C}_6\text{H}_5$ (arile)	$-\text{CN}$	
	$-\text{R}$ (alchile)	$-\text{NO}_2$	
	$-\ddot{\text{X}}$: (alogeno: disattivante)	$-\text{NR}_3^+$	
			↓ disattivazione crescente ↓

I due sostituenti presi in considerazione appartengono a due tipi diversi; Cl **orienta in orto, para**; NO_2 **orienta in meta**. Ogni gruppo presente nell'anello benzenico orienta, con intensità diversa, in *o* e *p* o in *m* (Tabella 11.5).

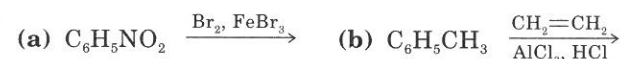
La Tabella 11.6 riassume le proprietà dei gruppi che più comunemente si incontrano nei composti aromatici, e li classifica come *attivanti* o *disattivanti* e come *o-, p-orientanti* o *m-orientanti*. Si noti che tutti gli *o-, p-orientanti*, tranne gli alogeni, sono attivanti. Tutti i *m-orientanti* sono disattivanti.

Si noti, inoltre, che tutti i gruppi *o-, p-orientanti*, tranne i gruppi alchilici e arilici, hanno una coppia di elettroni non condivisi sull'atomo direttamente legato all'anello. Nessuno dei gruppi *m-orientanti* ha una coppia di elettroni non condivisi sull'atomo legato all'anello.



PROBLEMA PER LO STUDIO

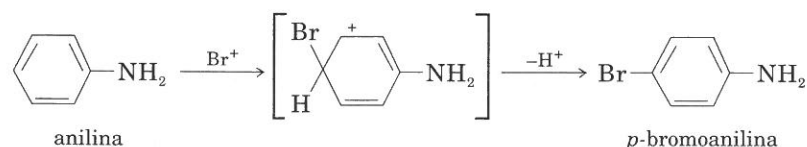
11.9 Indicate i prodotti principali di seconda sostituzione in ognuna delle seguenti reazioni:

A. Meccanismo della seconda sostituzione in presenza di un gruppo *o*-, *p*-orientante

Perché quasi tutti i gruppi *o*- e *p*-orientanti sono attivanti e perché dirigono l'elettrofilo verso le posizioni *orto* e *para*? Per rispondere a queste domande, prendiamo in considerazione l'anilina, derivato del benzene avente il gruppo NH_2 , *o*-, *p*-orientante, nell'anello.

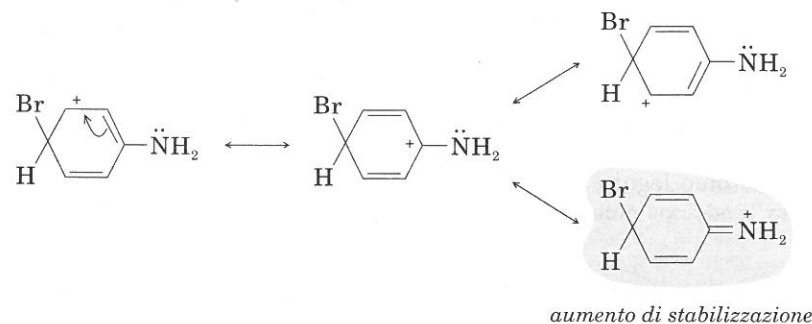
Il gruppo amminico dell'anilina attiva l'anello benzenico a tal punto che (1) la sostituzione elettrofila procede anche in assenza di un acido di Lewis e (2) difficilmente si arresta alla mono-sostituzione. La bromurazione, ad esempio, dà velocemente 2,4,6-tribromoanilina, con sostituzione in entrambe le posizioni *o* e in posizione *p*.

Il meccanismo della bromurazione dell'anilina è simile al meccanismo della bromurazione del benzene.



Si deve notare, però, che nella bromurazione dell'anilina, l'intermedio carbocatione è stabilizzato diversamente rispetto all'intermedio di reazione del benzene. Il carbocatione che si forma dall'anilina è stabilizzato per risonanza analogamente al carbocatione che si forma dal benzene ma, nel caso dell'anilina, il gruppo amminico è in grado di aumentare la stabilizzazione. Una maggiore stabilizzazione dell'intermedio implica uno stato di transizione di minor energia nel 1° stadio (Figura 11.10), e quindi una maggiore velocità di reazione.

Strutture di risonanza dell'intermedio di *p*-sostituzione:



Nell'intermedio per la sostituzione in *meta*, l'atomo di azoto del gruppo amminico non è in grado di condividere la carica positiva. (Verificate l'affermazione scrivendo le formule di risonanza dell'intermedio per la *m*-sostituzione.) L'intermedio della *m*-sostituzione, ha, pertanto, energia maggiore

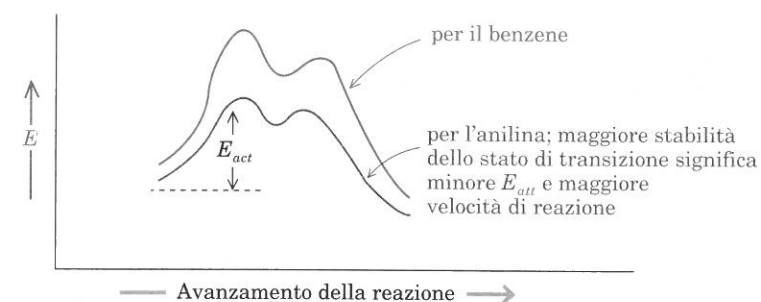
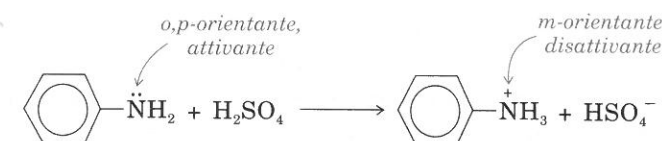


FIGURA 11.10 Diagrammi d'energia per la bromurazione dell'anilina e del benzene.

degli intermedi che portano a prodotti *o*- o *p*-sostituiti. Se l'intermedio ha maggiore energia, anche il suo stato di transizione ha maggiore energia, e la velocità di sostituzione in posizione *meta* è minore.

Il gruppo amminico, ed i gruppi $-OH$, $-OR$, $-NHCOR$, fenile, attivano l'anello benzenico verso la sostituzione elettrofila, condividendo una coppia di elettroni con l'anello, per risonanza. Si ha sostituzione nelle posizioni *o* e *p* perché ciascun gruppo può contribuire alla delocalizzazione della carica positiva nei relativi intermedi.

L'effetto *o*-, *p*-orientante e attivante del gruppo amminico viene alterato quando la miscela di reazione contiene acidi di Lewis quali H_2SO_4 , HNO_3 , $AlCl_3$. Ciò è dovuto al fatto che il gruppo amminico reagisce con l'acido di Lewis e dà un gruppo ammonico ionico, *m*-orientante, disattivante.



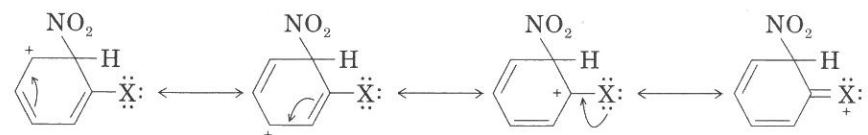
PROBLEMI PER LO STUDIO

11.10 Scrivete formule di risonanza dell'intermedio della nitrurazione del fenolo ad *o*-nitrofenolo.

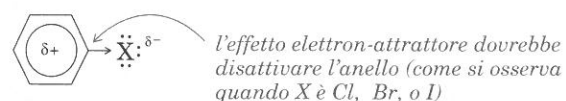
11.11 L'acetanilide (Tabella 11.1) è meno reattiva dell'anilina nella sostituzione elettrofila in anello. Suggeste una spiegazione della minore attivazione da parte del gruppo $-NHCOCH_3$.



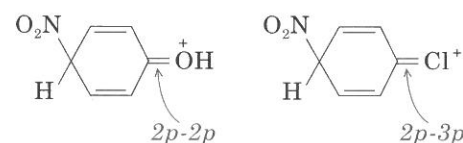
Gli alogeni si differenziano dagli altri gruppi *o* e *p*-orientanti. Essi dirigono l'elettrofilo in posizione *orto* o *para*, ma *disattivano l'anello* nei confronti della sostituzione. L'atomo di alogeno legato all'anello orienta il gruppo entrante verso le posizioni *orto* o *para* per gli stessi motivi per cui orientano in *orto* o *para* un gruppo amminico o un ossidrilico. L'alogeno può cedere elettroni e condividere la carica positiva dell'intermedio.



In che modo, allora, un alogeno disattiva l'anello? Un alogeno sottrae densità elettronica all'anello, come l'ossigeno e l'azoto, per effetto induttivo. Possiamo dunque attenderci che un qualsiasi gruppo elettronegativo diminuisca la densità elettronica dell'anello e lo renda meno disponibile per la specie elettrofila?



Nel fenolo e nell'anilina, la disattivazione dovuta all'effetto induttivo elettrone-attrattore è compensata dall'effetto elettrone-donatore dovuto alla risonanza. Perché ciò non si verifica negli alogenuri arilici? Per il fenolo e l'anilina, le strutture di risonanza dell'intermedio che conferiscono un aumento di stabilizzazione, si originano dalla sovrapposizione di orbitali $2p$ del carbonio e di orbitali $2p$ di N o O. Questi orbitali $2p$ hanno circa la stessa grandezza, e la sovrapposizione è massima.



Per il clorobenzene, il bromobenzene, e l'iodobenzene, la sovrapposizione nell'intermedio sarebbe, rispettivamente, $2p-3p$, $2p-4p$, $2p-5p$. Si tratta quindi di una sovrapposizione tra orbitali diversi, e quindi poco efficace. L'intermedio risulta meno stabilizzato, l'energia dello stato di transizione è più alta, la velocità di reazione è minore. (Il fluorobenzene, con un intermedio a sovrapposizione $2p-2p$, è più reattivo degli altri alogeno-benzene nella sostituzione elettrofila, nonostante la maggior elettronegatività del fluoro).

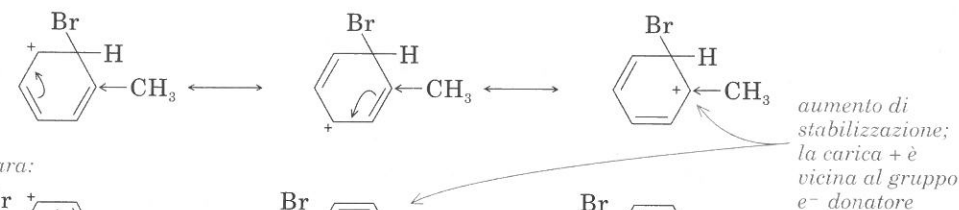
Riassumendo, OH, NH_2 , e un alogeno, orientano il gruppo entrante *donando* elettroni per risonanza e aumentando la stabilizzazione per risonanza degli intermedi *o* e *p*. OH e NH_2 cedono elettroni per risonanza e attivano corrispondentemente l'anello verso la sostituzione elettrofila. Cl, Br, e I cedono elettroni per risonanza in modo meno efficace di OH e NH_2 . Clorobenzene, bromobenzene, e iodobenzene sono disattivanti nella sostituzione elettrofila perché l'effetto induttivo elettrone-attrattore dei sostituenti è, relativamente, più efficace.

Un gruppo alchilico non ha elettroni non condivisi da cedere, in modo da stabilizzare strutture di risonanza. Un gruppo alchilico può, tuttavia, cedere elettroni per effetto induttivo, come discusso in Sezione 5.6E. La cessione di elettroni dal gruppo alchilico all'anello fa aumentare la densità elettronica sull'anello stesso, che attrae più efficacemente l'elettrofilo che sopraggiunge.

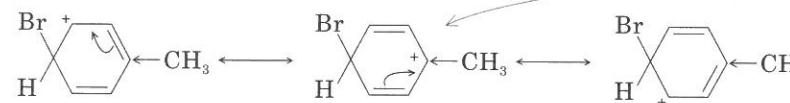


Esaminiamo gli intermedi di reazione per razionalizzare l'effetto *o*- e *p*-orientante dei gruppi alchilici nella sostituzione elettrofila.

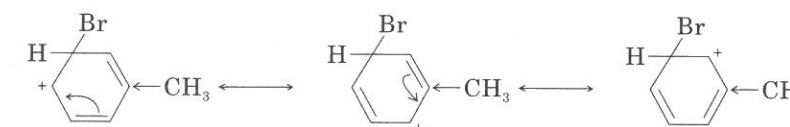
orto:



para:



meta:



Gli intermedi della sostituzione in *orto* e *para* hanno strutture di risonanza in cui la carica positiva è adiacente al gruppo R. Queste strutture contribuiscono notevolmente alla stabilizzazione dell'intermedio, poiché R delocalizza la carica positiva cedendo elettroni; l'energia dello stato di transizione che porta a tali intermedi risulta quindi minore. La situazione è del tutto analoga ad altre in cui R stabilizza un carbocatione. Le strutture di risonanza dell'intermedio di *m*-sostituzione non hanno analogo contributo di stabilizzazione, e quindi tale intermedio ha energia più elevata. In conclusione, un arene viene attaccato in *orto* e *para* molto più velocemente che in *meta*.

PROBLEMA CAMPIONE

Ritenete che subisca più facilmente la nitratura aromatica $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ o $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$?

Soluzione: Il gruppo CH_3 è elettrone-donatore e attiva l'anello; il gruppo CCl_3 , per l'influenza degli atomi di cloro elettronegativo, è fortemente elettrone-attrattore. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ha l'anello attivato; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ ha l'anello disattivato e subisce sostituzione molto lentamente.

PROBLEMA PER LO STUDIO

11.12 Indicate i principali prodotti di reazione di ciascuno dei seguenti composti con cloruro di isopropile e AlCl_3 , e l'ordine relativo delle velocità di reazione.

