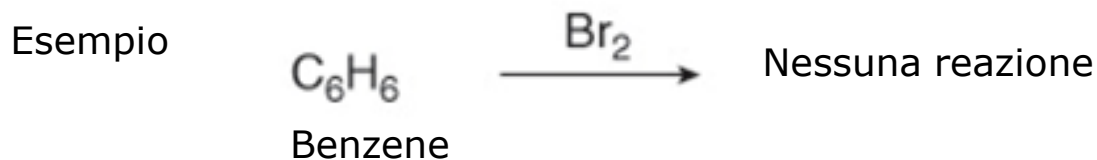


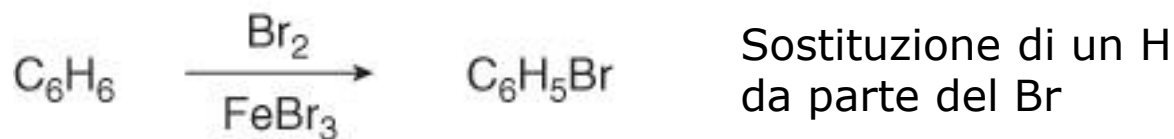
# Benzene e Composti Aromatici

# 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

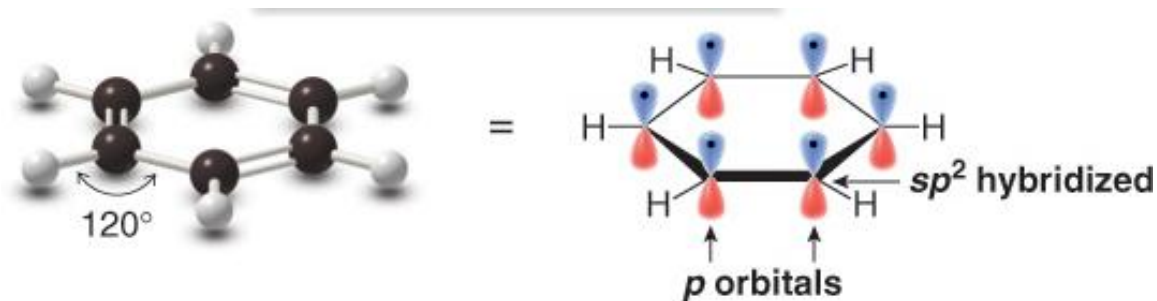


- Il benzene reagisce con il  $Br_2$  solo in presenza di  $FeBr_3$  (un acido di Lewis) per dare un prodotto di **sostituzione**, non di addizione.



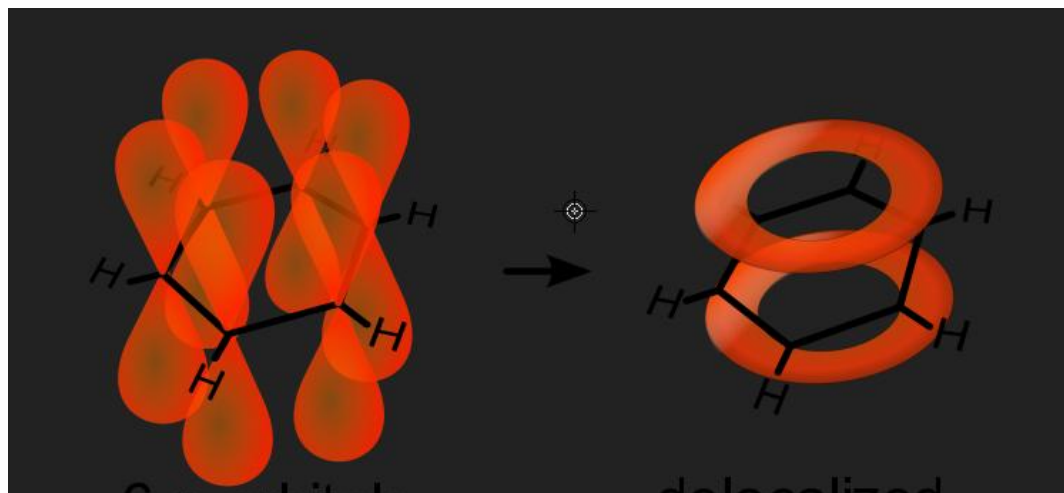
# La struttura del benzene: MO

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



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

---



# La struttura del benzene: Risonanza



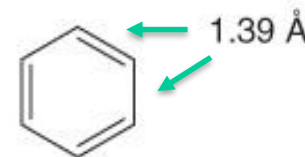
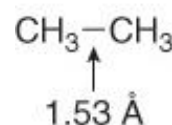
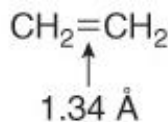
Se questa formula di Lewis rappresentasse la struttura reale del benzene, la molecola sarebbe un ipotetico 1,3,5-cicloesatriene, con tre doppi legami localizzati e tre legami singoli, dunque con lunghezze di legame diverse.



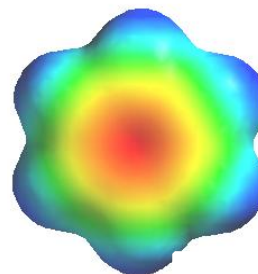
Ipotetico 1,3,5-cicloesatriene

In realtà:

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



La densità elettronica è uniformemente distribuita sull'anello



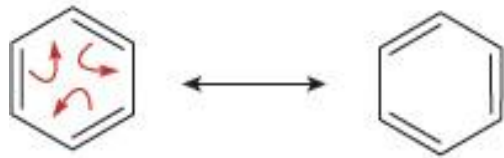
Superficie di potenziale

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



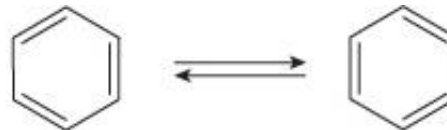
I sei elettroni  $\pi$  sono delocalizzati sull'anello

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



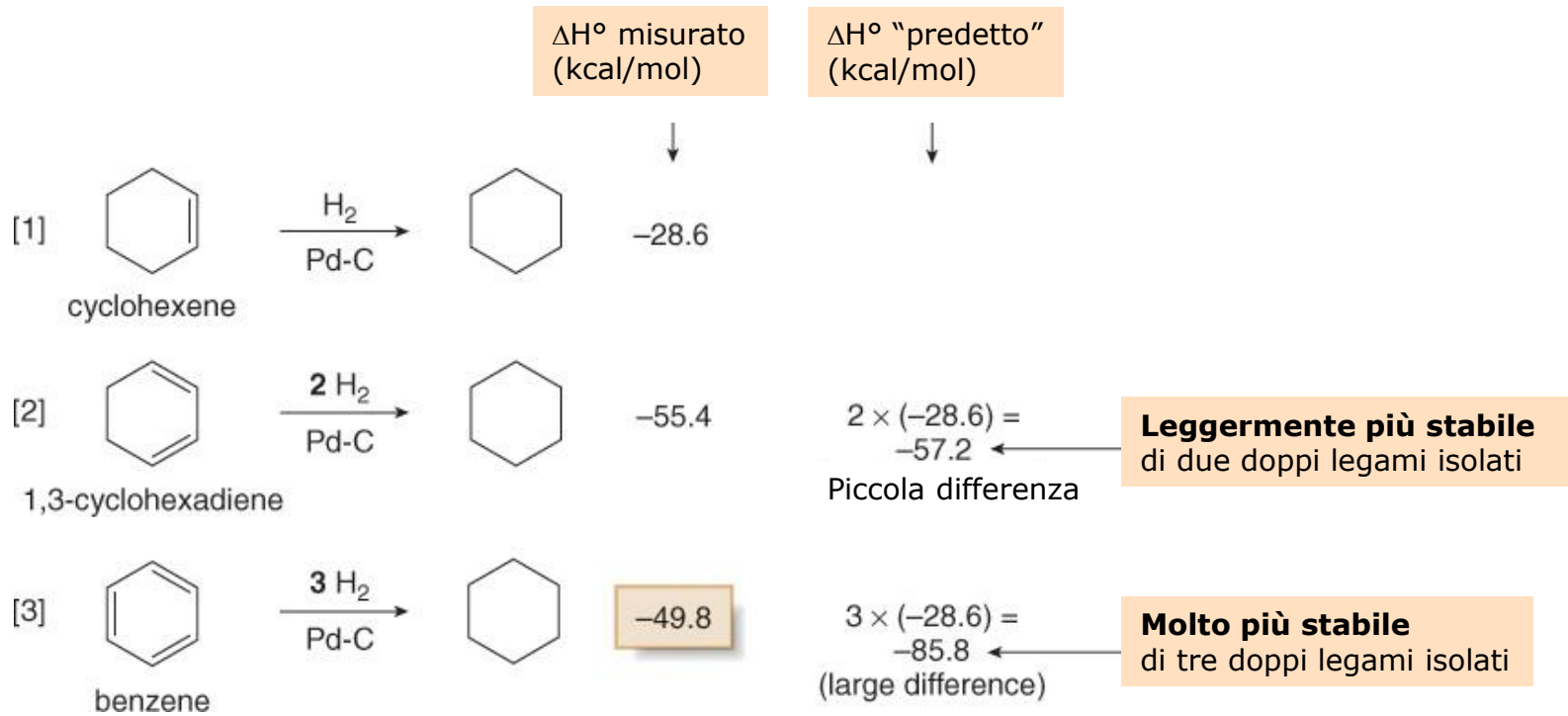
Il cerchio rappresenta i sei elettroni  $\pi$  delocalizzati sui 6 atomi di C dell'anello

