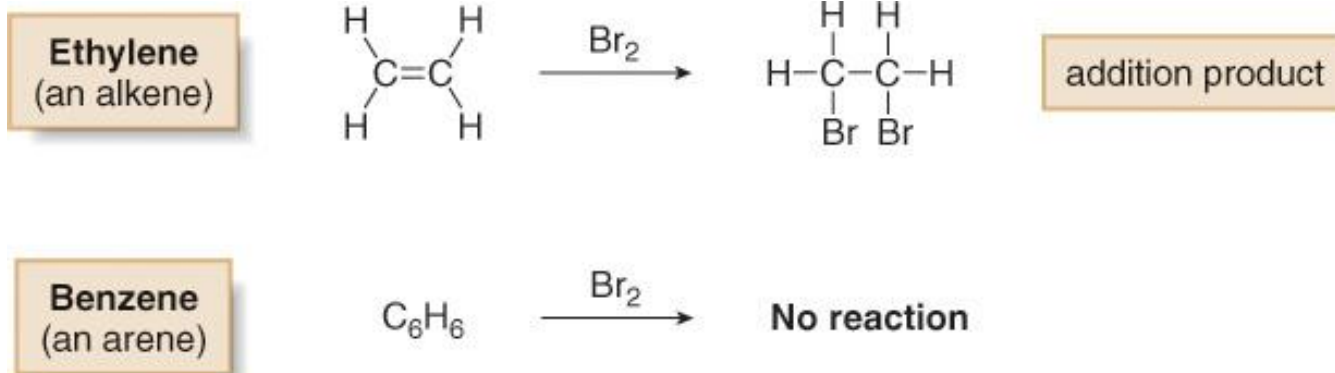


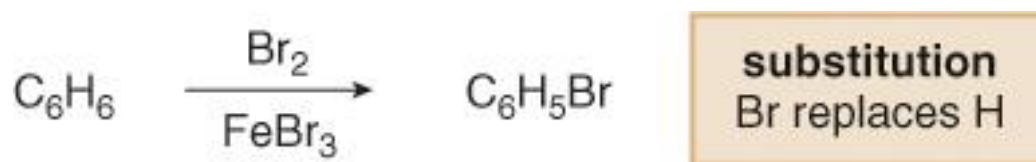
# **Benzene e composti aromatici**

# Fondamenti

- Il benzene ( $C_6H_6$ ) è l'idrocarburo aromatico (o arene) più semplice.
- Il benzene è un idrocarburo fortemente insaturo.
- A differenza di idrocarburi insaturi come gli alcheni, gli alchini, i dieni, che danno facilmente reazioni di addizione, il benzene non ha lo stesso comportamento.

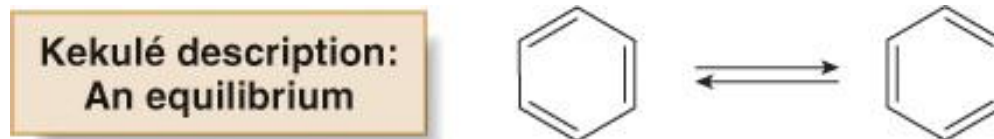


- Il benzene non reagisce con il bromo, se non in presenza di  $\text{FeBr}_3$  (un acido di Lewis), e la reazione è una sostituzione, non un'addizione.



- Le strutture del benzene devono tener conto dell'alto grado di insaturazione e della sua mancanza di reattività verso l'addizione elettrofila.
- **August Kekulé** propose che il benzene fosse una miscela di due composti in rapido equilibrio, ognuno dei quali aveva un anello a sei termini con tre legami  $\pi$  alternati.
- Nella descrizione di Kekulé, il legame tra due atomi di carbonio nel benzene è alternativamente un doppio legame ed un legame singolo.

- Queste strutture sono note come **strutture di Kekulé**.



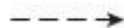
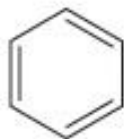
- Sebbene il benzene sia ancora disegnato come un anello a sei termini con tre legami  $\pi$  alternati, in realtà non c'è alcun equilibrio tra i due composti sopra citati.
- **L'attuale descrizione del benzene è basata sulla risonanza e sulla delocalizzazione degli elettroni a causa della sovrapposizione degli orbitali.**
- Nel diciannovesimo secolo, molti composti con proprietà simili a quelli del benzene vennero isolati da fonti naturali. Poiché questi composti hanno un caratteristico odore forte, furono chiamati composti aromatici. Si deve notare, comunque, che sono le loro proprietà chimiche, e non l'odore, a renderli particolari.

# La struttura del benzene

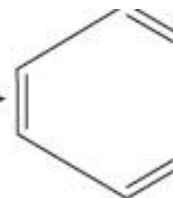
La struttura proposta per il benzene deve tener conto dei seguenti fatti:

1. Contiene un anello a sei termini e tre insaturazioni.
2. E' planare.
3. Tutti i legami C—C sono uguali.

Le strutture di Kekulé soddisfano i primi due criteri ma non il terzo, perchè avere tre legami  $\pi$  alternati significa che il benzene dovrebbe avere tre doppi legami corti intervallati da tre legami singoli più lunghi.



short bond  
(exaggerated)



long bond  
(exaggerated)

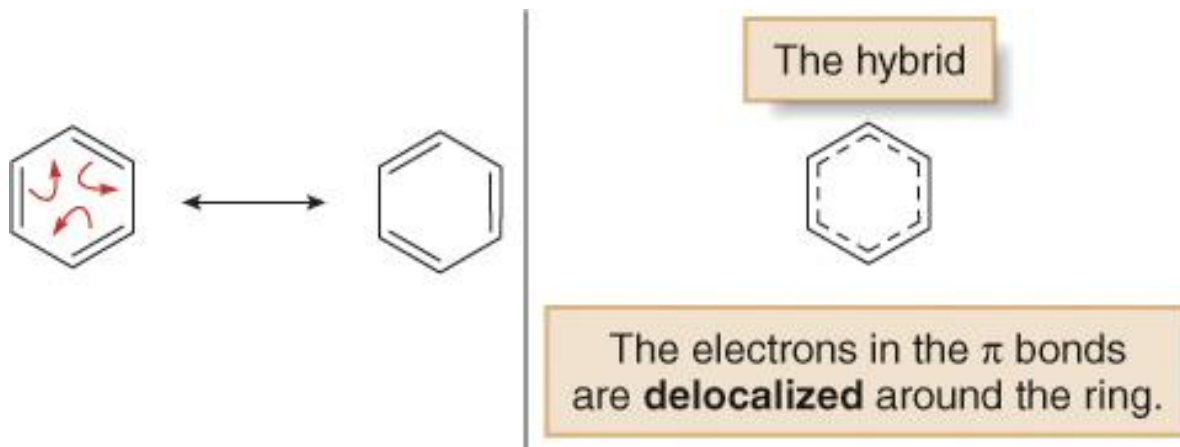


- three short bonds
- three long bonds

This structure implies that the C—C bonds should have **two different lengths**.

