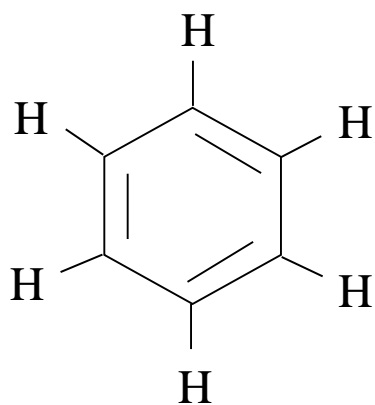


BENZENE E COMPOSTI AROMATICI

Il capostipite dei composti aromatici è il benzene:



Il benzene è formato da 6 atomi di C, ibridizzati sp^2 , di conseguenza ha una struttura planare.

Ogni atomo di C completa l'ottetto mediante legame con un atomo di H.

Ogni angolo di legame misura 120°

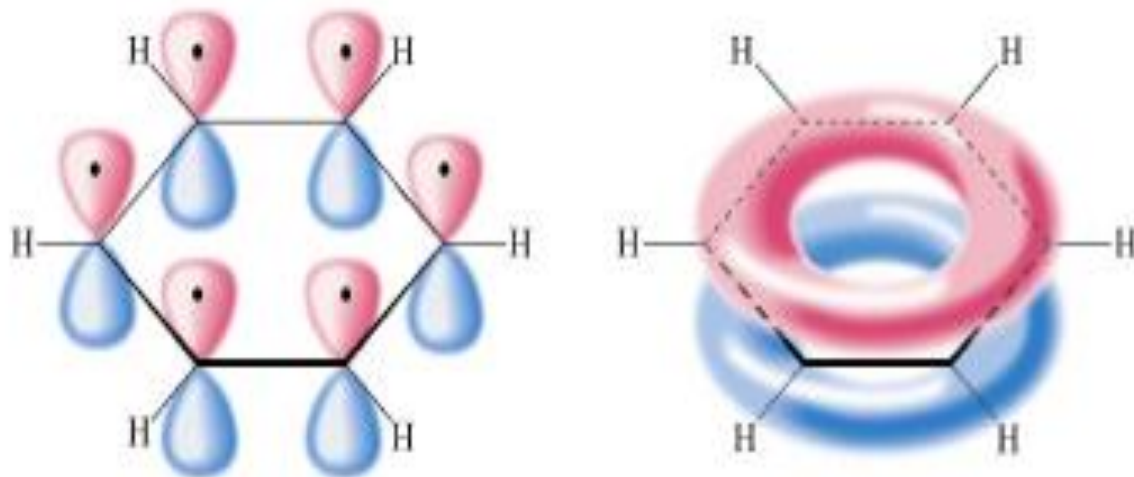
Fu il chimico inglese Kekulé che per primo ha identificato la struttura del benzene nel 1865.

Prima di allora qualsiasi composto che avesse un aroma era considerato aromatico. La maggior parte dei composti aromatici era estratta da sostanze balsamiche, resine e oli essenziali. Oggi “**aromatico**” significa avere precisi requisiti.

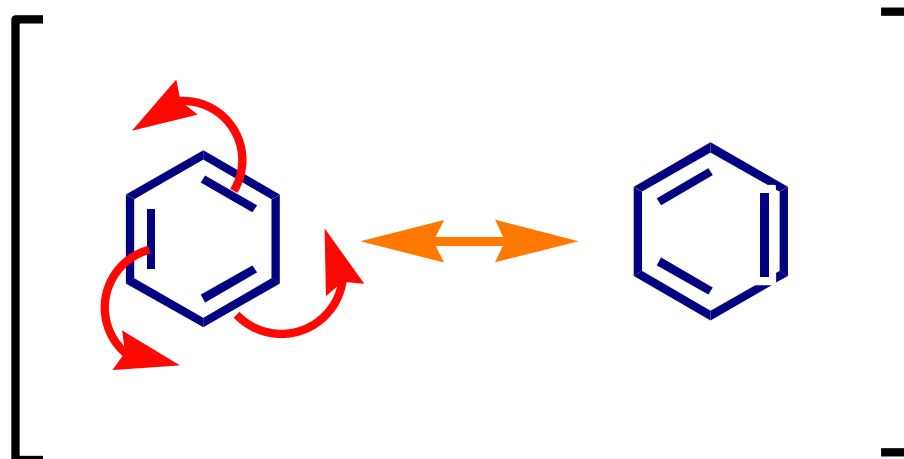


Friedrich August Kekulé

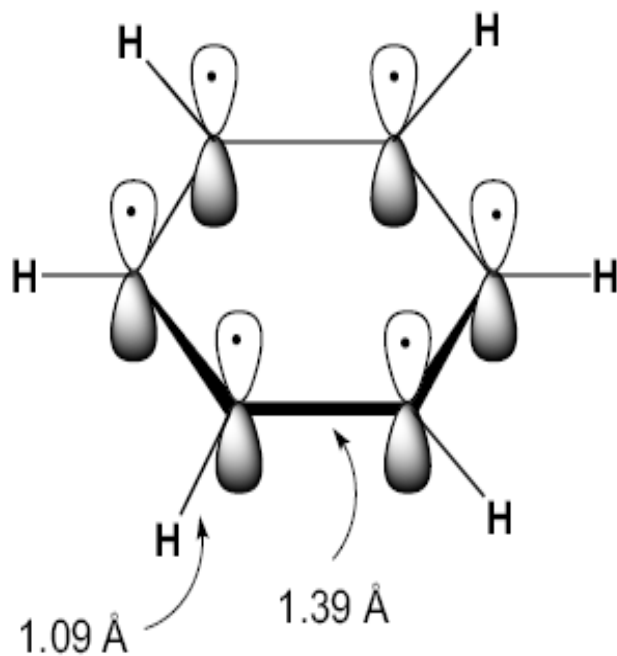
Immaginiamo la struttura molecolare che vede ogni atomo di C con 3 orbitali atomici ibridizzati sp^2 ed un orbitale p non ibrido:



Non si può dire con precisione quali siano gli orbitali p che si uniscono per formare il doppio legame, perché si possono avere entrambe le strutture in risonanza:



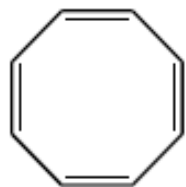
Come è fatto allora esattamente il benzene?



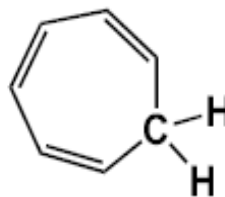
- Ognuno dei 6 atomi di C usa orbitali ibridi sp^2 per formare i legami σ con gli altri carboni e con gli atomi di H
- Ad ogni C resta 1 orbitale p con 1 elettrone
- Gli orbitali p sono perpendicolari al piano dell'anello e paralleli tra loro: possono sovrapporsi e formare una nuvola di carica elettronica
- Questo sistema presenta una notevole stabilità
- La lunghezza dei legami è intermedia tra quella dei legami singoli C – C (1.54 Å) e quella dei doppi legami C = C (1.33 Å)

CRITERI PER L'AROMATICITA': REGOLA DI HÜCKEL

- ❖ Il sistema deve essere ciclico
- ❖ Il sistema deve essere planare
- ❖ Ogni atomo dell'anello deve far parte di un sistema π esteso
- ❖ Il sistema π esteso deve contenere un ben preciso n° di elettroni π , e cioè:
n° elettroni $\pi = 4n + 2$ (n = numero intero: 0, 1, 2, 3, ecc.),
quindi in base al valore di n avremo, rispettivamente, 2, 6, 10, 14 elettroni, ecc.

