

# Lezione 13

14.1

- Struttura del benzene

14.2

- Aromaticità – regole di Huckel

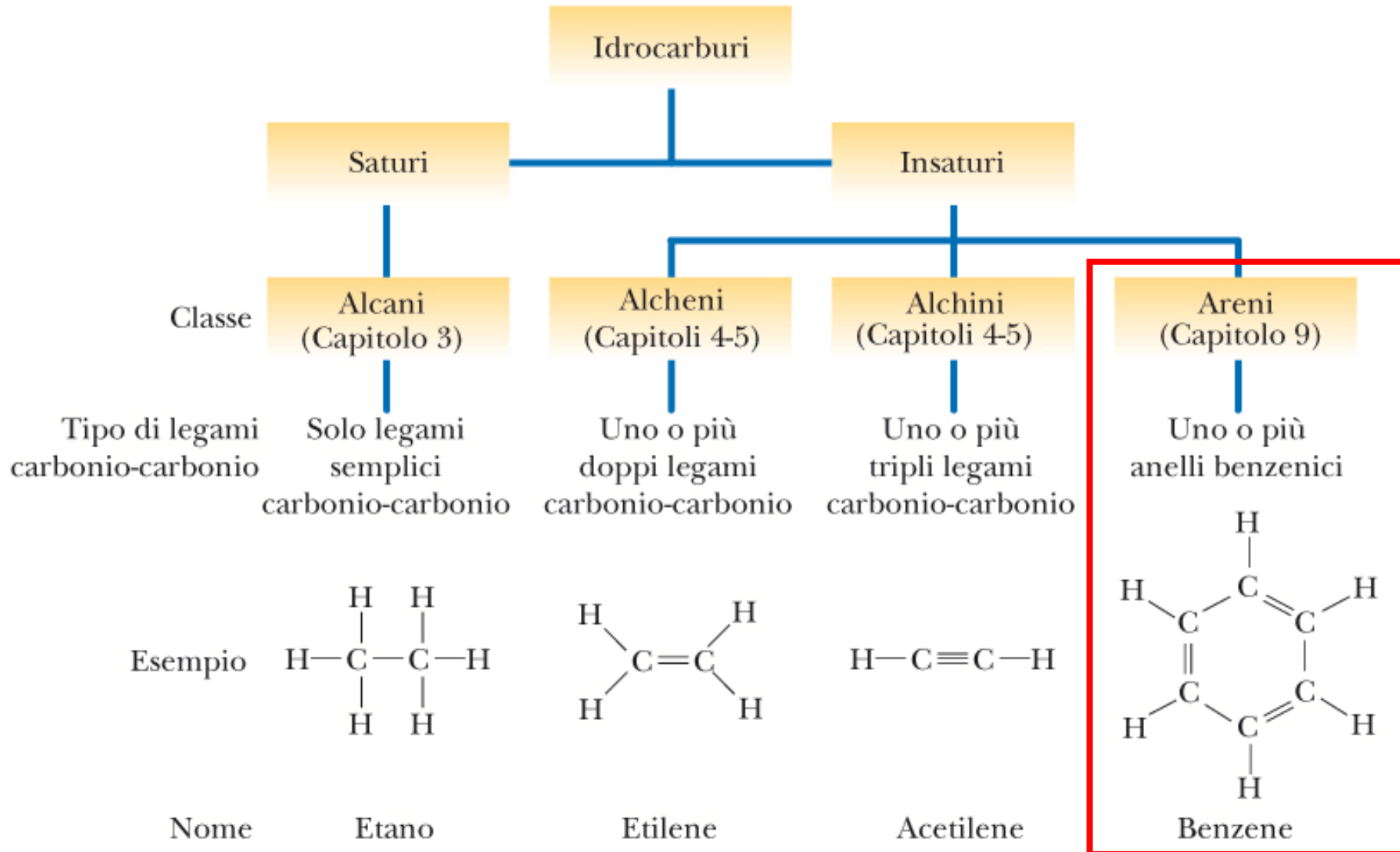
14.3

- nomenclatura

17.3

- Fenoli e polifenoli

# GLI IDROCARBURI



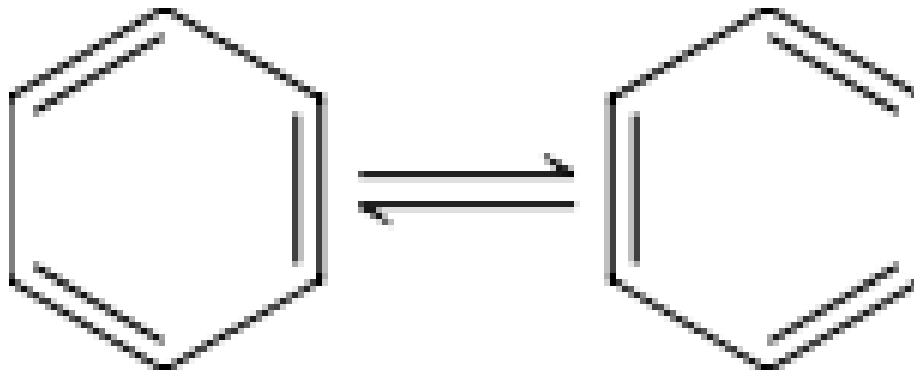
- **Benzene:**
- Liquido incolore, punto di fusione di 6 °C, punto di ebollizione di 80 °C
- Isolato da Michael Faraday nel 1825 da residuo oleoso nelle condotte del gas illuminante di Londra.
- Formula:  $C_6H_6 \Rightarrow$  un alto grado di insaturazione
  - Confrontato con il corrispondente idrocarburo saturo:  
 $C_6H_{14}$
  - Quattro insaturazioni
  - Oppure: struttura ciclica con 3 doppi legami

# La struttura del benzene

- Prima struttura del benzene: proposta da August Kekulé nel **1865**
  - Ciclo a sei atomi di carbonio con un atomo di idrogeno legato a ciascun carbonio.
- L'equivalenza dei legami C-H e C-C è giustificata....ma inadeguata
  - Ogni atomo di carbonio era trivalente.
- Questa prima proposta non fu accettata

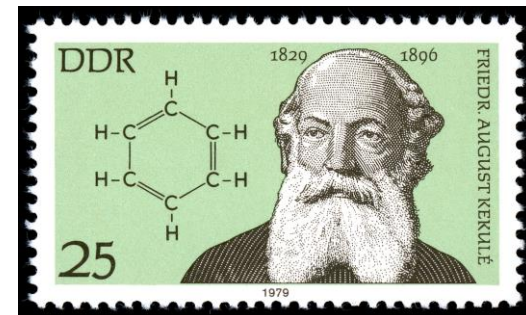
# La struttura del benzene

- **1872**: seconda proposta, Kekulé ipotizzò che l'anello contenesse tre doppi legami che si spostavano rapidamente
- Kekulé considerò questa interconversione come un equilibrio
  - Ciascuna delle due strutture venne definita **struttura di Kekulé**



# La struttura del benzene

- Struttura di Kekulé «naif»
- In realtà **geniale**, considerando le conoscenze dell'epoca (1872)
- Elettrone: scoperto dopo (1897) da J. J. Thomson, Professore di fisica al Cavendish Laboratory dell'Università di Cambridge.
- Solo nel 1930 fu compreso il ruolo degli elettroni nella formazione dei legami chimici.
- Kekulé avanzò la sua proposta per la struttura del benzene, quando:
  - esistenza degli elettroni: sconosciuta
  - Ruolo nella formazione del legame chimico.
  - Risonanza
  - Teoria Orbitali Molecolari

