La struttura del benzene. Aromaticità

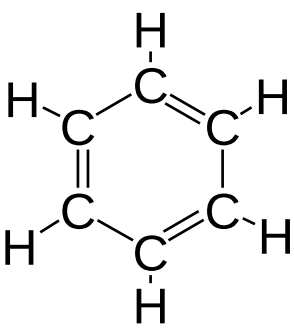
$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Br \xrightarrow{+ Br_2} C_6H_4Br_2$

benzene

bromobenzene

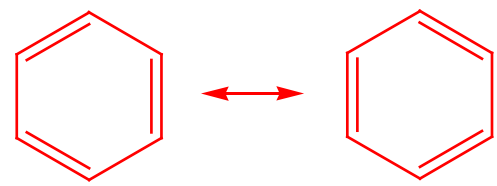
dibromobenzene
3 isomeri costituzionali

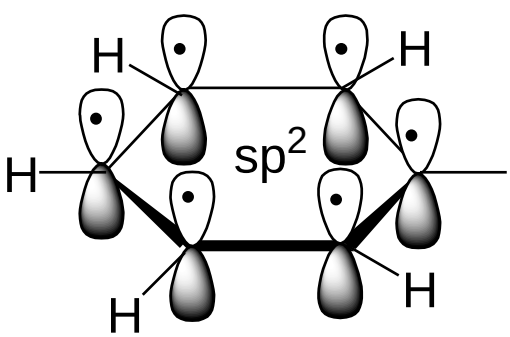
Kekulè



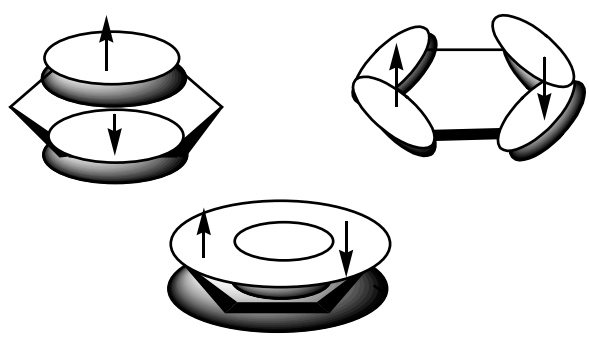
C═C 1,34 Å

C—C 1,54 Å





orbitali π del benzene



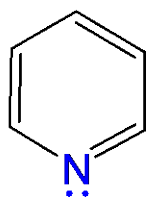
i tre orbitali π che contengono i 6 elettroni dei p non ibridizzati dei 6 carboni sp^2 del benzene indicano una delocalizzazione estesa all'intera molecola e questo conferisce una extra stabilità che è l'essenza dell'**aromaticità**

L'aromaticità è comune ad altre molecole cicliche anche con eteroatomi. Regole di **Hückel**:

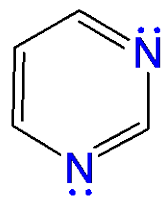
a) avere un orbitale 2p su ciascun atomo dell'anello
b) essere planare o quasi planare, in modo da consentire una sovrapposizione continua di tutti gli orbitali 2p dell'anello
3) Il numero degli elettroni p deve essere uguale a 4n+2 dove n = 0, 1, 2, 3.....n

Composti eterociclici aromatici

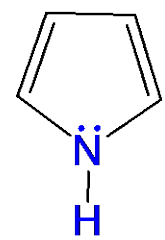
Composto ciclico aromatico che contiene all'interno del suo anello anche elementi diversi dal carbonio