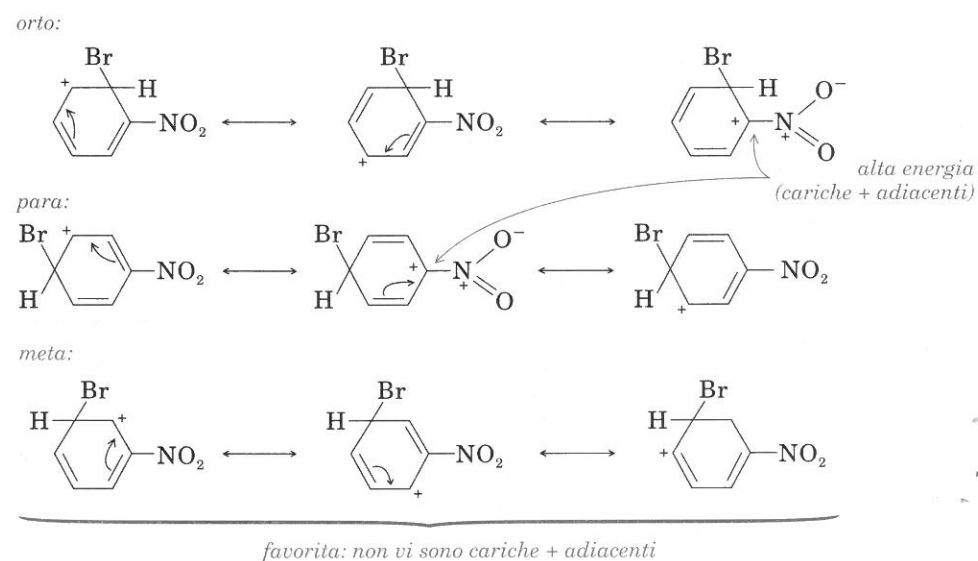
(a) bromobenzene (b) fenolo (c) toluene (d) benzene

B. Meccanismo della seconda sostituzione in presenza di un gruppo *m*-orientante

Nei composti aromatici in cui è presente un gruppo *m*-orientante (NO_2 , COOH), l'atomo legato all'anello benzenico non ha coppie di elettroni non condivisi, e porta una carica positiva, parziale o intera. I gruppi *m*-orientanti sono

disattivanti perché sono *elettron-attrattori* e perché non possono cedere elettroni per risonanza. Un gruppo *m*-orientante diminuisce la densità elettronica dell'anello e lo rende meno invitante per il sopraggiungente elettrofilo. L'energia dello stato di transizione del primo stadio è più alta che nel caso del benzene.

Un gruppo *m*-orientante non attiva la posizione *meta* verso la sostituzione elettrofila; esso *disattiva tutte le posizioni dell'anello*, ma disattiva la posizione *meta* meno delle altre posizioni. Le formule di risonanza corrispondenti ad un attacco alle varie posizioni, mostrano che gli intermedi *o* e *p* sono destabilizzati dal contributo di strutture in cui due cariche positive sono adiacenti una all'altra. L'intermedio *m* non presenta una struttura destabilizzante di questo tipo. Si vedano le seguenti strutture di risonanza per la bromurazione del nitrobenzene:



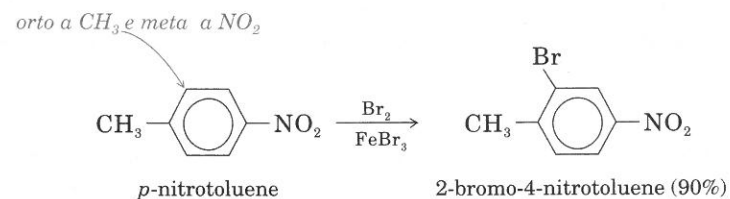
La Figura 11.11 riassume i tre diversi effetti che un gruppo esercita sulla seconda sostituzione.

SEZIONE 11.11

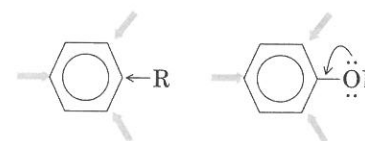
Terza sostituzione

Come si comporta un composto aromatico con *due* sostituenti? Dove va il terzo? Ecco alcune regole generali:

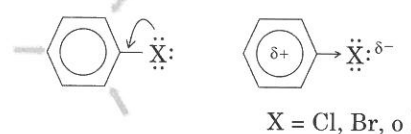
1. Se due gruppi dirigono l'elettrofilo verso la stessa posizione, il gruppo entrante sarà diretto verso questa posizione.



Gruppo elettron-donatore: orienta in *o* e *p*; attiva l'anello verso E^+ .



Alogeno: orienta in *o* e *p*; disattiva l'anello verso E^+ .

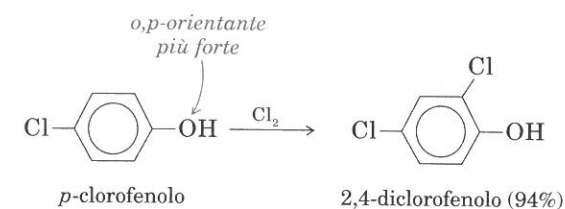


Gruppo elettron-attrattore: orienta in *meta*; disattiva l'anello verso E^+ .

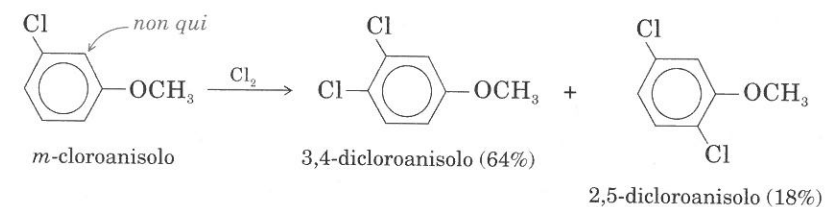


FIGURA 11.11 Sommario degli effetti di un sostituente nella seconda sostituzione. (La Tabella 11.6 elenca i più comuni sostituenti).

2. Quando il potere orientante dei due gruppi è in conflitto, si ha *orientazione da parte del gruppo che è il più forte attivante* (Tabella 11.6).

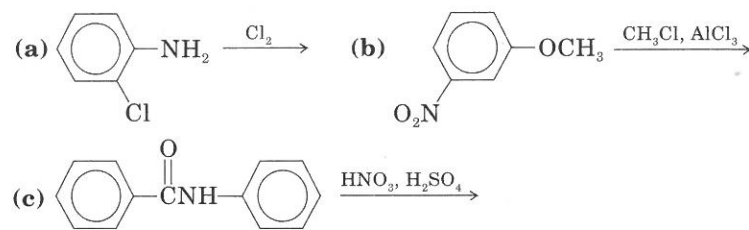


3. Un composto aromatico con due gruppi *disattivanti* subisce assai difficilmente ulteriore sostituzione, indipendentemente dalla posizione dei due gruppi presenti.
4. Un composto aromatico con due gruppi in *meta*, non subisce, generalmente, sostituzione nella posizione tra i due gruppi (nemmeno se l'anello è attivato). La mancanza di reattività di questa posizione è dovuta probabilmente a impedimento sterico.



PROBLEMA PER LO STUDIO

11.13 Prevedete i prodotti delle seguenti reazioni:



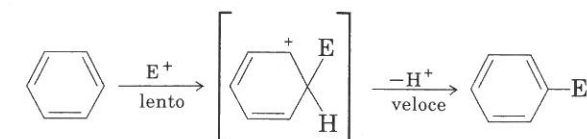
Sommarario

Un **composto aromatico** è caratterizzato da particolare stabilità, proveniente da delocalizzazione di elettroni π . Per essere aromatico, un composto deve essere ciclico e planare: ogni atomo del ciclo deve avere un orbitale p perpendicolare al piano dell'anello, e gli orbitali p devono contenere $(4n+2)$ elettroni (**regola di Hückel**).

Il benzene e gli altri composti aromatici presentano varie **reazioni di sostituzione elettrofila aromatica**: esse sono riassunte in Tabella 11.7.

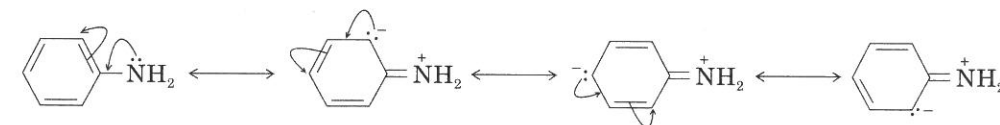
TABELLA 11.7 Sommario delle reazioni di sostituzione elettrofila del benzene e di suoi derivati.

Reazione	Prodotto	Sezione di riferimento
Sostituzione elettrofila:		
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{X}_2 \xrightarrow{\text{FeX}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{X}$	alobenzene	11.9A
$+ \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	nitrobenzene^a	11.9C
$+ \text{RX} \xrightarrow{\text{AlX}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{R}$	alchilbenzene	11.9D
$+ \text{R}_2\text{C}=\text{CHR} \xrightarrow[\text{HX}]{\text{AlX}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{CR}_2\text{CH}_2\text{R}$	alchilbenzene	11.9D
$+ \text{RCOX} \xrightarrow{\text{AlX}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{COR}$	arilchetone^b	11.9E
$+ \text{SO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	acido benzensolfonico^c	11.9F
$\text{C}_6\text{H}_5-\ddot{\text{Y}} + \text{E}^+ \longrightarrow$ ($\text{Y}=\text{OH}, \text{NH}_2, \text{X}, \text{R}, \text{ecc.}$)	derivati di <i>o</i>- e <i>p</i>-sostituzione	11.10
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\delta+}{\text{Z}} + \text{E}^+ \longrightarrow$ ($\text{Z}=\text{NO}_2, \text{CO}_2\text{H}, \text{ecc.}$)	derivati di <i>m</i>-sostituzione	11.10

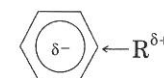
^a Può essere ridotto ad anilina (Sezione 12.3).^b Può essere ridotto ad alchilbenzene (Sezione 13.7C).^c Può essere trasformato in benzene o fenolo (Sezione 12.5).

Una seconda sostituzione porta a prodotti sostituiti in *orto* e *para* o in *meta*; la distribuzione varia a seconda della natura del primo sostituente (Tabella 11.6). I gruppi *o*- e *p*-orientanti (tranne R) dispongono di elettroni che possono essere condivisi con l'anello, per risonanza.

Cessione di elettroni per risonanza:

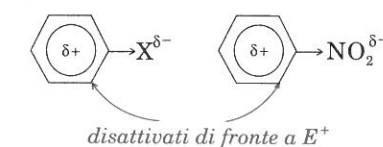


Cessione di elettroni per effetto induttivo:



Tutti i gruppi *o*- e *p*-orientanti, tranne gli alogeni, attivano l'anello verso la sostituzione elettrofila: le posizioni *orto* e *para* sono preferite in relazione alla particolare stabilizzazione per risonanza dei rispettivi intermedi.

I gruppi *m*-orientanti e gli alogeni disattivano l'anello verso l'ulteriore sostituzione elettrofila, per il loro effetto elettron-attrattore.

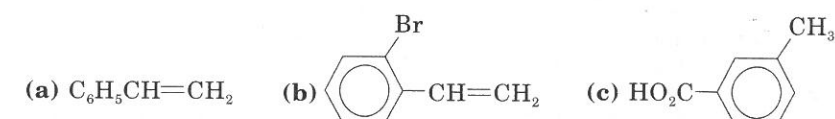


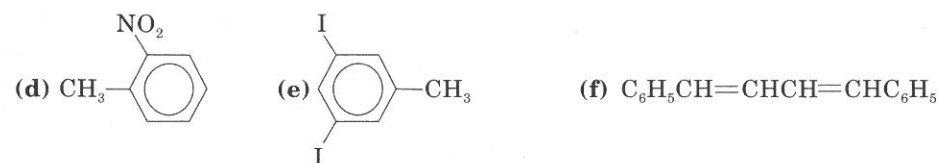
Problemi

11.14 Scrivete la struttura dei seguenti composti:

- (a) "penta": pentaclorofenolo, insetticida, preservante del legno, tossico;
 (b) "PABA": acido *p*-aminobenzoico, usato in lozioni antisolari; fa parte della struttura dei fattori nutrizionali acidi folici;
 (c) 2,4-dinitroanilina, usata nell'industria dei coloranti, tossica;
 (d) 2-ciclopentil-4-clorofenolo, germicida;
 (e) acido antranilico (ac. *o*-aminobenzoico); il suo sale di cadmio è stato usato come antielmintico in veterinaria;
 (f) *m*-toluidina (*m*-amminotoluene), usata nell'industria dei coloranti, tossica.

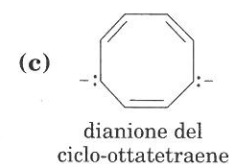
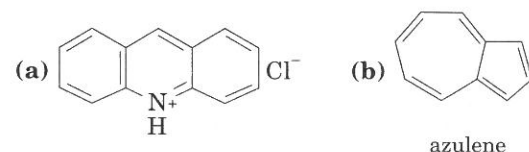
11.15 Scrivete il nome dei seguenti composti:





11.16 Scrivete strutture e nomi dei vari isomeri: (a) monobromoaniline; (b) dinitrotolueni.

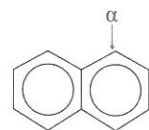
11.17 Quale dei seguenti composti può essere aromatico? (Si noti che la regola di Hückel può essere estesa a strutture con più anelli).



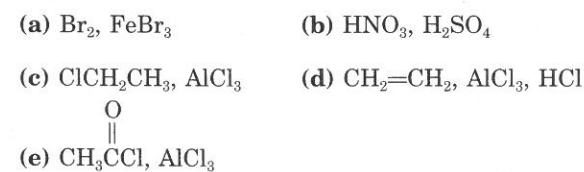
11.18 Il calore di idrogenazione del benzene è -49,8 kcal/mole, mentre quello dell'1,4-cicloesadiene è -59,3 kcal/mole. Calcolare il ΔH della conversione del benzene in 1,4-cicloesadiene.

11.19 Dai seguenti calori di idrogenazione, calcolate l'energia di stabilizzazione conseguente alla coniugazione del doppio legame dello stirene ($C_6H_5CH=CH_2$): stirene: -76,9 kcal/mole; benzene: -49,8 kcal/mole; propene: -28,6 kcal/mole.

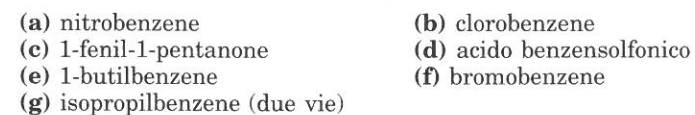
11.20 Il naftalene subisce sostituzione elettrofila aromatica in posizione α .



(1) Scrivete le formule dei prodotti di monosostituzione che si formano dal naftalene con i seguenti reagenti (a-e). (2) Scrivete, per ogni caso, equazioni per la formazione dell'elettrofilo.



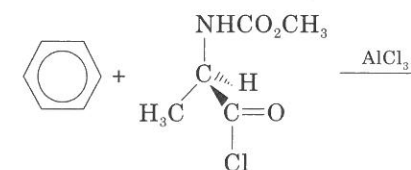
11.21 Descrivete con equazioni la preparazione dei seguenti composti dal benzene:



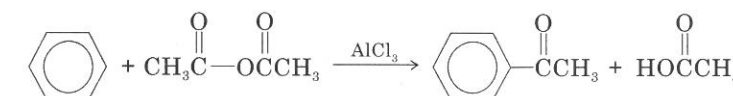
11.22 Descrivete con formule appropriate il meccanismo della nitratura del benzene.

11.23 Scrivete un'equazione indicante il meccanismo e i prodotti attesi dalla reazione del benzene con 1-clorobutano in presenza di $AlCl_3$.