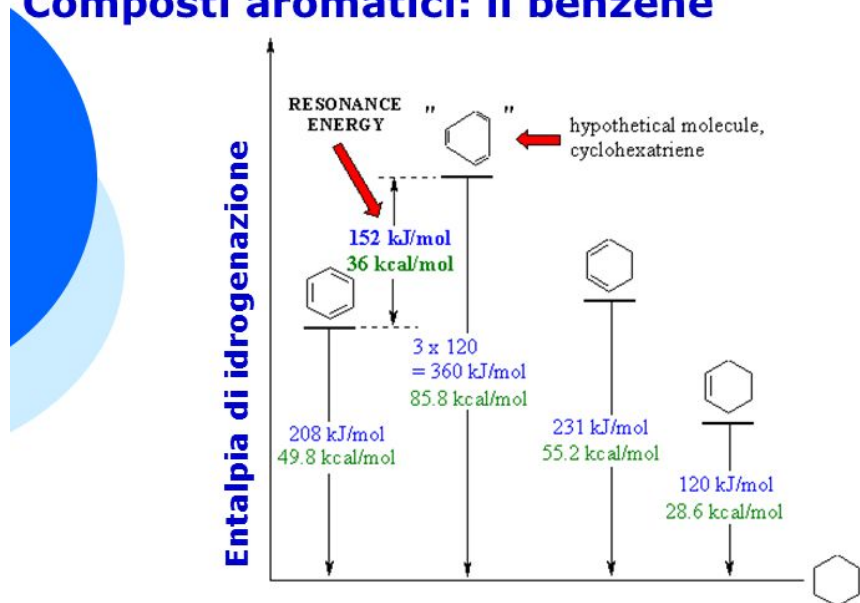


8 elettroni p:
non è aromatico



1 C non ha l'orbitale p:
non è aromatico

Composti aromatici: il benzene



✓ **INSOLITA
REATTIVITA'**

✓ **INSOLITA
STABILITA'**

Energia di risonanza: si può valutare dal confronto dei calori di idrogenazione, cioè dall'energia che libera in seguito all'aggiunta di idrogeno ai doppi legami. Il calore di idrogenazione teorico per l'ipotetico cicloesatriene è di 85,8 kcal/mole, quello reale del benzene è di 49,8 kcal/mole. La differenza di 36 Kcal/mole è l'energia di risonanza del benzene: questo composto è più stabile rispetto a quanto si poteva ipotizzare teoricamente.

La differenza del ΔH (sperimentale e calcolato) è l'energia di risonanza (o di delocalizzazione) del Benzene.

IDROCARBURI AROMATICI MONOCICLICI : anelli benzenici con 1 sostituente

(prefisso + benzene)

1 solo sostituente:

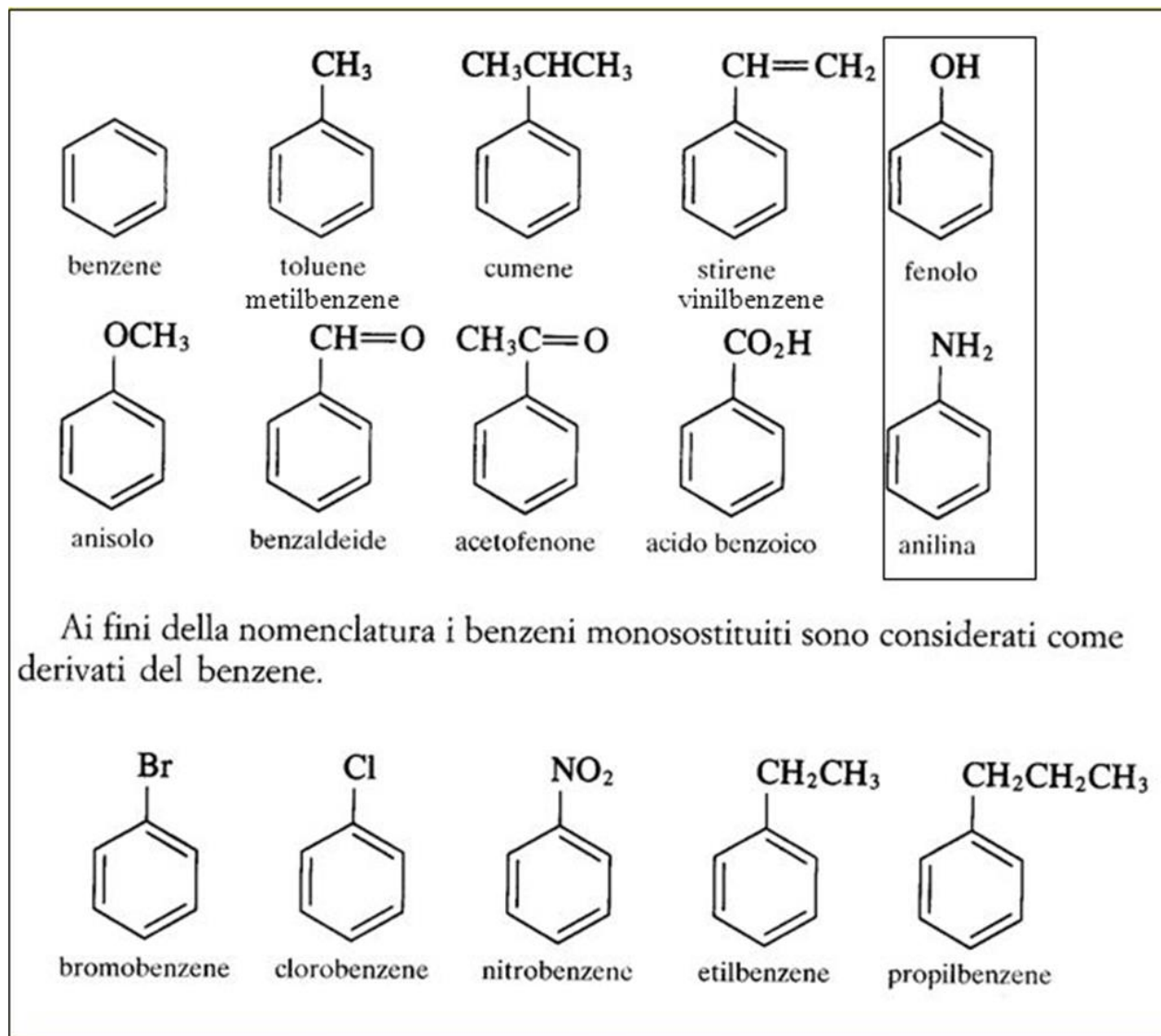
Sostituente + *benzene* :

es. ETILBENZENE e

FLUOROBENZENE

Oppure: nome comune

Per i
monosostituiti si
usa in genere il
Nome Comune

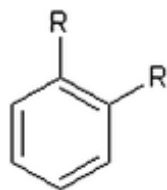


DERIVATI BISOSTITUITI: sono possibili 3 isomeri (di posizione)

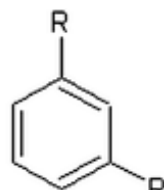
Orto: orthòs=diritto

Meta: metà=in mezzo

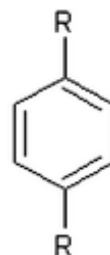
Para: parà= centro



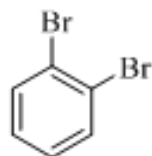
ortho



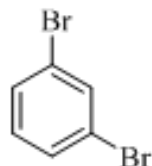
meta



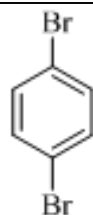
para



1,2-dibromobenzene
or
ortho-dibromobenzene

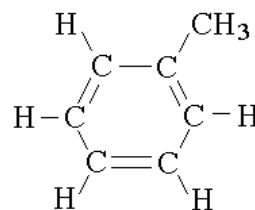


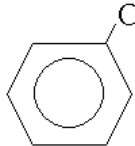
1,3-dibromobenzene
or
meta-dibromobenzene

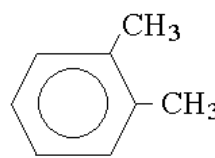


1,4-dibromobenzene
or
para-dibromobenzene

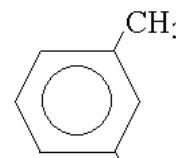
Per i bisostituiti si possono utilizzare entrambe le modalità di nomenclatura (con la posizione indicando i numeri o con i prefissi)



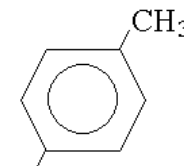

toluene (metil-benzene)



o-xylene



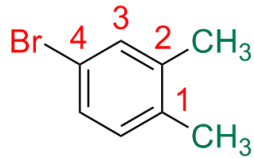
m-xylene



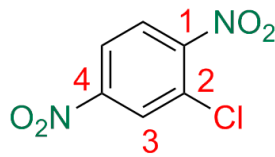
p-xylene

DERIVATI BENZENICI (trisostituiti e polisostituiti)