Descrizione (**errata**) di Kekulé:

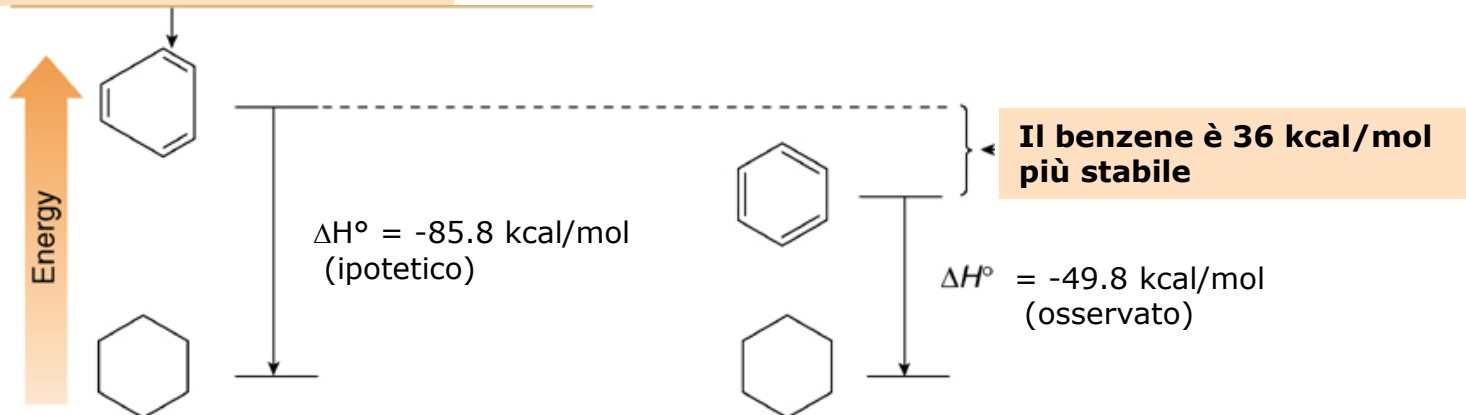


- Il nome delle due strutture limite di risonanza deriva da **August Kekulé** che pensava erroneamente che il benzene fosse una miscela all'equilibrio di due composti ciclici a 6 termini con legami  $\sigma$  e  $\pi$  alternati.

# Aromaticità – Energia di Risonanza



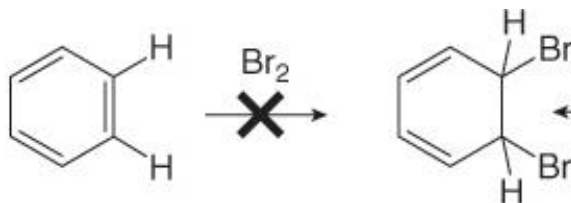
Ipotetico 1,3,5-cicloesatriene  
con tre C=C localizzati



# Stabilità del Benzene - Aromaticità

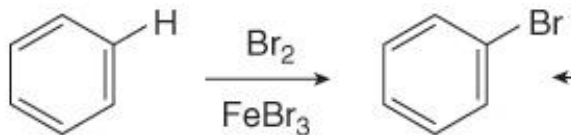
Il Benzene non dà le reazioni di addizione tipiche degli altri idrocarburi insaturi (alcheni, alchini, dieni)

L'addizione non avviene



Un prodotto di addizione non conterrebbe un anello benzenico

Avviene una sostituzione



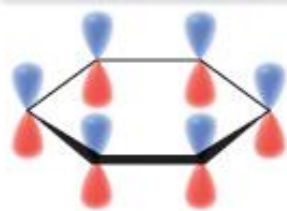
Un prodotto di sostituzione contiene ancora un anello benzenico

# I Criteri per l'Aromaticità

Una molecola per essere aromatica deve rispettare quattro requisiti strutturali:

[1] La molecola deve essere ciclica

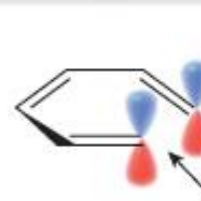
Composto ciclico



Ogni orbitale  $p$   
sovrappone con due  
orbitali  $p$  adiacenti

Benzene  
Molecola aromatica

Composto aciclico



Non c'è sovrapposizione

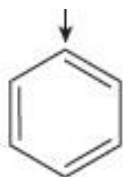
Non ci può essere  
sovrapposizione fra gli  
orbitali  $p$  dei C terminali

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

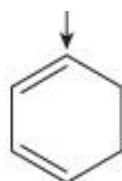


Benzene

Un orbitale p su ciascun C

**Aromatico**

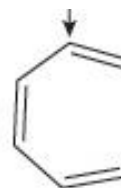
Cicli non completamente coniugati



no *p* orbitals

1,3-cicloesadiene

**Non aromatico**



no *p* orbital

1,3,5-cicloeptatriene

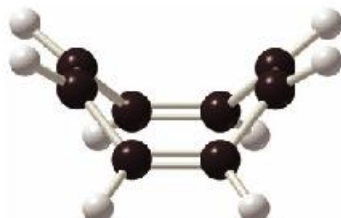
**Non aromatico**

# I Criteri per l'Aromaticità

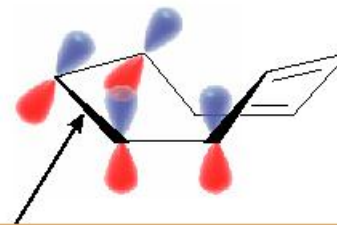
[3] La molecola deve essere planare



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  $\pi$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ )  
Molecole cicliche, planari e completamente coniugate con  $4n$  elettroni sono particolarmente instabili e sono dette *antiaromatiche*

Benzene

Ciclobutadiene

Numero di elettroni  $\pi$   
che soddisfano la regola di Hückel

**Composto Aromatico**

**Composto Antiaromatico**



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

$4n = 4(1) =$   
 $4 \pi$  electrons  
antiaromatic

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

# I Criteri per l'Aromaticità — Regola di Hückel

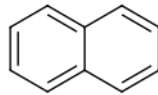
1. **Aromatico** — Un composto ciclico, planare, completamente coniugato con  $(4n + 2)$  elettroni  $\pi$ .
3. **Antiaromatico** — Un composto ciclico, planare, completamente coniugato con  $4n$  elettroni  $\pi$ .
5. **Non aromatico** — Un composto a cui manca uno (o più) dei seguenti requisiti per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



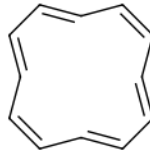
aromatico



non aromatico



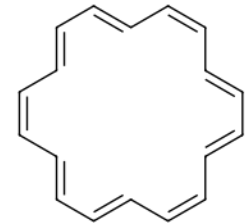
aromatico



non aromatico  
(non planare)



Non aromatico



aromatico  
 $18e^- \pi$

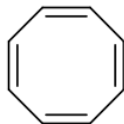
[modelli 3D](#)

# Annuleni

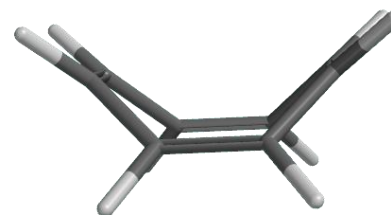
Planare (ipotesi)

