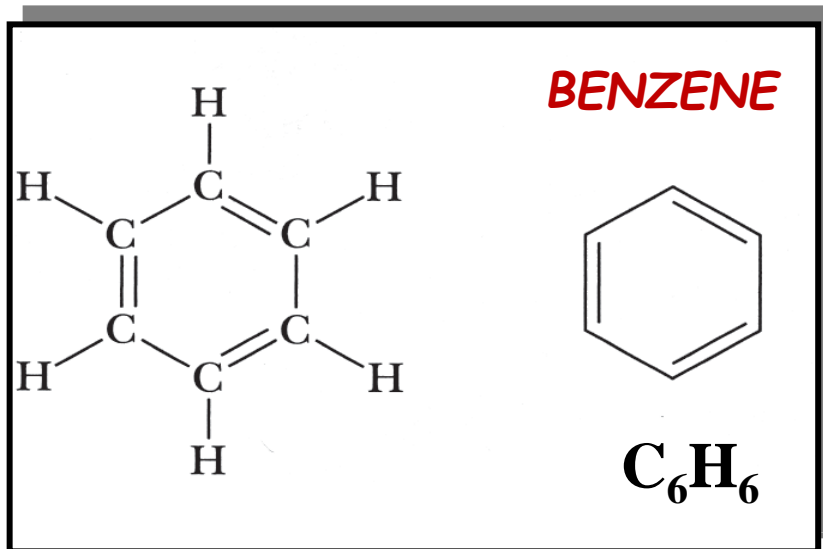


# BENZENE E DERIVATI



Arene: Idrocarburo aromatico

Composto aromatico: termine usato per indicare il benzene ed i suoi derivati

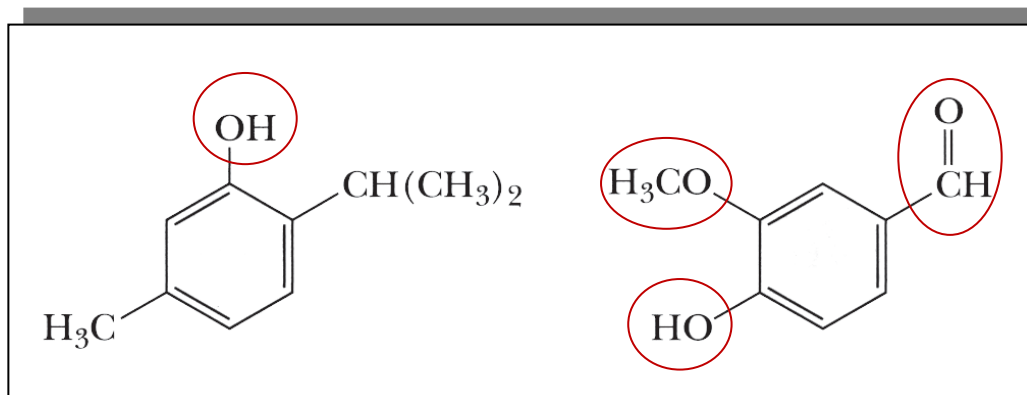
$$\text{n. siti (o indice) di insaturazione} = \frac{\text{n. H alcano}(2 \text{ n.C}+2) - \text{n. H composto}}{2}$$

6 C nel benzene, H alcano = 14, H benzene = 6

Insaturazioni = 4 (3 doppi legami e un ciclo)

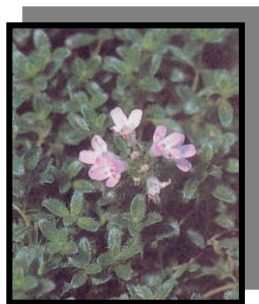
Molti di questi composti sono **caratterizzati da particolari fragranze**, e per questo motivo, quando sono stati isolati, a partire dal 1800, è stato dato loro il nome di composti **"aromatici"**.

Attualmente, nella terminologia chimica, l'aggettivo "aromatico" non individua una specie caratterizzata da un odore gradevole, **ma un composto che abbia reattività e caratteristiche strutturali analoghe a quelle del benzene**.



**timolo**

**vanillina**  
(aldeide aromatica)

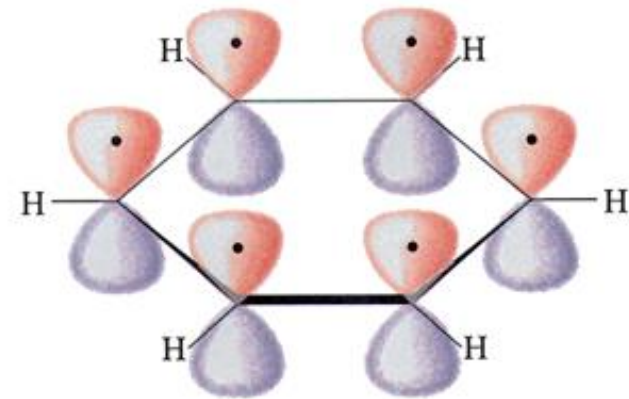
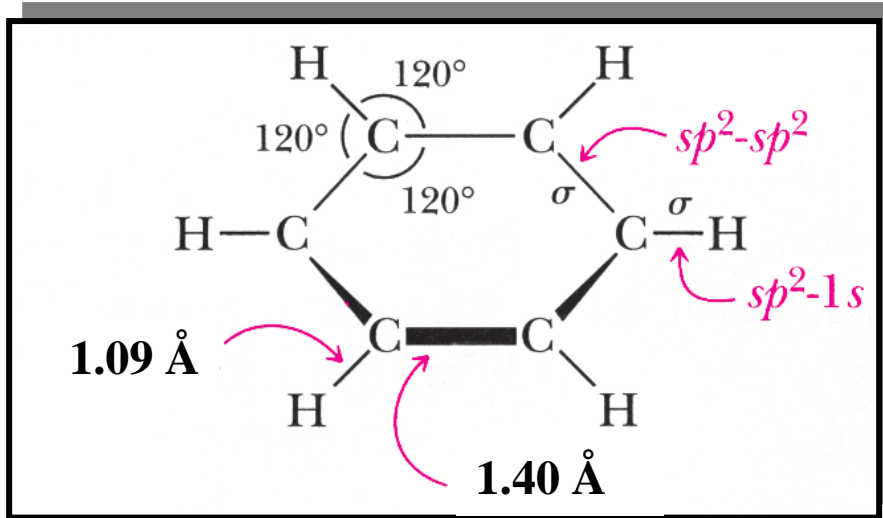