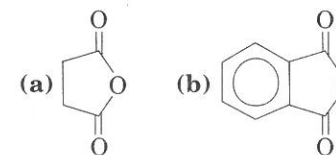
11.24 Quale prodotto vi attendete dalla seguente reazione? Quale stereochimica?



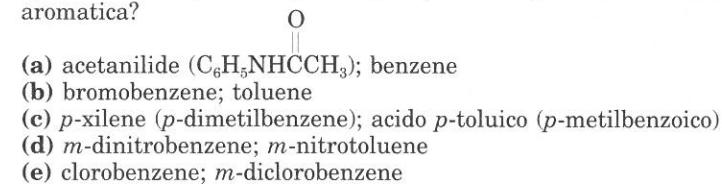
11.25 Le acilazioni di Friedel-Crafts si possono compiere, oltre che con alogenuri acilici, con le anidridi:



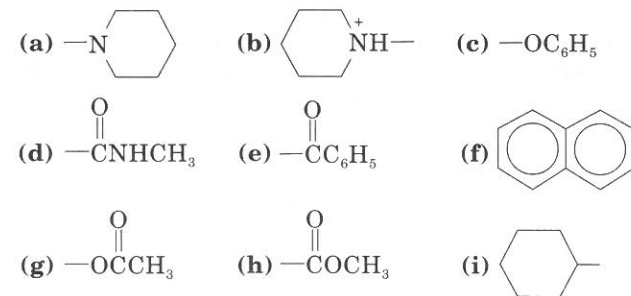
Prevedete i prodotti di reazione del benzene, in presenza di $AlCl_3$, con:



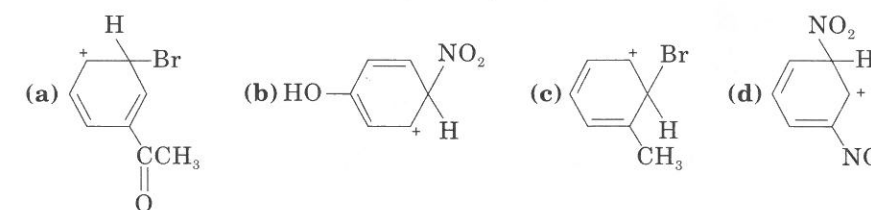
11.26 Quale composto, delle seguenti paia, ritenete più reattivo nella bromurazione aromatica?



11.27 Identificate i seguenti gruppi come *o,p*-orientanti o come *m*-orientanti:



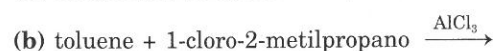
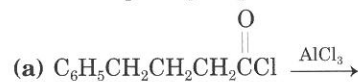
11.28 Scrivete strutture di risonanza per i seguenti intermedi carbocationici:



11.29 In soluzione acida, l'acido nitroso (HONO) reagisce con vari composti aromatici analogamente all'acido nitrico.

- (a) Scrivete l'equazione di formazione dell'elettrofilo.
 (b) Scrivete l'equazione che descrive la formazione dell'intermedio e del prodotto di sostituzione dal fenolo.

11.30 Indicate i principali prodotti delle reazioni:



11.31 Spiegate i seguenti dati sperimentali: (a) la reazione del benzene con eccesso di acido nitrico fumante ed acido solforico dà *m*-dinitrobenzene ma non il trinitroderivato; (b) nelle stesse condizioni, il toluene dà 2,4,6-trinitrotoluene (TNT).

11.32 La mono-bromurazione aromatica di uno degli isomeri dietilbenzeni dà tre bromo-dietilbenzeni isomeri (due si formano in piccola quantità). Scrivete la struttura del dietilbenzene e dei bromoderivati.

11.33 Indicate i prodotti principali di mono-clorurazione aromatica dei seguenti composti: (a) clorobenzene; (b) *o*-diclorobenzene; (c) *m*-bromoclorobenzene; (d) *m*-xilene; (e) acetofenone (Tabella 11.1); (f) triclorometil-benzene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$).

11.34 Rappresentate con equazioni la mono-nitrazione dei seguenti composti:

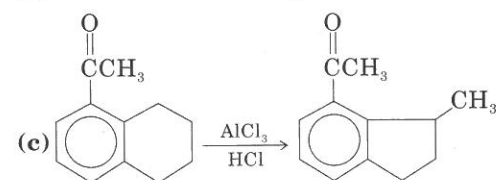
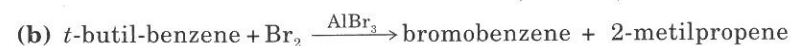
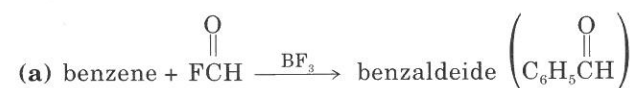
- (a) *p*-bromofenolo
 (b) *p*-nitrotoluene
 (c) acido *m*-metossibenzoico
 (d) 3-bromo-1-metossibenzene

Problemi di riepilogo

11.35 Prevedete il prodotto principale della reazione del benzene con ICl, in presenza di filo di ferro che agisce da catalizzatore.

11.36 Per clorurazione del bromobenzene, si possono isolare due isomeri $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$ (A e B). La bromurazione di A dà una miscela complessa di isomeri $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{Cl}$ mentre la bromurazione di B dà due soli isomeri $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{Cl}$ (C e D). C è identico ad uno dei prodotti di bromurazione di A; D, invece, è diverso da qualsiasi composto ottenuto da A. Date le strutture di A, B, C, D.

11.37 Sugerite un meccanismo per le seguenti reazioni:



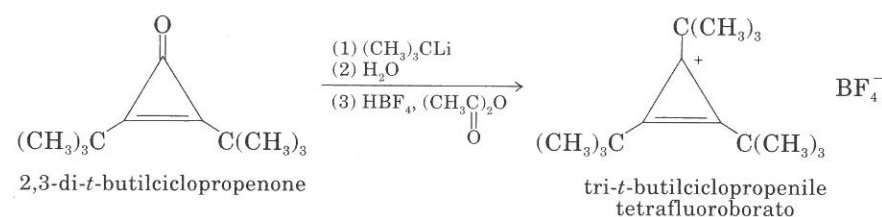
11.38 Il 2-naftolo può essere idrogenato a decaidro-derivato in condizioni relativamente blande, usando come catalizzatore rodio su alluminio (55 psi; temperatura ambiente; 12 ore). Si ottiene una miscela di isomeri geometrici (94-97%).



2-naftolo

(a) Scrivete un'equazione per la reazione. (b) Disegnate le strutture degli isomeri geometrici. (c) L'analisi della miscela indica che un isomero geometrico rappresenta il 50-53%. Di quale si tratta?

11.39 La reazione del 2,3-di-*t*-butilciclopropenone con *t*-butil litio e la disidratazione del prodotto dà un carbocatione stabile. Per quale motivo?

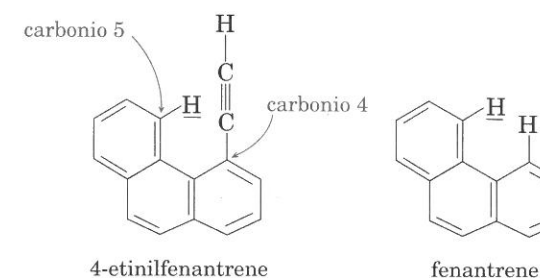


11.40 Date una spiegazione dello spettro di risonanza nucleare protonica dell'1,6-metano [10] annulene. I protoni dell'anello assorbono a campi bassi (δ 6,8-7,5), mentre i protoni del gruppo $-\text{CH}_2-$ assorbono a un campo molto alto (δ 0,5, a destra del TMS).



1,6-metano [10] annulene

11.41 Trovate una spiegazione all'osservazione seguente: il protone legato al C-5 del 4-etinilfenantrene risuona 1,71 ppm più basso del protone legato al C-5 del fenantrene.



- 11.42 Un composto di formula $C_{15}H_{14}O$ ha lo spettro di rmn riportato in Figura 11.12. Nel suo spettro infrarosso vi è un forte assorbimento a circa 1750 cm^{-1} ($5,75\text{ }\mu\text{m}$). Qual è la struttura del composto?

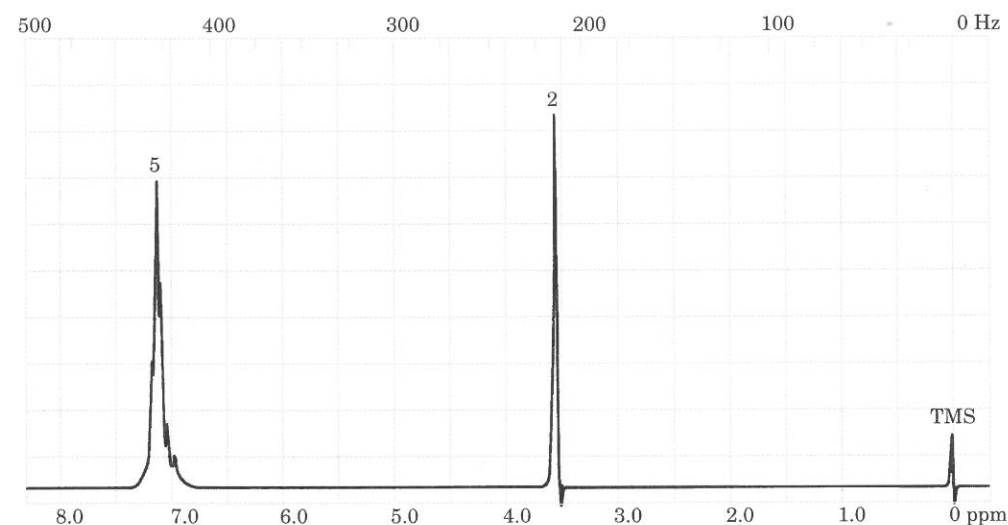


FIGURA 11.12 Spettro di rmn del composto del Problema 11.42.

12 ▼

Altri composti aromatici

Nel Capitolo 11, abbiamo descritto le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica nel benzene e in alcuni altri composti aromatici, mettendo in evidenza che un sostituente può modificare la reattività dell'anello. Vedremo ora più chiaramente le proprietà di alcuni sostituenti, i quali, proprio per il fatto di trovarsi legati ad un anello aromatico, hanno reattività diversa da quella degli stessi sostituenti presenti in altri composti. Ad esempio, il gruppo metilico del toluene ha proprietà diverse da un gruppo metilico alifatico; un ossidrile fenolico si comporta in modo diverso da un ossidrile alcolico.

Nel Capitolo 12 ci occupiamo dapprima della reattività di alcuni sostituenti di anelli aromatici. Successivamente, riassumiamo vari tipi di sintesi realizzabili mediante reazioni di sostituzione elettrofila aromatica o mediante reazioni dei sostituenti.

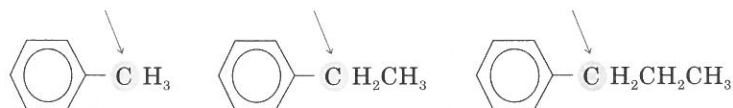
SEZIONE 12.1

Alchilbenzeni

Gruppi alchilici direttamente legati ad un anello aromatico presentano una reattività particolare, ben diversa da quella di altri gruppi alchilici. Il carbonio adiacente ad un anello aromatico è definito *carbonio benzilico*.

Un catione benzilico, un radicale libero benzilico, ed un carbanione benzilico sono stabilizzati per risonanza dall'anello benzenico. Conseguentemente, la posizione benzilica è il sito in cui avvengono molte reazioni.

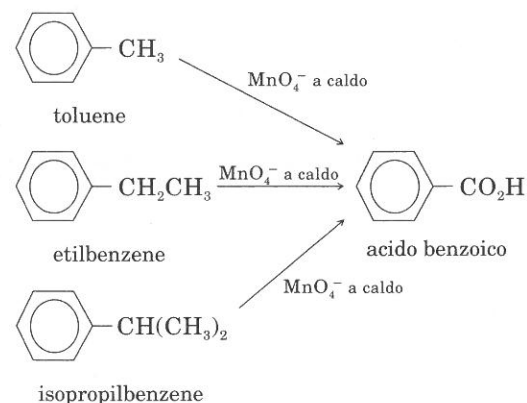
Carboni benzilici:



PROBLEMA PER LO STUDIO

- 12.1 Scrivete le strutture di risonanza dell'intermedio carbocationico che si forma nella reazione S_N1 del bromuro di benzile con acqua.

Mentre un alchene è rapidamente ossidato da reagenti quali $KMnO_4$ a caldo, l'anello benzenico non si ossida in queste condizioni. A sua volta, un gruppo alchilico di un arene può subire ossidazione. La particolarità della posizione benzilica è dimostrata dal fatto che diversi areni, aventi almeno un atomo di H benzilico, danno per ossidazione acido benzoico.



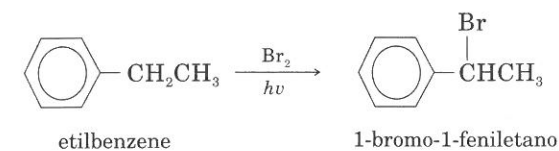
PROBLEMA PER LO STUDIO

- 12.2 Che prodotto vi attendete dall'ossidazione della tetralina con $KMnO_4$ a caldo?



Anche l'alogenazione radicalica avviene preferenzialmente in posizione benzilica (Sezione 6.5B). (Si noti che le condizioni di alogenazione radicalica sono

diverse da quelle dell'alogenazione elettrofila, che ha un meccanismo ionico).

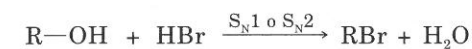


SEZIONE 12.2

Fenoli

Come accennato in Sezione 11.10, un **fenolo** è un composto del tipo $ArOH$, in cui uno o più ossidrilici sono legati ad un anello aromatico: il gruppo OH è un energico attivatore delle sostituzioni elettrofile aromatiche.

Poiché un legame del carbonio sp^2 è più forte di un legame del carbonio sp^3 (Sezione 2.4F), ed a causa della geometria molecolare, il legame C—O di un fenolo è stabile, ed i fenoli non subiscono reazioni S_N1 o S_N2 , caratteristiche degli alcoli.



un alcol

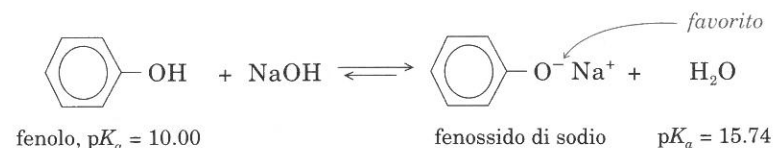
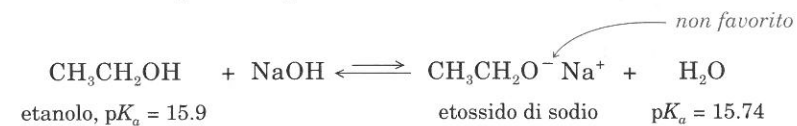


un fenolo

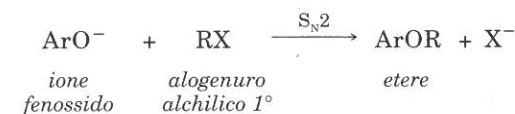
A. Acidità dei fenoli

Il legame C—O di un fenolo è più forte del legame che coinvolge un OH non fenolico. D'altra parte il fenolo, con $pK_a=10$, è un acido più forte dell'acqua e di un alcol.

