

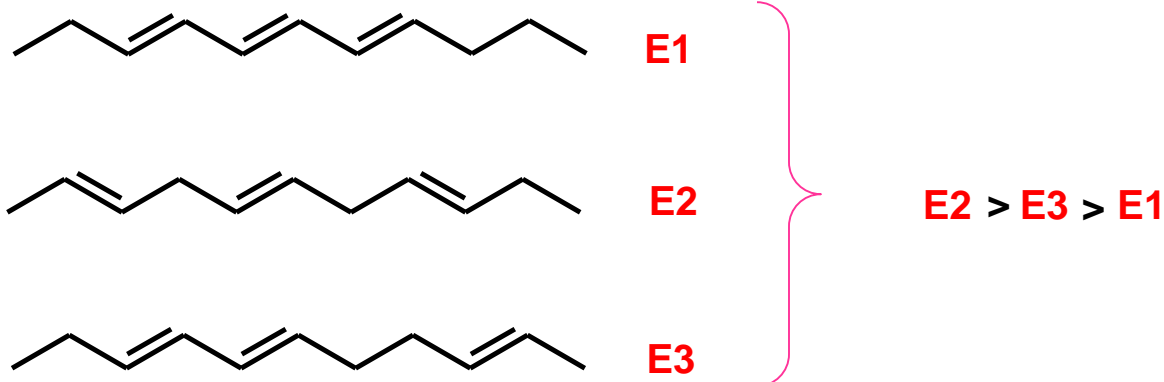
Benzene

e

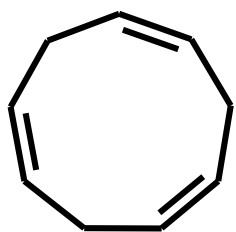
Aromaticità

Risonanza e Aromaticità

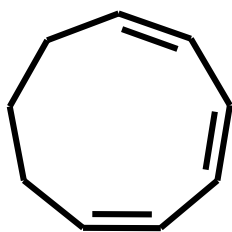
Un'importante osservazione sperimentale riguarda la diversa stabilità riscontrabile tra molecole poli-insature isomere quando la diversità sia riconducibile all'esistenza o meno di coniugazione tra doppi legami



Nelle molecole poli-insature a doppi legami coniugati la possibilità degli elettroni π di delocalizzarsi su un più ampio numero di atomi determina una rilevante riduzione dell'energia del sistema (energia di risonanza)



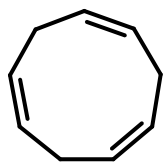
E1



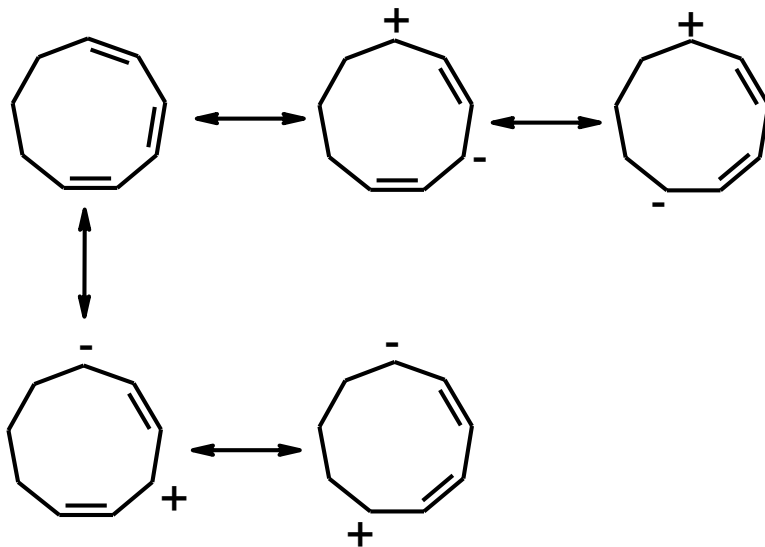
E2

$E1 > E2$

ciclonona-1,3,5-triene



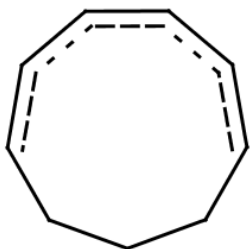
**1 forma
limite**



**5 tra le svariate forme limite che è
possibile scrivere per questa molecola**

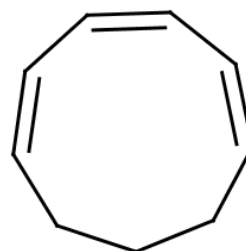
**Al crescere del numero di strutture risonanti che è
possibile scrivere per una data molecola
è possibile prevedere energie di risonanza più grandi.**

**Ibrido di
risonanza**



**E_i=Energia
dell'ibrido**

**Struttura più stabile tra
quelle contribuenti
all'ibrido**



E_s=Energia

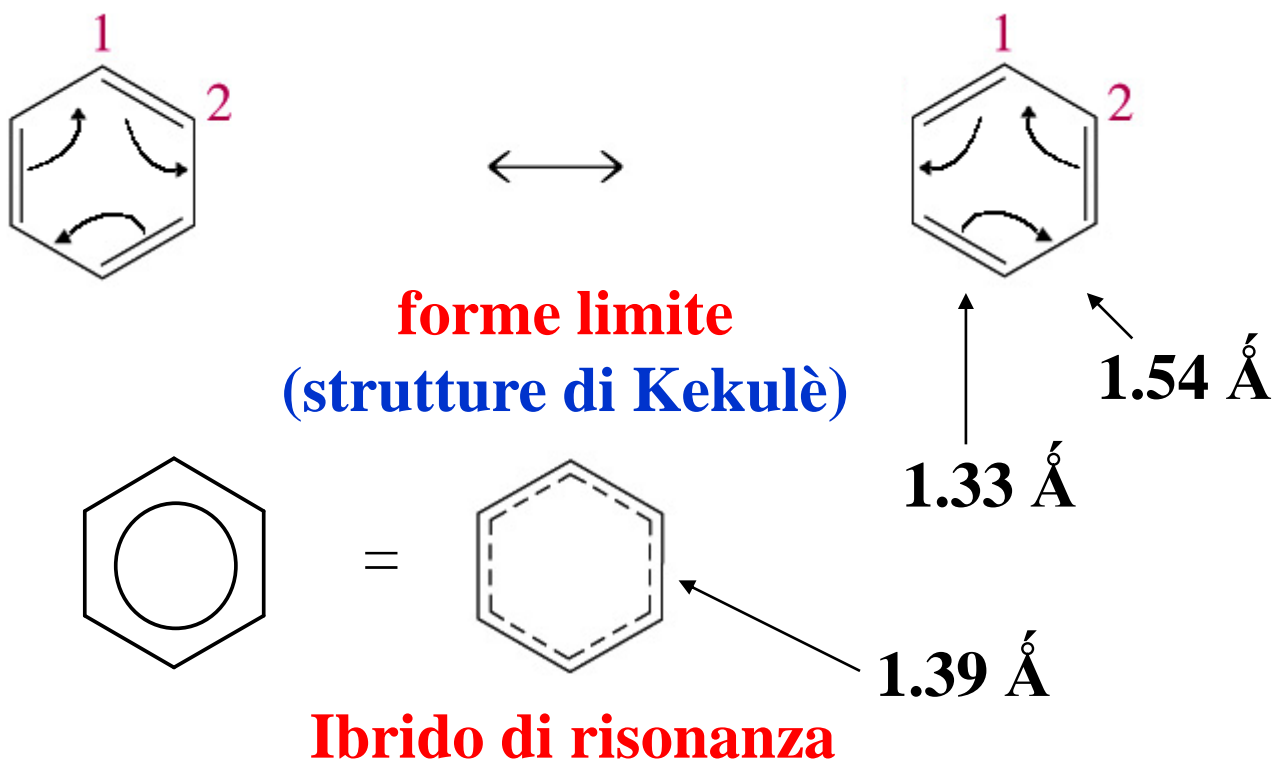
$$E_r = E_i - E_s$$

**L'energia di risonanza E_r può essere definita come
la differenza di energia esistente tra l'ibrido di
risonanza e la struttura contribuente all'ibrido più
stabile in assoluto.**

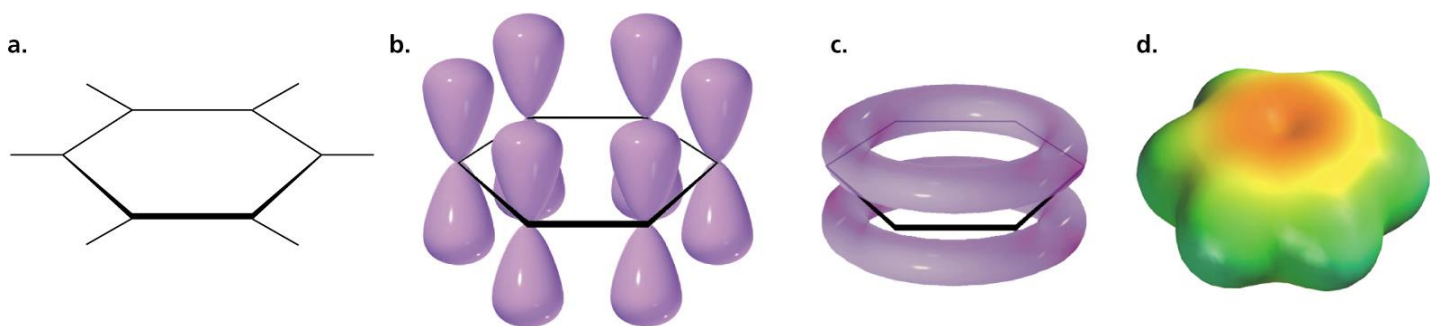
Un caso di **stabilizzazione per risonanza di particolare rilievo** è osservato nel caso di alcune molecole cicliche insature nelle quali tutti i doppi legami sono in disposizione coniugata