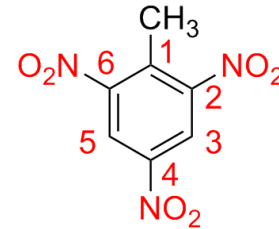
Vale sempre la regola che i sostituenti devono avere i numeri più bassi possibili



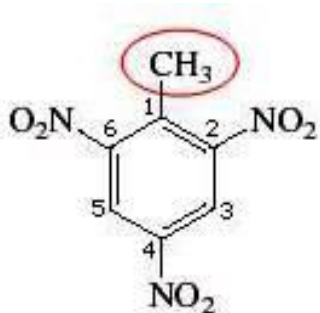
4-bromo-1,2-dimetilbenzene



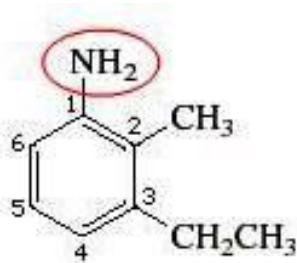
2-cloro-1,4-dinitrobenzene



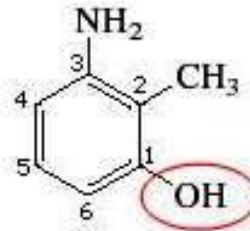
2,4,6-trinitrotoluene (TNT)



2,4,6-Trinitrotoluene



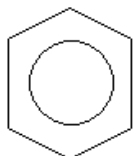
3-Etil-2-metilanilina



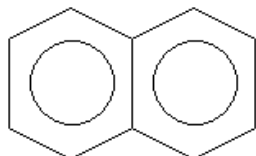
3-Ammino-2-metilfenolo

La posizione dei sostituenti si indica mediante la numerazione degli atomi di carbonio. E' indifferente usare il Nome comune o il derivato benzenico. Alla funzione principale si assegna il n° 1

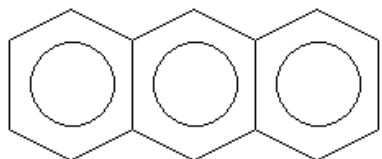
Idrocarburi aromatici ad anelli condensati



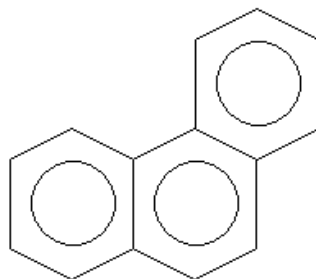
benzene



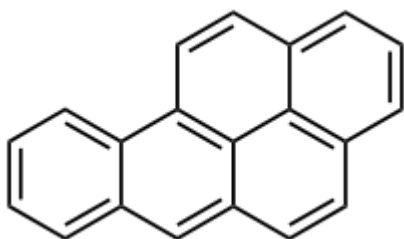
naftalene



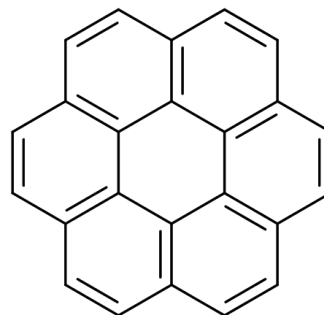
antracene



fenantrene



Benzopirene



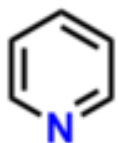
Coronene

Formati da più anelli benzenici condensati o concatenati

COMPOSTI AROMATICI ETEROCICLICI : Eteroatomi (diversi da C) in un composto aromatico

Hanno grande importanza biologica (amminacidi, DNA, RNA)

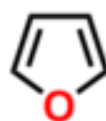
Esempi di composti eterociclici aromatici



Piridina



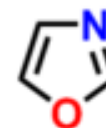
Pirrolo



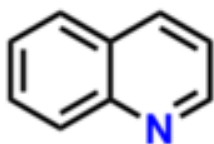
Furano



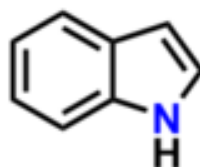
Tiofene



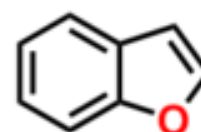
Ossazolo



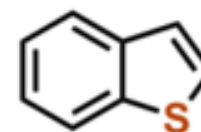
Chinolina



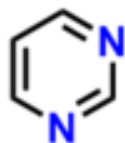
Indolo



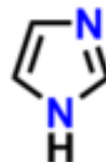
Benzofurano



benzotiofene



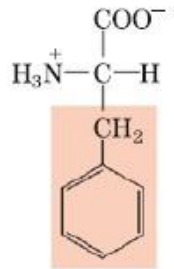
Pirimidina



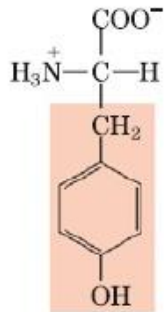
Imidazolo

COMPOSTI AROMATICI IN BIOCHIMICA

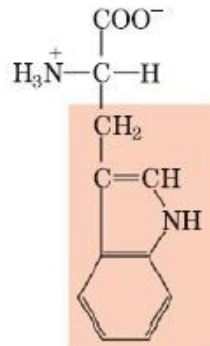
Gruppi R aromatici



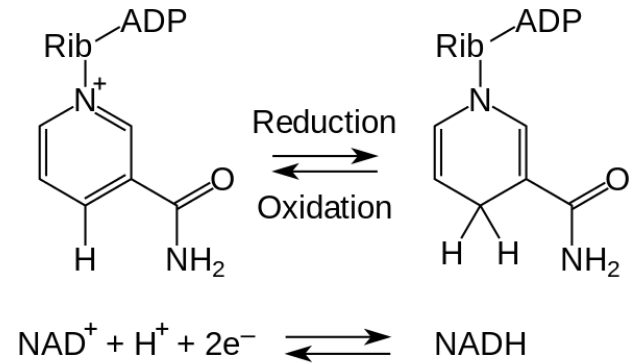
Fenilalanina



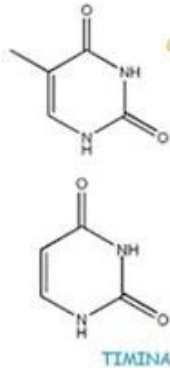
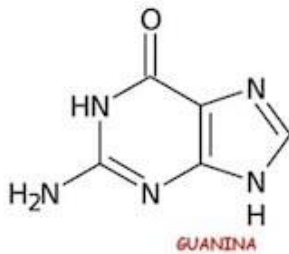
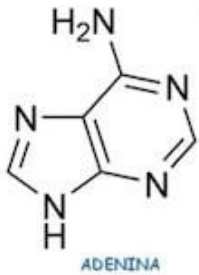
Tirosina



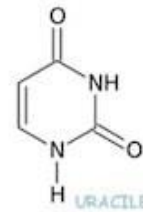
Triptofano



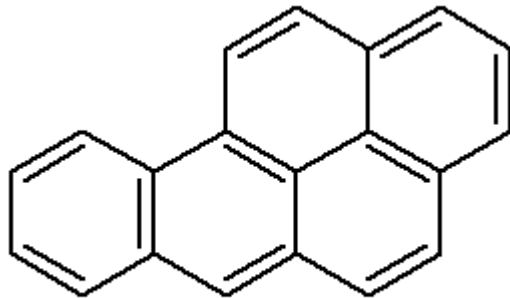
PURINE



PIRIMIDINE



COMPOSTI AROMATICI TOSSICI



Benzopirene

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) sono presenti ovunque in atmosfera, derivano dalla combustione incompleta di materiale organico e dall'uso di olio combustibile, gas, carbone e legno nella produzione di energia. Gli IPA sono presenti nell'atmosfera in quantità più contenute rispetto ad altri inquinanti e la loro concentrazione negli ultimi anni si sta riducendo grazie ai convertitori catalitici e alla riduzione di legno e carbone come fonti energetiche. Gli IPA possono essere riscontrati nei cibi in seguito alla cottura (esempio alla brace o affumicati) o su frutta e verdura per deposizione atmosferica in aree inquinate. Altre fonti possono essere l'asfalto stradale e, negli ambienti interni, i sistemi di riscaldamento che utilizzano legna e carbone

PROPRIETA' FISICHE

Gli Idrocarburi aromatici sono composti APOLARI.

