CAPITOLO

3

Gli idrocarburi: reattività e meccanismi

Una regola imparata a memoria vale per i casi che conosci; un meccanismo capito vale anche per quelli che non hai ancora incontrato.

OBIETTIVI

1. Descrivere il meccanismo a catena dell'alogenazione radicalica degli alcani e prevederne la selettività.
2. Scrivere con le frecce curve il meccanismo dell'addizione elettrofila agli alcheni e spiegare la regola di Markovnikov con la stabilità dei carbocationi.
3. Prevedere prodotti e stereochimica di idratazione, alogenazione, idrogenazione, ossidazione e ozonolisi degli alcheni, e le addizioni degli alchini.
4. Riconoscere un composto aromatico con la regola di Hückel e calcolare l'energia di risonanza del benzene.
5. Spiegare il meccanismo della sostituzione elettrofila aromatica e prevedere l'effetto attivante e orientante dei sostituenti.

INDICE DEL CAPITOLO

3.1 Gli alcani: la sostituzione radicalica 2
3.2 Gli alcheni: l'addizione elettrofila 5
3.3 Dieni coniugati e alchini 12
3.4 L'aromaticità 13
3.5 La sostituzione elettrofila aromatica 16

Scienze naturali 5 · Parte I · La chimica organica: struttura, reattività, materiali · versione 1.0
Capitolo 3: Gli idrocarburi: reattività e meccanismi · pagine 71–98 del volume completo · estratto per lo studio

Il gas della cucina, la margarina, l'aspirina e il polistirolo hanno un antenato comune: un idrocarburo. Nel volume precedente hai visto che cosa fanno gli idrocarburi: gli alcani si alogenano alla luce, gli alcheni addizionano idrogeno, acqua e alogeni seguendo la regola di Markovnikov, il benzene preferisce la sostituzione all'addizione (vedi *Scienze naturali 4*, cap. 6). Erano regole da ricordare. In questo capitolo diventano conseguenze da capire.

Gli strumenti sono quelli del capitolo 1: elettroni che si spostano a coppie o uno alla volta, nucleofili ed elettrofili, intermedi più o meno stabili. Con essi seguirai tre grandi meccanismi, la sostituzione radicalica, l'addizione elettrofila e la sostituzione elettrofila aromatica, e scoprirai perché il benzene è così stabile.

3.1 Gli alcani: la sostituzione radicalica

Gli alcani hanno solo legami C–C e C–H, forti e quasi apolari: non offrono né cariche parziali marcate né coppie di elettroni disponibili, e quindi non attirano né nucleofili né elettrofili. Reagiscono soltanto con specie molto reattive, i **radicali**, che non cercano una carica ma un elettrone con cui completare la coppia.

DA RICORDARE

Richiamo: radicali e carbocationi

Un legame covalente si può rompere in modo **omolitico**, con un elettrone a ciascun frammento, che diventano radicali, oppure **eterolitico**, con la coppia che resta a uno solo dei due, e allora si formano ioni (vedi il capitolo 1). Lo spostamento di un elettrone si indica con una freccia a una sola punta, detta «ad amo»; quello di una coppia con una freccia curva a punta piena, che parte sempre da una coppia di elettroni (un doppietto libero o un legame) e arriva dove la coppia va a stare.

Radicali e carbocationi alchilici hanno lo stesso ordine di stabilità, terziario > secondario > primario > metile, perché i gruppi alchilici donano densità elettronica al carbonio povero di elettroni (effetto induttivo e iperconiugazione).

3.1.1 Un meccanismo a catena

Nel volume precedente l'alogenazione del metano era un'equazione complessiva, $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$. In realtà nessuna molecola di metano urta una molecola di cloro scambiando atomi in un colpo solo: la reazione procede in tre fasi (Figura 3.1), ed è il modello di tutte le reazioni radicaliche. Si chiama **alogenazione radicalica** la sostituzione di un atomo di H di un alcano con un alogeno attraverso intermedi radicalici.

- **Inizio.** La luce (o una temperatura di alcune centinaia di gradi) rompe in modo omolitico il legame più debole presente, Cl–Cl, e forma due atomi di cloro, cioè due radicali Cl·. Basta una piccola frazione di molecole: ogni radicale avvia una lunga serie di passaggi.
- **Propagazione.** Un radicale Cl· strappa un atomo di H al metano: si formano HCl e il radicale metile $\cdot CH_3$. Il radicale metile strappa a sua volta un atomo di Cl a una molecola di Cl_2: si formano il prodotto, CH_3Cl, e un nuovo Cl·, pronto a ricominciare. Sommando i due passaggi si ottiene l'equazione complessiva, e il radicale Cl· non compare perché si consuma e si rigenera.
- **Terminazione.** Due radicali che si incontrano si uniscono e formano una molecola normale: Cl· + ·Cl, $\cdot CH_3 + \cdot CH_3$ (che dà un po' di etano), $\cdot CH_3$ + Cl·. Poiché i radicali sono pochissimi rispetto alle molecole, questi incontri sono rari, e ogni radicale formato all'inizio compie in media migliaia di cicli di propagazione prima di sparire.

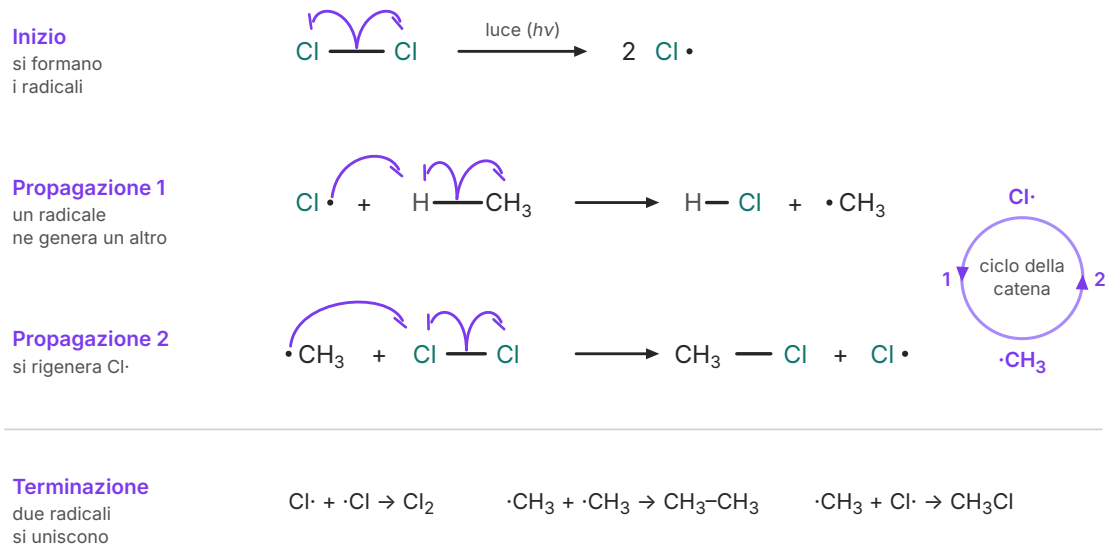


Figura 3.1 Il meccanismo dell'alogenazione radicalica del metano. Nell'inizio la luce rompe il legame Cl–Cl in modo omolitico; nei due passaggi di propagazione un radicale si consuma e se ne forma un altro, e il Cl· si rigenera a ogni giro (ciclo a destra); nella terminazione due radicali si uniscono.

Una reazione in cui un prodotto di un passaggio (qui il radicale) è il reagente del passaggio successivo, così che il processo si autoalimenta finché non mancano i reagenti o i radicali non si annullano a vicenda, è una **reazione a catena**. Al buio una miscela di metano e cloro non reagisce; basta un lampo di luce per far partire migliaia di trasformazioni per ogni fotone assorbito.

Il clorometano ha ancora tre atomi di H, e la sostituzione può proseguire fino a CCl_4; con il metano in grande eccesso prevale il prodotto monosostituito, perché un Cl· incontra molto più spesso una molecola di metano che una di clorometano.

ESEMPIO SVOLTO

Il bilancio energetico dei passaggi

Problema. Con le energie di dissociazione di legame (kJ/mol, a 298 K, valori arrotondati dal CRC Handbook) $H_3C–H$ 439, Cl–Cl 242, H–Cl 432, $H_3C–Cl$ 350, Br–Br 193, H–Br 366, $H_3C–Br$ 294, calcola ΔH dei due passaggi di propagazione per la clorurazione e per la bromurazione del metano.

Soluzione. In ogni passaggio si rompe un legame (energia spesa, +) e se ne forma uno (energia liberata, −).

- clorurazione, passaggio 1: $CH_4 + Cl\cdot \rightarrow \cdot CH_3 + HCl$: $\Delta H = 439 - 432 =$ **+7 kJ/mol**;
- clorurazione, passaggio 2: $\cdot CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$: $\Delta H = 242 - 350 =$ **−108 kJ/mol**;
- bromurazione: passaggio 1 = 439 − 366 = **+73 kJ/mol**; passaggio 2 = 193 − 294 = **−101 kJ/mol**.

Le somme, −101 kJ/mol per il cloro e −28 kJ/mol per il bromo, sono i ΔH delle reazioni complessive, e coincidono entro pochi kJ/mol con quelli calcolati dalle entalpie di formazione (vedi *Scienze naturali 4*, cap. 1). Il dato che conta per la velocità è però il primo passaggio: per il bromo è nettamente endotermico, quindi lento e, come vedrai, molto selettivo.

COLLEGAMENTI

Fisica: quanta energia porta un fotone?

Per rompere un legame Cl–Cl serve un fotone di energia almeno uguale a quella del legame. L'energia di un fotone è $E = h\nu$, dove ν è la frequenza e h la costante di Planck (in *Fisica 5* trovi la stessa relazione scritta $E = hf$). Per una sola molecola, 242 kJ/mol diventano 242 000 J/mol ÷ $6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1} = $4{,}02 \times 10^{-19}$ J, e la lunghezza d'onda massima utile è $\lambda = hc/E = 4{,}94 \times 10^{-7}$ m, cioè circa 494 nm.

Bastano quindi la luce violetta e blu e il vicino ultravioletto, che il cloro gassoso assorbe: per questo appare giallo-verde. Per il bromo, con 193 kJ/mol, il limite sale a circa 620 nm: la bromurazione parte anche con la luce visibile di una lampada.

3.1.2 Miscele di prodotti e selettività

Con un alcano che ha atomi di H di tipo diverso, l'alogenazione dà una miscela. Il propano, $CH_3CH_2CH_3$, ha sei H primari, sui carboni di estremità, e due H secondari, sul carbonio centrale. Se tutti gli H fossero strappati con la stessa facilità, si formerebbero 1-cloropropano e 2-cloropropano nel rapporto 6 : 2, cioè 75 % e 25 %. Alla luce e a 25 °C si ottengono invece circa il 45 % di 1-cloropropano e il 55 % di 2-cloropropano. Dividendo ciascuna percentuale per il numero

di H corrispondenti, la reattività di un singolo H secondario risulta (55/2)/(45/6) ≈ 3,7 volte quella di un H primario.

Il motivo è la stabilità del radicale che si forma: strappando un H secondario nasce un radicale secondario, più stabile di quello primario. Lo confermano le energie dei legami C–H, che diminuiscono dal metano (circa 439 kJ/mol) al legame primario dell'etano (circa 423), a quello secondario del propano (circa 414) e a quello terziario del 2-metilpropano (circa 404): più il radicale è stabile, meno costa formarlo. L'ordine di reattività degli atomi di H è quindi **terziario > secondario > primario**. Quando una reazione che potrebbe avvenire in più posizioni di una molecola ne preferisce una, si dice che mostra **regioselettività**.