***Timo***



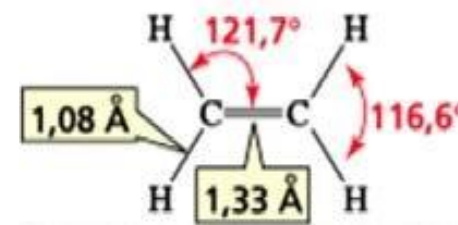
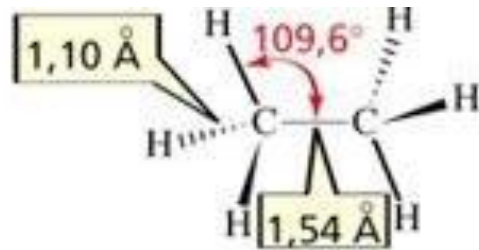
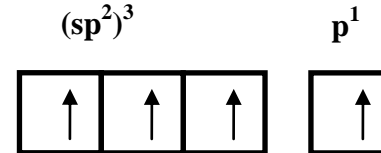
***Vaniglia***

# Struttura del benzene



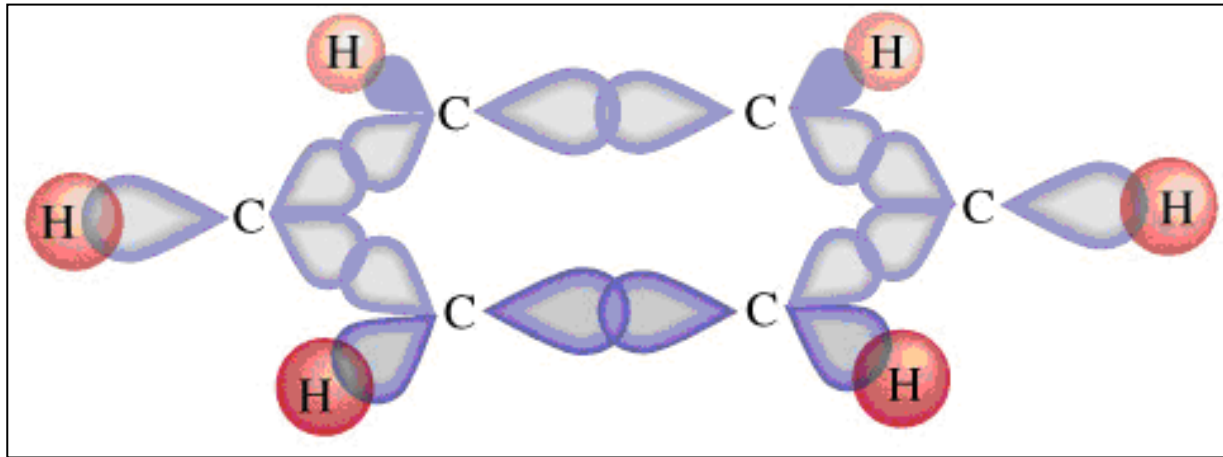
Tutti i carboni sono ibridati  $sp^2$

Ciascun carbonio ha 3  $e^-$  in 3 orbitali ibridi  $sp^2$  e 1  $e^-$  in un orbitale non ibridato  $p$

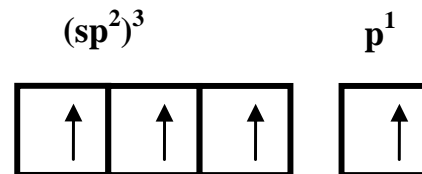


I legami C-C sono tutti uguali

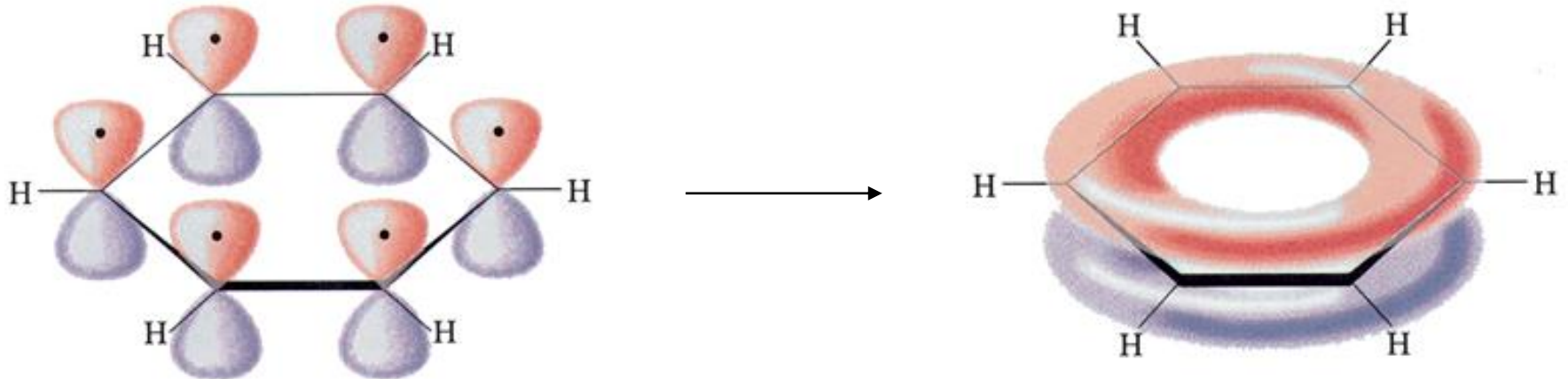
# Legami di tipo $\sigma$



Schema dei legami  $\sigma$  per la molecola del benzene:  
per i legami  $\sigma$  gli atomi di carbonio impiegano i 3 orbitali ibridi  $sp^2$ .