Reale

Cicloottatetraene  
**8** elettroni  $\pi$

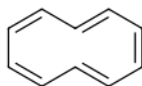


antiaromatico

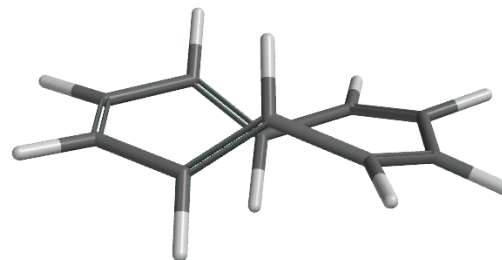


nonaromatico

10-Annulene  
**10** elettroni  $\pi$

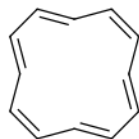


aromatico

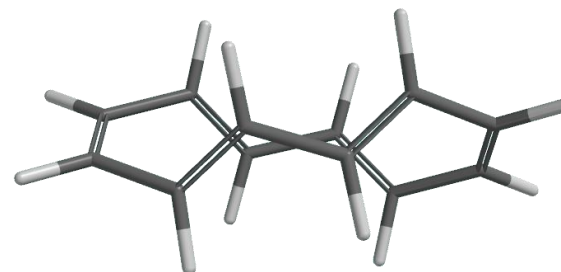


nonaromatico

12-Annulene  
**12** elettroni  $\pi$



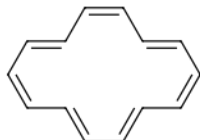
antiaromatico



nonaromatico

# Annuleni

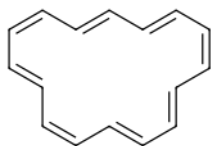
14-Annulene  
**14** elettroni  $\pi$



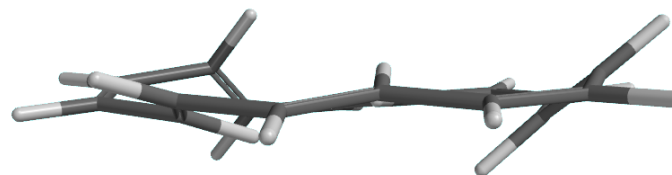
aromatico



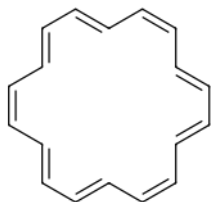
16-Annulene  
**16** elettroni  $\pi$



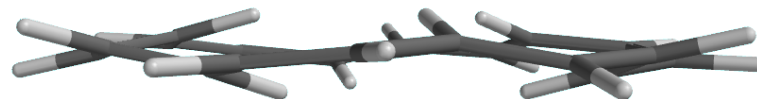
antiaromatico



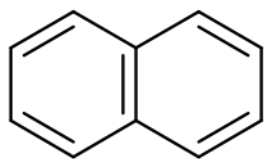
18-Annulene  
**18** elettroni  $\pi$



aromatico

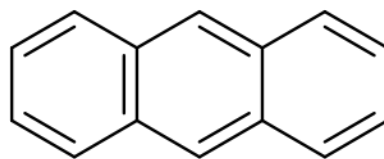


# Idrocarburi Aromatici Policiclici (IPA)



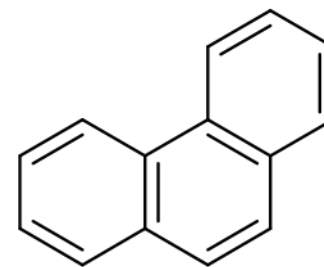
10  $\pi$

naftalene



14  $\pi$

antracene



fenantrene

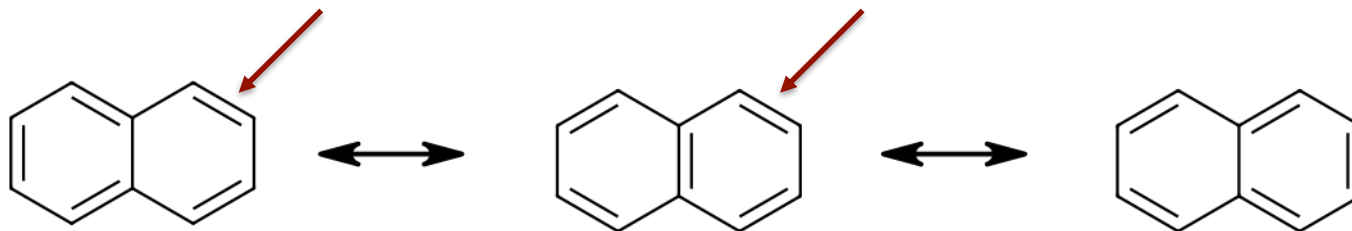
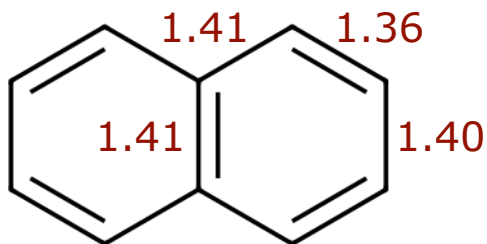
Energia di risonanza  
per ciclo

61  
30.5

83  
27.7

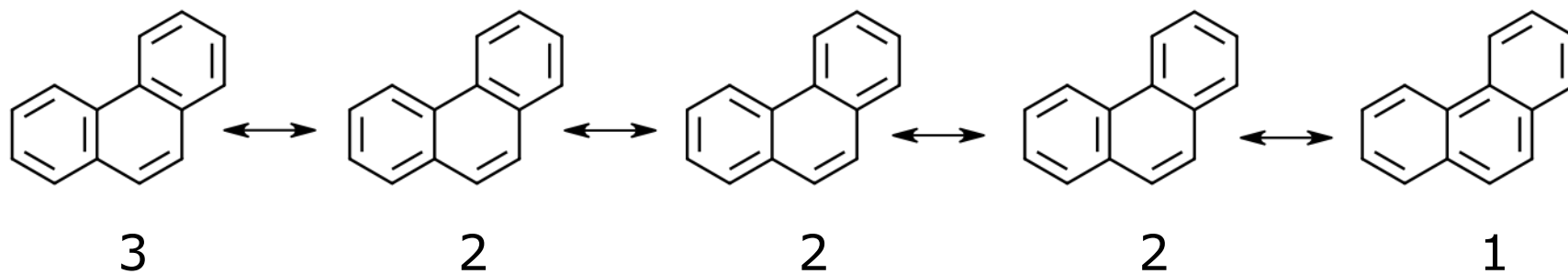
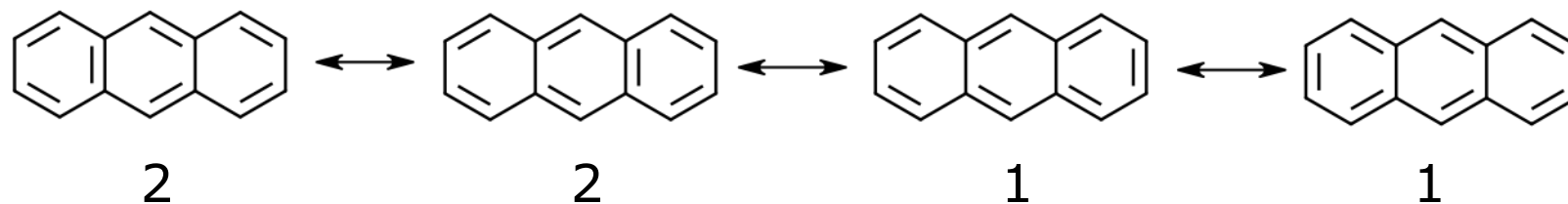
91  
30.3

# Idrocarburi Aromatici Policiclici (IPA)



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

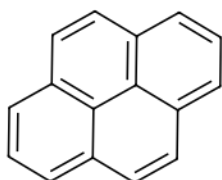
# Idrocarburi Aromatici Policiclici (IPA)



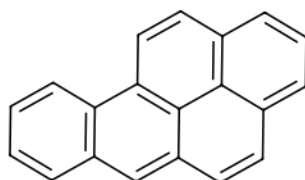
Nel fenantrene ci sono più strutture di risonanza contenenti un anello benzenico con 6 elettroni