Il bromo è molto più selettivo del cloro. Con il propano dà circa il 97 % di 2-bromopropano e solo il 3 % di 1-bromopropano: un H secondario reagisce circa 100 volte più in fretta di uno primario. La ragione sta nell'esempio svolto: il passaggio in cui il Br· strappa l'H è endotermico, e il suo stato di transizione, molto simile al radicale che si forma, «sente» pienamente la differenza di stabilità fra radicale primario e secondario. Il cloro, che reagisce in un passaggio quasi termoneutro, sceglie poco.

3.2 Gli alcheni: l'addizione elettrofila

Nel doppio legame C=C i due elettroni del legame π stanno sopra e sotto il piano della molecola, più lontani dai nuclei di quelli del legame σ: sono una nuvola di elettroni accessibile, e l'alchene si comporta da **nucleofilo**. Il suo partner naturale è un **elettrofilo**, come il protone di un acido. Una reazione in cui un elettrofilo e poi un nucleofilo si legano ai due carboni di un legame multiplo, che diventa semplice, è un'**addizione elettrofila**.

3.2.1 Il meccanismo con gli acidi alogenidrici

Prendiamo l'addizione di HBr al propene (Figura 3.2). Il meccanismo ha due passaggi.

1. **Attacco dell'elettrofilo.** La coppia di elettroni π attacca l'atomo di H di HBr, e contemporaneamente la coppia del legame H–Br passa interamente al bromo, che se ne va come ione bromuro, Br^-. Uno dei due carboni del doppio legame lega l'H; l'altro resta con tre soli legami e una carica positiva: si forma un **carbocatione**. È il passaggio lento, che determina la velocità.
2. **Attacco del nucleofilo.** Lo ione bromuro usa uno dei suoi doppietti per legarsi al carbonio positivo. Il passaggio è veloce, perché unisce due ioni di carica opposta.

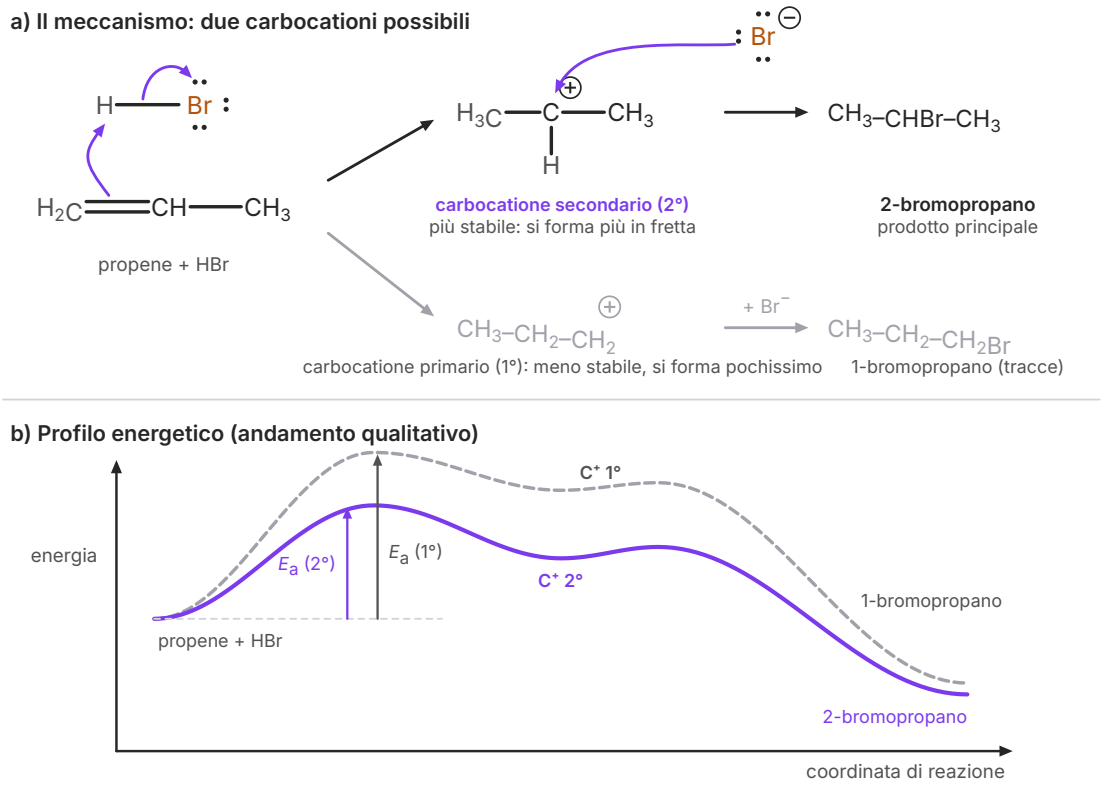


Figura 3.2 L'addizione elettrofila di HBr al propene. a) Il doppietto π attacca il protone e si forma un carbocatione; lo ione bromuro si lega poi al carbonio positivo. Dei due carbocationi possibili si forma quasi solo il secondario, più stabile. b) Lo stato di transizione che porta al carbocatione secondario ha energia più bassa: la sua energia di attivazione è minore e quella via è molto più veloce (profilo qualitativo, non in scala).

3.2.2 La regola di Markovnikov spiegata

Il propene non è simmetrico, e il protone può legarsi a uno dei due carboni del doppio legame. Se si lega al C1, il CH_2 terminale, la carica positiva resta sul C2, legato a due gruppi alchilici: si forma un carbocatione **secondario**. Se si lega al C2, la carica resta sul C1, legato a un solo gruppo alchilico: carbocatione **primario**. Lo stato di transizione del primo passaggio assomiglia al carbocatione che si sta formando, e quindi la via del carbocatione più stabile ha l'energia di attivazione più bassa (Figura 3.2b). Le due vie sono in competizione, e vince di gran lunga la più veloce: il prodotto è il 2-bromopropano.

Ecco il significato della regola di Markovnikov, che nel volume precedente era un'osservazione: nell'addizione di HX a un alchene asimmetrico l'H si lega al carbonio che ne ha già di più **perché** così si forma il carbocatione più stabile. Detta così, la regola vale anche dove la versione «conta gli idrogeni» non basta: in ogni addizione elettrofila l'elettrofilo si lega in modo da generare il carbocatione più stabile, e il nucleofilo si lega al carbonio che porta la carica positiva.

ERRORE FREQUENTE

La regola non è la spiegazione

«L'H va dove ci sono già più H» è l'enunciato della regola, non il suo perché: gli idrogeni non si attirano a vicenda. La spiegazione è la stabilità del carbocatione intermedio, e quindi la diversa energia di attivazione delle due vie. Un caso in cui serve il meccanismo, e non il conteggio: nell'1-fenilprop-1-ene, C_6H_5–CH=CH–CH_3, i due carboni del doppio legame hanno un H ciascuno, e la versione «conta gli idrogeni» non permette di prevedere nulla. Il meccanismo sì: se l'H si lega al carbonio lontano dall'anello, la carica positiva resta sul carbonio legato all'anello e si delocalizza per risonanza sugli elettroni π di questo, un carbocatione molto più stabile dell'altro, che è un semplice secondario. Con HBr si forma infatti l'(1-bromopropil)benzene, C_6H_5–CHBr–CH_2–CH_3.

3.2.3 Quando il carbocatione si trasforma

Un carbocatione può migliorare la propria situazione prima che arrivi il nucleofilo. Nell'addizione di HCl al 3-metilbut-1-ene, $(CH_3)_2$CH–CH=CH_2, il protone dà dapprima un carbocatione secondario sul C2. L'atomo di H legato al carbonio vicino, il C3, che è terziario, può allora spostarsi sul C2 portando con sé la propria coppia di elettroni: la carica positiva passa al C3 e il carbocatione diventa terziario. Si ottengono in quantità paragonabili il 2-cloro-3-metilbutano, «atteso», e il 2-cloro-2-metilbutano. Questa trasposizione (spostamento 1,2 di un idruro o di un gruppo metile) è una firma dei carbocationi: i prodotti trasposti indicano che la reazione passa per un carbocatione.

3.2.4 L'idratazione catalizzata dagli acidi

L'acqua da sola non si addiziona agli alcheni, perché è un elettrofilo troppo debole. Con un acido forte diluito, come H_2SO_4, la reazione avviene in tre passaggi: lo ione H_3O^+ cede un protone all'alchene e si forma il carbocatione più stabile; una molecola d'acqua, il nucleofilo presente in maggiore quantità, si lega al carbonio positivo con uno dei suoi doppietti e forma uno ione ossonio, R–OH_2^+; infine un'altra molecola d'acqua toglie un protone all'ossonio e lascia l'alcol. L'H_3O^+ consumato nel primo passaggio si riforma nel terzo: l'acido è un catalizzatore. Il risultato segue la regola di Markovnikov, e la reazione è un equilibrio: scaldando un alcol con acido concentrato si torna all'alchene (capitolo 4).

ESEMPIO SVOLTO

Dall'alchene all'alcol, e dai prodotti all'alchene

Problema. a) Scrivi il meccanismo e il prodotto dell'idratazione del 2-metilpropene, $(CH_3)_2C{=}CH_2$, in acido diluito. b) Un alchene C_5H_{10}, trattato con ozono e poi con zinco in acqua, dà propanone ed etanale. Qual è la sua struttura?

a) 1) Il doppietto π attacca un H di H_3O^+: il protone va sul CH_2 terminale, perché così la carica resta sul carbonio legato a tre gruppi CH_3 e si forma un carbocatione **terziario**, $(CH_3)_3C^+$. 2) Un doppietto dell'ossigeno di H_2O attacca il carbonio positivo: si forma $(CH_3)_3C{-}OH_2^+$. 3) Una molecola d'acqua toglie un H all'ossigeno positivo. Prodotto: **2-metilpropan-2-olo**, $(CH_3)_3C{-}OH$, e l'H_3O^+ è rigenerato.

b) L'ozonolisi spezza il doppio legame e trasforma ciascuno dei suoi due carboni in un C=O. Basta quindi «riattaccare» i due prodotti per i carboni carbonilici con un doppio legame: dal propanone, $(CH_3)_2C{=}O$, viene il frammento $(CH_3)_2C{=}$; dall'etanale, $CH_3CH{=}O$, il frammento $={CH}{-}CH_3$. L'alchene è $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3$, il **2-metilbut-2-ene** (5 atomi di C: 3 + 2, come richiesto).

3.2.5 L'addizione degli alogeni: lo ione alonio

Il bromo, Br_2, è una molecola apolare, ma avvicinandosi alla nuvola π di un alchene si polarizza: l'atomo più vicino diventa parzialmente positivo e si comporta da elettrofilo. Il doppietto π attacca questo atomo, mentre la coppia del legame Br–Br passa all'altro bromo, che si allontana come Br^-. Ma l'intermedio non è un carbocatione aperto: il bromo appena legato usa uno dei suoi doppietti per legarsi anche al secondo carbonio, e si forma un anello a tre atomi con il bromo positivo, lo **ione alonio** (qui ione bromonio; Figura 3.3). In questo modo tutti gli atomi conservano l'ottetto.

Lo ione bromonio blocca una faccia della molecola. Il Br^- può quindi attaccare uno dei due carboni solo dalla faccia opposta, aprendo l'anello: i due atomi di bromo finiscono da parti opposte. Un'addizione in cui i due nuovi gruppi entrano da facce opposte del piano del doppio legame si dice **addizione anti**; quando entrano dalla stessa faccia si parla di addizione sin. Con il cicloesene si ottiene solo il *trans*-1,2-dibromocicloesano, come coppia di enantiomeri in quantità uguali (vedi il capitolo 2), e mai l'isomero *cis*.