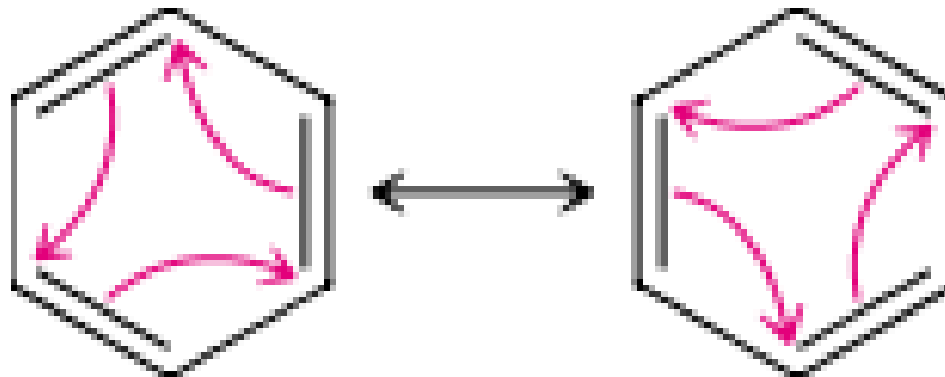


# La struttura del benzene

## Il modello di risonanza

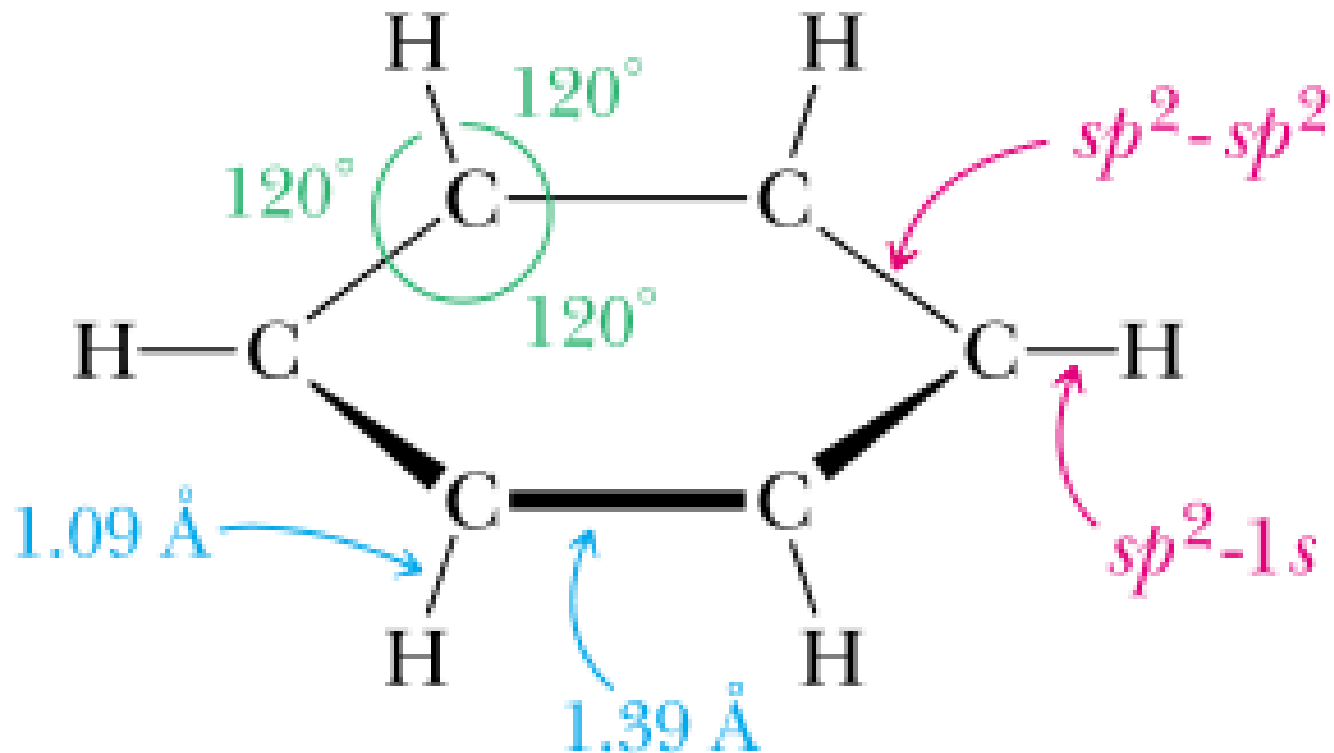
*Quando una molecola o uno ione possono essere rappresentati dal contributo di due o più strutture, nessuna delle due, singolarmente, rappresenta la struttura della molecola o dello ione in modo adeguato.*

**Il Benzene è un ibrido di due strutture equivalenti,  
(strutture di Kekulé)**



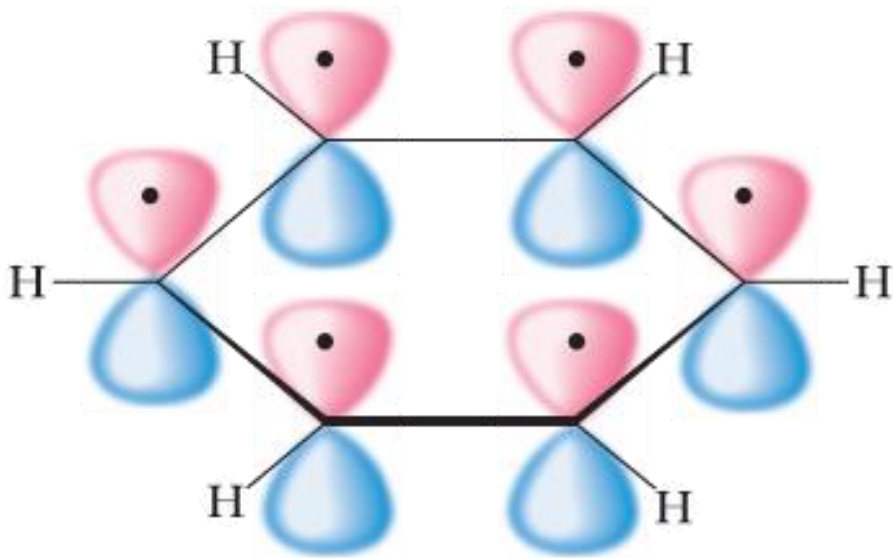
# La struttura del benzene

- **La struttura reale è una combinazione di entrambe.**
  - Ciascuna struttura contribuisce all'ibrido in misura uguale
  - I legami C-C non sono né singoli né doppi, ma una via di mezzo.

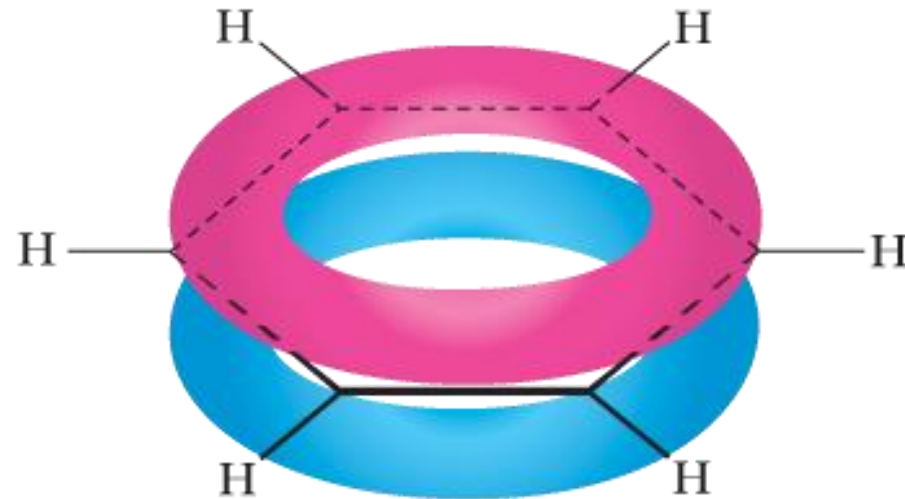


# La struttura del benzene

- **La struttura reale è una combinazione di entrambe.**
  - Ciascuna struttura contribuisce all'ibrido in misura uguale
  - I legami C-C non sono né singoli né doppi, ma una via di mezzo.



