

COMPOSTI AROMATICI

- Nel **1825** Faraday estrasse **un composto** da un residuo oleoso, ottenuto dopo aver riscaldato sotto pressione l'olio di balena, per produrre il gas utilizzato a Londra per l'illuminazione pubblica.
- Nel **1834** fu determinata la formula molecolare: C_6H_6

?

Alcano C_nH_{2n+2} C_6H_{14}

Cicloalcano C_nH_{2n} C_6H_{12}

Alchene C_nH_{2n} C_6H_{12}

Cicloalchene C_nH_{2n-2} C_6H_{10}

Alchino C_nH_{2n-2} C_6H_{10}

BENZENE C_nH_n C_6H_6

- formula molecolare C_6H_6
- un composto di una stabilità inusuale
- non subiva le reazioni di addizione tipiche degli alcheni
- quando uno degli atomi di idrogeno del benzene veniva sostituito da un altro atomo si otteneva un solo prodotto
- quando il prodotto di sostituzione subiva una seconda sostituzione si ottenevano **tre** prodotti



Dalla formula molecolare (C_6H_6) ricaviamo che il benzene ha otto idrogeni in meno rispetto ad un alcano aciclico a sei atomi di carbonio ($C_nH_{2n+2} = C_6H_{14}$), **pari a quattro insaturazioni**.

Questo significa che il benzene potrebbe essere :

un composto aciclico con quattro legami π ,

un composto ciclico con tre legami π ,

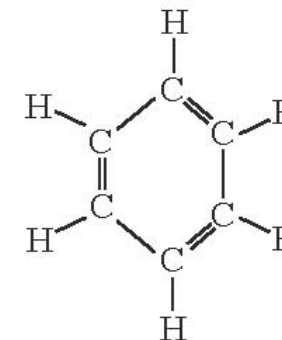
~~*un composto biciclico con due legami π ,*~~

~~*un composto triciclico con un legame π*~~

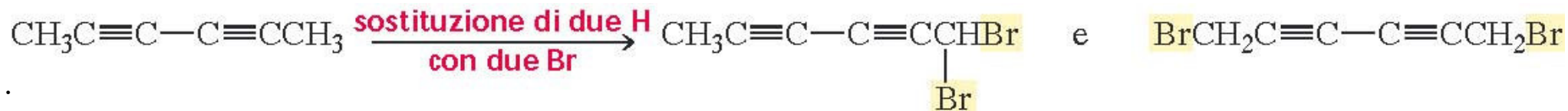
~~*un composto tetraciclico.*~~

Poiché per **monosostituzione del benzene si ottiene soltanto un prodotto**, possiamo, quindi, affermare che **tutti gli idrogeni devono essere identici**.

Le due strutture che soddisfano questi requisiti sono illustrate di seguito:



Dalla struttura aciclica otterremmo due prodotti disostituiti

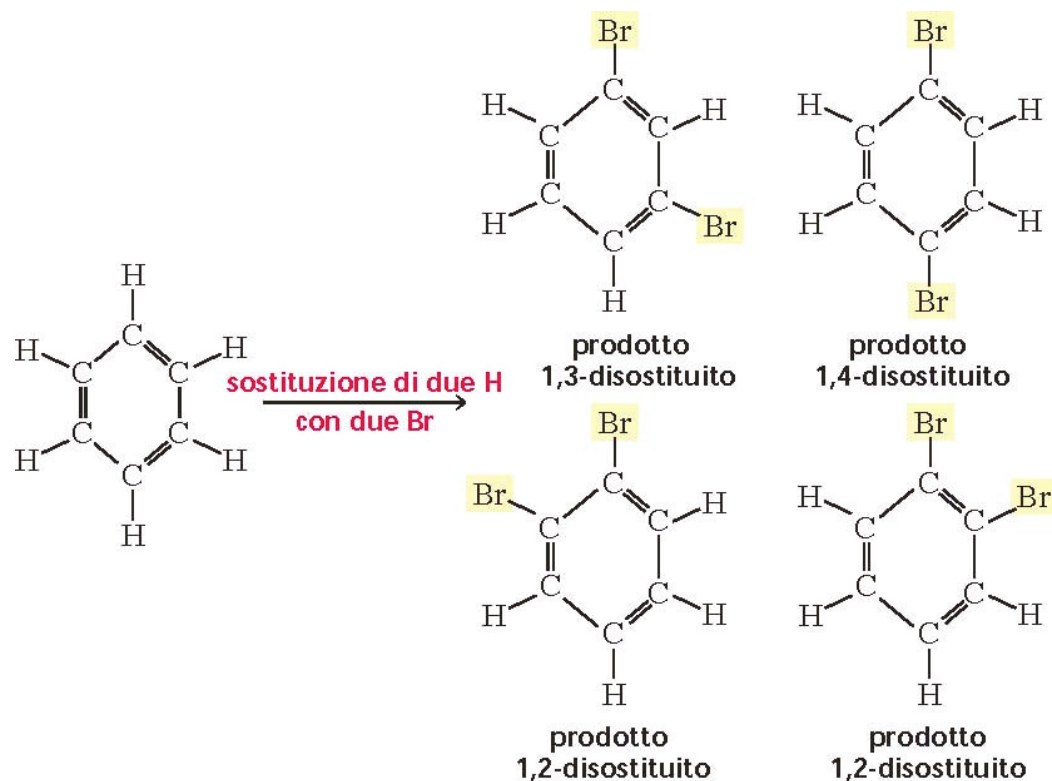


Dalla struttura ciclica, otterremmo quattro prodotti disostituiti:

un prodotto 1,3

un prodotto 1,4

due prodotti 1,2 perché i due sostituenti possono collocarsi o su due carboni adiacenti legati da un legame singolo oppure su due carboni adiacenti legati da un legame doppio.



Kekulé, nel **1865**, suggerì una soluzione: il benzene non era un solo composto, ma una miscela di due composti in rapido equilibrio.