## La risonanza

- La descrizione della risonanza del benzene viene fatta con due strutture di Lewis equivalenti, ognuna con tre doppi legami alternati a tre singoli.
- **La vera struttura del benzene è un ibrido di risonanza di due strutture di Lewis, con una linea tratteggiata dell'ibrido indicante la posizione dei legami  $\pi$ .**
- Noi useremo una delle due strutture di Lewis e non l'ibrido per disegnare il benzene. Questo renderà più facile tenere conto dei doppietti elettronici dei legami  $\pi$  (gli elettroni).



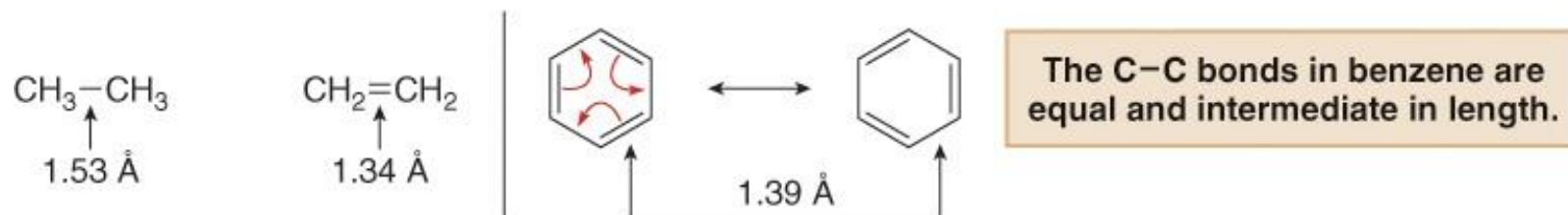
- Poichè ogni legame  $\pi$  ha due elettroni, il benzene ha sei elettroni  $\pi$ .

Some texts draw benzene as a hexagon with an inner circle:

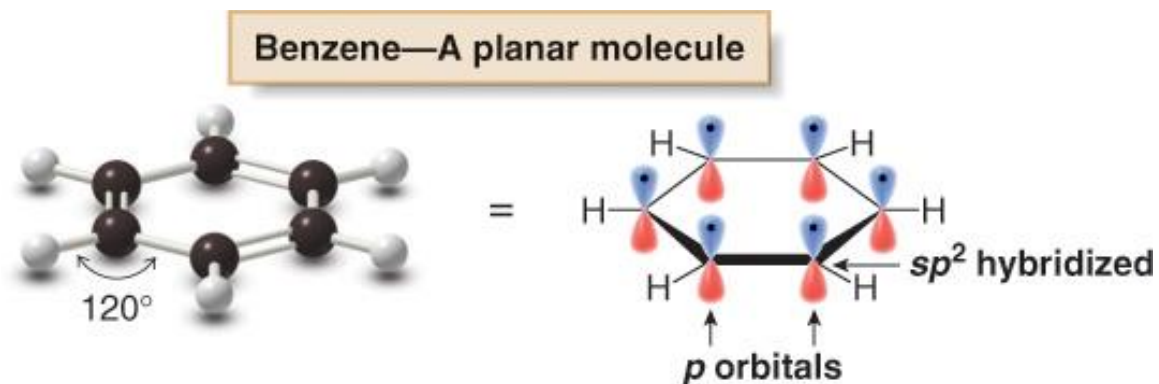


The circle represents the **six  $\pi$  electrons**, distributed over the six atoms of the ring.

- Nel benzene, la reale lunghezza di legame (1.39 Å) è intermedia tra il legame carbonio—carbonio singolo (1.53 Å) e il legame carbonio—carbonio doppio (1.34 Å).



## *Ibridazione e orbitali*



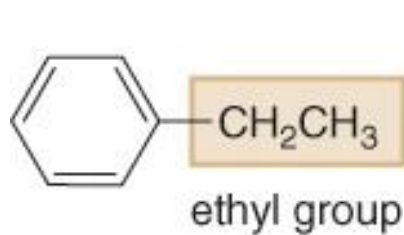
- I sei elettroni  $\pi$  del benzene lo rendono ricco di elettroni e quindi reattivo nei riguardi degli elettrofili.



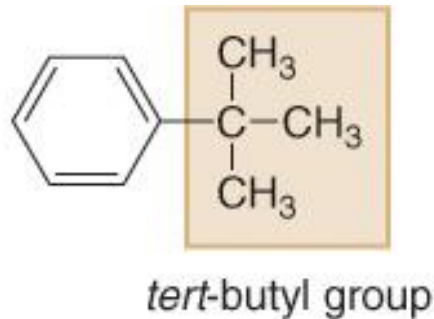
# Nomenclatura dei derivati del benzene

## Benzeni monosostituiti

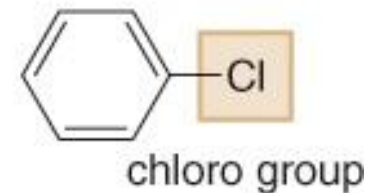
- Per denominare un anello benzenico monosostituito, si denomina il sostituente e si aggiunge la parola benzene.