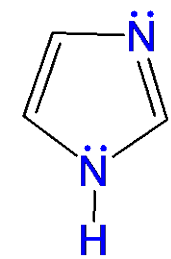
PIRIDINA



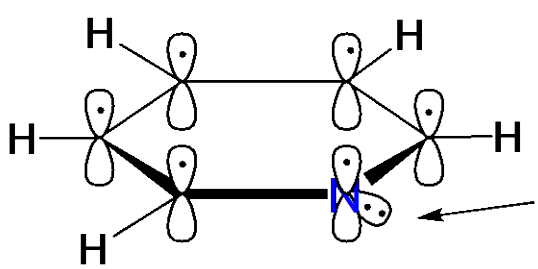
PIRIMIDINA



PIRROLO

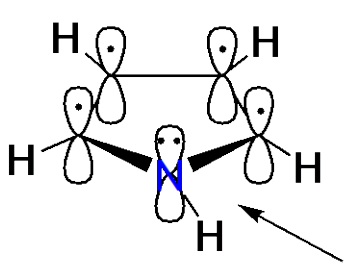


IMIDAZOLO



Piridina

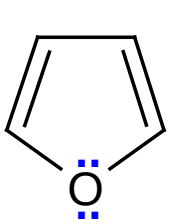
Coppia solitaria nell'orbitale sp^2



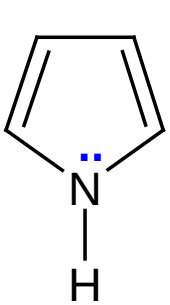
Pirrolo

Coppia solitaria nell'orbitale p