(a)



(b)

# Benzene e concetto di aromaticità

- Termine **aromatico**:
  - in origine usato per benzene (e derivati):
  - un odore caratteristico che distingueva molti di essi.
- Benzene: capostipite della famiglia degli areni
- **Arene**: termine usato per descrivere **gli idrocarburi aromatici**
- **Accezione moderna** diversa:
- composti altamente insaturi ed **non reattivi** verso i reagenti degli alcheni (ed alchini).

**Composto aromatico**

È un

Composto **stabile**

➤ **Benzene molto stabile  $\Rightarrow$  elevata energia di risonanza**

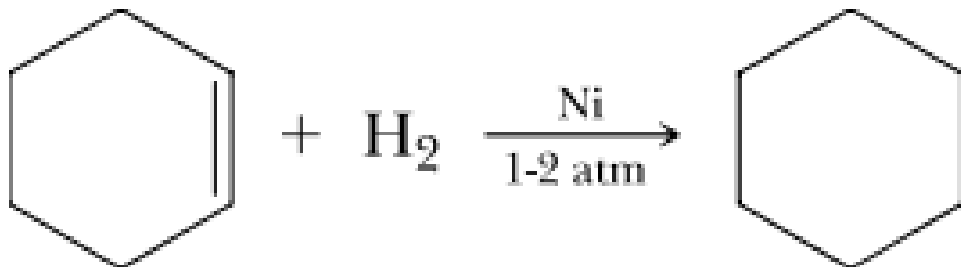
➤ **Energia di risonanza**

➤ La differenza di energia fra un ibrido di risonanza e la struttura ipotetica nella quale gli elettroni sono localizzati su atomi e legami definiti.

➤ **Calori di IDROGENAZIONE**

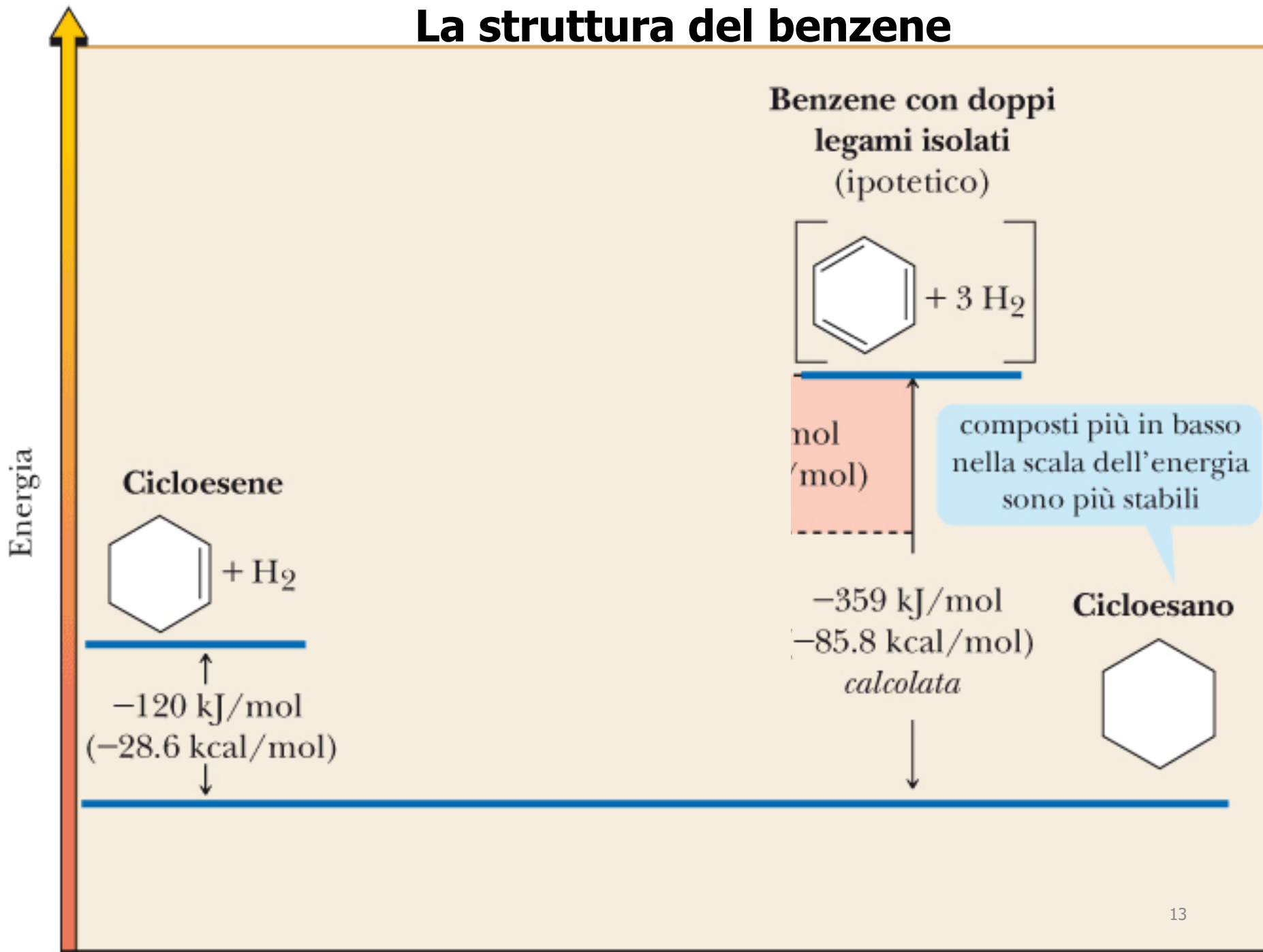
➤ Cicloesene: un doppio legame,  $\Delta H = -120$  kJ/mol

➤ Cicloesatriene: tre doppi legami,  $\Delta H$  (teorico) =  $-120 \times 3 = -360.0$  kJ/mol