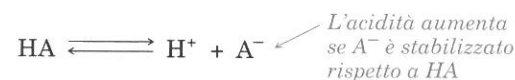
Poiché uno ione fenossido (ArO^-) è una base più debole di OH^- , uno ione fenossido si può ottenere trattando un fenolo con NaOH acquoso. Questa reattività è in contrasto con quella degli alcoli.



Ricordiamo che i fenossidi sono utili per ottenere alchil aril eteri.

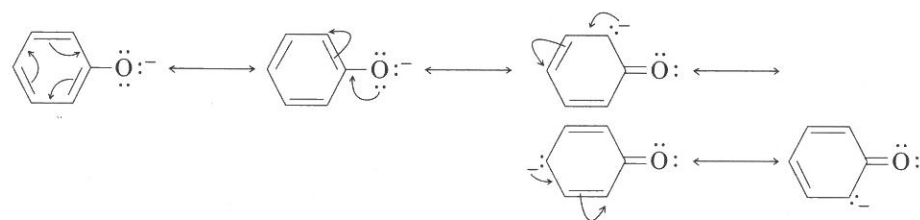


Il grado di ionizzazione di un acido debole si determina dalla stabilità relativa del composto non ionizzato e dell'anione:



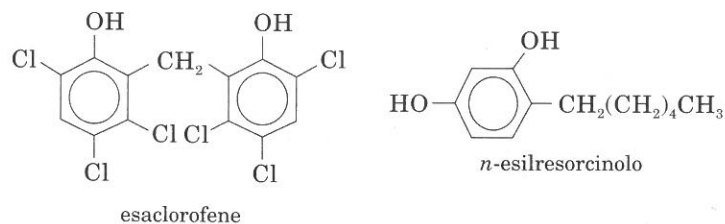
I fenoli sono acidi più forti degli alcoli perché il corrispondente anione è stabilizzato per risonanza, con la carica negativa delocalizzata dall'anello aromatico.

Strutture di risonanza dello ione fenossido:



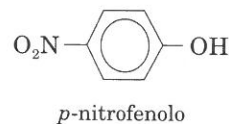
In uno ione alcossido (RO^-), la carica negativa non può essere delocalizzata. Quindi lo ione alcossido ha energia più elevata dell'alcol coniugato, e gli alcoli sono acidi più deboli dei fenoli.

Il fenolo fu chiamato *acido carbolico* (o acido fenico) proprio per la sua acidità. Nel diciannovesimo secolo, il chirurgo inglese J. Lister introdusse il fenolo come antisettico negli ospedali. Prima di allora, non si usavano antisettici, poiché si credeva che fossero gli odori, e non i micro-organismi, la causa delle infezioni. Il fenolo è stato successivamente sostituito da antisettici meno irritanti. In alcuni moderni antisettici sono presenti uno o più ossidril fenolici.



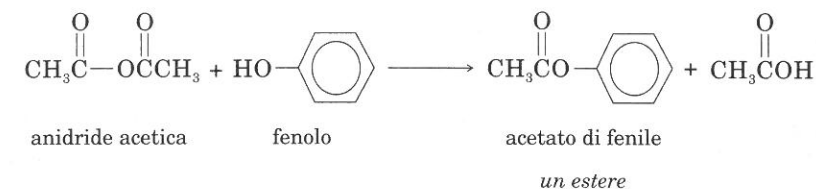
PROBLEMI PER LO STUDIO

- 12.3 Quali sono i principali ioni in soluzione quando si mescolano i seguenti reagenti?
 (a) sodio etossido e fenolo (b) sodio fenossido ed etanolo.
- 12.4 Il *p*-nitrofenolo ha $\text{p}K_a=7,15$. Spiegate, mediante strutture di risonanza, perché è più acido del fenolo.



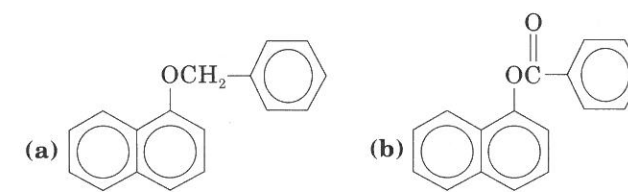
B. Esterificazione dei fenoli

L'esterificazione di un fenolo coinvolge la rottura del legame $\text{O}-\text{H}$, e non quella del legame $\text{C}-\text{O}$: il meccanismo delle reazioni di esterificazione sarà discusso nei Capitoli 14 e 15. L'esterificazione si realizza con derivati degli acidi, piuttosto che con gli acidi stessi; gli acidi, infatti, si possono usare, ma danno rese basse. L'anidride acetica è un buon reagente, che permette di ottenere esteri dell'acido acetico (Sezione 15.4C).



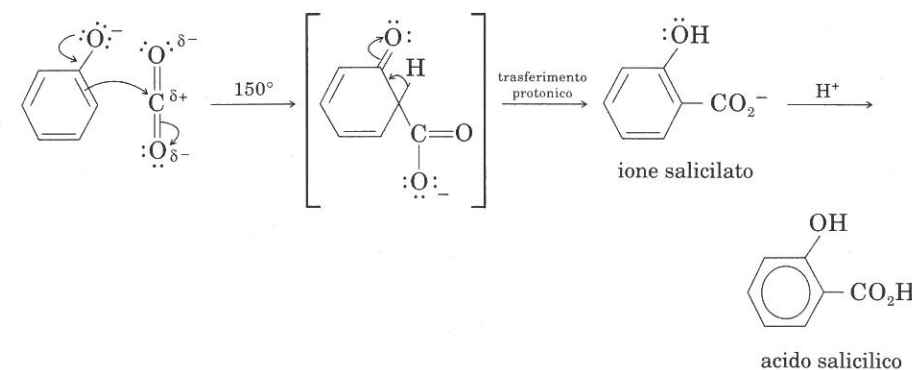
PROBLEMA PER LO STUDIO

12.5 Suggestite delle sintesi dei seguenti composti:

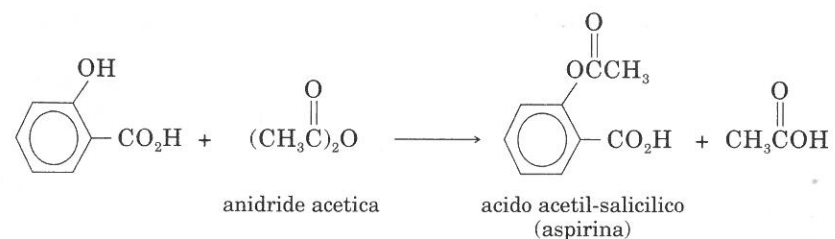


C. La reazione di Kolbe

Il notevole effetto attivante del gruppo fenolico e fenossido sulle reazioni di sostituzione elettrofila, promuove alcune reazioni di notevole interesse. Una di esse è la **reazione di Kolbe**: il fenossido di sodio reagisce con CO_2 formando sodio salicilato, da cui si ottiene l'acido salicilico per acidificazione.

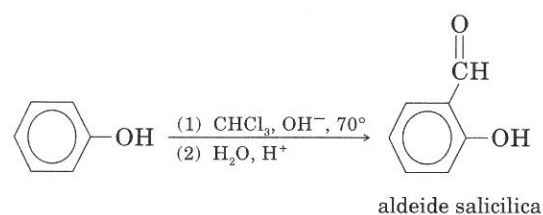


Per acetilazione dell'acido salicilico, si ottiene l'acido acetil-salicilico, la nota *aspirina*.

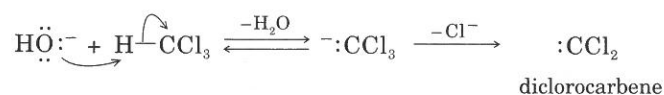


D. La reazione di Reimer-Tiemann

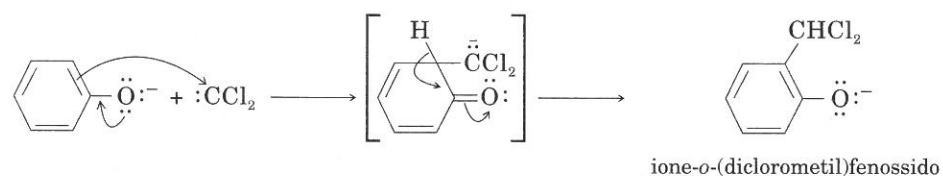
Un'altra reazione caratteristica del fenolo è la **reazione di Reimer-Tiemann**: il fenolo reagisce con cloroformio in soluzione basica e, per acidificazione, si ottiene l'aldeide salicilica.



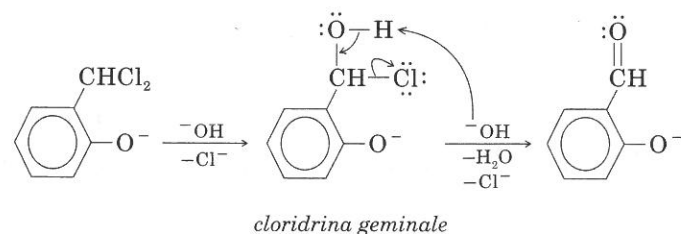
Il primo passaggio di questa reazione consiste nella formazione di un intermedio molto reattivo, il diclorocarbene (Sezione 10.12).



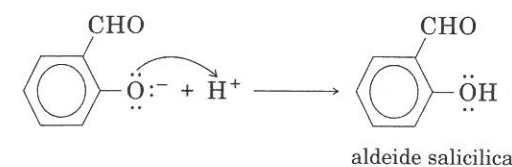
L'atomo di carbonio di :CCl_2 ha solo sei elettroni di valenza, per cui :CCl_2 si comporta da elettrofilo nella sostituzione aromatica.



Lo ione (diclorometil)fenossido ha due atomi di cloro in posizione benzilica. Poiché gli alogenuri benzilici reagiscono molto facilmente con OH^- per dare prodotti di sostituzione nucleofila, può formarsi una cloridrina geminale, instabile, che perde un protone e Cl^- .

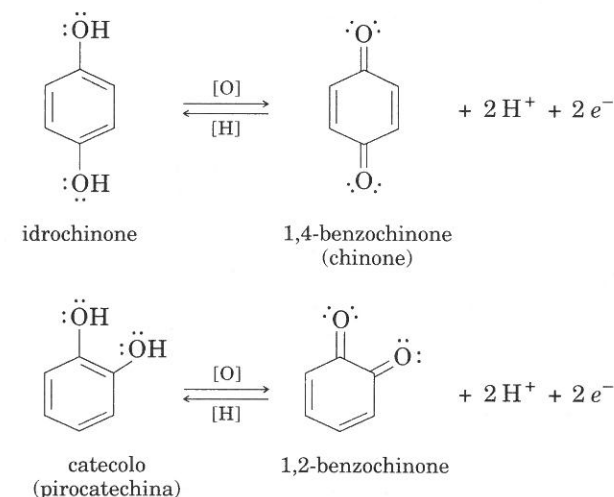


Per acidificazione della soluzione basica, si ottiene l'aldeide salicilica.



E. Ossidazione dei fenoli

Il fenolo resiste all'ossidazione perché la formazione di un gruppo carbonilico implica la perdita di stabilizzazione di tipo aromatico. Gli 1,2- e 1,4-difenoli (**idrochinoni**) si ossidano invece facilmente a **chinoni**. L'ossidazione avviene anche da parte di ossidanti molto blandi quali Ag^+ o Fe^{3+} ed è reversibile. Mentre gli idrochinoni più semplici sono incolori, i corrispondenti chinoni sono colorati.



La proprietà dell'idrochinone di ridurre ioni argento ad argento metallico costituisce il fondamento della fotografia. Gli ioni argento presenti in un cristallo di alogenuro d'argento esposto alla luce, sono ridotti più facilmente di ioni argento di un cristallo non esposto. L'idrochinone contenuto nel liquido di sviluppo riduce gli ioni argento attivati dalla luce; nel processo di fissaggio, l'alogenuro d'argento inalterato viene trasformato dal tiosolfato sodico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) in un complesso d'argento idrosolubile, e lavato via con acqua dalla pellicola. Il risultato è la ben nota negativa fotografica.

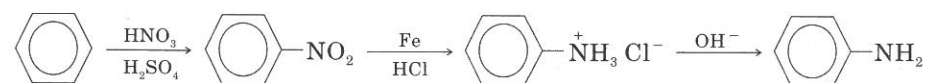
Alcuni scarafaggi possiedono un meccanismo di difesa contro ragni, topi e rospi, che sfrutta la facilità di ossidazione degli idrochinoni. In glandole separate conservano idrochinoni e H_2O_2 ; quando l'insetto è minacciato, mescola le secrezioni delle diverse glandole con enzimi che catalizzano l'ossidazione degli idrochinoni. Si producono così dei chinoni molto irritanti e dell'ossigeno che agisce da propellente.

SEZIONE 12.3

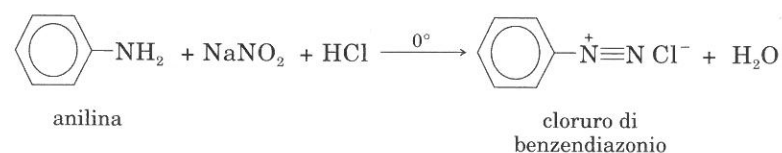
Sali di arildiazonio

A. Preparazione e reattività dei sali di arildiazonio

Le arilammine del tipo dell'anilina si ottengono mediante nitrificazione di composti aromatici e successiva riduzione del nitrogruppo: questa riduzione si attua facilmente con filo di ferro e acido cloridrico concentrato. L'anilina è presente nella soluzione acida in forma protonata e viene liberata per aggiunta di una base.



L'anilina e altre arilammine reagiscono con acido nitroso (HONO) a freddo, in soluzione di HCl, dando **cloruri di arildiazonio** ($\text{ArN}_2^+\text{Cl}^-$). L'acido nitroso si genera *in situ* trattando nitrito sodico (Na^+ONO^-) con HCl. Poiché i sali di diazonio sono molto reattivi, si opera abitualmente a 0° . (I sali di alchildiazonio, RN_2^+X^- , sono instabili anche a freddo: vedi Sezione 17.9).



