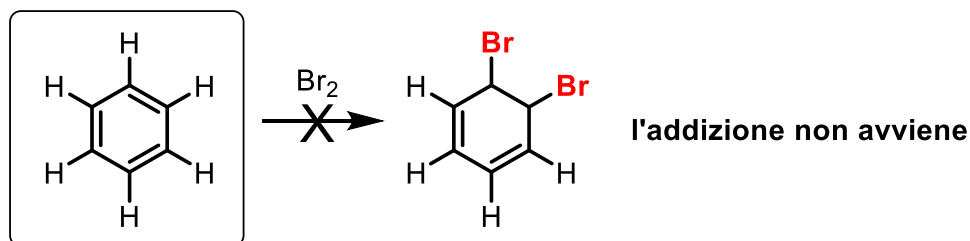
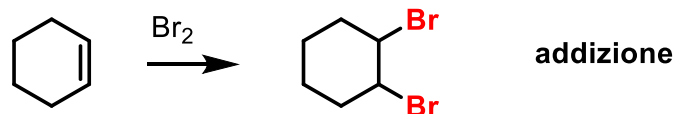
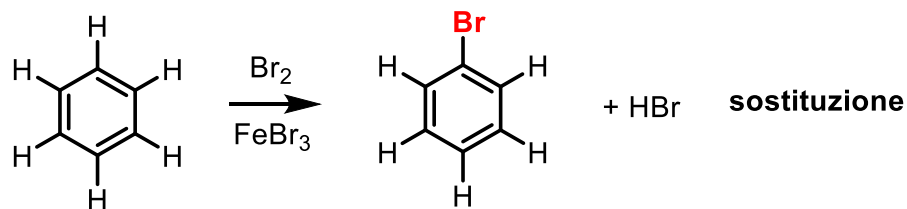


Benzene e composti aromatici

- Il benzene (C_6H_6) è il più semplice idrocarburo aromatico (o arene).
- Ha quattro gradi di insaturazione.
- È planare.
- Le lunghezze dei legami C-C sono tutte eguali.
- Mentre gli idrocarburi insaturi come gli alcheni e gli alchini facilmente reazioni di addizione, il benzene non subisce reazioni di addizione ma i sostituzione.

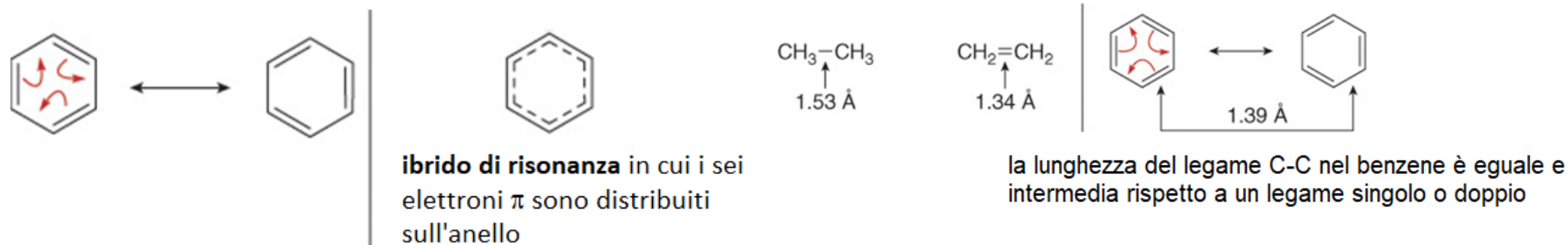


BENZENE

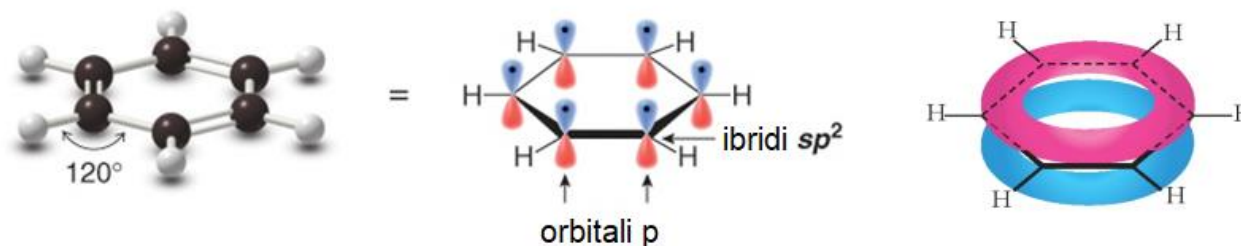


Benzene e composti aromatici

- La struttura del benzene è stata proposta da August Kekulé (1865) che ipotizzò una risonanza tra due formule equivalenti.