Il più importante tra questi esempi è rappresentato dalla molecola di

benzene



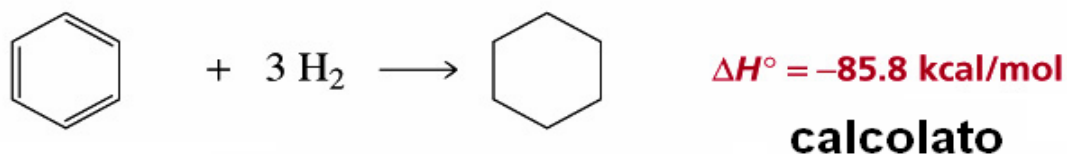
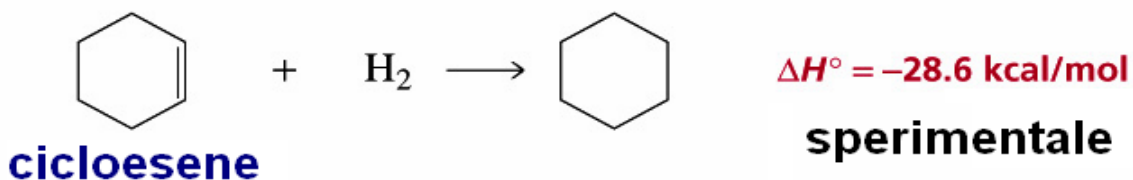
La struttura dell'ibrido consente di spiegare le proprietà sperimentali osservate per questa molecola: è planare e **tutti i legami C-C sono di uguale lunghezza**, intermedia tra quella di un legame doppio e di uno singolo



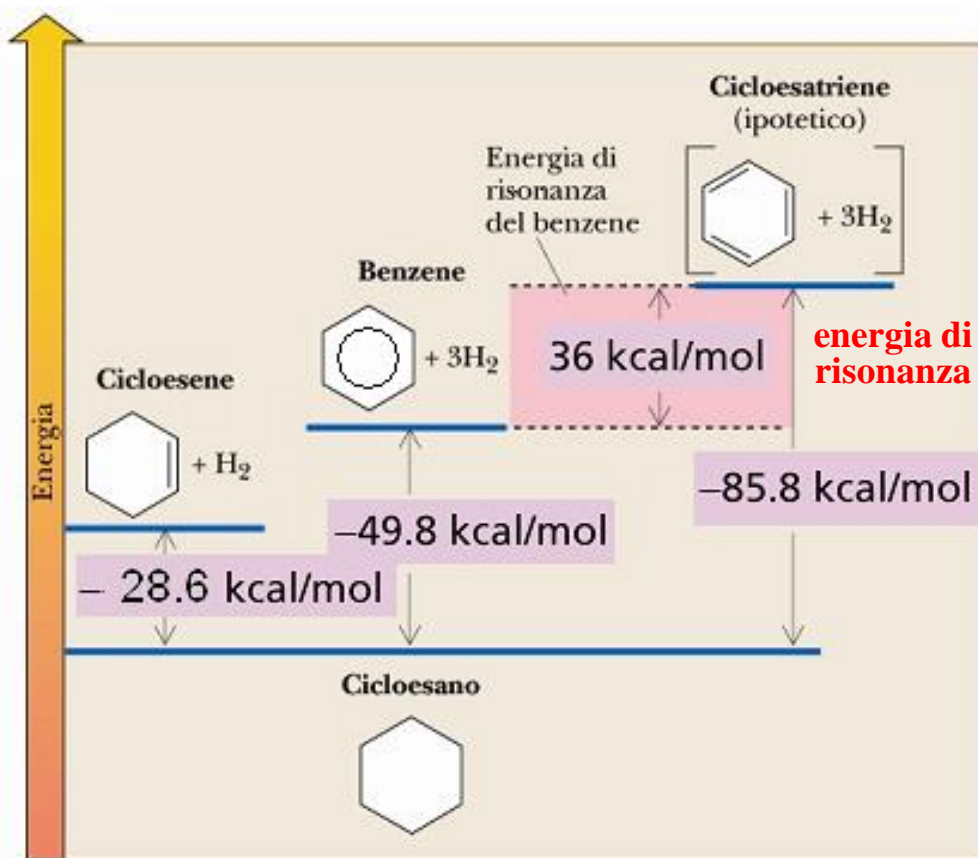
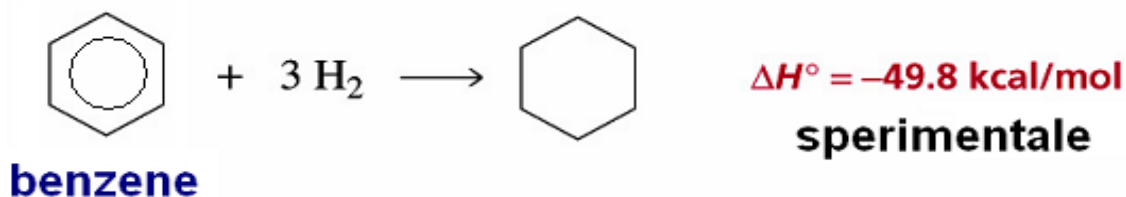
Tutti gli atomi di carbonio sono ibridati sp^2

- Il legame tra gli atomi di carbonio è formato per sovrapposizione frontale di orbitali sp^2 ;
- Ogni orbitale **p** non ibridato contiene 1 elettrone spaiato; in seguito alla sovrapposizione laterale dei **6 orbitali p** ciascuno di questi elettroni è condiviso anche dagli altri atomi di carbonio del ciclo. In altre parole **gli elettroni π** sono **delocalizzati sopra e sotto l'anello molecolare**

La stabilizzazione per risonanza del benzene può essere valutata da esperimenti di riduzione

