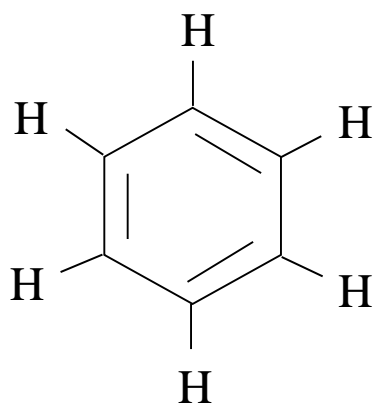


BENZENE E COMPOSTI AROMATICI

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°

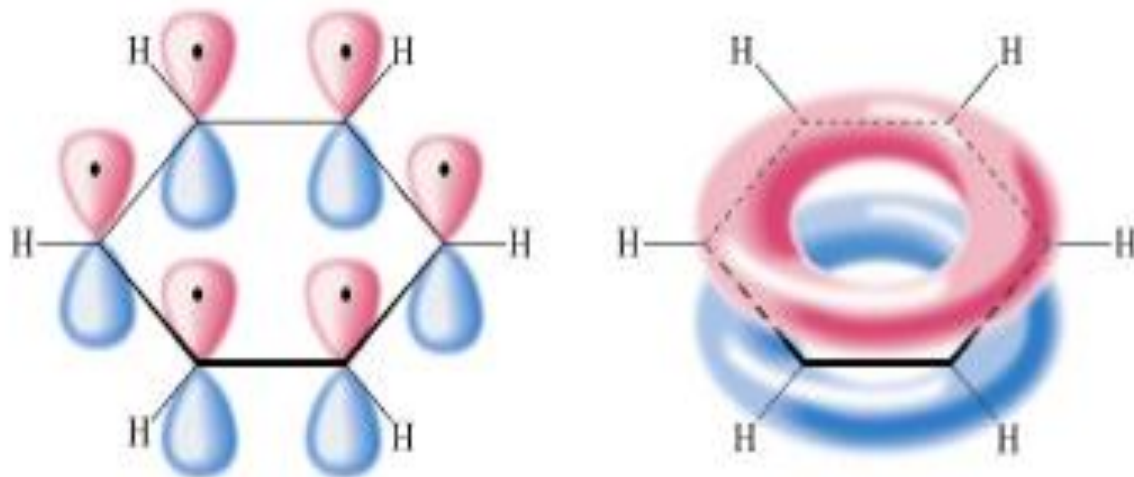
Fu il chimico inglese Kekulé che per primo ha identificato la struttura del benzene nel 1865.

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.