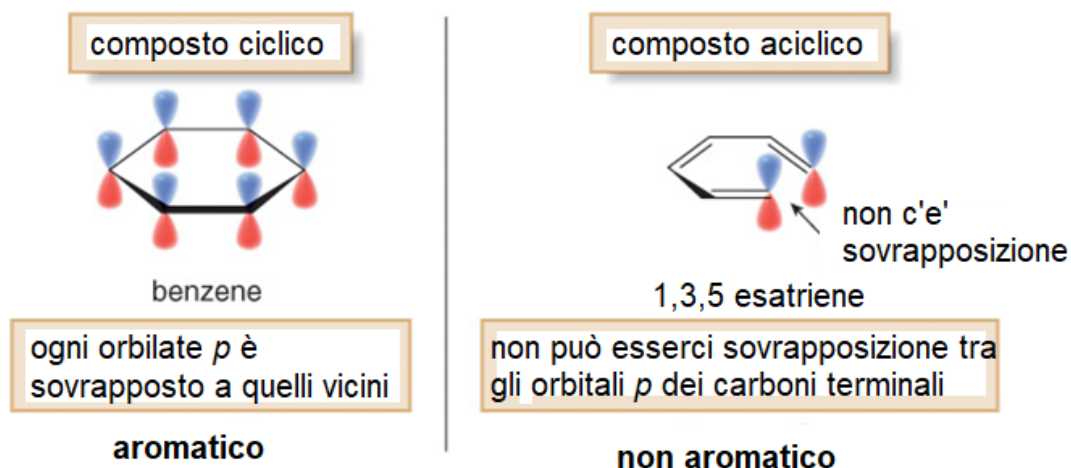
- Nel benzene i sei carboni sono tutti ibridati sp^2 e i 6 orbitali p formano un sistema π ad anello contenete 6 elettroni.
- Questa particolare delocalizzazione degli elettroni conferisce al sistema π del benzene una particolare stabilità (36 kcal/mole rispetto a un ipotetico cicloesatriene).
- Questa proprietà è detta **aromaticità**.



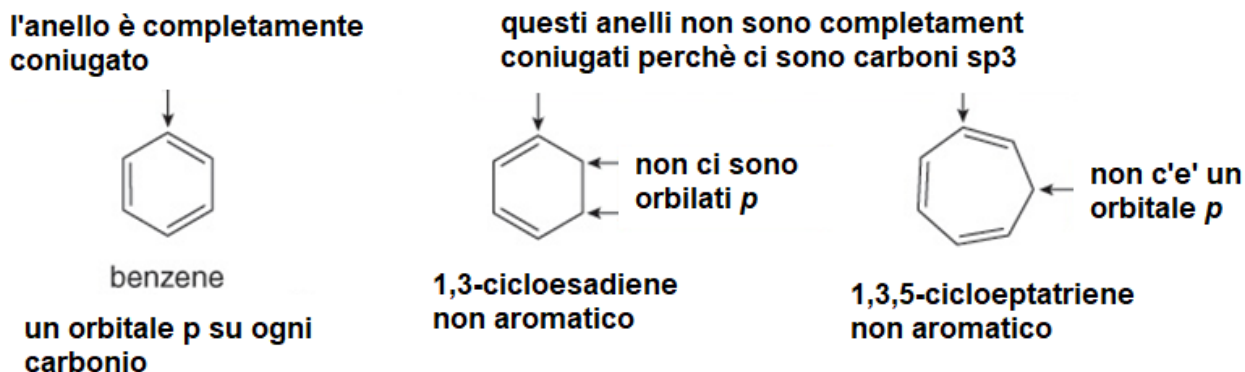
Aromaticità

- L'**aromaticità** non è una proprietà solo del benzene e una molecola per essere aromatica deve soddisfare una serie di criteri.