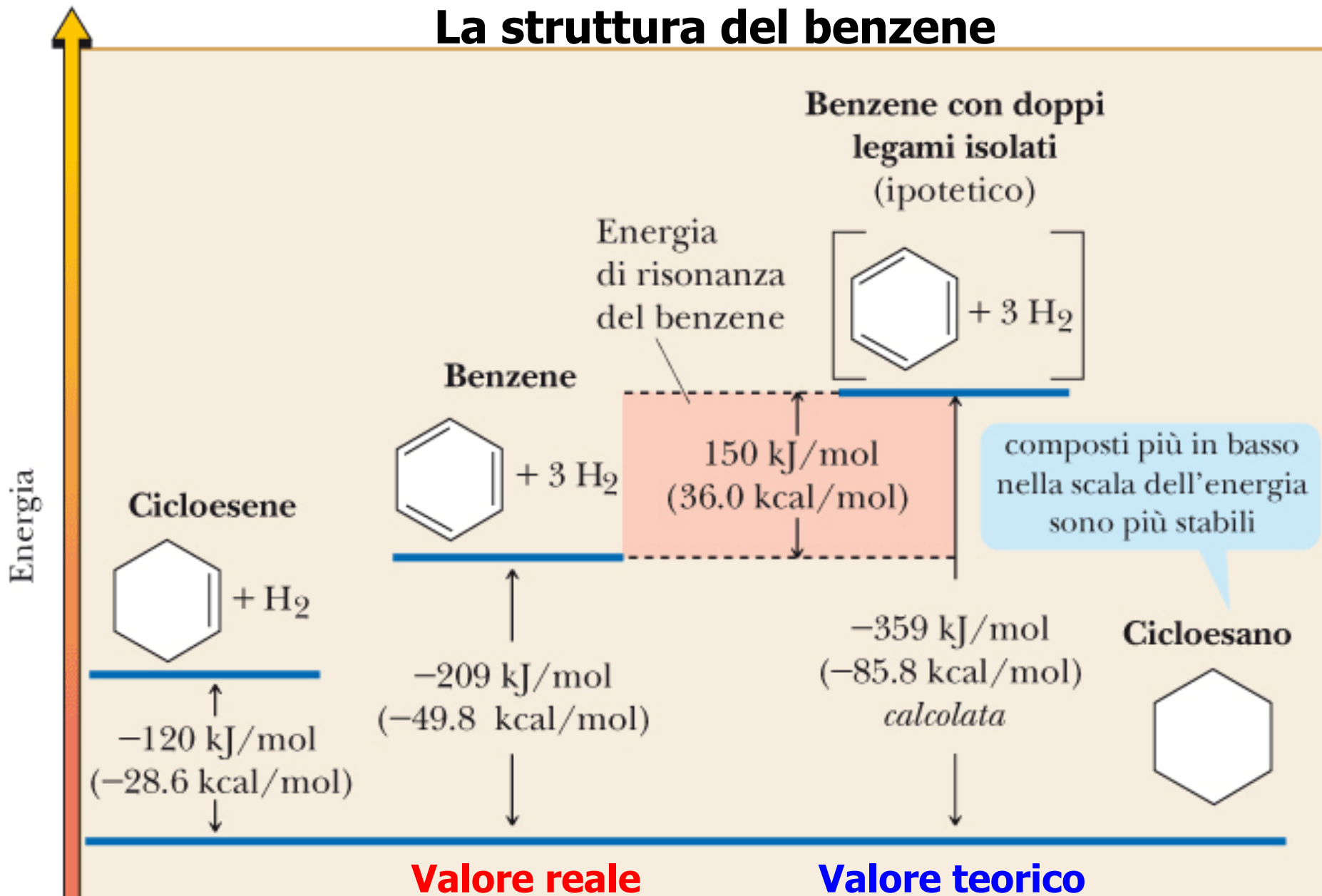


$$\Delta H^\circ = -120 \text{ kJ/mol} \\ (-28.6 \text{ kcal/mol})$$

# La struttura del benzene



# La struttura del benzene



# E' possibile prevedere se altri composti sono aromatici?

Si.

**Huckel** comprese i motivi per cui un composto è aromatico

**Elaborò i criteri di predizione**

Per essere aromatico, un composto ciclico deve

1. Essere un ciclo planare (o quasi)
2. Avere un orbitale  $2p$  su ciascun atomo dell'anello.
3. Avere  $4n+2$  elettroni  $\pi$ .  
 $n = 1, 2, 3, \dots$

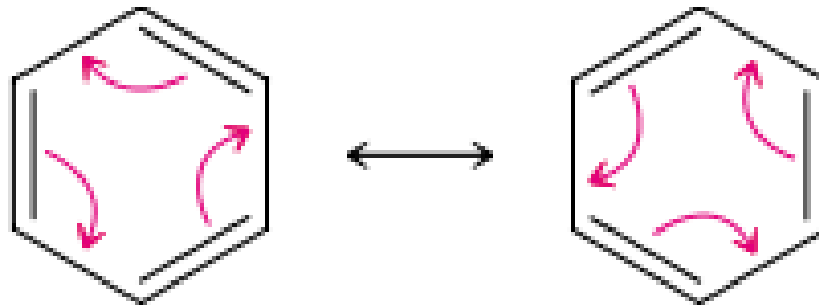


# Cos'è l'aromaticità?

Criteri di aromaticità:

1. avere un orbitale  $2p$  su ciascun atomo dell'anello;
2. avere tutti gli atomi dell'anello ibridati  $sp^2$ ;
3. essere planare o quasi planare;
4. avere  $4n + 2$  (con  $n$  numero intero, quindi 2, 6, 10, ..) elettroni  $\pi$ .

***Il benzene risponde a tutti questi requisiti.***



Il benzene come ibrido di due strutture  
limite di risonanza equivalenti

# Cos'è l'aromaticità?

Criteri di aromaticità:

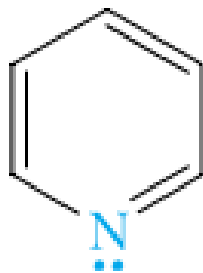
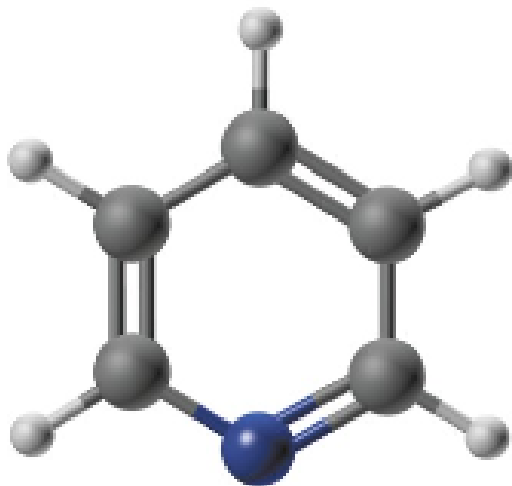
1. avere un orbitale  $2p$  su ciascun atomo dell'anello;
2. avere tutti gli atomi dell'anello ibridati  $sp^2$ ;
3. essere planare o quasi planare;
4. avere  $4n + 2$  (con  $n$  numero intero, quindi 2, 6, 10, ..) elettroni  $\pi$ .

***Altri composti?***

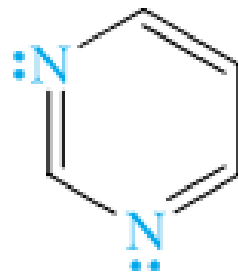
Criteri di aromaticità:

1. avere un orbitale  $2p$  su ciascun atomo dell'anello;
2. avere tutti gli atomi dell'anello ibridati  $sp^2$ ;
3. essere planare o quasi planare;
4. avere  $4n + 2$  (con  $n$  numero intero, quindi 2, 6, 10, ..) elettroni  $\pi$ .

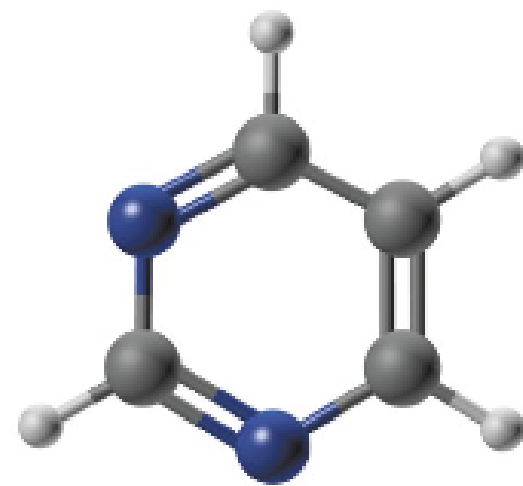
Applichiamo questi criteri ai seguenti **composti eterociclici**, tutti aromatici.