# Idrocarburi Aromatici Policiclici (IPA)

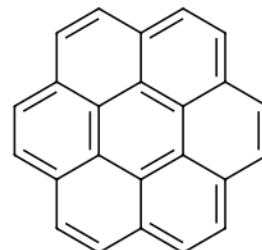
La regola di Hückel non si applica ad anelli fusi di grandi dimensioni. I seguenti sono tutti aromatici:



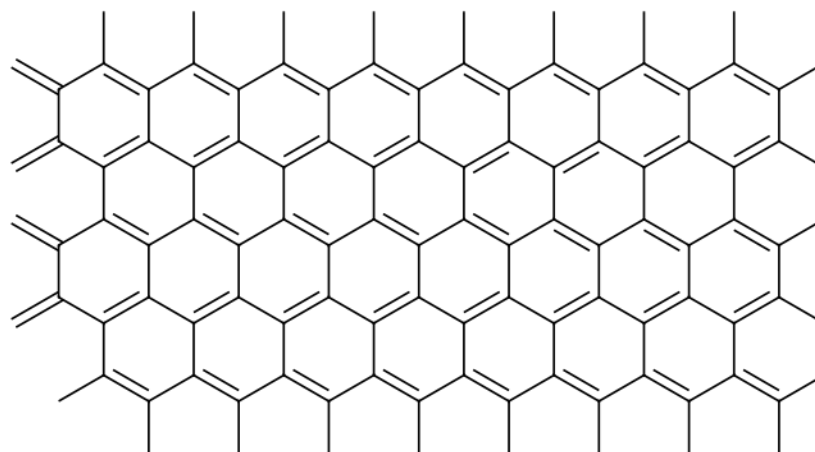
pirene  
 $16 \pi$



benzopirene  
 $20 \pi$

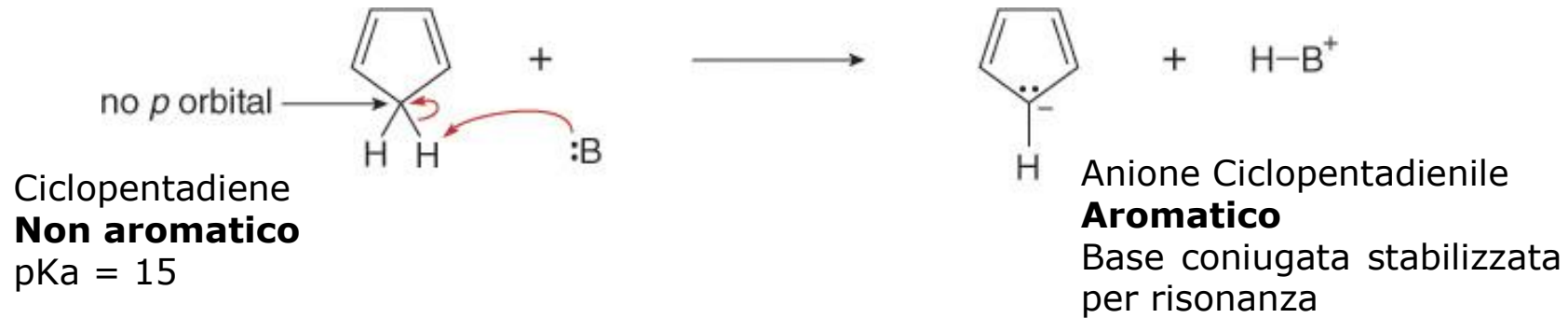


coronene  
 $24 \pi$

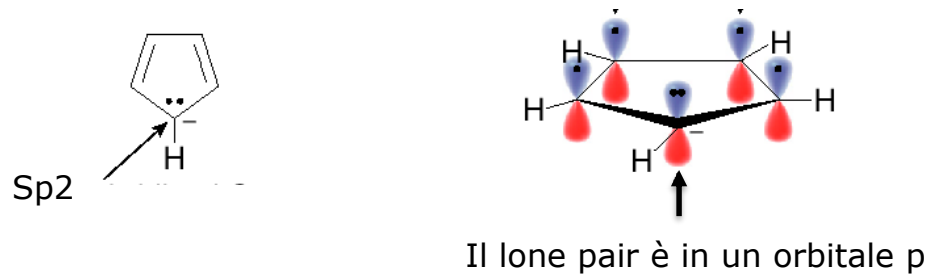


grafene

# Altri composti aromatici



L'anello è completamente coniugato con 6 elettroni  $\pi$ .



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

## Forme limite di risonanza



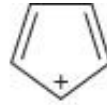
# Altri composti aromatici



## Anione Ciclopentadienile

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

**Aromatico**



## Catione Ciclopentadienile

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

**Antiaromatico**

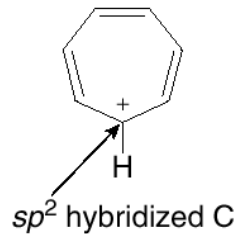


## Radicale Ciclopentadienile

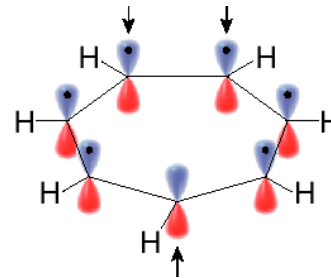
- 5 elettroni  $\pi$
- Tutti i C ibridizzati  $sp^2$
- Non contiene nè  $4n$  nè  $4n+2$  elettroni  $\pi$

**Non aromatico**

## Catione tropilio



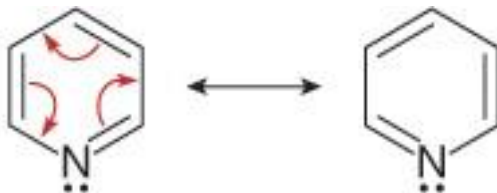
## Anello completamente coniugato con 6 elettroni $\pi$ .



Un orbitale p è vuoto

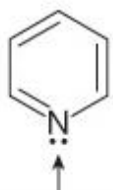
Il catione tropilio è aromatico perchè è ciclico, planare, completamente coniugato, e ha 6 elettroni  $\pi$  delocalizzati sui 7 atomi di C dell'anello.

# Eterocicli Aromatici: Piridina

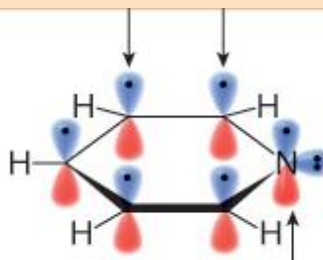


Due strutture di risonanza per la piridina  
**6 elettroni  $\pi$**

6 elettroni  $\pi$  sono delocalizzati sull'anello



N ibridato  $sp^2$

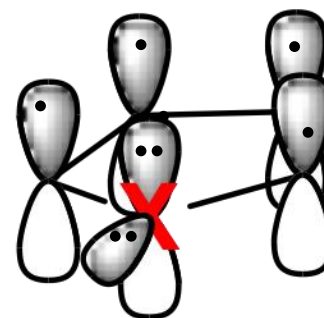
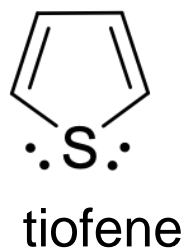
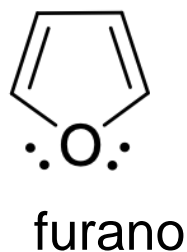
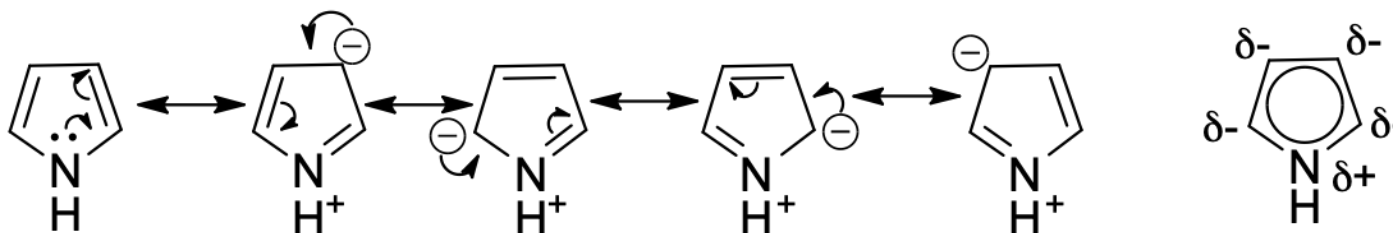
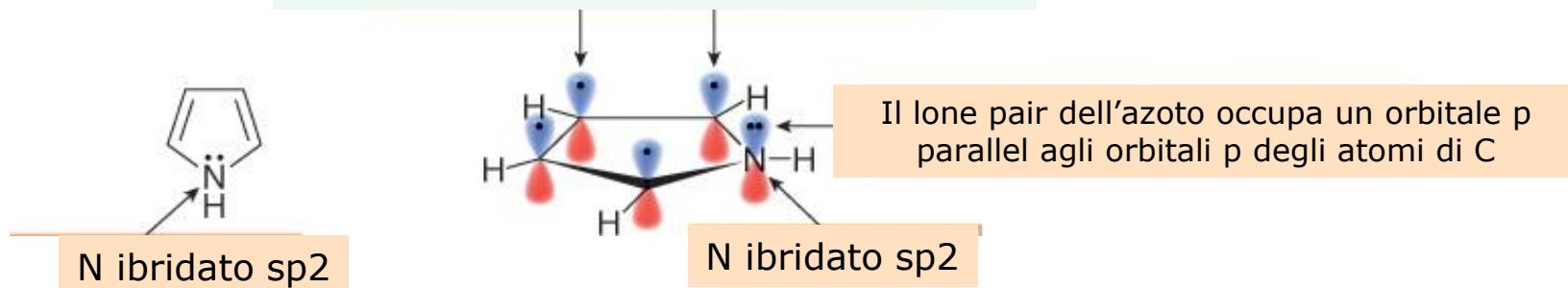