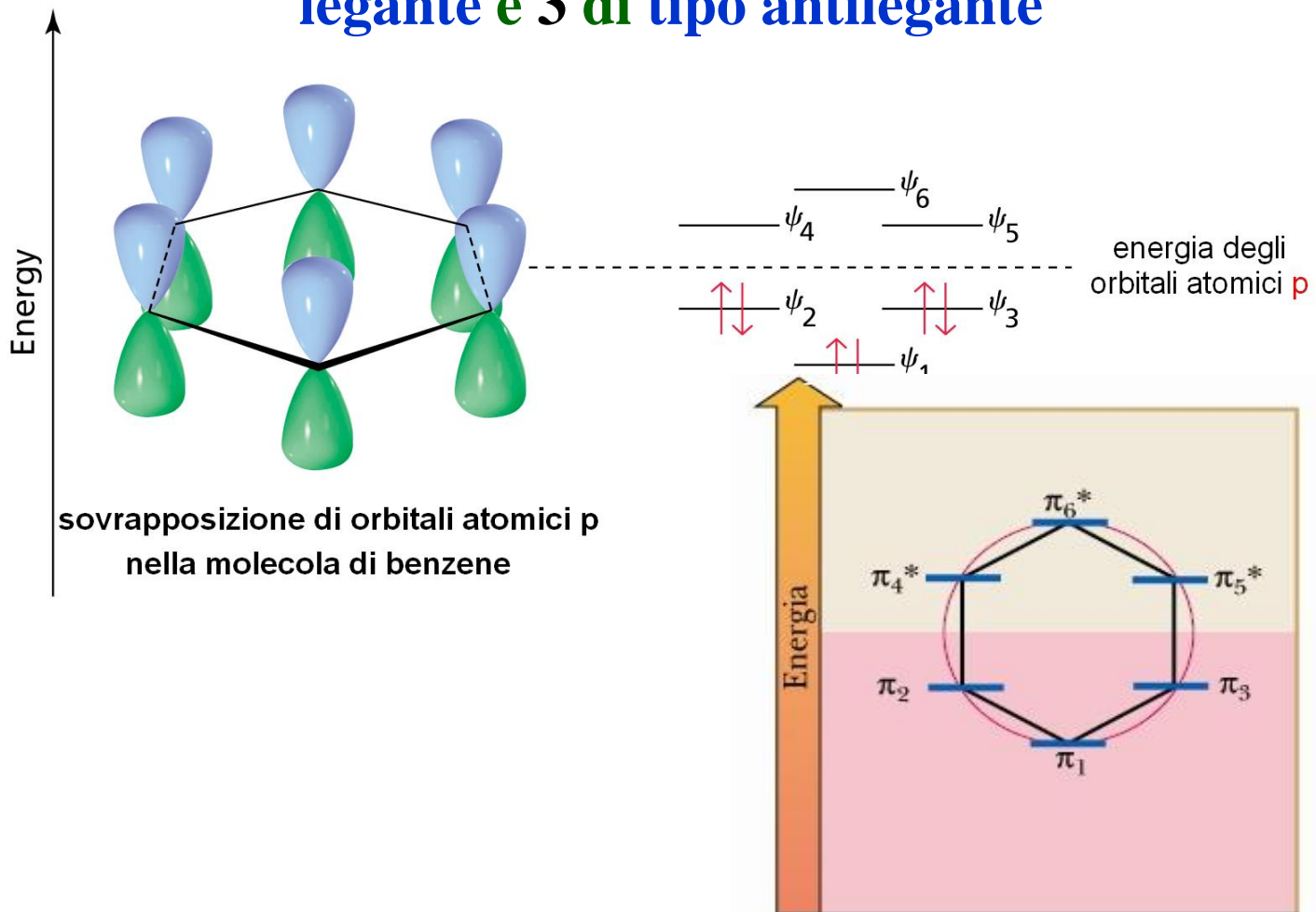


cicloesatriene a doppi legami non risonanti



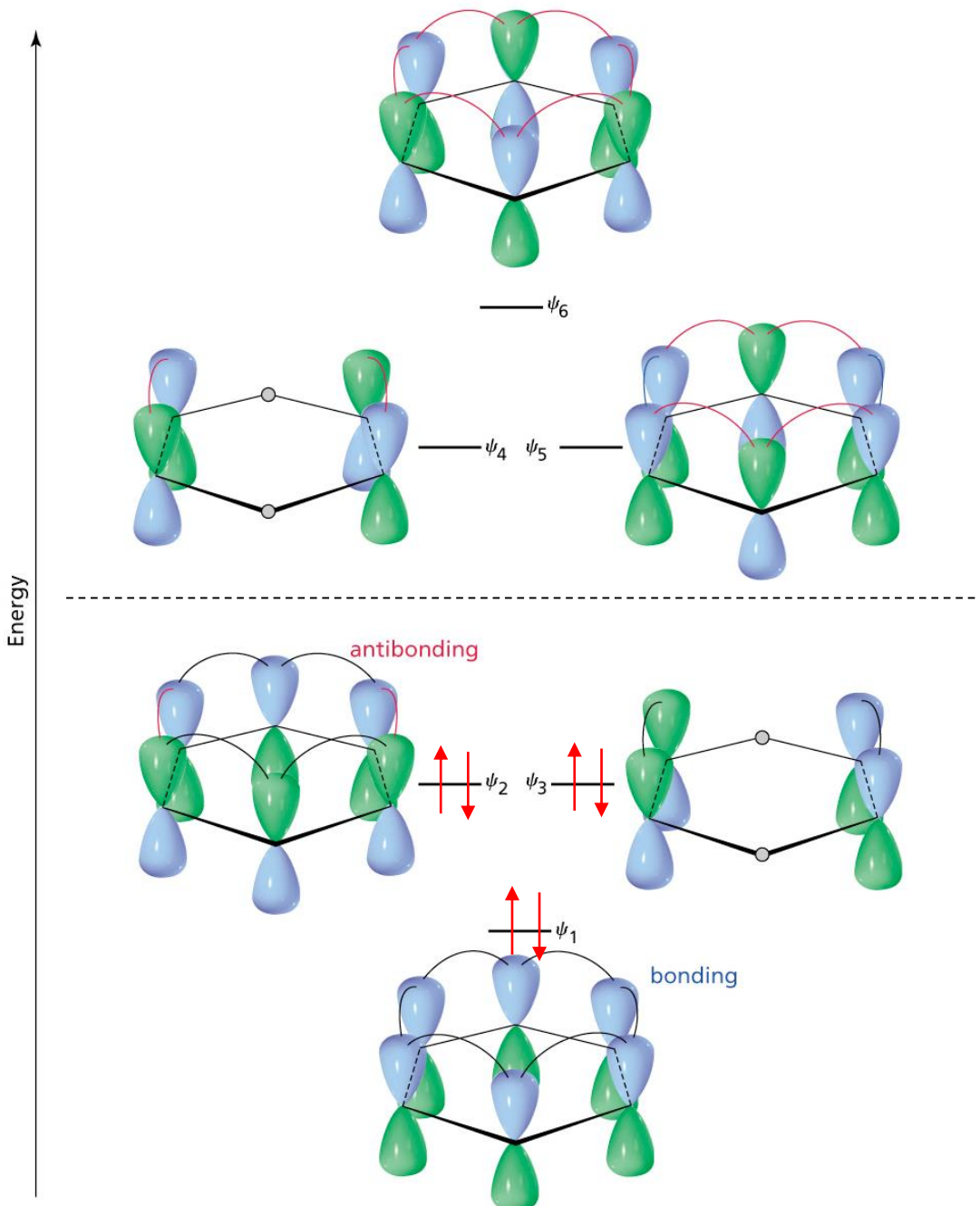
Una giustificazione del forte effetto di stabilizzazione può essere ottenuta per mezzo di una analisi basata sul metodo degli **OM**

Utilizzando il metodo degli orbitali molecolari è previsto che i **6 elettroni π** possano essere ospitati in **6 orbitali molecolari π generalizzati**, 3 di tipo legante e 3 di tipo antilegante



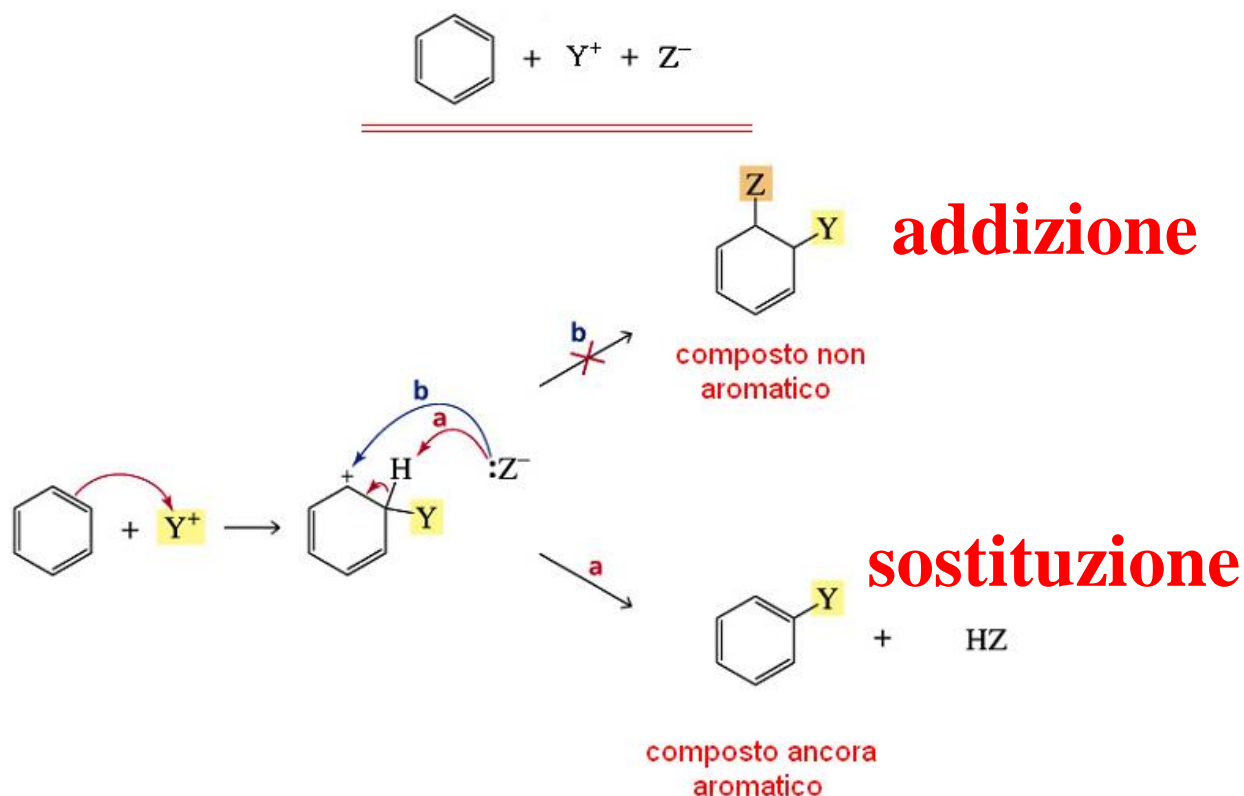
Il diagramma di ordinamento energetico di questi orbitali può essere dedotto per applicazione della **regola di Frost** (metodo del poligono inscritto nella circonferenza)

La grande stabilità energetica del benzene nello stato fondamentale è giustificata dalla **completa occupazione di tutti gli orbitali leganti** da parte dei **6 elettroni π**



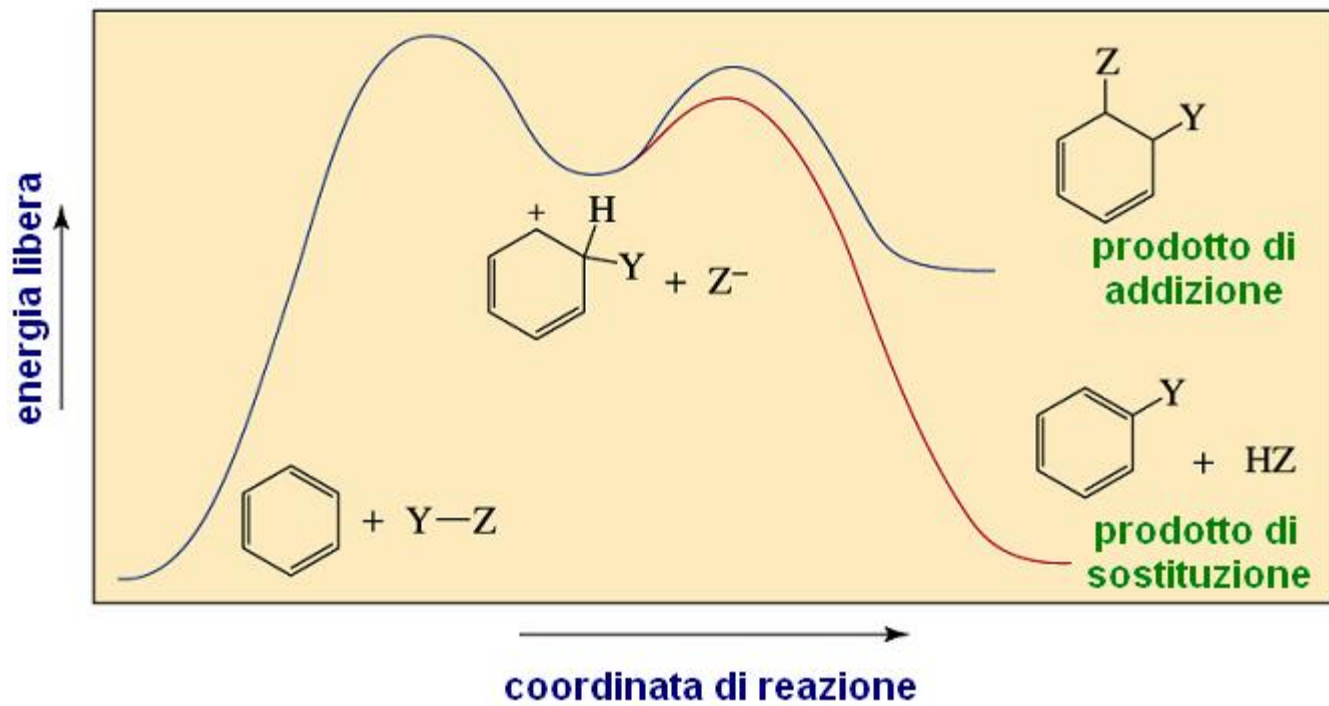
Una molecola **ciclica, insatura e planare** contenente **doppi legami coniugati che coinvolgono tutti gli atomi del ciclo** e che presenta una **straordinaria stabilità termodinamica (riconducibile ad una corrispondentemente elevata energia di risonanza)**