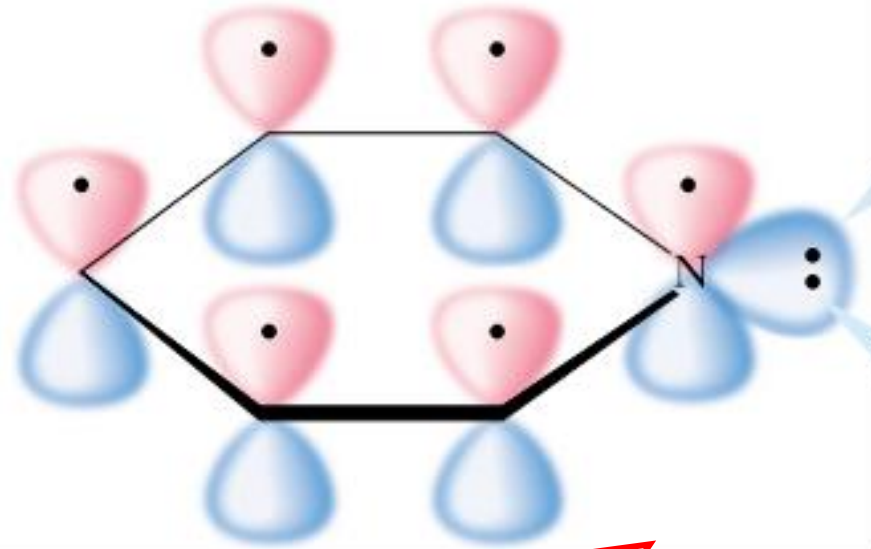


Piridina



Pirimidina

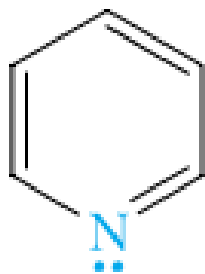
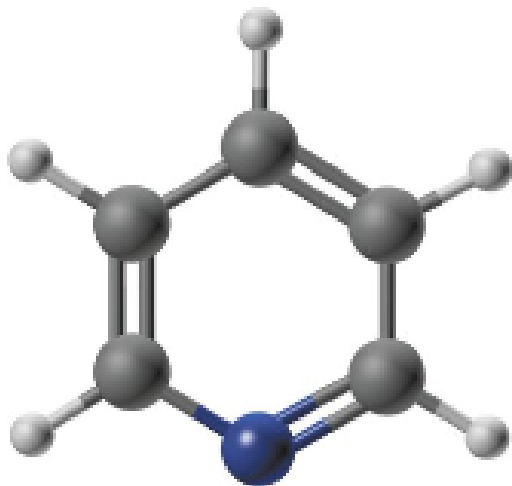




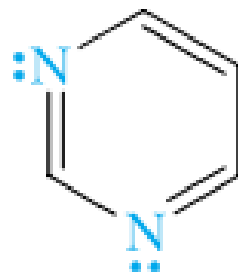
questo orbitale è perpendicolare ai sei orbitali  $2p$  del sistema  $\pi$

questa coppia di elettroni non fa parte del sestetto aromatico

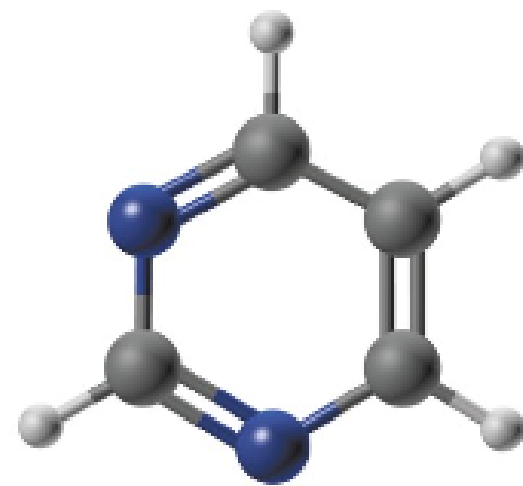
**Piridina**



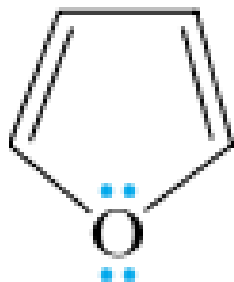
**Piridina**



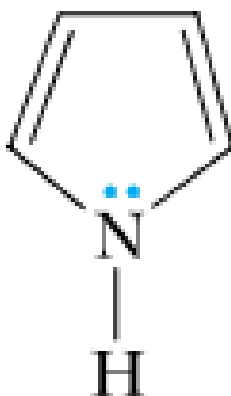
**Pirimidina**



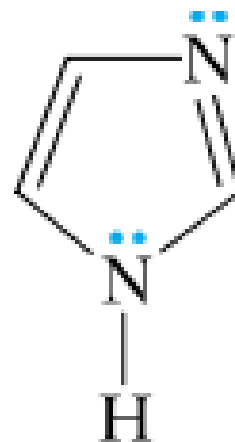
Altri **composti eterociclici**, tutti aromatici.



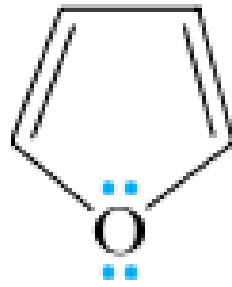
Furano



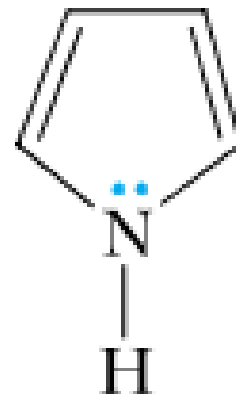
Pirrolo



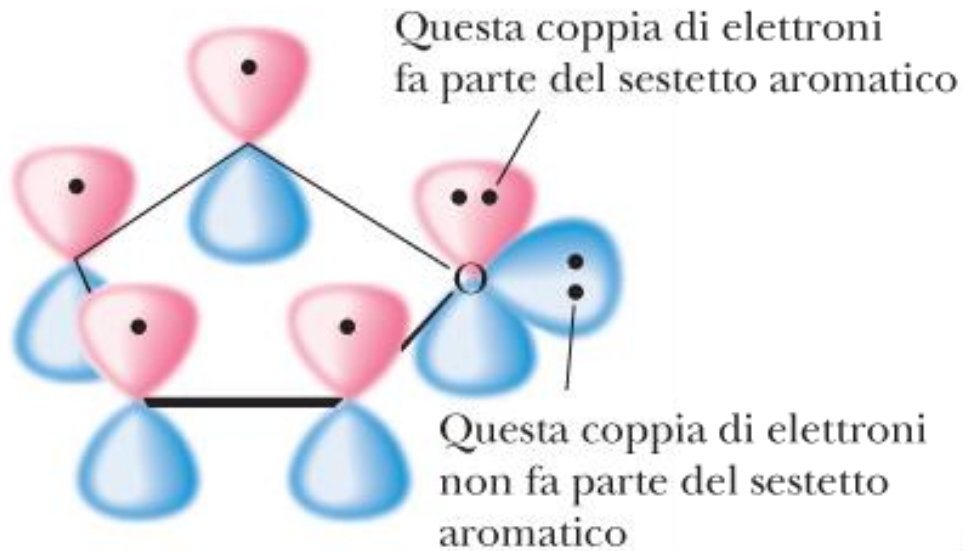
Imidazolo



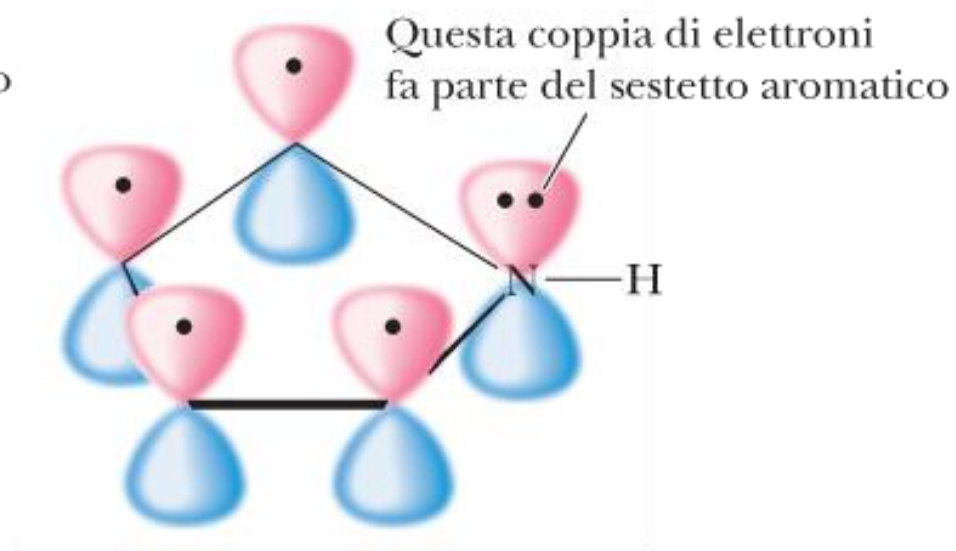
Furano



Pirrolo



Furano



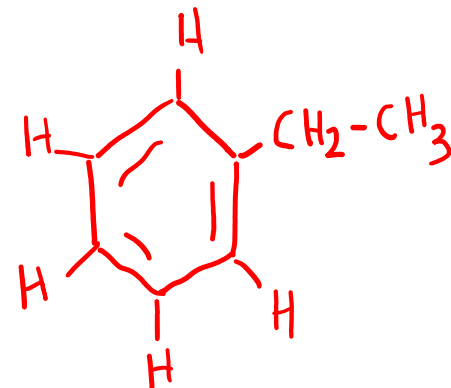
Pirrolo

# Nomenclatura dei derivati del benzene

## Benzeni monosostituiti

Considerati come derivati del benzene

Esempio: etilbenzene.