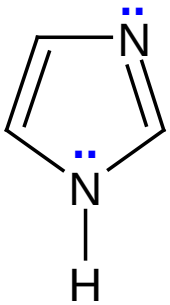
Composti eterociclici aromatici



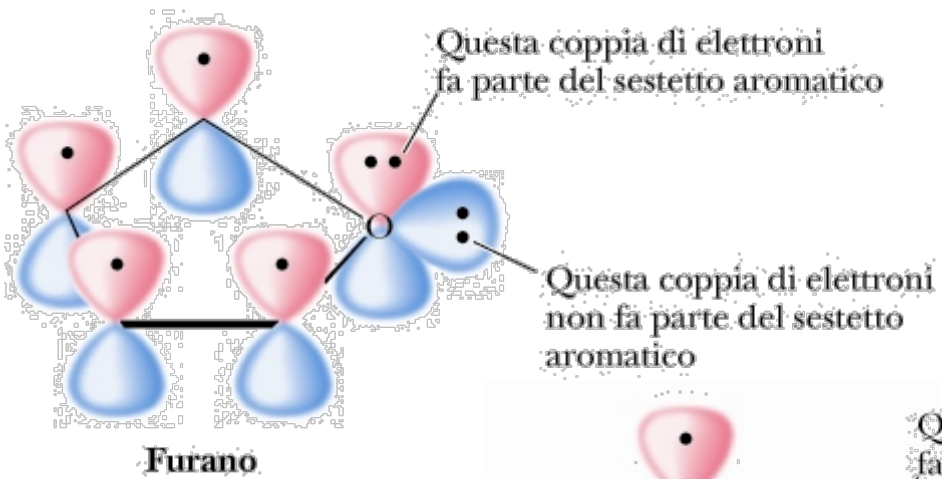
Furano

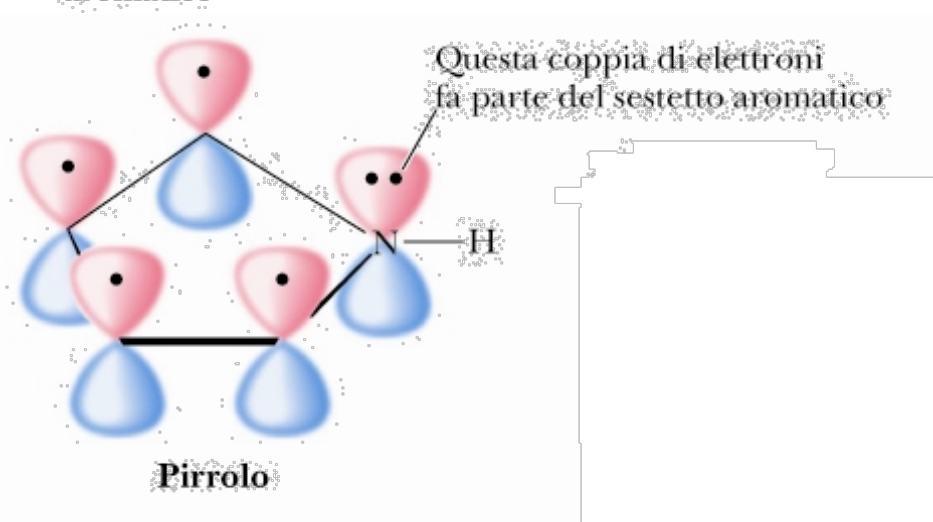


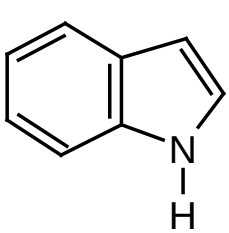
Pirrolo



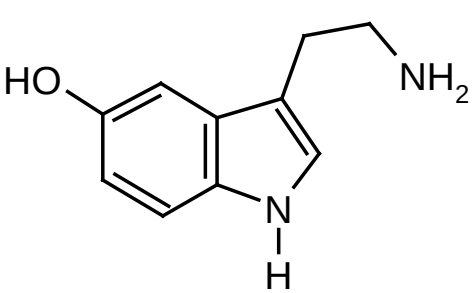
Imidazolo





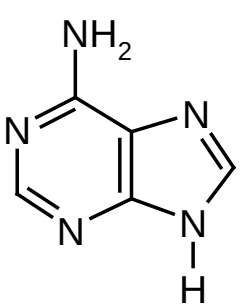


Indolo



Serotonina