La grande reattività dei sali di diazonio è dovuta all'eccellente abilità di gruppo uscente dell'azoto elementare. In relazione a questo carattere, il diazo-gruppo può essere spostato da svariati agenti nucleofili (ad esempio, I^-). Si ritiene che la sostituzione da parte di nucleofili possa avvenire con due meccanismi alternativi: un meccanismo radicalico; un meccanismo ionico, simile a quello delle reazioni $\text{S}_{\text{N}}1$, con un intermedio carbocatione arilico.

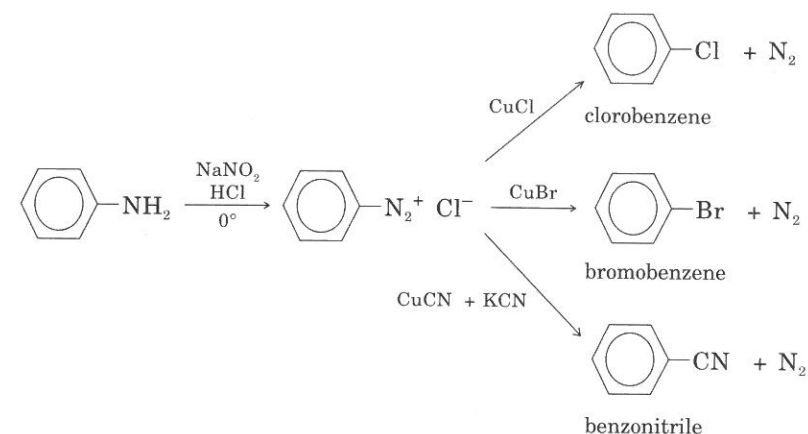


I sali di diazonio intermedi delle reazioni di sostituzione non vengono quasi mai isolati; la soluzione contenente il sale di diazonio viene trattata con il reagente nucleofilo, e la miscela si porta a temperatura ambiente o si riscalda. Si ottengono generalmente rese soddisfacenti di prodotti di sostituzione (70-95% rispetto all'arilamina).

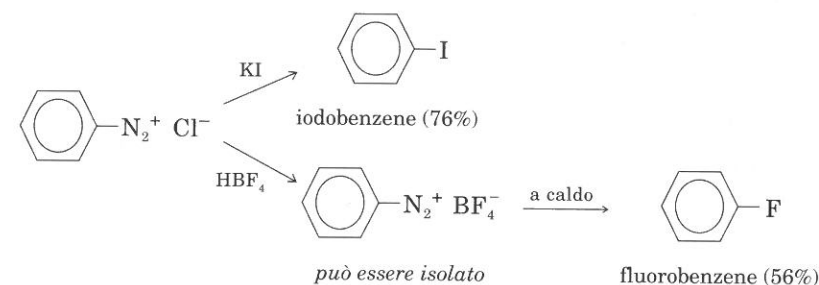
B. Reazioni dei sali di arildiazonio

Spostamento da parte di ioni alogenici e ioni $-\text{CN}$. Il diazo-gruppo è spostato facilmente come N_2 da ioni alogenici (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) o da ioni cianuro ($-\text{CN}$). Si ottengono così fluoruri e ioduri arilici e aril nitrili (ArCN), che non possono essere ottenuti direttamente mediante sostituzione elettrofila. Si ottengono inoltre, con questo metodo, cloruri e bromuri arilici monosostituiti; mediante sostituzione elettrofila si ottengono invece, miscele di mono- e di-alogenoderivati.

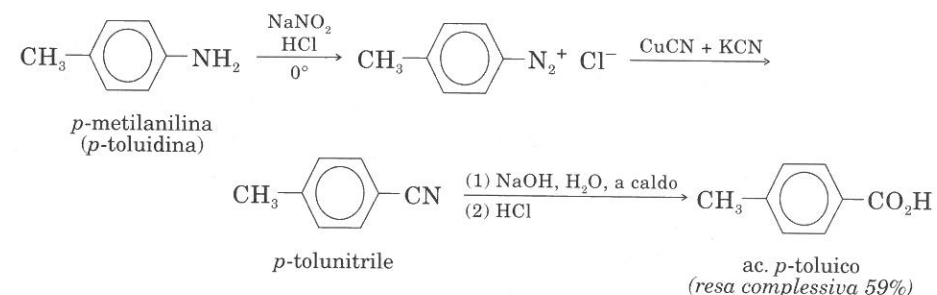
Come sorgente del nucleofilo Cl^- , Br^- , $-\text{CN}$, si usa un corrispondente sale di rame (I); lo ione Cu^+ agisce come catalizzatore della reazione, che si fa avvenire a $50-100^\circ$. Queste reazioni catalizzate da sali di rame sono note come **reazioni di Sandmeyer**. (Il chimico svizzero T. Sandmeyer le scoprì nel 1884).



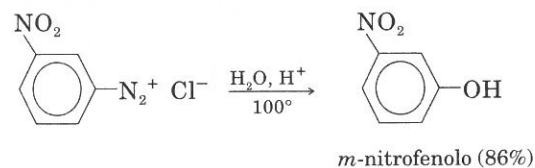
Ioduri e fluoruri arilici si preparano con KI (senza catalizzatore) o, rispettivamente, con acido fluoroborico (HBF_4).



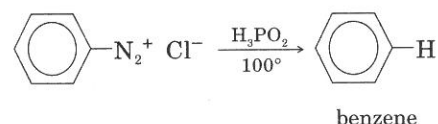
Tra gli usi dei sali di diazonio come intermedi per ottenere composti che non si ottengono facilmente per altra via, ricordiamo la sintesi di acidi alchilbenzoici. L'ossidazione di areni permette di ottenere acidi aromatici aventi *tutti* i gruppi alchilici trasformati in carbossili. Se, invece, ad esempio, vogliamo ottenere acido *p*-toluico (*p*-metil-benzoico), non possiamo ricorrere all'ossidazione del *p*-xilene. Tale acido si può ottenere da un'opportuna anilina; si trasforma in sale di diazonio, si fa reagire con $\text{CuCN}-\text{KCN}$ e si idrolizza il gruppo $-\text{CN}$ a $-\text{COOH}$ (Sezione 15.11).



Spostamento da parte di —OH. Un metodo di laboratorio per ottenere fenoli consiste nel riscaldare i sali di diazonio con un acido diluito.



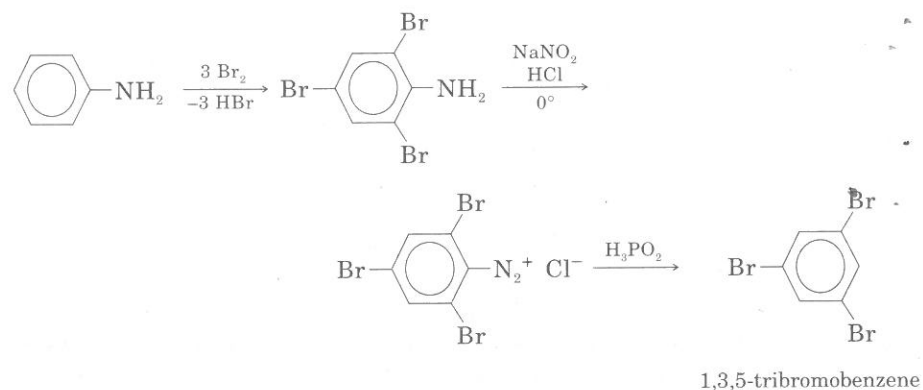
Spostamento da parte di —H. Il gruppo —N₂⁺ può essere spostato facendo reagire il sale di diazonio con acido ipofosforoso, H₃PO₂. La serie di reazioni permette di *rimuovere il gruppo —NH₂ da un composto aromatico.*



PROBLEMA CAMPIONE

Proponete una sintesi dell'1,3,5-tribromobenzene dall'anilina.

Soluzione: dobbiamo tener presente che Br è orientante in *o*, *p*; inoltre, che l'anilina subisce facilmente tribromurazione. Ne consegue la seguente serie di reazioni:



Reazioni di copulazione. Le reazioni di copulazione dei sali di diazonio sono importanti per la sintesi di coloranti derivati dall'anilina e da altre arilammine (Sezione 21.4B). In queste reazioni, il catione di diazonio agisce come *elettrofilo*; le sue strutture di risonanza indicano che i due atomi di azoto condividono una parziale carica positiva.

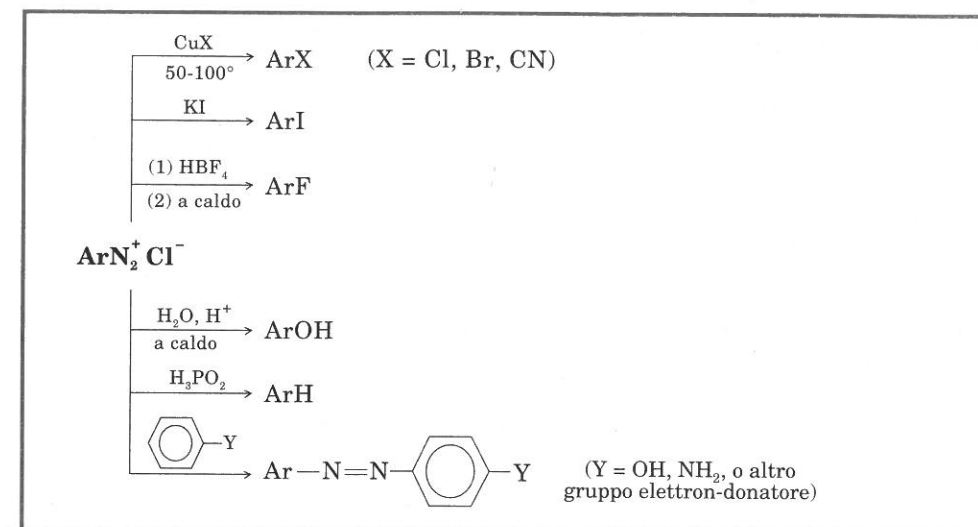
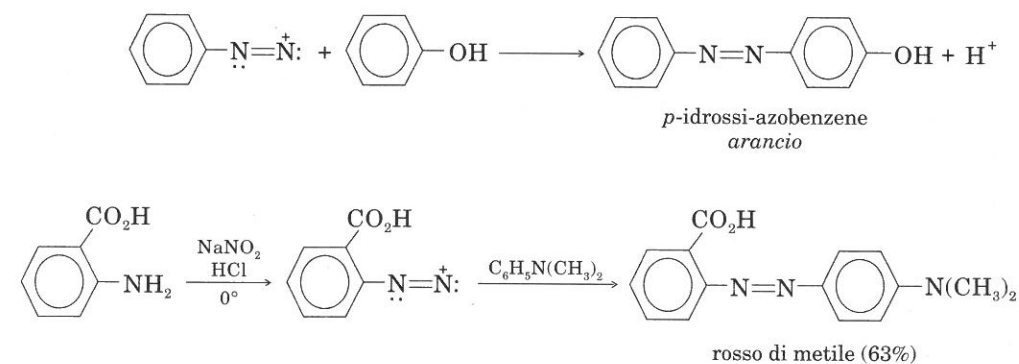


FIGURA 12.1 Reazioni di un cloruro di arildiazonio.

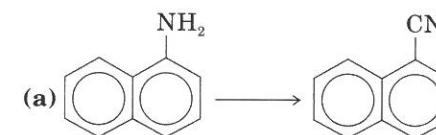
L'azoto terminale attacca la posizione *para* di un composto aromatico attivato dalla presenza di un gruppo elettron-donatore quale NH₂ o OH. Il prodotto di copulazione contiene l'**azo-gruppo** (—N=N—) e viene indicato con il termine generale **azocomposto**. Molti azocomposti sono usati come coloranti.

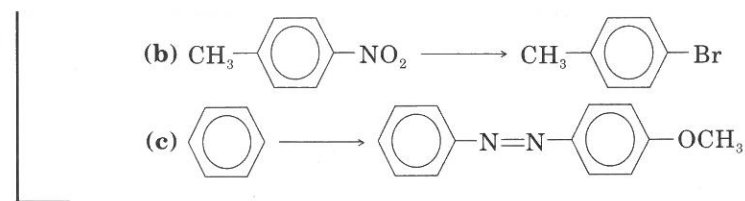


In Figura 12.1 sono riunite le principali reazioni dei sali di arildiazonio.

PROBLEMA PER LO STUDIO

12.6 Delineate le seguenti trasformazioni. (Per **c**, usate benzene come unica sostanza di partenza aromatica).

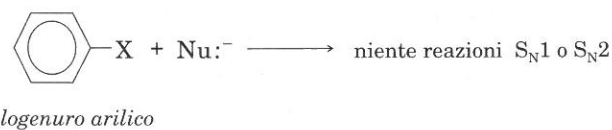




SEZIONE 12.4

Alogenuri arilici. Sostituzione nucleofila aromatica

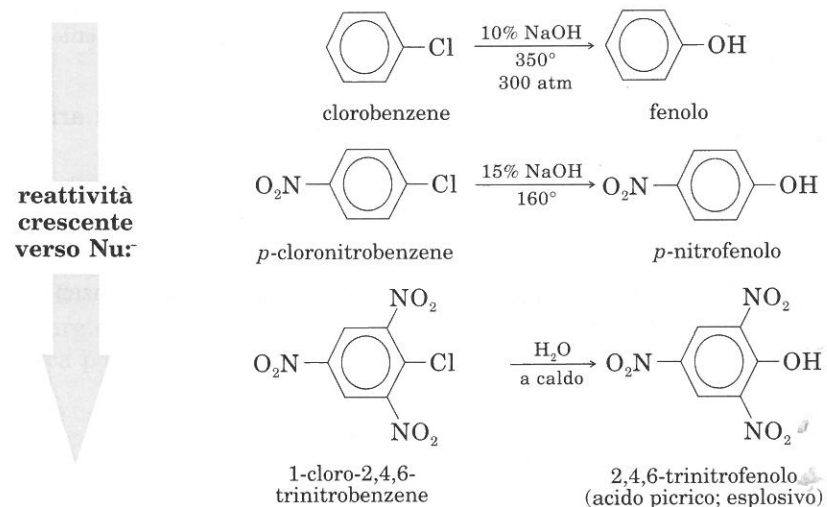
Come abbiamo già accennato nel Capitolo 5, gli alogenuri arilici non subiscono le reazioni di sostituzione e di eliminazione caratteristiche degli alogenuri alchilici.



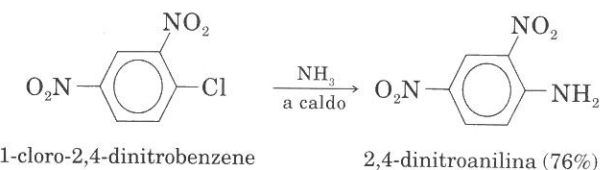
In condizioni opportune, tuttavia, un alogenuro arilico presenta le **reazioni di sostituzione nucleofila aromatica**.