Alcuni nomi comuni sono compatibili con il sistema IUPAC:

Esempio:

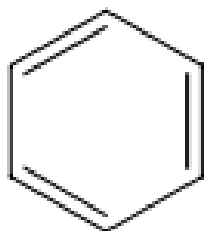
**toluene** = metilbenzene

**Stirene** = feniletilene

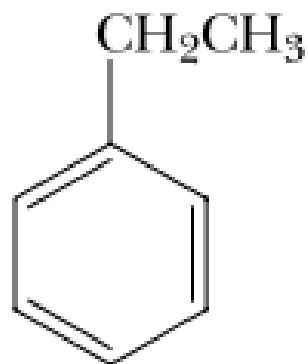
**Fenolo, Anilina, Benzaldeide, acido benzoico, anisolo...**

# Nomenclatura dei derivati del benzene

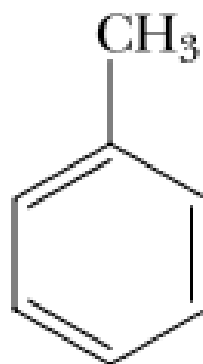
## Benzeni monosostituiti



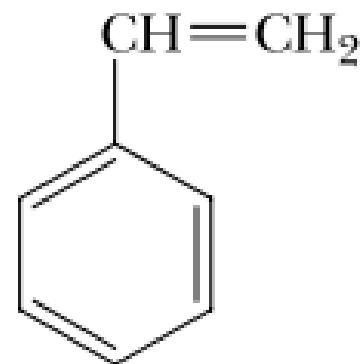
Benzene



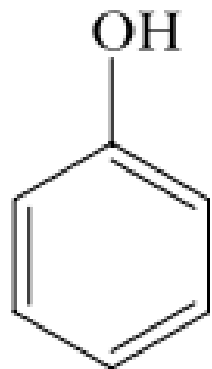
Etilbenzene



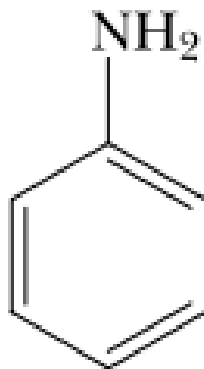
Toluene



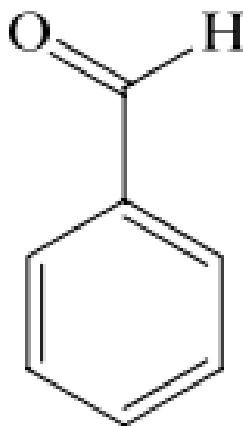
Stirene



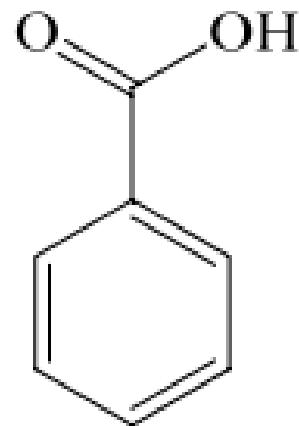
Fenolo



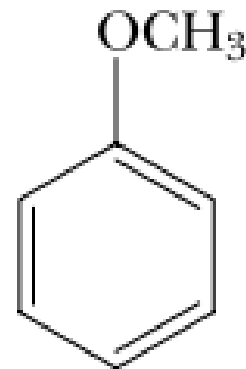
Anilina



Benzaldeide



Acido benzoico

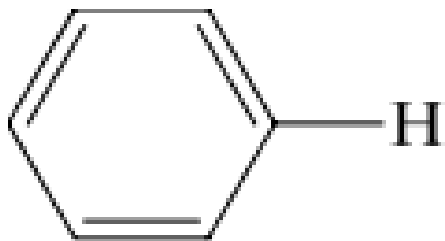


Anisolo

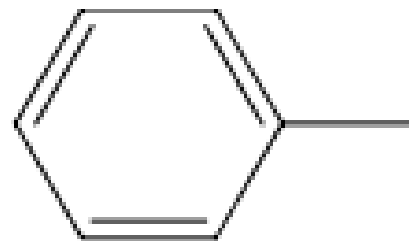
# Nomenclatura dei derivati del benzene

## Gruppi Arilici

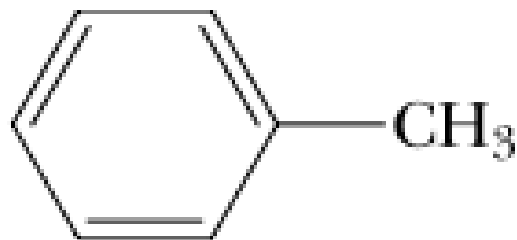
Il gruppo sostituente derivato per rimozione di un H dal benzene si chiama **fenilico** (Ph); quello derivato per rimozione di un H dal gruppo metilico del toluene è chiamato **gruppo benzilico** (Bn)



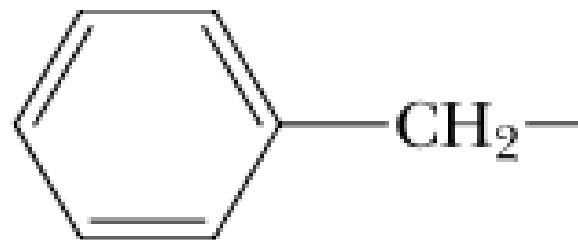
Benzene



Gruppo fenilico (Ph)



Toluene



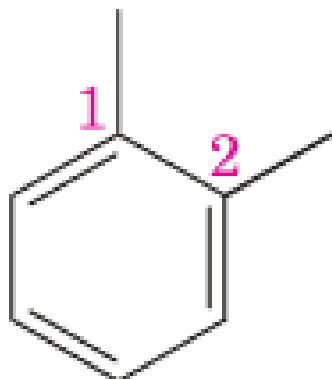
Gruppo benzilico (Bn)

# Nomenclatura dei derivati del benzene

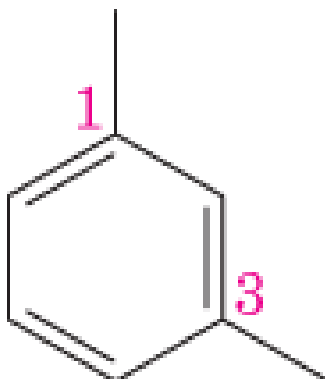
## Benzeni disostituiti

I sostituenti possono essere localizzati:

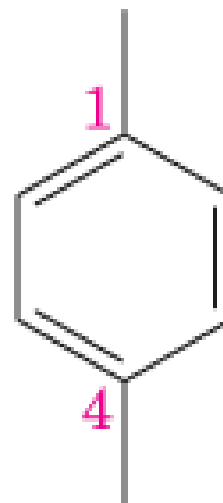
- usando i prefissi **orto**, **meta** e **para**.
  - 1,2- = *orto* (dal greco: subito)
  - 1,3- = *meta* (dal greco: dopo)
  - 1,4- = *para* (dal greco: più in là).



