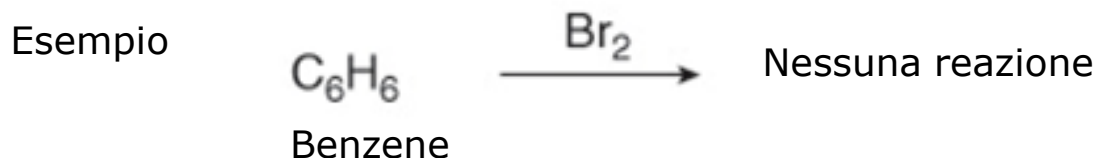


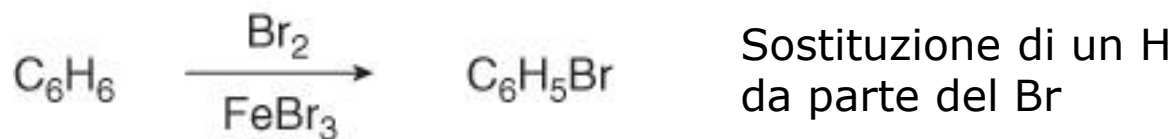
Benzene e Composti Aromatici

Osservazioni sul benzene

- Il Benzene (C_6H_6) è il più semplice **idrocarburo aromatico** (o arene).
- Ha quattro gradi di insaturazione.
- E' una struttura planare
- Le lunghezze dei legami C—C sono identiche
- Al contrario di alcheni, alchini e dieni non dà reazioni di addizione

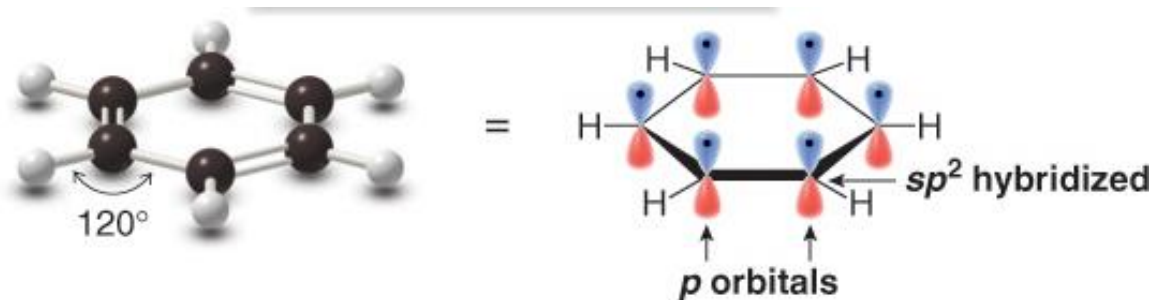


- Il benzene reagisce con il Br_2 solo in presenza di $FeBr_3$ (un acido di Lewis) per dare un prodotto di **sostituzione**, non di addizione.

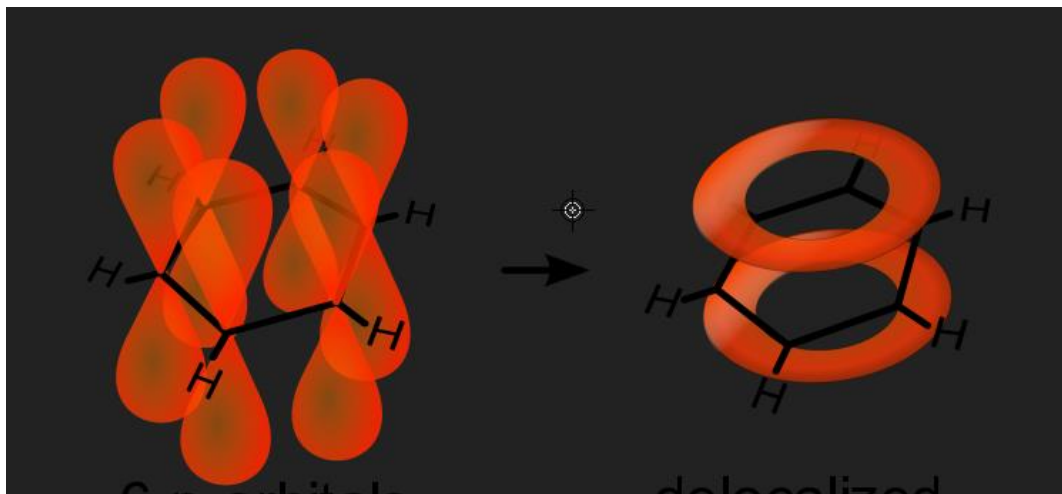


La struttura del benzene: MO

Benzene: molecola planare, tutti i C ibridati sp^2



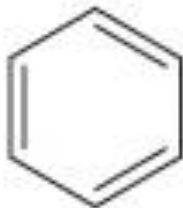
6 orbitali p con un elettrone paralleli su atomi adiacenti: requisito per la coniugazione



6 orbitali atomici p

Nube π delocalizzata

La struttura del benzene: Risonanza



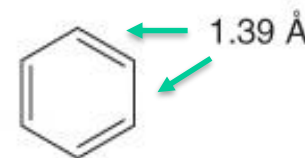
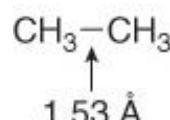
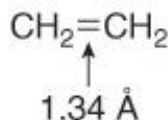
Se questa formula di Lewis rappresentasse la struttura reale del benzene, la molecola sarebbe un ipotetico 1,3,5-cicloesatriene, con tre doppi legami localizzati e tre legami singoli, dunque con lunghezze di legame diverse.



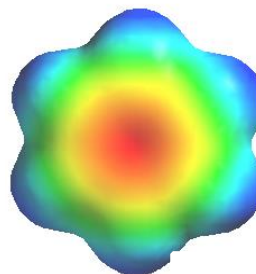
Ipotetico 1,3,5-cicloesatriene

In realtà:

I sei legami C-C sono identici, di lunghezza intermedia fra singola e doppia



La densità elettronica è uniformemente distribuita sull'anello



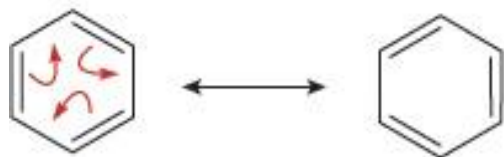
Superficie di potenziale

Rosso: densità elettronica maggiore
Blu: atomi di H

Struttura completamente simmetrica sia nelle distanze di legame che nella distribuzione di carica

La struttura del benzene: Risonanza

La struttura reale del benzene è un ibrido di risonanza di due forme limite, chiamate strutture di Kekulé.



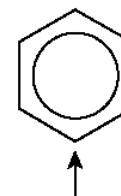
Strutture di Kekulé

L'ibrido



I sei elettroni π sono delocalizzati sull'anello

Alcuni testi disegnano il benzene come un esagono con un cerchio all'interno.