[1] La molecola deve essere ciclica.



[2] La molecola deve essere completamente coniugata (tutti gli atomi sp^2).



Aromaticità

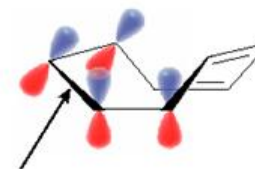
[3] La molecola deve essere planare.



benzene



ciclotetraene
non aromatico

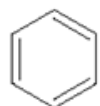


gli orbitali p sui carboni adiacenti non possono sovrapporsi

[4] La molecola deve soddisfare la regola di **Hückel**

Una molecola per essere aromatica deve contenere $4n+2$ elettroni π (con $n= 0,1,2,3$ etc.)

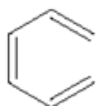
- Una molecola ciclica, coniugata, planare e contiene $4n+2$ elettroni π è **aromatica**.
- Una molecola ciclica, coniugata, planare che ha $4n$ elettroni π è **anti-aromatica** (ed è meno stabile di una analoga molecola non ciclica).
- Una molecola che non soddisfa uno dei requisiti [1]-[3] oppure non ha $4n+2$ o $4n$ elettroni π è **non-aromatica**.



benzene

aromatica
più stabile

e



1,3,5-esatriene



ciclobutadiene

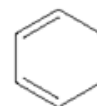
antiaromatica
meno stabile

e

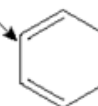


1,3-butadiene

nonaromatica



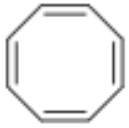