Sono INSOLUBILI in acqua (o in altri composti polari)

Il pto di fusione e di ebollizione aumentano all'aumentare del numero di atomi di C della molecola

A t.a. il benzene e i suoi analoghi sono liquidi

Il benzene è impiegato per la produzione di materie plastiche, fibre sintetiche, benzina; la naftalina si usa come antitarme; il toluene è un solvente di composti non polari; lo stirene è impiegato nella preparazione del polistirolo; il fenolo è utilizzato come composto di partenza per molti prodotti industriali; l'acido benzoico si usa come antifermentativo e conservante.

In generale, come combustibili e come solventi sono scarsamente impiegati, mentre trovano largo impiego come materia prima per la sintesi di: coloranti, materie plastiche, essenze, insetticidi, antiparassitari, detersivi, prodotti farmaceutici ecc.

REATTIVITA' DEL BENZENE:

SOSTITUZIONE ELETTROFILA AROMATICA

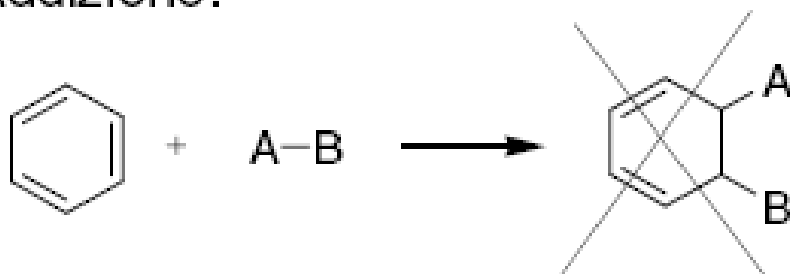
La condizione di aromaticità conferisce al benzene grande stabilità. Il Benzene, pur essendo vulnerabile dagli elettrofili, dà reazioni di sostituzione anziché di addizione. Infatti le reazioni di sostituzione **NON** distruggono il sestetto di elettroni p-greco delocalizzato in quanto esso è ripristinato in uno stadio successivo all'attacco dell'elettrofilo.

Kekulé ha ipotizzato dunque che il benzene fosse un anello a 6 atomi di C che presentava un'alternanza di legami semplici e legami doppi (non esisteva ancora la teoria dell'ibridizzazione degli orbitali).

Poiché possiede 3 doppi legami, il benzene può considerarsi quindi un idrocarburo insaturo, in particolare un triene.

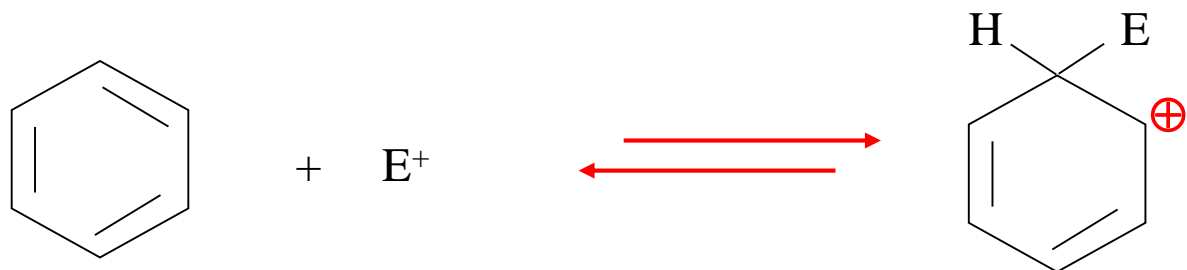
Essendo il benzene un alchene, ci si aspetterebbe che dia le stesse reazioni di un alchene, ma non è così. Ad es.:

a) Addizione:



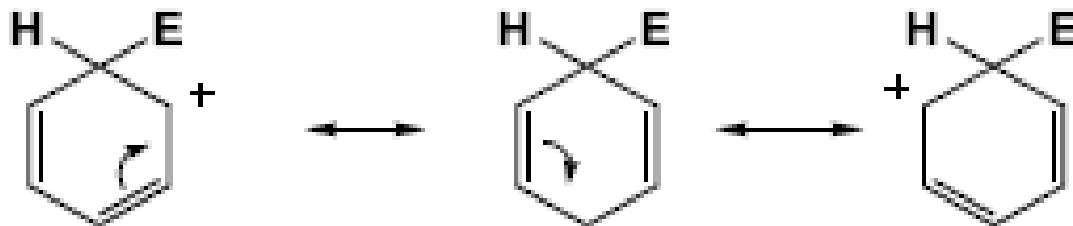
Perché il benzene dà reazioni di sostituzione elettrofila anziché di addizione?

Il primo stadio è analogo a quello già visto per gli alcheni:

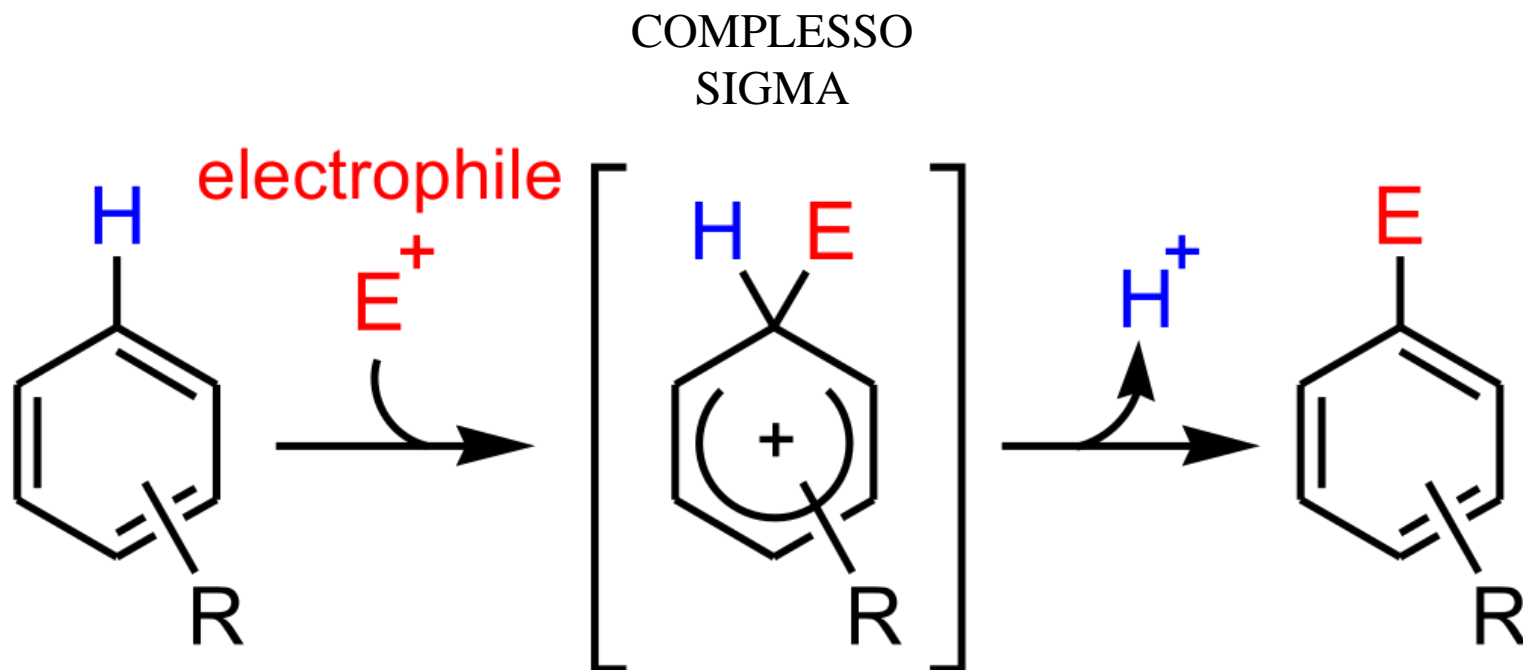


Si forma un intermedio attivo, un carbocatione

Questo carbocatione è stabilizzato per risonanza:



Nonostante la stabilizzazione della struttura, l'addizione di un elettrofilo al benzene è molto più lenta rispetto a quella di un alchene.