è detta **aromatica**



Quando specie aromatiche sono coinvolte in trasformazioni chimiche la loro tendenza è quella di **mantenere intatto il sistema di doppi legami coniugati**, in modo da conservare l'aromaticità. Questo significa che **tali molecole tenderanno a subire**

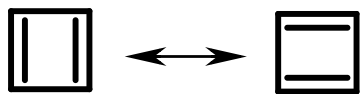
reazioni di sostituzione e non di addizione



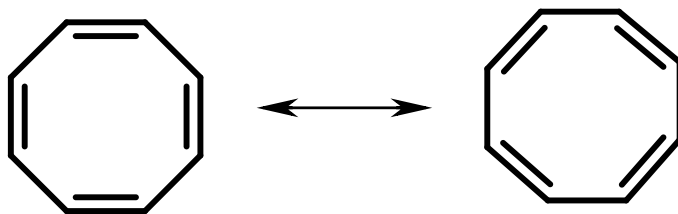
Non tutte le molecole cicliche contenenti **doppi legami coniugati che coinvolgono tutti gli atomi dell'anello** sono aromatiche.

Ad esempio, le due molecole sotto riportate

non sono aromatiche



ciclobutadiene



cicloottatetraene

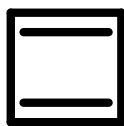
Quale è quindi il criterio da utilizzare per distinguere le molecole aromatiche da quelle che non lo sono?

Criteri di Huckel: la molecola è aromatica se tutte le condizioni che seguono sono rispettate:

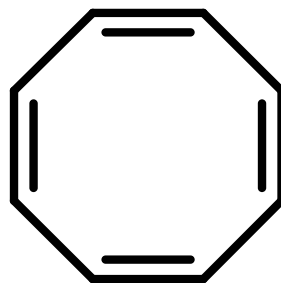
- 1. è ciclica**
- 2. tutti gli atomi del ciclo possiedono un orbitale p parallelo a quello dell'atomo adiacente (cioè, la molecola è planare)**
- 3. il numero di elettroni delocalizzati per risonanza su tutti gli atomi del ciclo corrisponde alla formula $4n+2$ (con n numero intero, compreso lo zero)**

Perciò le molecole di **ciclobutene** e **cicloottatetraene** sicuramente non sono aromatiche, perché il numero dei loro elettroni π è incompatibile con la formula **$4n+2$**

numero di elettroni π che rispetta la regola di Huckel: 2, 6, 10, 14, 18, 22..... ecc.

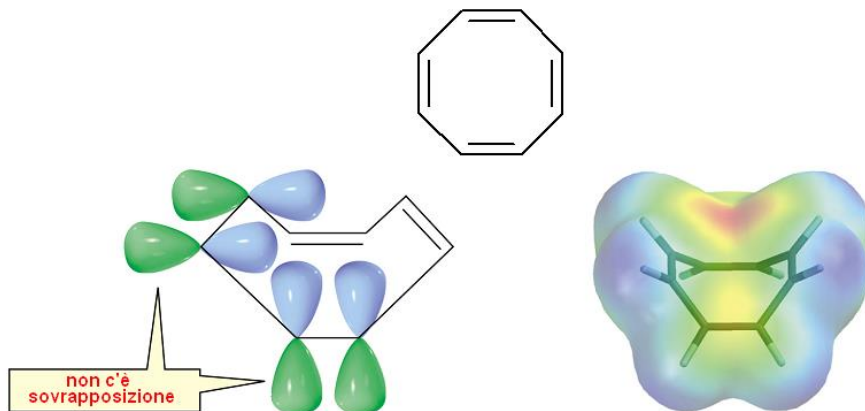


4 elettroni π



8 elettroni π

Se la molecola analizzata **non è aromatica** a causa di un numero di elettroni incompatibile con la regola di Huckel allora **sarà anche non planare**, a meno che la planarità non sia imposta da costrizioni di natura geometrica.



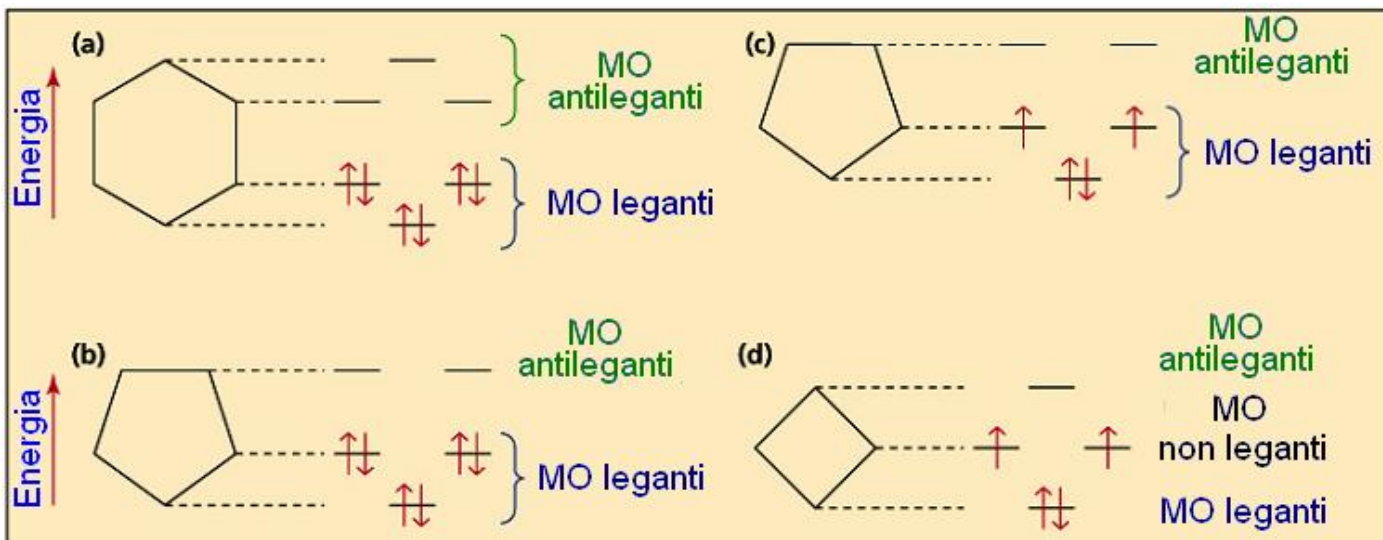
ciclootta-1,3,5,7-tetraene

Il cicloottatetraene non è aromatico e non è planare!!

Molecole che rispondono a tutti i criteri di aromaticità di Huckel (compresa quindi la planarità del ciclo) eccetto che a quello riguardante il numero di elettroni π risultano particolarmente instabili (più instabili sia della corrispondente molecola ciclica non planare che aciclica a doppi legami coniugati) e per questo vengono definite **antiaromatiche**

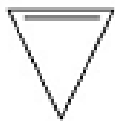
Qual è il motivo della loro spiccata instabilità?

La motivazione appare evidente alla luce di una analisi basata sul metodo degli orbitali molecolari



Nelle molecole antiaromatiche gli orbitali più esterni sono incompleti e ospitano elettroni spaiati che, come tali, risultano spiccatamente reattivi.