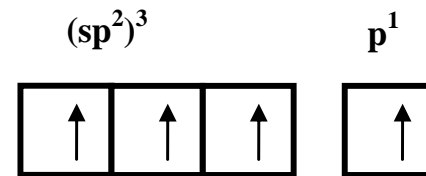


# Legami di tipo $\pi$

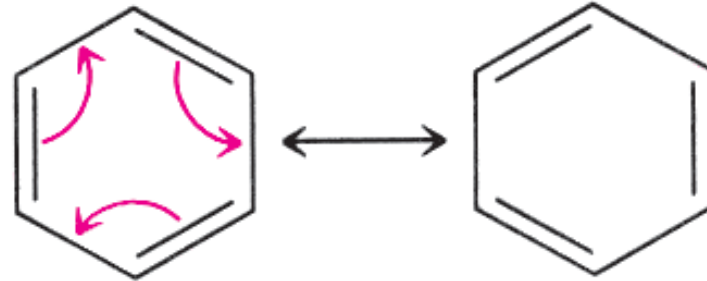
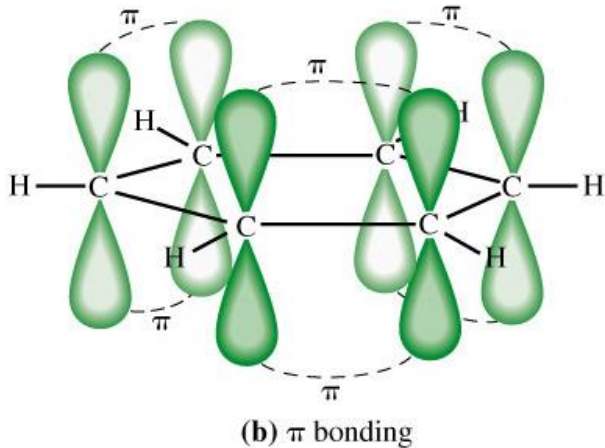


Orbitale molecolare  $\pi$

Per i legami  $\pi$  ciascun atomo di carbonio impiega l'orbitale p non ibridato



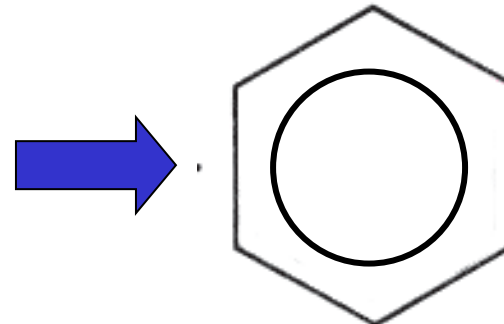
# Il modello del legame di valenza: la teoria della risonanza applicata al benzene



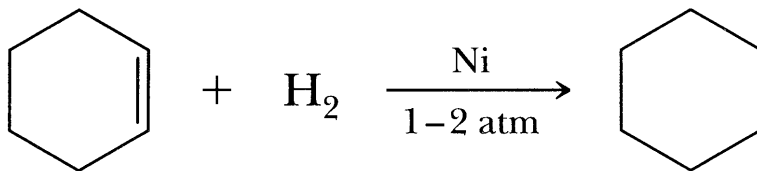
I legami doppi possono essere formati secondo due schemi diversi, come dimostrano queste forme limite di risonanza. I legami C-C sono tutti equivalenti.

Il benzene può essere rappresentato come un ibrido fra due strutture limite di risonanza perfettamente equivalenti

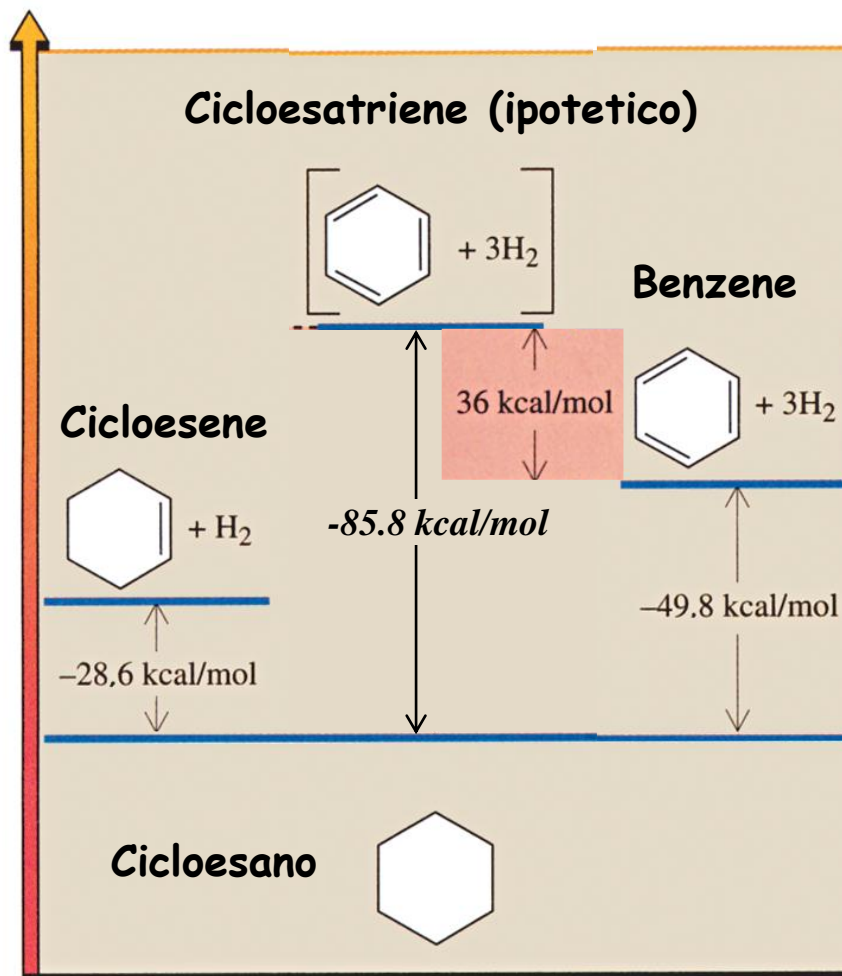
L'ibrido può essere rappresentato così



# L'energia di risonanza del benzene

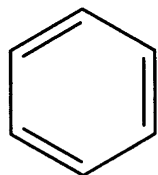


$$\Delta H^0 = -28.6 \text{ kcal/mol} \\ (-120 \text{ kJ/mol})$$

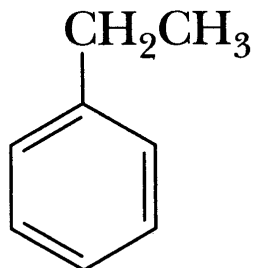


Energia di risonanza:  
la differenza di energia  
tra l' ibrido di  
risonanza e la più  
stabile fra le sue  
ipotetiche strutture  
limite contribuenti