Stadio 1: l'elettrofilo forma legame sigma (sp^3): si interrompe l'aromaticità. L'anello benzenico «cede» formalmente due elettroni per formare il legame elettrofilo-carbonio. Sull'anello benzenico si genera una carica +.

Stadio 2: l'intermedio elimina un protone i due elettroni del legame sigma tornano a far parte dell'anello (sp^2 , benzene sostituito, sestetto completo)

ALOGENAZIONE: serve FeCl3 o FeBr3 per indebolire il legame Alogeno- Alogeno.



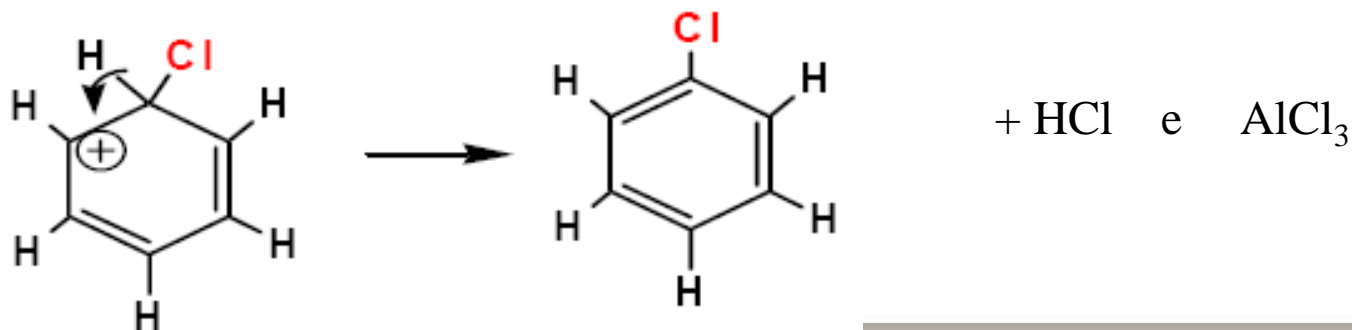
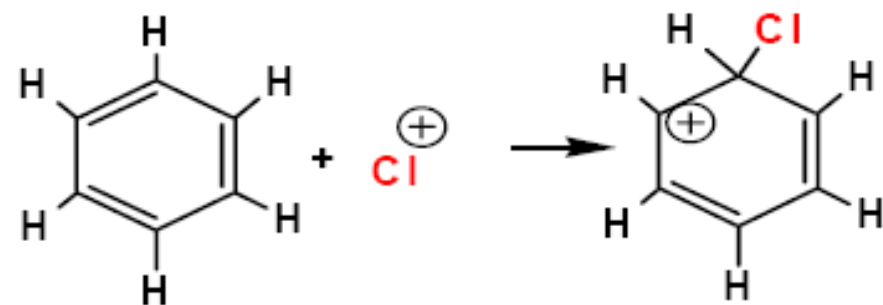
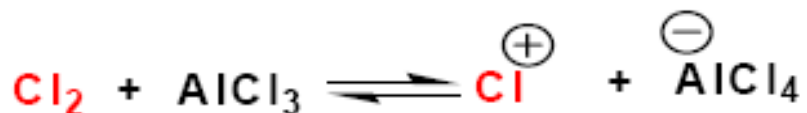
E' possibile sostituire un atomo di idrogeno del benzene con un atomo di bromo, cloro oppure iodio

ALOGENAZIONE DEL BENZENE

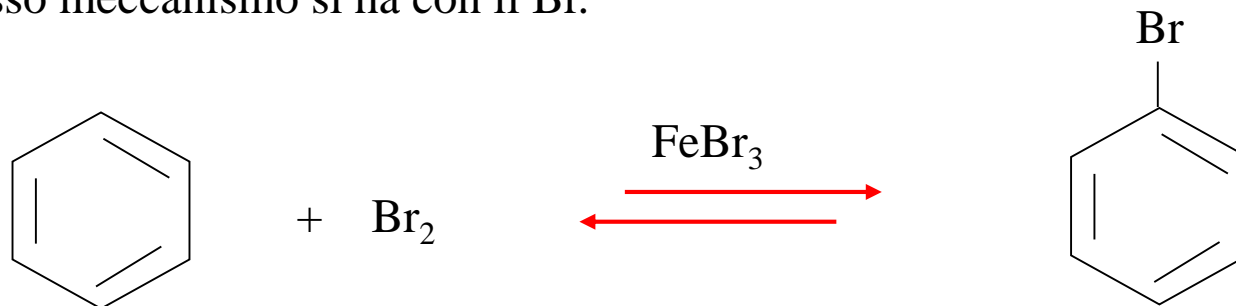
Gli alogeni che danno questa reazione sono Cl, Br, e I, non il F perché è molto elettronegativo. Prendiamo il caso del cloro.

La molecola Cl_2 è costituita da una parte elettrofila ed una nucleofila: $\text{Cl}^{\oplus} - \text{Cl}^{\ominus}$

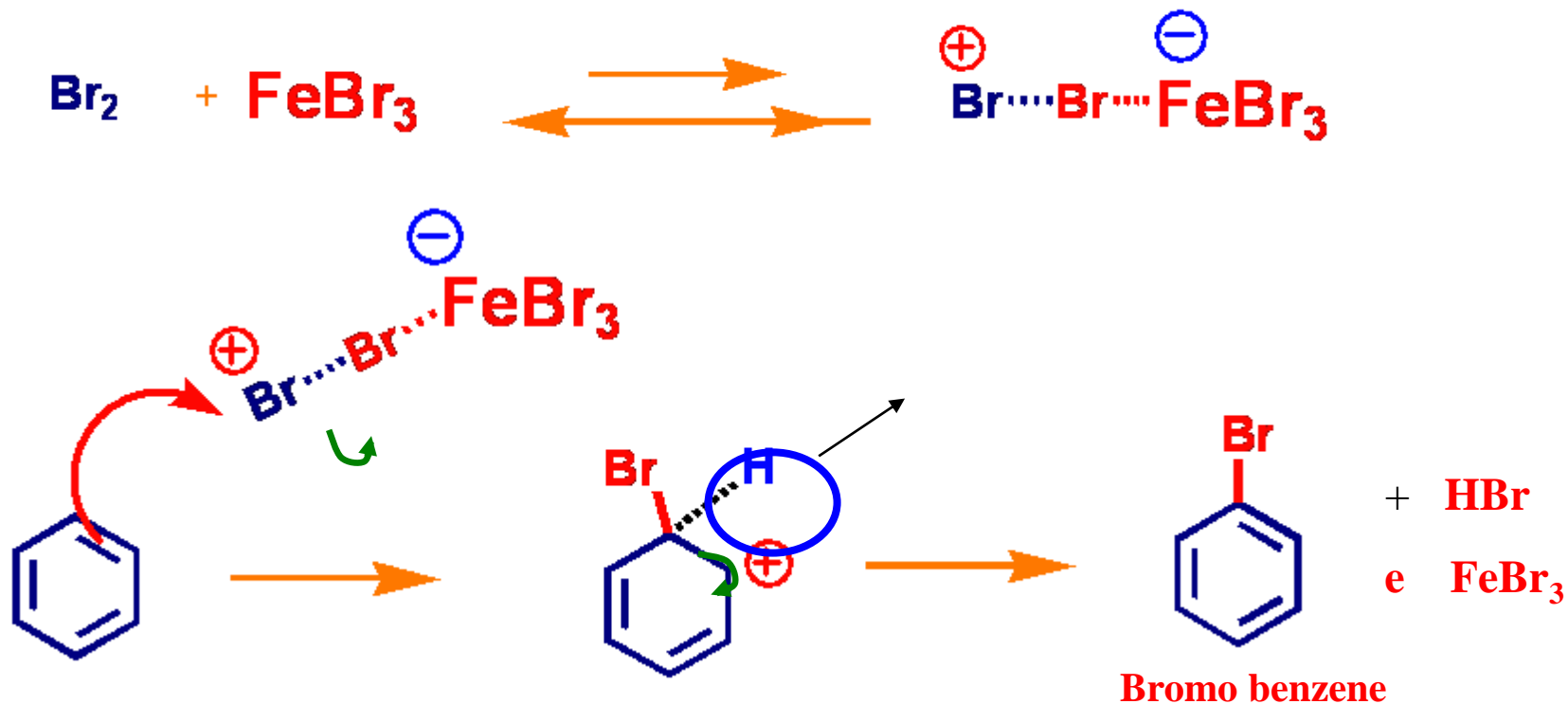
Dato che il benzene è meno reattivo di un alchene verso gli elettrofili, l'elettrofilo deve essere **attivato** da un acido di Lewis (l'acido di Lewis è un composto che accetta una coppia di elettroni), come ad es. il tricloruro di alluminio AlCl_3



Lo stesso meccanismo si ha con il Br.