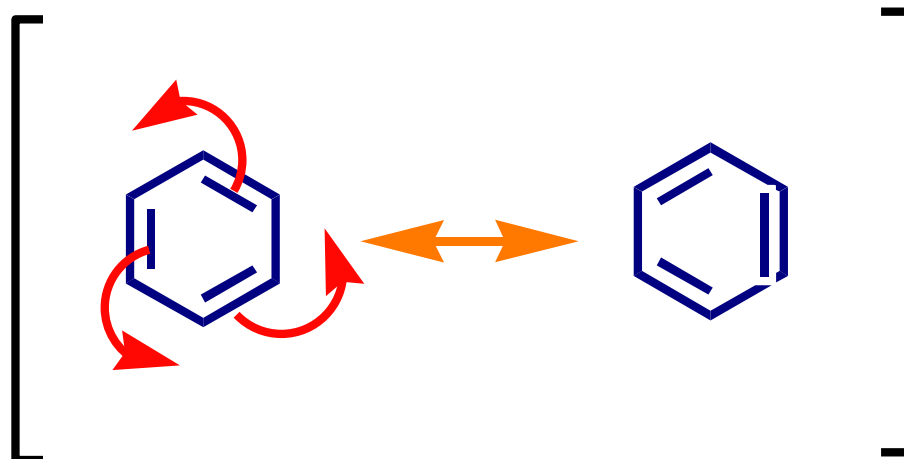


Friedrich August Kekulé

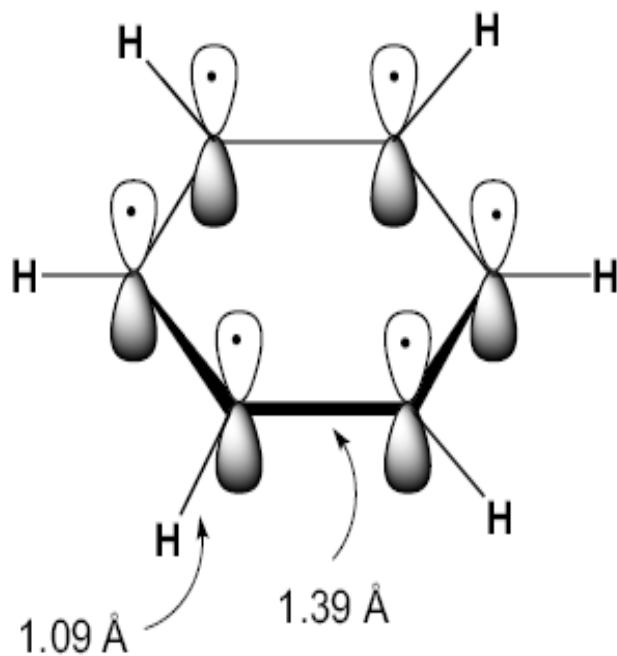
Immaginiamo la struttura molecolare che vede ogni atomo di C con 3 orbitali atomici ibridizzati sp^2 ed un orbitale p non ibrido:



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:



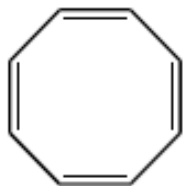
Come è fatto allora esattamente il benzene?



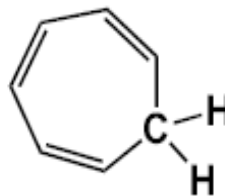
- Ognuno dei 6 atomi di C usa orbitali ibridi sp^2 per formare i legami σ con gli altri carboni e con gli atomi di H
- Ad ogni C resta 1 orbitale p con 1 elettrone
- Gli orbitali p sono perpendicolari al piano dell'anello e paralleli tra loro: possono sovrapporsi e formare una nuvola di carica elettronica
- 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

REATTIVITA' DEL BENZENE:

SOSTITUZIONE ELETTROFILA AROMATICA

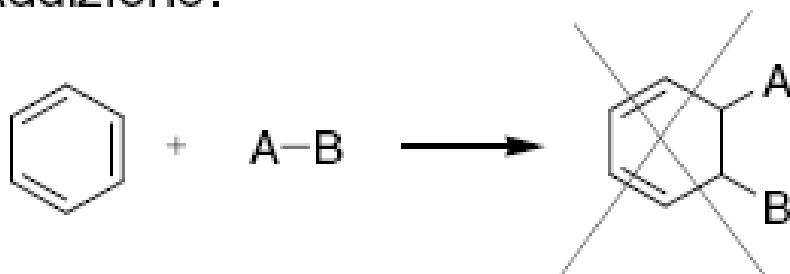
La condizione di aromaticità conferisce al benzene grande stabilità. Il Benzene, pur essendo vulnerabile dagli elettrofili, dà reazioni di sostituzione anziché di addizione. Infatti le reazioni di sostituzione **NON** distruggono il sestetto di elettroni p-greco delocalizzato in quanto esso è ripristinato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



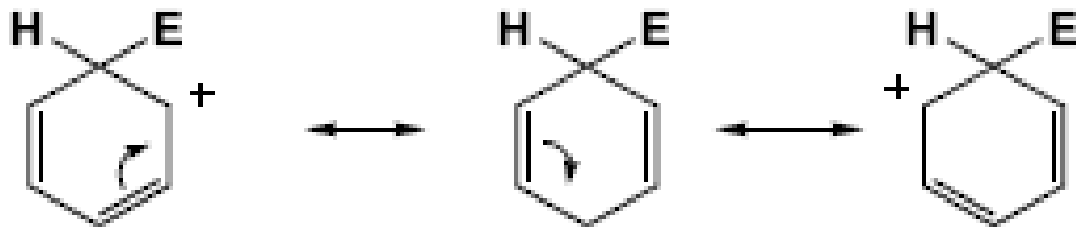
Perché il benzene dà reazioni di sostituzione elettrofila anziché di addizione?