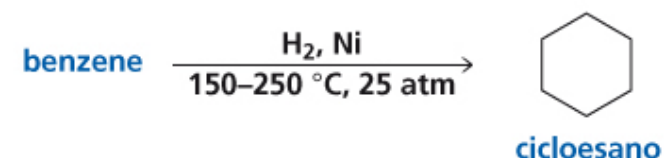
strutture di Kekulé del benzene

La proposta di Kekulé spiegava perché si ottenevano tre prodotti disostituiti quando un benzene monosostituito subiva una seconda sostituzione: quattro *sono* i prodotti di sostituzione, ma i due prodotti 1,2-disostituiti si interconvertono così rapidamente da essere inseparabili.



L'ipotesi non riesce a spiegare la inusuale stabilità del benzene e l'osservazione che i doppi legami del benzene non subiscono le reazioni di addizione caratteristiche degli alcheni.

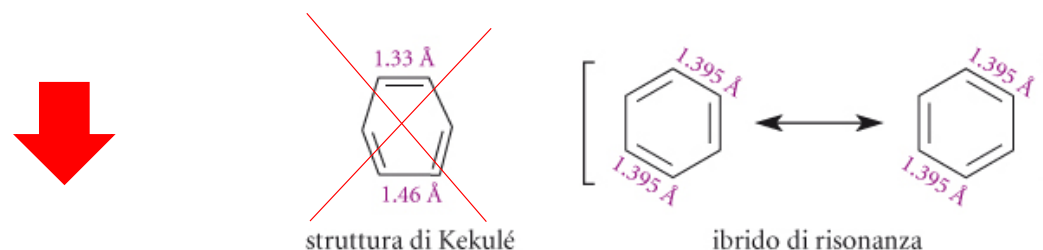
Fu possibile confermare che il benzene **possedeva un anello a sei termini** soltanto nel **1901** quando Paul Sabatier dimostrò che l'idrogenazione del benzene produceva cicloesano.



Questo, tuttavia, non consentiva ancora di risolvere l'enigma della struttura del benzene.

Negli **anni '30** le nuove tecniche dei raggi X e della diffrazione elettronica portarono ad un risultato sorprendente: fu dimostrato che **il benzene è una molecola planare e che i sei legami carbonio-carbonio hanno tutti la stessa lunghezza.**

La lunghezza di **ogni legame carbonio-carbonio** è **1,39 Å**, cioè minore di quella di un legame carbonio-carbonio singolo (1,54 Å), ma maggiore di un legame carbonio-carbonio doppio (1,33 Å)



Allora essi dovranno **possedere anche lo stesso numero di elettroni tra gli atomi di carbonio.**

Questo può verificarsi soltanto se **gli elettroni π del benzene sono delocalizzati su tutto l'anello.**

BENZENE

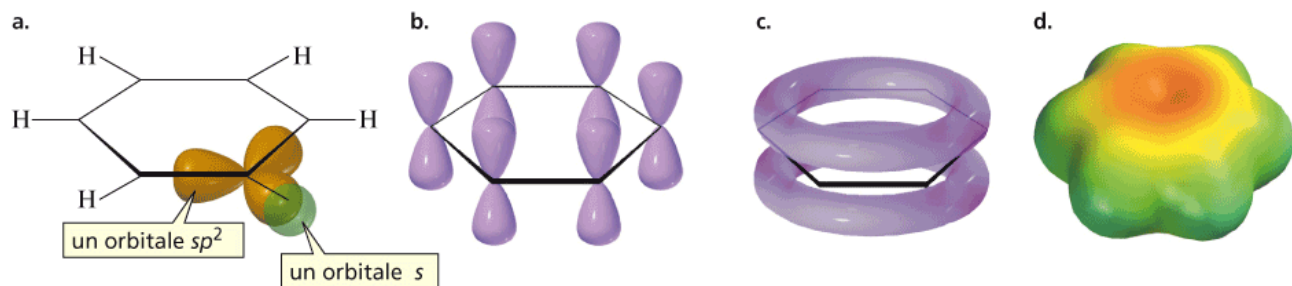
Il benzene è una molecola planare.

Ognuno dei suoi sei atomi di carbonio è ibridato sp^2 . Un carbonio ibridato sp^2 ha un angolo di legame di 120° – identico per ampiezza agli angoli di un esagono regolare.

Ogni carbonio, nel benzene, utilizza due orbitali sp^2 per legare altri due atomi di carbonio; il terzo orbitale ibridato sp^2 si sovrappone all'orbitale s di un idrogeno (Figura a).

Ogni carbonio possiede, inoltre, un orbitale p orientato a 90° rispetto agli orbitali sp^2 . Poiché il benzene è planare, i sei orbitali p devono essere paralleli (Figura b). Gli orbitali p sono sufficientemente vicini per poter dar luogo ad una sovrapposizione laterale; pertanto, ogni orbitale p si sovrappone agli orbitali p ad esso adiacenti.

Il risultato della sovrapposizione degli orbitali p è la formazione di una nuvola di elettroni, a forma di ciambella, sopra e sotto il piano dell'anello benzenico (Figura c).

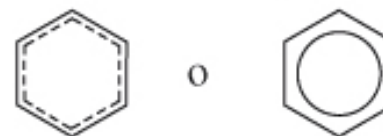


La mappa del potenziale elettrostatico (Figura d) indica che tutti i legami carbonio-carbonio hanno la stessa densità elettronica.

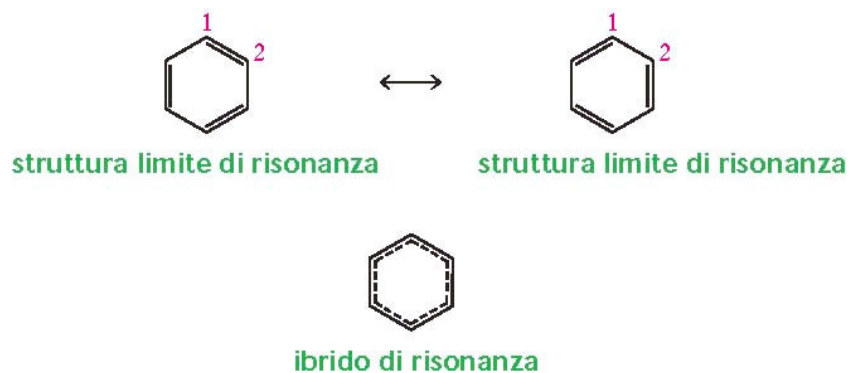
BENZENE

Ognuno dei sei elettroni π del benzene è condiviso tra i sei carboni:
i sei elettroni π del benzene delocalizzato su tutto l'anello.