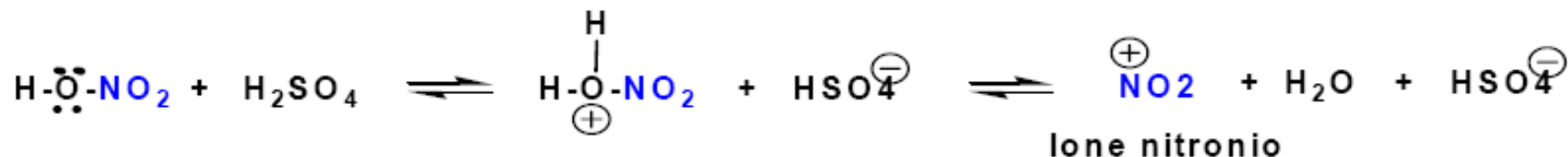
Come acido di Lewis si può utilizzare anche un altro metallo che non sia l'alluminio, come ad es. il ferro:



NITRAZIONE DEL BENZENE

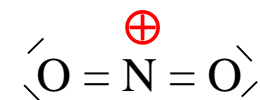
Altra reazione molto importante è la nitratura del benzene con acido nitrico concentrato in acido solforico concentrato (miscela solfonitrica).

Il prodotto di reazione si chiama nitrobenzene ed è importante per la sintesi dell'anilina, un'ammina aromatica importante per la sintesi di farmaci, fitofarmaci e coloranti.



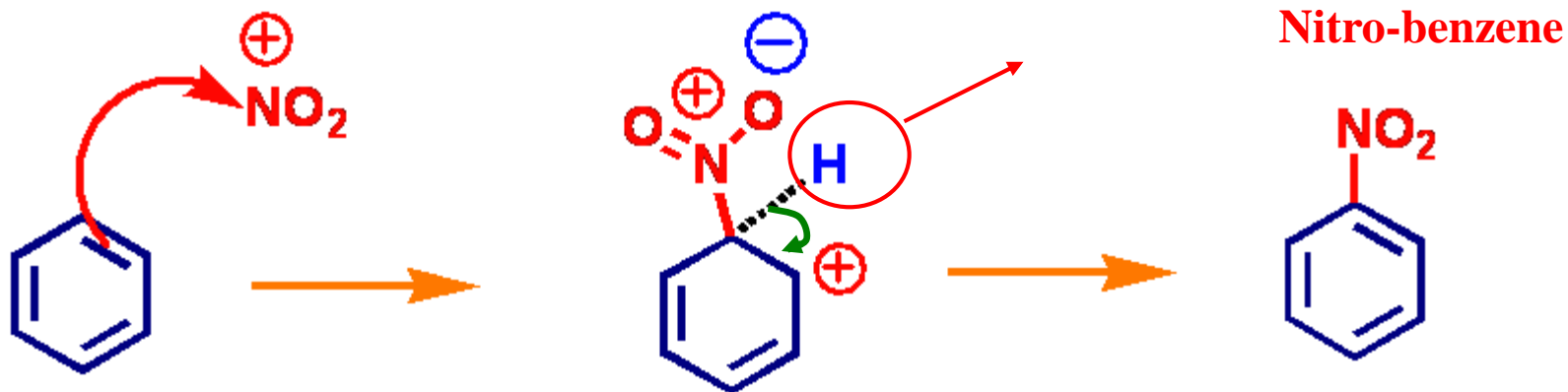
L'acido solforico è un acido più forte del nitrico, il quale quindi si comporta da base ed accetta un protone.

L'acido nitrico protonato perde una molecola di acqua ed origina così la specie elettrofila "ione nitronio" che reagisce con il benzene per formare il nitrobenzene.



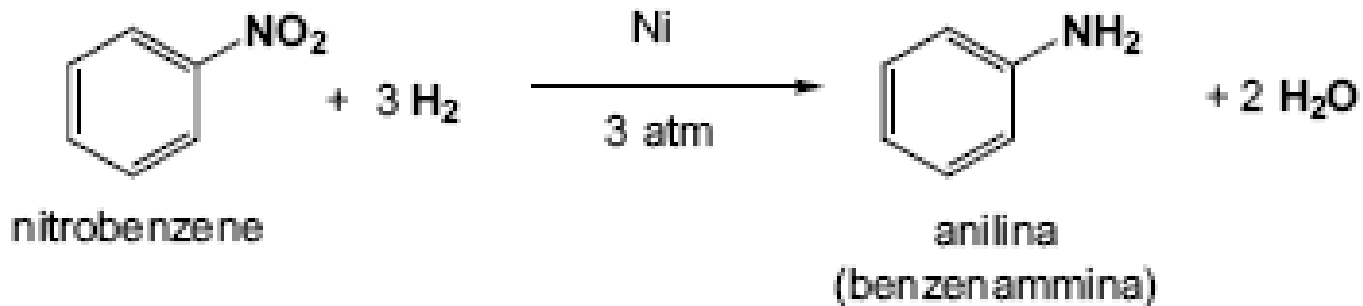
Ione nitronio

A questo punto lo ione nitronio NO_2^+ , che è un fortissimo elettrofilo, può essere attaccato dal benzene:



Lo stadio lento della reazione è la generazione dello ione nitronio.

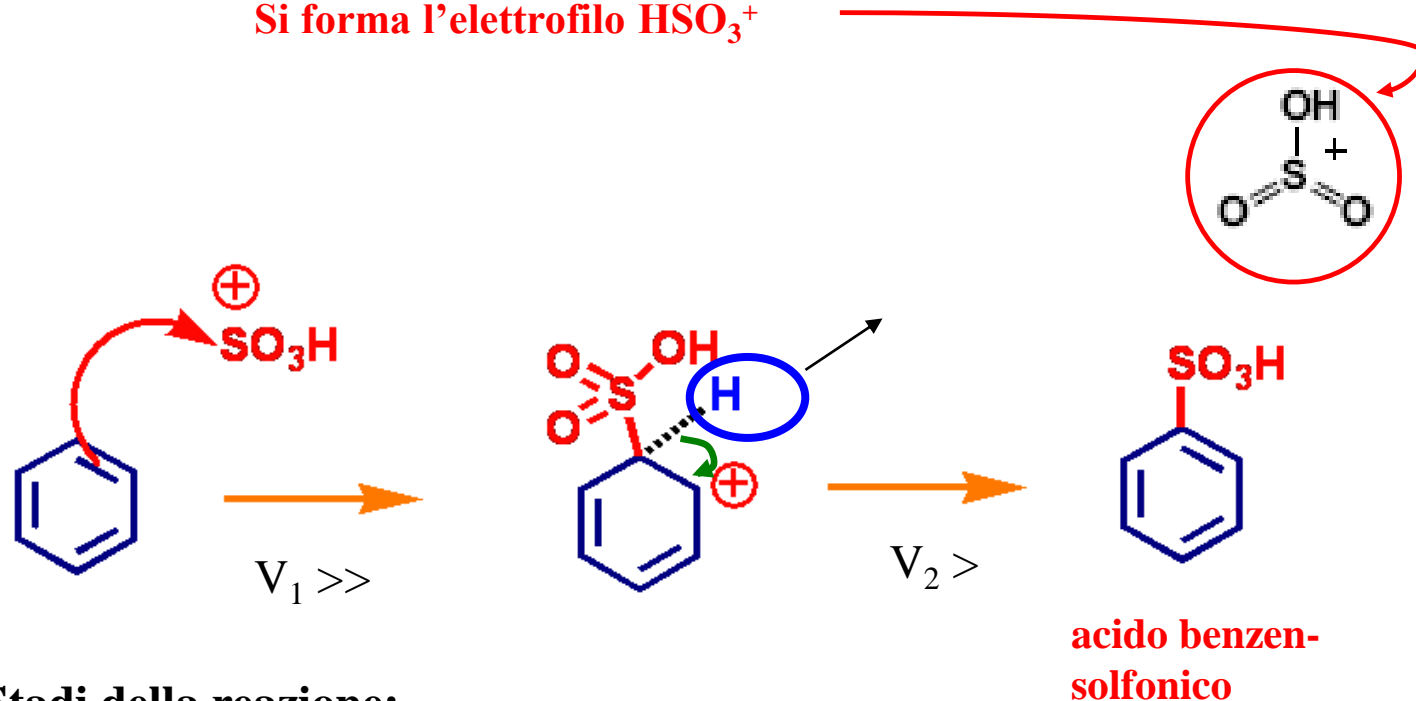
I nitro derivati aromatici sono utili per la sintesi di ammine aromatiche:



SOLFONAZIONE DEL BENZENE

E' una reazione che vede l'impiego dell'anidride solforica (SO_3) come elettrofilo. La reazione viene condotta in H_2SO_4 concentrato a caldo.