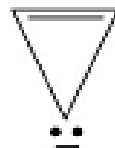
Esempi di molecole e specie ioniche **aromatiche**, **non aromatiche** e **antiaromatiche**



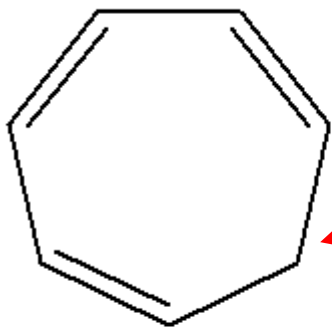
ciclopropene
non
aromatica



ciclopropil
catione
aromatica

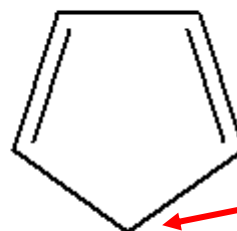


ciclopropil
anione
anti
aromatica



1,3,5-cicloeptatriene

sp^3

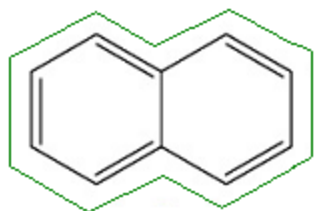


ciclopentadiene

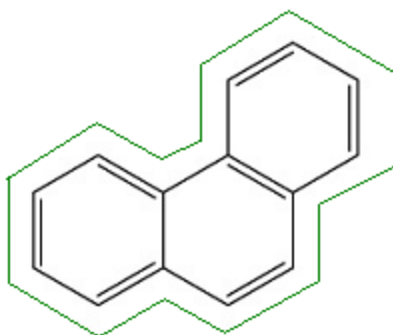
sp^3

non aromatiche per l'assenza di
continuità di orbitali **p** in
sovrapposizione

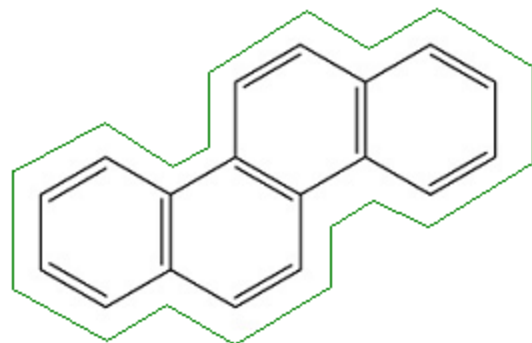
Tutte aromatiche



naftalene



fenantrene



crisene

10

elettroni π

14

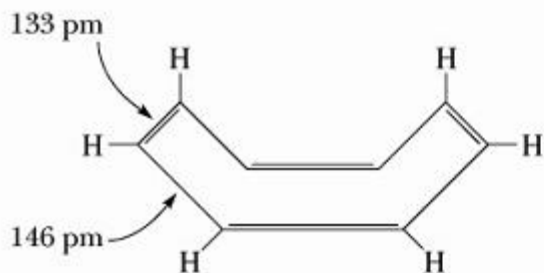
elettroni π

18

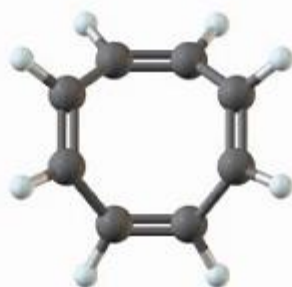
elettroni π

Non aromatica perché non planare.

Le ampie dimensioni del ciclo consentono la distorsione che porta alla perdita di planarità e alla conseguente riduzione dell'energia del sistema (se la molecola fosse planare risulterebbe antiaromatica e quindi più instabile!)



1,3,5,7-Cicloottatetraene
(conformazione a vasca con
legami singoli e doppi alternati)

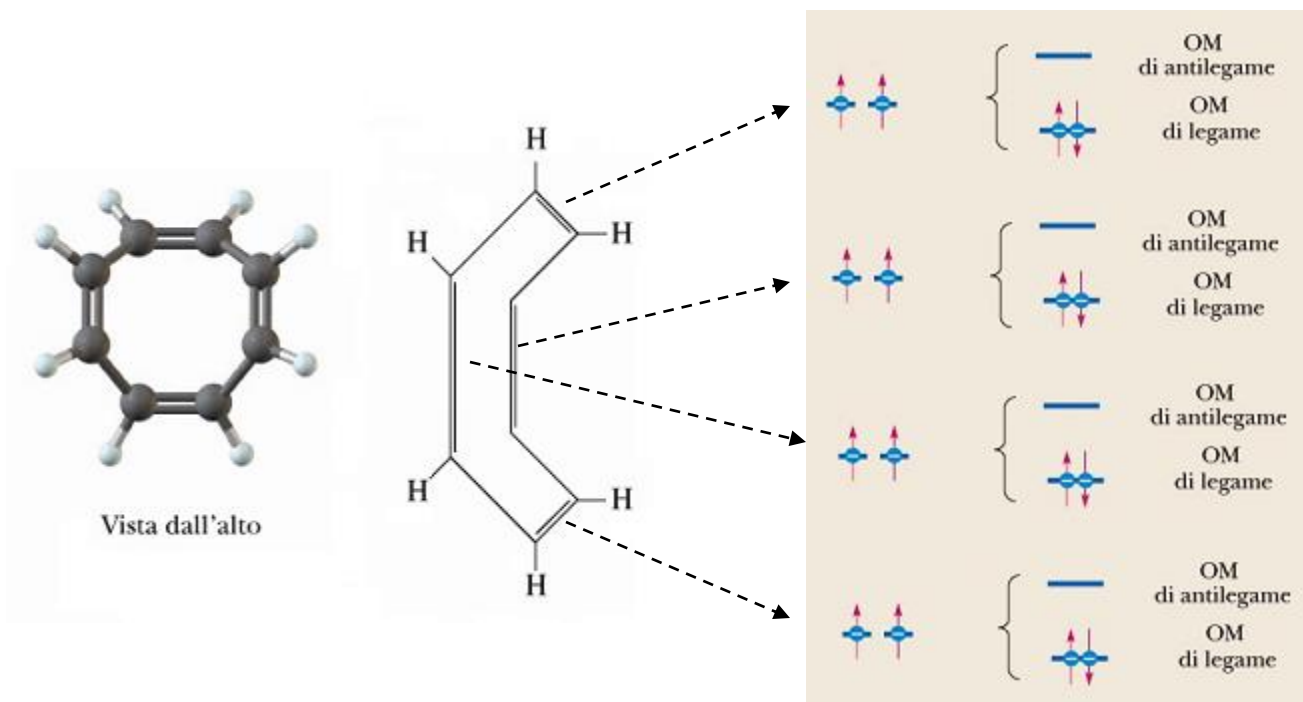


Vista dall'alto

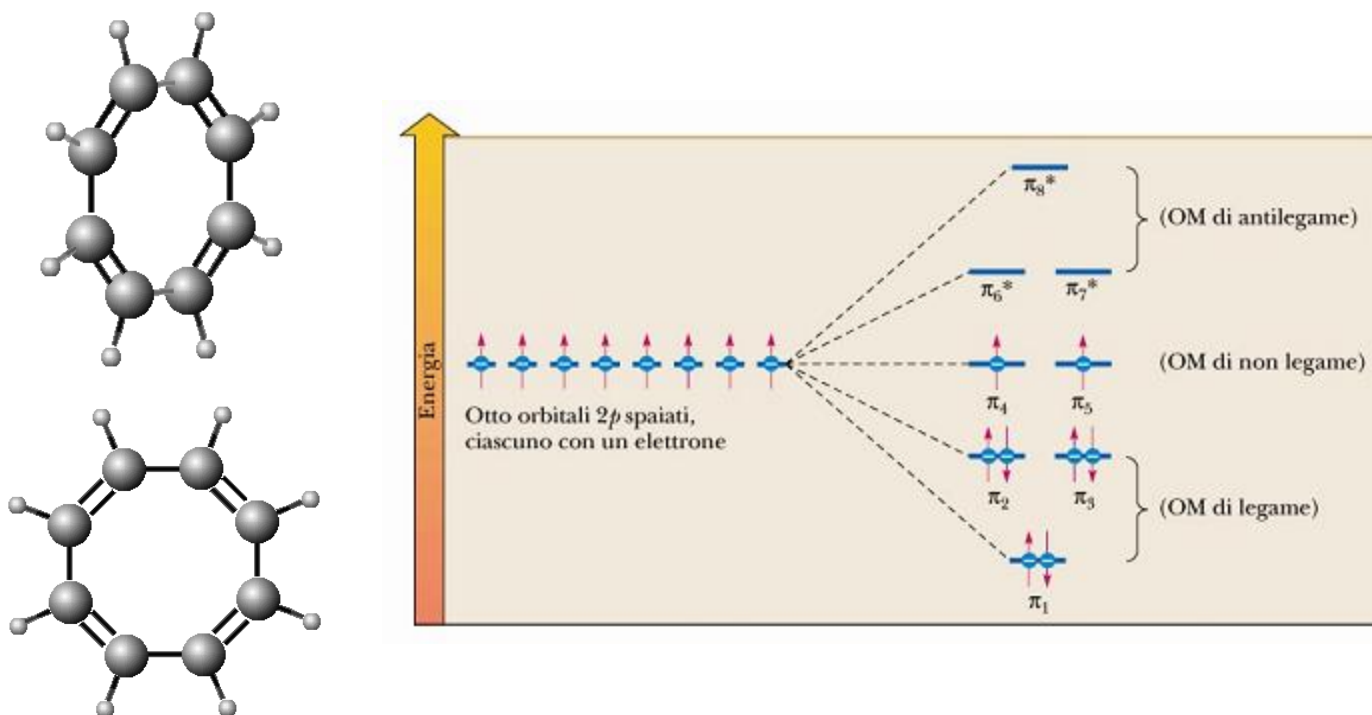


Vista da un lato

Forma reale, non planare: non aromatica

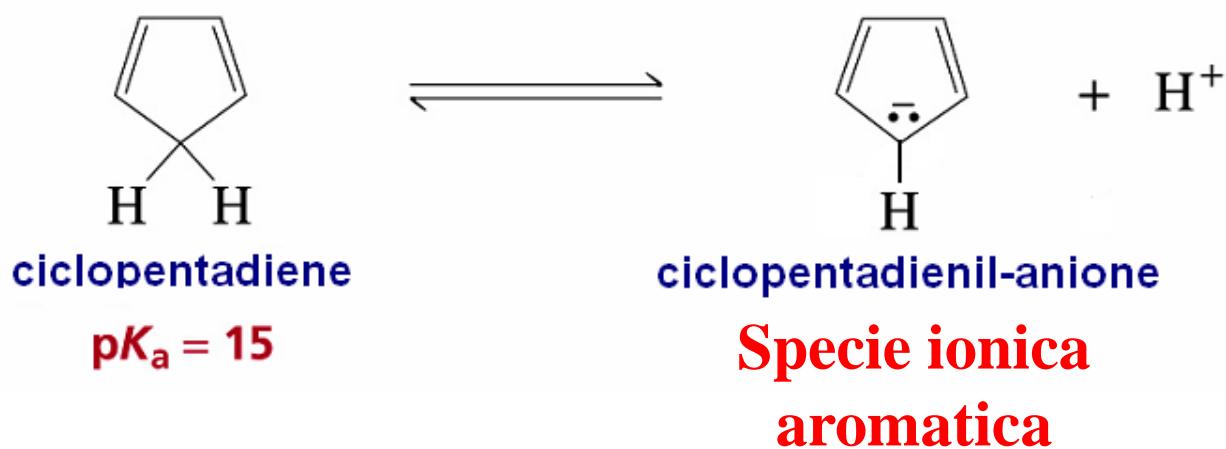
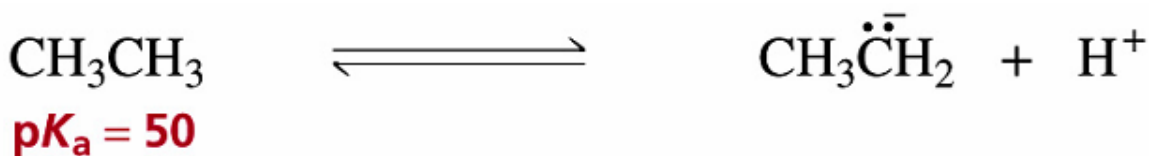