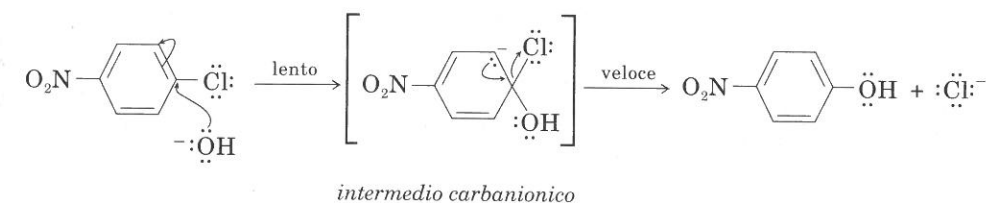
Il clorobenzene ed altri alogenuri arilici subiscono sostituzione nucleofila in particolari situazioni (e non con meccanismo S_N1 o S_N2). La reazione nucleofila aromatica è diversa dalla sostituzione elettrofila: il reagente è Nu:⁻, non E⁺. La reattività degli alogenuri arilici verso i nucleofili è *più marcata quando, nell'anello, sono presenti dei gruppi elettron-attrattori*. Questo effetto del sostituente è opposto a quello che opera nella sostituzione elettrofila aromatica. Nella sostituzione nucleofila aromatica, un gruppo elettron-attrattore impoverisce di elettroni l'anello, e lo rende più sensibile all'attacco nucleofilo.



Gli alogenuri arilici attivati reagiscono anche con altri nucleofili, oltre a -OH e H₂O.



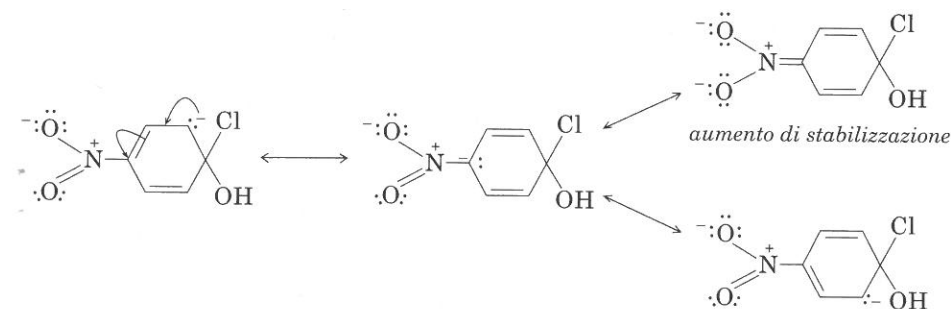
Si ritiene che la sostituzione nucleofila aromatica possa procedere con due meccanismi diversi. Un meccanismo è fondato sull'esistenza di un intermedio carbanionico. Se l'anello è attivato nella sostituzione nucleofila dalla presenza di un gruppo elettron-attrattore, si ha un meccanismo di reazione a due stadi: (1) addizione del nucleofilo con formazione di un carbanione (stabilizzato dal gruppo elettron-attrattore); (2) uscita dell'anione alogenico.



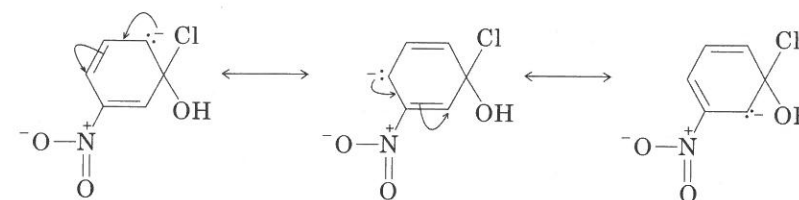
Anche se il carbanione intermedio è instabile e reattivo, esso ha una certa stabilizzazione dovuta alla risonanza e alla dispersione della carica negativa da parte del gruppo elettron-attrattore.

Se esaminiamo le strutture di risonanza di questo intermedio, notiamo che un sostituente elettron-attrattore in posizione *o* o *p* stabilizza il carbanione più di un sostituente in posizione *m*. Quando il sostituente elettron-attrattore è in posizione *o* o *p*, la carica negativa, in una delle strutture di risonanza, è adiacente al gruppo elettron-attrattore. Nel caso del nitrogruppo, si ha un'ulteriore stabilizzazione, perché il nitrogruppo aiuta a disperdere la carica negativa, per risonanza.

Strutture di risonanza per l'intermedio *p*-sostituito:



Strutture per l'intermedio *m*-sostituito (stabilizzazione inferiore):



PROBLEMA PER LO STUDIO

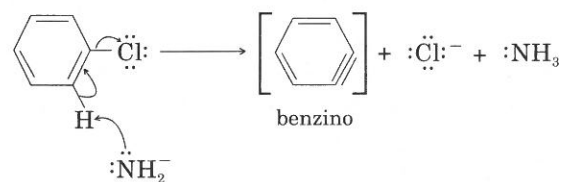
12.7 Scrivete le strutture di risonanza dell'intermedio carbanionico della reazione dell'*o*-cloronitrobenzene con idrato sodico.

Se nell'anello aromatico non vi sono gruppi elettron-attrattori, la sostituzione nucleofila aromatica è più difficile. Si ritiene che, in questo caso, la reazione proceda con un meccanismo diverso da quello ora visto, e che coinvolga l'intermedio **benzino**.



La struttura del benzino è diversa da quella di un alchino. Il triplo legame tra due atomi di carbonio del ciclo è costituito da un legame sigma sp^2-sp^2 e dalla sovrapposizione di due orbitali *p* (orbitale π aromatico), cioè da due legami quali sono presenti nelle strutture di risonanza del benzene; inoltre da un terzo legame, derivante dalla sovrapposizione laterale dei due orbitali sp^2 , che erano usati nei legami con H e con X (Figura 12.2). La sovrapposizione è scadente a causa della rigida geometria dell'anello e della direzione di normali orbitali sp^2 , sfavorevole alla sovrapposizione. Il nuovo legame è molto debole, ed il benzino è un intermedio molto reattivo.

La formazione del benzino nella reazione del clorobenzene con NaNH_2 in NH_3 liquida, può avvenire nel modo seguente:



Il benzino può aggiungere rapidamente un nucleofilo per dare un carbanione; il carbanione, infine, può strappare un protone da NH_3 per dare il prodotto (in questo caso, anilina) e un corrispondente ione NH_2^- .

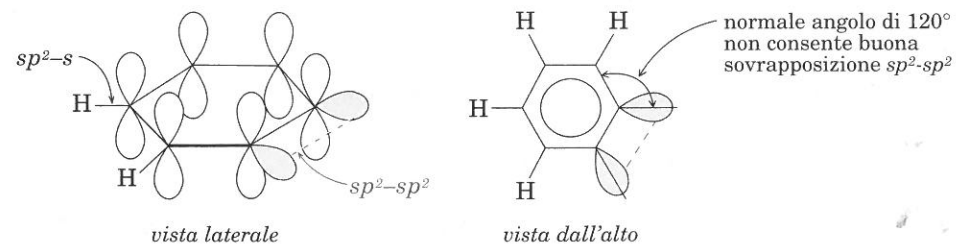
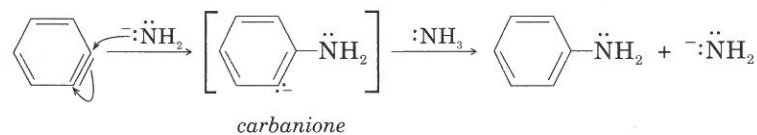


FIGURA 12.2 Legami nell'intermedio benzino.

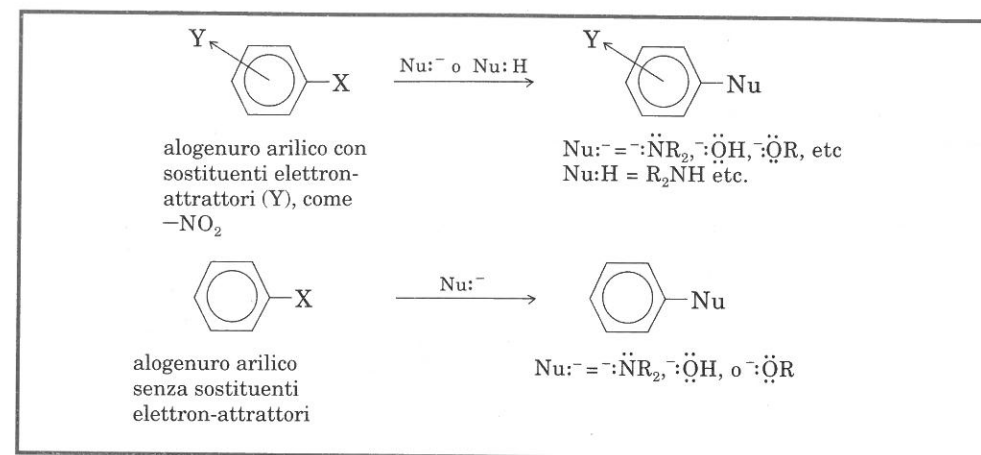
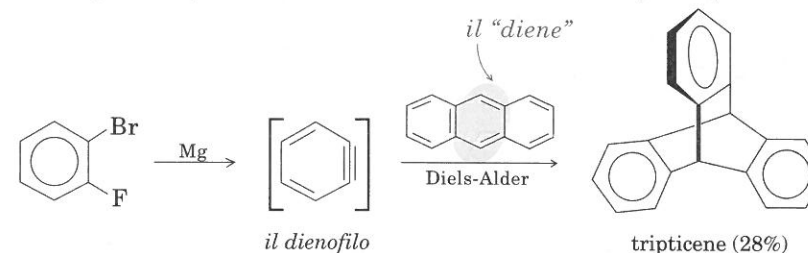


FIGURA 12.3 Riassunto delle reazioni di sostituzione nucleofila aromatica. (Un legame diretto verso il centro dell'anello indica una non specificata posizione di sostituzione).

Si ammette che l'intermedio benzino rappresenti il dienofilo nella reazione di Diels-Alder con antracene, la cui struttura di tipo dienico è evidenziata nella seguente equazione; si ottiene un interessante "addotto", il tripticene.



La Figura 12.3 riassume le reazioni di sostituzione nucleofila aromatica degli alogenuri arilici.

PROBLEMA PER LO STUDIO

12.8 In un esperimento rivolto a dimostrare l'esistenza del benzino come intermedio della sostituzione nucleofila aromatica, un campione di clorobenzene è stato trattato con sodioammide (NaNH_2) in NH_3 liquida. Si tratta di clorobenzene marcato con C-14 al carbonio C-Cl.

- (a) Se la reazione procede con il meccanismo che implica l'intermedio benzino, come sarà distribuito il C-14 nell'anilina prodotta, cioè in quali posizioni si troverà il C-14 e in quali percentuali?
 (b) Quale sarebbe la distribuzione del C-14 se la reazione avvenisse come una semplice sostituzione nucleofila?

SEZIONE 12.5

Interconversione di composti aromatici

Le Tabelle 11.7 e 12.1 riportano varie sintesi in cui si possono utilizzare il benzene e i suoi derivati. La sostituzione elettrofila ha un uso più ampio, per scopi sintetici, rispetto alla sostituzione nucleofila aromatica; per quest'ultima, vi

TABELLA 12.1 Sommario di reazioni di sostituzione e di reazioni nel gruppo sostituenti dei composti aromatici

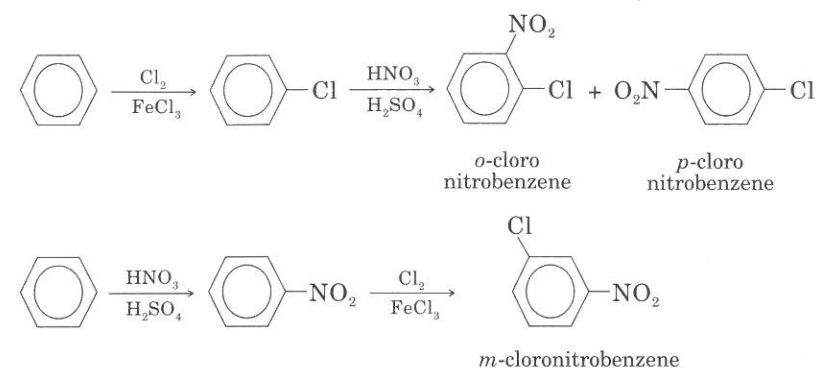
Reazione	Prodotto	Sezione di riferimento
Sostituzione elettrofila:		
$C_6H_5Y + E^+ \longrightarrow$	prodotti <i>orto</i> e <i>para</i>	11.10
$C_6H_5Z + E^+ \longrightarrow$	prodotti <i>meta</i>	11.10
Y = e ⁻ donatore; Z = e ⁻ attrattore		
Sostituzione nucleofila:		
$C_6H_5X + OH^- \longrightarrow$	fenolo^a	12.4
$C_6H_5X + NH_3 \longrightarrow$	anilina^a	12.4
Reazioni nel sostituente:		
$C_6H_5R + MnO_4^- \xrightarrow{\text{a caldo}}$	$C_6H_5CO_2H$ acido carbossil.	12.1
$C_6H_5CH_2R + Br_2$ o NBS $\xrightarrow{\text{catalizzatore}}$	C_6H_5CHBrR bromuro benzil.	6.5B, 12.1
$C_6H_5OH + OH^- \longrightarrow$	$C_6H_5O^-$ fenossido	12.2A
$C_6H_5OH + (RC)_2O \longrightarrow$	C_6H_5OCR estere	12.2B
$C_6H_5OH \xrightarrow{(1) CHCl_3, OH^-}$ $\xrightarrow{(2) H_2O, H^+}$	$C_6H_4(OH)CHO$ <i>o</i>-idrossialdeide	12.2D
$HO-C_6H_4-OH + [O] \longrightarrow$	$O=C_6H_4=O$ chinone	12.2E
Reazioni dei sali di arildiazonio:^b		
$C_6H_5N_2^+ Cl^- + Nu^- \longrightarrow$	C_6H_5Nu benzene o derivato	12.3B
$C_6H_5N_2^+ Cl^- + C_6H_5Y \longrightarrow$	$C_6H_5N=NC_6H_4Y$ azocomposto	12.3B
(Y=OH, NH ₂ , ecc.)		

^a Utilizzabile in laboratorio solo per alogenuri aventi nell'anello uno o più gruppi elettron-attrattori.

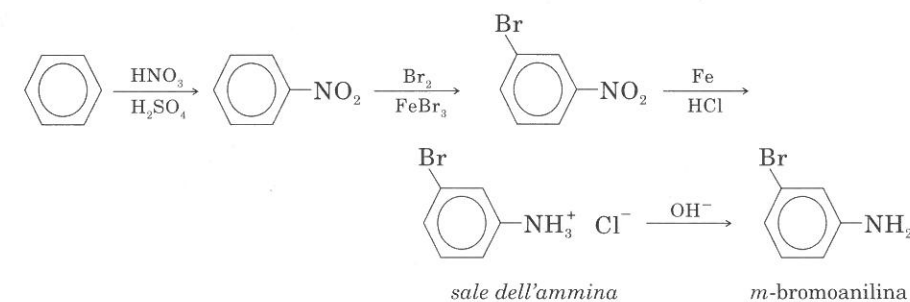
^b La preparazione dei sali di arildiazonio è in Sezione 12.3A; alcune loro reazioni sono riassunte in Figura 12.1.

sono infatti serie limitazioni che riguardano i composti di partenza. (Si ricordi che la sostituzione nucleofila aromatica richiede la presenza di gruppi elettron-attrattori, o l'uso di condizioni drastiche).