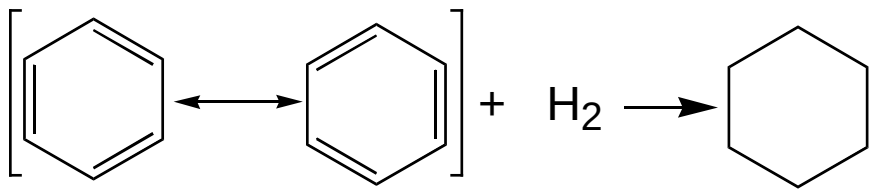
Purina



Adenina

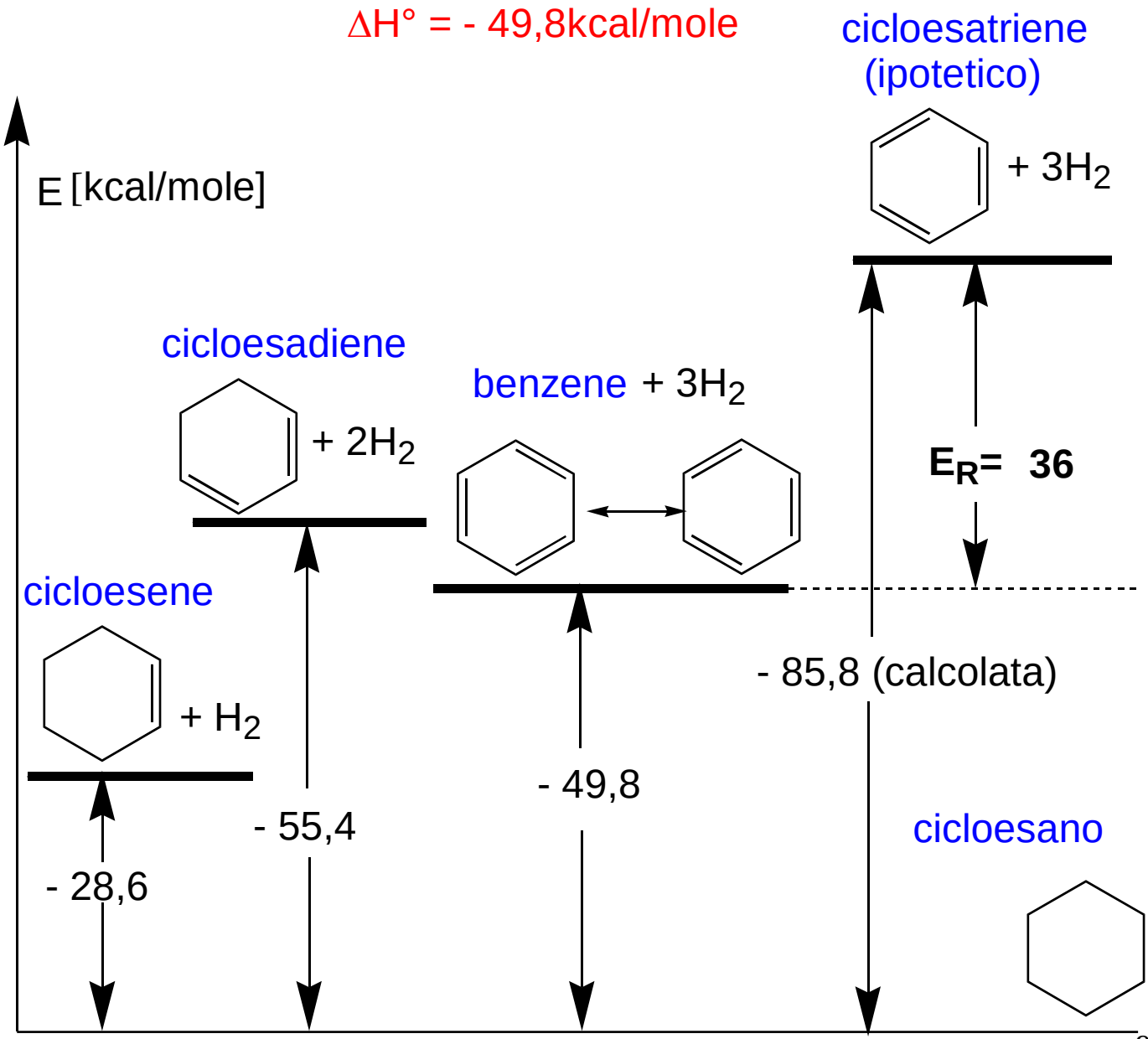
Energia di risonanza del benzene

L'energia di risonanza è la differenza tra l'energia dell'ibrido di risonanza (la realtà fisica) e la più stabile delle strutture canoniche di risonanza (strutture ipotetiche) che ad esso contribuiscono