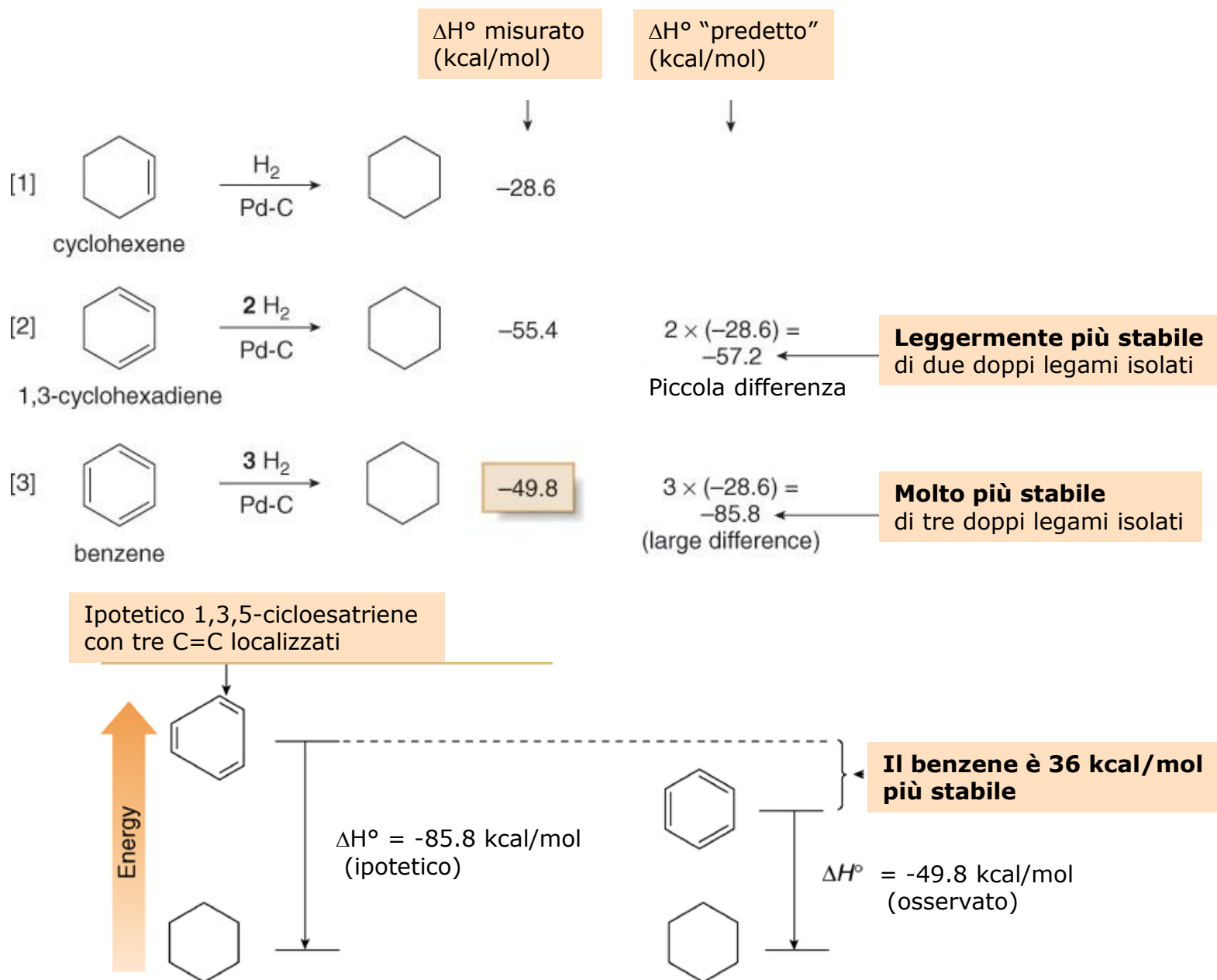
Il cerchio rappresenta i sei elettroni π delocalizzati sui 6 atomi di C dell'anello

Descrizione (**errata**) di Kekulé:



- Il nome delle due strutture limite di risonanza deriva da **August Kekulé** che pensava erroneamente che il benzene fosse una miscela all'equilibrio di due composti ciclici a 6 termini con legami σ e π alternati.

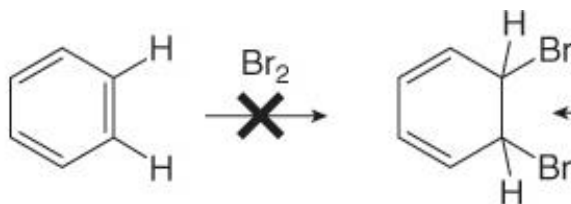
Aromaticità – Energia di Risonanza



Stabilità del Benzene - Aromaticità

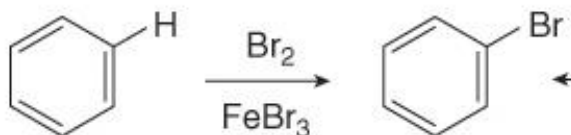
Il Benzene non dà le reazioni di addizione tipiche degli altri idrocarburi insaturi (alcheni, alchini, dieni)

L'addizione non avviene



Un prodotto di addizione non conterrebbe un anello benzenico

Avviene una sostituzione



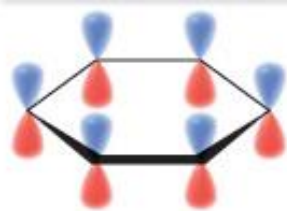
Un prodotto di sostituzione contiene ancora un anello benzenico

I Criteri per l'Aromaticità

Una molecola per essere aromatica deve rispettare quattro requisiti strutturali:

[1] La molecola deve essere ciclica

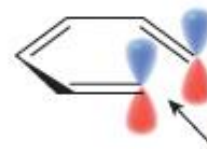
Composto ciclico



Ogni orbitale p
sovrappone con due
orbitali p adiacenti

Benzene
Molecola aromatica

Composto aciclico



Non c'è sovrapposizione

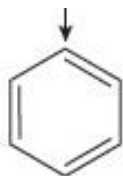
Non ci può essere
sovrapposizione fra gli
orbitali p dei C terminali

1,3,5-esatriene
Molecola coniugata
ma non aromatica

I Criteri per l'Aromaticità

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

Ciclo completamente coniugato

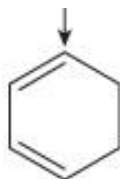


Benzene

Un orbitale p su ciascun C

Aromatico

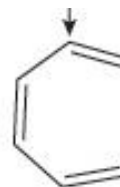
Cicli non completamente coniugati



no *p* orbitals

1,3-cicloesadiene

Non aromatico



no *p* orbital

1,3,5-cicloheptatriene

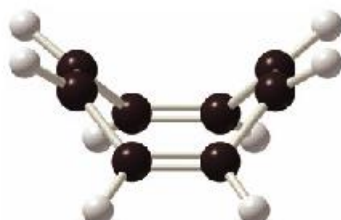
Non aromatico

I Criteri per l'Aromaticità

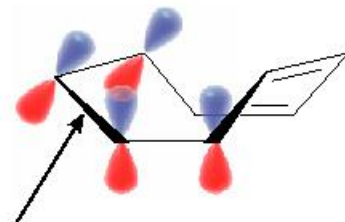
[3] La molecola deve essere planare



cicloottatetraene
Non è aromatico



cicloottatetraene
Non planare



Orbitali p adiacenti non possono sovrapporre.
Gli elettroni non possono delocalizzare.

I Criteri per l'Aromaticità — Regola di Hückel

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

Un composto aromatico deve avere $4n + 2$ elettroni π ($n = 0, 1, 2, \dots$)
Molecole cicliche, planari e completamente coniugate con $4n$ elettroni sono particolarmente instabili e sono dette *antiaromatiche*

Benzene
Composto Aromatico



$$4n + 2 = 4(1) + 2 = 6 \pi \text{ electrons} \\ \text{aromatic}$$

Ciclobutadiene
Composto Antiaromatico



$$4n = 4(1) = 4 \pi \text{ electrons} \\ \text{antiaromatic}$$

Numero di elettroni π
che soddisfano la regola di Hückel

n	$4n + 2$
0	2
1	6
2	10
3	14
4, etc.	18

I Criteri per l'Aromaticità — Regola di Hückel

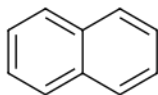
1. **Aromatico** — Un composto ciclico, planare, completamente coniugato con $(4n + 2)$ elettroni π .
3. **Antiaromatico** — Un composto ciclico, planare, completamente coniugato con $4n$ elettroni π .
5. **Non aromatico** — Un composto a cui manca uno (o più) dei seguenti requisiti per l'aromaticità: essere ciclico, planare e completamente coniugato.



