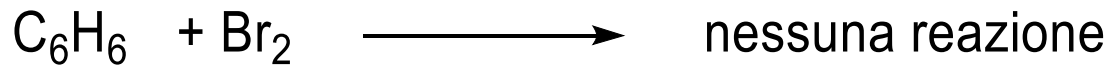
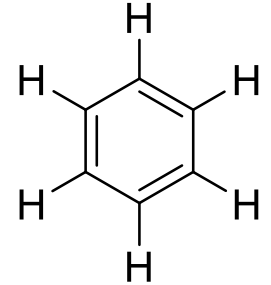


# Benzene e derivati

# Il Benzene

- Il benzene ( $C_6H_6$ ) è il più semplice tra gli IDROCARBURI AROMATICI (o areni)
- Ha 4 gradi di insaturazione
- È planare
- Tutti i legami C-C hanno la stessa lunghezza
- Al contrario di alcheni, alchini e dieni non dà reazioni di addizione



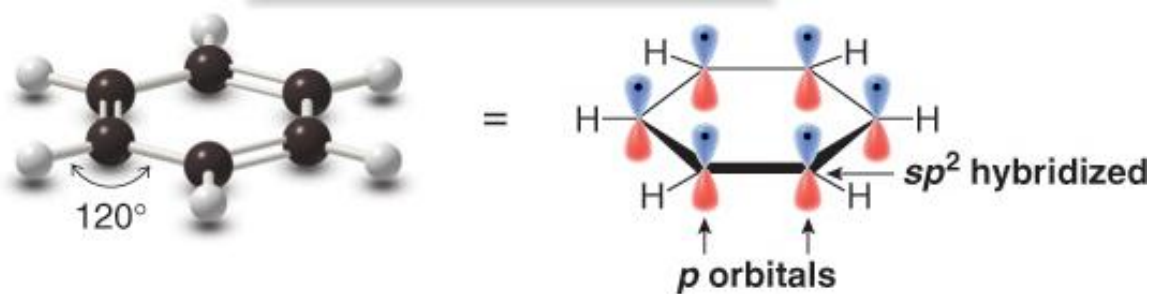
- Il benzene reagisce con il  $Br_2$  solo in presenza di  $FeBr_3$  (un acido di Lewis) per dare un prodotto di **sostituzione**, non di addizione.



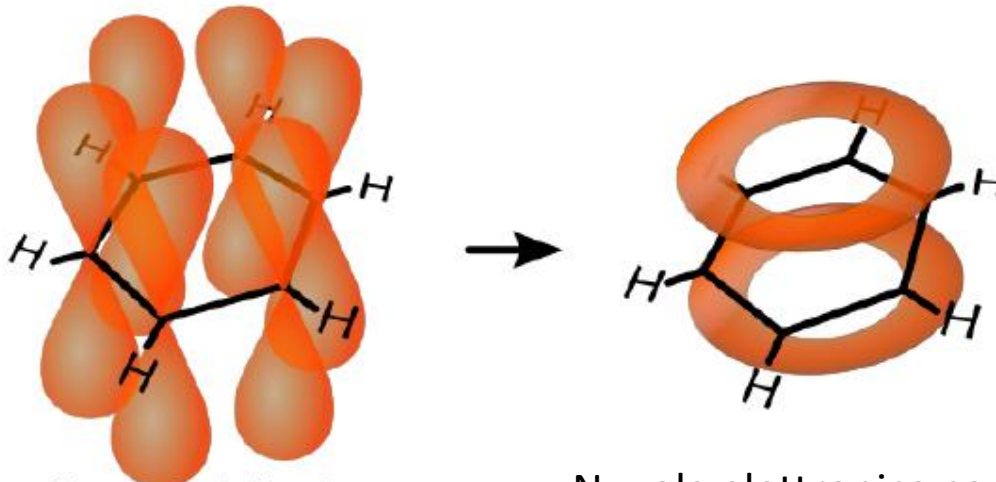
Sostituzione di un H  
da parte del Br

# Legami delocalizzati

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



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

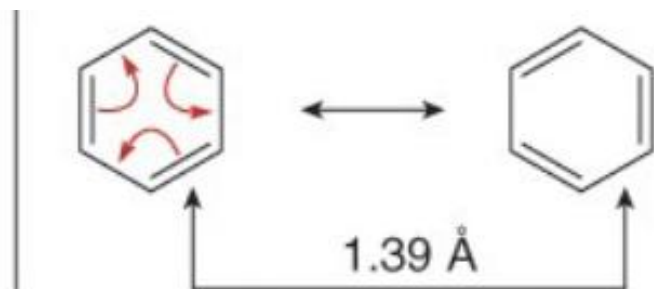
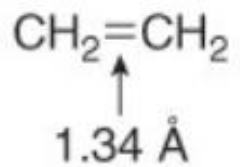
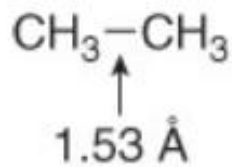