ethylbenzene



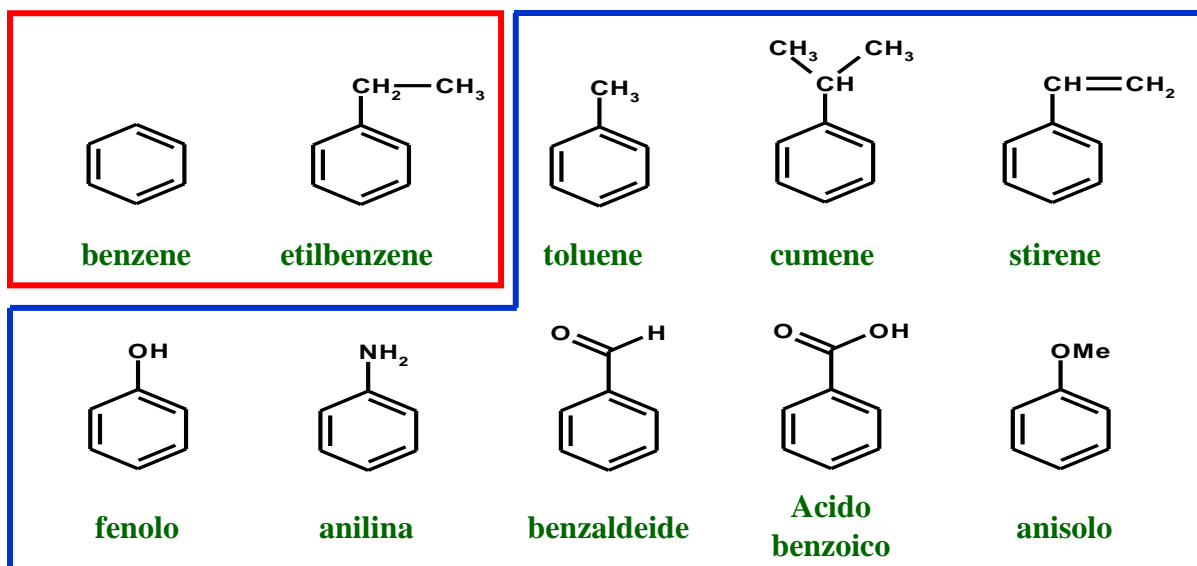
*tert*-butylbenzene



chlorobenzene

## Benzeni monosostituiti

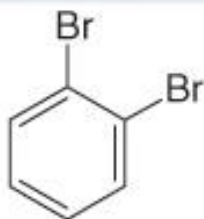
- Molti benzeni monosostituiti hanno nomi comuni che dobbiamo comunque conoscere.



## Benzeni disostituiti

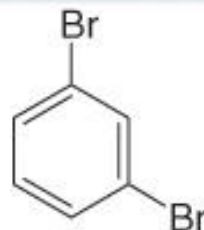
- Ci sono tre diversi modi di legare due gruppi a un nucleo benzenico, e un prefisso **orto**, **meta**, o **para** viene usato per indicare la posizione relativa dei due sostituenti.

1,2-disubstituted benzene  
**ortho** isomer



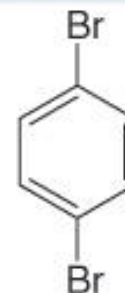
*ortho*-dibromobenzene  
or  
*o*-dibromobenzene  
or 1,2-dibromobenzene

1,3-disubstituted benzene  
**meta** isomer



*meta*-dibromobenzene  
or  
*m*-dibromobenzene  
or 1,3-dibromobenzene

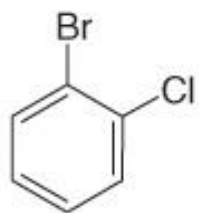
1,4-disubstituted benzene  
**para** isomer



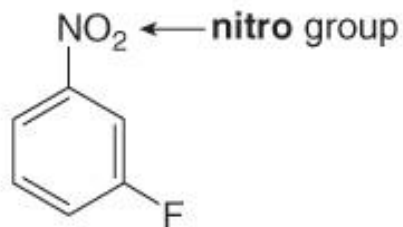
*para*-dibromobenzene  
or  
*p*-dibromobenzene  
or 1,4-dibromobenzene

- Se i due gruppi legati al nucleo benzenico sono differenti, si mettono in ordine alfabetico i nomi dei sostituenti che precedono la parola benzene.
- Se uno dei sostituenti è parte di un nome comune di un benzene monosostituito, denominare la molecola come un suo derivato.

Alphabetize two different substituent names:

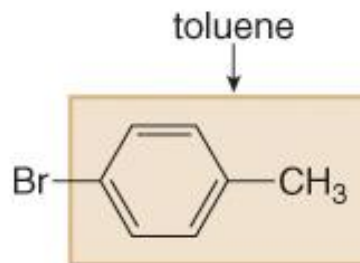


*o*-bromochloro-  
benzene

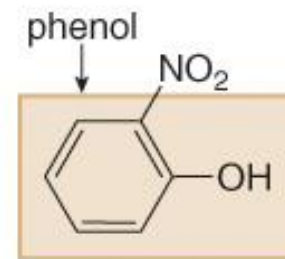


*m*-fluoronitro-  
benzene

Use a common root name:



*p*-bromotoluene

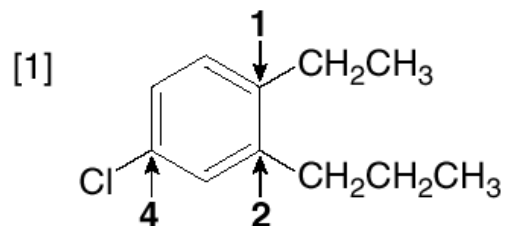


*o*-nitrophenol

## Benzeni polisostituiti

Per tre o più sostituenti sul nucleo benzenico:

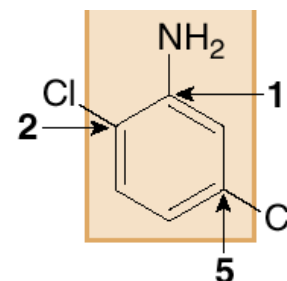
1. La numerazione deve dare i **numeri più piccoli possibile** per l'anello benzenico.
2. Mettere in **ordine alfabetico** i nomi dei sostituenti.
3. Se i sostituenti sono parte di un nome comune, denominare la molecola come un derivato di questo benzene sostituito. Il sostituente che caratterizza il nome del composto è collocato in posizione 1.