Forma planare, non reale: antiaromatica



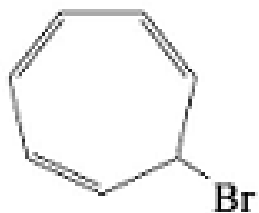
La reattività di una specie è fortemente condizionata dalla possibilità di generare un prodotto con carattere aromatico

Ad esempio, l'acidità di specie che, in seguito alla perdita di un protone, diventano aromatiche è insolitamente elevata



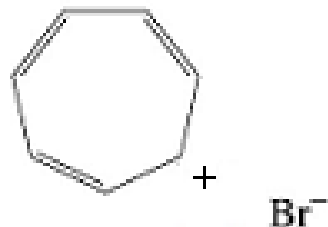
contributi di risonanza

Un altro caso di reattività anomala dovuta alla formazione di specie aromatiche è osservato sugli alogenuri di cicloeptatrienile.



cicloeptatrienil bromuro

forma
covalente

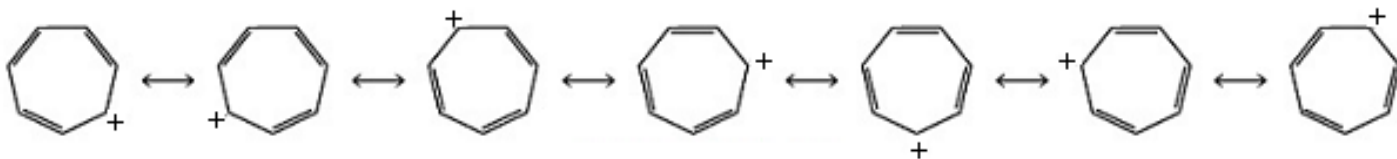


cicloeptatrienil bromuro

forma
ionica

**Specie non
aromatica**

**Il cicloeptatrienil
catione è aromatico**



contributi di risonanza

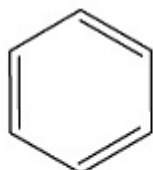
Pertanto il cicloeptatrienil bromuro è solubile in H₂O perché l'aromaticità del catione ciclico consente l'esistenza di questo composto in forma ionica (gli alogenuri alchilici normalmente non sono solubili in H₂O mentre lo sono nei solventi apolari)

Annuleni

Gli idrocarburi monociclici in cui ogni doppio legame è alternato con un legame singolo sono chiamati **annuleni**



ciclobutadiene
[4]-annulene

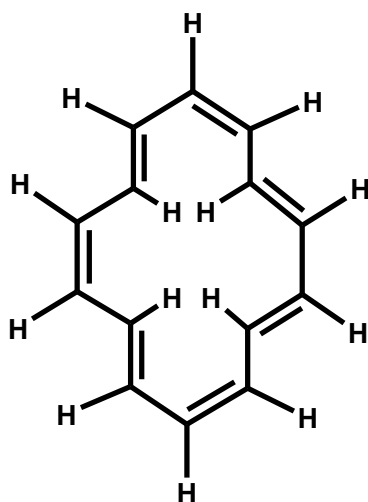


benzene
[6]-annulene

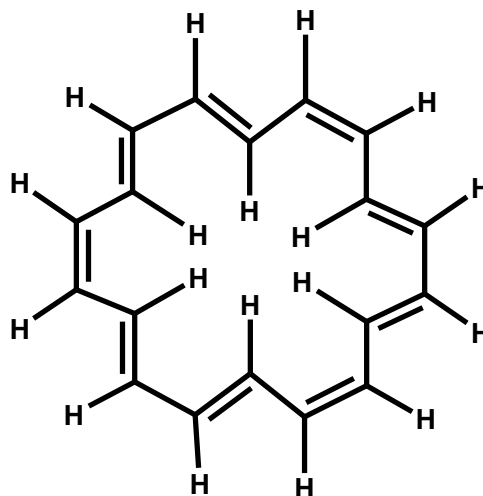


cicloottatetraene
[8]-annulene

Nel nome, il numero riportato tra parentesi si riferisce agli atomi di carbonio che compongono il ciclo



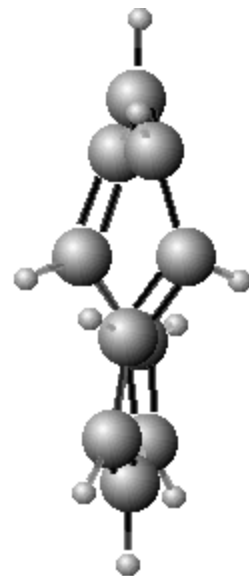
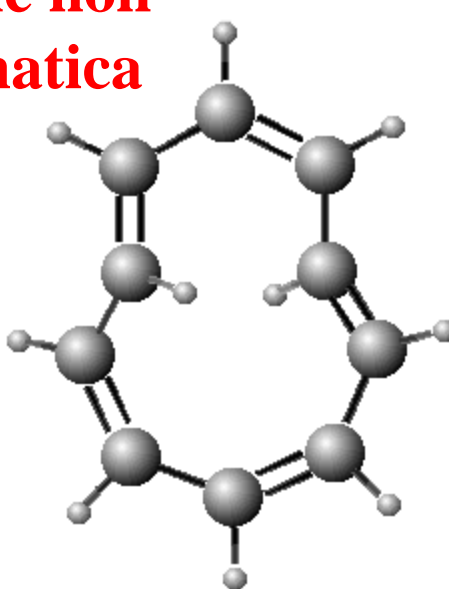
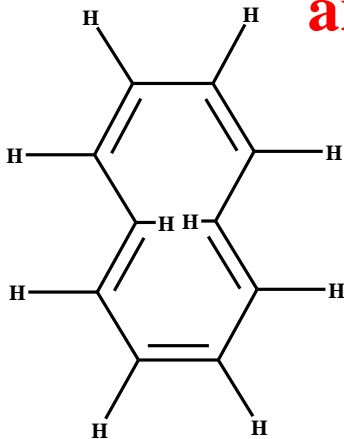
[14]-annulene
14 elettroni π



[18]-annulene
18 elettroni π

questi annuleni sono entrambi **aromatici**

Specie non aromatica

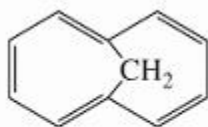


[10]-annulene

10 elettroni π

Il [10]-annulene dovrebbe essere aromatico, ma gli idrogeni che puntano all'interno del ciclo si respingono fortemente perché troppo vicini, rendendo la molecola non planare (e quindi non aromatica).

Invece nel derivato riportato in basso il ponte metilenico consente una conformazione vicina alla planarità e per questo aromatica



[10]annulene a ponte

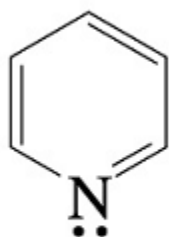


Vista da sopra

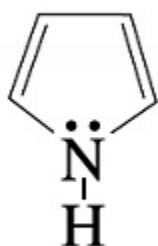


Vista da un lato

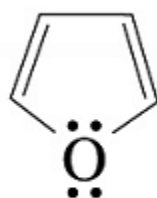
Composti aromatici eterociclici



piridina



pirrolo



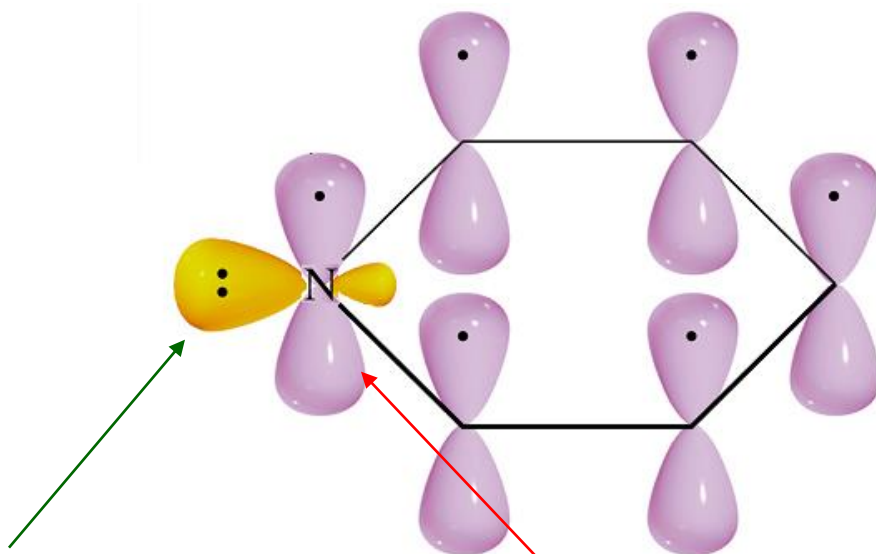
furano



tiofene

I composti **eterociclici** sono composti ciclici nei quali uno o più atomi dell'anello sono di elementi diversi dal carbonio