Sei orbitali 2p  
con 1 elettrone ciascuno

Nuvola elettronica con 6 elettroni  
delocalizzati su tutta la molecola

# La struttura del benzene: Risonanza

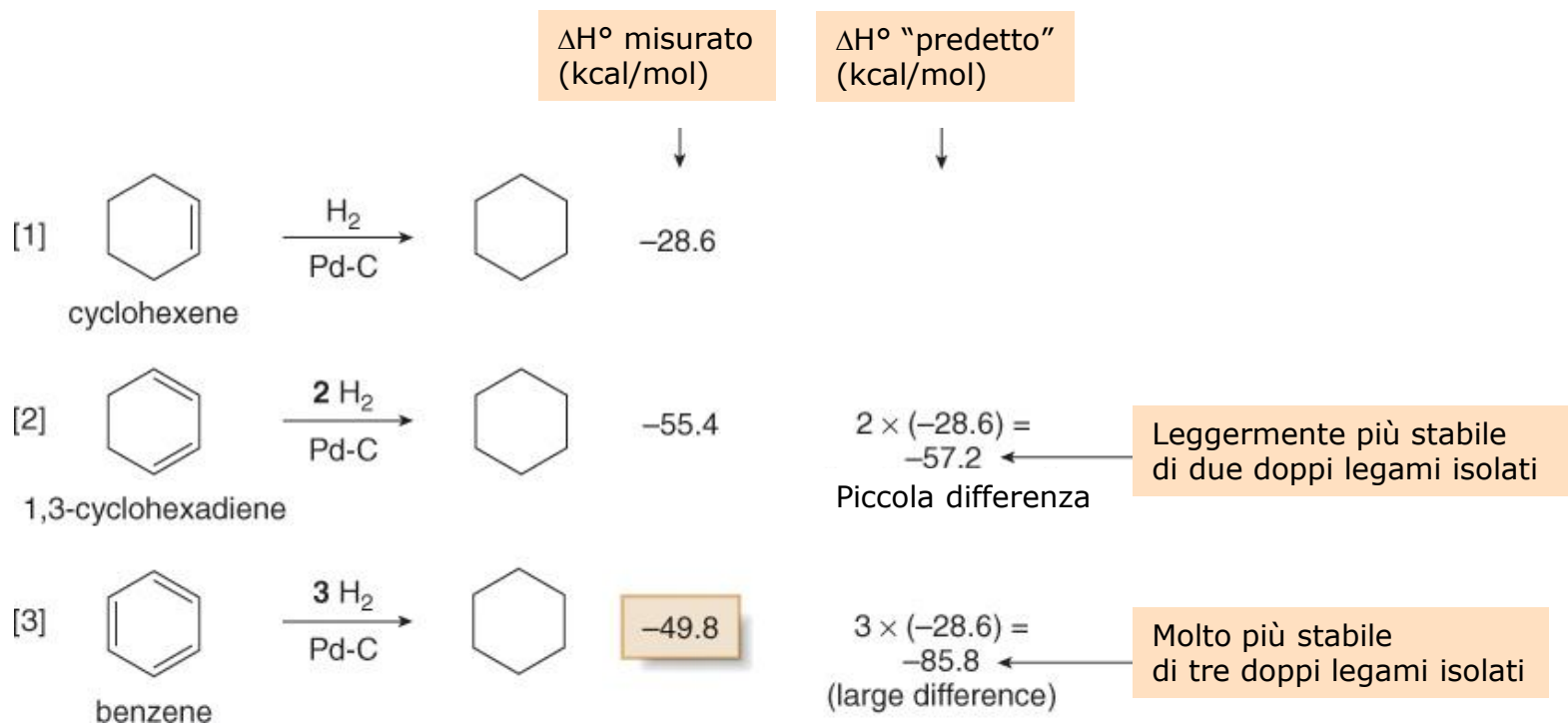
La struttura reale del benzene è un ibrido di risonanza di due forme limite, chiamate strutture di Kekulé.