Il lone pair dell'azoto occupa un orbitale  $sp^2$  coplanare con l'anello

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

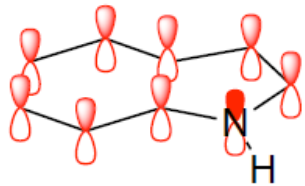
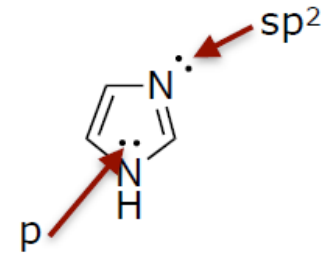
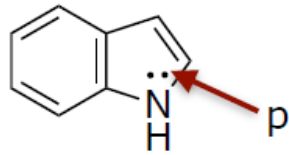
# Eterocicli Aromatici: Pirrolo

L'anello è completamente coniugato con  
**6 elettroni  $\pi$**

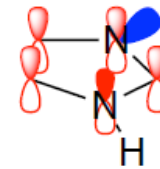


**X = O, S**  
 $sp^2$

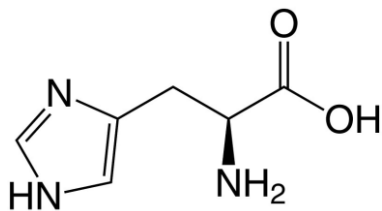
# Eterocicli Aromatici: indolo e imidazolo



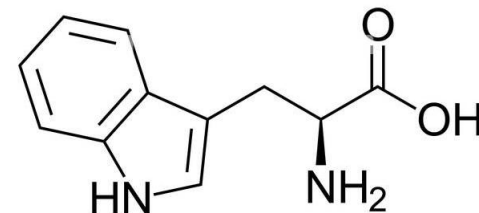
indolo



imidazolo



Isthidina

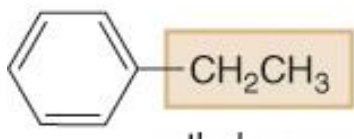


Triptofano

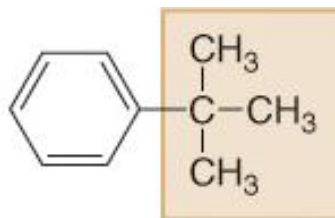
# Nomenclatura: 1 Sostituente

## Nomenclatura Sistemática:

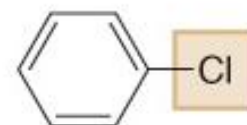
si antepone il nome del sostituente a **benzene**



Etilbenzene

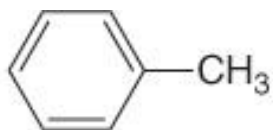


Ter-butilbenzene

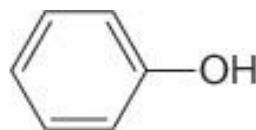


Clorobenzene

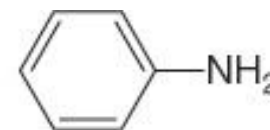
## Nomenclatura Comune:



Toluene  
(metibenzene)



Fenolo  
(idrossibenzene)

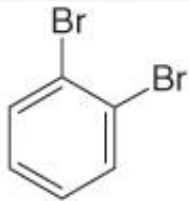


Anilina  
(aminobenzene)

# Nomenclatura: 2 Sostituenti

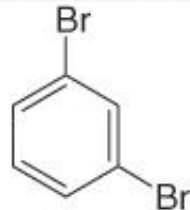
## Sostituenti identici:

Benzene 1,2-disostituito  
Isomero *orto*



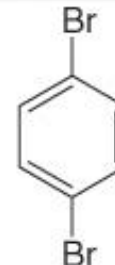
1,2-dibromobenzene  
*o*-dibromobenzene

Benzene 1,3-disostituito  
Isomero *meta*



1,3-dibromobenzene  
*m*-dibromobenzene

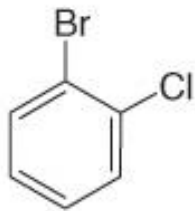
Benzene 1,4-disostituito  
Isomero *para*