1,3-cicloesadiene



cis,cis-2,4-esadiene

stabilità simile

Aromaticità



planare
antiaromatico

Cilooctatetraene
8 elettroni π



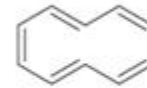
piegato
nonaromatico



[14]-annulene
 $4n + 2 = 4(3) + 2 =$
14 π electrons
aromatic



[18]-annulene
 $4n + 2 = 4(4) + 2 =$
18 π electrons
aromatic

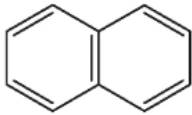


[10]-annulene
10 elettroni π

i due H impediscono la planarità

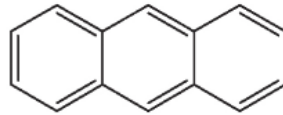


nonaromatico perchè non planare



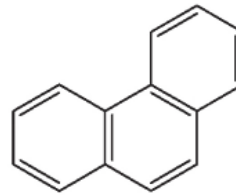
Naftalene

10 elettroni π



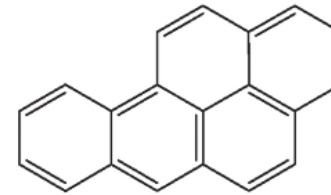
Antracene

14 elettroni π



Fenantrene

14 elettroni π

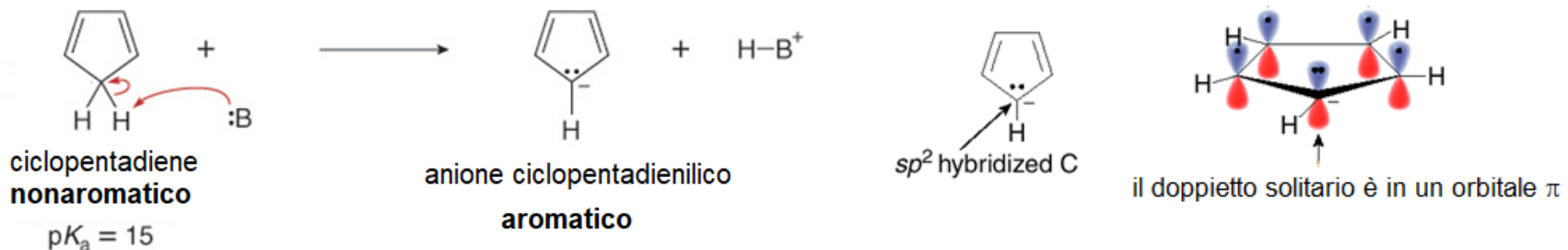


Benzo[a]pirene

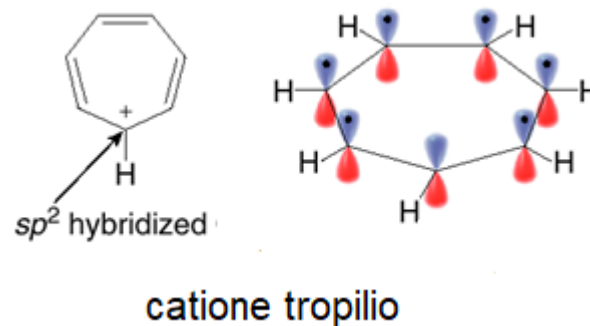
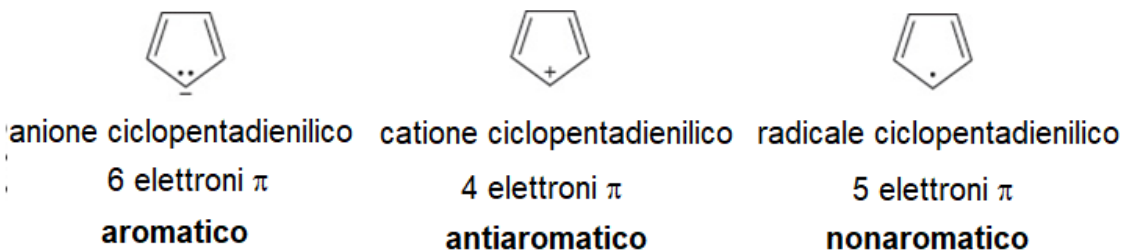
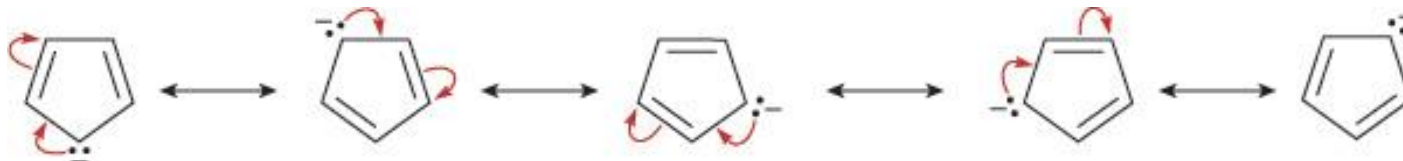
20 elettroni π (18 + 2)

Idrocarburi policiclici aromatici (PAHs)

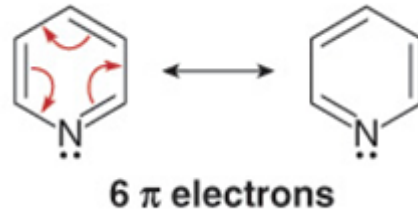
Aromaticità



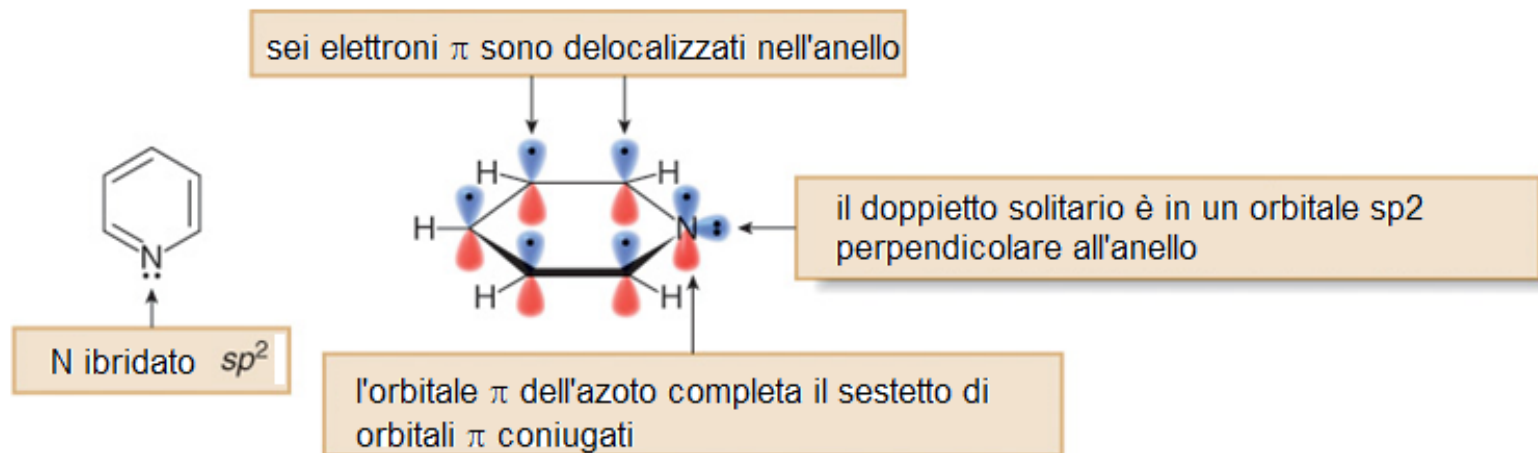
Il catione ciclopentadienilico è **aromatico** perché è ciclico, planare, completamente coniugato e ha 6 elettroni π