# Risonanza nel benzene

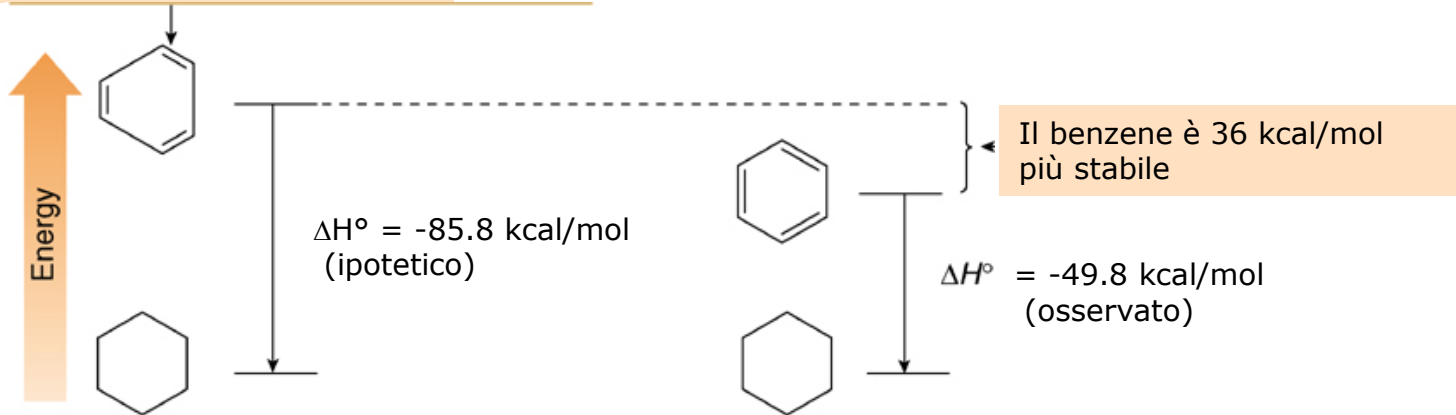
- Le strutture di risonanza (forme limite di risonanza) non sono reali
- Nessuna singola struttura di risonanza può adeguatamente rappresentare la reale struttura di una specie con elettroni delocalizzati
- Le strutture di risonanza NON sono isomeri, differiscono solo per la distribuzione degli elettroni ( $\pi$  o doppietti non condivisi), non dei nuclei
- Le strutture di risonanza NON sono in equilibrio

# Aromaticità – Energia di Risonanza



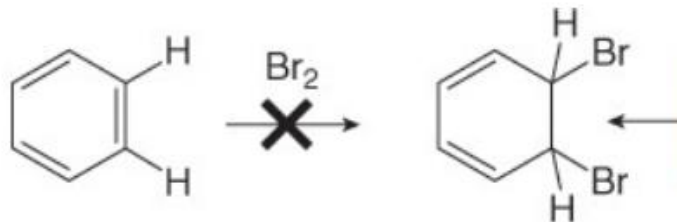
# Aromaticità e energia di risonanza

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



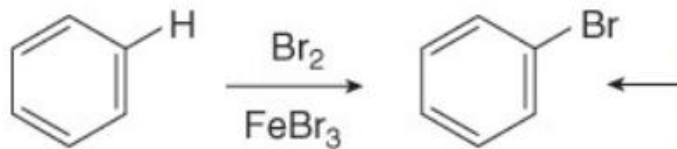
# Aromaticità e stabilità del benzene

La reazione di addizione non avviene



Verrebbe persa l'aromaticità

Avviene la reazione di sostituzione



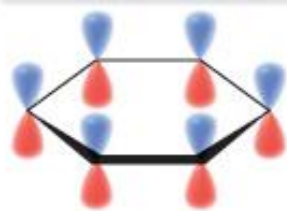
Il prodotto di sostituzione mantiene l'anello aromatico

# I Criteri per l'Aromaticità

Una molecola per essere aromatica deve rispettare quattro requisiti strutturali:

[1] La molecola deve essere ciclica

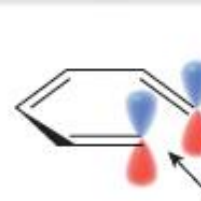
Composto ciclico



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

Benzene  
Molecola aromatica

Composto aciclico



Non c'è sovrapposizione

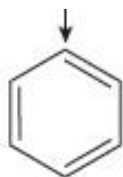
Non ci può essere  
sovrapposizione fra gli  
orbitali  $p$  dei C terminali

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

# I Criteri per l'Aromaticità

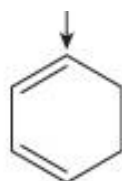
[2] La molecola deve essere completamente coniugata (tutti gli atomi del ciclo ibridati  $sp^2$ ).