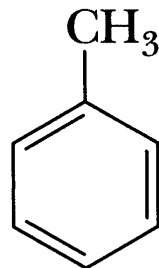
# Nomenclatura dei derivati del benzene



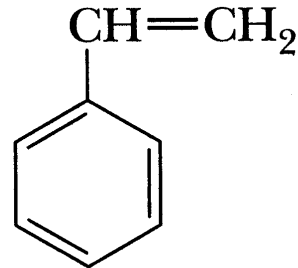
benzene



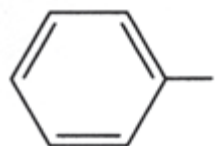
etilbenzene



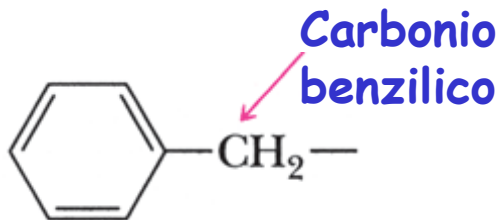
toluene



stirene

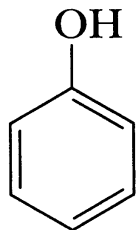


fenile

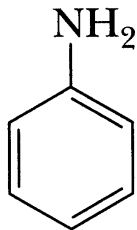


benzile

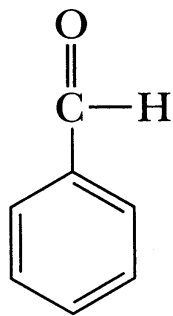
Gruppo arilico: gruppo sostituito che deriva da un arene per rimozione di un H. Si indica con Ar-



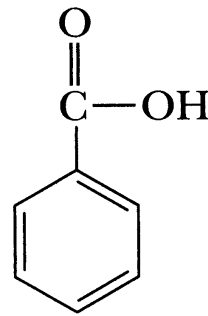
fenolo



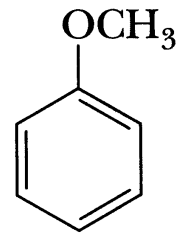
anilina



benzaldeide

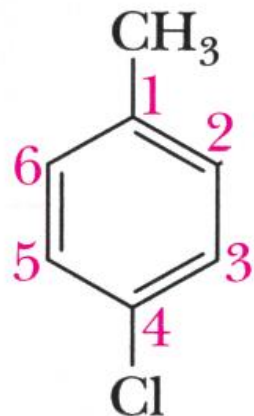


acido benzoico



anisolo

# Derivati del benzene disostituiti



4-clorotoluene

Numerazione per assegnare la posizione ai sostituenti

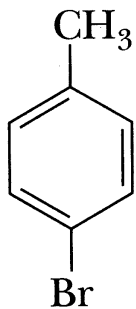
Il toluene è il composto base e il Cl è quindi il sostituente

Nella nomenclatura corrente si possono usare i termini:

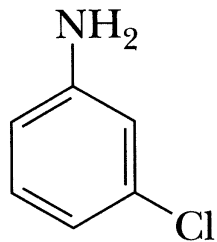
**Orto** (1,2-disostituiti)

**Meta** (1,3-disostituiti)

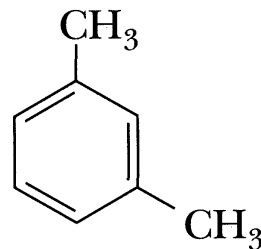
**Para** (1,4-disostituiti)



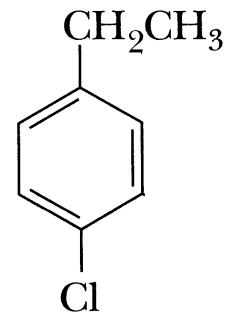
4-bromotoluene  
(p-bromotoluene)



3-cloroanilina  
(m-cloroanilina)

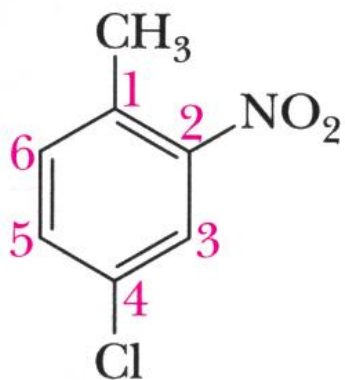


1,3-dimetilbenzene  
(m-xilene)

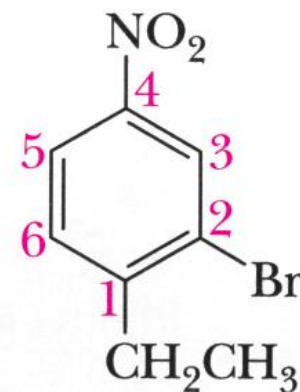
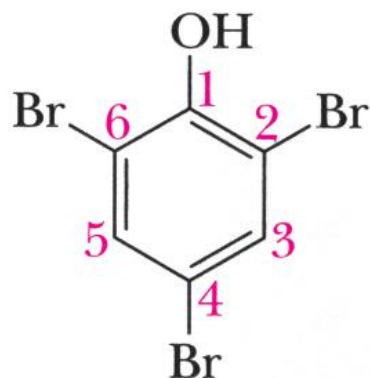


1-cloro-4-etilbenzene  
(p-cloroetilbenzene)