- Assign the lowest set of numbers.
- Alphabetize the names of all the substituents.

**4-chloro-1-ethyl-2-propylbenzene**

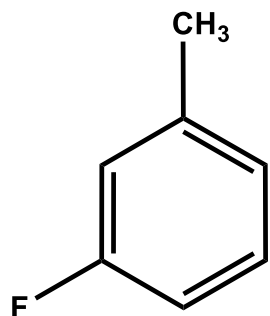
[2]



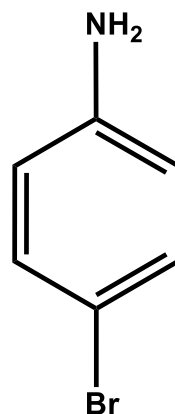
- Name the molecule as a derivative of the common root **aniline**.
- Designate the position of the NH<sub>2</sub> group as "1," and then assign the lowest possible set of numbers to the other substituents.

**2,5-dichloroaniline**

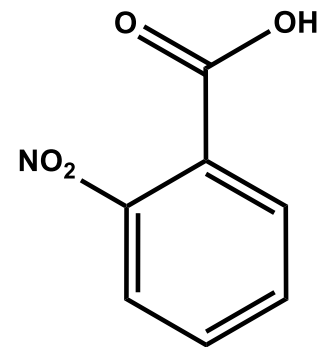
# ESEMPI



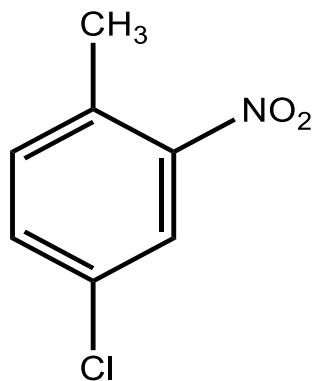
**3-fluorotoluene**  
**m-fluorotoluene**



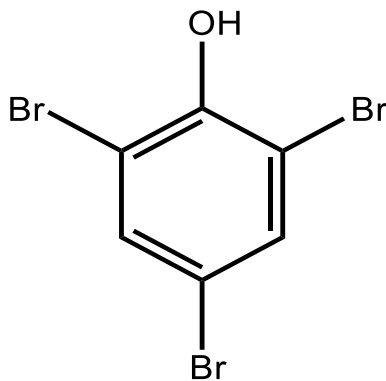
**4-bromoanilina**  
**p-bromoanilina**



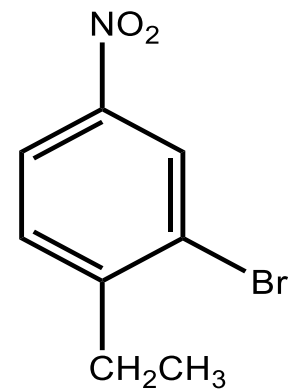
**Acido 2-nitrobenzoico**  
**Acido o-nitrobenzoico**



**4-cloro-2-nitrotoluene**



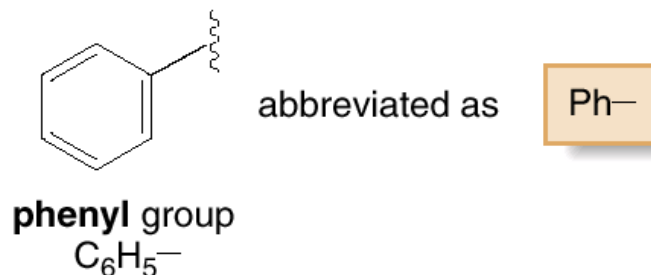
**2,4,6-tribromofenolo**



**2-bromo-1-etil-4-nitrobenzene**

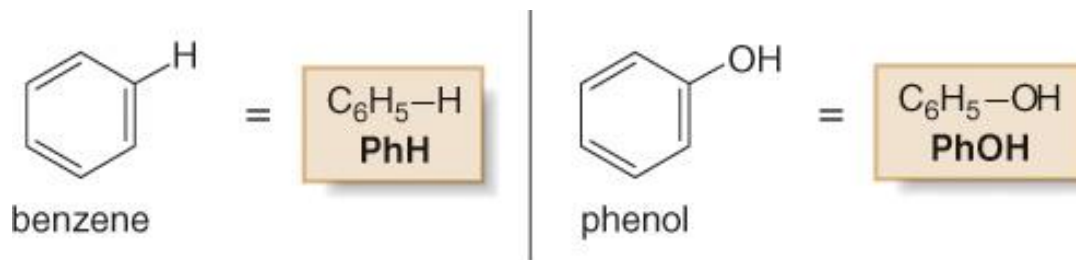
## Denominare gli anelli aromatici come sostituenti

- Un sostituyente benzenico è chiamato **gruppo fenile**, e in una struttura può essere abbreviato come “**Ph-**”.

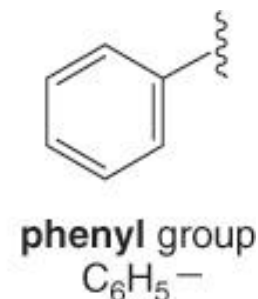
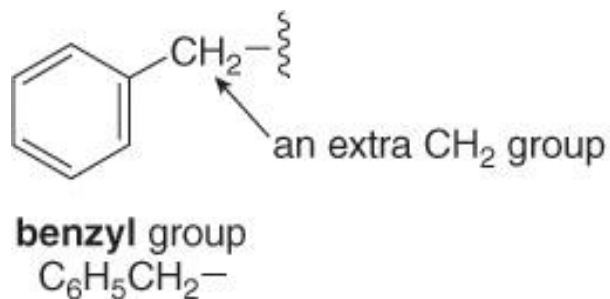


- A phenyl group ( $C_6H_5-$ ) is formed by removing one hydrogen from benzene ( $C_6H_6$ ).

- Conseguentemente, il benzene può essere rappresentato come **PhH**, ed il **fenolo** sarà **PhOH**.