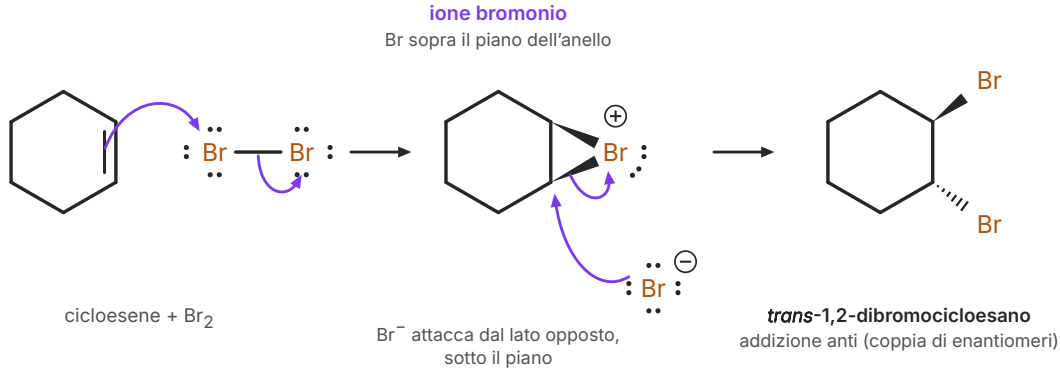


Figura 3.3 L'addizione di Br_2 al cicloesene. Il doppietto π attacca un atomo di bromo e si forma lo ione bromonio, con il bromo da un lato del piano dell'anello (cunei pieni). Lo ione bromuro può attaccare solo dal lato opposto: i due bromi risultano in *trans*. Si forma una miscela racemica dei due enantiomeri, perché l'attacco al primo o al secondo carbonio è ugualmente probabile.

La reazione è alla base del saggio con l'**acqua di bromo**, rosso-bruna, che un alchene decolora in pochi secondi. In acqua, però, il nucleofilo più abbondante è l'acqua stessa, che apre lo ione bromonio al posto del Br^-: si forma soprattutto una *bromoidrina*, con Br e OH su carboni vicini (dall'etene, il 2-bromoetanolo). È una conferma del meccanismo: se i due bromi entrassero in un colpo solo, l'acqua non potrebbe finire nel prodotto.

3.2.6 Idrogenazione, ossidazione e ozonolisi

L'**idrogenazione catalitica** addiziona H_2 al doppio legame su un metallo finemente suddiviso, come platino, palladio o nichel. Il metallo adsorbe sulla sua superficie sia l'idrogeno, rompendo il legame H–H, sia l'alchene, e i due atomi di H si trasferiscono uno dopo l'altro sulla **stessa faccia** della molecola, quella rivolta al metallo: è un'addizione sin. L'1,2-dimetilcicloesene dà così il *cis*-1,2-dimetilcicloesano. Non c'è un carbocatione, e il meccanismo non è un'addizione elettrofila: il catalizzatore offre una via a energia di attivazione molto più bassa (vedi *Scienze naturali 4*, cap. 2).

COLLEGAMENTI

Salute: dagli oli alle margarine

Gli oli vegetali sono liquidi perché le catene dei loro acidi grassi contengono doppi legami *cis*. Idrogenandoli in parte, l'industria ottiene grassi solidi e spalmabili come le margarine. Sul metallo, però, gli atomi di H arrivano uno alla volta: l'intermedio che ne ha ricevuto uno solo può restituire un H al catalizzatore e riformare il doppio legame, anche nella configurazione *trans*, più stabile. Nascono così gli acidi grassi *trans* di origine industriale; la forma delle loro catene, i loro effetti sulla salute e il limite che la legge europea ha posto al loro uso sono trattati nel capitolo 7.

Gli alcheni si ossidano facilmente. Con una soluzione **diluita e fredda di permanganato di potassio**, viola, il doppio legame diventa un diolo, con i due OH introdotti sulla stessa faccia (addizione sin): dal cicloesene si ottiene il *cis*-cicloesan-1,2-diolo. Il permanganato si riduce a diossido di manganese, un solido bruno. Per l'etene:

$$3\ CH_2{=}CH_2 + 2\ KMnO_4 + 4\ H_2O \rightarrow 3\ HOCH_2{-}CH_2OH + 2\ MnO_2 + 2\ KOH$$

La scomparsa del colore viola e la comparsa del precipitato bruno sono il **saggio di Baeyer**, che distingue un alchene da un alcano senza usare il bromo. Più drastica è l'**ozonolisi**: l'ozono, O_3, si addiziona al doppio legame e forma un intermedio instabile, l'ozonuro, che trattato con un riducente (zinco in acqua acida) si spezza in due composti carbonilici. Ogni carbonio del doppio legame diventa un C=O: da un carbonio con due gruppi alchilici si ottiene un chetone, da uno con un H un'aldeide, da un CH_2 terminale il metanale. Prima degli strumenti spettroscopici, l'ozonolisi era il modo più sicuro per stabilire **dove** si trova un doppio legame: si identificano i frammenti e si ricostruisce la molecola, come nell'esempio svolto.

Tabella 3.1 Le reazioni degli alcheni studiate in questo capitolo, con il loro meccanismo e la stereochimica.

Reagente	Prodotto (dal propene o dal cicloesene)	Meccanismo	Orientamento e stereochimica
HX (HCl, HBr)	2-alogenopropano	addizione elettrofila, carbocatione	Markovnikov; possibili trasposizioni
H_2O, H_3O^+ (catalizzatore)	propan-2-olo	addizione elettrofila, carbocatione	Markovnikov; equilibrio
Br_2, Cl_2	*trans*-1,2-dibromocicloesano	addizione elettrofila, ione alonio	addizione anti
Br_2 in acqua	bromoidrina	ione alonio aperto dall'acqua	anti; OH sul C più sostituito
H_2, Pt, Pd o Ni	propano; cicloesano	sulla superficie del catalizzatore	addizione sin
$KMnO_4$ diluito e freddo	*cis*-cicloesan-1,2-diolo	ossidazione	addizione sin; saggio di Baeyer
O_3, poi Zn/H_2O	etanale + metanale (dal propene)	scissione ossidativa	rompe il doppio legame
iniziatore radicalico	polietilene a bassa densità (dall'etene)	polimerizzazione radicalica	reazione a catena

3.2.7 La polimerizzazione radicalica

Il polietilene si produce anche con una reazione a catena radicalica, con le stesse tre fasi dell'alogenazione. Nell'**inizio** un **iniziatore radicalico**, una molecola con un legame debole come un perossido R–O–O–R, si rompe al calore in due radicali RO·. Nella **propagazione** il radicale attacca il doppio legame di una molecola di etene: con un elettrone del legame π forma un nuovo legame σ, e l'altro elettrone resta sul carbonio più lontano, che diventa a sua volta un radicale, $RO–CH_2–CH_2·$. Il radicale così allungato attacca un'altra molecola di etene, e così via, migliaia di volte. Nella **terminazione** due catene radicaliche si uniscono, oppure una cede all'altra un atomo di H (disproporzione).

Questa **polimerizzazione radicalica**, condotta ad alta pressione, dà il polietilene a bassa densità (LDPE): il radicale in crescita a volte strappa un H a un carbonio della propria catena, e la crescita riparte da lì formando una ramificazione. Le catene ramificate si impacchettano male e il materiale è morbido, adatto ai sacchetti; i catalizzatori di Ziegler e Natta danno invece catene lineari e ordinate (capitolo 6).

3.3 Dieni coniugati e alchini

3.3.1 I dieni coniugati

Quando due doppi legami sono separati da un solo legame semplice, come nel buta-1,3-diene, CH_2=CH–CH=CH_2, i quattro carboni sono tutti sp^2 e i loro orbitali p sono paralleli: gli elettroni π non sono chiusi in due doppi legami isolati, ma in parte **delocalizzati** sui quattro atomi. Un composto di questo tipo è un **diene coniugato**. Lo mostrano le misure: il legame centrale C2–C3 è lungo circa 148 pm, meno di un normale legame semplice (154 pm), e il diene è un po' più stabile di uno con due doppi legami isolati.

La coniugazione cambia anche le addizioni. Il protone di HBr si lega al C1 del butadiene, e si forma un carbocatione **allilico**, in cui la carica positiva è delocalizzata per risonanza fra il C2 e il C4. Lo ione bromuro può legarsi all'uno o all'altro: si ottengono il 3-bromobut-1-ene (*addizione 1,2*) e l'1-bromobut-2-ene (*addizione 1,4*). A bassa temperatura prevale l'1,2, che si forma più in fretta; a temperatura più alta, quando si raggiunge l'equilibrio, prevale l'1,4, più stabile: è la differenza fra controllo cinetico e controllo termodinamico (vedi *Scienze naturali 4*, cap. 2 e 3).

Un diene coniugato molto importante in natura è l'**isoprene**, il 2-metilbuta-1,3-diene, CH_2=C(CH_3)–CH=CH_2. Il suo scheletro di cinque atomi di carbonio è il mattone con cui le piante costruiscono i terpeni, come il limonene delle bucce d'agrume e il β-carotene delle carote, e la gomma naturale è un suo polimero, con tutti i doppi legami della catena in configurazione *cis* (capitolo 6).

3.3.2 Gli alchini: addizioni e acidità

Gli alchini danno le stesse addizioni elettrofile degli alcheni, ma il triplo legame ha due legami π e può addizionare una o due molecole di reagente. Con HBr il propino, CH_3C≡CH, dà prima il 2-bromopropene e poi, con un secondo equivalente, il 2,2-dibromopropano: entrambi i passaggi seguono la regola di Markovnikov, e i due bromi finiscono sullo stesso carbonio. Con H_2 e platino l'alchino diventa alcano; con un catalizzatore di palladio «avvelenato», detto di Lindlar, ci si ferma all'alchene *cis*: dal but-2-ino il (*Z*)-but-2-ene.

Gli alchini terminali, con un H legato al carbonio sp, hanno una proprietà che alcani e alcheni non hanno: sono debolmente acidi. Il pK_a dell'etino è circa 25 (appendice, Tabella C.1). È circa 10^9 volte meno acido dell'etanolo (pK_a ≈ 16), ma enormemente più degli alcani e degli alcheni. La ragione è la base coniugata: nell'anione la coppia di elettroni occupa un orbitale sp, che ha il 50 % di carattere s e tiene gli elettroni più vicini al nucleo rispetto a un orbitale sp^2 o sp^3. Una base molto forte come lo ione ammiduro, NH_2^-, strappa il protone e forma uno **ione acetiluro**, R–C≡C^-, un nucleofilo al carbonio: sostituendo l'alogeno di un alogenoderivato con il meccanismo S_N2 (capitolo 4), forma un nuovo legame C–C.

3.4 L'aromaticità

Nel volume precedente il benzene era un anello di sei carboni sp^2 con sei elettroni π delocalizzati. Restano due domande: quanto vale, in energia, quella delocalizzazione, e perché alcuni anelli ne godono e altri no.

3.4.1 Quanto è stabile il benzene

Le entalpie di idrogenazione permettono di misurarlo (Figura 3.4). Il cicloesene, con un doppio legame, libera circa 120 kJ/mol diventando cicloesano. Se il benzene fosse davvero un «cicloesatriene» con tre doppi legami indipendenti, la sua idrogenazione completa dovrebbe liberare circa 3 × 120 = 360 kJ/mol. Ne libera invece circa 208: il benzene sta circa **150 kJ/mol** più in basso della molecola ipotetica con i doppi legami localizzati. Questa differenza è la sua **energia di risonanza**, la stabilizzazione dovuta alla delocalizzazione degli elettroni π. Il cicloesa-1,3-diene, che è un diene coniugato ma non un anello completamente coniugato, guadagna appena qualche kJ/mol (circa 232 contro 240 attesi).