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

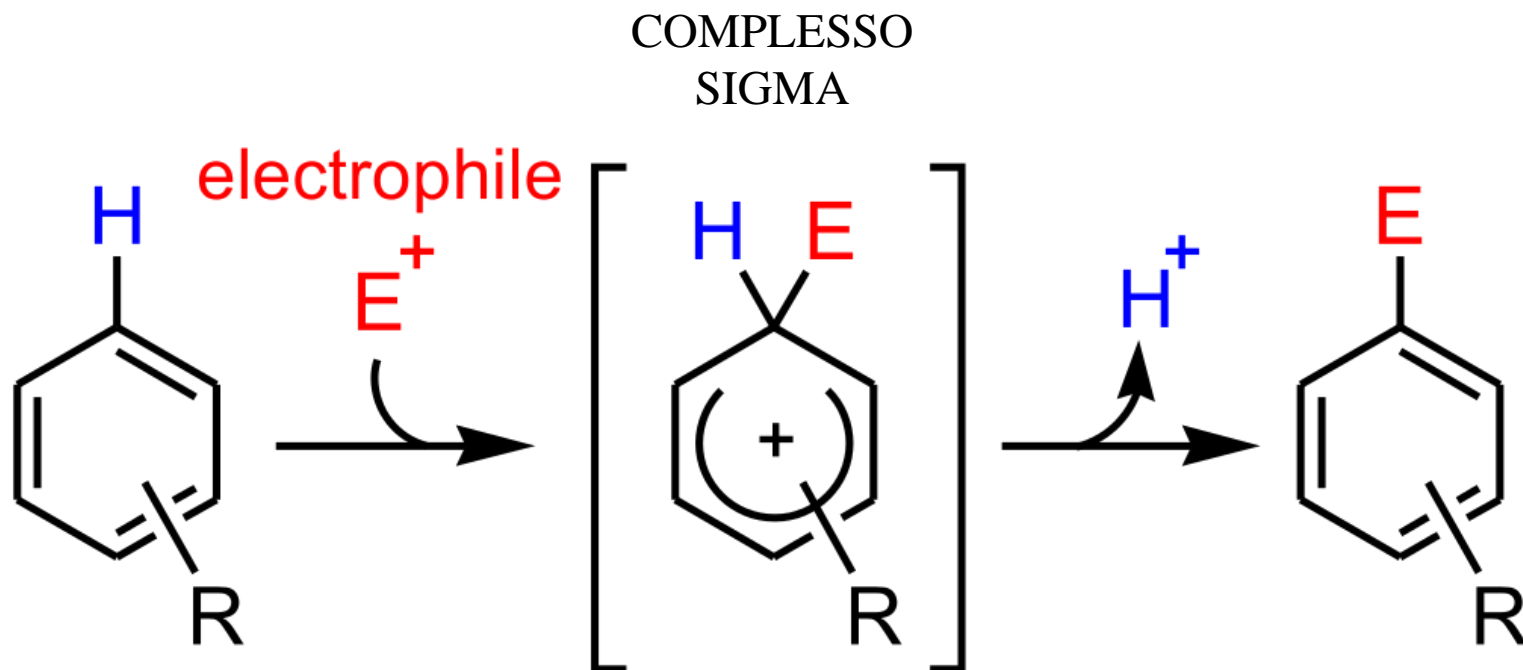


Si forma un intermedio attivo, un carbocatione

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 (sp³): si interrompe l'aromaticità. L'anello benzenico «cede» formalmente due elettroni per formare il legame elettrofilo-carbonio. Sull'anello benzenico si genera una carica +.

