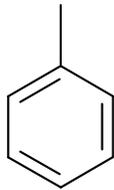


Composti aromatici

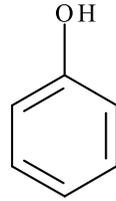
Sono composti con elevata importanza. Ampiamente presenti nei processi biologici e nelle biomolecole (amminoacidi, basi azotate). Noi ne ricorderemo alcuni e non vedremo la loro tipica reattività (Sostituzione elettrofila aromatica).



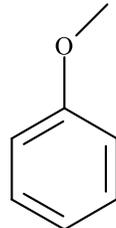
benzene



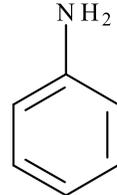
toluene



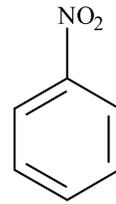
fenolo



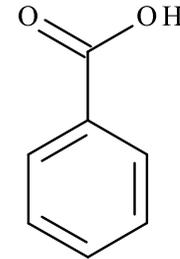
anisolo



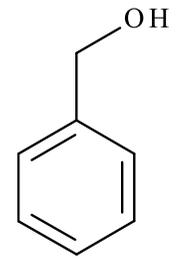
anilina



nitrobenzene

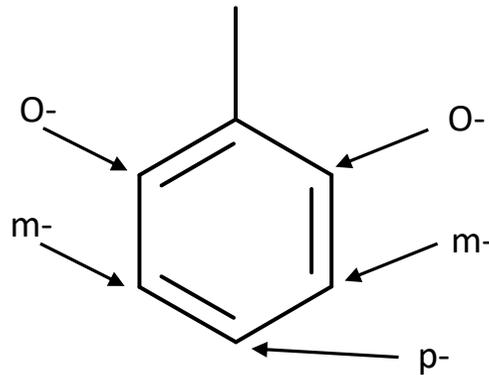


Acido benzoico

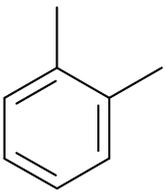


Alcol benzilico

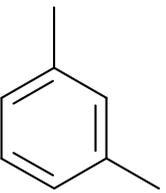
Se ho composti aromatici con due sostituenti all'anello, devo indicarne la posizione. Nei composti aromatici, oltre alla numerazione dei carboni, in riferimento ad un sostituyente presente, possiamo definire le posizioni orto (o-), meta (m-) e para (p-).



Esempi



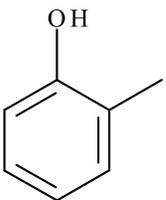
1,2-dimetilbenzene
o- Xilene



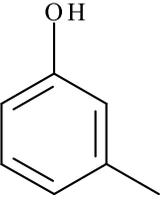
1,3-dimetilbenzene
m- Xilene



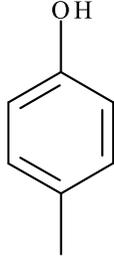
1,4-dimetilbenzene
p- Xilene



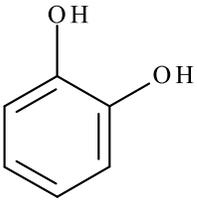
2-metilfenolo
o- Cresolo



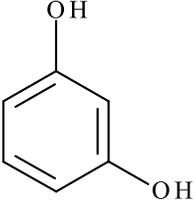
3-metilfenolo
m- Cresolo



4-metilfenolo
p- Cresolo



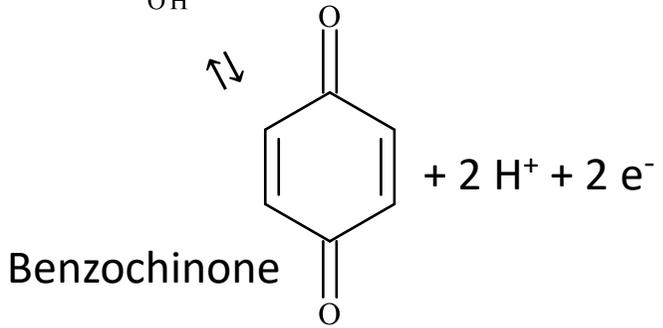
2-idrossifenolo
pirocatecolo



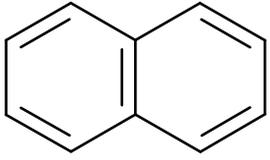
3-idrossifenolo
resorcinolo



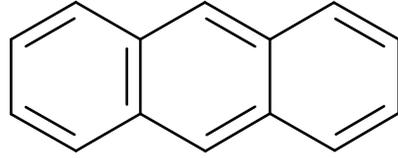
4-idrossifenolo
idrochinone



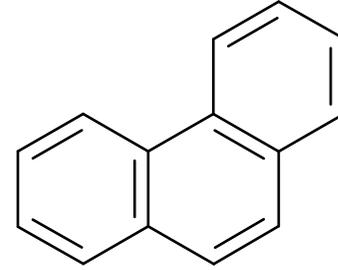
Posso avere composti aromatici derivanti dalla fusione di due anelli