Ciclo completamente coniugato



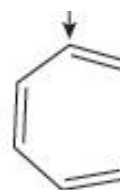
Benzene  
Un orbitale p su ciascun C  
Aromatico

Cicli non completamente coniugati



1,3-cicloesadiene  
Non aromatico

no  $p$  orbitals

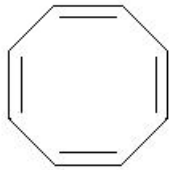


1,3,5-cicloeptatriene  
Non aromatico

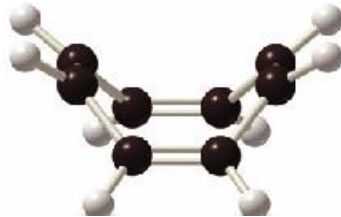
no  $p$  orbital

# I Criteri per l'Aromaticità

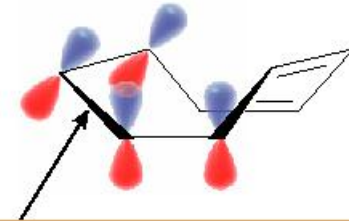
[3] La molecola deve essere planare



cicloottatetraene  
Non è aromatico



cicloottatetraene  
Non planare



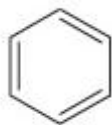
Orbitali p adiacenti non possono sovrapporre.  
Gli elettroni non possono delocalizzare.

# 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  
Composto Aromatico



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

Ciclobutadiene  
Composto Antiaromatico

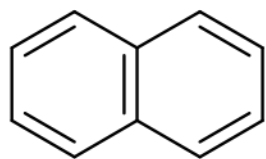


$4n = 4(1) =$   
 $4 \pi$  electrons  
antiaromatic

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

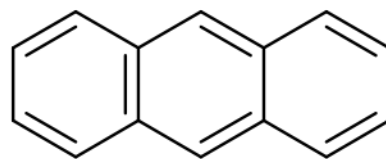
$n$	$4n + 2$
0	2
1	6
2	10
3	14
4, etc.	18

# Idrocarburi Aromatici Policiclici (IPA)



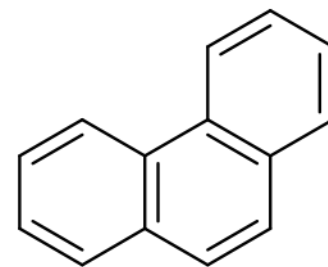
$10 \pi$

naftalene



$14 \pi$

antracene



fenantrene

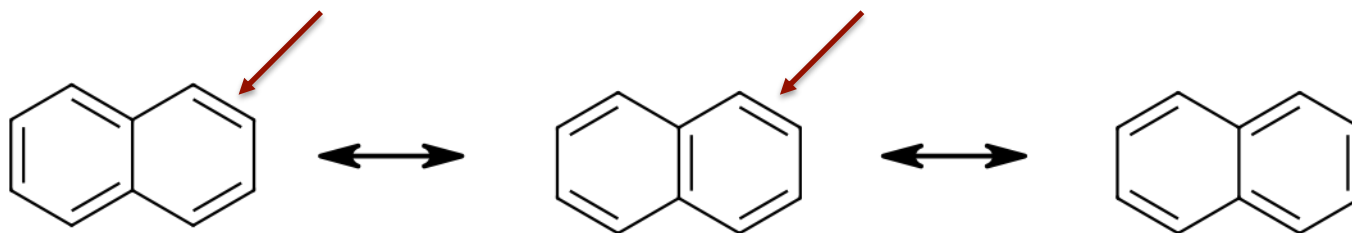
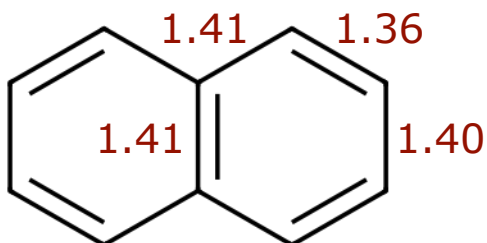
Energia di risonanza  
per ciclo

61  
30.5

83  
27.7

91  
30.3

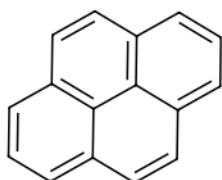
# Idrocarburi Aromatici Policiclici (IPA)