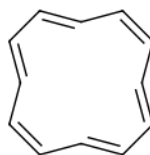
aromatico



non aromatico



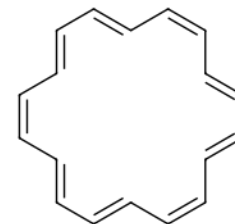
aromatico



non aromatico
(non planare)



Non aromatico



aromatico
 $18e^- \pi$

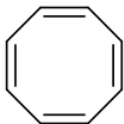
[modelli 3D](#)

Annuleni

Planare (ipotesi)

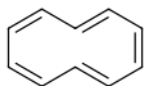
Reale

Cicloottatetraene
8 elettroni π



antiaromatico

10-Annulene
10 elettroni π

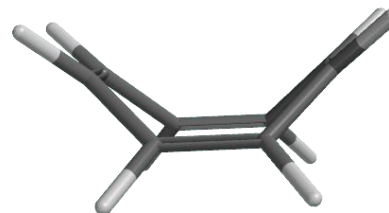


aromatico

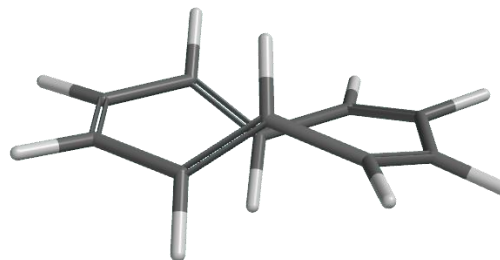
12-Annulene
12 elettroni π



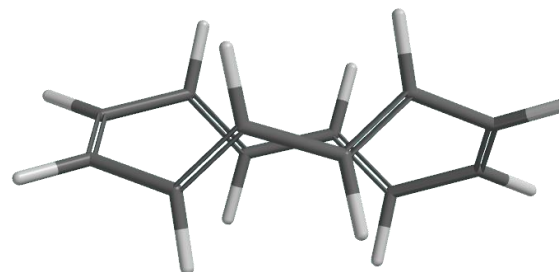
antiaromatico



nonaromatico



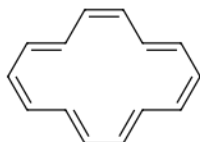
nonaromatico



nonaromatico

Annuleni

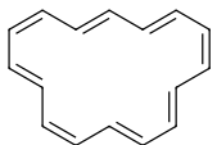
14-Annulene
14 elettroni π



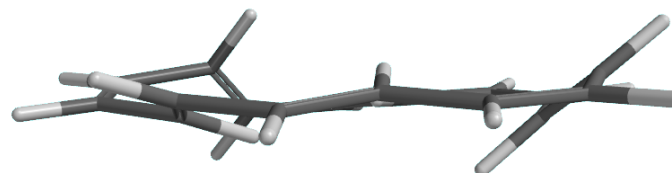
aromatico



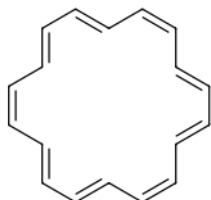
16-Annulene
16 elettroni π



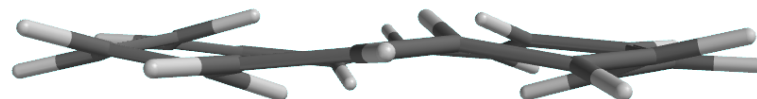
antiaromatico



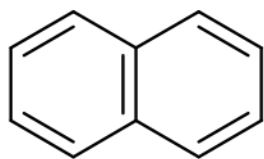
18-Annulene
18 elettroni π



aromatico

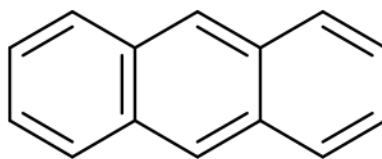


Idrocarburi Aromatici Policiclici (IPA)



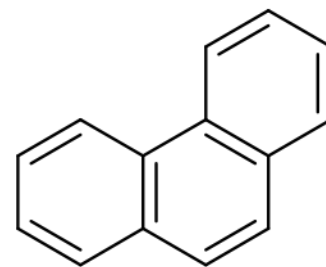
10 π

naftalene



14 π

antracene



fenantrene

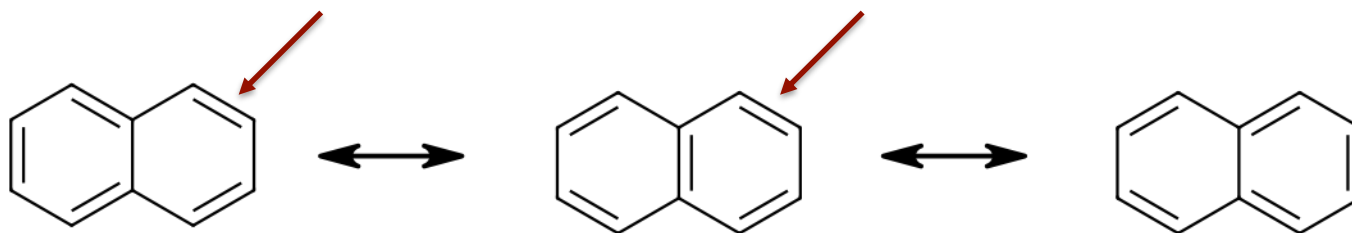
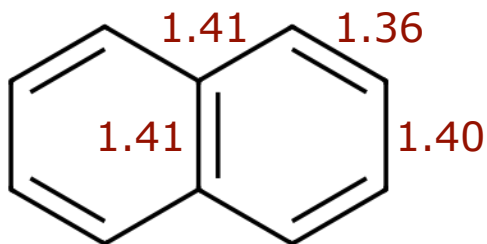
Energia di risonanza
per ciclo

61
30.5

83
27.7

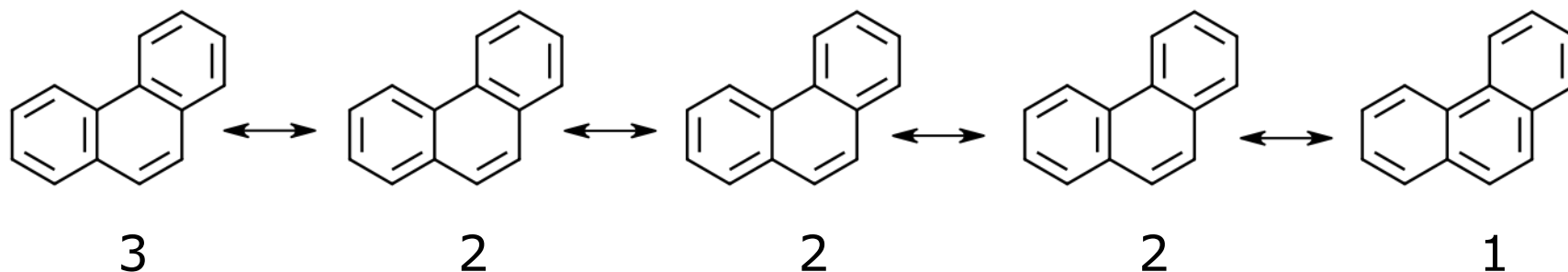
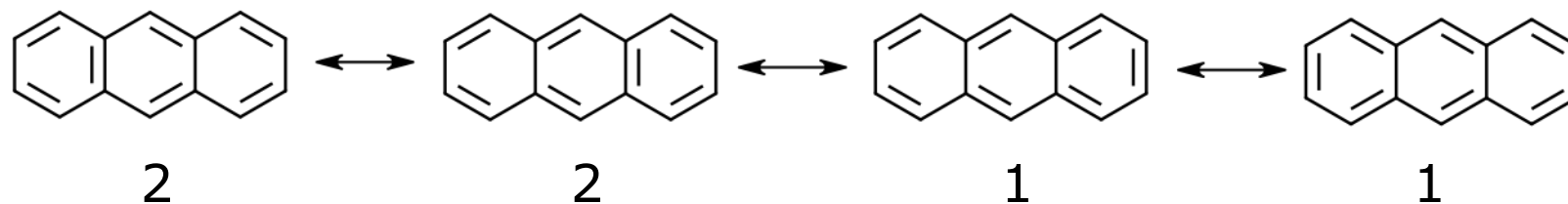
91
30.3