Di conseguenza, il benzene può essere rappresentato da un esagono contenente un cerchio, a linea intera o tratteggiata, che sta a simboleggiare i sei elettroni π delocalizzati.



La reale struttura del benzene è un ibrido di risonanza di due strutture limite di risonanza.

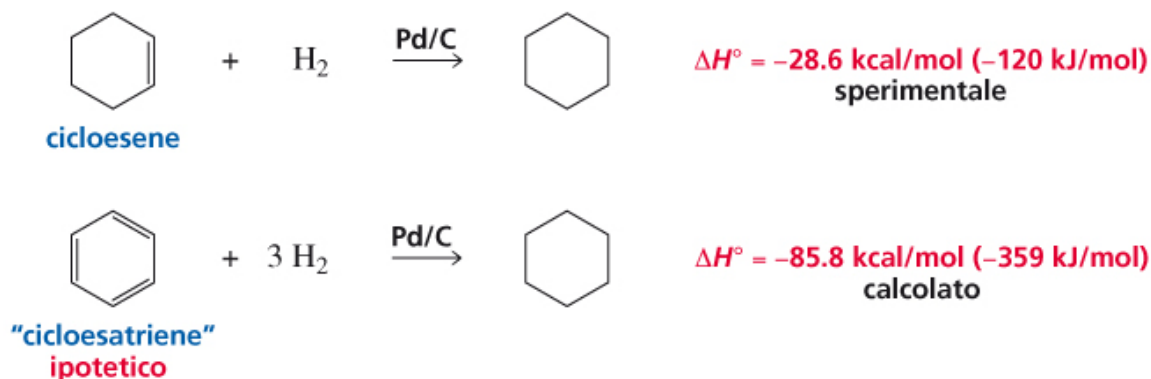


BENZENE

Un composto con elettroni delocalizzati è più stabile di quanto lo sarebbe se tutti i suoi elettroni fossero localizzati. La stabilità aggiuntiva di un composto, che scaturisce dal fatto di possedere elettroni delocalizzati, è chiamata **energia di delocalizzazione** o **energia di risonanza**.

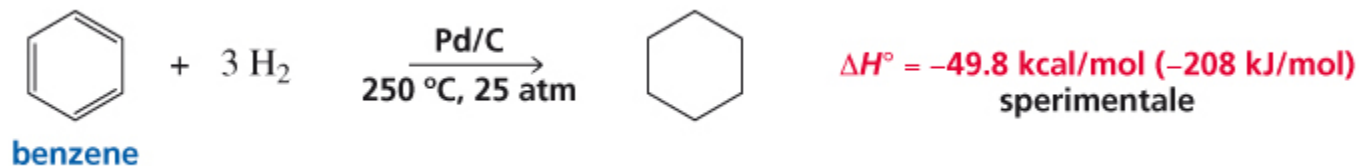
La **delocalizzazione elettronica** genera **risonanza** in un composto, per cui dire che un composto è *stabilizzato per la presenza di elettroni delocalizzati* è la stessa cosa di dire che esso è *stabilizzato per risonanza*.

Prendiamo in considerazione l'energia di risonanza del benzene: vediamo quanto è più stabile il benzene (con tre coppie di elettroni π delocalizzati) rispetto all'ipotetico "cicloesatriene", un composto (con tre coppie di elettroni π localizzati) che non esiste.

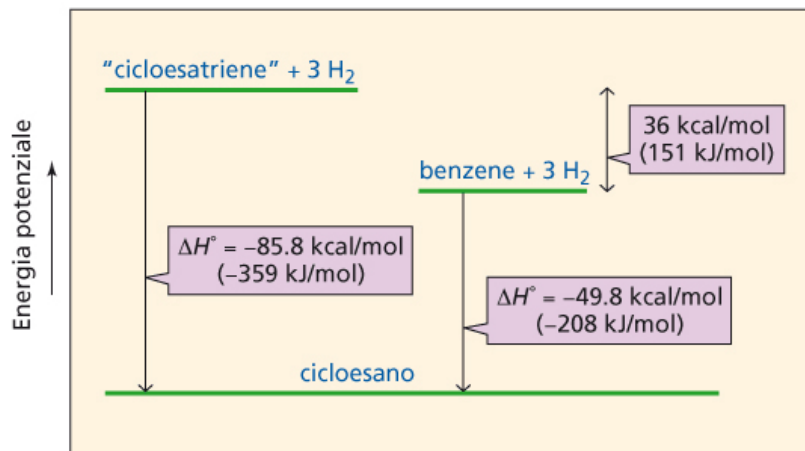


Quindi, estrapolando il dato sperimentale, potremmo prevedere per la reazione di idrogenazione del "cicloesatriene", un composto ipotetico con tre doppi legami π localizzati, un ΔH° pari a tre volte quello del cicloesene ovvero $3 \times (-28,6) = -85,8 \text{ kcal/mol}$