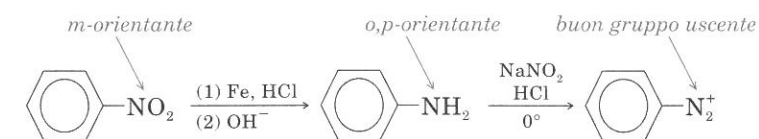
Se si vogliono applicare le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica alla sintesi di composti variamente sostituiti, si deve fare molta attenzione. Ad esempio, se vogliamo preparare il *m*-cloronitrobenzene, non si può iniziare con la clorurazione, che introduce in anello un gruppo *o*-, *p*-orientante; la successiva nitratura darebbe, infatti, *o*- e *p*-cloronitrobenzene, e non il desiderato *m*-cloronitrobenzene. Sarà opportuno, invece, iniziare con una nitratura, poiché il nitrogruppo è *m*-orientante. Nelle sintesi di derivati aromatici, ha grande importanza l'ordine in cui si compiono le reazioni di sostituzione.



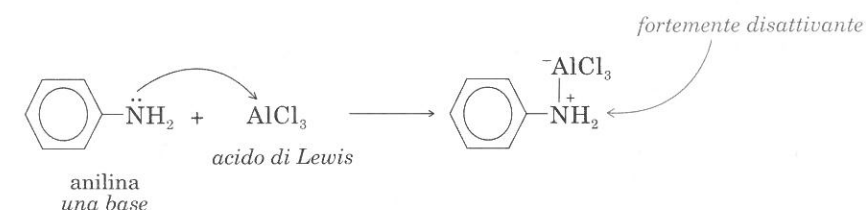
È spesso necessaria la *trasformazione di un gruppo in un altro*. È molto facile ridurre il nitrogruppo a gruppo amminico e questa reazione offre una comoda via per ottenere aniline *m*-sostituite. Il benzene viene dapprima nitrato, il prodotto viene sottoposto a *m*-sostituzione, e infine il nitrogruppo viene ridotto a gruppo amminico.



Le arilammine possono essere trasformate in sali di diazonio, che permettono di passare a svariati prodotti di sostituzione (Figura 12.1). Dal punto di vista sintetico, ogni nitrogruppo può considerarsi un potenziale diazo-gruppo.



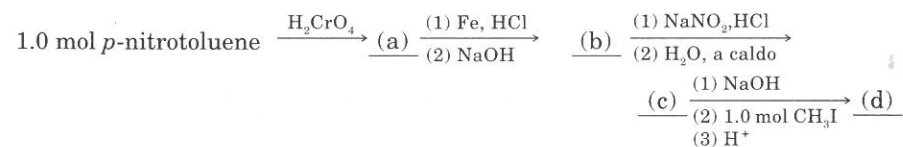
Per risolvere con successo i problemi della sintesi, dobbiamo conoscere le caratteristiche chimiche specifiche dei composti aromatici. Ad esempio, l'anilina non subisce le reazioni di Friedel-Crafts perché il gruppo amminico, basico, reagisce con gli acidi di Lewis formando un gruppo fortemente disattivante.



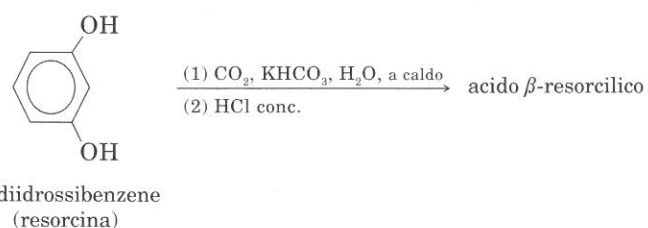
12.13 Scrivete le formule del prodotto principale (o dei prodotti) che vi attendete dalle reazioni del *p*-metilfenolo (*p*-cresolo) con ciascun reagente:

- (a) CO_2 , NaOH (b) CHCl_3 , OH^- (c) KMnO_4 , a caldo
(d) HNO_3 , a freddo (e) Br_2 , H_2O

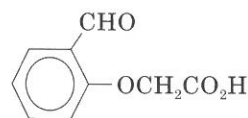
12.14 L'acido anisico è il prodotto di ossidazione di un componente dell'aroma di liquirizia. Completate la serie di equazioni che permette di sintetizzarlo.



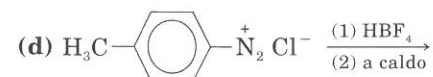
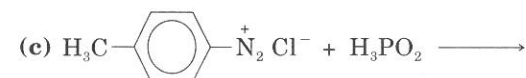
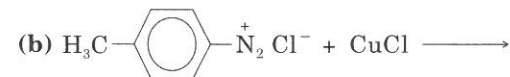
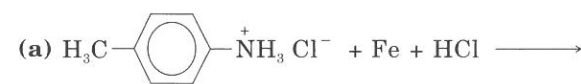
12.15 Scrivete la formula dell'acido β -resorcilico, che può ottenersi (60%) nel modo seguente.



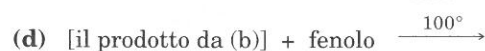
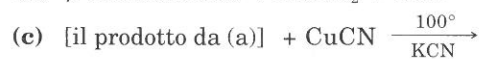
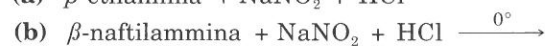
12.16 Delineate una sintesi del seguente composto impiegando benzene e ogni altro reagente necessario.



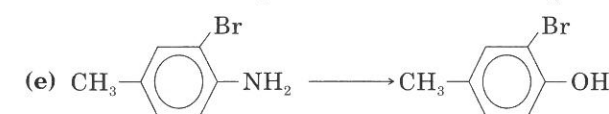
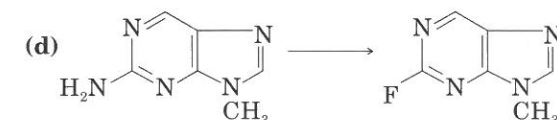
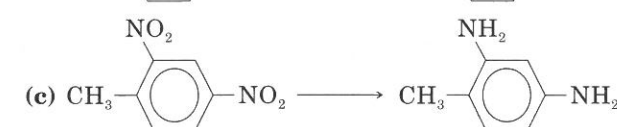
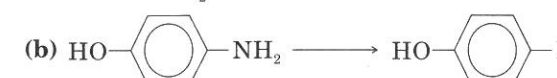
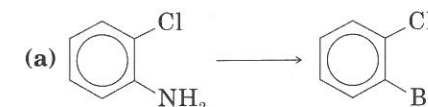
12.17 Completate le seguenti reazioni. Se ritenete che non ci sia reazione, scrivete: "nessuna reazione".



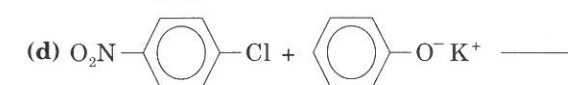
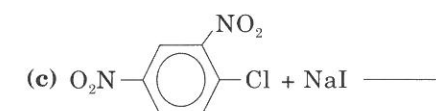
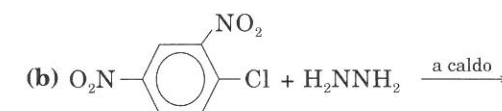
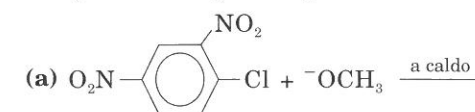
12.18 Prevedete i principali prodotti organici:



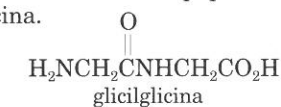
12.19 Come eseguireste le seguenti trasformazioni?



12.20 Completate le seguenti equazioni:



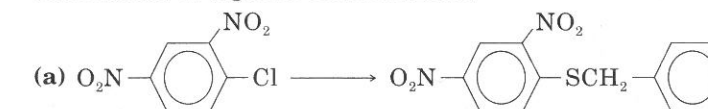
12.21 Il 2,4-dinitro-fluorobenzene si usa per determinare la struttura di polipeptidi ("piccole proteine"); esso reagisce con il gruppo amminico libero presente ad una estremità della catena peptidica. Scrivete la reazione del composto con la glicilglicina.

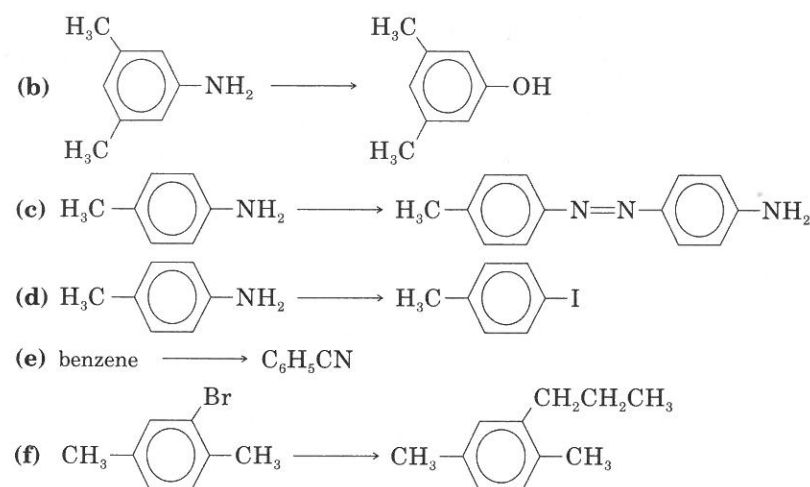


12.22 Indicate un metodo di preparazione dei seguenti composti dal benzene o dal toluene.

- (a) etilbenzene (b) *m-n*-butilnitrobenzene
(c) stirene (d) *p*-bromotoluene

12.23 Come fareste le seguenti trasformazioni?



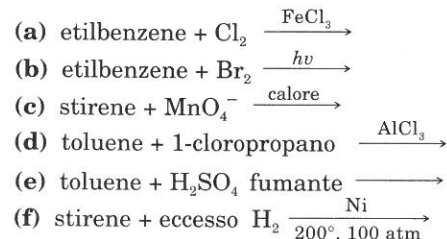


12.24 Sugerite un procedimento per ognuna delle seguenti conversioni:

- (a) fenolo in cicloesano
 (b) fenolo in *p*-amminofenolo
 (c) fenolo in propanoato di fenile
 (d) nitrobenzene in aldeide salicilica

Problemi di riepilogo

12.25 Indicate i principali prodotti delle seguenti reazioni:



12.26 Sugerite metodi di sintesi dei tre isomeri acidi nitrobenzoici dal toluene.

12.27 Indicate un metodo di sintesi di ciascuno dei seguenti composti dal benzene. (Si dovrà tener conto della possibilità di separare gli isomeri *o*-, *m*-, *p*-).

- (a) fenilcicloesano (b) 1-cloro-2-metil-2-fenilpropano
 (c) anisolo (C₆H₅OCH₃) (d) acido tereftalico (*p*-HO₂C—C₆H₄—CO₂H)
 (e) *m*-dibromobenzene (f) *m*-nitrofenolo
 (g) 2-fenil-2-propanolo (h) 1,1-difeniletano
 (i) benzil metil etere

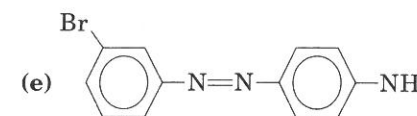
12.28 Quali ioni possono formarsi trattando il trifenilmetanolo con H₂SO₄ concentrato? Spiegate perché questi ioni possono formarsi. Scrivete un meccanismo e possibili strutture di risonanza.

12.29 Spiegate le seguenti osservazioni: l'1-fenilpropene, trattato con HBr in assenza di perossidi, dà 1-bromo-1-fenilpropano, ma in presenza di perossidi dà 2-bromo-1-fenilpropano.

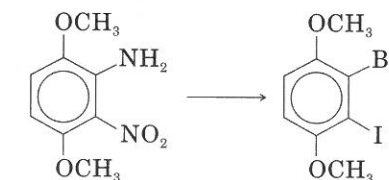
12.30 (a) Sugerite una spiegazione del fatto che l'anilina (pK_b 9,4) è una base molto più debole della cicloesilammina (pK_b 3,3).
 (b) Ritenete la *p*-nitroanilina più o meno basica dell'anilina? Perché?

12.31 Sugerite delle sintesi dei seguenti composti da benzene, toluene o fenolo e appropriati reagenti. (Tenete conto che si deve spesso procedere alla separazione di isomeri).

- (a) 2,4,6-triclorofenil acetato (b) bromodifenilmetano
 (c) *p*-nitro-acetofenone (d) 1-fenilcicloesene



12.32 Sugerite una serie di reazioni per la seguente trasformazione

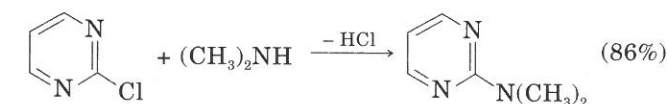


12.33 Il *m*-diclorobenzene, trattato con nitrato di potassio e acido solforico, dà un dicloro-dinitrobenzene (resa 70%). Questo composto, riscaldato a 140° con ammoniaca, dà un nuovo prodotto (resa 88%). Scrivete le relative equazioni.

12.34 Nell'industria dei cresoli (metilfenoli), la reazione del *p*-clorotoluene con NaOH a caldo, dà *m*- e *p*-cresolo in resa quasi uguale. Spiegate con equazioni.

12.35 Spiegate, mediante strutture di risonanza, perché l'energia di dissociazione del legame C-Cl del clorobenzene è superiore di circa 15 kcal/mol a quella di un cloruro alchilico quale il 2-cloropropano.

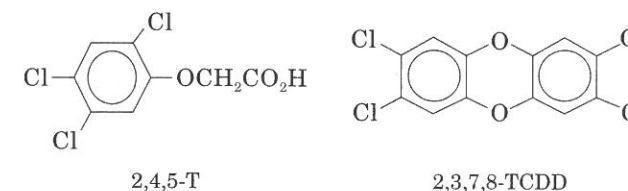
12.36 La sostituzione nucleofila aromatica è favorita sia da un nitrogruppo, sia da un atomo di azoto nel ciclo. Ad esempio, la 2-cloropirimidina reagisce rapidamente con dimetilammina, e si forma 2-(dimetilammino)pirimidina.



Spiegate tale reattività con appropriate formule di risonanza per uno o più intermedi.