naftalene

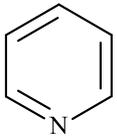


antracene

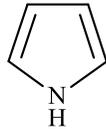


fenantrene

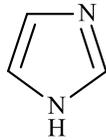
Posso avere composti aromatici eterociclici (oltre a basi azotate)



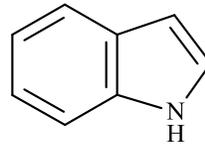
Piridina



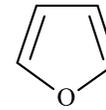
Pirrolo



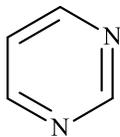
imidazolo



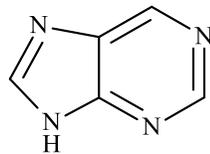
indolo



furano



Pirimidina

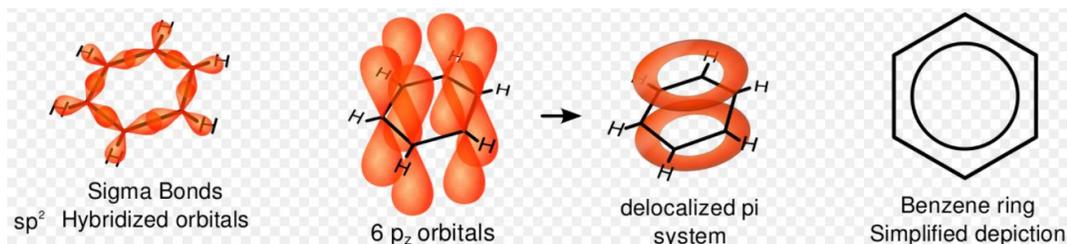


Purina

Benzene

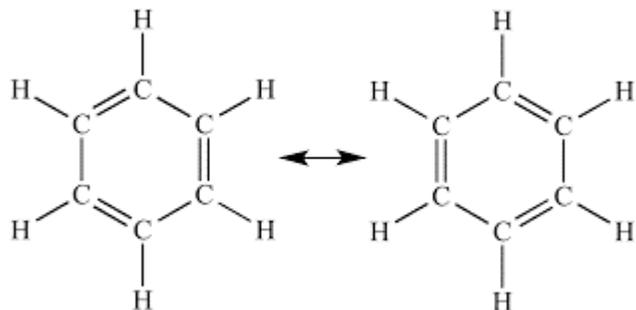
Il benzene è il capostipite dei composti aromatici. Lo descrivo in maniera completa tramite la teoria dell'orbitale molecolare. I carboni sono tutti ibridati sp^2 per formare i legami σ . Ogni carbonio ha poi 1 orbitale di tipo p semioccupato. Gli orbitali p degli atomi di carbonio sono tutti paralleli tra loro e formano orbitali molecolari in cui sono presenti gli elettroni.

La rappresentazione del benzene secondo l'orbitale molecolare è la seguente:



Questa è la rappresentazione del benzene che sottolinea la delocalizzazione degli elettroni

Molto spesso il benzene viene rappresentato attraverso le due forme limite di risonanza chiamate formule di Kekulé.



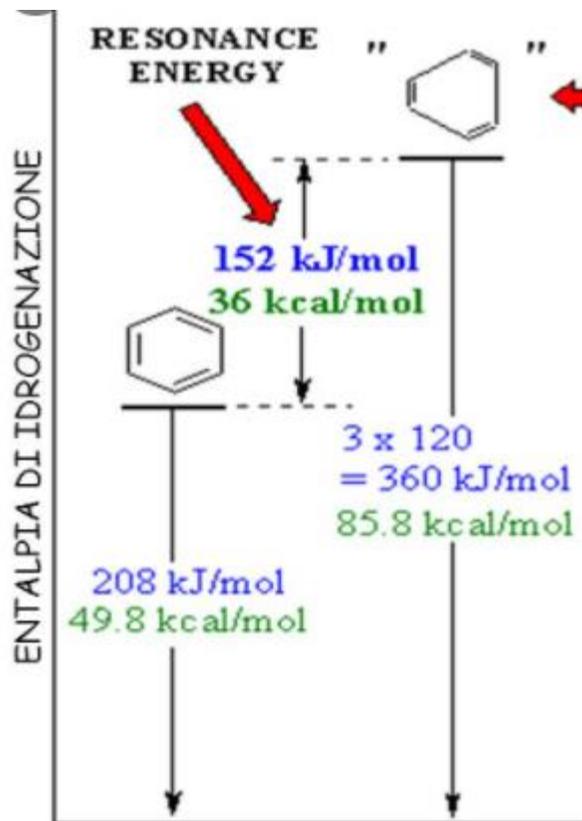
Formule di Kekulé.