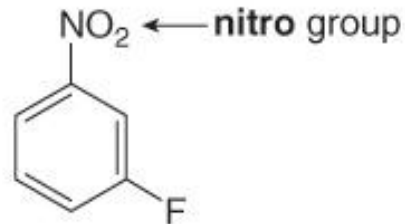
1,4-dibromobenzene  
*p*-dibromobenzene

## Sostituenti diversi:

Indicare il nome di entrambi i sostituenti in ordine alfabetico

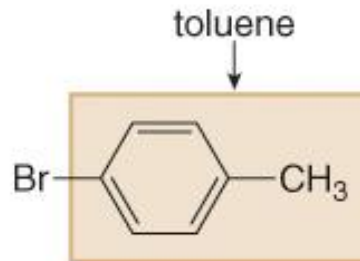


*o*-bromoclorobenzene  
1-bromo-2-clorobenzene

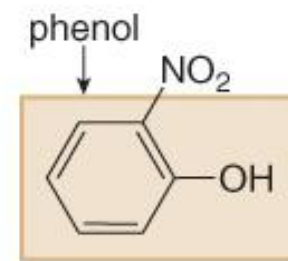


*m*-fluronitrobenzene  
1-fluoro-3-nitrobenzene

Usare come radice un nome comune



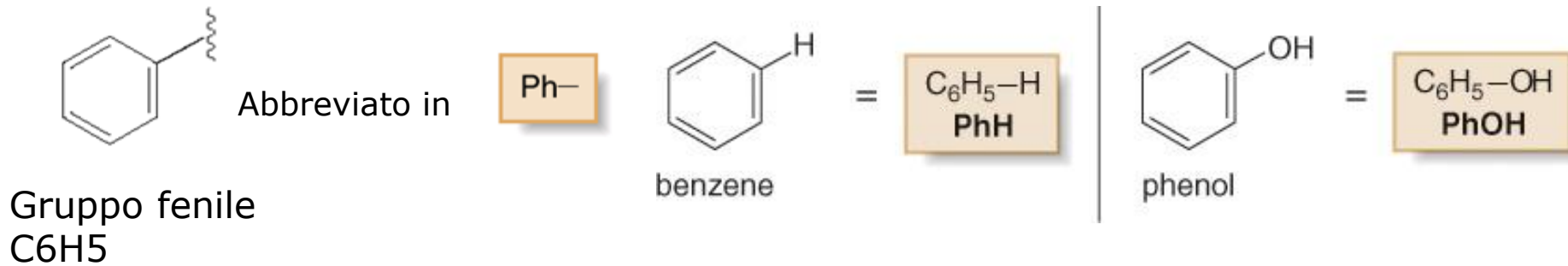
*p*-bromotoluene



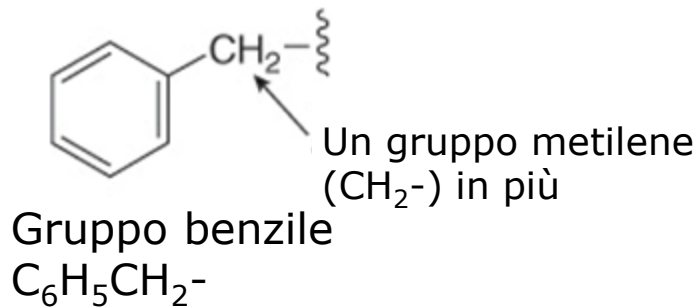
*o*-nitrofenolo

# Nomenclatura

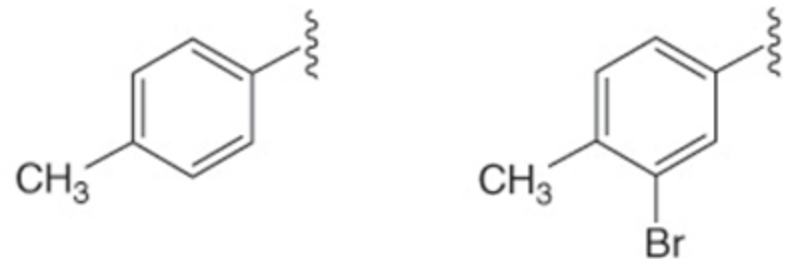
Il benzene quando è un sostituente è chiamato gruppo **fenile**, e viene abbreviato in "**Ph-**" (Phenyl). Può anche essere indicato con  $C_6H_5-$



## Il gruppo Benzile:



## Gruppi Arilici Ar-:

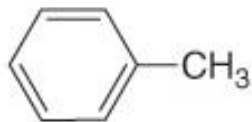


# Composti Aromatici di interesse

- Benzene e toluene sono ottenuti dalla distillazione del petrolio e sono composti di partenza per molte sintesi
- Composti con due o più anelli benzenici condensati sono chiamati **Idrocarburi Aromatici Policiclici (IPA)**. Fra questi il più semplice è il **Naftalene**, che è il principio attivo della naftalina



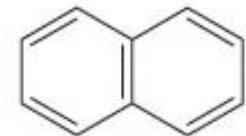
benzene



toluene



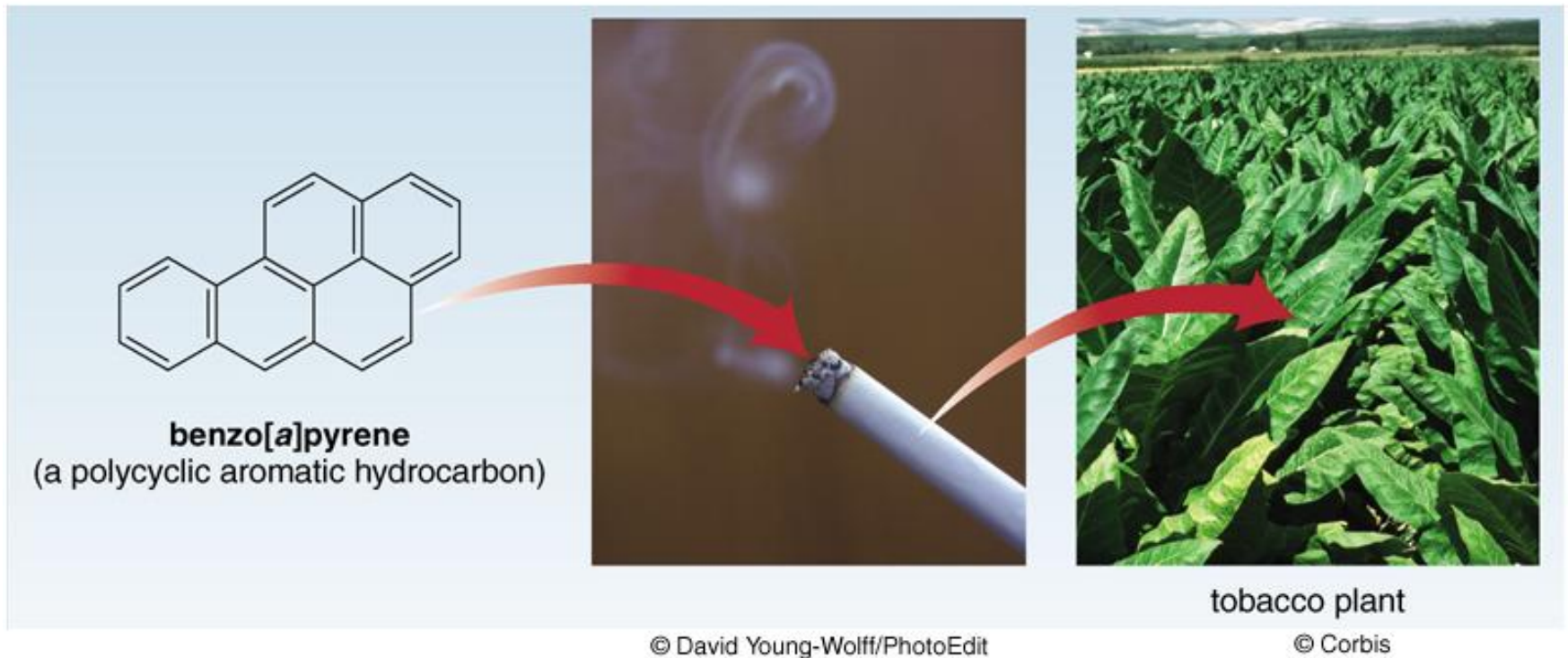
*p*-xylene



naphthalene  
(used in mothballs)

# Idrocarburi aromatici policiclici

- Gli IPA sono inquinanti organici persistenti formati da due o più anelli aromatici fusi, derivanti principalmente dalla combustione incompleta di materiale organico (carbone, petrolio, legna). Classificati spesso come cancerogeni (es. benzo[a]pirene), contaminano aria, suolo e alimenti.

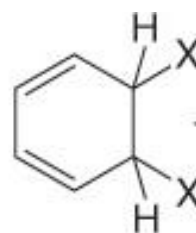
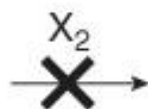
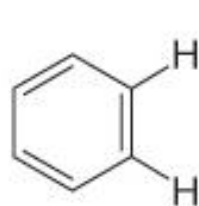


- Quando è ingerito o inalato, il **benzo[a]pirene** e altri simili IPA vengono ossidati enzimaticamente a prodotti cancerogeni.

# Introduzione alla Sostituzione Elettrofila Aromatica

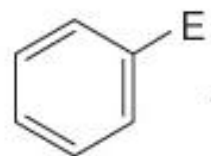
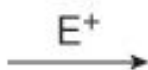
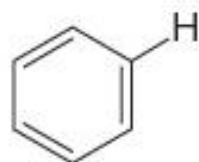
# Reattività del Benzene

Addizione



← Il prodotto non è aromatico

Sostituzione

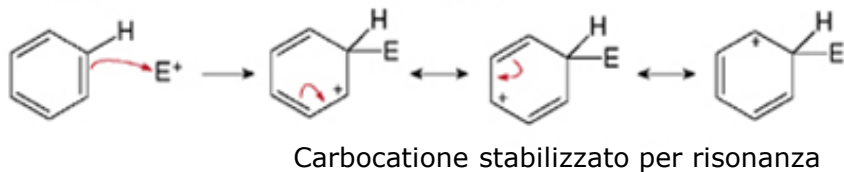


← Il prodotto è aromatico

## Sostituzione Elettrofila Aromatica $S_EAr$

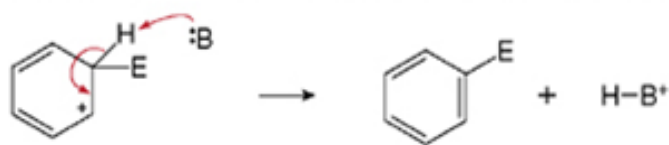
# Meccanismo generale della Sostituzione Elettrofila Aromatica