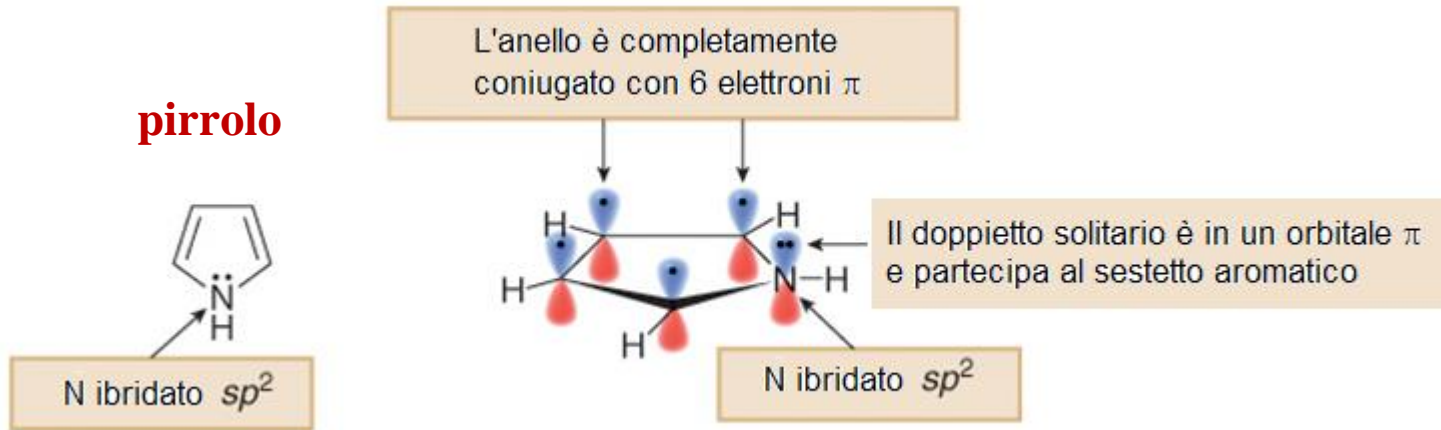
Eterocicli aromatici



Piridina



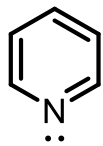
Eterocicli aromatici



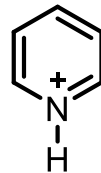
furano



tiofene



+ H^+



+ H^+

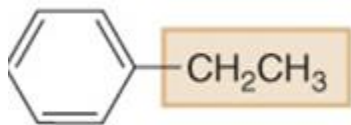


non si protona

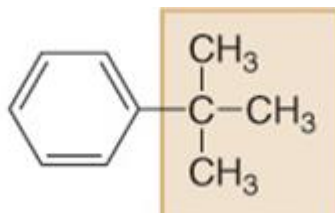
la piridina è basica e nucleofila il pirrolo no