BENZENE

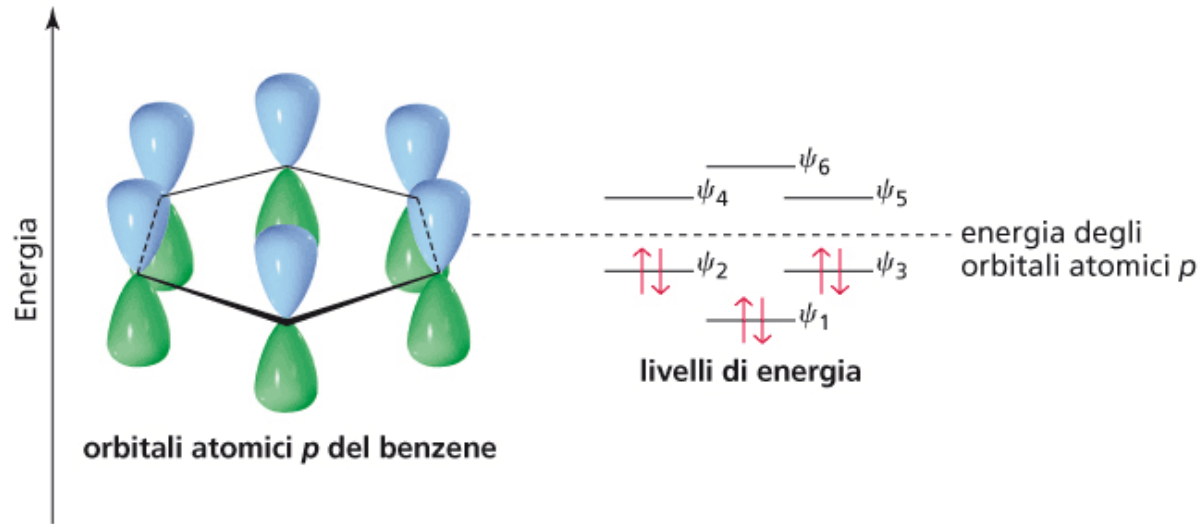


Il ΔH° relativo alla reazione di idrogenazione del benzene fu determinato sperimentalmente e si trovò che era uguale a $-49,8\text{ kcal/mol}$, nettamente più basso, quindi, di quello calcolato per l'ipotetico «cicloesatriene».



La differenza tra le energie del «cicloesatriene» ed il benzene è **l'energia di risonanza del benzene = 36 kcal/mole** ovvero una misura della stabilità supplementare del composto dovuta agli elettroni delocalizzati.

La Stabilità secondo la Teoria degli Orbitali Molecolari



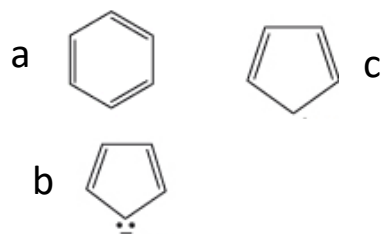
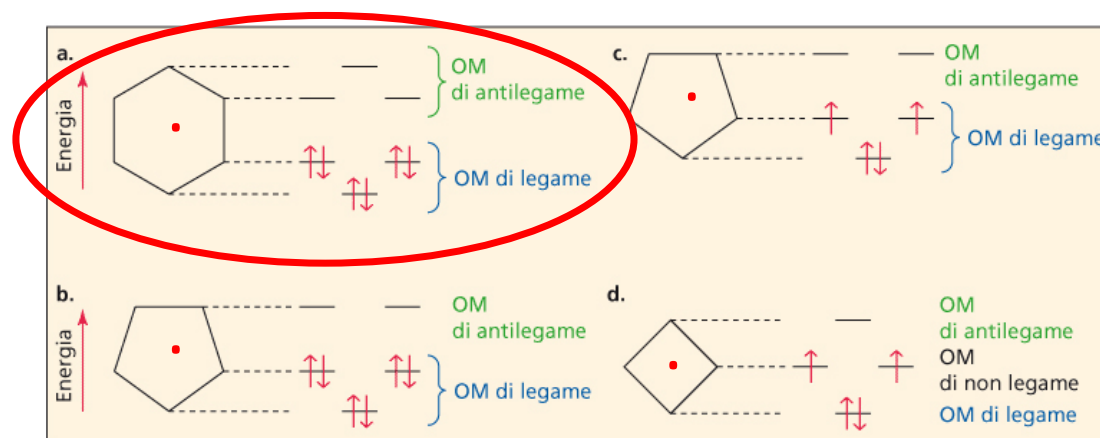
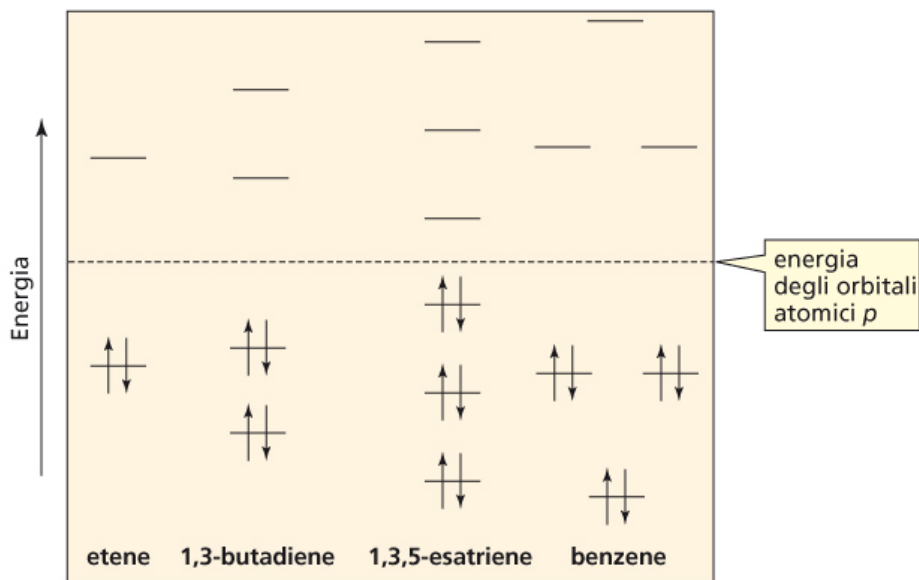
Il benzene, possiede un sistema π formato da sei atomi di carbonio, ma è ciclico.

I sei orbitali atomici p si combinano per formare sei orbitali molecolari π (tre di legame (ψ_1 , ψ_2 e ψ_3) e tre di antilegame (ψ_4 , ψ_5 e ψ_6)).

I sei elettroni π del benzene occupano i tre OM a più bassa energia (OM di legame).

I due elettroni che occupano l'orbitale molecolare ψ_1 sono delocalizzati su tutti e sei gli atomi di carbonio.