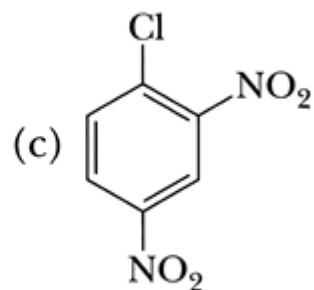
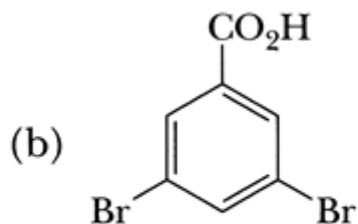
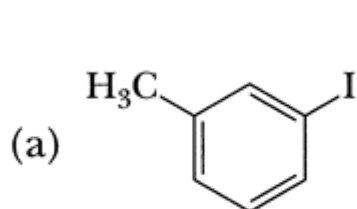
## Benzeni polisostituiti

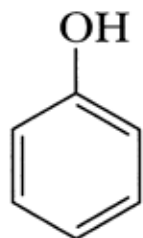


4-cloro-2-nitrotoluene

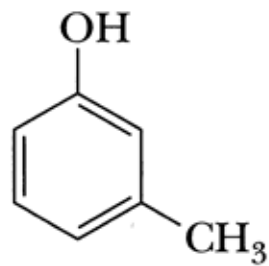


Assegnare i nomi ai seguenti composti:

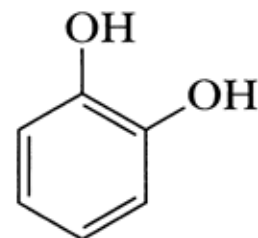




**Fenolo**



**3-metilfenolo  
(m-cresolo)**



**1,2-benzodiolo  
(catecolo)**

# Concetto di aromaticità

Molti composti, oltre al benzene, mostrano un carattere aromatico, cioè un comportamento di stabilità chimica simile al benzene.

E. Huckel definì i criteri affinché un composto possa definirsi aromatico

Nuvola  
elettronica  $\pi$   
ininterrotta

1. Deve essere ciclico
2. Deve essere planare
3. Deve avere tutti gli atomi dell'anello ibridati  $sp^2$
4. Deve avere elettroni p in numero pari a:  $(4n + 2)$

(n = numero intero positivo, compreso lo zero)

(Numero dispari di coppie di elettroni  $\pi$ )

# Annuleni

Gli idrocarburi monociclici con un'alternanza di legami singoli e doppi sono chiamati annuleni.



Il ciclobutadiene non è aromatico perché non ha un numero dispari di coppie di elettroni.

Il cicloottatetraene non è aromatico perché non ha un numero dispari di coppie di elettroni e tra l'altro non è planare.

# Esempi

Il ciclopropene non è aromatico perché possiede un carbonio ibridato  $sp^3$  e quindi perde il requisito indispensabile della nuvola  $\pi$  ininterrotta.



ciclopropene



catione  
ciclopropenile



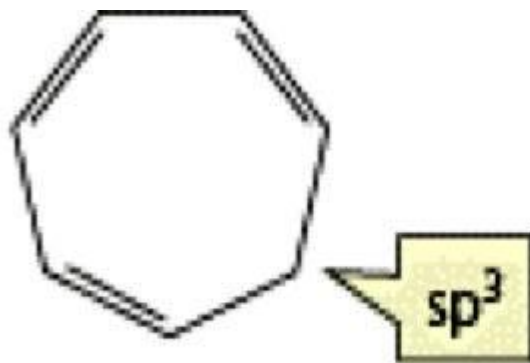
anione  
ciclopropenile

Il catione ciclopropenile è aromatico: numero dispari di coppie elettroniche  $\pi$  (una), tutti i carboni sono ibridati  $sp^2$  (compreso il carbonio carico positivamente) quindi rispetta i 2 requisiti per l'aromaticità.

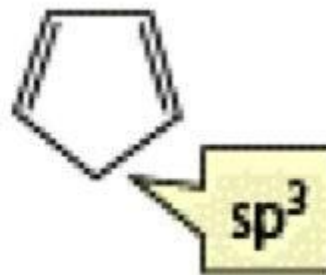
L'anione ciclopropenile non è aromatico perché ha un numero pari (2) di coppie elettroniche  $\pi$ .

# Esempi

Anche il cicloeptatriene e il ciclopentadiene, come il ciclopropene, non sono molecole aromatiche per la presenza di un carbonio ibridato  $sp^3$  che interrompe la coniugazione.

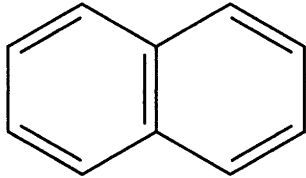


cicloeptatriene

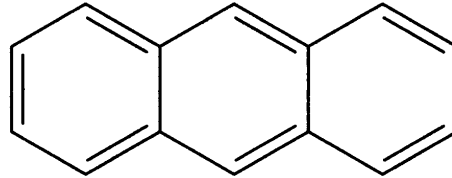


ciclopentadiene

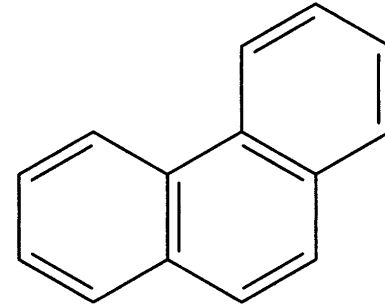
# Idrocarburi policiclici aromatici



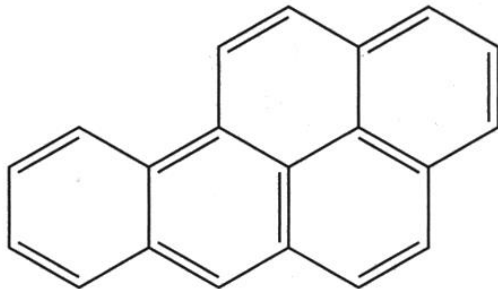
**Naftalene**  
(naftalina)



**Antracene**



**Fenantrene**



**Benzo[ $\alpha$ ]pirene\***

\* I benzopireni sono tra gli scarti della combustione di molti prodotti contenenti molecole pesanti. Si ritrovano nel fumo di sigaretta, nella combustione dei rifiuti indifferenziati, nello scarico dei motori Diesel e di tutti i motori alimentati con combustibili pesanti; possono formarsi anche nella combustione del legname. Hanno azione cancerogena e vengono utilizzati nello studio dei tumori. **Il benzopirene viene a formarsi anche durante la carbonizzazione dei cibi nelle cotture alla griglia, ed è altamente nocivo per la salute umana.**

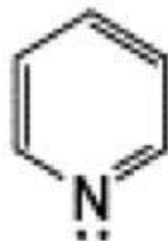
## Composti eterociclici aromatici

Esistono composti aromatici che non sono idrocarburi in quanto contengono uno o più atomi diversi dal carbonio. Si definiscono **composti eterociclici**.