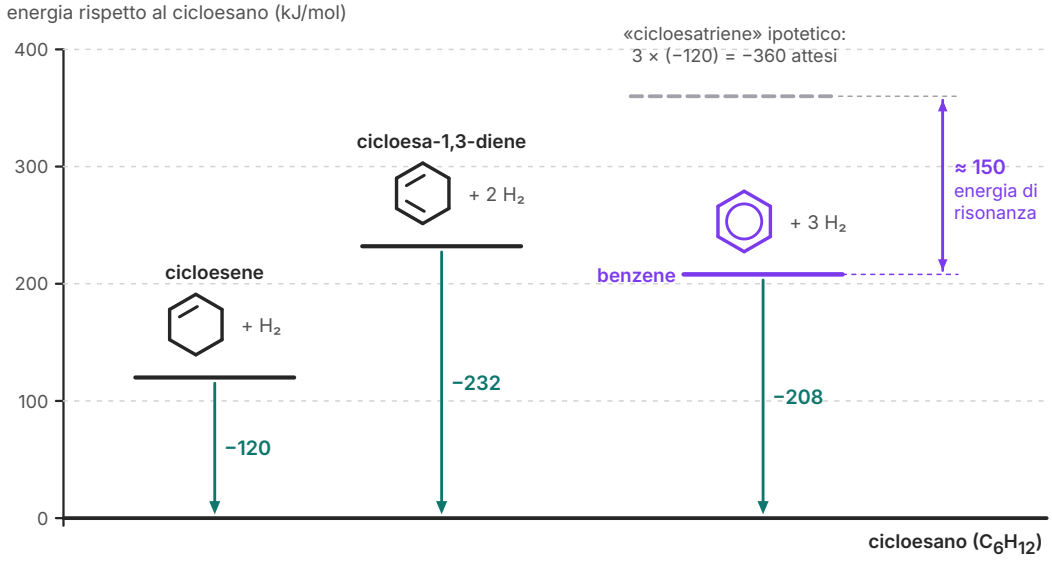


Figura 3.4 Le entalpie di idrogenazione del cicloesene, del cicloesa-1,3-diene e del benzene fino al cicloesano (valori circa, in kJ/mol). Il benzene, con tre doppi legami nella formula di Kekulé, libera meno energia del diene, che ne ha due: rispetto al «cicloesatriene» ipotetico è stabilizzato di circa 150 kJ/mol.

Questa riserva di stabilità spiega il comportamento descritto nel volume precedente: un'addizione distruggerebbe il sistema delocalizzato, una sostituzione lo lascia intatto. Il benzene non decolora l'acqua di bromo, non reagisce con il permanganato diluito e si idrogena solo in condizioni molto più drastiche di un alchene.

ERRORE FREQUENTE

Il benzene non «oscilla» fra due strutture

Le due formule di Kekulé non sono due molecole che si scambiano rapidamente, né lo stesso benzene in due istanti diversi: sono due strutture limite, due disegni imperfetti di un'unica molecola reale, l'ibrido di risonanza, che esiste sempre e soltanto in una forma, con sei legami carbonio–carbonio uguali. La doppia freccia ↔ della risonanza non indica un equilibrio (che si scrive ⇄), ma la necessità di più disegni per descrivere una sola struttura.

3.4.2 La regola di Hückel

Che cosa rende speciale l'anello del benzene? Nel 1931 il fisico e chimico tedesco Erich Hückel, applicando la nuova meccanica quantistica agli elettroni π degli anelli, trovò una risposta generale. Una molecola è aromatica se soddisfa quattro condizioni, riassunte nel riquadro «In sintesi». Si chiama **aromaticità** la particolare stabilità di un anello piano, completamente coniugato, con un numero di elettroni π uguale a $4n + 2$ (con $n = 0, 1, 2 \ldots$): 2, 6, 10, 14 elettroni π. Questa condizione numerica è la **regola di Hückel**.

IN SINTESI

Quando un anello è aromatico

- è **ciclico**;
- è **piano**;
- è **completamente coniugato**: ogni atomo dell'anello ha un orbitale p perpendicolare al piano (nessun carbonio sp^3 nell'anello);
- contiene **$4n + 2$ elettroni π** (regola di Hückel): 6 per il benzene ($n = 1$), 10 per il naftalene ($n = 2$).

Un anello piano e coniugato con $4n$ elettroni π (4, 8 …) non è stabilizzato ma, al contrario, destabilizzato: il ciclobutadiene, con 4 elettroni π, è così instabile che si osserva solo a temperature bassissime.

La regola funziona anche per gli ioni. Il ciclopentadiene, C_5H_6, non è aromatico perché ha un CH_2 sp^3 nell'anello; ma se perde un protone da quel carbonio, l'anione ciclopentadienuro, $C_5H_5^-$, ha cinque atomi sp^2 e sei elettroni π (quattro dei due doppi legami e due della carica negativa): è aromatico, e per questo il ciclopentadiene è un acido insolitamente forte per un idro-

carburo. Lo è anche il catione tropilio, $C_7H_7^+$ (sette atomi, sei elettroni π). Il cicloottatetraene, C_8H_8, con otto elettroni π, non lo è: si piega a forma di vasca e addiziona il bromo come un alchene.

3.4.3 Gli eterocicli aromatici

Anche anelli che contengono un atomo diverso dal carbonio, azoto, ossigeno o zolfo, possono essere aromatici: sono gli **eterocicli aromatici** (Figura 3.5). Il punto decisivo è contare bene gli elettroni π, chiedendosi per ogni eteroatomo se il suo doppietto libero fa parte del sistema π oppure sta nel piano dell'anello.

- Nella **piridina**, C_5H_5N, l'azoto sostituisce un CH del benzene: partecipa a un doppio legame con il suo orbitale p, e il suo doppietto libero, in un orbitale sp^2 nel piano, non serve all'aromaticità. È disponibile per legare un protone: la piridina è una base, più debole dell'ammoniaca.
- Nel **pirrolo**, C_4H_4NH, l'anello ha cinque atomi; i due doppi legami portano quattro elettroni π, e il doppietto dell'azoto, in un orbitale p, completa il sestetto. Se l'azoto legasse un protone, quel doppietto uscirebbe dal sistema π e l'aromaticità andrebbe perduta: per questo il pirrolo, a differenza della piridina, non si comporta da base.
- Nel **furano**, C_4H_4O, l'ossigeno ha due doppietti: uno entra nel sistema π, l'altro resta nel piano.
- L'**imidazolo** ha due azoti: uno «tipo pirrolo», con il doppietto nel sestetto, e uno «tipo piridina», con il doppietto disponibile. È l'anello della catena laterale dell'istidina, che a pH vicino a 7 può legare e cedere un protone: per questo l'istidina compare nei siti attivi di molti enzimi (capitolo 8).
- La **pirimidina** (due azoti «tipo piridina» in un anello a sei) e la **purina** (una pirimidina fusa con un imidazolo, 10 elettroni π) sono gli scheletri delle basi azotate degli acidi nucleici: citosina, timina e uracile derivano dalla pirimidina, adenina e guanina dalla purina (vedi *Scienze naturali 3*, cap. 13). Anelli piani e aromatici si impilano l'uno sull'altro, ed è anche questo impilamento a stabilizzare la doppia elica.

ERRORE FREQUENTE

Non ogni azoto è basico

Pirrolo e piridina contengono entrambi un azoto con un doppietto, ma solo la piridina è una base. Il doppietto del pirrolo fa parte del sestetto aromatico: usarlo per legare un H^+ costerebbe l'energia di risonanza. Per decidere se un azoto in un anello è basico, chiediti sempre dove sta il suo doppietto: nel piano (basico, come nella piridina) o nel sistema π (non basico, come nel pirrolo).

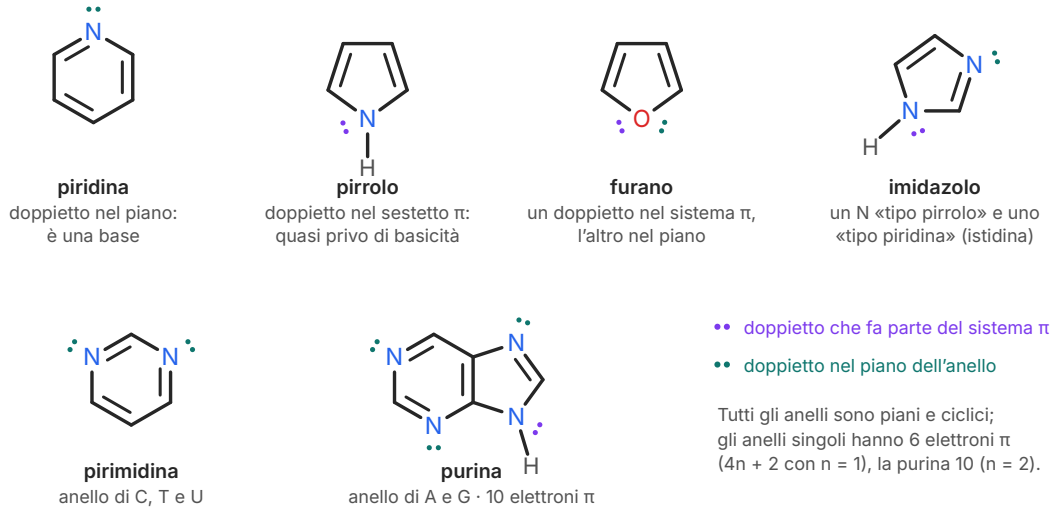


Figura 3.5 Alcuni eterocicli aromatici. In viola i doppietti che fanno parte del sistema π, in verde quelli nel piano dell'anello, che restano disponibili per legare un protone. Gli altri doppietti dell'ossigeno e i doppietti non coinvolti non sono disegnati.

3.5 La sostituzione elettrofila aromatica

Il benzene è ricco di elettroni π come un alchene, e come un alchene è attaccato dagli elettrofili; ma, per conservare l'aromaticità, alla fine perde un protone invece di legare un nucleofilo. La reazione in cui un elettrofilo prende il posto di un atomo di H legato a un anello aromatico è la **sostituzione elettrofila aromatica**.

3.5.1 Il meccanismo generale

Il meccanismo ha sempre due passaggi (Figura 3.6).

1. **Attacco dell'elettrofilo.** Una coppia di elettroni π dell'anello forma un legame con l'elettrofilo E^+. Il carbonio attaccato diventa sp^3, con un H e un E; la carica positiva si distribuisce per risonanza sui tre carboni in posizione orto e para rispetto a esso. Questo carbocatione delocalizzato si chiama **ione arenio**, o complesso σ. Non è più aromatico, e per questo il primo passaggio è lento e determina la velocità: l'elettrofilo deve essere forte, e quasi sempre serve un catalizzatore che lo generi.
2. **Perdita del protone.** Una base presente nella miscela strappa l'H legato al carbonio sp^3; la coppia del legame C–H rientra nell'anello e ricostituisce il sestetto aromatico. Il passaggio è

veloce, perché restituisce l'energia di risonanza.