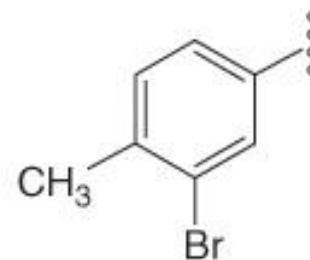
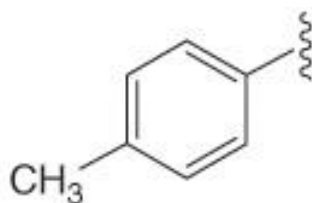


- Il **gruppo benzilico**, un altro sostituito comune che contiene un anello benzenico, differisce dal gruppo fenile.



- I sostituenti derivati da altri anelli aromatici sono chiamati collettivamente **gruppi arilici**.

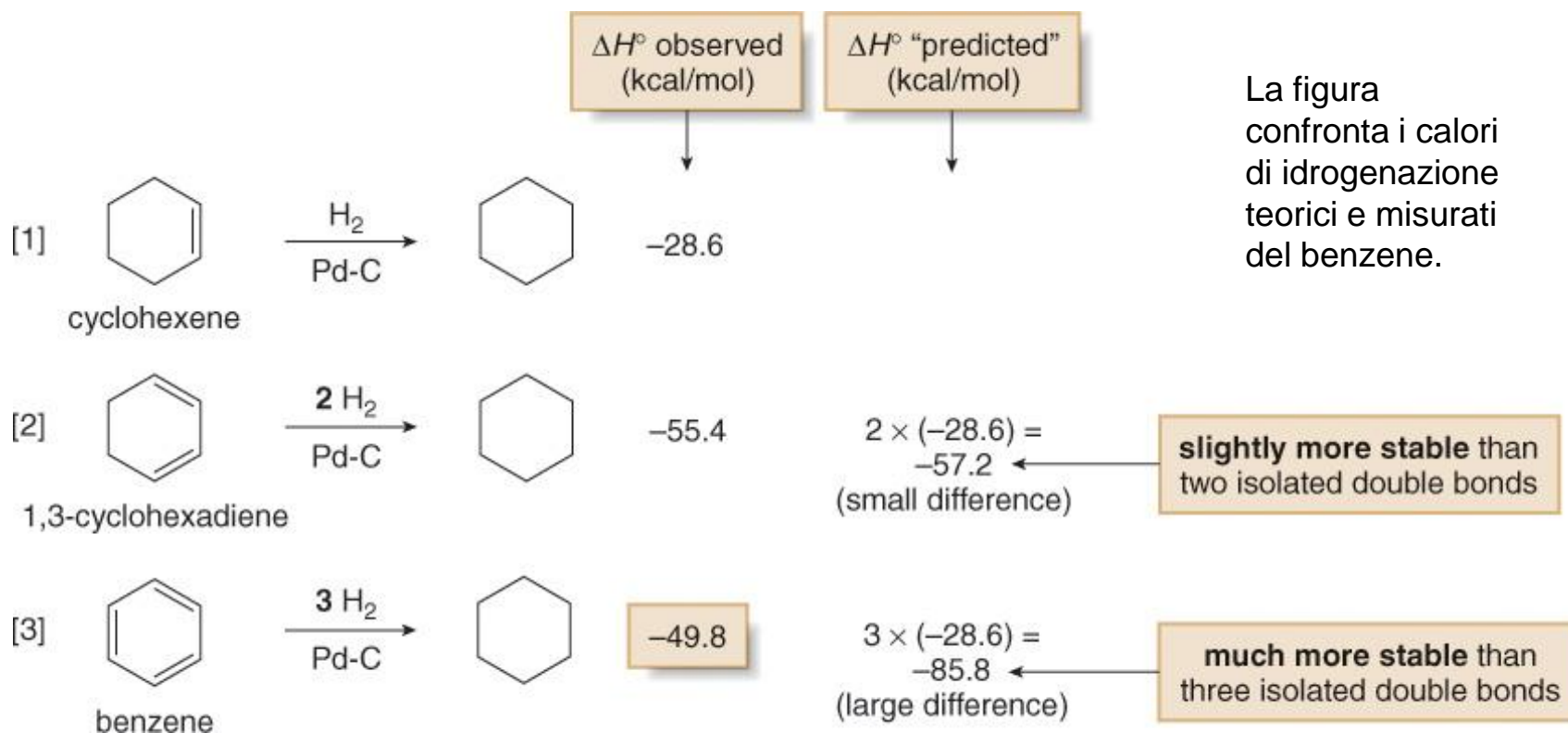
Examples of aryl groups



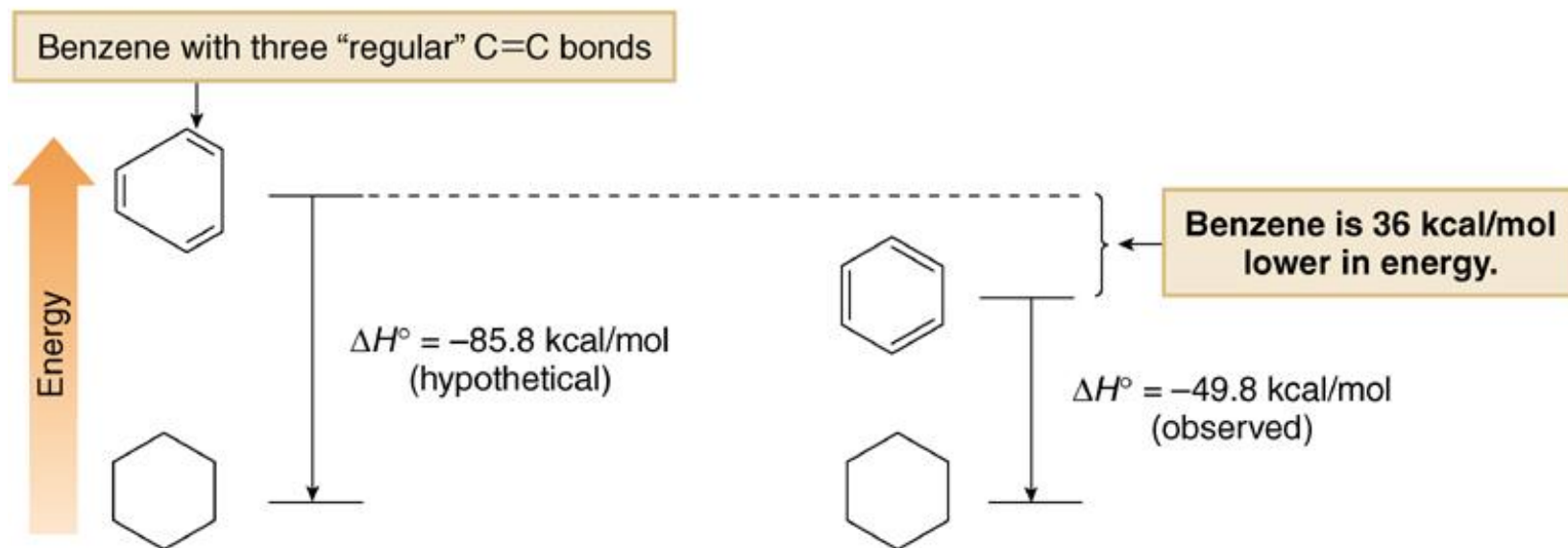


# La particolare stabilità del benzene

- Considerare i calori di idrogenazione del cicloesene, 1,3-cicloesadiene e del benzene, i quali danno tutti cicloesano se trattati con eccesso di idrogeno in presenza di catalizzatori metallici.

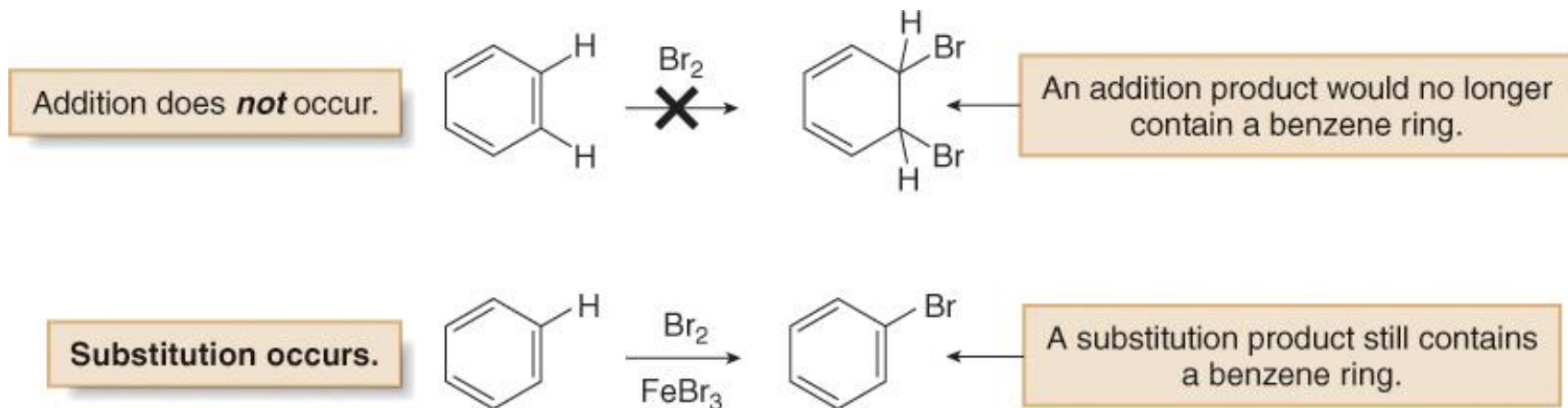