Il metodo (metodo di Frost) utilizzato per calcolare le energie relative degli OM di composti caratterizzati da sistemi ciclici π



► Figura 7.8

Un confronto dei livelli energetici degli orbitali molecolari π dell'etene, dell'1,3-butadiene, dell'1,3,5-esatriene e del benzene.

Le energie relative degli orbitali molecolari π si trovano in questa rappresentazione all'altezza dei vertici del poligono. Gli orbitali molecolari la cui energia è al di sotto del centro della struttura ciclica sono orbitali molecolari di legame, quelli la cui energia è in corrispondenza del centro sono orbitali molecolari di non legame, mentre quelli la cui energia è al di sopra del centro sono orbitali molecolari di antilegame.

Composti aromatici

I composti con elettroni delocalizzati che, come il benzene, sono caratterizzati da un valore insolitamente grande dell'energia di risonanza, sono chiamati **composti aromatici**.

Un composto, per poter essere classificato come aromatico deve soddisfare entrambi questi due criteri:

1. *Deve possedere una nuvola ciclica ininterrotta di elettroni π (frequentemente chiamata nuvola π) sopra e sotto il piano della molecola.*

Affinché la nuvola π sia ciclica, la molecola deve essere ciclica.

Affinché la nuvola π sia ininterrotta, ogni atomo dell'anello deve possedere un orbitale p.

Per la formazione della nuvola π , ogni orbitale p si deve sovrapporre agli orbitali p ad esso adiacenti.

Quindi, la molecola deve essere planare.

2. *La nuvola π deve essere formata da un numero dispari di coppie di elettroni π*



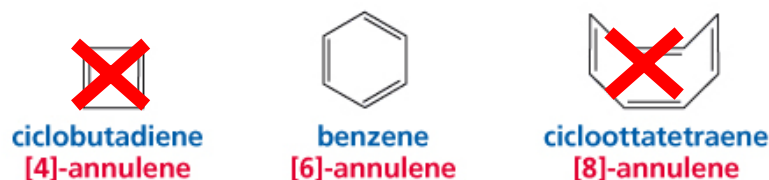
Il benzene è un composto aromatico poiché è ciclico e planare, ogni atomo di carbonio dell'anello possiede un orbitale p e la nuvola π è formata da tre coppie di elettroni π .

Composti aromatici

Erich Hückel nel 1931 formalizzò in termini matematici il requisito dei composti aromatici di possedere un numero dispari di coppie di elettroni π enunciando la **regola del $4n+2$** , poi nota come **regola di Hückel**.

Un composto ciclico planare è aromatico se la sua nuvola π contiene $(4n+2)$ elettroni π , dove n è un qualsiasi numero intero, positivo, compreso lo zero.

Gli **annuleni** sono idrocarburi monociclici, caratterizzati da una alternanza di legami singoli e doppi. Il numero di atomi di carbonio dell'anello si indica con un prefisso, riportato in parentesi quadra. Esempi di annuleni sono il ciclobutadiene, il benzene e il cicloottatetraene.

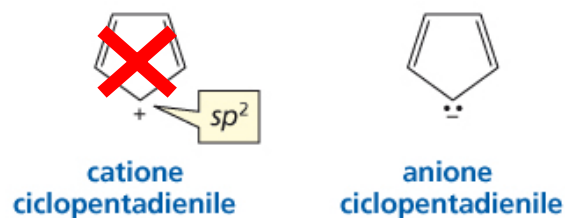


Il ciclobutadiene e il cicloottatetraene non sono aromatici in quanto possiedono un numero pari di coppie di elettroni π . Inoltre il cicloottatetraene assume una forma a vasca, ovvero, non è planare.

Il ciclopropene ed il ciclopentadiene non sono aromatici in quanto non possiedono un sistema ciclico ininterrotto di atomi recante, ognuno, un orbitale p : uno degli atomi è ibridato sp^3 .



Il catione ciclopentadienile non è aromatico perché benché tutti gli atomi del ciclo possiedono orbitali p la nuvola π contiene *due* coppie (un numero pari) di elettroni π delocalizzati.



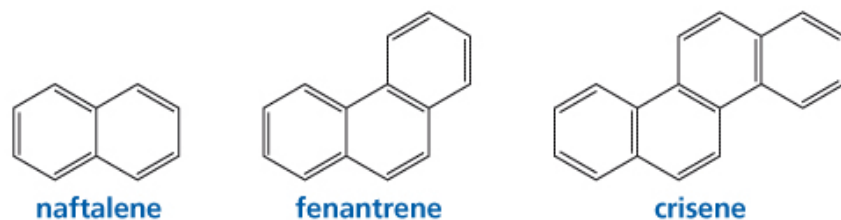
L'anione ciclopentadienile è aromatico perché possiede un sistema ciclico ininterrotto di atomi recante, ognuno, un orbitale p e possiede *tre* coppie (un numero dispari) di elettroni π .



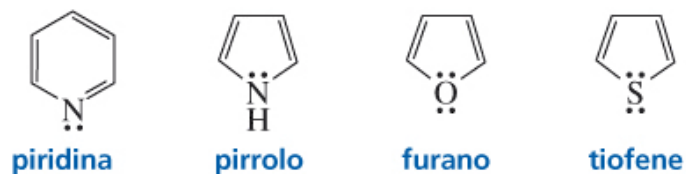
Composti aromatici

Gli stessi criteri, validi per stabilire se un idrocarburo monociclico è aromatico, valgono anche per determinare se un idrocarburo policiclico è aromatico.

Il naftalene (cinque coppie di elettroni π), il fenantrene (sette coppie di elettroni π), e il crisene (nove coppie di elettroni π) sono composti aromatici.



Composti eterociclici aromatici



Composti antiaromatici

Un composto è classificato come **antiaromatico** se soddisfa soltanto il primo criterio per l'aromaticità ovvero deve essere un composto ciclico planare con un sistema ciclico di atomi dotato, ognuno, di un orbitale p e possedere una nuvola π contenente un numero *pari* di elettroni π .