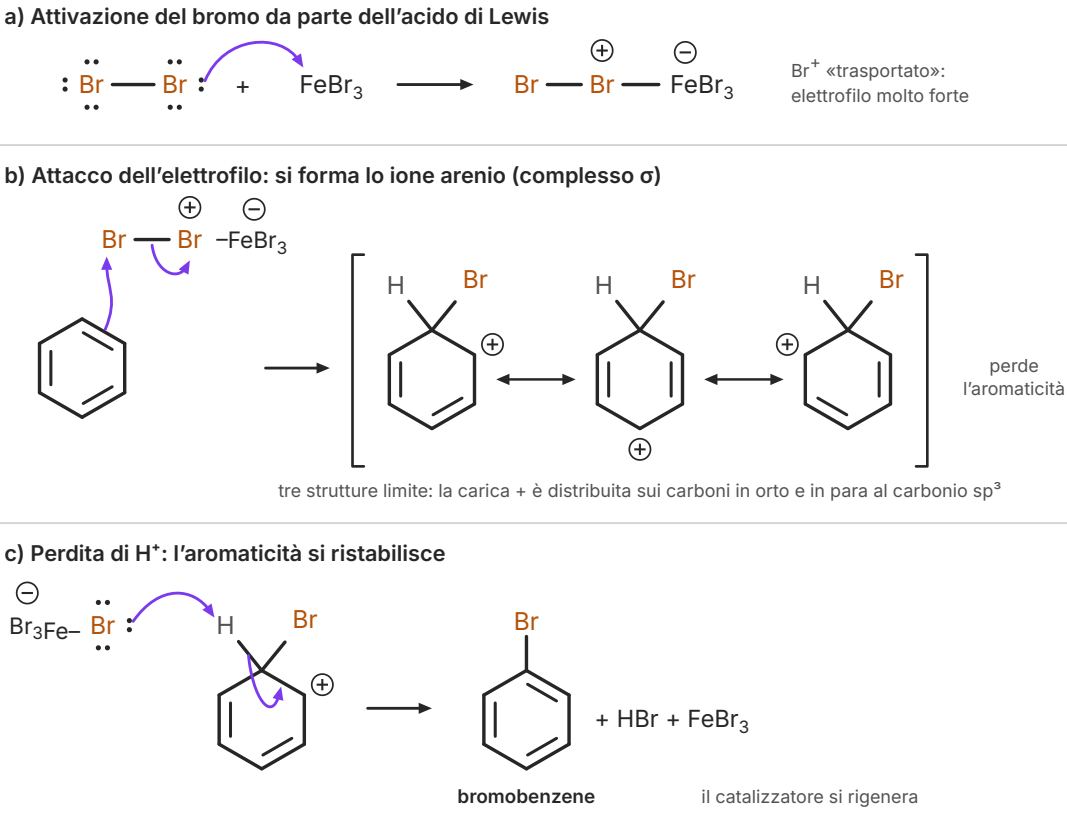


Figura 3.6 Il meccanismo della bromurazione del benzene. a) $FeBr_3$, un acido di Lewis, accetta un doppietto del bromo e ne polarizza il legame. b) L'anello attacca il bromo esterno e si forma lo ione arenio, descritto da tre strutture limite. c) Lo ione $FeBr_4^-$ strappa il protone: l'anello torna aromatico, si formano bromobenzene e HBr, e il catalizzatore si rigenera.

3.5.2 Alogenazione, nitrazione, solfonazione

Le reazioni si distinguono per il modo in cui si genera l'elettrofilo.

- **Alogenazione.** Il bromo da solo è un elettrofilo troppo debole per il benzene. Il catalizzatore, $FeBr_3$ (o $FeCl_3$ e $AlCl_3$ per il cloro), è un acido di Lewis: accetta un doppietto di un atomo di bromo e rende l'altro fortemente positivo. Equazione complessiva: $C_6H_6 + Br_2 \rightarrow C_6H_5Br + HBr$.
- **Nitrazione.** Con una miscela di acido nitrico e acido solforico concentrati, l'acido solforico, più forte, protona l'acido nitrico, che perde una molecola d'acqua: si forma lo ione nitronio, NO_2^+, un elettrofilo molto forte. Nel complesso $HNO_3 + 2\ H_2SO_4 \rightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2\ HSO_4^-$. Il

benzene dà il nitrobenzene, $C_6H_5NO_2$, da cui per riduzione si ottiene l'anilina, l'ammina aromatica che incontrerai nel capitolo 5.

- **Solfonazione.** Con acido solforico concentrato contenente SO_3 (oleum) l'elettrofilo è il triossido di zolfo, e si forma l'acido benzensolfonico, $C_6H_5SO_3H$. A differenza delle altre, la reazione è reversibile. I sali sodici di acidi alchilbenzensolfonici a catena lunga sono i tensioattivi più comuni nei detersivi per bucato.

3.5.3 Le reazioni di Friedel–Crafts

Nel 1877 il chimico francese Charles Friedel e lo statunitense James Crafts scoprirono che il cloruro di alluminio, $AlCl_3$, permette di legare all'anello un gruppo di carbonio: è uno dei pochi modi di formare un legame C–C su un anello aromatico. Nell'**alchilazione** l'$AlCl_3$ strappa l'alogeno a un alogenuro alchilico, R–Cl, e genera un carbocatione (o un complesso che si comporta come tale), che attacca l'anello: $C_6H_6 + CH_3Cl \rightarrow C_6H_5CH_3 + HCl$. Nell'**acilazione** il reagente è un cloruro acilico, R–CO–Cl, e l'elettrofilo è lo ione acilio, $R–C{\equiv}O^+$, stabilizzato per risonanza; il prodotto è un chetone aromatico. Dal cloruro di etanoile (cloruro di acetile) si ottiene l'1-feniletanone (acetofenone). La **reazione di Friedel–Crafts** è dunque l'alchilazione o l'acilazione di un anello aromatico catalizzata da un acido di Lewis.

L'alchilazione ha tre limiti, tutti spiegati dal meccanismo. Il carbocatione può trasporsi: con l'1-cloropropano si ottiene soprattutto isopropilbenzene, non propilbenzene. Il gruppo alchilico introdotto rende l'anello più reattivo (lo vedrai fra poco), e la reazione tende a proseguire con più sostituzioni. Infine, non avviene su anelli che portano gruppi fortemente disattivanti come $–NO_2$. L'acilazione non ha i primi due limiti: lo ione acilio non trasporne, e il gruppo acilico rende l'anello meno reattivo, così che la reazione si ferma al primo prodotto. La sintesi industriale dell'ibuprofene (capitolo 2) comincia proprio con un'acilazione di Friedel–Crafts.

3.5.4 Nomenclatura dei benzeni disostituiti

Con due sostituenti sull'anello sono possibili tre isomeri, distinti dai locanti: 1,2 (prefisso tradizionale *orto*-, abbreviato *o*-), 1,3 (*meta*-, *m*-) e 1,4 (*para*-, *p*-). I tre dimetilbenzeni sono l'1,2-, l'1,3- e l'1,4-dimetilbenzene, cioè l'*o*-, il *m*- e il *p*-xilene. Quando uno dei sostituenti dà il nome base, come –OH nel fenolo o $–CH_3$ nel toluene, il suo carbonio è il C1: 4-nitrofenolo, 3-bromotoluene. Gli stessi termini indicano le posizioni rispetto a un sostituente già presente.

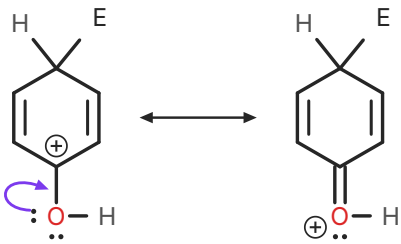
3.5.5 L'effetto dei sostituenti

Un sostituente già presente sull'anello cambia la velocità della seconda sostituzione e decide dove questa avviene. Il fenolo reagisce con l'acqua di bromo a temperatura ambiente e senza catalizzatore, formando subito un precipitato bianco di 2,4,6-tribromofenolo: $C_6H_5OH + 3\ Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3OH + 3\ HBr$. Il nitrobenzene, al contrario, si nitra di nuovo solo scaldando a lungo con gli acidi concentrati, e dà soprattutto l'1,3-dinitrobenzene. Un sostituente che rende l'anello più

reattivo del benzene è un **gruppo attivante**; uno che lo rende meno reattivo è un **gruppo disattivante**.

La spiegazione è nello ione arenio (Figura 3.7). Se l'elettrofilo attacca in orto o in para rispetto a un sostituente, una delle tre strutture limite dello ione arenio ha la carica positiva proprio sul carbonio che porta il sostituente; se attacca in meta, questo non succede mai. Un gruppo che dona elettroni stabilizza molto quella struttura e quindi favorisce l'attacco in orto e in para: –OH e $–NH_2$ lo fanno per risonanza (effetto +*M*), mettendo in comune un doppietto e dando una quarta struttura limite in cui tutti gli atomi hanno l'ottetto; $–CH_3$ e gli altri gruppi alchilici, più debolmente, per effetto induttivo, perché la carica finisce su un carbonio terziario. Un gruppo che attrae elettroni, come $–NO_2$, –COOH, –CHO o $–SO_3H$, destabilizza tutti gli ioni arenio, ma soprattutto quelli dell'attacco in orto e in para, dove la carica positiva si troverebbe accanto a un atomo già positivo o povero di elettroni: l'attacco in meta è il «meno peggio». Un sostituente che dirige il secondo elettrofilo verso certe posizioni è un **gruppo orientante**, orto/para-orientante o meta-orientante.

a) –OH, attacco in para: una struttura limite in più (attivante, orto/para-orientante)

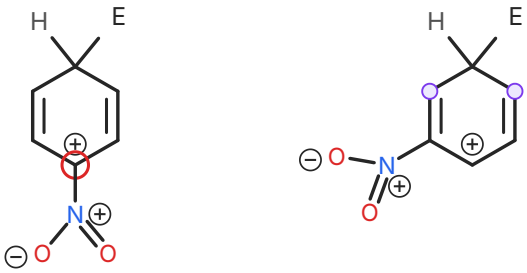


(più altre due strutture limite, con + in orto)

Il doppietto dell'ossigeno entra nell'anello: in questa struttura ogni atomo ha l'ottetto. Lo ione arenio è molto stabilizzato (+M).

Lo stesso vale per l'attacco in orto, ma non per quello in meta, dove la carica non arriva mai sul C–OH.

b) –NO_2 (disattivante, meta-orientante)



attacco in para: in una struttura la carica + è accanto a N^+

attacco in meta: la carica + (qui e sui carboni segnati) non è mai sul C–NO_2

Il gruppo –NO_2 attrae elettroni dall'anello (–I, –M): tutti gli ioni arenio sono destabilizzati, ma quelli dell'attacco in orto e in para molto più di quello in meta.

Figura 3.7 Perché un sostituente orienta. a) Nell'attacco in para al fenolo, una struttura limite ha la carica sul carbonio legato all'ossigeno, che cede un doppietto: si forma una struttura in più, con l'ottetto su ogni atomo. b) Con –NO_2 l'attacco in para porta in una struttura la carica positiva accanto all'azoto positivo; l'attacco in meta la tiene sempre lontana. E indica l'elettrofilo; le coppie solitarie del gruppo nitro non sono disegnate.

Gli alogeni sono il caso intermedio: attraggono elettroni per effetto induttivo (*–I*), più forte, e quindi disattivano l'anello; ma hanno doppietti liberi che, come quelli dell'ossigeno, stabilizzano lo ione arenio dell'attacco in orto e in para (*+M*). Il clorobenzene reagisce più lentamente del benzene, e dà prodotti orto e para. La Tabella 3.2 riassume i casi più comuni.

Tabella 3.2 L'effetto dei sostituenti più comuni sulla sostituzione elettrofila aromatica.