- Il basso calore di idrogenazione del benzene indica che il benzene è particolarmente stabile, anche più dei polieni coniugati. Questa particolare stabilità è caratteristica dei composti aromatici.



La grande differenza dei calori di idrogenazione sperimentali e calcolati per il benzene non può essere spiegata solo sulla base della risonanza e della coniugazione.

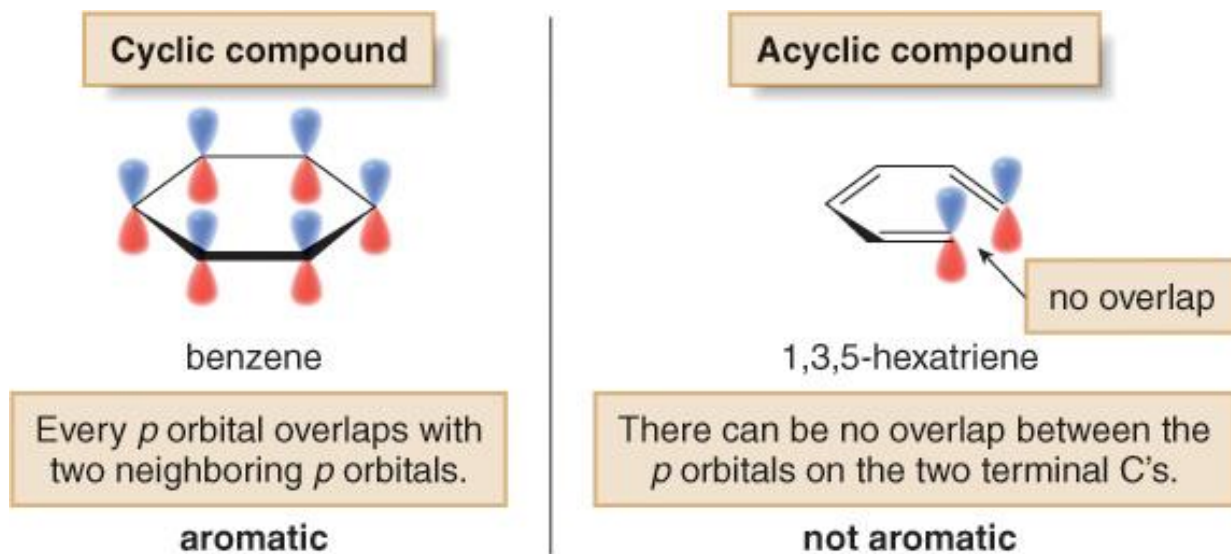
- Il comportamento chimico particolare del benzene non è limitato all'idrogenazione. Il benzene non dà le reazioni di addizione tipiche di altri composti altamente insaturi, compresi i dieni coniugati.
- Il benzene non reagisce con  $\text{Br}_2$  a dare un prodotto di addizione. Invece, in presenza di un acido di Lewis, il bromo sostituisce un atomo di idrogeno, dando quindi **un prodotto che mantiene l'anello benzenico**.