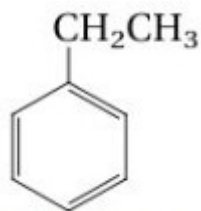
Stadio 2: l'intermedio elimina un protone i due elettroni del legame sigma tornano a far parte dell'anello (sp², benzene sostituito, sestetto completo)

IDROCARBURI AROMATICI MONOCICLICI : anelli benzenici con 1 o più sostituenti

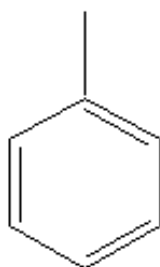
1 solo sostituito:

Sostituente + *benzene* : es.

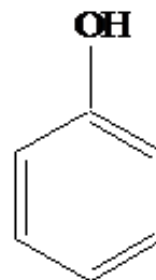
ETILBENZENE



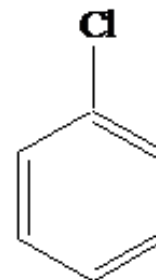
Oppure: nome comune



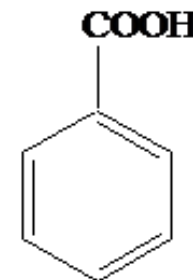
toluene



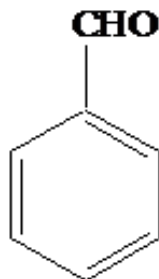
fenolo



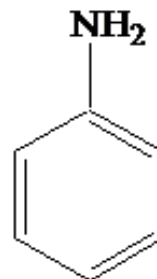
clorobenzene



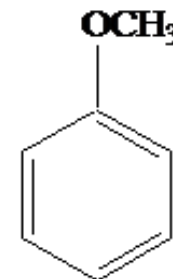
**acido
benzoico**



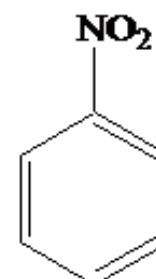
benzaldehyde



**anilina
(fenil ammina)**



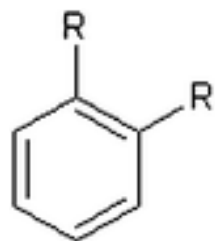
**anisolo
(fenil metil etere)**



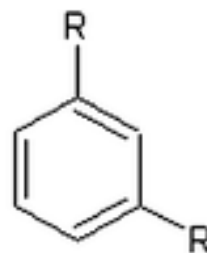
nitrobenzene

DERIVATI BISOSTITUITI: sono possibili 3 isomeri (di posizione)

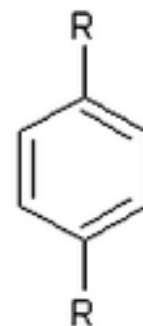
Orto: orthòs=diritto
Meta: metà=in mezzo
Para: parà=centro



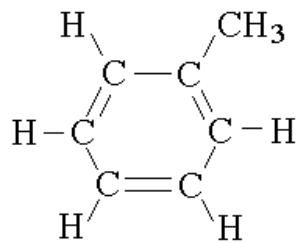
ortho



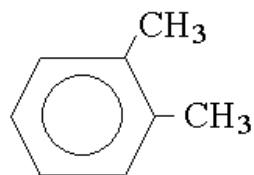
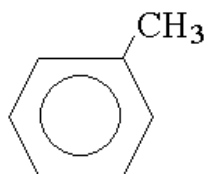
meta



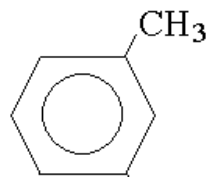
para



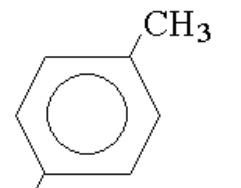
toluene (metil-benzene)



o-xilene



m-xilene



CH₃ p-xilene

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.