Si forma l'elettrofilo HSO_3^+

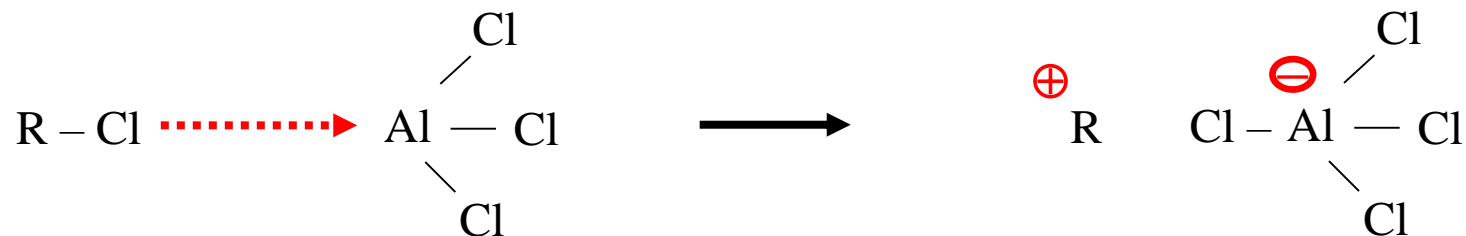


Stadi della reazione:

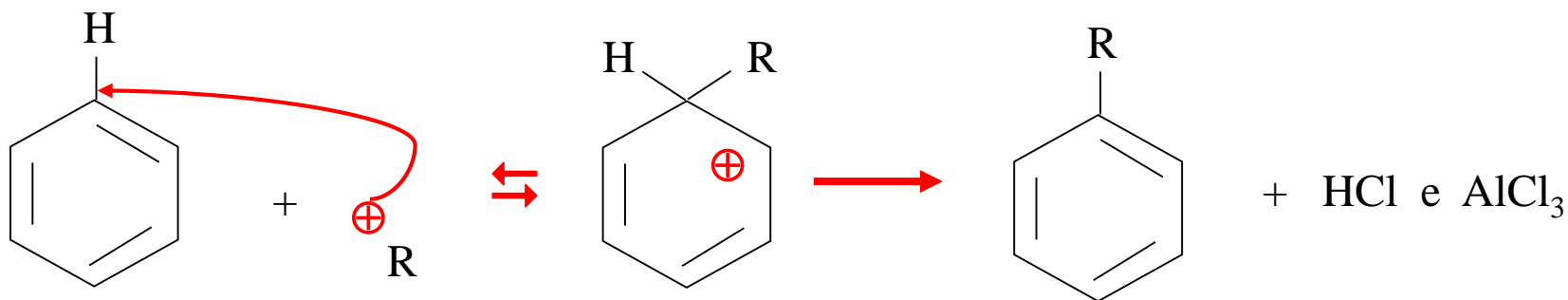
- Il benzene nucleofilo attacca l' SO_3H^+ elettrofilo
- Il protone viene espulso e torna nel mezzo
- Si forma l'acido benzen-solfonico

ALCHILAZIONE DI FRIEDEL – CRAFTS

L'alchilazione è una reazione che vede un attacco di un C^{\oplus} sul benzene. Il C per poter attaccare l'anello benzenico deve essere reso più elettrofilo, e per ottenere ciò utilizziamo un acido di Lewis:



Adesso R^+ può attaccare l'anello benzenico:



I composti costituiti da un anello aromatico ed una catena alifatica si chiamano **ARENI**.

EFFETTO DEI SOSTITUENTI SULLA REATTIVITA' E SULL'ORIENTAMENTO DELLA SOSTITUZIONE

Nelle reazioni di sostituzione aromatica sul benzene monosostituito non si ottengono tutti e tre gli isomeri possibili perché la natura del primo sostituente influenza posizione in cui si lega il secondo, oltre a influenzare la velocità di reazione.

Rispetto ORIENTAMENTO	Rispetto VELOCITA'	Sostituenti (1° sostituente, già presente sull'anello)
GRUPPI ORTO-PARA ORIENTANTI	ATTIVANTI (elettron donatori, hanno doppietto libero)	-NH ₂ ; -OH; -OCH ₃ ; CH ₃ ; CH ₂ -CH ₃
GRUPPI META ORIENTANTI (tranne alogeni)	DISATTIVANTI (elettron attrattori, totale o parziale carica +)	-NO ₂ ; -CHO; -COOH; -SO ₃ H; F; Cl; Br; I; *

*disattivanti perché elettroneattrattori; orto-para x doppietti)

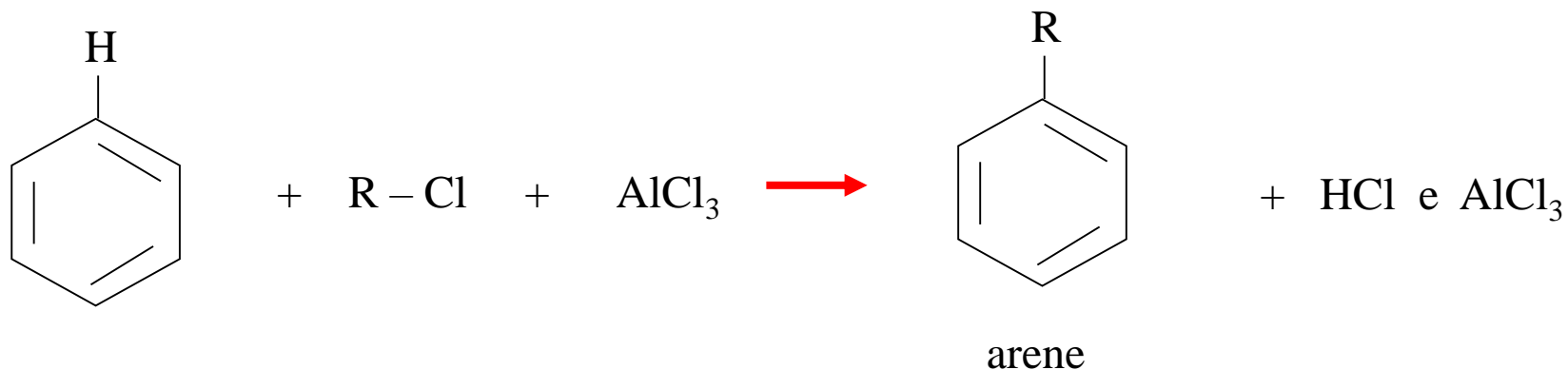
«riforniscono
di elettroni
l'anello»

	Forza	Gruppo	Orientazione
Attivanti Elettron-donatori (EDG)	Forti	-O ⁻ -OH -NH ₂ -NHR -NR ₂	orto-para
	Medi	-OCH ₃ -OR -NHCOCH ₃ -NHCOR	orto-para
	Deboli	-CH ₃ -C ₂ H ₅ -R -C ₆ H ₅ -CH=CR ₂	orto-para
Riferimento	Neutro	-H	
Disattivanti Elettron-attrattori (EWG)	deboli	-F -Cl -Br -I	orto-para
	Medi	-COH, -COR -COOH, COOR -COX, -CONH ₂ -SO ₃ H -CN	meta
	Forti	-CF ₃ , CCl ₃ ,.. -NH ₃ ⁺ -NR ₃ ⁺ -NO ₂	meta