# I criteri per l'aromaticità. La regola di Hückel

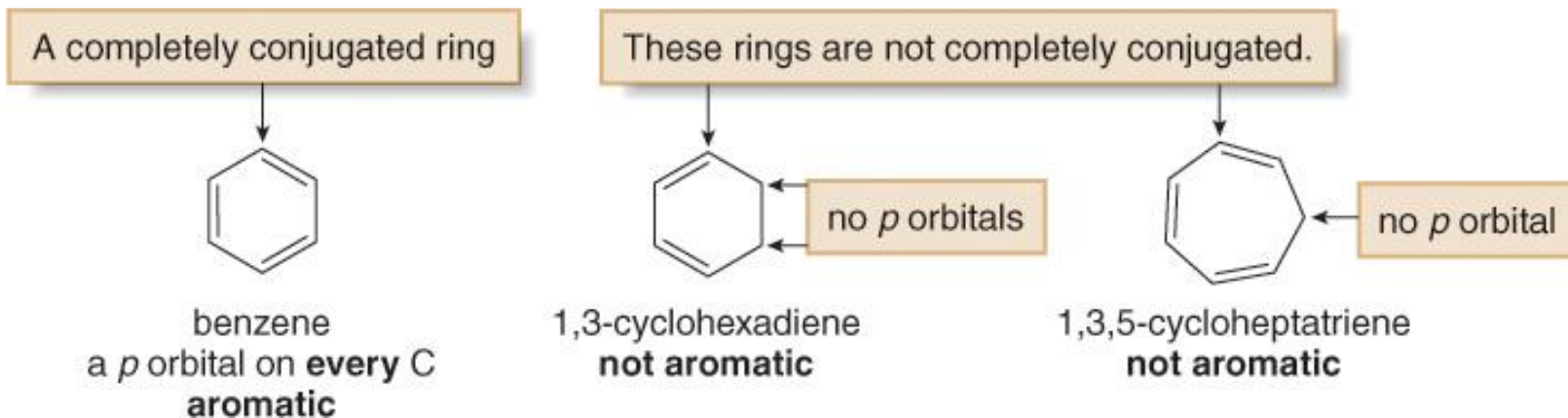
**Quattro criteri strutturali** devono essere soddisfatti perchè un composto possa essere considerato **aromatico**.

**[1] Una molecola deve essere ciclica.**



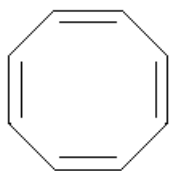
**Perchè un composto sia aromatico, ogni orbitale  $p$  deve sovrapporsi agli orbitali  $p$  degli atomi adiacenti.**

[2] Una molecola deve essere completamente coniugata. Tutti gli atomi che fanno parte del ciclo devono avere un orbitale p (ibridazione  $sp^2$ )

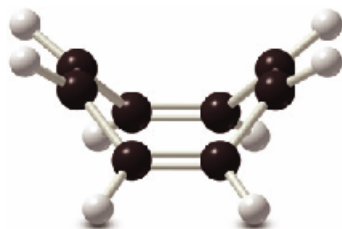


## [2] Una molecola deve essere planare.

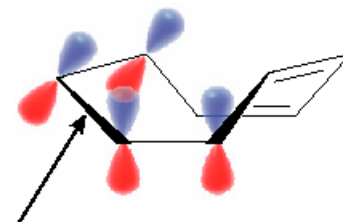
Tutti gli **orbitali  $p$  adiacenti devono essere allineati** in modo che la densità elettronica  $\pi$  possa essere delocalizzata.



cyclooctatetraene  
**not aromatic**

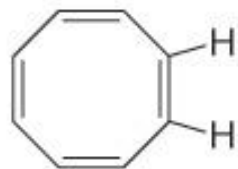


a tub-shaped,  
eight-membered ring

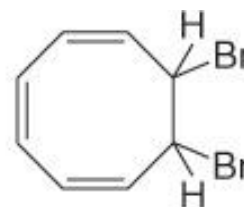
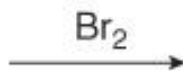


Adjacent  $p$  orbitals cannot overlap.  
Electrons cannot delocalize.

Poichè il cicloottatetraene non è planare, non è aromatico, e dà luogo a reazioni di addizione tipiche degli alcheni.



cyclooctatetraene



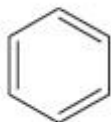
**addition product**

[4] Una molecola deve soddisfare la **regola di Hückel**, e contenere un numero particolare di elettroni  $\pi$ .

**Regola di Hückel** : deve contenere un numero di elettroni pari a  $(4n+2) \pi$ , con  $n= 0,1,2 \dots$

Il benzene è aromatico e particolarmente stabile perchè contiene 6 elettroni  $\pi$ . Il ciclobutadiene è **antiaromatico** e particolarmente instabile perchè contiene 4 elettroni  $\pi$ .

Benzene  
An aromatic compound



$$4n + 2 = 4(1) + 2 = 6 \pi \text{ electrons} \\ \text{aromatic}$$

Cyclobutadiene  
An antiaromatic compound



$$4n = 4(1) = 4 \pi \text{ electrons} \\ \text{antiaromatic}$$

**Notare che la regola di Hückel si riferisce al numero di elettroni  $\pi$ , non al numero di atomi in un particolare anello.**

---

0	2
1	6
2	10
3	14
4, etc.	18

---



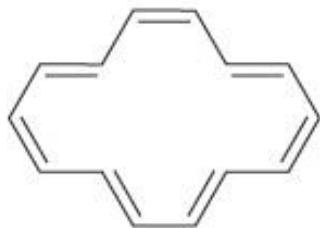
**Considerando l'aromaticità, tutti i composti possono essere classificati in tre categorie:**

- 1. Aromatico** — Un composto ciclico, planare, completamente coniugato con  $4n + 2$  elettroni  $\pi$ .
- 2. Antiaromatico** — Un composto ciclico, planare, completamente coniugato con  $4n$  elettroni  $\pi$ .
- 3. Non aromatico** — Un composto a cui manca uno o più dei seguenti requisiti per l'aromaticità: essere ciclico, essere planare, e completamente coniugato.