1,2- o *orto*



1,3- o *meta*



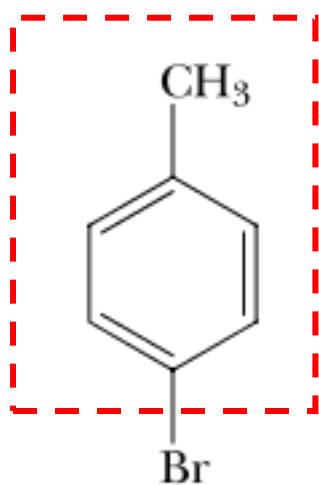
1,4- o *para*

# Nomenclatura dei derivati del benzene

## Benzeni disostituiti

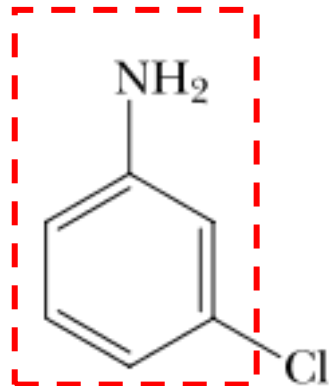
Esempi

toluene

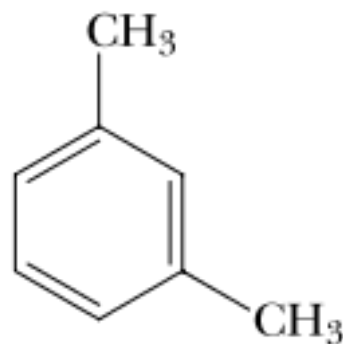


4-Bromotoluene  
(*p*-Bromotoluene)

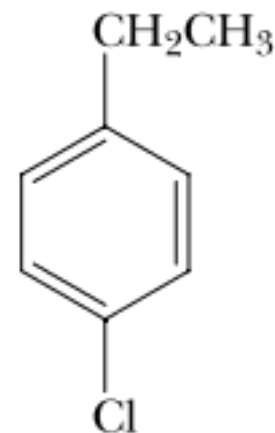
anilina



3-Cloroanilina  
(*m*-Cloroanilina)



1,3-Dimetilbenzene  
(*m*-Xilene)



1-Cloro-4-etilbenzene  
(*p*-Cloroetilbenzene)

# Nomenclatura dei derivati del benzene

## Benzeni polisostituiti

Presenti tre o più sostituenti

Posizione specificata attraverso i **numeri**.

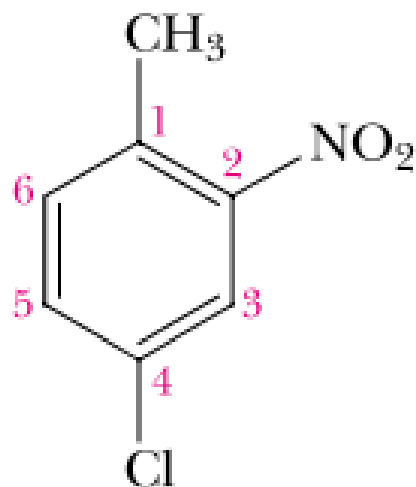
Se uno dei **sostituenti** impartisce un **nome particolare**, la molecola è considerata un derivato di quel composto.

Se nessuno dei sostituenti impartisce un nome speciale, essi sono localizzati e numerati in modo da assegnare i **numeri più piccoli possibili** e sono elencati in **ordine alfabetico** prima del suffisso *-benzene*.

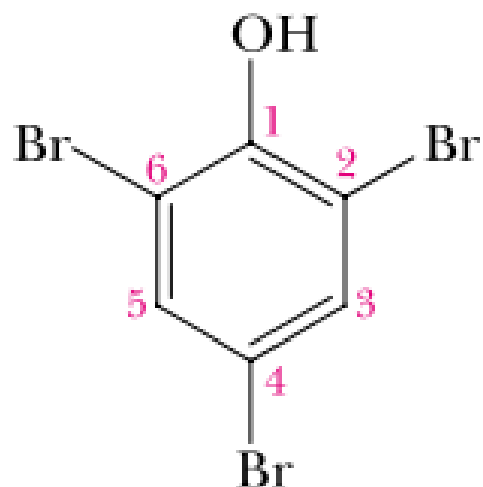
# Nomenclatura dei derivati del benzene

## Benzeni polisostituiti

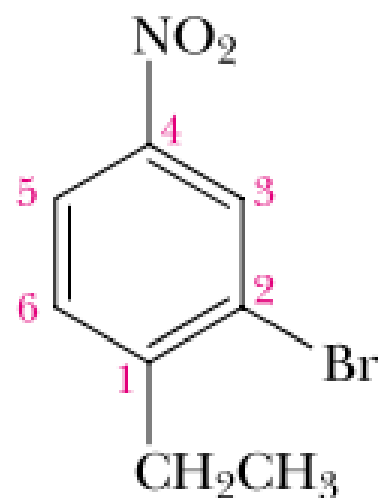
### Esempi



4-Cloro-2-nitrotoluene



2,4,6-Tribromofenolo



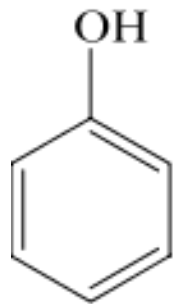
2-Bromo-1-etil-4-nitrobenzene

## i fenoli (capitolo 17.3)

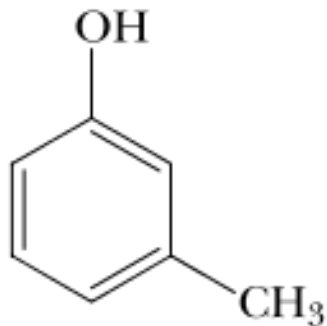
Unione di due gruppi funzionali: il fenile e la funzione alcolica.

Proprietà della funzione alcolica influenzate dal fenile.

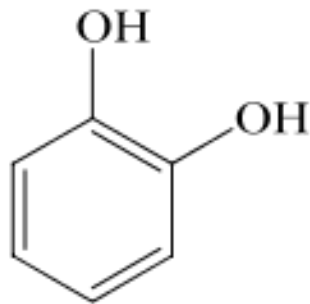
Esempi:



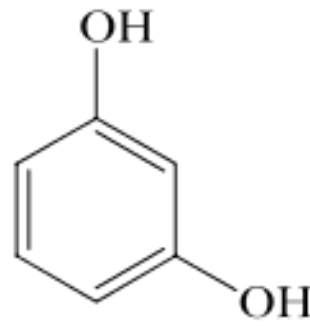
Fenolo



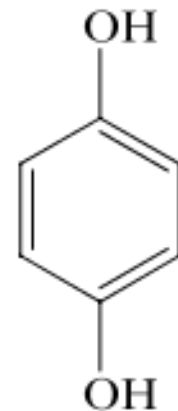
3-Metilfenolo  
(*m*-Cresolo)



1,2-Benzendiolo  
(Catecolo)



1,3-Benzendiolo  
(Resorcinolo)



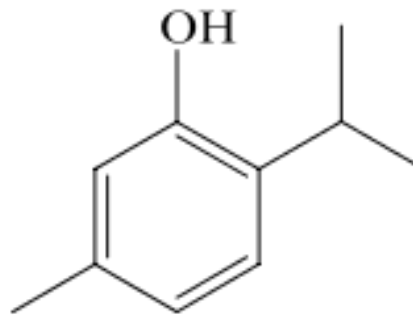
1,4-Benzendiolo  
(Idrochinone)