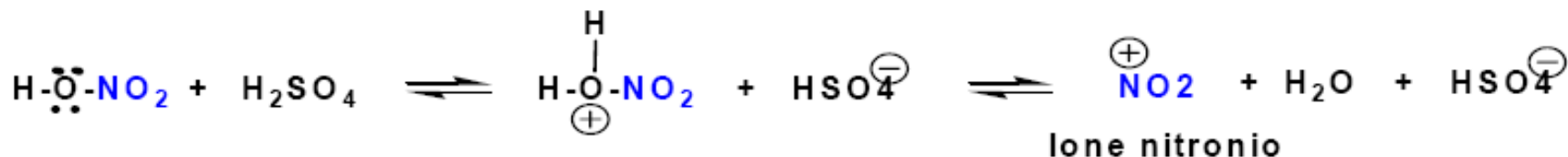
Rispetto ORIENTAMENTO	Rispetto VELOCITA'	Sostituenti (1° sostituente, già presente sull'anello)
GRUPPI ORTO-PARA ORIENTANTI	ATTIVANTI (elettron donatori, hanno doppietto libero)	-NH ₂ ; -OH; -OCH ₃ ; CH ₃ ; CH ₂ -CH ₃
GRUPPI META ORIENTANTI (tranne alogeni)	DISATTIVANTI (elettron attrattori, totale o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

*disattivanti perché elettroneattrattori; orto-para x doppietti)

NITRAZIONE DEL BENZENE

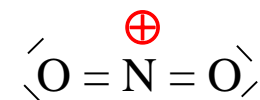
Altra reazione molto importante è la nitratura del benzene con acido nitrico concentrato in acido solforico concentrato (miscela solfonitrica).

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.



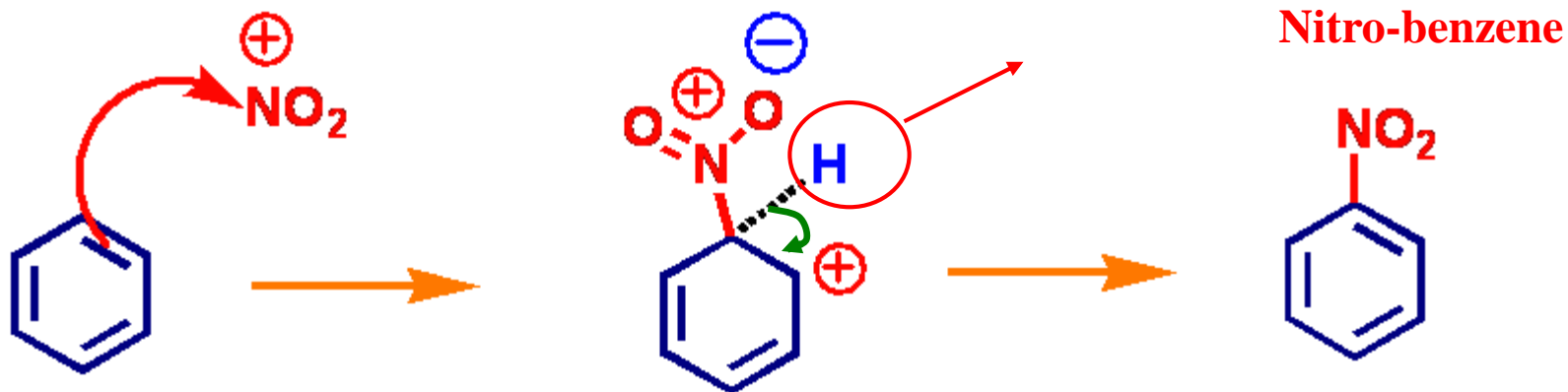
L'acido solforico è un acido più forte del nitrico, il quale quindi si comporta da base ed accetta un protone.

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.



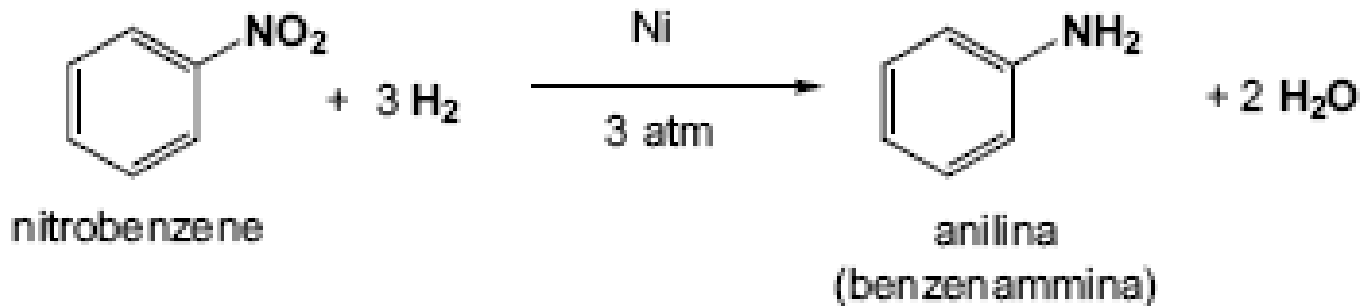
Ione nitronio

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:

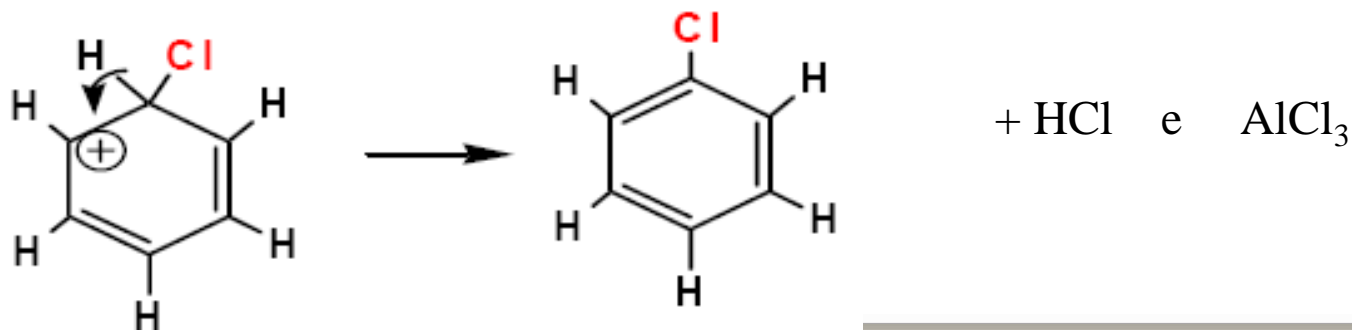
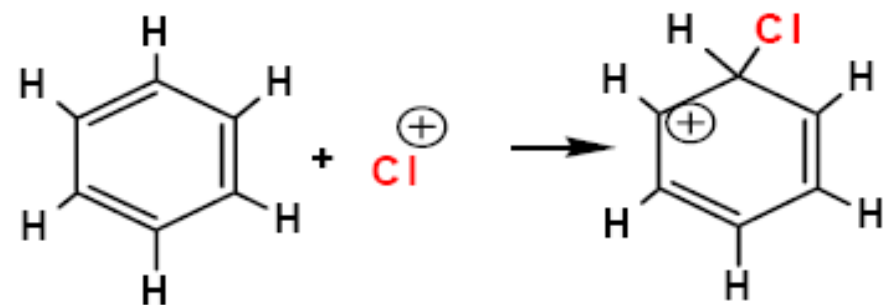
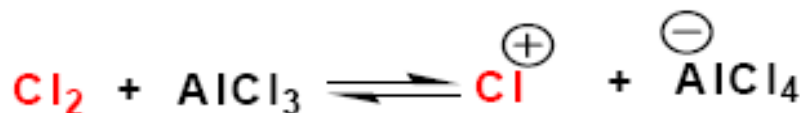