12.37 (a) L'acido 2,4,5-triclorofenossiacetico è un erbicida (noto come 2,4,5-T); lo si prepara riscaldando un tetracloro-derivato del benzene con NaOH in metanolo, trattando la miscela di reazione con ClCH₂CO₂Na e acidificando. Scrivete le relative equazioni.

(b) Un prodotto secondario di questa sintesi è la 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-diossina (nota anche come 2,3,7,8-TCDD o più semplicemente *diossina*), altamente tossica e difficilmente biodegradabile. Sugerite un meccanismo per la formazione della diossina.



- 12.38 Un composto di formula C_6H_5Cl viene trattato con HNO_3 e H_2SO_4 , e i prodotti di reazione vengono trattati con Fe e HCl ; dopo neutralizzazione, uno dei prodotti presenta lo spettro di rnm riportato in Figura 12.4. Qual è la struttura? Quali strutture corrispondono agli altri componenti della miscela di reazione?

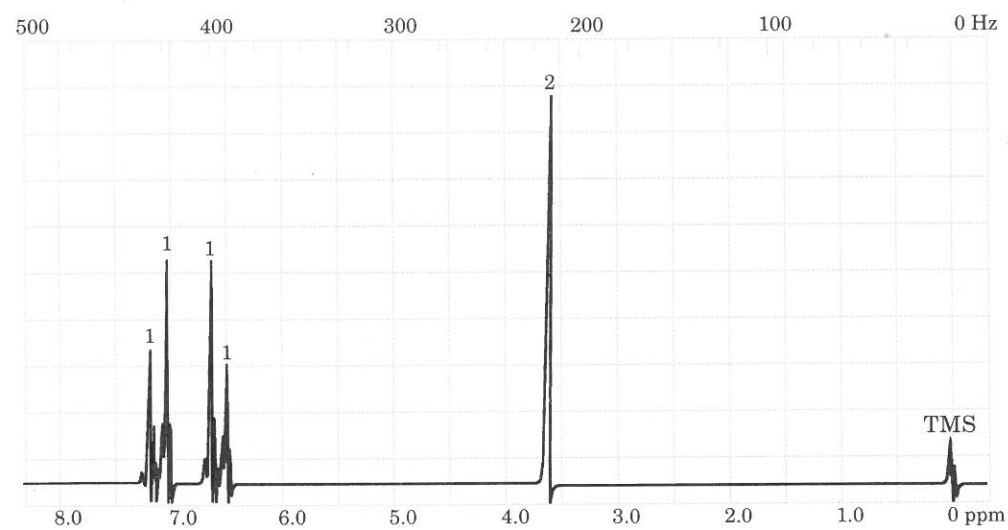


FIGURA 12.4 Spettro di rnm di un prodotto del Problema 12.38.

- 12.39 Uno dei cresoli isomeri (metilfenoli) si è fatto reagire con $NaOH$ e ioduro di metile. Lo spettro di rnm del prodotto è riportato in Figura 12.5. Indicate le strutture del cresolo e del prodotto di reazione.

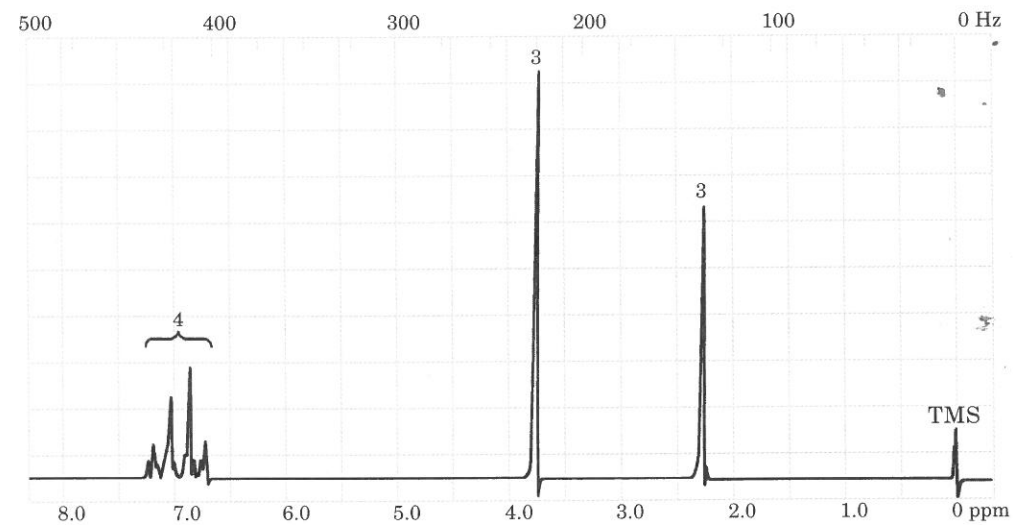


FIGURA 12.5 Spettro di rnm per il Problema 12.39.

- 12.40 Un composto aromatico monosostituito dà, per reazione con HNO_3 , due prodotti isomeri (A e B). Il composto A, per reazione con $NaOH$ e CH_3I , dà C. Il composto B, in un'identica reazione, dà D. Gli spettri infrarossi di A, B, C, D sono riportati in Figura 12.6. Il composto C, trattato con Fe e HCl , e poi con una base, dà E. Il composto D, trattato nello stesso modo, dà F. Gli spettri di rnm di E ed F sono in Figura 10.7. Trovate le strutture del composto iniziale e di A, B, C, D, E, F.

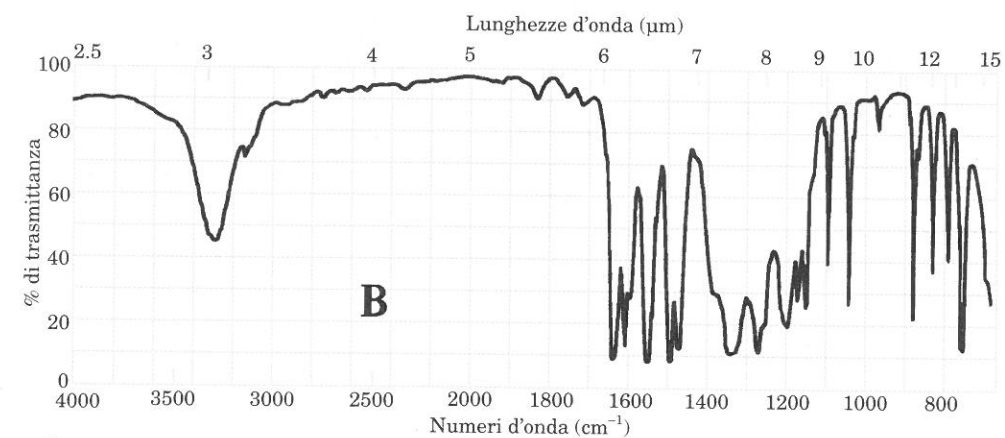
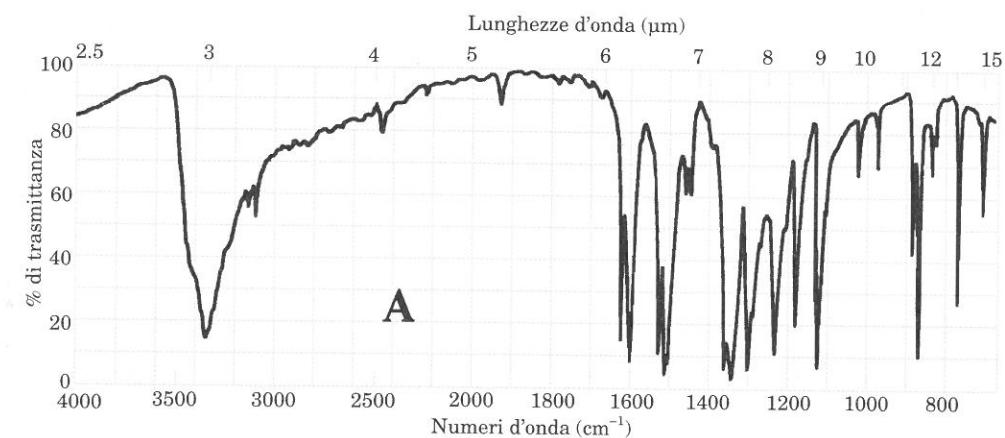


FIGURA 12.6 Spettri infrarossi per il Problema 12.40. (continua)

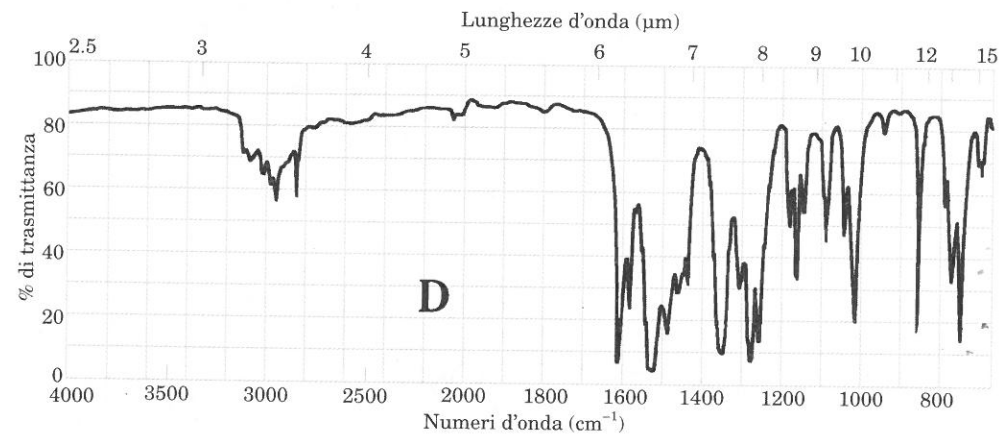
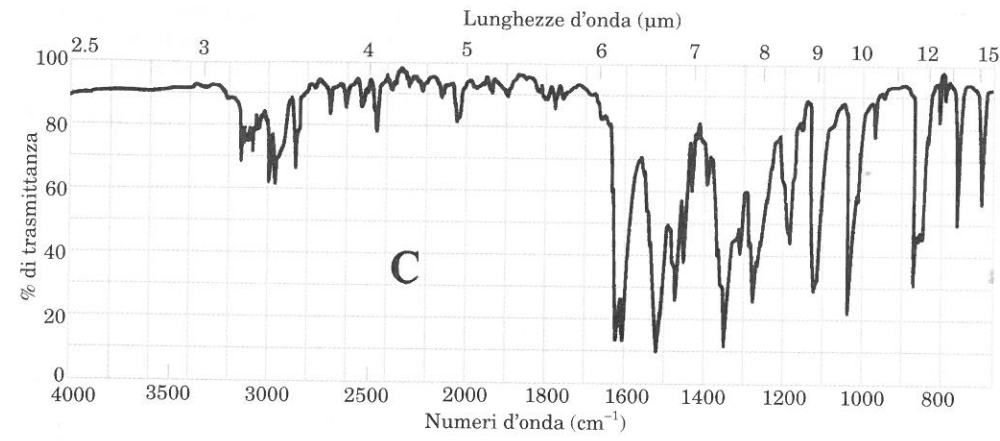


FIGURA 12.6 (seguito). Spettri infrarossi per il Problema 12.40.

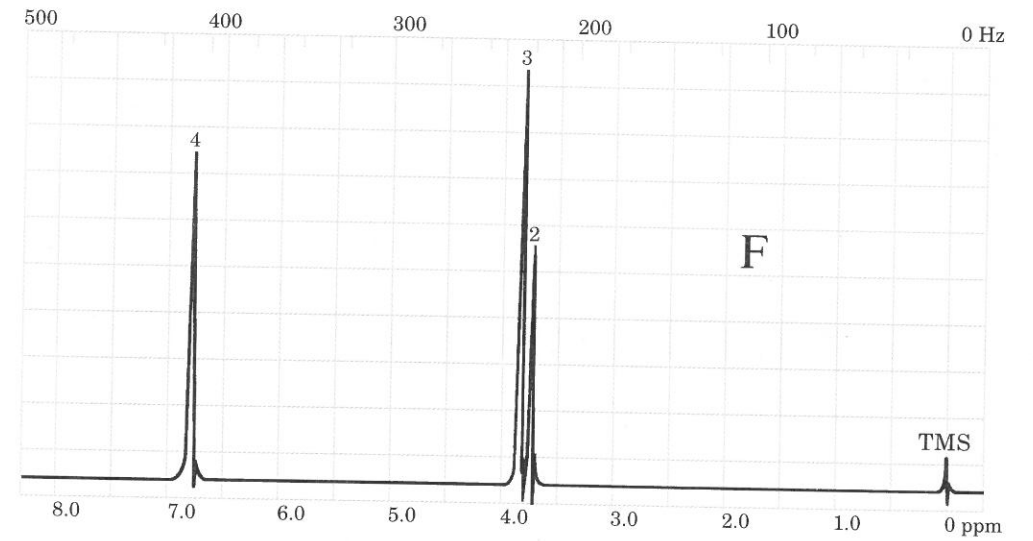
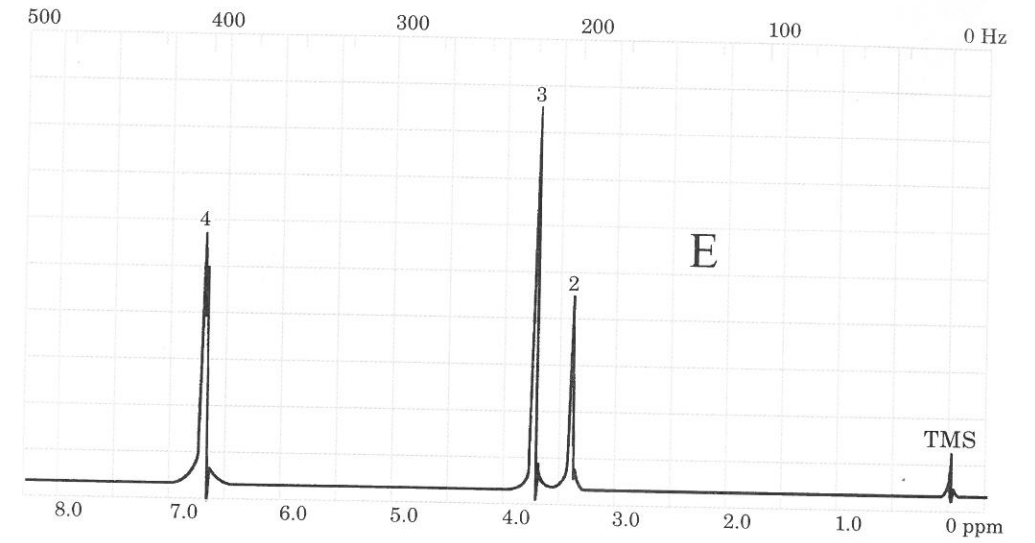


FIGURA 12.7 Spettri di rmn per il Problema 12.40.