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

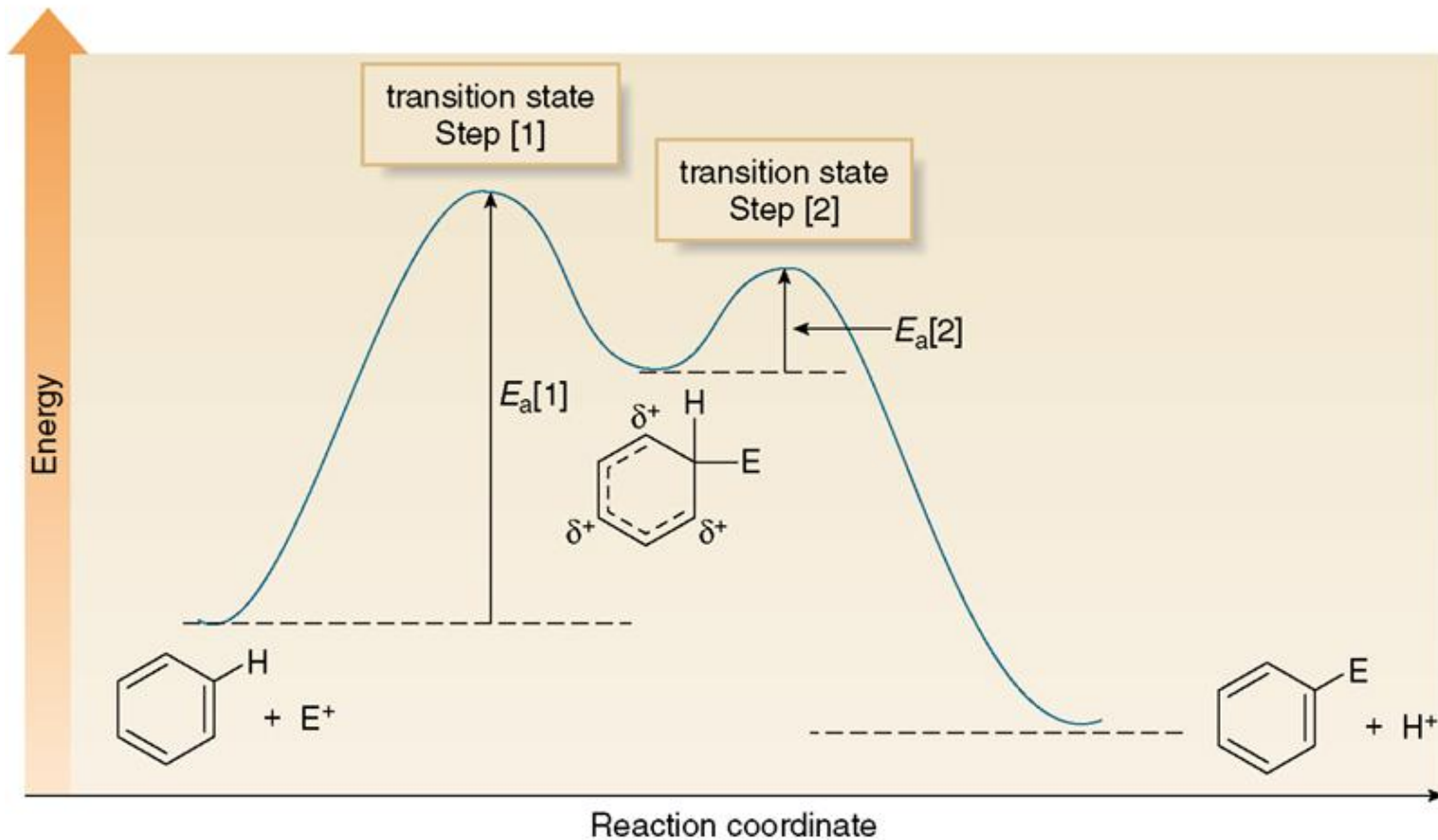
Step [2] Perdita di un protone (H+) per riformare l'anello aromatico



- 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

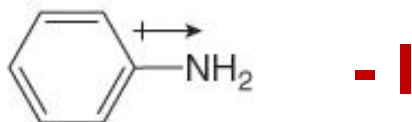


# Effetti Elettronici dei Sostituenti

# Effetti induttivi

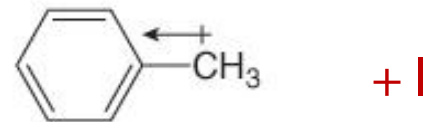
Gli effetti induttivi si trasmettono attraverso legami  $\sigma$  e alterano la densità elettronica sull'atomo di C legato al gruppo che esercita l'effetto.

Effetto induttivo elettronattrattore  
Simbolo: -I



L'N è più elettronegativo del C  
L'N attira densità elettronica attraverso il legame  $\sigma$ .  
Il Gruppo  $\text{NH}_2$  è elettronattrattore (EWG, ElectronWithdrawing Group)

Effetto induttivo elettrondonatore  
Simbolo +I



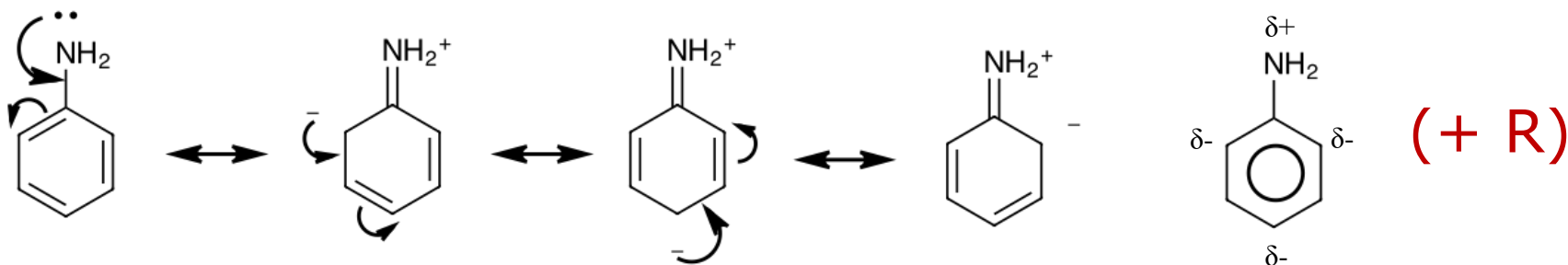
Il  $\text{CH}_3$  e i gruppi alchilici R sono polarizzabili.  
I gruppi R sono elettrondonatori (ED, ElectronDonor).

<b>-I</b>	<p>-<math>\text{NH}_3^+</math>    -<math>\text{NH}_2</math>,    -OH    -F    -CHO    -CN    <math>\text{SO}_3\text{H}</math>    -<math>\text{NO}_2</math>                      -<math>\text{CF}_3</math>    -NHR    -OR    -Cl    -COR       <math>\text{SO}_2\text{R}</math>                      -<math>\text{NR}_2</math>                -Br    -COOH                      -I                   -COOR</p>
<b>+I</b>	<p>-<math>\text{CH}_3</math> -Alchili -<math>\text{SiR}_3</math></p> <p><b>Scala qualitativa effetto - I:</b>  <math>\text{NH}_3^+ &gt; \text{NO}_2 &gt; \text{SO}_2\text{R} &gt; \text{CN} &gt; \text{CF}_3 &gt; \text{COR} &gt; \text{alogeni} &gt; \text{OR} &gt; \text{NHR}</math></p>