Idrocarburi Aromatici Policiclici (IPA)



In 2 strutture di risonanza c'è un doppio legame fra C1 and C2

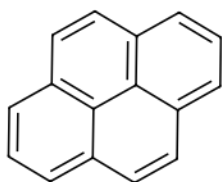
Idrocarburi Aromatici Policiclici (IPA)



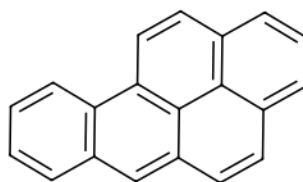
Nel fenantrene ci sono più strutture di risonanza contenenti un anello benzenico con 6 elettroni

Idrocarburi Aromatici Policiclici (IPA)

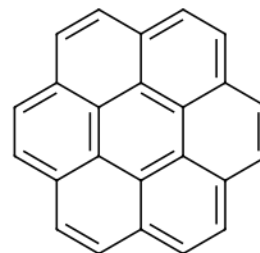
La regola di Hückel non si applica ad anelli fusi di grandi dimensioni. I seguenti sono tutti aromatici:



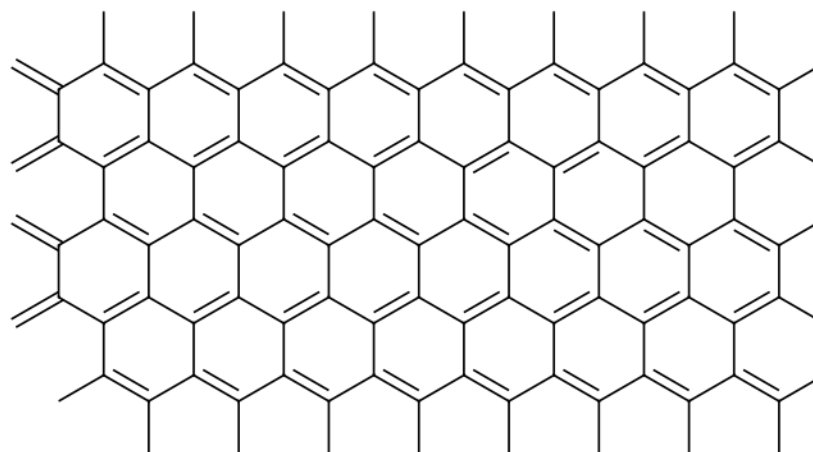
pirene
 16π



benzopirene
 20π

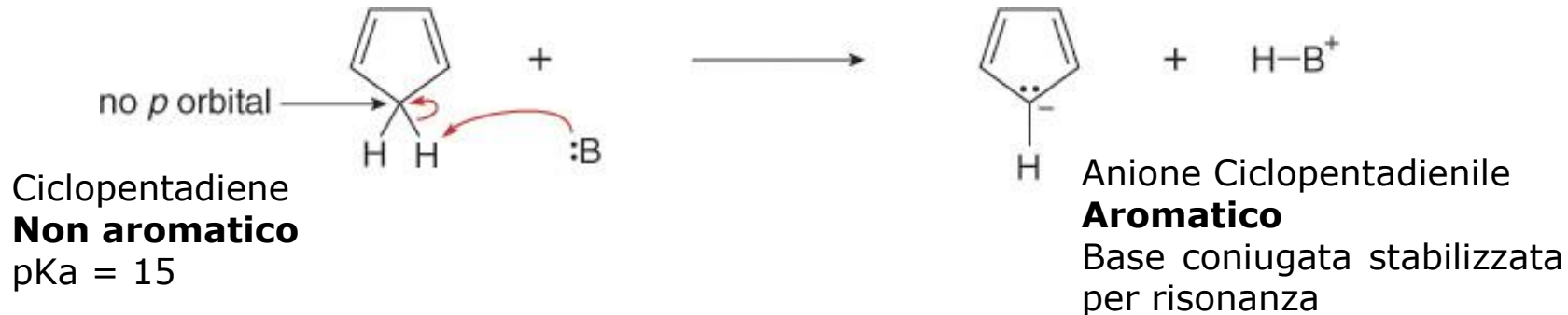


coronene
 24π



grafene

Altri composti aromatici



L'anello è completamente coniugato con 6 elettroni π .



Il lone pair è in un orbitale *p*

L'Anione ciclopentadienile è aromatico perchè è ciclico, planare, completamente coniugato e ha 6 elettroni π

Forme limite di risonanza



Altri composti aromatici



Anione Ciclopentadienile

- 6 elettroni p ($4n+2$ elettroni π)
- Tutti i C ibridizzati sp^2

Aromatico



Catione Ciclopentadienile

- 4 elettroni π ($4n+2$ elettroni π)
- Tutti i C ibridizzati sp^2

Antiaromatico

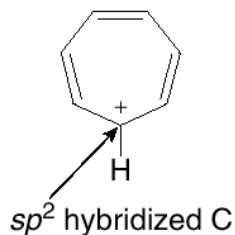


Radicale Ciclopentadienile

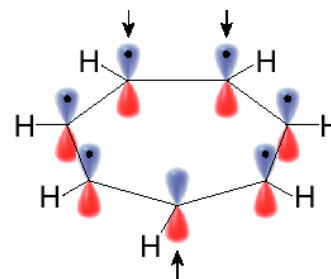
- 5 elettroni π
- Tutti i C ibridizzati sp^2
- Non contiene nè $4n$ nè $4n+2$ elettroni π

Non aromatico

Catione tropilio



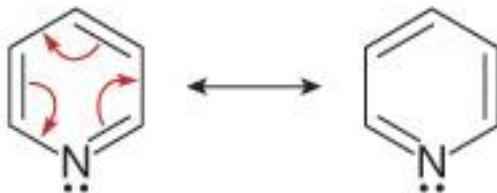
**Anello completamente coniugato
con 6 elettroni π .**



Un orbitale p è vuoto

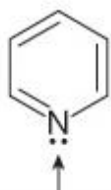
Il catione tropilio è aromatico perchè è ciclico, planare, completamente coniugato, e ha 6 elettroni π delocalizzati sui 7 atomi di C dell'anello.