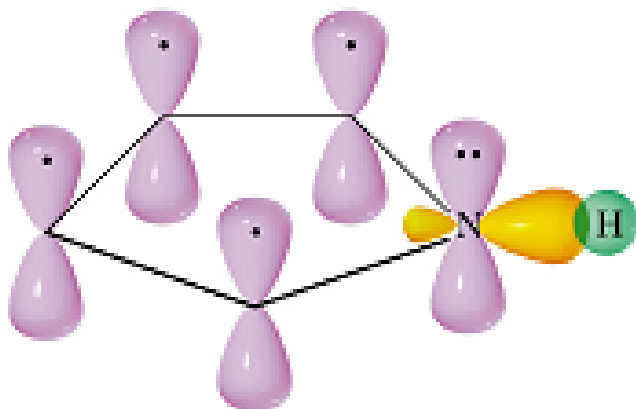
La piridina è aromatica



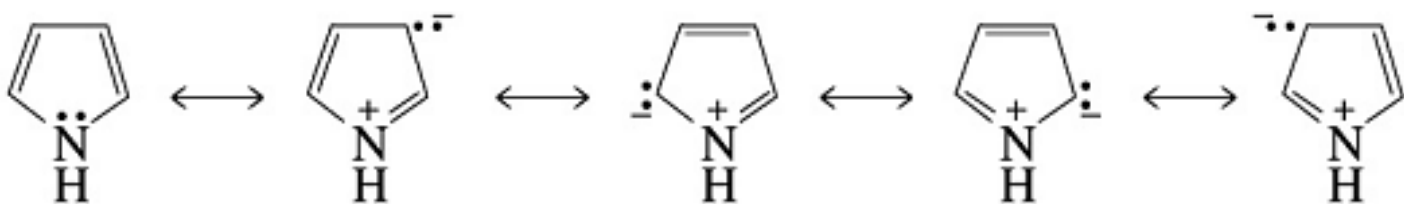
Questa coppia di elettroni è su un orbitale sp^2 , a 90° rispetto all'orbitale **p** non ibridato che ospita uno dei 3 elettroni spaiati dell'atomo di azoto

Nel complesso il ciclo ospita **6 elettroni π** , delocalizzati su **6 atomi**, 5 di carbonio e 1 di azoto (eterociclo **π deficiente** sugli atomi di carbonio)

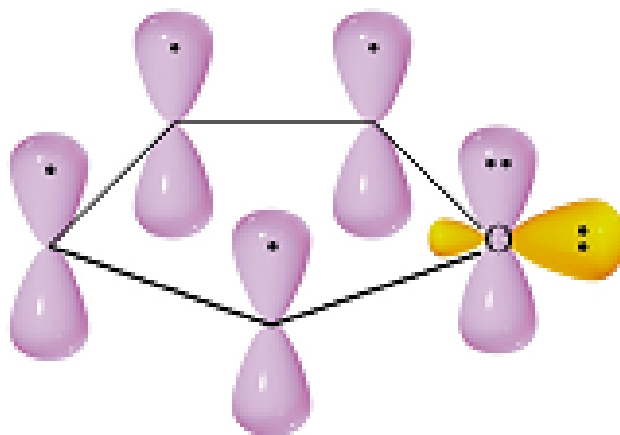
Anche **pirrolo**, **furano** e **tiofene** sono aromatici. In questo caso, però, ogni eteroatomo partecipa alla aromaticità con **2** elettroni invece che **1**. In totale sei elettroni π sono delocalizzati su **5** atomi anulari (eterocicli π eccessivi)



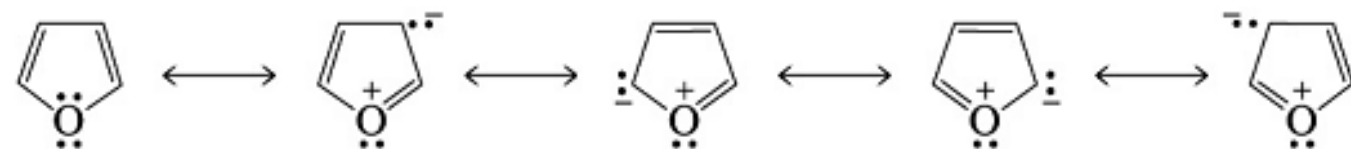
pirrolo



Forme di risonanza

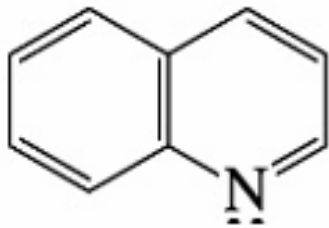


furano

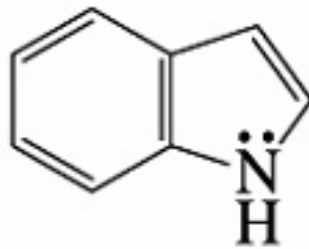


Forme di risonanza

Altri importanti esempi di **composti** **eterociclici aromatici**



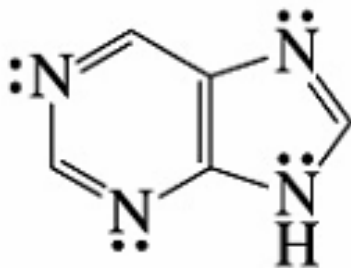
chinolina



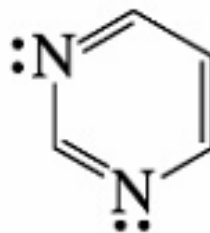
indolo



imidazolo



purina



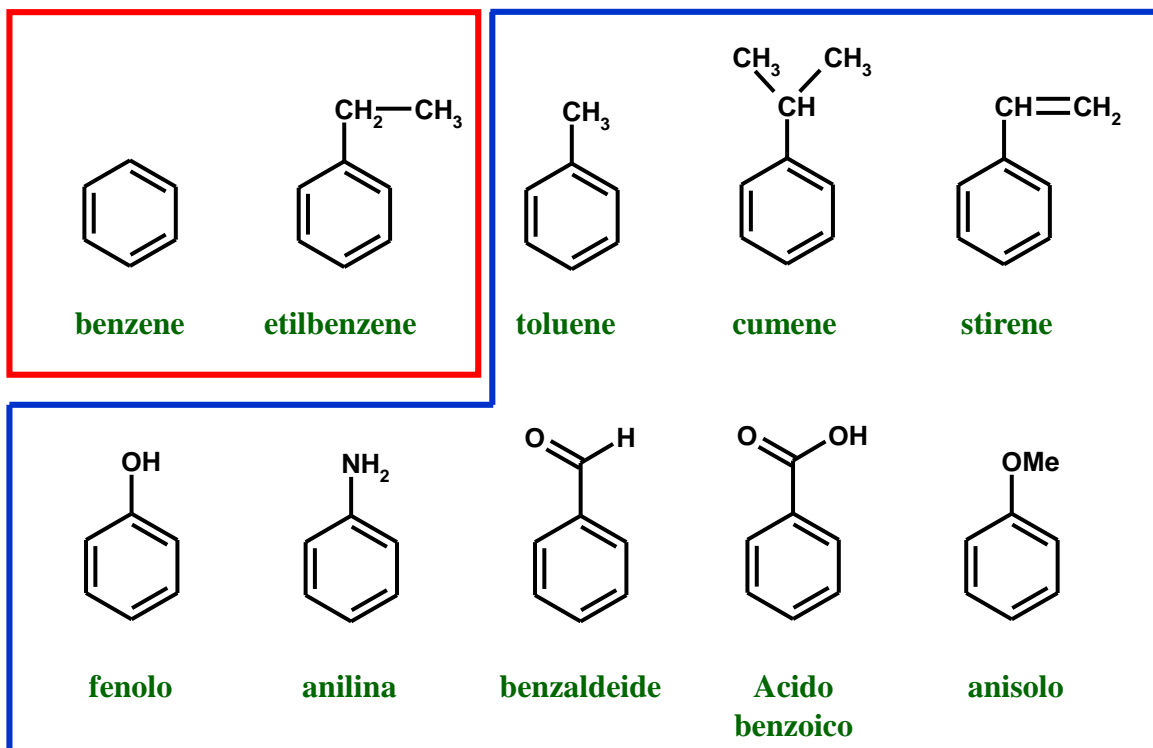
pirimidina

Nomenclatura di derivati del benzene

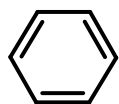
Benzeni monosostituiti

Gli alchil benzeni sono indicati come derivati del benzene:

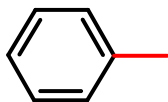
Comunque sono utilizzati molti nomi comuni:



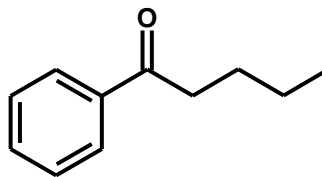
L'anello benzenico inteso come sostituyente prende il nome di **gruppo fenile** (da usare quando nella molecola siano presenti altri gruppi funzionali di elevata priorità)



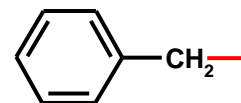
benzene



gruppo fenile



1-fenilpentan-1-one



gruppo benzile

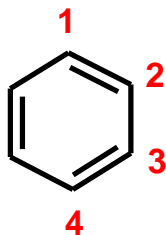
Analogamente, il gruppo derivante dal toluene per allontanamento di un idrogeno, chiamato **gruppo benzile**, può essere identificato come sostituyente in molecole aromatiche più complesse