Sostituente	Effetto elettronico prevalente	Reattività rispetto al benzene	Orientamento
–OH, $–NH_2$, $–OCH_3$	dona per risonanza (+*M*)	fortemente attivante	orto, para
$–CH_3$ e altri alchili	dona per effetto induttivo (+*I*)	debolmente attivante	orto, para
–F, –Cl, –Br, –I	attrae (–*I*) più di quanto doni (+*M*)	debolmente disattivante	orto, para
–CHO, –COR, –COOH	attrae (–*I*, –*M*)	disattivante	meta
$–NO_2$, $–SO_3H$, –CN	attrae fortemente (–*I*, –*M*)	fortemente disattivante	meta

ESEMPIO SVOLTO

L'ordine delle reazioni conta

Problema. a) Quali prodotti dà la nitrazione del metilbenzene (toluene)? b) Partendo dal benzene, come si prepara l'1-bromo-3-nitrobenzene? E l'1-bromo-4-nitrobenzene?

a) $–CH_3$ è attivante e orto/para-orientante: il toluene si nitra più facilmente del benzene e dà una miscela di **1-metil-2-nitrobenzene** e **1-metil-4-nitrobenzene** (2-nitrotoluene e 4-nitrotoluene), con pochissimo isomero meta.

b) I due sostituenti sono in meta fra loro: serve un gruppo meta-orientante già sull'anello, e fra Br e NO_2 solo il gruppo nitro lo è. Quindi **prima la nitrazione** (HNO_3/H_2SO_4, nitrobenzene), **poi la bromurazione** ($Br_2/FeBr_3$, con riscaldamento perché l'anello è disattivato), che avviene in meta. Per l'isomero 1,4 si inverte l'ordine: **prima la bromurazione**, poi la nitrazione del bromobenzene, che dà orto e para; il prodotto para si separa dall'orto, per esempio per cristallizzazione.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Alcano, alchene o aromatico? Il saggio con il permanganato

Scopo. Distinguere un alcano, un alchene e un idrocarburo aromatico dalla loro reattività verso un ossidante debole, e collegare il risultato alla struttura.

Materiali. Cicloesano, cicloesene, limonene (o olio essenziale di arancia, che ne contiene molto); soluzione acquosa molto diluita di permanganato di potassio (circa 0,01 mol/L); provette con tappo, portaprovette, pipette Pasteur, cilindro graduato da 10 mL. Per la dimostrazione dell'insegnante: metilbenzene (toluene).

Procedimento. 1) In tre provette metti 1 mL di ciascun idrocarburo. 2) Aggiungi a ciascuna 2 mL di permanganato, tappa e agita per 30 s: i due liquidi non si mescolano, e l'agitazione mette a contatto le fasi. 3) Osserva il colore dopo 1 e dopo 5 minuti. 4) Nelle provette in cui il colore è scomparso aggiungi altri 2 mL di permanganato e agita: il colore scompare di nuovo? 5) Dimostrazione: sotto cappa, l'insegnante ripete il saggio con 1 mL di toluene.

Sicurezza. Occhiali e guanti di nitrile per tutta l'esperienza; usa solo le piccole quantità indicate e non annusare i campioni (il cicloesene è nocivo anche a contatto con la pelle). Cicloesano, cicloesene, limonene e toluene sono infiammabili: nessuna fiamma libera nel laboratorio; lavora in un locale ben aerato o sotto cappa. Il toluene è nocivo e lo maneggia solo l'insegnante. Il permanganato è un ossidante e macchia pelle e tessuti. Tutti i residui vanno nel contenitore dei rifiuti organici, non nel lavandino.

Risultati attesi e domande. Con il cicloesene il viola scompare in pochi secondi e si forma un precipitato bruno di MnO_2; con il limonene succede lo stesso; nelle provette che hanno reagito anche il secondo permanganato si decolora, perché l'idrocarburo è in grande eccesso; con il cicloesano e con il toluene il colore resta. Perché il cicloesano non reagisce? Perché, a parità di moli, il limonene consumerebbe circa il doppio del permanganato necessario per il cicloesene (suggerimento: guarda la sua formula)? Perché il toluene, che nella formula di Kekulé ha tre doppi legami, si comporta come l'alcano?

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Gli IPA e la cancerogenesi

Nel 1775 il chirurgo londinese Percivall Pott osservò che il cancro dello scroto era insolitamente frequente fra gli spazzacamini, che da bambini passavano anni a contatto con la fuliggine: è considerato il primo caso documentato di un tumore legato all'ambiente di lavoro. Nel Novecento il responsabile principale fu identificato negli **idrocarburi policiclici aromatici** (IPA), anelli benzenici fusi che si formano nelle combustioni incomplete. Il più studiato è il benzo[*a*]pirene, $C_{20}H_{12}$, con cinque anelli, presente nel fumo di tabacco, nei gas di scarico e nei cibi carbonizzati; l'Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC) lo classifica come cancerogeno per l'uomo (gruppo 1).

Il paradosso è che il benzo[*a*]pirene di per sé è poco reattivo: diventa pericoloso perché le nostre cellule cercano di eliminarlo. Gli enzimi del citocromo P450, che rendono le molecole apolari più solubili in acqua aggiungendo atomi di ossigeno, lo trasformano in un **epossido** (un anello a tre atomi con un ossigeno, capitolo 4); dopo altre due tappe si forma un diolo-epossido, molto reattivo, che si lega in modo covalente al DNA, soprattutto all'azoto del gruppo amminico della guanina. Durante la replicazione la base modificata viene letta male, e compaiono mutazioni (vedi *Scienze naturali 3*, cap. 14). Nel 1996 M. F. Denissenko, A. Pao, M. Tang e G. P. Pfeifer mostrarono, sulla rivista *Science*, che il diolo-epossido si lega preferenzialmente alle guanine di alcuni codoni del gene *TP53* (157, 248 e 273), gli stessi in cui si concentrano le mutazioni nei tumori polmonari dei fumatori: un legame diretto fra una reazione chimica e una malattia.

SINTESI

- L'alogenazione degli alcani è una reazione a catena radicalica: l'inizio forma i radicali (luce, rottura omolitica di X–X), la propagazione li consuma e li rigenera, la terminazione li unisce.
- Gli atomi di H si sostituiscono con facilità crescente da primario a secondario a terziario, come la stabilità dei radicali; il bromo, che reagisce in un passaggio endotermico, è molto più selettivo del cloro.
- Gli alcheni sono nucleofili: nell'addizione elettrofila di HX il doppietto π lega l'H^+, si forma un carbocatione e il nucleofilo si lega al carbonio positivo.
- La regola di Markovnikov si spiega con la stabilità del carbocatione intermedio; i carbocationi possono trasporsi verso forme più stabili.
- L'idratazione catalizzata dagli acidi passa per un carbocatione e dà l'alcol di Markovnikov; l'addizione degli alogeni passa per lo ione alonio ed è anti.
- L'idrogenazione catalitica e l'ossidazione con $KMnO_4$ diluito sono addizioni sin; l'ozonolisi spezza il doppio legame e permette di localizzarlo.
- La polimerizzazione radicalica dell'etene ha inizio, propagazione e terminazione come l'alogenazione; dà il polietilene ramificato a bassa densità.
- Nei dieni coniugati gli elettroni π sono in parte delocalizzati; gli alchini addizionano uno o due equivalenti di reagente, e quelli terminali sono debolmente acidi ($pK_a \approx 25$).
- Il benzene è stabilizzato di circa 150 kJ/mol (energia di risonanza); un anello è aromatico se è ciclico, piano, completamente coniugato e ha $4n + 2$ elettroni π (regola di Hückel, 1931).
- Negli eterocicli aromatici un doppietto dell'eteroatomo può far parte del sestetto (pirrolo, non basico) o restare nel piano (piridina, basica); pirimidina e purina sono gli scheletri delle basi del DNA.
- Nella sostituzione elettrofila aromatica l'elettrofilo forma lo ione arenio, che poi perde H^+: alogenazione, nitrazione, solfonazione e reazioni di Friedel–Crafts differiscono per il modo di generare l'elettrofilo.
- I gruppi che donano elettroni attivano l'anello e orientano in orto e para; quelli che li attraggono lo disattivano e orientano in meta; gli alogeni disattivano ma orientano in orto e para.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● Nella fase di inizio della clorurazione radicalica del metano:

   A. un radicale Cl· strappa un H al metano

   B. la luce rompe in modo omolitico il legame Cl–Cl

   C. due radicali si uniscono e formano Cl_2

   D. il metano perde uno ione idruro, H^-

2. ● Quale carbocatione è il più stabile?

   A. CH_3^+
   B. $CH_3CH_2^+$
   C. $(CH_3)_2CH^+$
   D. $(CH_3)_3C^+$

3. ● Il prodotto principale dell'addizione di HBr al 2-metilpropene è:

   A. 2-bromo-2-metilpropano
   B. 1-bromo-2-metilpropano
   C. 1,2-dibromo-2-metilpropano
   D. 2-metilpropan-2-olo

4. ●● L'addizione di Br_2 al cicloesene dà:

   A. solo il *cis*-1,2-dibromocicloesano
   B. una miscela uguale di *cis* e *trans*
   C. il *trans*-1,2-dibromocicloesano, come coppia di enantiomeri
   D. il bromocicloesene e HBr

5. ●● Quale di queste specie è aromatica?

   A. il cicloottatetraene, C_8H_8
   B. il ciclobutadiene, C_4H_4
   C. l'anione ciclopentadienuro, $C_5H_5^-$
   D. il cicloesa-1,3-diene, C_6H_8

6. ● Nella nitrazione del benzene l'elettrofilo che attacca l'anello è:

   A. lo ione nitronio, NO_2^+
   B. l'acido nitrico, HNO_3
   C. lo ione nitrato, NO_3^-
   D. lo ione idrogenosolfato, HSO_4^-

7. ● Rispetto al benzene, il gruppo $-CH_3$ del toluene è:

   A. disattivante e meta-orientante
   B. disattivante e orto/para-orientante
   C. attivante e meta-orientante
   D. attivante e orto/para-orientante

8. ●● L'ozonolisi del but-2-ene (seguita da Zn in acqua) dà:

   A. propanone e metanale
   B. due molecole di etanale
   C. acido etanoico
   D. butanale

9. ●● Quale sostituente rende l'anello meno reattivo del benzene ma orienta in orto e para?
   A. –OH
   B. $-NO_2$
   C. –CHO
   D. –Cl

Vero o falso

10. ● La regola di Markovnikov si spiega così: l'atomo di H va sul carbonio che ha già più atomi di H perché gli idrogeni si attraggono.

11. ● Nella terminazione di una reazione a catena radicalica due radicali si uniscono e la catena si interrompe.

12. ●● Il benzene decolora l'acqua di bromo con la stessa rapidità del cicloesene.

13. ●● Il pirrolo è una base più forte della piridina, perché il suo azoto è legato a un atomo di H.

14. ● Nell'alogenazione radicalica degli alcani il bromo è più selettivo del cloro.

Applicare

15. ●●● Scrivi il meccanismo completo della monoclorurazione radicalica dell'etano: il passaggio di inizio, i due di propagazione e tre possibili terminazioni, con le frecce ad amo nei passaggi di propagazione. Quale prodotto di terminazione contiene quattro atomi di carbonio?

16. ●● Nella clorurazione radicalica a 25 °C la reattività di un singolo H primario, secondario e terziario sta circa nel rapporto 1 : 3,8 : 5. Prevedi le percentuali dei due prodotti monoclorurati del 2-metilpropano, $(CH_3)_3CH$, e indica il loro nome IUPAC.

17. ●●● Scrivi il prodotto principale e il meccanismo (frecce curve, intermedio) di: a) 1-metilcicloesene + HCl; b) propene + H_2O, con H_2SO_4 diluito; c) 3,3-dimetilbut-1-ene + HBr, sapendo che il prodotto principale ha lo scheletro trasposto.

18. ●● Due alcheni, sottoposti a ozonolisi (O_3, poi Zn in acqua), danno: a) solo propanone; b) propanale e metanale. Scrivi la struttura e il nome IUPAC di ciascun alchene.

19. ●●● Scrivi la struttura del prodotto (con cunei e tratteggi dove serve) delle reazioni dell'1,2-dimetilcicloesene con: a) H_2 e Pt; b) Br_2 in CCl_4. Indica in ciascun caso se l'addizione è sin o anti e se i due gruppi CH_3 sono in *cis* o in *trans*.