I doppi legami non sono localizzati ma, dalle due forme limite di risonanza, si vede come sono distribuiti nella molecola.

La lunghezza di ciascun legame è uguale e intermedia tra il singolo e il doppio

Aromaticità

Il benzene è un composto aromatico e questo gli conferisce particolare stabilità. Se confrontiamo i calori di idrogenazione di benzene e di un ipotetico cicloesatriene (dove i doppi legami sono localizzati):



Entrambi i composti portano allo stesso prodotto, cioè il cicloesano. Il benzene sviluppa meno calore, quindi deve essere più stabile del cicloesatriene.

La differenza di energia (152 kJ/mol) è l'energia di risonanza, la stabilizzazione dovuta alla aromaticità.

L'assunzione di una struttura aromatica è quindi un contributo energeticamente favorevole, abbassa l'energia complessiva della molecola.

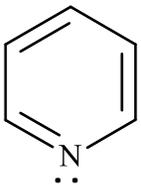
Aromaticità

Per riconoscere una molecola aromatica posso utilizzare la regola di Huckel. Questa dice che un molecola è aromatica se in un orbitale molecolare, che quindi coinvolge più atomi, sono condivisi un numero di elettroni che risponde alla relazione:

$$n_{\text{elettroni}} = 4 \cdot n + 2 \quad \text{Con } n \text{ un numero intero. } n \geq 1$$

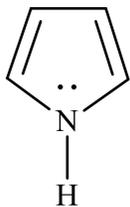
Nel caso del benzene, l'orbitale aromatico è formato da 6 orbitali di tipo p ciascuno che contribuisce con 1 elettrone. Quindi gli elettroni complessivi nell'orbitale sono 6. Il benzene obbedisce quindi alla regola di Huckel dal momento che gli elettroni sono $4n+2$ con $n = 1$ (rappresenta il numero degli anelli).

Vediamo altre molecole aromatiche.



Dove sono disposti i due elettroni della coppia non condivisa?

Affinché la molecola sia aromatica (stabilizzazione), allora nell'orbitale molecolare ci devono essere un numero $4n+2$ di elettroni. In questo caso, devo avere 6 elettroni. 5 provengono dai 5 orbitali p semioccupati del carbonio. L'ulteriore elettrone deve provenire dall'azoto. Allora posso descrivere l'azoto della piridina come un ibrido sp^2 : due orbitali ibridi semioccupati per formare i legami σ con 2 carboni e un orbitale dove c'è la coppia di elettroni non condivisa. Il restante orbitale p dell'azoto è semioccupato e parallelo ai 5 del carbonio. La piridina è basica.



Dove sono i due elettroni della coppia non condivisa del pirrolo?