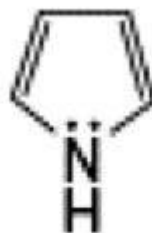
Un composto eterociclico è un composto ciclico in cui uno o più atomi dell'anello sono diversi dal carbonio.

L'atomo diverso dal carbonio si chiama **eteroatomo**.

Gli elementi comunemente presenti sono azoto, ossigeno e zolfo.



piridina



pirrolo



furano



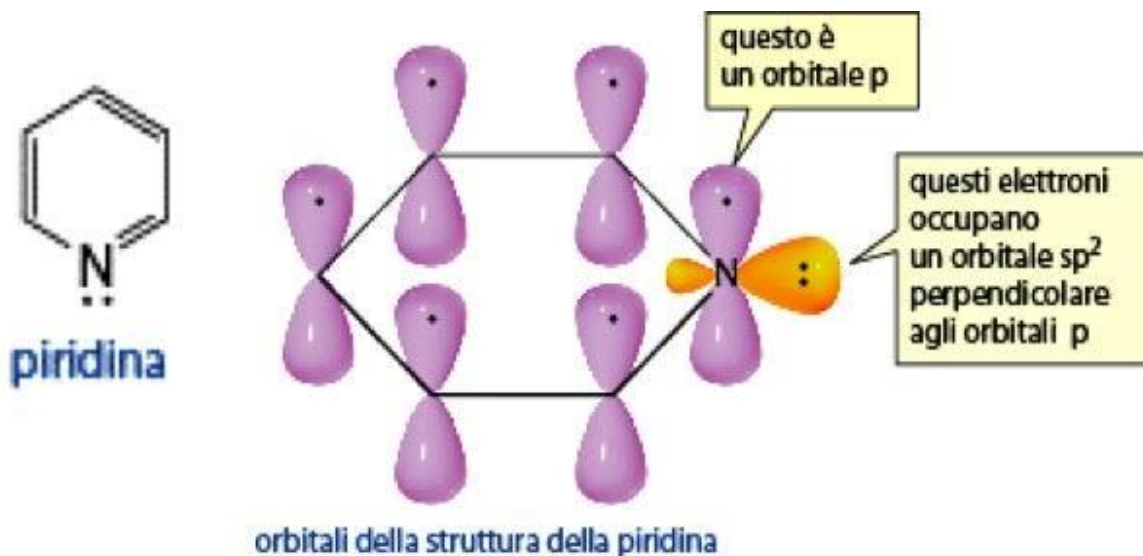
tiofene

## Piridina

La piridina è un composto eterociclico aromatico.

Tutti gli atomi dell'anello, compreso l'azoto, sono ibridati  $sp^2$  e ogni atomo possiede un orbitale p.

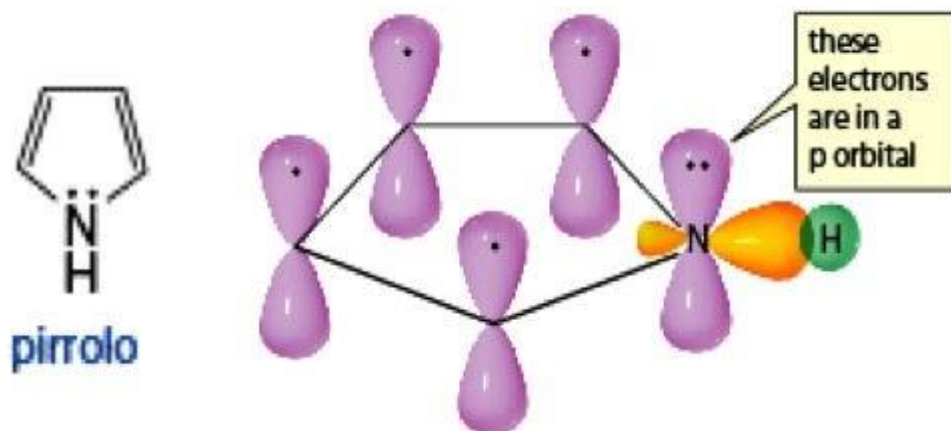
La coppia elettronica di non legame presente sull'azoto è in un orbitale  $sp^2$  e non partecipa al sistema  $\pi$ .



## Pirrolo

Anche il pirrolo è aromatico. La coppia di elettroni solitaria presente sull'atomo di azoto, ibridato  $sp^2$ , si trova in un orbitale p e quindi partecipa al sistema  $\pi$ .

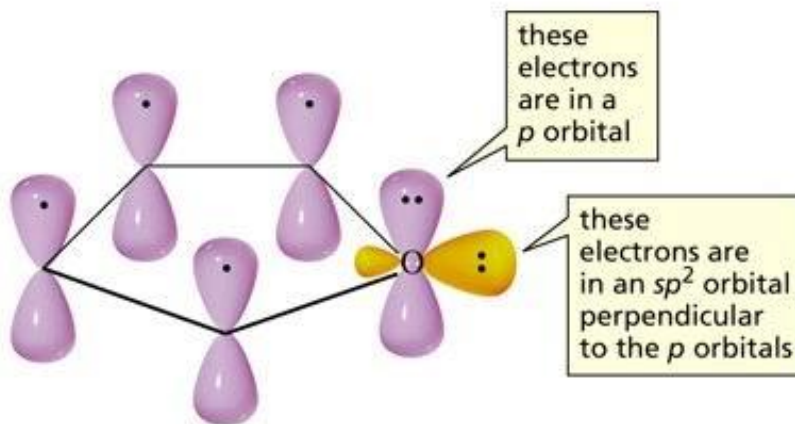
In totale abbiamo 3 coppie elettroniche  $\pi$  (2 per ogni doppio legame C-C e una sull'atomo di azoto).