20. ●● Per ciascuna specie conta gli elettroni π e decidi se è aromatica, motivando: a) naftalene, $C_{10}H_8$; b) ciclopentadiene, C_5H_6; c) catione tropilio, $C_7H_7^+$; d) piridina; e) cicloottatetraene.

21. ●●● L'idrogenazione del but-1-ene libera circa 126 kJ/mol, quella del buta-1,3-diene (fino a butano) circa 236 kJ/mol. Calcola la stabilizzazione dovuta alla coniugazione e confrontala con l'energia di risonanza del benzene ricavata nel capitolo. Che cosa ti dice il confronto?

22. ●●● Partendo dal benzene e usando le reazioni del capitolo, proponi una sintesi di: a) 1-bromo-3-nitrobenzene; b) 1-nitro-4-propilbenzene (suggerimento: l'alchilazione con un alogenuro propilico non va bene; pensa a un'acilazione seguita da una riduzione del C=O a CH_2, e all'orientamento dei gruppi).

23. ●● Scrivi i prodotti di: a) propino + 1 equivalente di HBr; b) propino + 2 equivalenti di HBr; c) but-2-ino + H_2 con catalizzatore di Lindlar (indica la configurazione *E* o *Z*); d) etino + $NaNH_2$. Perché la reazione d) non avviene con l'etene?

Leggere dati e figure

24. ●●● La tabella riporta le percentuali dei prodotti monoalogenati del propano, alla luce e a 25 °C (valori circa). Clorurazione: 1-cloropropano 45 %, 2-cloropropano 55 %. Bromurazione: 1-bromopropano 3 %, 2-bromopropano 97 %. a) Calcola per ciascun alogeno la reattività di un H secondario rispetto a un H primario. b) Spiega la differenza usando i ΔH del primo passaggio di propagazione calcolati nell'esempio svolto del paragrafo sugli alcani.

25. ●● Osserva la Figura 3.4. a) Quanto calore si aspetterebbe dall'idrogenazione del cicloesa-1,3-diene se i suoi due doppi legami fossero indipendenti? Quanto vale la sua stabilizzazione? b) Perché l'idrogenazione del benzene libera meno energia di quella del diene, pur rompendo, nella formula di Kekulé, un doppio legame in più? c) Perché lo zero della scala è il cicloesano e non, per esempio, il benzene?

26. ●●● Osserva il profilo energetico della Figura 3.2. a) Quale passaggio determina la velocità della reazione, e perché? b) Perché l'1-bromopropano si forma solo in tracce, anche se è un prodotto stabile? c) Disegna qualitativamente il profilo per l'addizione di HBr al 2-metilpropene, indicando quale carbocatione si forma e dove si troverebbe il suo minimo rispetto al carbocatione secondario della figura.

Indagare e argomentare

27. ●●● Hai tre provette senza etichetta che contengono esano, es-1-ene e metilbenzene. Progetta un esperimento per identificarle con il saggio di Baeyer: indica la variabile che osservi, quelle da tenere costanti, il controllo (una provetta con un liquido di identità nota) e le misure di sicurezza. Quale risultato non permette di distinguere due delle tre sostanze, e come potresti risolvere l'ambiguità?

28. ●●● Nel 1865 Kekulé propose per il benzene un anello di sei carboni con legami semplici e doppi alternati. Pochi anni dopo gli si obiettò che il benzene dà un solo prodotto 1,2-disostituito, mentre con legami localizzati se ne aspetterebbero due. Spiega l'obiezione con un disegno, poi mostra come la risolvono la risonanza e, nel 1931, la teoria di Hückel. Che cosa ci insegna questa vicenda sul rapporto fra un modello e i dati?

29. ●● Le margarine prodotte per idrogenazione parziale contenevano quantità rilevanti di grassi *trans*. Spiega con il meccanismo dell'idrogenazione catalitica perché si formano, che cosa cambia nella forma delle catene e perché un regolamento europeo ne ha fissato un limite (capitolo 7). Distingui ciò che è dimostrato dalla chimica da ciò che è una scelta normativa.

Verso l'esame

30. ●●● **Dal documento al colloquio.** «Nel 1865 il benzene era un esagono con tre doppi legami. Nel 1931 era diventato un anello in cui sei elettroni non appartengono a nessun legame in particolare. In mezzo c'erano state la scoperta dell'elettrone, l'atomo di Bohr e la meccanica quantistica.» (testo dell'autore). a) Quali dati sperimentali sul benzene non sono spiegati dalla formula di Kekulé, e come li spiega la delocalizzazione? b) In *Fisica 5* hai studiato la particella in una scatola: i livelli di energia sono tanto più bassi quanto più la scatola è grande. Usa questa idea per spiegare, in modo qualitativo, perché distribuire sei elettroni su tutto l'anello abbassa la loro energia. c) Una struttura limite «non esiste», eppure si disegna e si usa per fare previsioni: discuti lo statuto di questo tipo di modello, con un esempio di un'altra disciplina in cui si usa una rappresentazione utile ma non letteralmente vera.

31. ●●● **Collegare.** Il carbocatione è il protagonista di questo capitolo e del prossimo. Confronta tre situazioni in cui compare: l'addizione di HBr a un alchene, la sostituzione elettrofila aromatica (lo ione arenio) e la sostituzione nucleofila S_N1 degli alogenuri alchilici (capitolo 4). Per ciascuna indica come si forma, che cosa lo stabilizza e che cosa gli succede dopo, e collega la stabilità dell'intermedio all'energia di attivazione e alla velocità (vedi *Scienze naturali 4*, cap. 2).

Approfondimento

32. ●● Secondo il modello descritto nell'Approfondimento, il benzo[*a*]pirene danneggia il DNA perché:

    A. si intercala fra le basi e blocca la DNA polimerasi senza reagire

    B. è un radicale stabile che rompe i legami fosfodiesterici

    C. gli enzimi cellulari lo trasformano in un diolo-epossido che si lega in modo covalente alla guanina

    D. sostituisce la timina durante la replicazione

PER APPROFONDIRE

- [CLA] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*: i capitoli sulle addizioni elettrofile agli alcheni, sulla sostituzione elettrofila aromatica e sulle reazioni radicaliche, con meccanismi disegnati passo per passo.
- [STR] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry*: le parti sulle basi azotate e sugli eterocicli aromatici negli acidi nucleici e nelle proteine.

Glossario del capitolo

Addizione anti
Addizione in cui i due nuovi gruppi entrano da facce opposte del piano del doppio legame; nell'addizione sin entrano dalla stessa faccia (ingl. *anti addition*).

Addizione elettrofila
Reazione in cui un elettrofilo e poi un nucleofilo si legano ai due atomi di un legame multiplo, attraverso un carbocatione o uno ione alonio (ingl. *electrophilic addition*).

Alogenazione radicalica
Sostituzione di un atomo di H di un alcano con un alogeno attraverso una reazione a catena con intermedi radicalici, innescata dalla luce o dal calore (ingl. *radical halogenation*).

Aromaticità
Particolare stabilità di un anello ciclico, piano e completamente coniugato con $4n + 2$ elettroni π delocalizzati (ingl. *aromaticity*).

Diene coniugato
Composto con due doppi legami separati da un solo legame semplice, i cui elettroni π sono in parte delocalizzati sui quattro atomi (ingl. *conjugated diene*).

Energia di risonanza
Stabilizzazione di una molecola dovuta alla delocalizzazione degli elettroni, misurata rispetto a un'ipotetica struttura con legami localizzati; per il benzene circa 150 kJ/mol (ingl. *resonance energy*).

Eterociclo aromatico
Anello aromatico che contiene almeno un atomo diverso dal carbonio, come N, O o S (ingl. *aromatic heterocycle*).

Gruppo attivante
Sostituente che rende un anello aromatico più reattivo del benzene verso gli elettrofili donandogli elettroni; un gruppo disattivante li attrae e lo rende meno reattivo (ingl. *activating group*).

Gruppo orientante
Sostituente di un anello aromatico che dirige un nuovo elettrofilo in orto e para oppure in meta rispetto a sé (ingl. *directing group*).

Idrogenazione catalitica
Addizione di H_2 a un legame multiplo sulla superficie di un metallo (Pt, Pd, Ni); è un'addizione sin (ingl. *catalytic hydrogenation*).

Ione acetiluro
Anione $R–C{\equiv}C^-$ che si forma togliendo il protone a un alchino terminale con una base molto forte; è un nucleofilo al carbonio (ingl. *acetylide ion*).

Ione alonio
Intermedio ciclico a tre atomi in cui un alogeno con carica positiva è legato ai due carboni di un ex doppio legame; si forma nell'addizione degli alogeni agli alcheni (ingl. *halonium ion*).

Ione arenio
Carbocatione delocalizzato, non aromatico, che si forma quando un elettrofilo si lega a un anello aromatico; detto anche complesso σ (ingl. *arenium ion*, *sigma complex*).

Ozonolisi
Scissione di un doppio legame C=C con ozono, seguita da un riducente, che trasforma ciascuno dei due carboni in un gruppo C=O (ingl. *ozonolysis*).

Polimerizzazione radicalica
Polimerizzazione per addizione in cui la catena cresce come radicale, con inizio da parte di un iniziatore, propagazione e terminazione (ingl. *radical polymerisation*).

Reazione a catena
Reazione in cui un intermedio reattivo, consumato in un passaggio, si rigenera in un altro, così che un solo evento di inizio produce molte trasformazioni; ha fasi di inizio, propagazione e terminazione (ingl. *chain reaction*).

Reazione di Friedel–Crafts
Alchilazione o acilazione di un anello aromatico con un alogenuro alchilico o acilico, catalizzata da un acido di Lewis come $AlCl_3$ (ingl. *Friedel–Crafts reaction*).

Regioselettività
Preferenza di una reazione per una delle posizioni possibili di una molecola, che porta a un isomero di posizione in prevalenza sugli altri (ingl. *regioselectivity*).

Regola di Hückel
Un anello piano e completamente coniugato è aromatico se contiene $4n + 2$ elettroni π (2, 6, 10 ...); formulata da E. Hückel nel 1931 (ingl. *Hückel's rule*).

Sostituzione elettrofila aromatica
Reazione in cui un elettrofilo prende il posto di un atomo di H di un anello aromatico, attraverso uno ione arenio e la successiva perdita di H^+ (ingl. *electrophilic aromatic substitution*).

Soluzioni

1. B. L'inizio produce i radicali: hν rompe in modo omolitico il legame più debole, Cl–Cl.

2. D. Il carbocatione terziario, stabilizzato da tre gruppi alchilici (effetto induttivo e iperconiugazione).

3. A. L'H va sul CH_2 e si forma il carbocatione terziario $(CH_3)_3C^+$, che lega Br^-.

4. C. Lo ione bromonio impone l'attacco anti; l'attacco su uno o sull'altro carbonio dà i due enantiomeri in quantità uguali.

5. C. L'anione ha 5 atomi sp^2 in un anello piano e 6 elettroni π ($4n + 2$, $n = 1$). Il cicloottatetraene (8) non è piano, il ciclobutadiene (4) è antiaromatico, il cicloesadiene ha due carboni sp^3.

6. A. Lo ione nitronio si forma dall'acido nitrico protonato dall'acido solforico, che perde acqua.

7. D. Il metile dona elettroni per effetto induttivo: attiva l'anello e orienta in orto e para.

8. B. $CH_3CH{=}CHCH_3$: ognuno dei due carboni del doppio legame diventa $CH_3CH{=}O$.

9. D. Gli alogeni disattivano per effetto *–I* ma orientano in orto/para grazie ai doppietti (*+M*). –OH attiva; $–NO_2$ e –CHO orientano in meta.