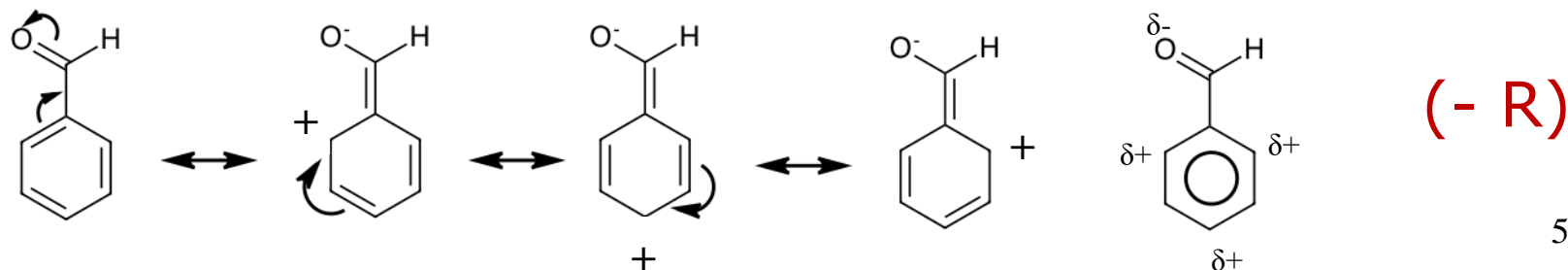
# Effetti di Risonanza

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

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

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

**Attivazione** = Le S<sub>E</sub>Ar sono più veloci che sul benzene non sostituito.

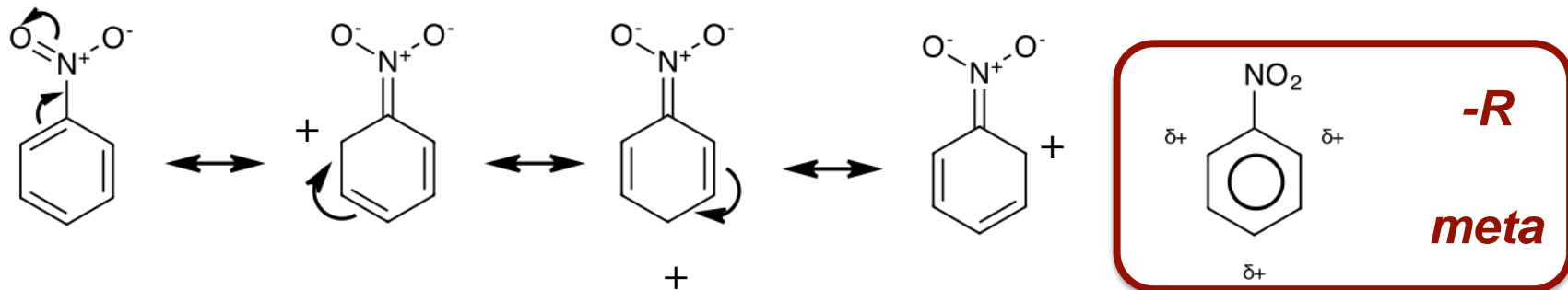
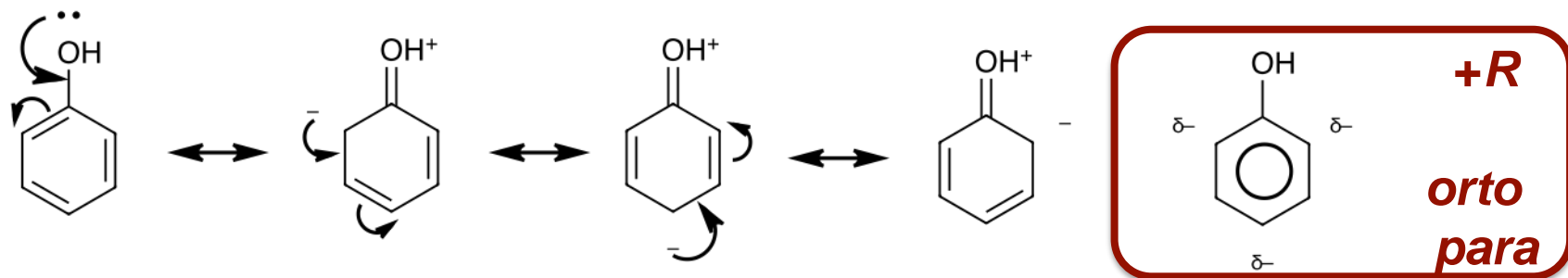
- Sostituenti che diminuiscono la densità elettronica dell'anello disattivano l'anello nei confronti degli elettrofili.

**Disattivazione** = S<sub>E</sub>Ar 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**.

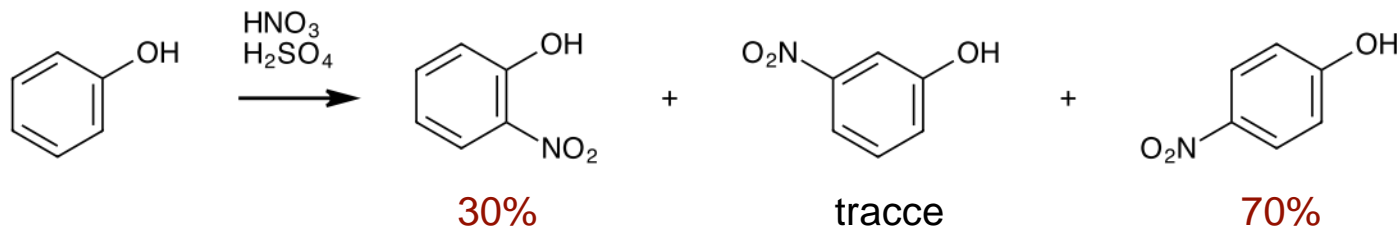
# Benzeni Sostituiti: Orientamento

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

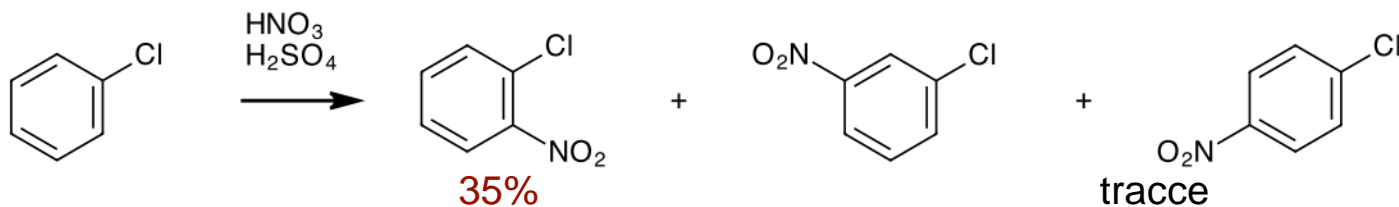


# Benzeni sostituiti: orientamento e attivazione

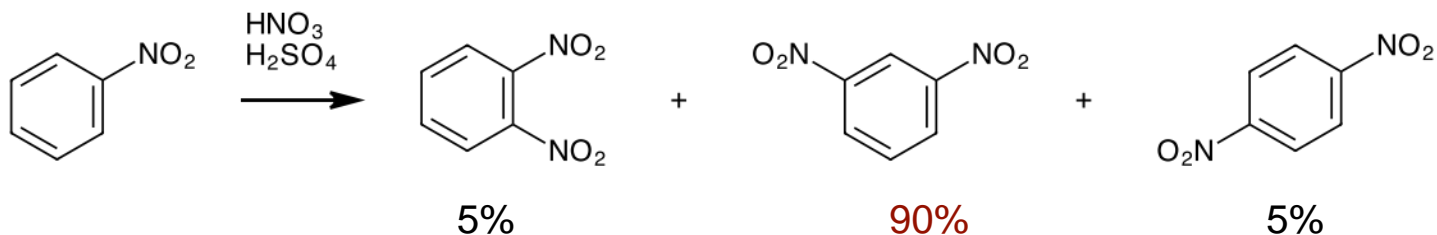
**+R > -I** (-OR, -NR<sub>2</sub>): attivanti, o- p- orientanti



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

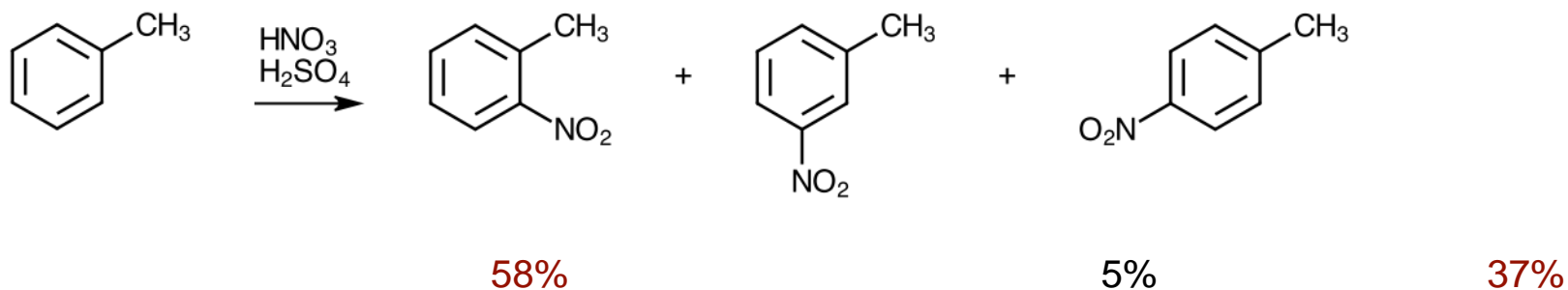


**-I, -R** (-NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -CN, -COR): disattivanti, m- orientanti



# Benzeni Sostituiti: Orientamento

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



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