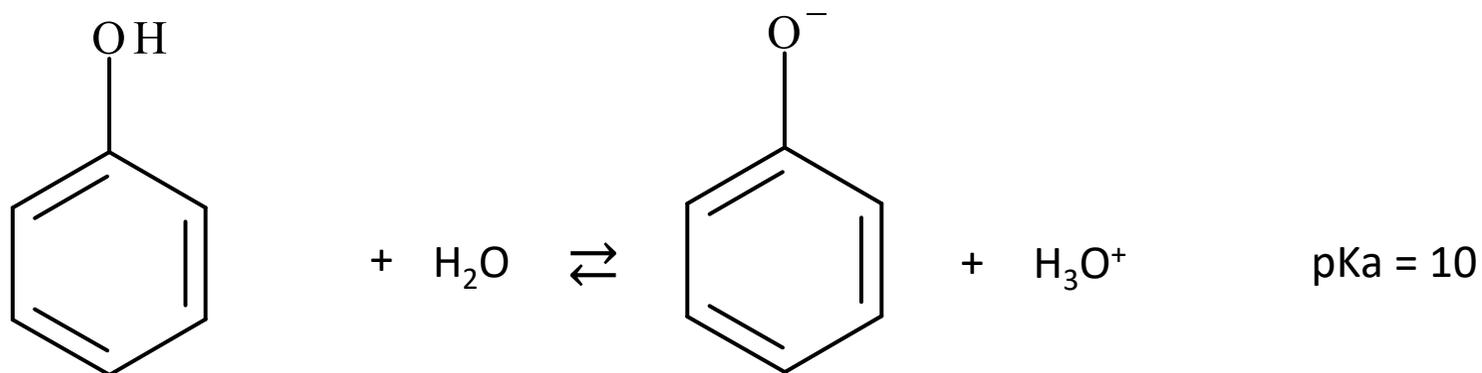
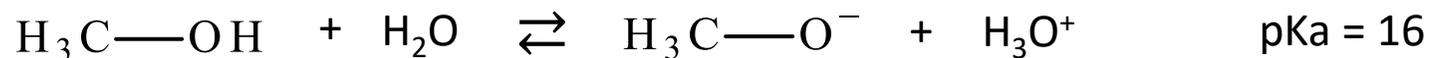
Affinché la molecola sia aromatica, allora nell'orbitale molecolare devo mettere $4n+2$ elettroni, in questo caso 6. Allora descrivo l'azoto con un ibrido sp^2 con tutti e tre gli orbitali ibridi semioccupati per formare i 3 legami σ (2 con C e 1 con H). I due elettroni non condivisi si trovano nell'orbitale p dell'azoto, parallelo agli altri 4 dei carboni. In questo modo nell'orbitale molecolare ci sono 4 elettroni dei 4 carboni (ciascuno per ognuno dei carboni) + 2 elettroni dell'azoto. Così arriviamo a 6 (la molecola è aromatica)

Questo vuol dire che il doppietto elettronico non è localizzato sull'azoto ma condiviso. Questo vuol dire che il pirrolo è meno basico della piridina.