## Furano

Anche nel furano, l'ossigeno è ibridato  $sp^2$ . Delle 2 coppie solitarie, solo quella presente nell'orbitale  $p$  partecipa al sistema  $\pi$  del furano.

L'altra coppia è localizzata in un orbitale  $sp^2$ .

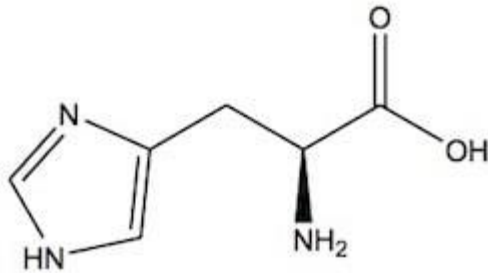


# Altri composti eterociclici aromatici

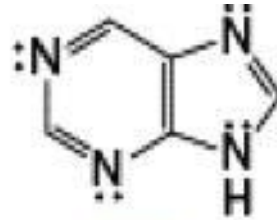
Esistono composti aromatici policiclici contenenti uno o più eteroatomi



imidazolo

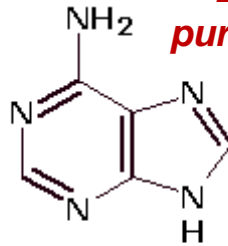


**Amminoacido Istidina**

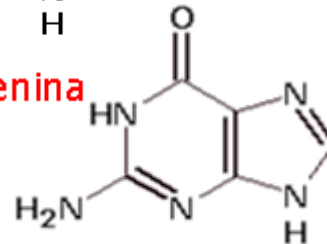


purina

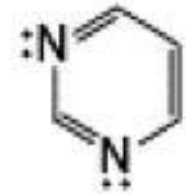
**Basi puriniche**



**Adenina**

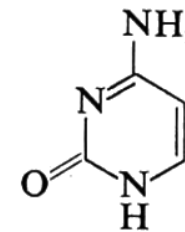


**Guanina**

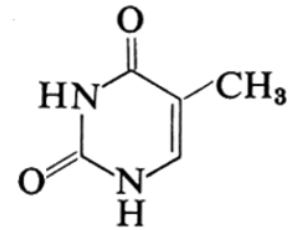


pirimidina

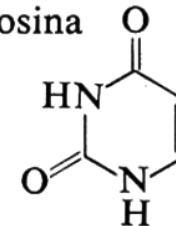
**Basi pirimidiniche**



citosina



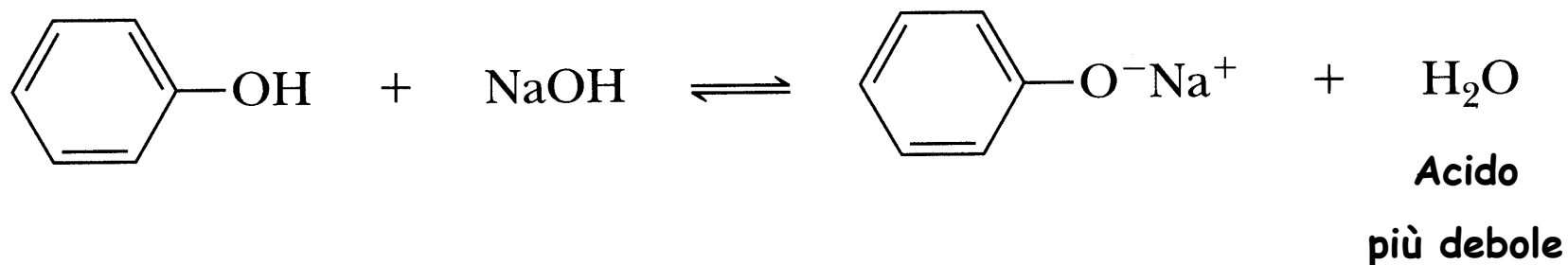
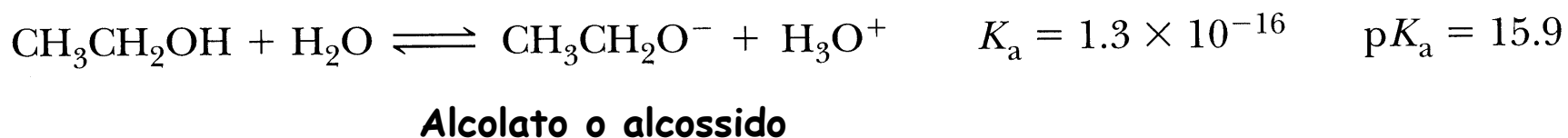
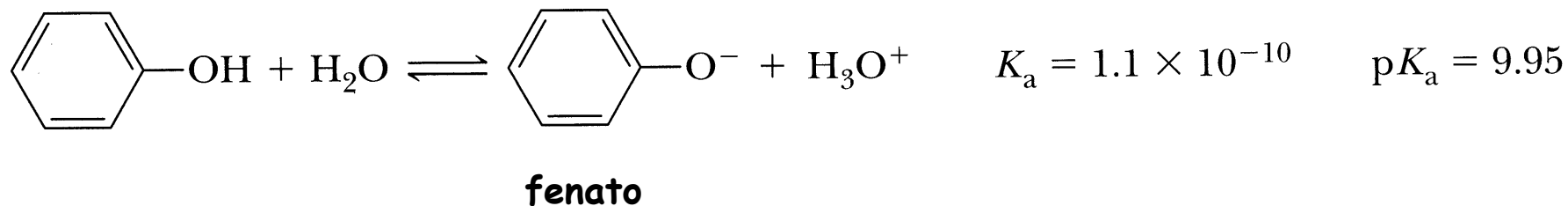
timina



uracile

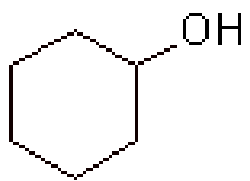
**Basi eterocicliche aromatiche di DNA ed RNA**

# Acidità dei fenoli

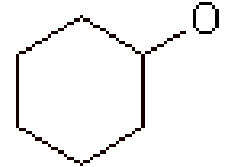
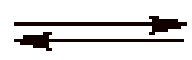


Lo ione idrossido è sufficientemente basico da strappare il protone al fenolo ma non all'etanolo