Il ciclobutadiene è una molecola ciclica, planare, con due coppie di elettroni π , pertanto, possiamo prevedere che sia antiaromatico e altamente instabile (*benché sia stato intrappolato in condizioni di temperatura molto bassa, non è stato possibile isolarlo*).



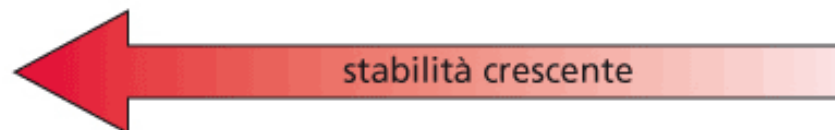
ciclobutadiene



catione
ciclopentadienile

stabilità relative

composto aromatico > composto ciclico con elettroni localizzati > composto antiaromatico



Fullereni

Il carbonio puro, oltre che nelle forme ben note di grafite e di diamante può esistere in una terza forma allotropica: buckminsterfullerene (*ricordava la cupola geodetica inventata dal filosofo e architetto americano R. Buckminster Fuller*)

Il fullerene è formato da 60 atomi di carbonio ibridati sp^2 disposti in una struttura a gabbia sferica cava ed è la molecola a più alta simmetria attualmente conosciuta.

I carboni sono arrangiati in modo che gli anelli danno origine ad una sfera e ricordano le linee di cucitura di un pallone di calcio. Ogni molecola possiede 32 anelli concatenati (20 esagoni e 12 pentagoni).

I fullereni hanno delle proprietà chimiche e fisiche straordinarie, quali l'elevata durezza, la capacità di resistere alle temperature estreme dello spazio cosmico e **sono apolari**.



C_{60}
buckminsterfullerene
"buckyball"

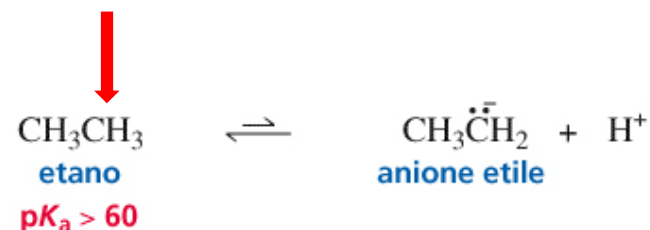
Poiché sono essenzialmente delle gabbie cave, possono essere facilmente manipolati per preparare nuovi materiali.

Un enzima (una proteasi), coinvolto nella riproduzione del virus HIV, presenta nella sua struttura tridimensionale una tasca apolare. Se si blocca questo sito attivo, il virus non viene più replicato.

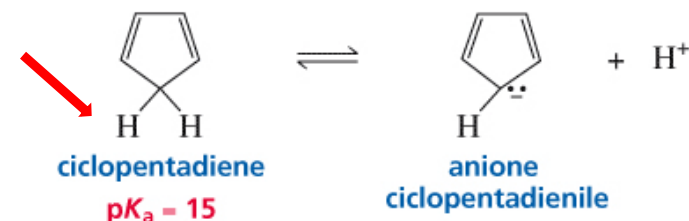
Poiché i fullereni possiedono un diametro compatibile con quello della tasca dell'enzima, è stato valutato il loro possibile ruolo di inibitori dell'enzima. Bisogna innanzitutto inserire delle catene polari in modo da rendere il fullerene solubile in acqua e capace di essere trasportato dal flusso sanguigno.

Alcune conseguenze chimiche dell'aromaticità

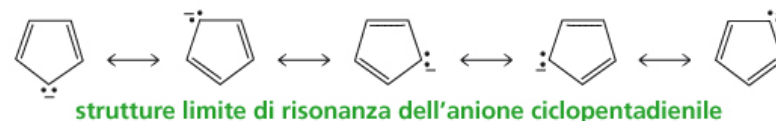
Gli elettroni nell'anione etile sono localizzati.



Quando, invece, il ciclopentadiene perde un protone, l'anione che si forma soddisfa tutti i requisiti per l'aromaticità: è ciclico, planare, ogni atomo dell'anello possiede un orbitale p e la nuvola π contiene tre coppie di elettroni π delocalizzati.



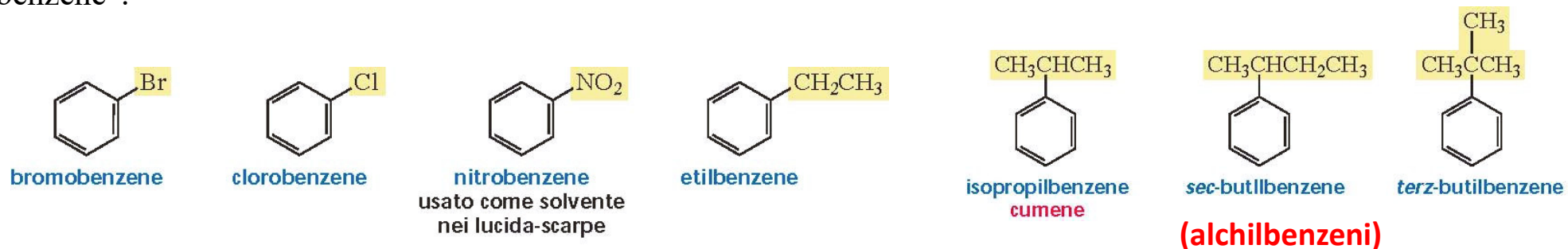
L'ibrido di risonanza indica che tutti i carboni nell'anione ciclopentadienile sono equivalenti. Ogni carbonio possiede esattamente 1/5 della carica negativa associata all'anione.