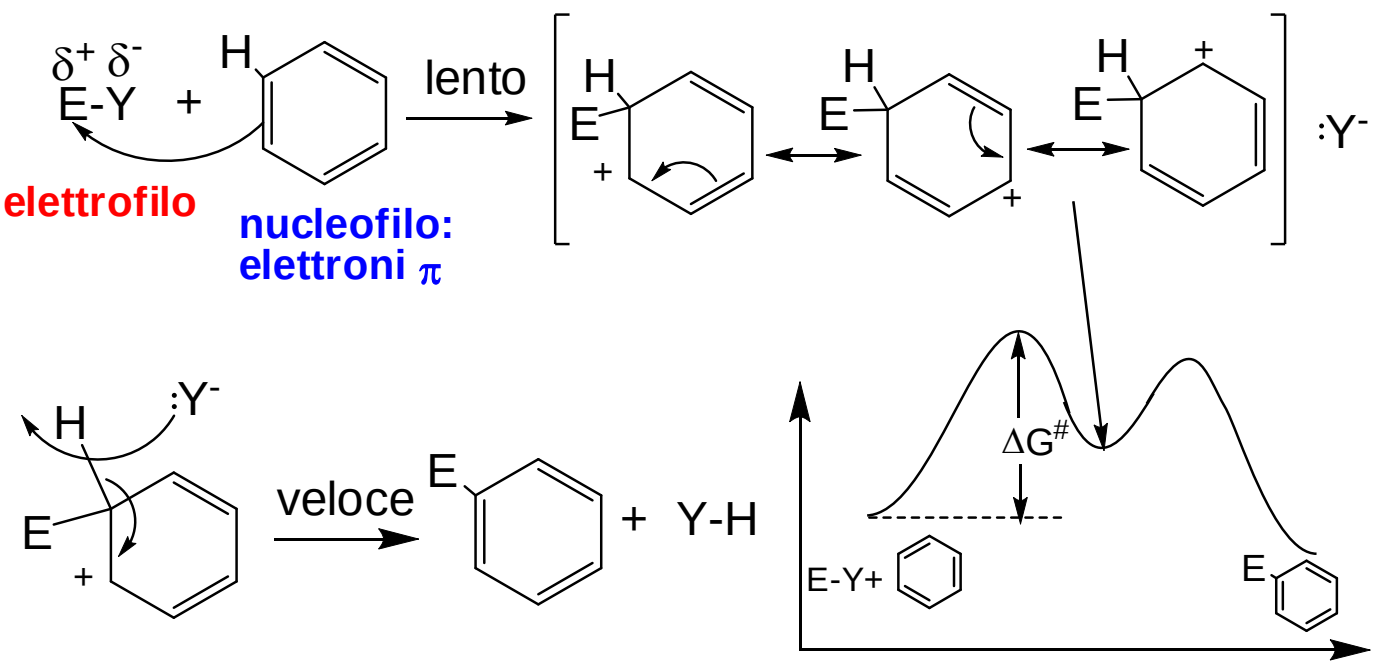
benzene cicloesano

$\Delta H° = -49{,}8$ kcal/mole



Reattività dei composti aromatici. Sostituzione elettrofila aromatica

Gli idrocarburi aromatici, pur essendo altamente insaturi, non danno reazioni di addizione elettrofila ma solo di sostituzione elettrofila, perchè i loro legami π sono molto stabili e difficilmente possono essere rotti.



Elettrofili più comuni

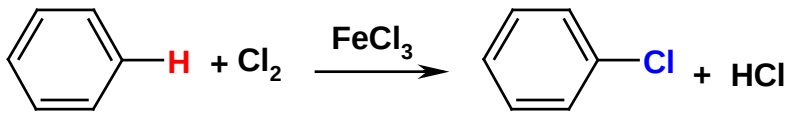
NO_2^+ nitronio — nitrazione → nitrobenzene (O_2N)

H_3C, H_3C, CH^+ carbocatione — alchilazione → isopropilbenzene (H_3C, H_3C–CH)

$Br^{\delta+}$—$Br^{\delta-}$---$FeCl_3$ — bromurazione → bromobenzene (Br)

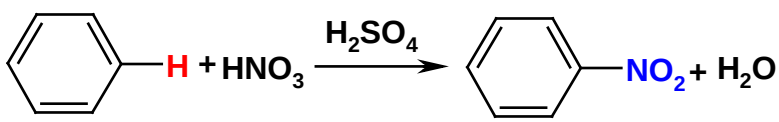
Reattività dei composti aromatici.
Sostituzione elettrofila aromatica