Nomenclatura

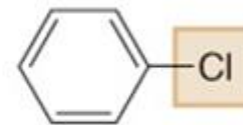
Un sostituente



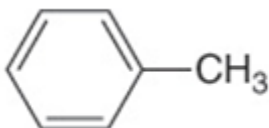
etilbenzene



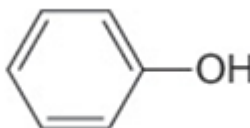
tert-butilbenzene



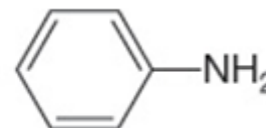
clorobenzene



Toluene
(metilbenzene)

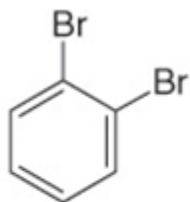


Fenolo
(idrossibenzene)



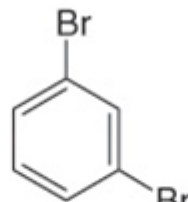
Anilina
(amminobenzene)

Due sostituenti



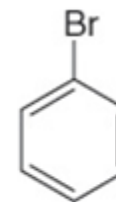
orto

1,2-dibromobenzene
o-dibromobenzene



meta

1,3-dibromobenzene
m-dibromobenzene

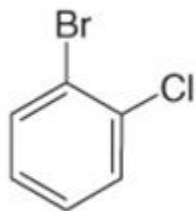


para

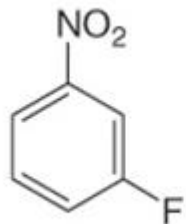
1,4-dibromobenzene
p-dibromobenzene ⁹

Nomenclatura

Due sostituenti



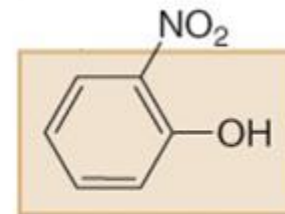
o-bromoclorobenzene



m-fluoronitrobenzene

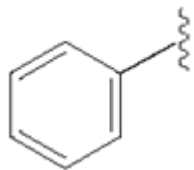


p-bromotoluene

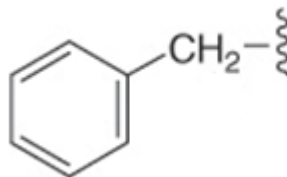


o-amminofenolo

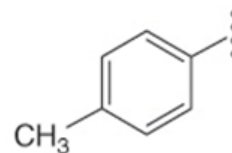
Come sostituito



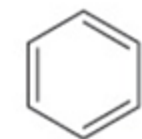
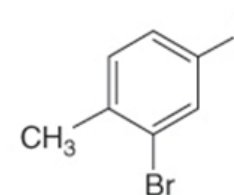
Fenile (Ph-)



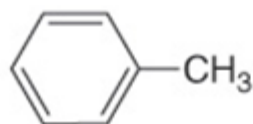
Benzile (Bz)



Arile (Ar-)



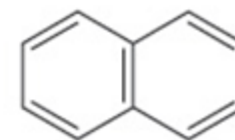
Benzene



Toluene



p-Xilene

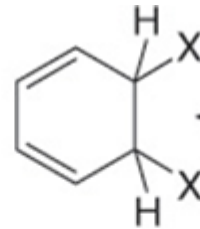
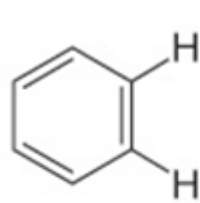


Naptalene - naptalina

Frazione BTX (additivo benzina verde)

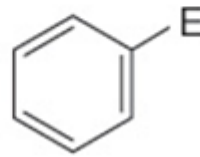
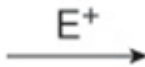
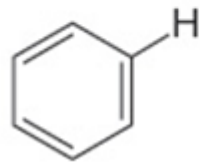
Sostituzione elettrofila aromatica