Eterocicli Aromatici: Piridina

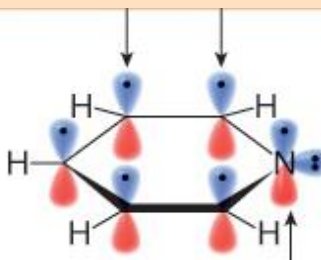


Due strutture di risonanza per la piridina
6 elettroni π

6 elettroni π sono delocalizzati sull'anello



N ibridato sp^2

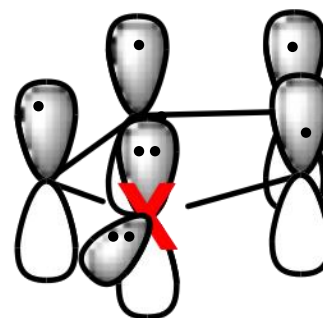
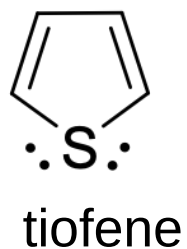
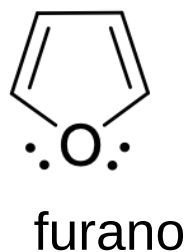
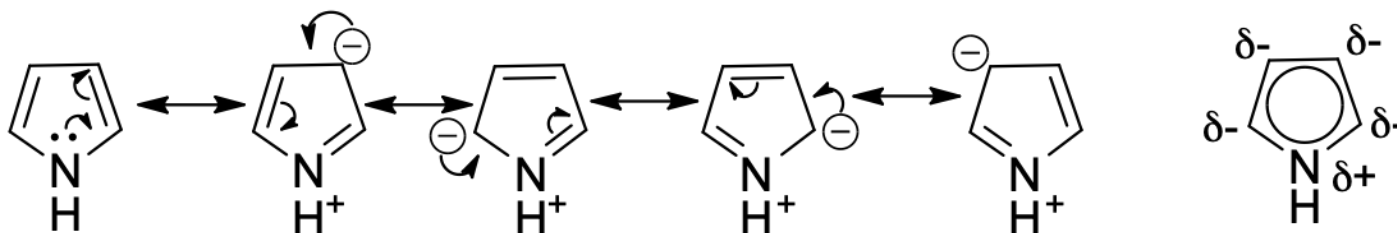
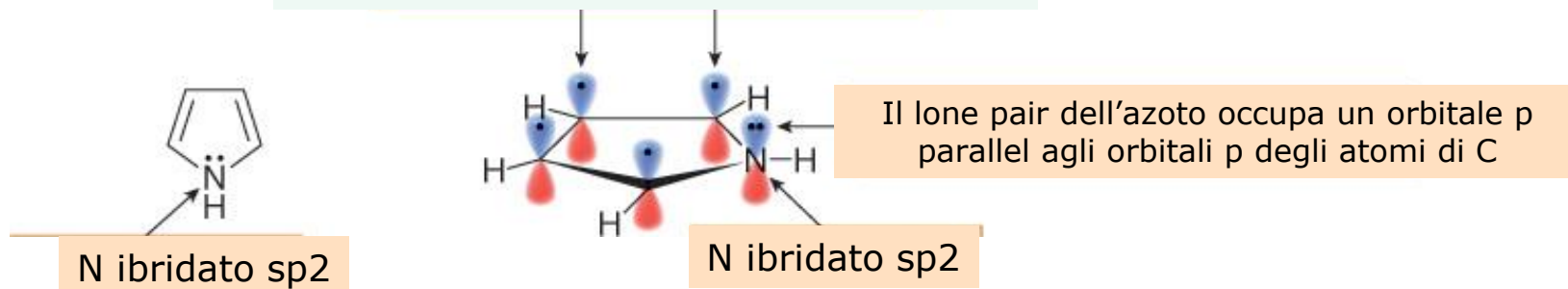


Il lone pair dell'azoto occupa un orbitale sp^2 coplanare con l'anello

Un orbitale p dell'azoto sovrappone con orbitali p adiacenti e quindi l'anello è completamente coniugato

Eterocicli Aromatici: Pirrolo

L'anello è completamente coniugato con
6 elettroni π

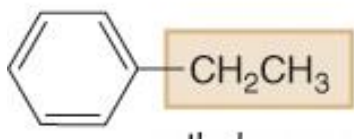


X = O, S
 sp^2

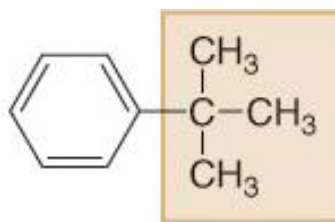
Nomenclatura: 1 Sostituente

Nomenclatura Sistemica:

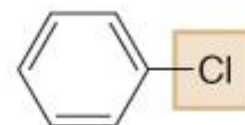
si antepone il nome del sostituente a **benzene**



Etilbenzene

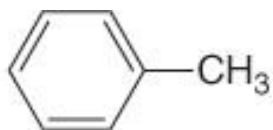


Ter-butilbenzene

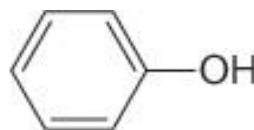


Clorobenzene

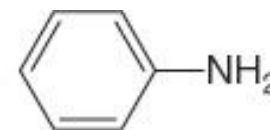
Nomenclatura Comune:



Toluene
(metibenzene)



Fenolo
(idrossibenzene)

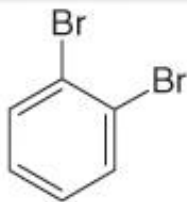


Anilina
(aminobenzene)

Nomenclatura: 2 Sostituenti

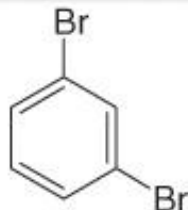
Sostituenti identici:

Benzene 1,2-disostituito
Isomero *orto*



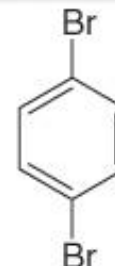
1,2-dibromobenzene
o-dibromobenzene

Benzene 1,3-disostituito
Isomero *meta*



1,3-dibromobenzene
m-dibromobenzene

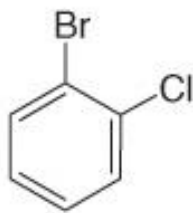
Benzene 1,4-disostituito
Isomero *para*



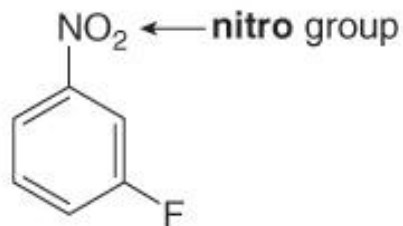
1,4-dibromobenzene
p-dibromobenzene

Sostituenti diversi:

Indicare il nome di entrambi i sostituenti in ordine alfabetico

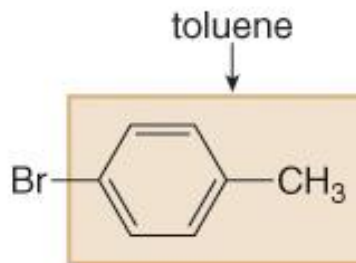


o-bromochlorobenzene
1-bromo-2-clorobenzene

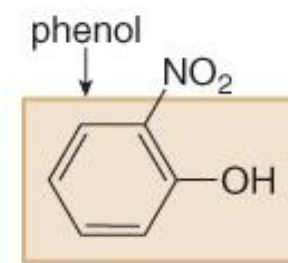


m-fluoronitrobenzene
1-fluoro-3-nitrobenzene

Usare come radice un nome comune



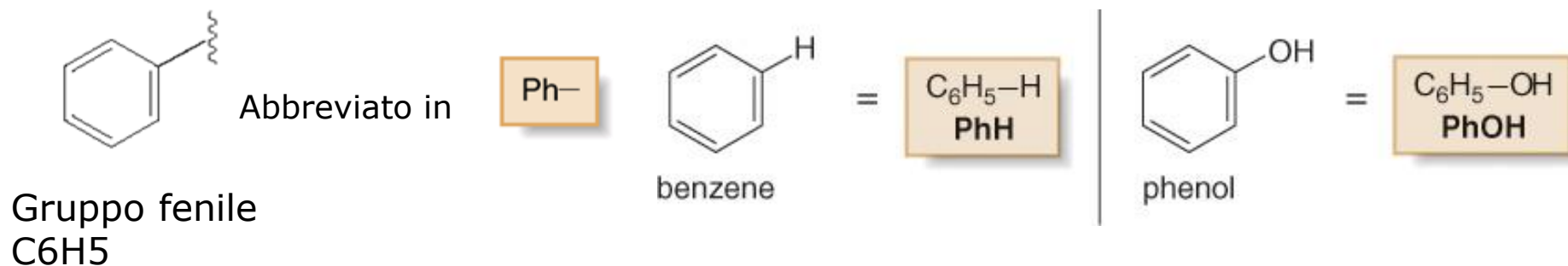
p-bromotoluene



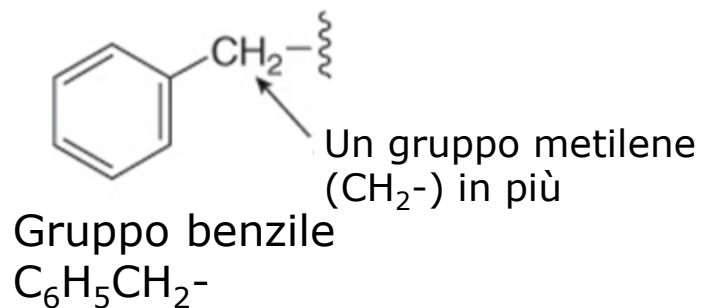
o-nitrofenolo

Nomenclatura

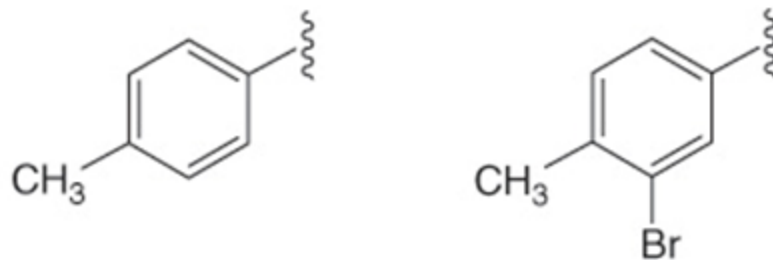
A benzene quando è un sostituyente è chiamato gruppo **fenile**, e viene abbreviato in "**Ph-**" (Phenyl). Può anche essere indicato con C_6H_5-



Il gruppo Benzile:



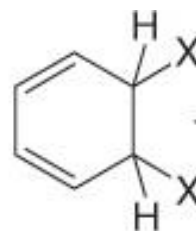
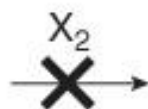
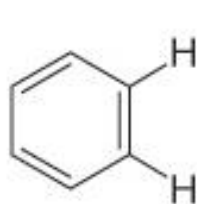
Gruppi Arilici Ar-:



Introduzione alla Sostituzione Elettrofila Aromatica

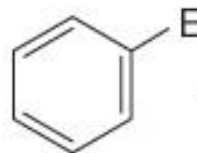
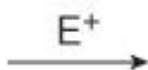
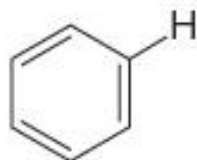
Reattività del Benzene

Addizione



Il prodotto non è aromatico

Sostituzione

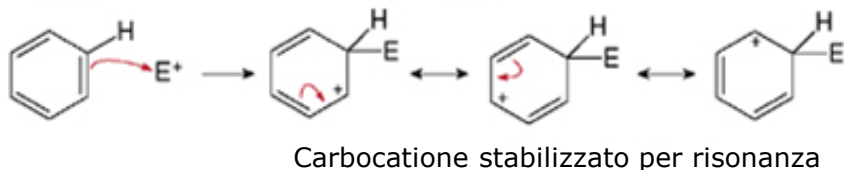


Il prodotto è aromatico

Sostituzione Elettrofila Aromatica S_EAr

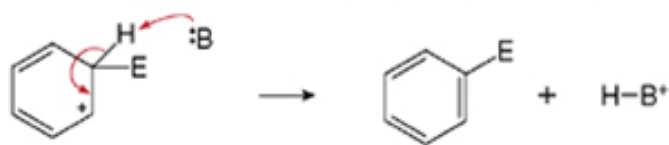
Meccanismo generale della Sostituzione Elettrofila Aromatica

Step [1] Addizione dell'elettrofilo (E^+) per dare un carbocatione.



- **Step [1]** L'addizione dell'elettrofilo (E^+) forma un legame C-E, utilizzando 2 elettroni del sestetto aromatico e generando un Carbocatione. Il carbocatione non è aromatico, ma è stabilizzato per risonanza. E' un ibrido di tre forme limite di risonanza.
- Lo Step [1] è lento perchè il benzene perde l'aromaticità

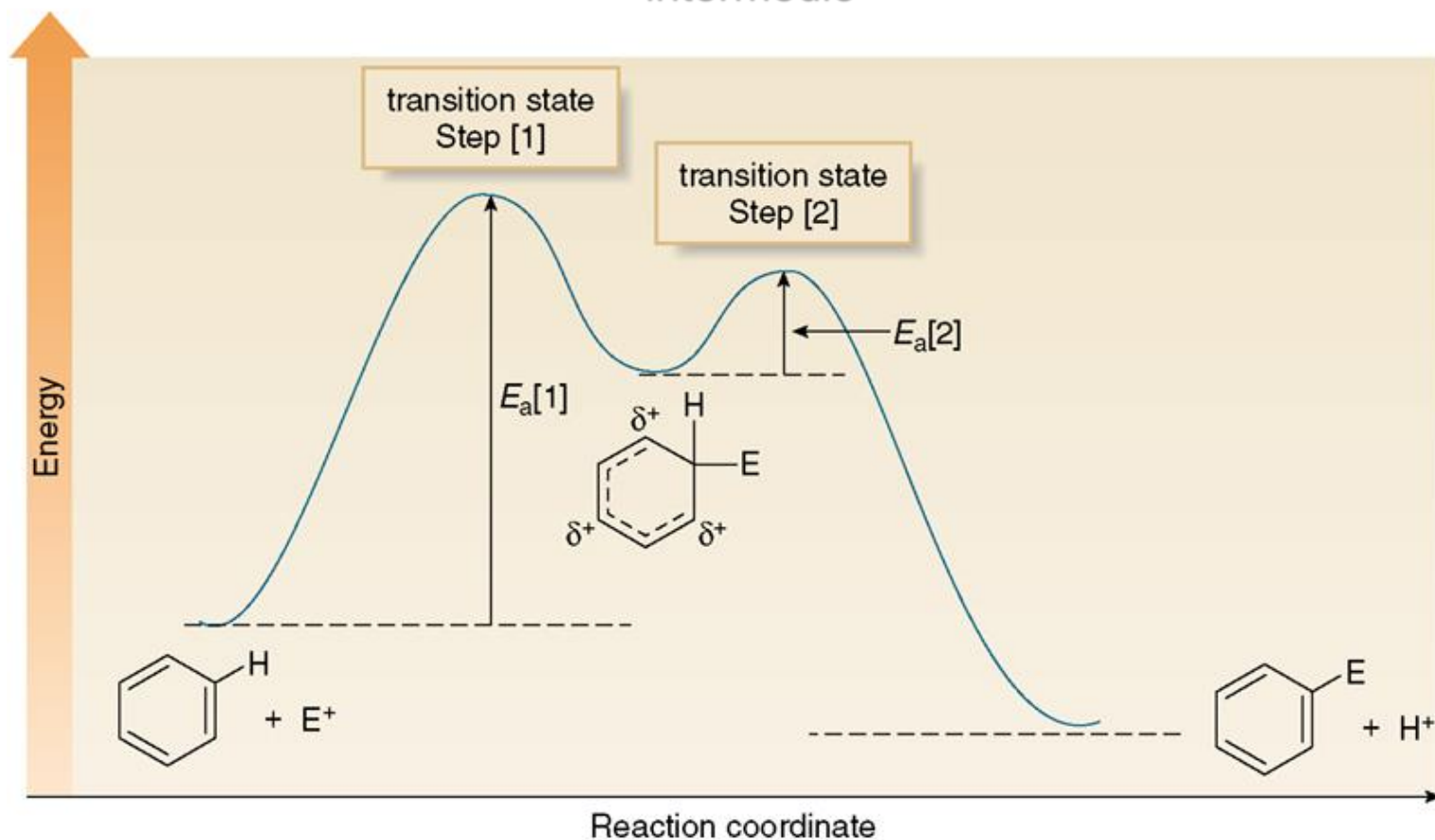
Step [2] Perdita di un protone (H^+) per riformare l'anello aromatico