Alogenazione



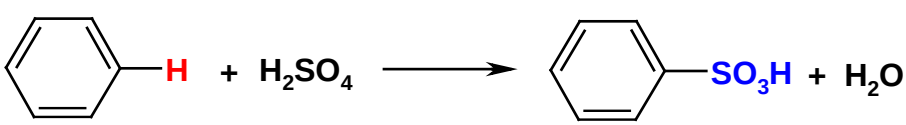
Clorobenzene

Nitrazione



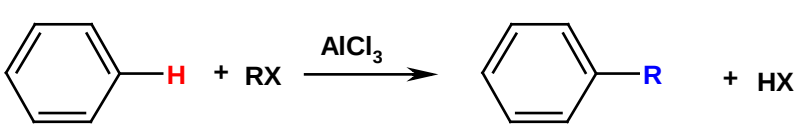
Nitrobenzene

Solfonazione



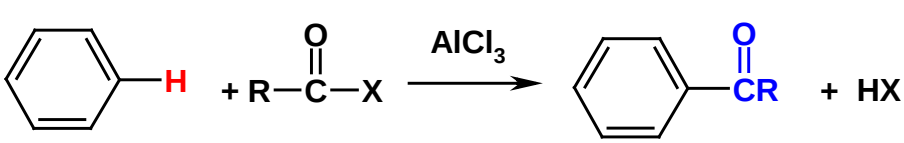
Acido benzenesolfonico

Alchilazione



Un alchilbenzene

Acilazione

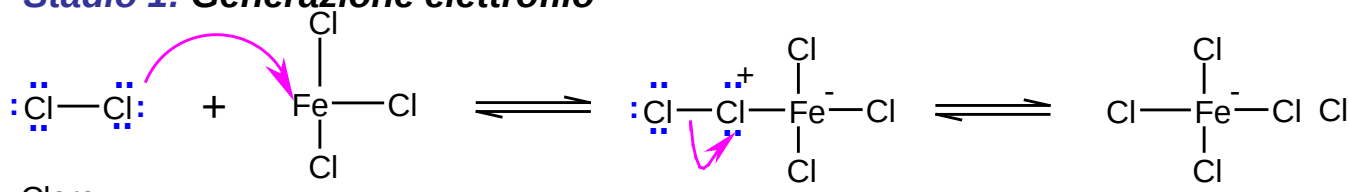


Un alogenuro acilico

Un acilbenzene

Clorurazione e bromurazione

Stadio 1: ***Generazione elettrofilo***

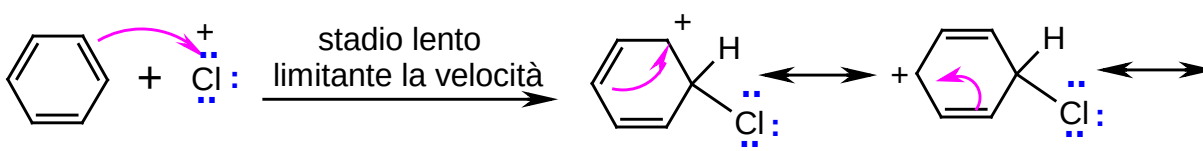


Cloro (una base di Lewis)

Cloruro ferrico (un acido di Lewis)

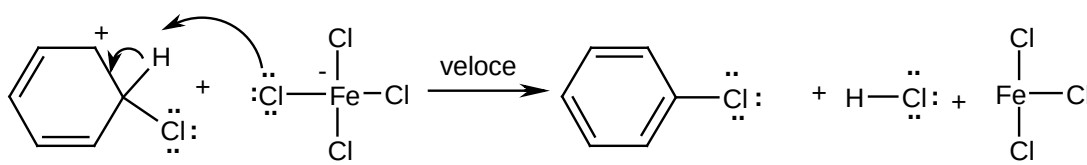
Una coppia ionica contenente lo ione cloronio