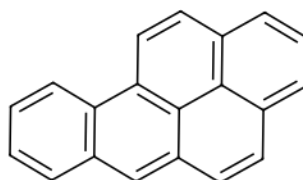
In 2 strutture di risonanza c'è un doppio legame fra C1 and C2

# Idrocarburi Aromatici Policiclici (IPA)

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



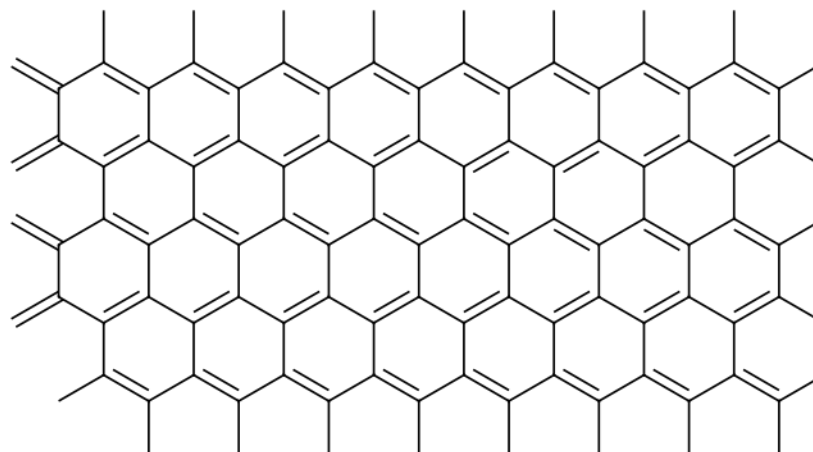
pirene  
 $16 \pi$



benzopirene  
 $20 \pi$



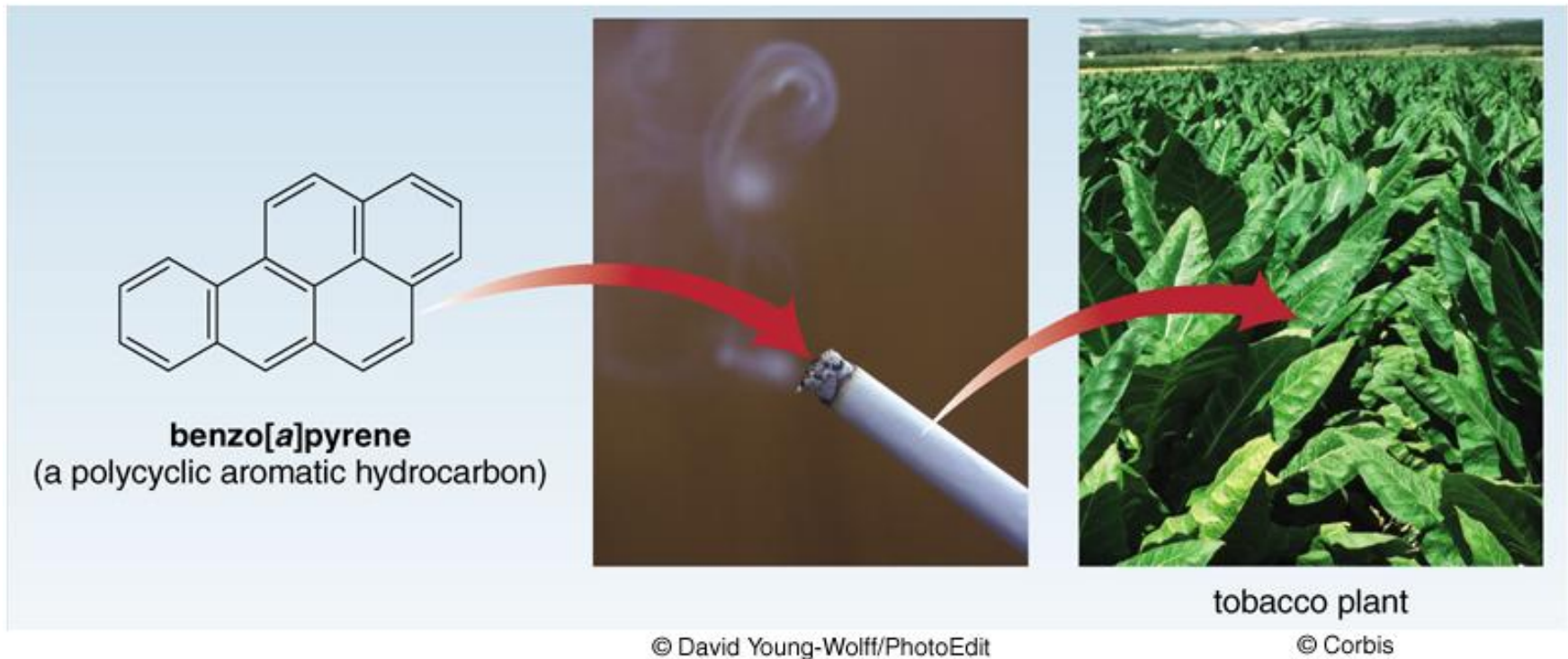
coronene  
 $24 \pi$



grafene

# Idrocarburi aromatici policiclici

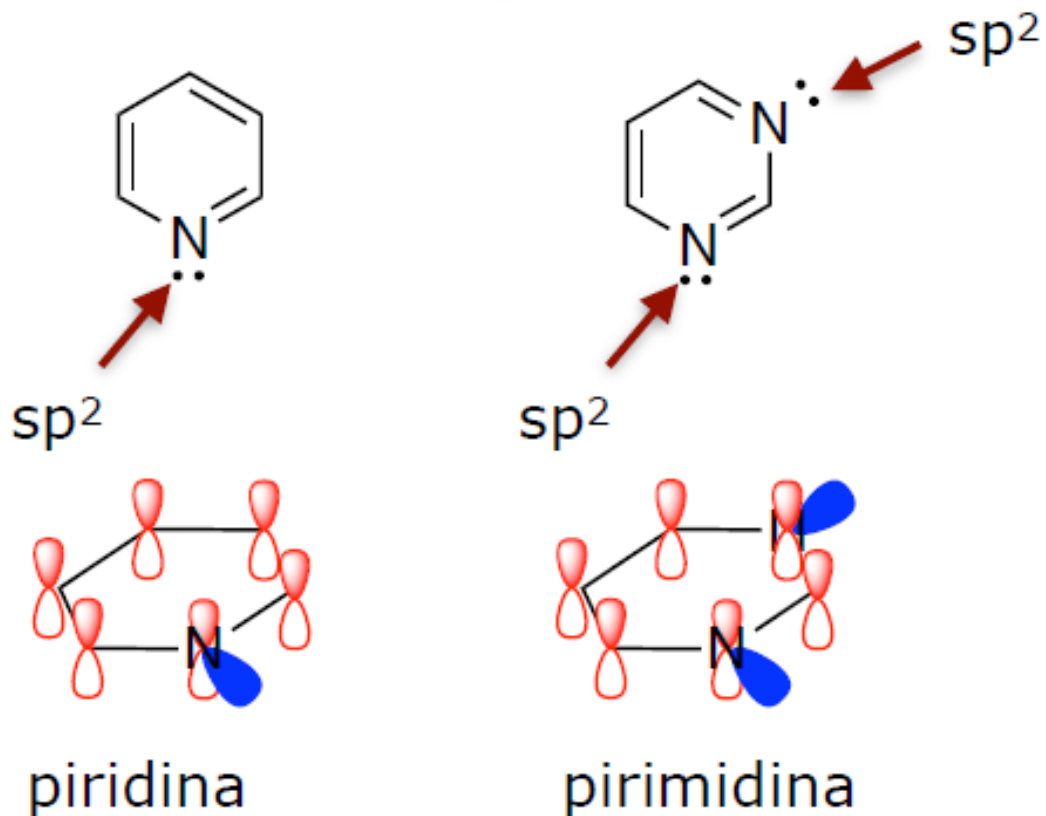
- Gli IPA sono inquinanti organici persistenti formati da due o più anelli aromatici fusi, derivanti principalmente dalla combustione incompleta di materiale organico (carbone, petrolio, legna). Classificati spesso come cancerogeni (es. benzo(a)pirene), contaminano aria, suolo e alimenti.



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

# Composti Eterociclici Aromatici

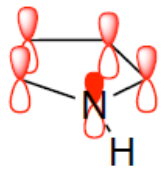
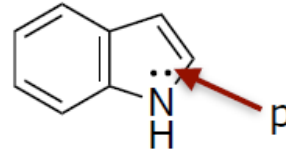
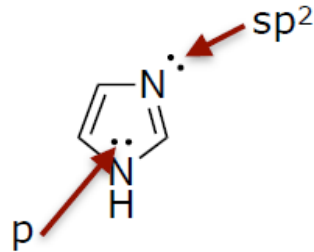
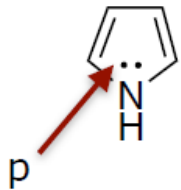
Sono composti aromatici che contengono uno o più eteroatomi al posto del carbonio.