# i fenoli

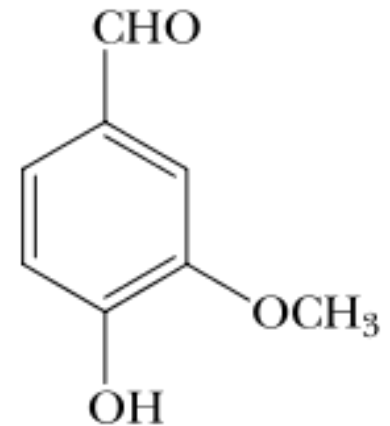
Esempi presenti in natura



Eriko Koga/Digital Vision/Getty Images, Inc



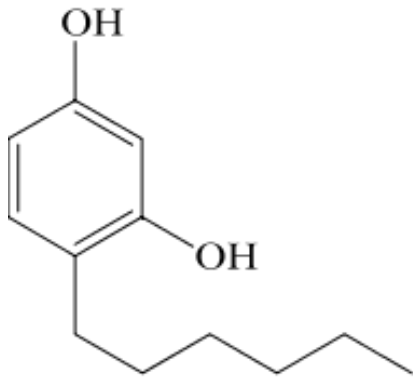
2-Isopropil-5-metilfenolo  
(Timolo)



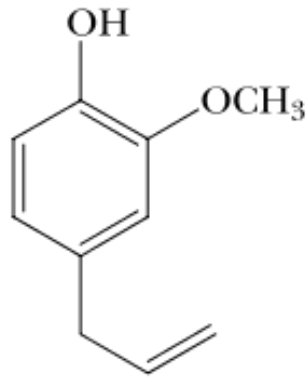
4-Idrossi-3-metossi-  
benzaldeide  
(Vanillina)

# i fenoli

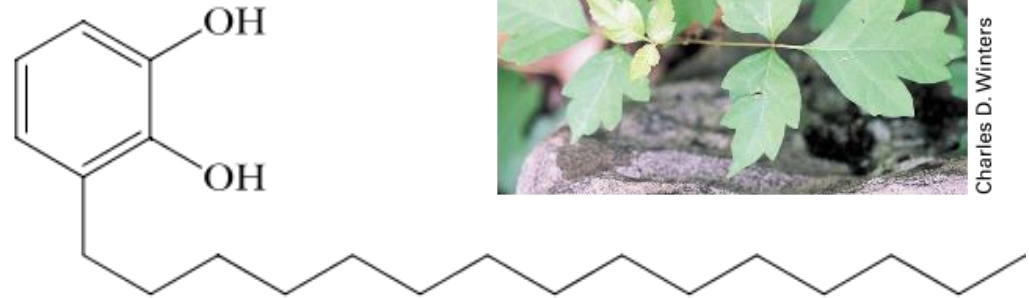
## Esempi presenti in natura



Esilresorcinolo



Eugenolo



**Urusciolo**



Charles D. Winters

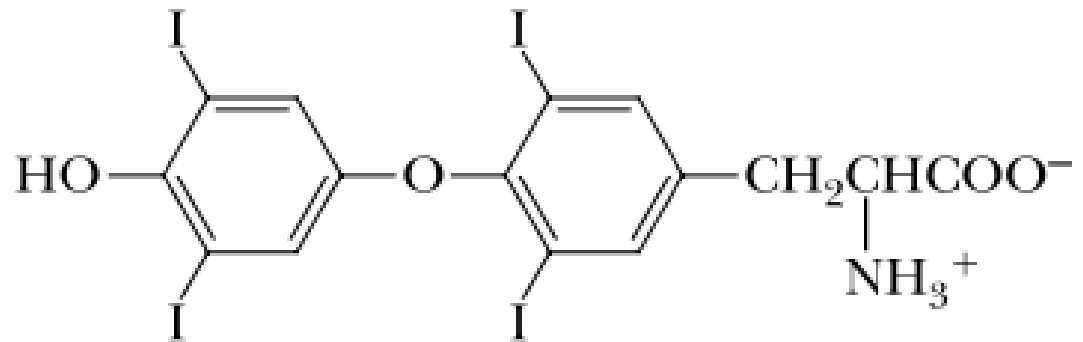
proprietà  
anestetiche,  
antisettiche e  
antielmintiche  
utilizzato  
topicamente per le  
infezioni

liquido oleoso,  
estratto dall'olio di  
chiodi di garofano  
e dalla cannella.

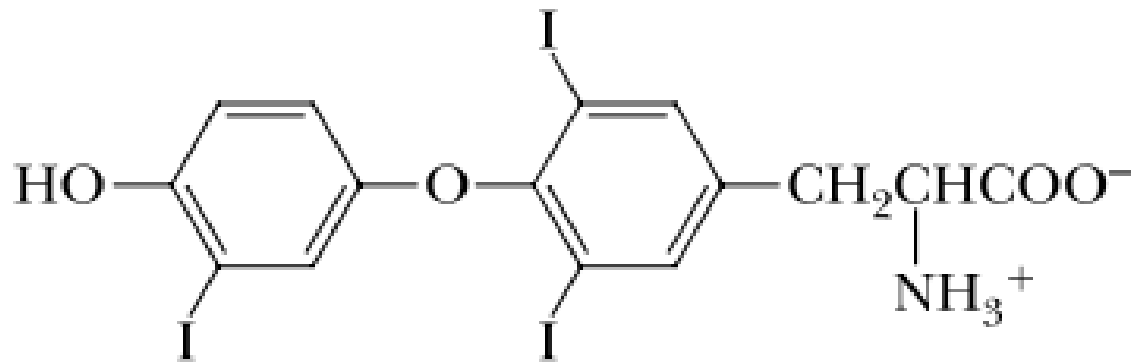
olio che si trova in alcune piante della  
famiglia delle Anacardiaceae, incluso:  
Edera velenosa  
guscio del frutto dell'anacardo  
buccia del frutto del mango  
irritazione allergica

# Fenoli importanti

- **Tiroxina** e la **triiodotironina**: ormoni derivati dalla tirosina, presenti nel tessuto tiroideo.



**L-Tiroxina, T<sub>4</sub>**

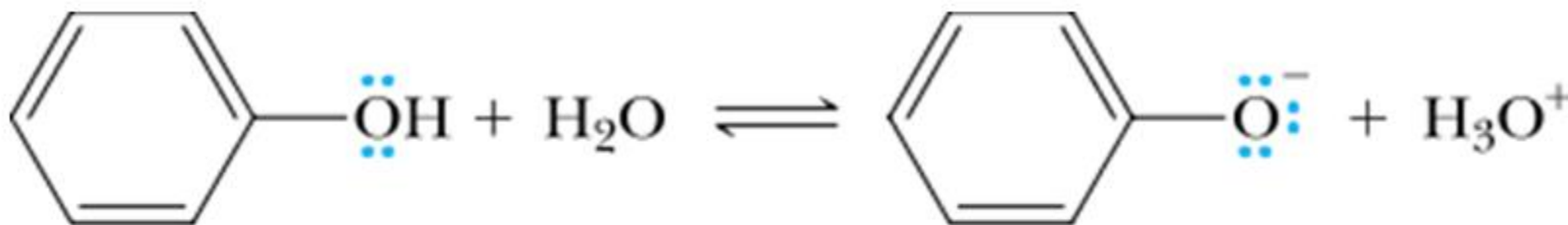
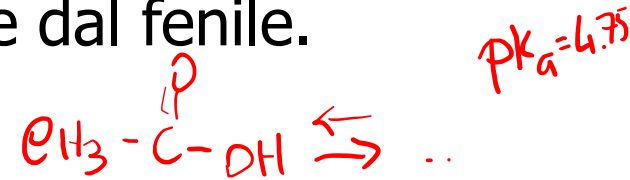


**L-Triiodotironina, T<sub>3</sub>**

# i fenoli

Proprietà della funzione alcolica influenzate dal fenile.

## Acidità dei fenoli



Fenolo

Ione fenossido

$\text{pK} = 9.95$



Etanolo

Ione etossido

$\text{pK} = 15.9$

# i fenoli

I fenoli sono molto più acidi degli alcoli perché lo ione fenossido è **stabilizzato per risonanza**.

Lo stesso non accade per gli alcoli alifatici.