# L'aromaticità influenza le proprietà acido-base

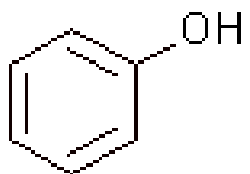


**Cicloesano**  
 $pK_a = 16$

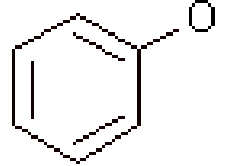
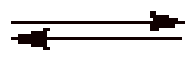


$pK_a = 16$

il doppietto elettronico è localizzato sull'ossigeno



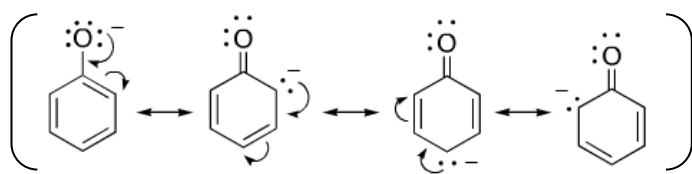
**Fenolo**  
 $pK_a = 10$



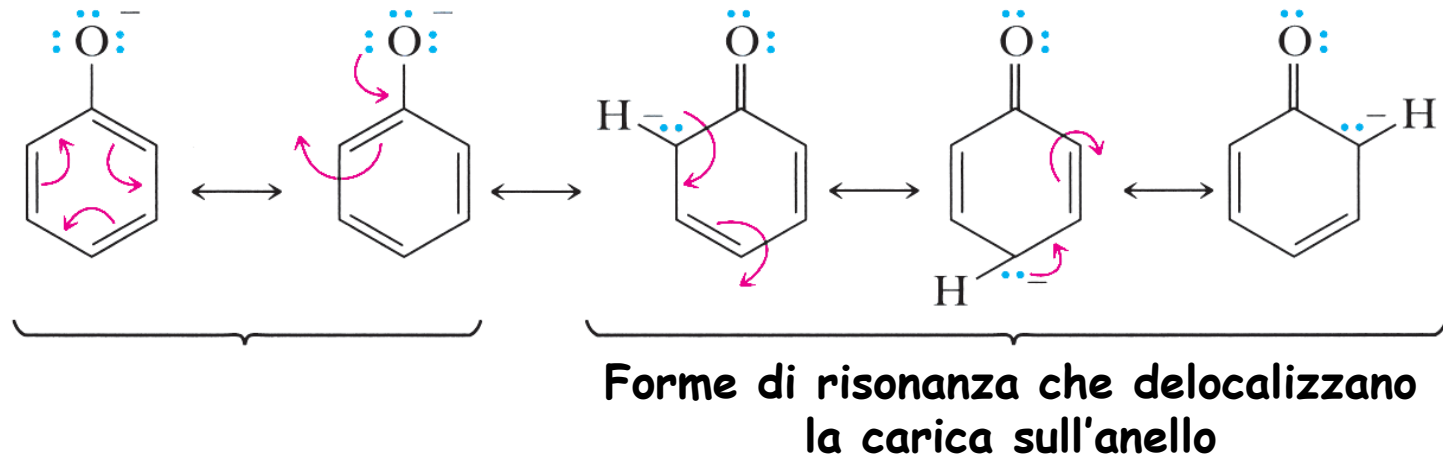
$pK_a = 10$

il doppietto elettronico è delocalizzato per risonanza

*Base coniugata più stabile → equilibrio più spostato a destra*



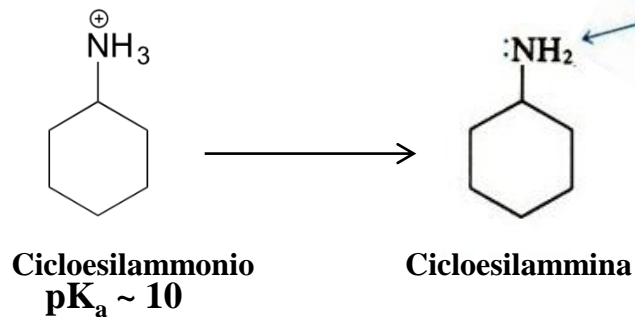
## Perché il fenolo è più acido degli alcol alifatici?



La risonanza stabilizza il fenato.

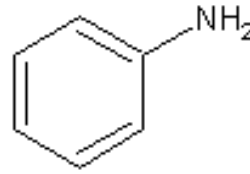
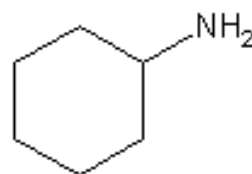
L'alcolato non è stabilizzato per risonanza.

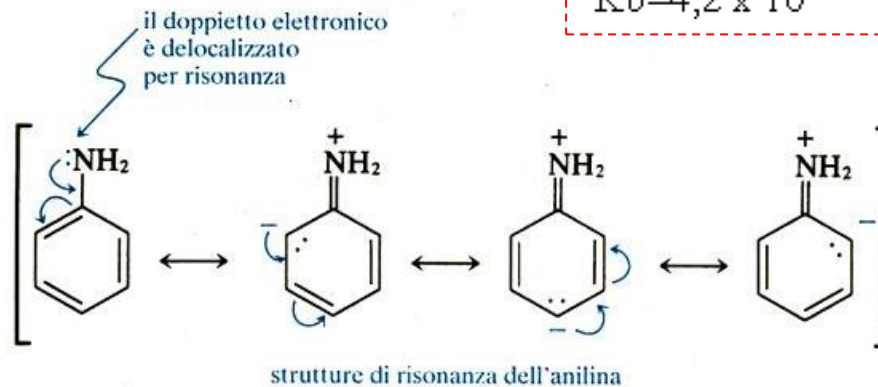
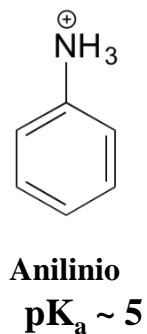
# L'aromaticità influenza le proprietà acido-base



il doppietto elettronico è localizzato sull'azoto

**Base più forte**

 anilina $K_b = 4,2 \times 10^{-10}$	 cicloesilammina $K_b = 5,5 \times 10^{-4}$
---	--



Anilina