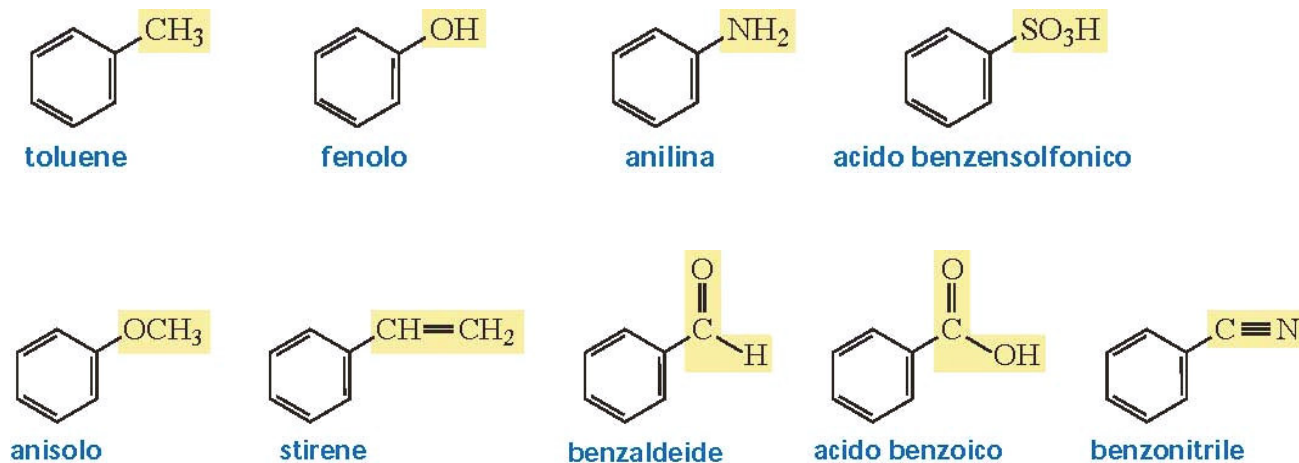
L'anione ciclopentadienile è un carbanione eccezionalmente stabile perché è aromatico. Questo è il motivo per cui il pK_a del ciclopentadiene è così basso. In altri termini, è la stabilità conseguente all'aromaticità dell'anione ciclopentadienile che rende l'idrogeno molto più acido di idrogeni legati ad altri carboni ibridati sp^3 .

Nomenclatura dei benzeni monosostituiti

Il nome di alcuni benzeni monosostituiti è formato, semplicemente, dal nome del sostituente seguito dalla parola “benzene”.

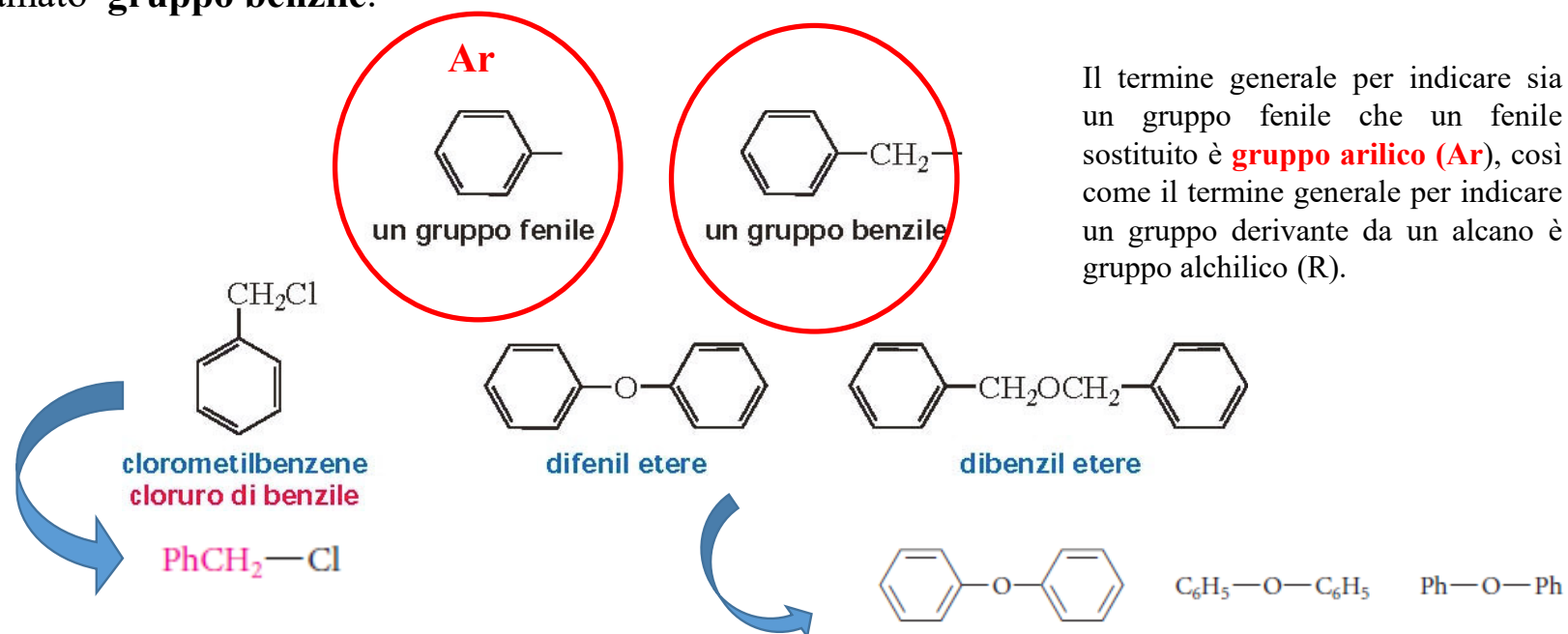


Alcuni benzeni monosostituiti hanno nomi che includono il sostituente; questi nomi vanno memorizzati.

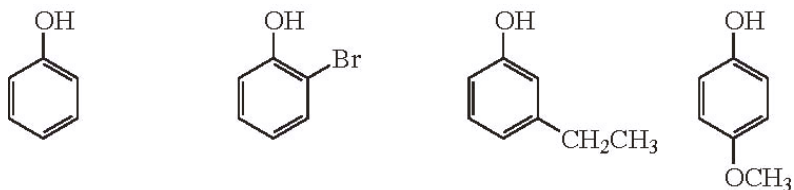


Nomenclatura dei benzeni sostituiti (alchilbenzeni)

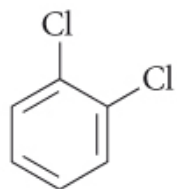
Quando un anello benzenico è un sostituente, esso è chiamato **gruppo fenile (Ar/Ph)**. Un anello benzenico con un gruppo metilenico è chiamato **gruppo benzile**.