Addizione



Il prodotto non è aromatico

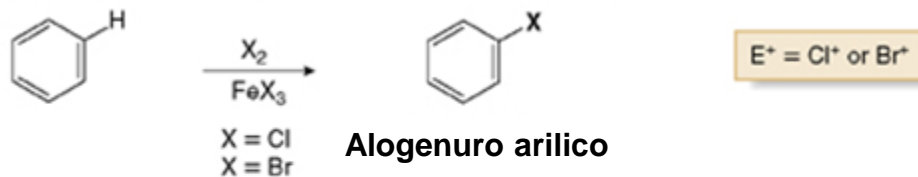
Sostituzione



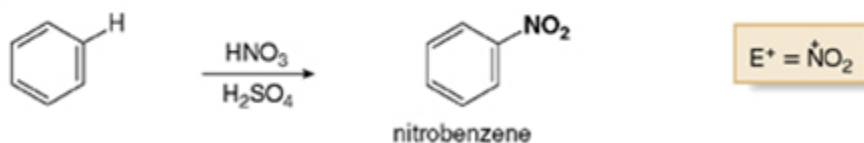
Il prodotto è aromatico

Sostituzione elettrofila aromatica

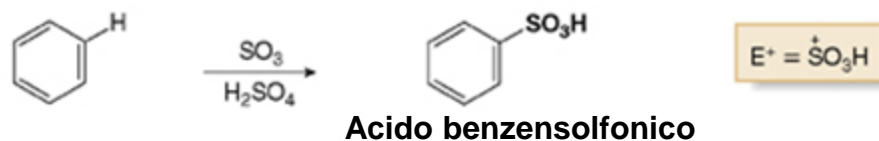
[1] Alogenazione: sostituzione di H con Cl o Br



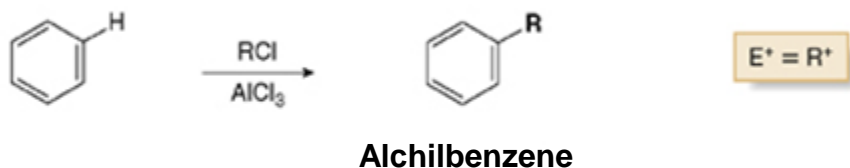
[2] Nitrazione: sostituzione di H con $-\text{NO}_2$



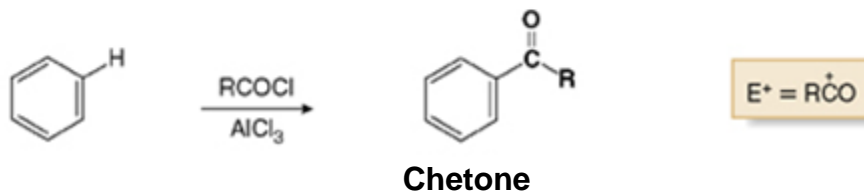
[3] Solfonazione: sostituzione di H con $-\text{SO}_3\text{H}$



[4] Alchilazione di Friedel-Crafts: sostituzione di H con un alchile



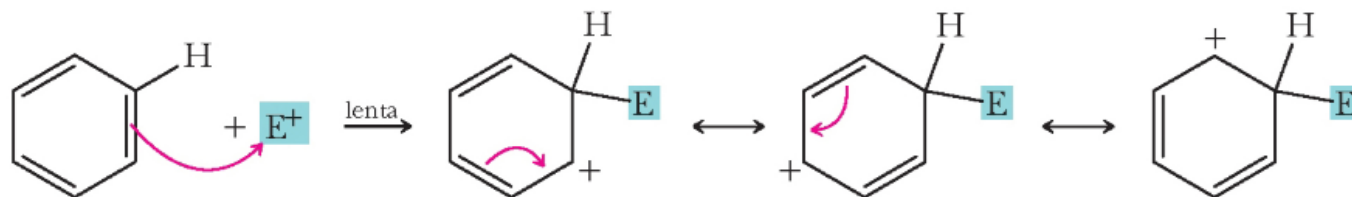
[5] Acilazione di Friedel-Crafts: sostituzione di H con un acile



Sostituzione elettrofila aromatica

Il meccanismo è a due stadi:

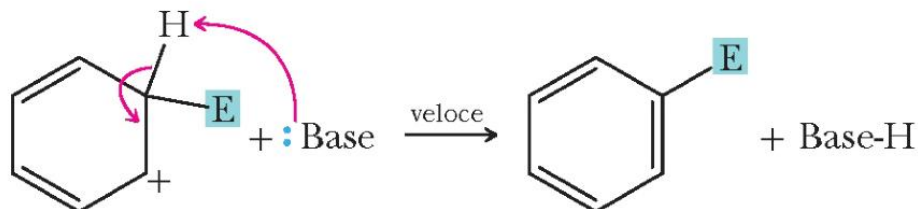
- Nel primo stadio l'elettrofilo attacca il sistema π del benzene generando un carbocatione non aromatico stabilizzato per risonanza. Questo stadio è lo stadio lento.