Stadio 2: ***Attacco dell'elettrofilo***



Intermedio cationico stabilizzato per risonanza

Stadio 3: ***Transfer protonico***

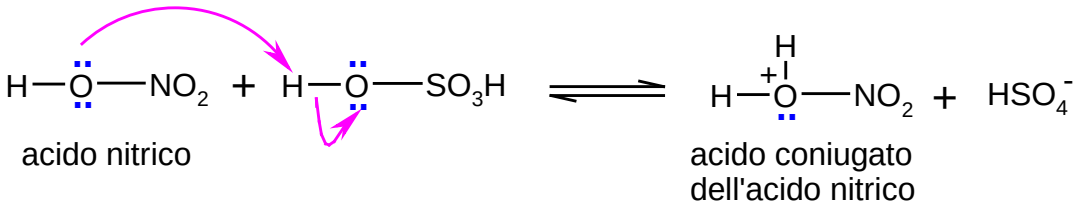


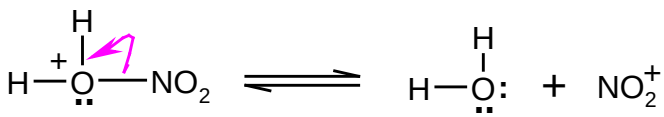
Catione intermedio

Clorobenzene

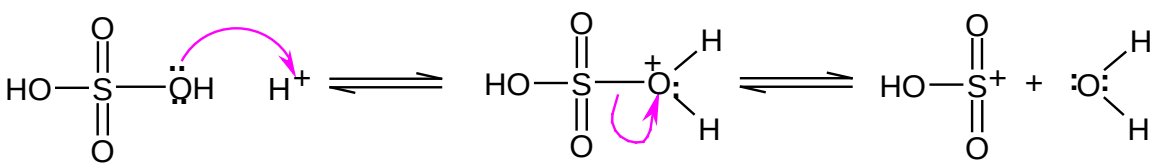
Nitrazione e solfonazione

Stadio 1: Generazione elettrofilo

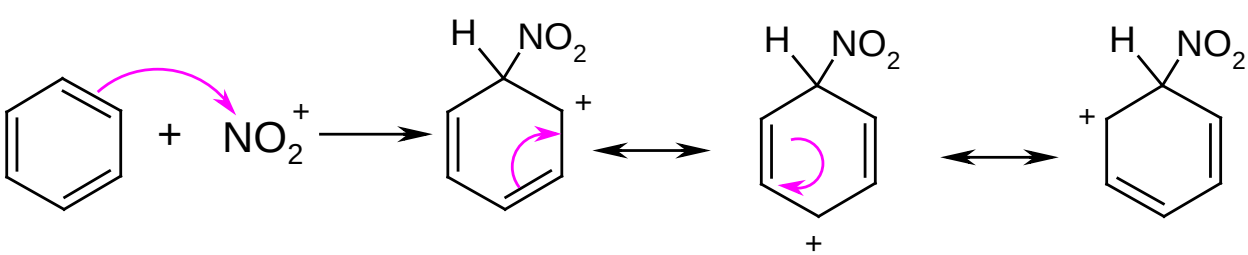




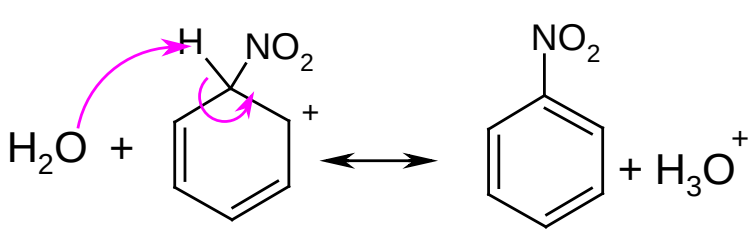
Uno ione nitronio



Stadio 2: Attacco dell'elettrofilo

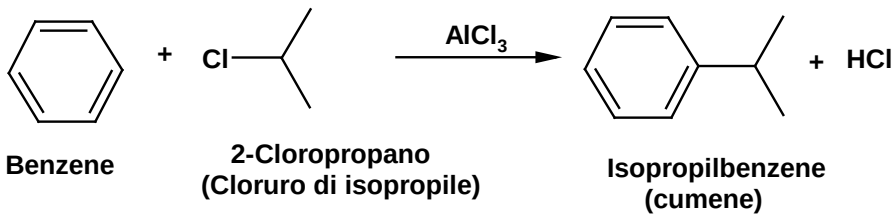


Stadio 3: Transfer protonico

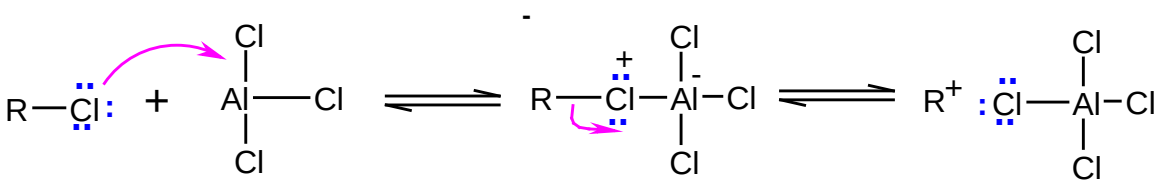


Nitrobenzene

Alchilazione di Friedel-Crafts

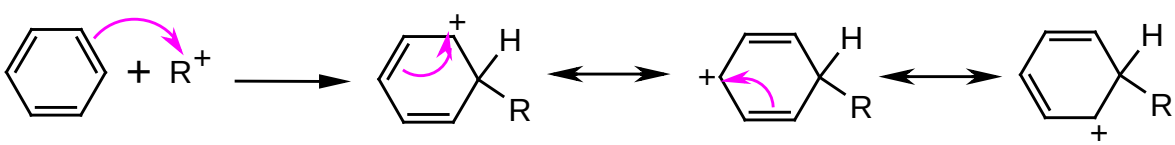


Benzene | **2-Cloropropano (Cloruro di isopropile)** | **Isopropilbenzene (cumene)**

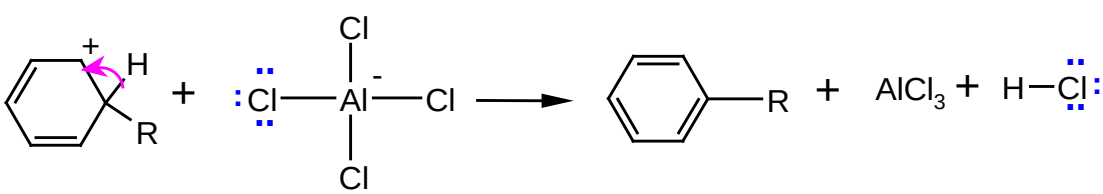