Piridina. $pK_b = 8.7$

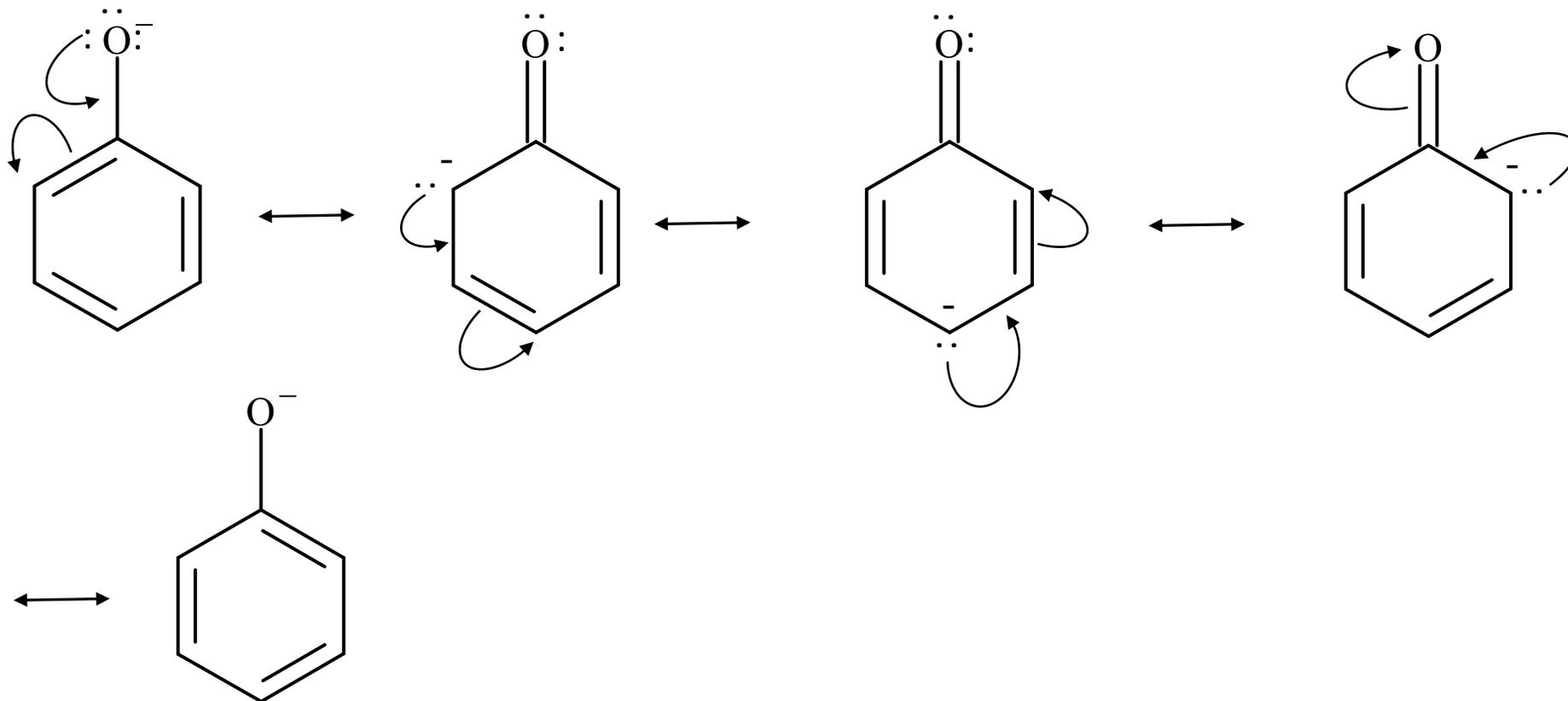
Pirrolo. $pK_b = 15$

La presenza di un anello aromatico può influenzare molto l'acidità o la basicità di un composto. Confrontiamo l'acidità di metanolo e fenolo



Il fenolo è più acido dell'etanolo. Questo significa che l'equilibrio di dissociazione è più spostato a destra, quindi nel confronto tra ione metossido e ione fenossido, il secondo è più stabile. La maggior stabilità dello ione fenossido è determinata dalle formule di risonanza che posso scrivere per il ione fenossido. Per il metossido non posso scrivere formule di risonanza.

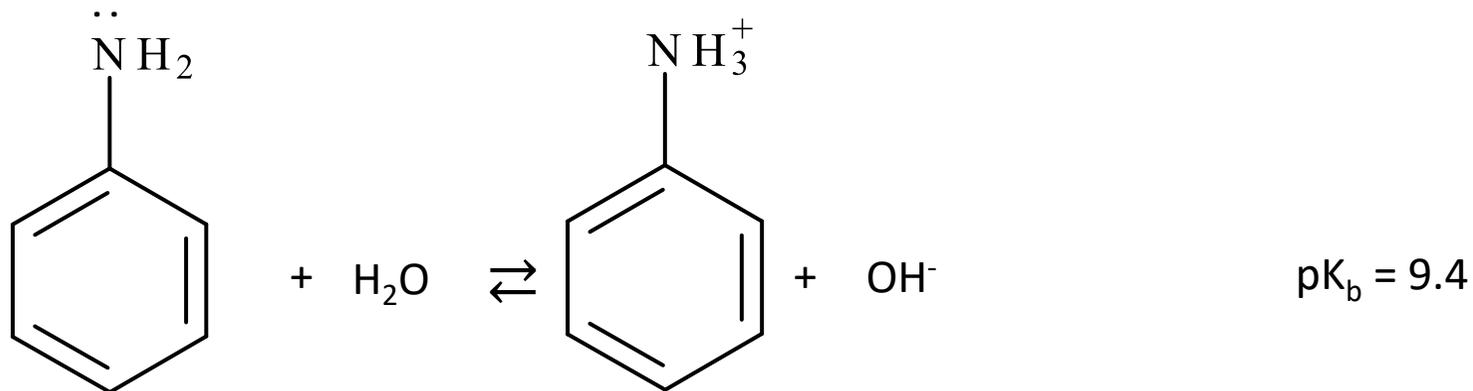
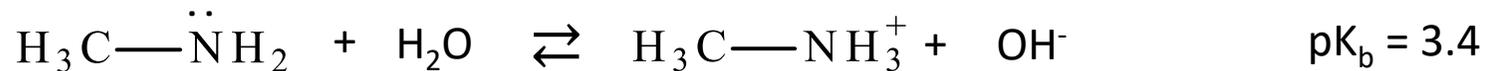
Scriviamo le formule di risonanza dello ione fenossido.



Nelle strutture di risonanza, sono passato da una forma di Kekulé all'altra.

Lo ione fenossido ha molte strutture di risonanza, è quindi stabilizzato e quindi la dissociazione del fenolo è maggiore rispetto a quella dell'etanolo

Considerazioni simili possono essere fatte per giustificare la differenza di basicità tra la metilammina e l'anilina



L'anilina è meno basica. Questo vuol dire che l'equilibrio è meno spostato a destra. Vuol dire che l'anilina è più stabile della metilammina e la stabilizzazione è dovuta alle forme di risonanza che posso scrivere per l'anilina (e non per lo ione anilinio).