- **Step [2]** Una base rimuove un protone dal C legato a E, riformando l'anello aromatico.
- Questo stadio è veloce perchè viene ripristinata l'aromaticità.
- Si può usare qualunque delle tre strutture limite di risonanza per indicare la perdita di H^+ , questo non cambia l'identità del prodotto, solo il modo di scrivere le frecce ricurve.

Profilo cinetico

Profilo caratteristico di una reazione a due stadi con formazione di un intermedio



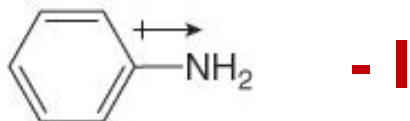
Effetti Elettronici dei Sostituenti

Effetti induttivi

Gli effetti induttivi si trasmettono attraverso legami σ e alterano la densità elettronica sull'atomo di C legato al gruppo che esercita l'effetto.

Effetto induttivo elettronattrattore

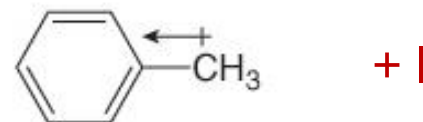
Simbolo: -I



L'N è più elettronegativo del C
L'N attira densità elettronica attraverso il legame σ .
Il Gruppo NH_2 è elettronattrattore (EWG, ElectronWithdrawing Group)

Effetto induttivo elettrodonatore

Simbolo +I



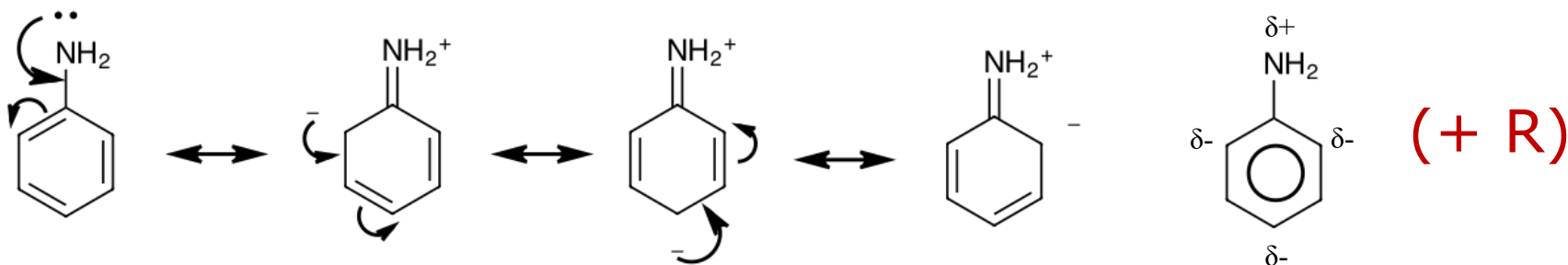
Il CH_3 e i gruppi alchilici R sono polarizzabili.
I gruppi R sono elettrodonatori (ED, ElectronDonor).

- I	-NH ₃ ⁺	-NH ₂ ,	-OH	-F	-CHO	-CN	SO ₃ H	-NO ₂
	-CF ₃	-NHR	-OR	-Cl	-COR		SO ₂ R	
		-NR ₂		-Br	-COOH			
				-I	-COOR			
+ I	-CH ₃							
	-Alchili							
	-SiR ₃							

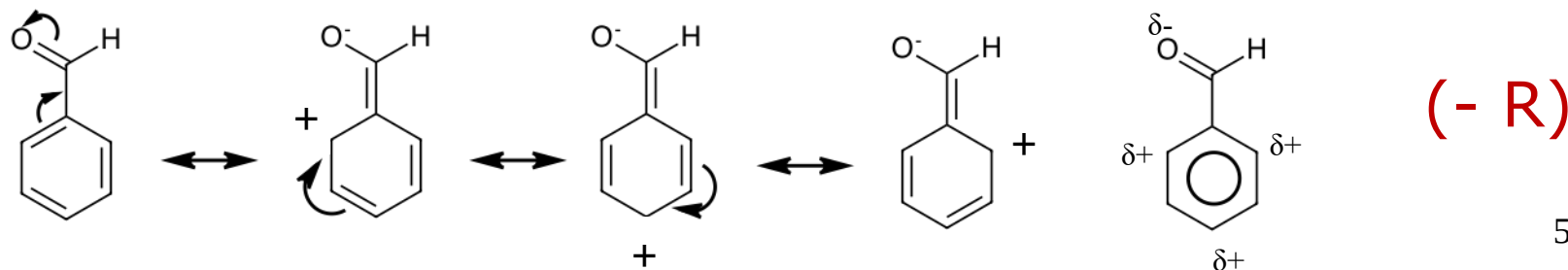
Effetti di Risonanza

Gli effetti di risonanza si trasmettono attraverso legami π e si osservano solo quando sostituenti con lone pairs o elettroni π sono in posizione coniugata rispetto a un sistema π .

- Sostituenti con lone pairs hanno un effetto di risonanza elettrondonatore. Simbolo + R



- Sostituenti del tipo $-\text{Y}=\text{Z}$ ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{Y}=\text{Z}$), con Z più elettronegativo di Y hanno un effetto di risonanza elettronnattrattore. Simbolo -R



Benzeni Sostituiti: Attivazione

		+ R			- R			
		+R > -I		-I > +R	-I			
- I	-NR ₃ ⁺ CF ₃	-NH ₂ , -NHR -NR ₂	-OH -OR	-F -Cl -Br -I	-CHO -COR -COOH -COOR	CN	SO ₃ H SO ₂ R	-NO ₂
+ I	-CH ₃ -Achile -SiR ₃							

- Sostituenti che aumentano la densità elettronica dell'anello **attivano** l'anello benzenico nei confronti degli elettrofili.

Attivazione = Le S_EAr sono più veloci che sul benzene non sostituito.