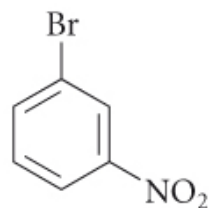
ArOH può essere usato per indicare ognuno dei seguenti fenoli:



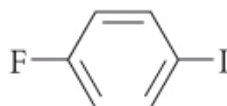
Nomenclatura dei benzeni disostituiti e polisostituiti



o-diclorobenzene
1,2-diclorobenzene



m-bromonitrobenzene
1-bromo-3-nitrobenzene



p-fluoriodobenzene
1-fluoro-4-iodobenzene

o = *orto*

m = *meta*

p = *para*

Le posizioni relative di due sostituenti su un anello benzenico possono essere indicate con i numeri oppure con i prefissi *orto*, *meta* e *para*.

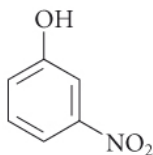
Quando i sostituenti sono su carboni adiacenti sono in *orto*, se sono su carboni separati da un altro carbonio sono in *meta*, mentre se sono su carboni diametralmente opposti sono in *para*.

Nei nomi dei composti, per indicare queste posizioni, si usano spesso le abbreviazioni (*o*, *m*, *p*) relative.

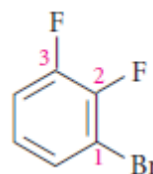
Nomenclatura dei benzeni disostituiti e polisostituiti

Se i due sostituenti sono diversi, essi andranno nominati in ordine alfabetico. Al primo sostituito si assegna la posizione 1 e l'anello, poi, viene numerato nel verso che consente di attribuire al secondo sostituito il numero più piccolo possibile.

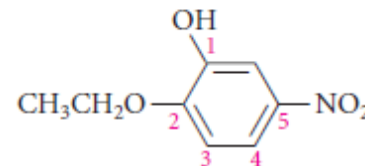
Se uno dei sostituenti può essere incorporato in un nome, quel nome viene utilizzato come radice del nome del composto e, al sostituito incorporato, si assegna la posizione 1.



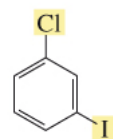
m-nitrofenolo (3-nitrofenolo)
il gruppo —OH è il gruppo principale



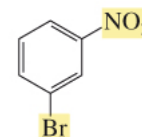
citazione alfabetica: **bromodifluoro**
numerazione: 1,2,3
nome: **1-bromo-2,3-difluorobenzene**



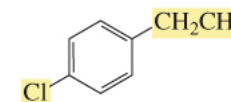
2-etossi-5-nitrofenolo



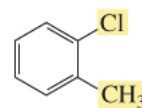
1-cloro-3-iodobenzene
meta-cloroiodobenzene
non
1-iodo-3-clorobenzene o
meta-iodoclorobenzene



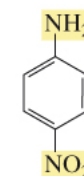
1-bromo-3-nitrobenzene
meta-bromonitrobenzene



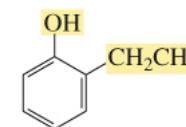
1-cloro-4-etilbenzene
para-cloroetilbenzene



2-clorotoluene
orto-clorotoluene
non
orto-clorometilbenzene



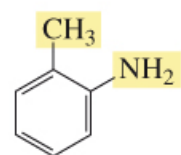
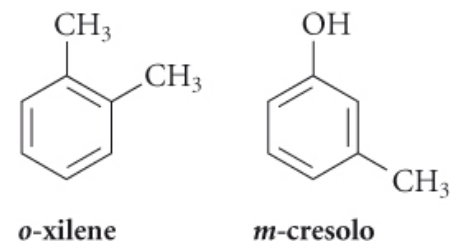
4-nitroanilina
para-nitroanilina
non
para-amminonitrobenzene



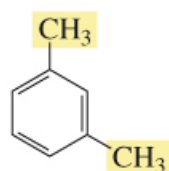
2-etilfenolo
orto-etilfenolo
non
orto-etilidrossibenzene

Nomenclatura dei benzeni disostituiti e polisostituiti

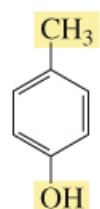
Alcuni benzeni disostituiti hanno nomi che includono entrambi i sostituenti.



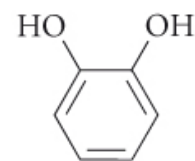
orto-toluidina



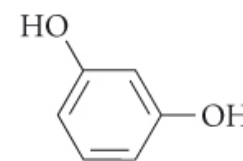
meta-xilene



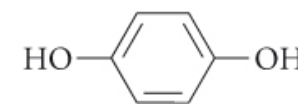
para-cresolo
usato per la conservazione
del legno prima di essere
proibito per motivi ecologici



catecolo

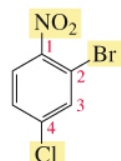


resorcinolo



idrochinone

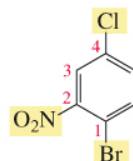
Più di due sostituenti vengono elencati in ordine alfabetico e sono numerati in modo da assegnare i numeri più piccoli possibili.



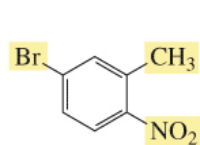
2-bromo-4-cloro-1-nitrobenzene



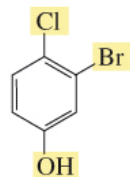
4-bromo-1-cloro-2-nitrobenzene



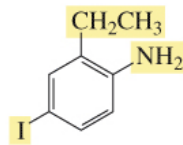
1-bromo-4-cloro-2-nitrobenzene



5-bromo-2-nitrotoluene



3-bromo-4-clorofenolo



2-etil-4-iodoanilina

Analogamente ai benzeni disostituiti, se uno dei sostituenti può essere incorporato in un nome, quel nome costituirà la radice del nome del composto e al sostituito incorporato verrà assegnata la posizione 1. L'anello sarà, quindi, numerato nel verso che consente di utilizzare, per le posizioni degli altri sostituenti, i numeri più piccoli possibili.