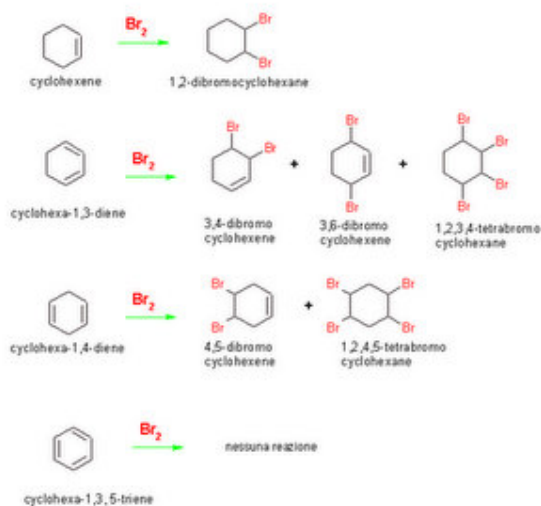


## Lezione del 6 Aprile 2009

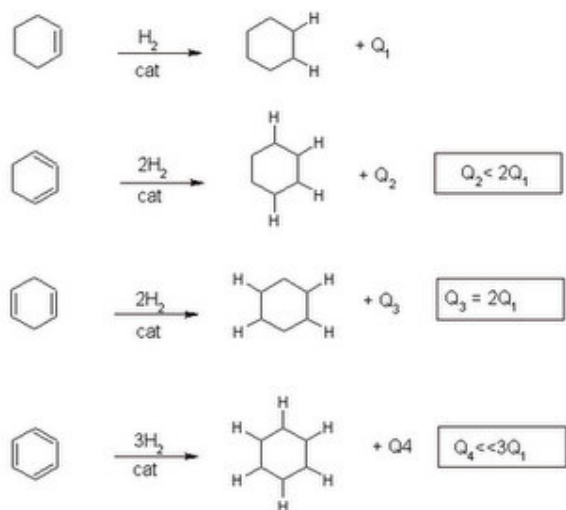
### Composti aromatici.

Quando si tratta molecole contenenti atomi di carbonio impegnati in doppi legami (ibridati  $sp^2$ ) cioè alcheni, dieni, etc., con dei reagenti elettrofili (cioè poveri di elettroni, che hanno affinità per gli elettroni), per esempio il bromo molecolare, di solito si osservano i rispettivi prodotti di addizione, con la conversione di tutti i carboni olefinici ibridati  $sp^2$ , in carboni saturi, ibridati  $sp^3$ . Tuttavia se si tratta in queste condizioni un ipotetico 1,3,5-cicloesatriene non si osserva alcuna tipo di reazione

Addizione di un eccesso di bromo a vari cicloeseni e cicloesadieni

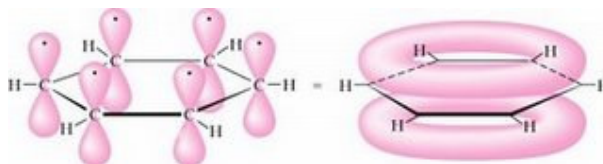


Quando invece si effettua l'addizione di idrogeno molecolare a questi sistemi, si osserva che questi processi generalmente sono esotermici, liberando una quantità di calore che può essere misurata con molta precisione. Si osserva che doppi legami isolati forniscono  $Q_1$  o suoi multipli. Ma 2 doppi legami coniugati (cioè con 4 consecutivi atomi carbonio ibridati  $sp^2$ ) forniscono un valore  $Q_2$  che è minore di  $2Q_1$ . Nel caso si compie una idrogenazione dell'ipotetico 1,3,5-cicloesatriene, la quantità di calore  $Q_4$  che si misura è decisamente minore del valore teorico atteso,  $3Q_1$ .



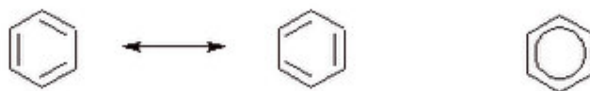
$3Q_1 - Q_4$  = Energia di risonanza = extra-stabilizzazione

Queste osservazioni sperimentali forniscono indicazione circa la stabilità di molecole cicliche con 3 doppi legami coniugati. Questi sistemi sono decisamente più stabili di sistemi con doppi legami isolati, e generalmente sono poco propensi a lasciare questa condizione di extra-stabilità. Questa energia di extra-stabilizzazione è definita aromaticità e trae origine dalla formazione di orbitali molecolari a bassa energia in cui sono allocati i sei elettroni  $\pi$ . In figura è rappresentato l'orbitale molecolare a più bassa energia

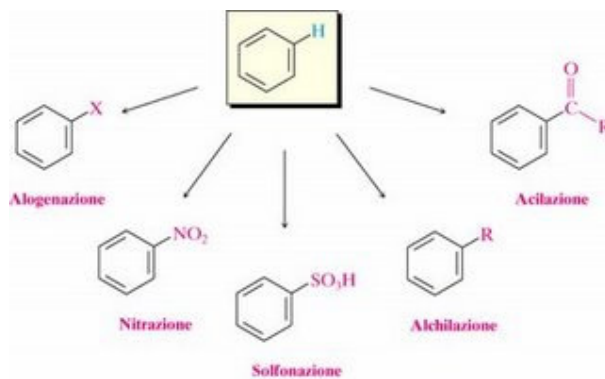


L'ipotetico 1,3,5-cicloesatriene in realtà non esiste, ma esiste il benzene, nel quale le distanze carbonio-carbonio sono tutte uguali, intermedie tra un legame semplice e uno doppio. Di conseguenza la struttura con 3 doppi legami localizzati non è sufficiente a descrivere la realtà fisica di questa molecola. Avremmo bisogno di almeno 2 forme limiti di risonanza. Si preferisce quindi non indicare l'esatta localizzazione di questi elettroni  $\pi$ , ma piuttosto si usa un cerchietto che sta ad indicare la completa delocalizzazione degli elettroni  $\pi$ . Inoltre il concetto di aromaticità è completamente generalizzabile a tutti i sistemi carbociclici od eterociclici per i quali valgono le seguenti regole:

1. la molecola deve essere ciclica
2. tutti gli atomi costituenti il ciclo devono essere ibridati  $sp^2$
3. la somma di tutti gli elettroni  $\pi$  deve corrispondere a  $4n+2$ , dove  $n$  è un qualsiasi numero intero, zero incluso.



Molecole ricche di elettroni  $\pi$ , ma con questa proprietà di aromaticità, mostrano una reattività diversa dai normali alcheni. Esse non danno reazioni di addizione, bensì in opportune condizioni, portano a prodotti di sostituzione, conservando in ogni caso i  $4n+2$  elettroni  $\pi$ .



La nomenclatura dei derivati del benzene mono o polisostituiti è ricca di nomi convenzionali. Ad esempio esistono 3 diversi dimetil-benzene, generalmente sono indicati come xileni. Quando i sostituenti sono in posizione 1,2 si usa un prefisso orto. Nel caso siano 1,3 meta e 1,4 para. Quando ci troviamo di fronte a benzene polisostituiti, il nome va generato elencando i sostituenti in ordine alfabetico, usando numeri più bassi possibile.