ALOGENAZIONE DEL BENZENE

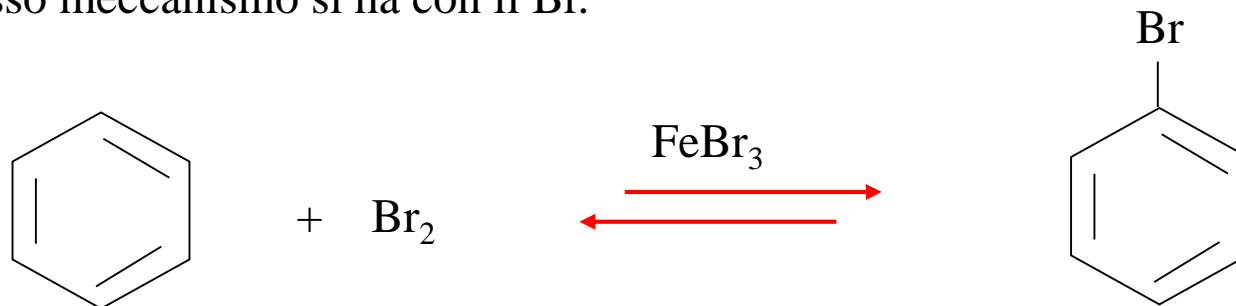
Gli alogeni che danno questa reazione sono Cl, Br, e I, non il F perché è molto elettronegativo. Prendiamo il caso del cloro.

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

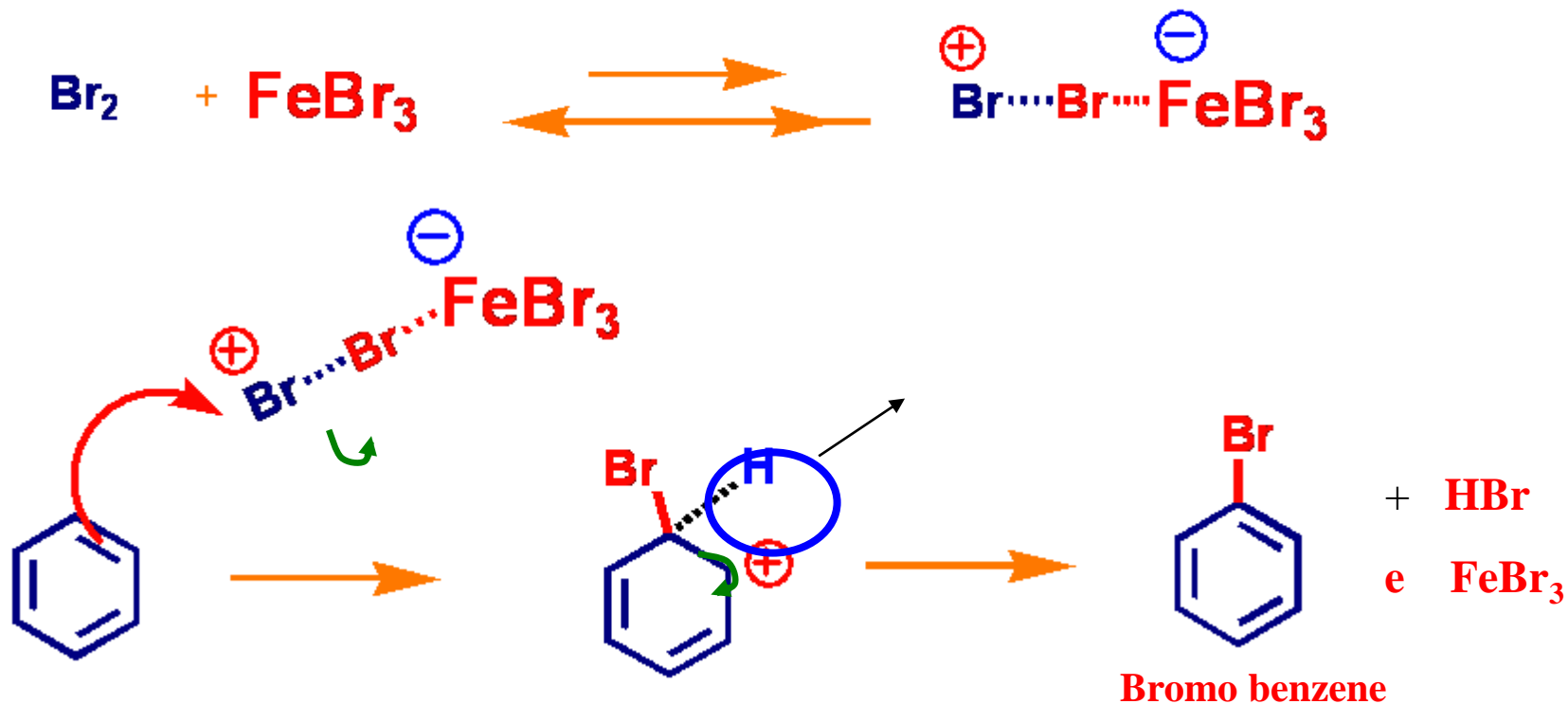
Dato che il benzene è meno reattivo di un alchene verso gli elettrofili, l'elettrofilo deve essere **attivato** da un acido di Lewis (l'acido di Lewis è un composto che accetta una coppia di elettroni), come ad es. il tricloruro di alluminio AlCl_3