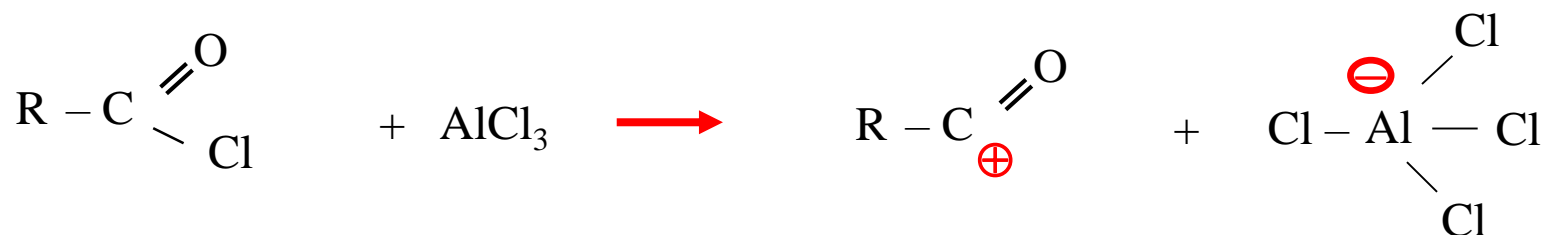
«impoveriscono
di elettroni
l'anello»

ACILAZIONE DI FRIEDEL – CRAFTS

Nell'alchilazione abbiamo:

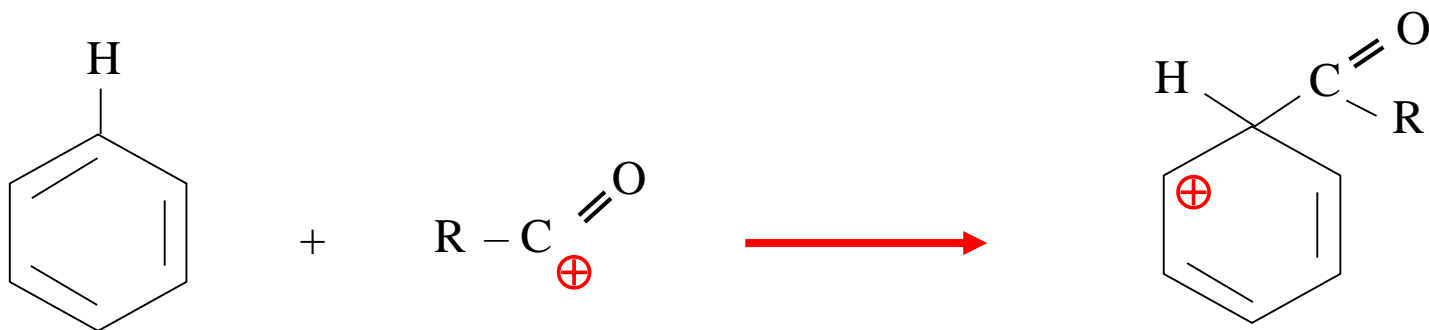


Nell'acilazione al posto del cloruro alchilico c'è un cloruro acilico:

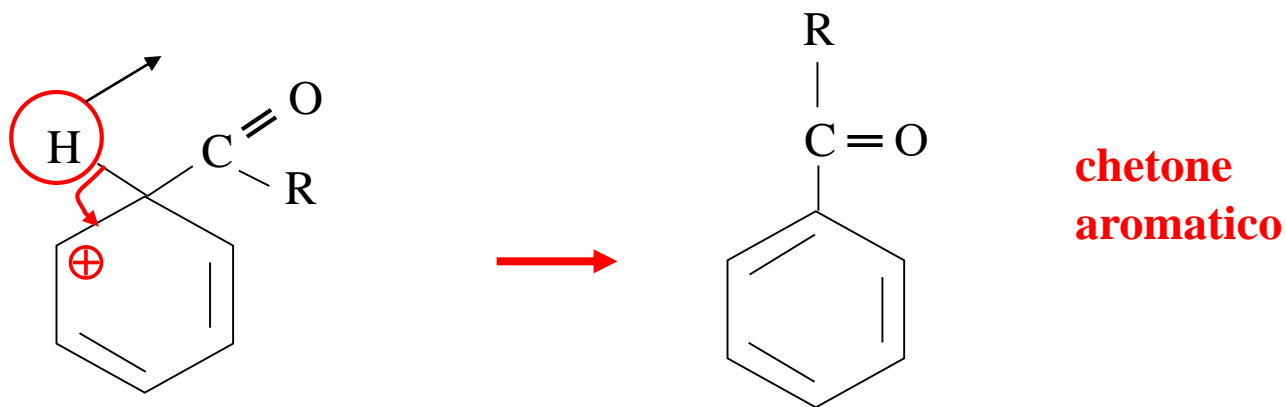


Si è formato il carbocatione acilico, più stabile di quello alchilico in quanto legato all'O dal quale richiama gli elettroni:

Facendo reagire tale intermedio con il benzene si avrà:

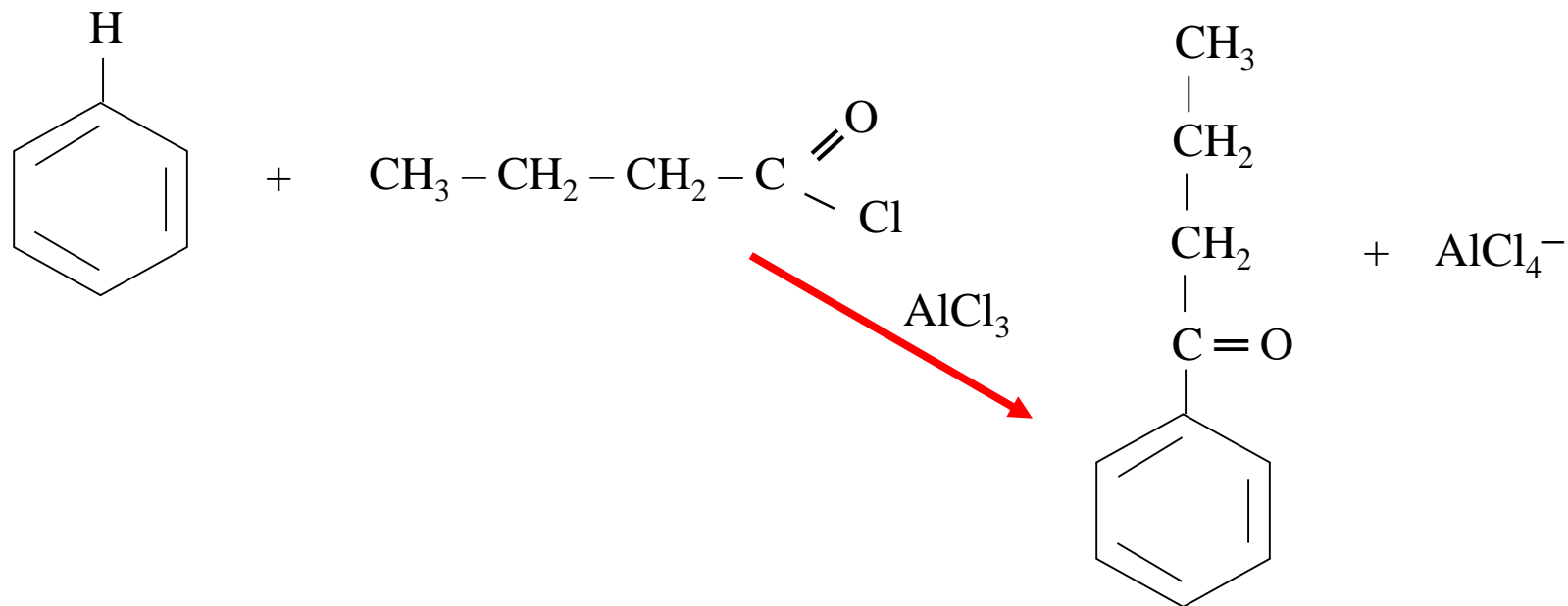


Il Carbocatione dell'anello si stabilizza tirando a sé gli elettroni del legame dell'H che viene espulso:



A seconda della natura di R si formeranno i vari chetoni aromatici. I chetoni aromatici sono **utili prodotti di partenza per le sintesi di vari composti**.

Ad es.:



1 fenil 1 butanone