Un complesso molecolare con una carica positiva sul cloro e una carica negativa sull'alluminio

Una coppia ionica contenente un carbocatione

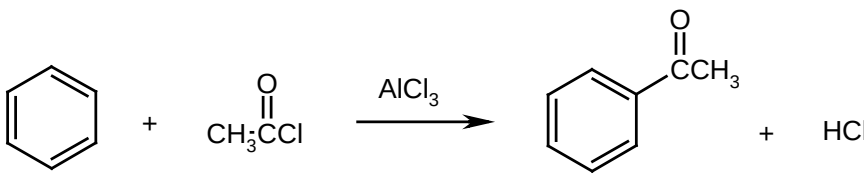


la carica positiva è delocalizzata su tre atomi dell'anello

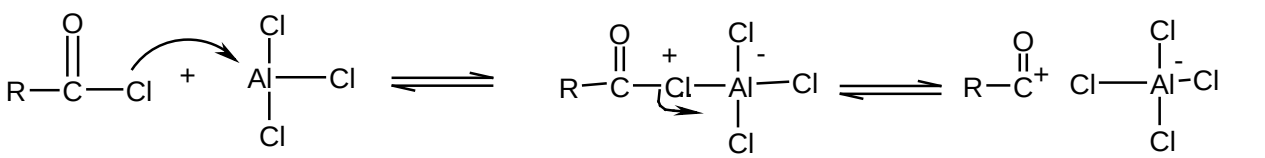


La reazione può essere condotta solo su alogenuri che danno carbocationi stabili (2° o 3°)

Acilazione di Friedel-Crafts



Benzene | Cloruro di acetile (un alogenuro acilico) | Acetofenone (un chetone)



Cloruro acilico (una base di Lewis) | Cloruro di Alluminio (un acido di Lewis)

Un complesso molecolare con una carica positiva sul cloro e una carica negativa sull'alluminio

Una coppia ionica contenente un catione acilio

Una volta generato lo ione acilio il decorso della reazione è quello di una normale sostituzione elettrofila aromatica