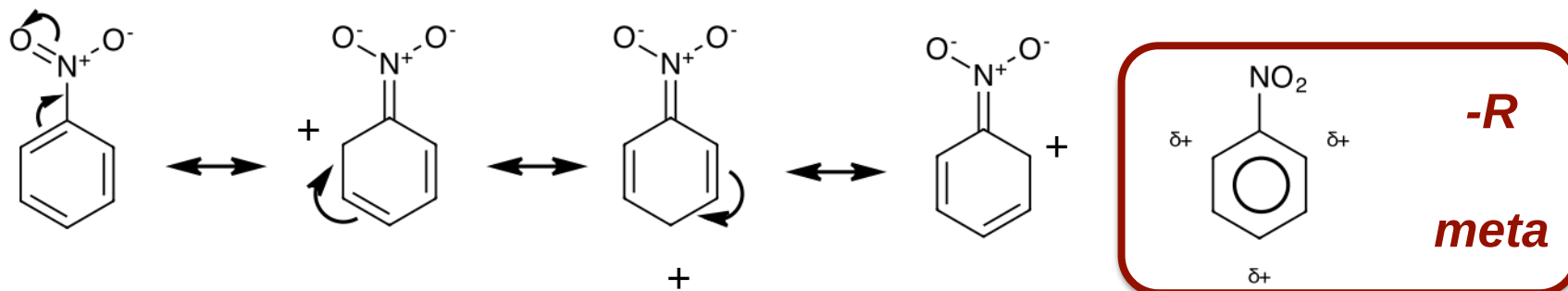
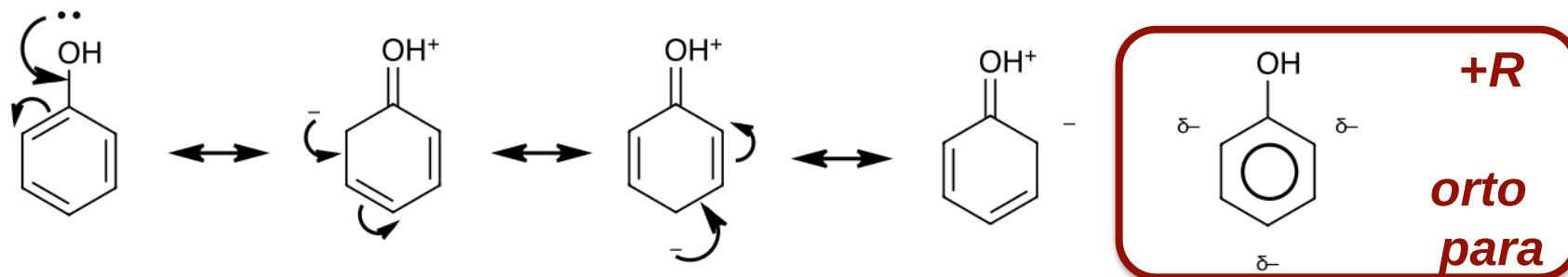
- Sostituenti che diminuiscono la densità elettronica dell'anello disattivano l'anello nei confronti degli elettrofili.

Disattivazione = S_EAr sono più lente che sul benzene non sostituito.

- Per sapere se un benzene sostituito è più o meno ricco di elettroni del benzene stesso, bisogna considerare **il bilancio netto dei due effetti**

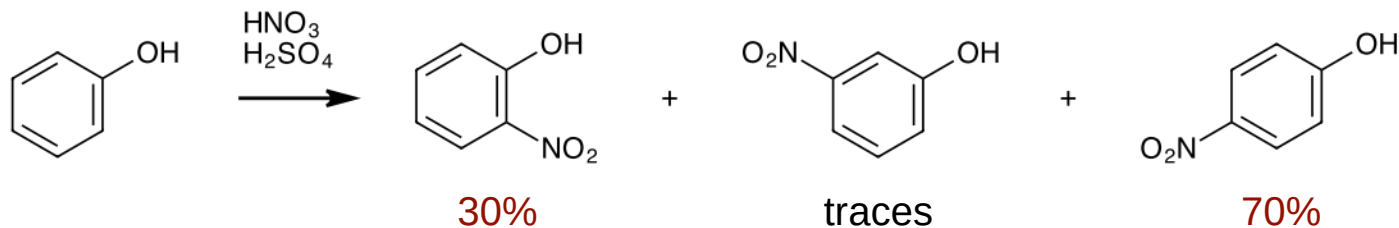
Benzeni Sostituiti: Orientamento

L'effetto di risonanza del sostituito già presente sull'anello determina l'orientamento della Sostituzione elettrofila, cioè della posizione del sostituito entrante.

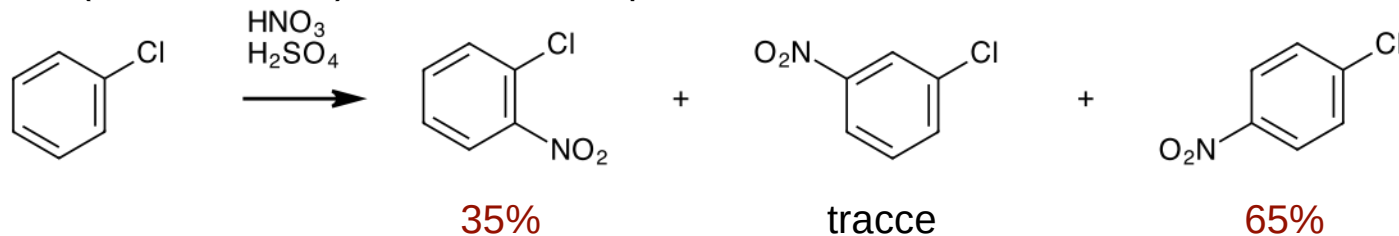


Benzeni Sostituiti: Orientamento

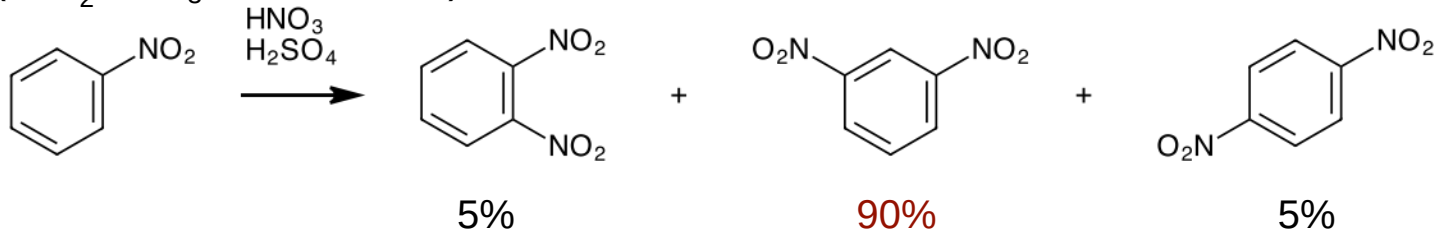
+R > -I (-OR, -NR₂): attivanti, o- p- orientanti



-I > +R (-F, -Cl, -Br, -I): disattivanti, o- p- orientanti

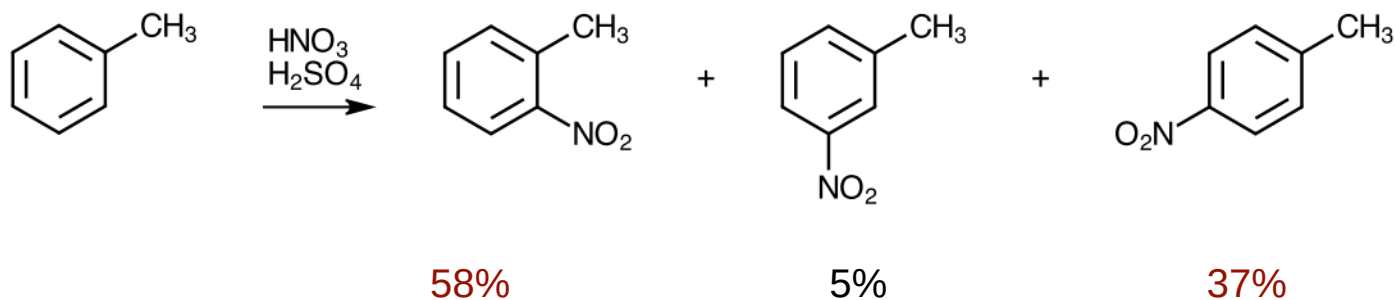


-I, -R (-NO₂, -SO₃H, -CN, -COR): disattivanti, m- orientanti



Benzeni Sostituiti: Orientamento

+ I: attivante, -o -p orientante (come i sostituenti + R)



- I: disattivanti, -m orientanti (come i sostituenti - R)