(il nucleofilo)

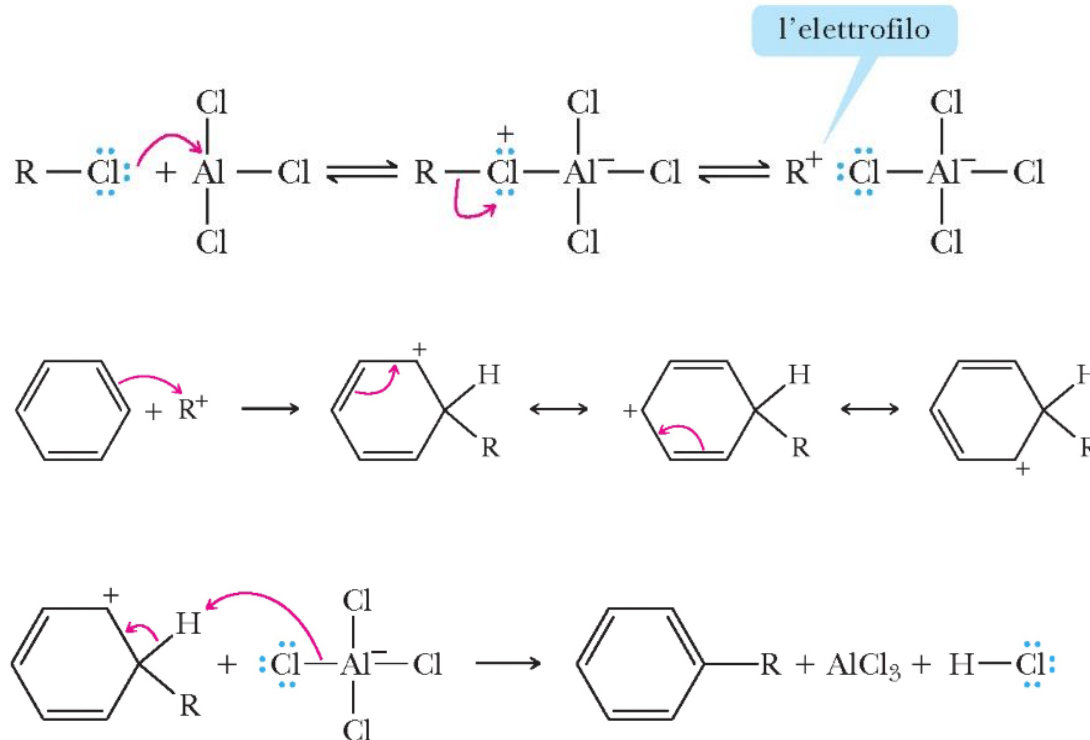
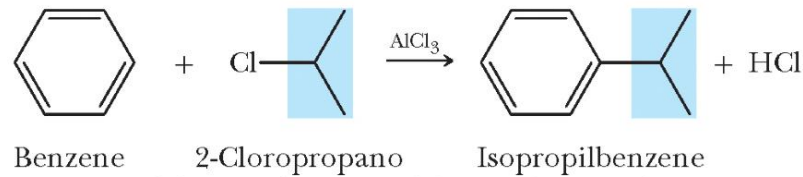
Catione intermedio stabilizzato per risonanza

- Nel secondo stadio una base strappa il protone legato all'atomo di carbonio che porta l'elettrofilo ripristinando l'aromaticità del prodotto. Questo stadio è veloce.



Alchilazione di Friedel-Crafts

L'alchilazione di Friedel-Crafts prevede l'utilizzo di un alogenuro alchilico e AlCl_3 come acido di Lewis. L'acido si coordina all'atomo di alogeno favorendo la formazione di un carbocatione che è l'elettrofilo che attacca il benzene.



Alchilazione di Friedel-Crafts

Qualsiasi reazione che genera un carbocatione come, ad esempio, la protonazione di un alchene con un acido che da un anione non nucleofilo, può essere utilizzata per fare una alchilazione di Friedel-Crafts.