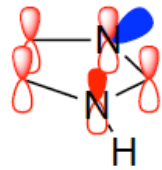
Il doppietto dell'azoto è in un orbitale  $sp^2$  coplanare con il ciclo.

Piridina e pirimidina sono sostanze basiche

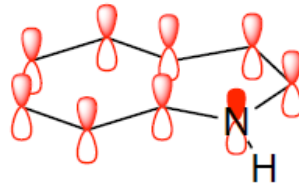
# Composti Eterociclici Aromatici



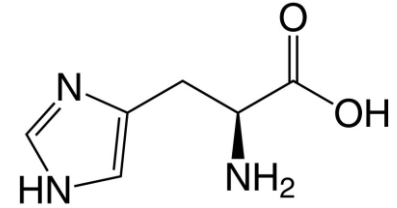
pirrolo



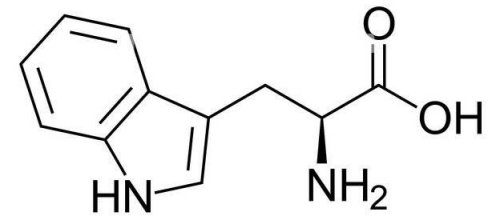
imidazolo



indolo



Istidina

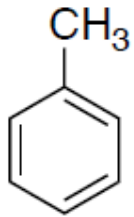


Tryptofano

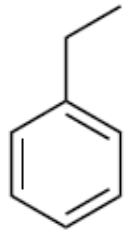
Il doppietto dell'azoto è nell'orbitale 2p e fa parte degli elettroni  $\pi$  delocalizzati, contribuisce all'aromaticità del sistema

Pirrolo e indolo non sono sostanze basiche

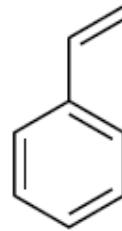
# Nomenclatura del benzene monosostituito



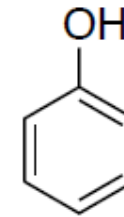
metilbenzene  
toluene



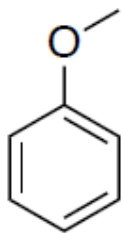
etilbenzene



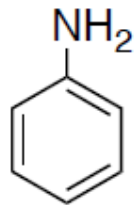
vinilbenzene  
stirene



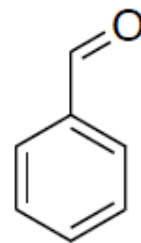
idrossibenzene  
fenolo



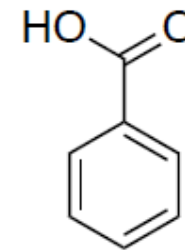
metossibenzene  
fenilmetiletere  
anisolo



amminobenzene  
anilina

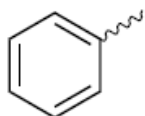
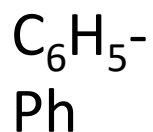


benzaldeide

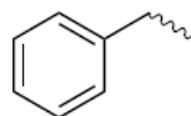


acido benzoico

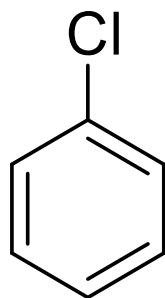
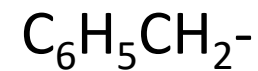
# Nomenclatura del benzene monosostituito



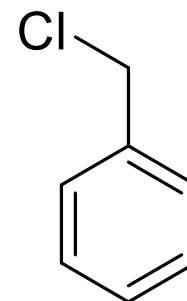
gruppo  
fenile



gruppo  
benzile



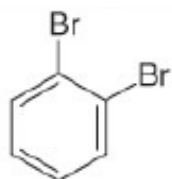
Clorobenzene



Benzil cloruro

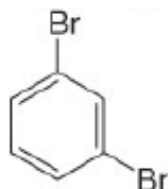
# Nomenclatura del benzene disostituito

Benzene 1,2-disostituito:  
Isomero *orto*



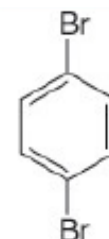
1,2-dibromobenzene  
*o*-dibromobenzene

Benzene 1,3-disostituito:  
Isomero *meta*

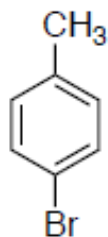


1,3-dibromobenzene  
*m*-dibromobenzene

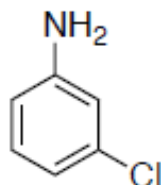
Benzene 1,4-disostituito:  
Isomero *para*