Lo stesso meccanismo si ha con il Br.



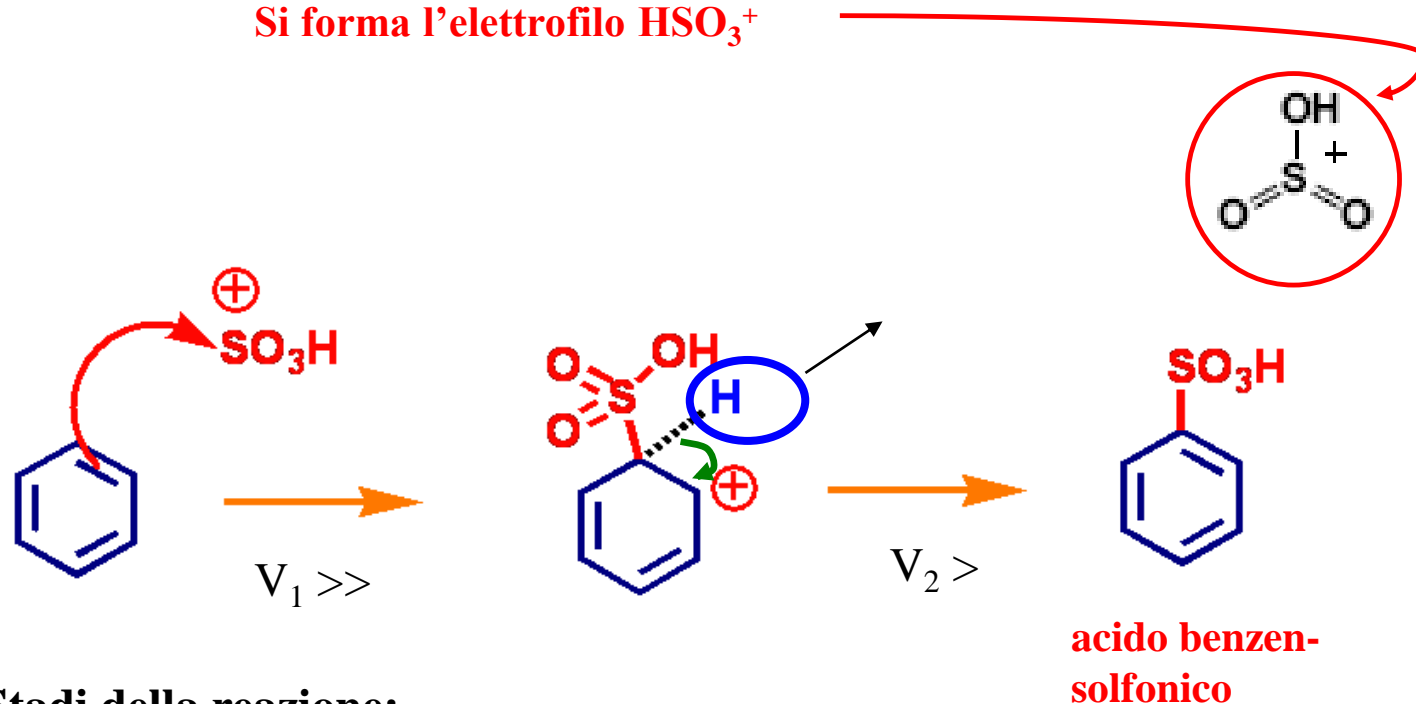
Come acido di Lewis si può utilizzare anche un altro metallo che non sia l'alluminio, come ad es. il ferro:



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