Benzeni disostituiti

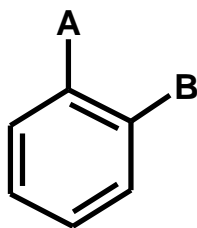
2 sostituenti



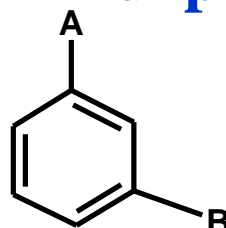
3 possibili isomeri di posizione



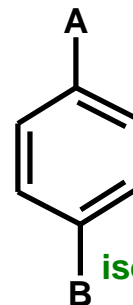
- 1, 2 sostituzione orto
- 1, 3 sostituzione meta
- 1, 4 sostituzione para



isomero orto

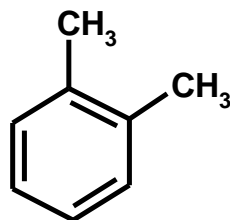


isomero meta

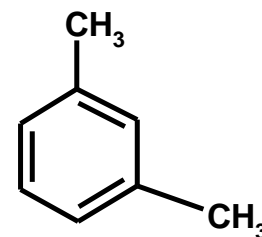


isomero para

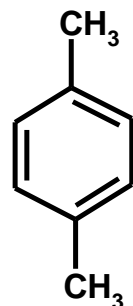
Nome comune dei 3 possibili dimetilbenzeni



orto xilene



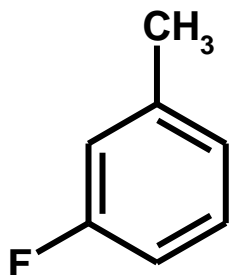
meta xilene



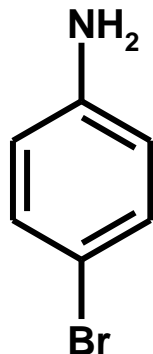
para xilene

1, 2-dimetilbenzene 1, 3-dimetilbenzene 1, 4-dimetilbenzene

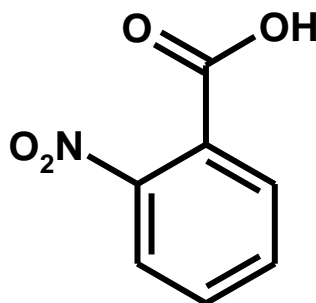
Quando possibile, i composti andranno nominati come derivati del benzene caratterizzati da nome proprio (fenolo, toluene, ecc.) con la numerazione che parte dal sostituito "speciale"



3-fluorotoluene
m-fluorotoluene

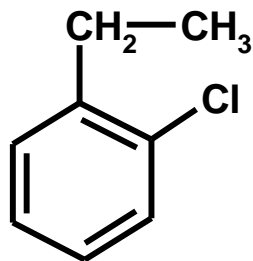


4-bromoanilina
p-bromoanilina

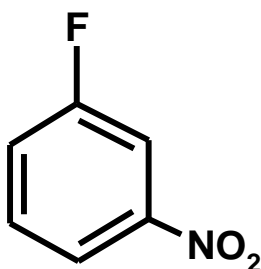


Acido 2-nitrobenzoico
Acido o-nitrobenzoico

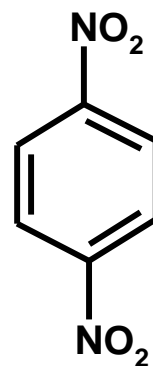
Negli altri casi il nome sarà ottenuto riportando prima con ordine alfabetico i due sostituenti, anticipati dal numero che identifica il punto di inserimento sul ciclo, poi il termine *benzene*. La numerazione parte dal carbonio su cui è inserito il sostituente di più basso ordine alfabetico



1-cloro-2-etilbenzene
o-cloroetilbenzene



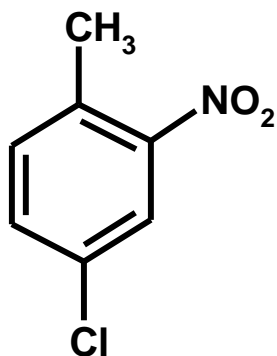
1-fluoro-3-nitrobenzene
m-fluoronitrobenzene



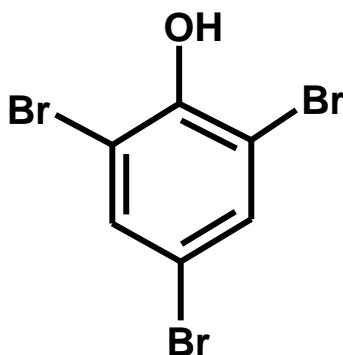
1,4-dinitrobenzene
p-dinitrobenzene

Benzeni polisostituiti

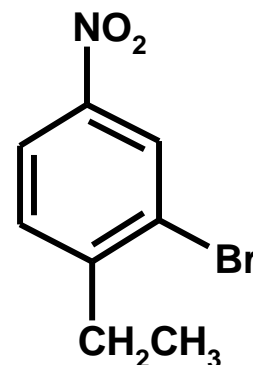
Tutto come per i disostituiti, ma la posizione dei gruppi è definita esclusivamente mediante numerazione che, in caso di assenza di sostituenti “speciali”, deve implicare il più basso valore della somma degli indici.



4-cloro-2-nitrotoluene



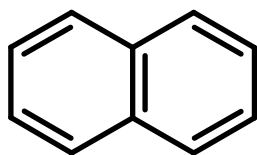
2,4,6-tribromofenolo



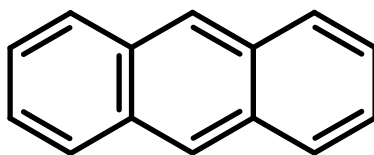
2-bromo-1-etil-4-nitrobenzene

Nomenclatura di derivati di idrocarburi polinucleari aromatici

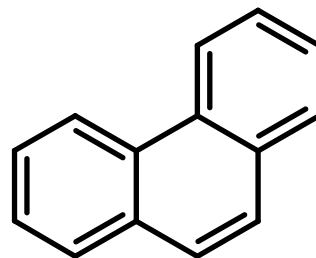
idrocarburi polinucleari aromatici (IPA):
idrocarburi contenenti due o più anelli benzenici fusi



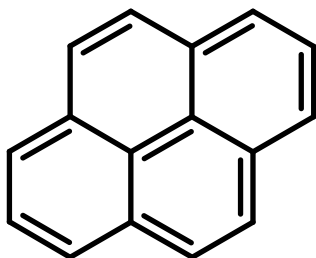
naftalene



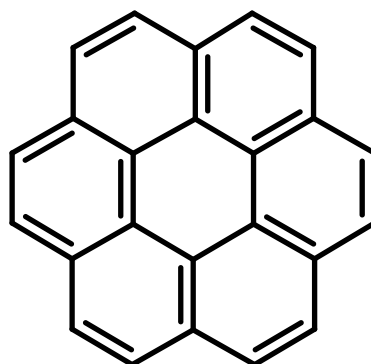
antracene



fenantrene

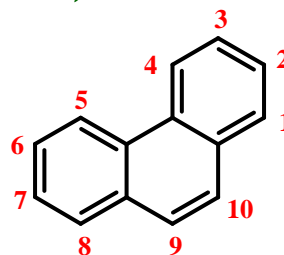
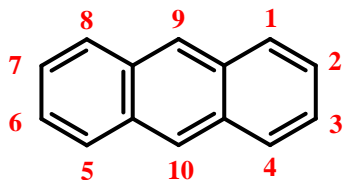
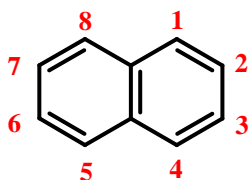


pirene

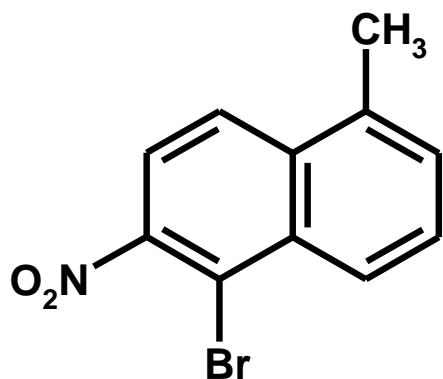


coronene

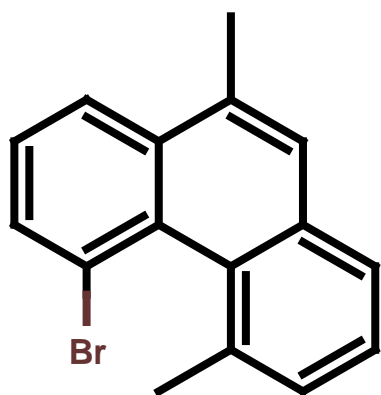
Non vanno numerati gli atomi di carbonio in comune tra due o più anelli (perchè non possono portare sostituenti)



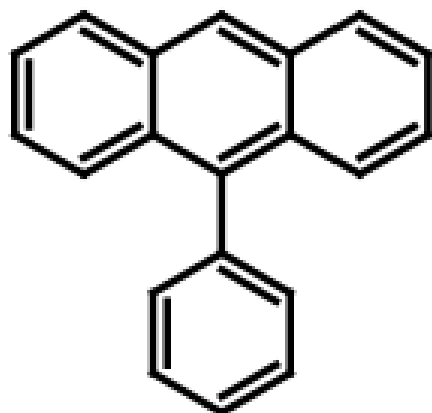
Le regole di nomenclatura sono quelle già descritte per i benzeni polisostituiti



1-bromo-5-metil-2-nitronaftalene



5-bromo-4,9-dimetil-fenantrene



9-fenilantracene