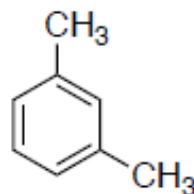
1,4-dibromobenzene  
*p*-dibromobenzene



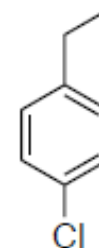
4-bromotoluene  
*p*-bromotoluene



3-cloroanilina  
*m*-cloroanilina



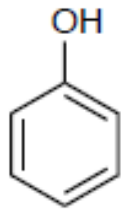
1,3-dimetilbenzene  
*m*-xilene



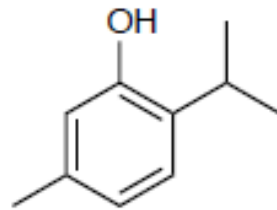
1-cloro-4-etilbenzene  
*p*-cloroetilbenzene

# Fenoli

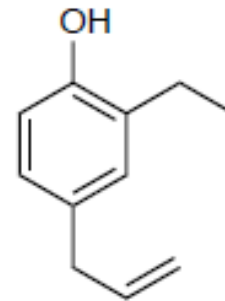
I fenoli sono composti organici caratterizzati da un gruppo OH legato a un anello aromatico.



fenolo



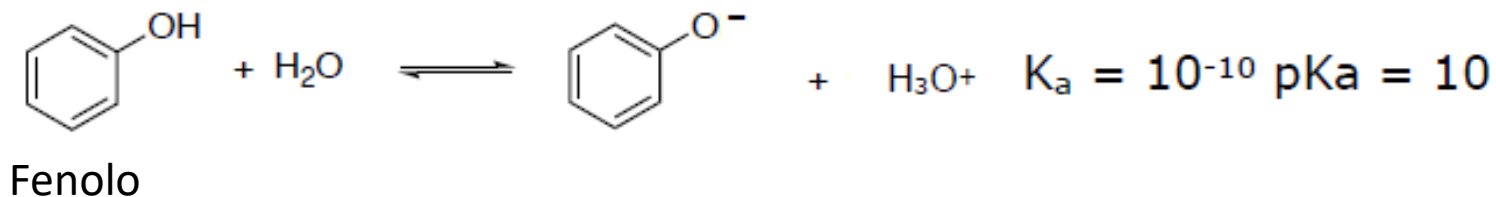
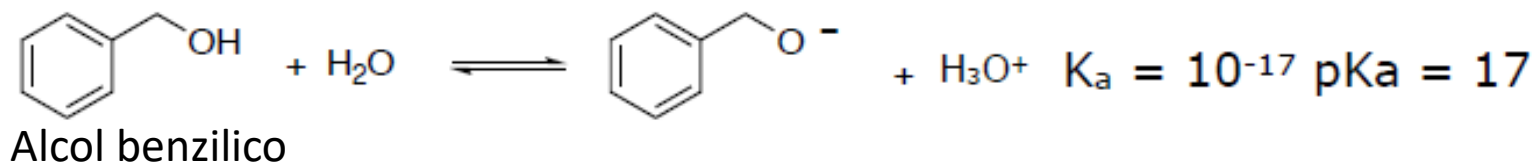
timolo  
(timo)



eugenolo  
(chiodo di garofano)

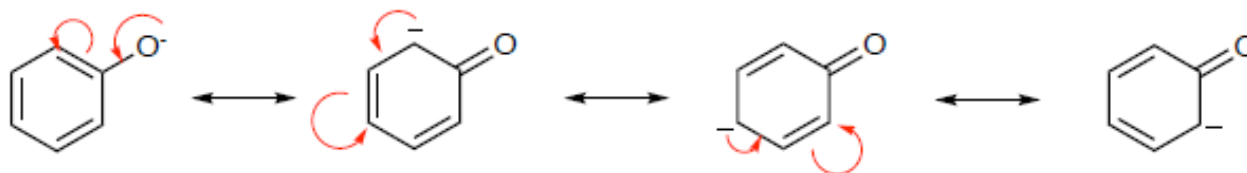
# Acidità dei Fenoli

Gli alcoli sono invece composti organici in cui il gruppo OH è legato a un C sp<sup>3</sup>  
I fenoli sono molto più acidi di un alcol



# Acidità dei Fenoli

L'anione fenato é stabilizzato dalla delocalizzazione della carica sull'anello aromatico



Sostituenti elettronattrattori come il nitrogruppo  $\text{NO}_2$  aumentano l'acidità del fenolo, stabilizzando ulteriormente la carica.