10. F. È l'enunciato empirico della regola, e la spiegazione proposta è sbagliata: l'H si lega in modo da formare il carbocatione più stabile, la cui via ha l'energia di attivazione più bassa.

11. V. Due radicali formano un legame covalente; poiché i radicali sono pochi, la terminazione è rara rispetto alla propagazione.

12. F. Il benzene non decolora l'acqua di bromo: un'addizione distruggerebbe il sistema aromatico (circa 150 kJ/mol di energia di risonanza). Reagisce con il bromo solo con un catalizzatore, e per sostituzione.

13. F. È vero il contrario: il doppietto dell'azoto del pirrolo fa parte del sestetto aromatico e non è disponibile; quello della piridina sta nel piano e lega un protone.

14. V. Nel bromo il primo passaggio di propagazione è endotermico (+73 kJ/mol): lo stato di transizione assomiglia al radicale e risente fortemente della sua stabilità.

15. Inizio: $Cl_2 \rightarrow 2\ Cl\cdot$ (luce). Propagazione: $Cl\cdot + CH_3CH_3 \rightarrow HCl + \cdot CH_2CH_3$; $\cdot CH_2CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3CH_2Cl + Cl\cdot$. In ogni passaggio tre frecce ad amo: dal radicale verso il nuovo legame, e dal legame che si rompe verso ciascuno dei due atomi. Terminazioni: $Cl\cdot + \cdot Cl \rightarrow Cl_2$; $\cdot CH_2CH_3 + Cl\cdot \rightarrow CH_3CH_2Cl$; $2\ \cdot CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$ (butano, 4 atomi di C).

16. Il 2-metilpropano ha 9 H primari e 1 H terziario. Contributi: $9 \times 1 = 9$ e $1 \times 5 = 5$; totale 14. 1-cloro-2-metilpropano: 9/14 = **64 %**; 2-cloro-2-metilpropano: 5/14 = **36 %**. Nonostante il carbonio terziario sia più reattivo, il prodotto primario prevale perché gli H primari sono nove volte più numerosi.

17. a) L'H^+ si lega al CH dell'anello e si forma il carbocatione terziario sul C1 (che porta il metile); Cl^- vi si lega: **1-cloro-1-metilcicloesano**. b) H_3O^+ protona il C1, si forma il carbocatione secondario sul C2, l'acqua lo attacca, l'ossonio perde H^+: **propan-2-olo**. c) H^+ sul C1 dà il carbocatione secondario sul C2, accanto al C3 quaternario; un gruppo CH_3 del C3 si sposta sul C2 con la sua coppia di elettroni (spostamento 1,2 di metile) e la carica passa sul C3, ora terziario; Br^- vi si lega: **2-bromo-2,3-dimetilbutano**, $(CH_3)_2CBr–CH(CH_3)_2$.

18. a) Riunendo due frammenti $(CH_3)_2C{=}$ si ottiene $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$, **2,3-dimetilbut-2-ene**. b) $CH_3CH_2CH{=}$ + $={CH_2}$: $CH_3CH_2CH{=}CH_2$, **but-1-ene**.

19. a) Addizione sin: i due H entrano dalla stessa faccia e i due CH_3 risultano in *cis*: ***cis*-1,2-dimetilcicloesano** (composto *meso*, non chirale). b) Addizio-

ne anti tramite ione bromonio: i due Br entrano da facce opposte, quindi anche i due CH_3 finiscono da facce opposte: ***trans*-1,2-dibromo-1,2-dimetilcicloesano**, come coppia di enantiomeri.

20. a) 10 elettroni π, due anelli fusi piani e completamente coniugati, $4n + 2$ con $n = 2$: aromatico. b) Ha un CH_2 sp^3 nell'anello: non è completamente coniugato, non aromatico (4 elettroni π). c) 7 atomi sp^2, 6 elettroni π: aromatico. d) 6 elettroni π (il doppietto dell'N è nel piano e non si conta): aromatica. e) 8 elettroni π ($4n$) e anello non piano: non aromatico.

21. Due doppi legami isolati: 2 × 126 = 252 kJ/mol attesi; misurati 236: stabilizzazione = 252 − 236 = **16 kJ/mol** (circa). Per il benzene 360 − 208 = 152, circa 150 kJ/mol: quasi dieci volte di più. La semplice coniugazione stabilizza poco; la delocalizzazione su un anello chiuso con 6 elettroni π (aromaticità) stabilizza molto di più.

22. a) Prima la nitrazione (HNO_3/H_2SO_4) a nitrobenzene, poi la bromurazione ($Br_2/FeBr_3$, a caldo): il gruppo nitro, meta-orientante, porta il Br in posizione 3. b) L'alchilazione con 1-cloropropano darebbe soprattutto isopropilbenzene (trasposizione del carbocatione) e, se si nitrasse per primo, il gruppo nitro impedirebbe la Friedel–Crafts. Si fa quindi: 1) acilazione con cloruro di propanoile e $AlCl_3$ (1-fenilpropan-1-one, nessuna trasposizione), riduzione del C=O a CH_2 (propilbenzene); 2) nitrazione: il propile è orto/para-orientante, e si separa il prodotto para. Il gruppo acilico è meta-orientante: per avere il para la nitrazione va fatta dopo la riduzione.

23. a) $CH_3CBr{=}CH_2$, 2-bromopropene (Markovnikov). b) $CH_3CBr_2CH_3$, 2,2-dibromopropano. c) (Z)-but-2-ene: i due H entrano dalla stessa faccia (addizione sin) e il catalizzatore avvelenato si ferma all'alchene. d) $HC{\equiv}CH + NaNH_2 \rightarrow HC{\equiv}C^-Na^+ + NH_3$ (acetiluro di sodio). L'etene è molto meno acido: nell'anione la coppia starebbe in un orbitale sp^2, con meno carattere s, meno vicino al nucleo e meno stabile.

24. a) Cloro: (55/2)/(45/6) = 27,5/7,5 ≈ **3,7**. Bromo: (97/2)/(3/6) = 48,5/0,5 ≈ **97**, cioè circa 100. b) Per il bromo il passaggio in cui si strappa l'H è endotermico (+73 kJ/mol): lo stato di transizione è «tardivo», simile al radicale, e la differenza di stabilità fra radicale secondario e primario si riflette quasi per intero sull'energia di attivazione. Per il cloro (+7 kJ/mol) lo stato di transizione assomiglia ai reagenti e la differenza conta poco.

25. a) 2 × 120 = 240 kJ/mol attesi, 232 misurati: stabilizzazione di circa 8 kJ/mol. b) Perché il benzene parte da un livello di energia molto più basso: la delocalizzazione aromatica lo stabilizza di circa 150 kJ/mol, più dell'energia «in più» che un terzo doppio legame localizzato porterebbe (circa 120). c) Tutte e tre le molecole, con l'aggiunta di 1, 2 o 3 H_2, danno lo stesso prodotto, il cicloesano: prenderlo come riferimento comune permette di confrontare le energie dei tre sistemi (molecola + H_2) sulla stessa scala.

26. a) Il primo, la formazione del carbocatione: ha lo stato di transizione più alto, quindi l'energia di attivazione maggiore. b) Perché il prodotto si decide nel passaggio lento: la via del carbocatione primario ha un'energia di attivazione molto più alta e quindi è molto più lenta; la stabilità del prodotto finale non conta, perché la reazione è sotto controllo cinetico. c) Si forma il carbocatione terziario $(CH_3)_3C^+$: il suo minimo, e lo stato di transizione che vi porta, sono più bassi di quelli del carbocatione secondario; il profilo ha la stessa forma a due gobbe, con la prima più bassa, e il prodotto è il 2-bromo-2-metilpropano.

27. Traccia. Variabile osservata: scomparsa del colore viola e comparsa del precipitato bruno; costanti: volumi (1 mL di campione, 2 mL di $KMnO_4$ alla stessa concentrazione), temperatura, tempo e modo di agitazione; controllo: provette con cicloesano (negativo) e cicloesene (positivo). Solo l'es-1-ene decolora; esano e metilbenzene restano viola entrambi, e il saggio non li distingue. Si possono distinguere con proprietà fisiche, come la temperatura di ebollizione o la densità, o con una prova che riconosce l'aromatico, come la nitrazione, che però spetta all'insegnante. Sicurezza: occhiali, guanti, nessuna fiamma, cappa, rifiuti organici.

28. Traccia. Con legami alternati il prodotto 1,2-disostituito avrebbe i due sostituenti legati da un legame doppio oppure da uno semplice: due isomeri diversi. Se ne osserva uno solo. Con la risonanza le due formule di Kekulé sono strutture limite dello stesso ibrido, con sei legami uguali (139 pm): c'è un solo isomero 1,2. Hückel spiega perché proprio 6 elettroni π in un anello piano danno una stabilità speciale ($4n + 2$). Il modello di Kekulé spiegava molti dati (C_6H_6, un solo monosostituito, tre disostituiti) ma non tutti: il dato che non torna non va ignorato, spinge a un modello migliore che conservi ciò che il vecchio spiegava.

29. Traccia. Sul metallo gli H arrivano uno alla volta: l'intermedio che ne ha ricevuto uno solo può restituire un H al catalizzatore e riformare il doppio legame, anche nella configurazione *trans*, più stabile. La catena *trans* è quasi diritta, come quella satura, e il grasso è più solido. È dimostrato (studi epidemiologici e di intervento) che i grassi *trans* industriali alzano il rischio cardiovascolare; il limite fissato dal regolamento europeo (capitolo 7) è una scelta normativa che bilancia salute, tecnologia e mercato. Distinguere il dato scientifico dalla decisione politica che lo usa.

30. Traccia. a) Sei legami uguali (139 pm), un solo prodotto 1,2-disostituito, nessuna addizione con Br_2, entalpia di idrogenazione 208 invece di 360 kJ/mol: la delocalizzazione dà un ibrido con legami uguali e circa 150 kJ/mol di stabilizzazione. b) Collegamento con Fisica: gli elettroni hanno natura ondulatoria; un elettrone confinato in uno spazio più grande ha livelli di energia più bassi (per la particella in una scatola E è inversamente proporzionale al quadrato della lunghezza). Gli elettroni π del benzene si muovono su tutto l'anello e non su due soli atomi: la loro energia è più bassa. La regola $4n + 2$ nasce da come si riempiono i livelli di un anello. c) Filosofia o storia della scienza: un modello è uno strumento che rappresenta alcuni aspetti della realtà; esempi: la linea di campo in Fisica, la carta geografica con le sue proiezioni, il punto materiale. Si può citare il dibattito sul realismo dei modelli scientifici.

31. Traccia. Addizione elettrofila: si forma per attacco del doppietto π su H^+; stabilizzato dai gruppi alchilici (e per risonanza, se allilico); è attaccato da un nucleofilo (Br^-, H_2O) o si traspone. Ione arenio: si forma per attacco dell'anello su E^+; è stabilizzato dalla delocalizzazione su tre carboni e dai sostituenti donatori; perde H^+ per tornare aromatico invece di legare un nucleofilo. S_N1: si forma per uscita del gruppo uscente da un alogenuro terziario; è stabilizzato dai gruppi alchilici e dal solvente polare; è attaccato dal nucleofilo da entrambe le facce (racemizzazione). Filo comune: la formazione del carbocatione è il passaggio lento; più l'intermedio è stabile, più è basso lo stato di transizione che vi porta, minore l'energia di attivazione e maggiore la velocità (profili con un intermedio, vol. 4 cap. 2).

32. C. Il citocromo P450 lo ossida a epossido e poi a diolo-epossido, che forma un addotto covalente con la guanina e causa mutazioni durante la replicazione.