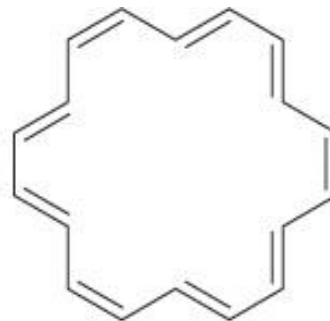
# Esempi di composti aromatici

## Composti aromatici monociclici

- Anelli completamente coniugati più grandi del benzene sono anch'essi aromatici se sono planari e se hanno  $4n + 2$  elettroni  $\pi$ .
- Idrocarburi monociclici con doppi legami alternati a legami singoli sono chiamati **annuleni**.
- Per denominare un annulene, indicare il numero in parentesi ed aggiungere la parola annulene.



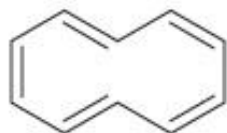
[14]-annulene  
 $4n + 2 = 4(3) + 2 =$   
14  $\pi$  electrons  
**aromatic**



[18]-annulene  
 $4n + 2 = 4(4) + 2 =$   
18  $\pi$  electrons  
**aromatic**

- Il **[10]-annulene** ha 10 elettroni  $\pi$ , il che soddisfa la regola di Hückel, ma una molecola planare posizionerebbe i due atomi di idrogeno all'interno dell'anello, troppo vicini fra loro. Per diminuire questa interazione la molecola si distorce.
- Quindi il **[10]-annulene** non è planare, i 10 elettroni  $\pi$  non possono delocalizzarsi su tutto l'anello e **non è aromatico**.

[10]-Annulene fits Hückel's rule,  
but it's **not planar**.



[10]-annulene  
10  $\pi$  electrons  
**not aromatic**

=

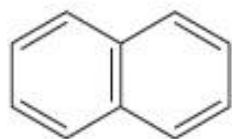
The molecule puckers to keep  
these H's further away from each other.



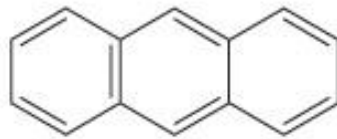
3-D representation

## Composti aromatici policiclici

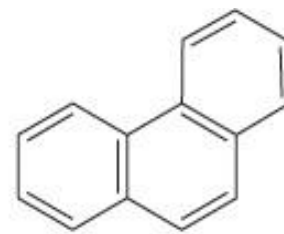
- Due o più anelli a sei termini con doppi legami alternati a legami singoli possono essere fusi a formare idrocarburi policiclici aromatici (IPA).
- Ci sono due diversi modi di unire tre anelli insieme, per formare l'antracene ed il fenantrene.



naphthalene  
10  $\pi$  electrons



anthracene  
14  $\pi$  electrons



phenanthrene  
14  $\pi$  electrons

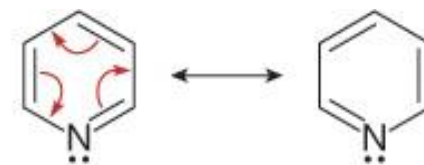
- Se il numero degli anelli benzenici fusi aumenta, il numero delle strutture di risonanza aumenta. Il naftalene è un ibrido di tre strutture di risonanza mentre il benzene è un ibrido di due.

Three resonance structures  
for naphthalene

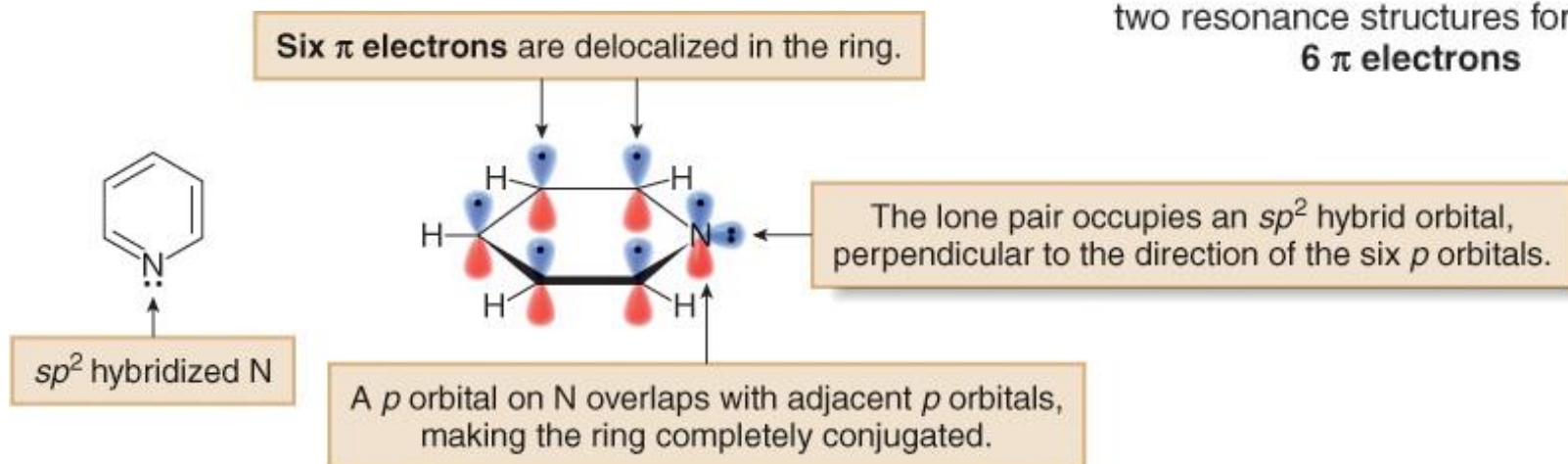


## Eterocicli aromatici

- Gli eterocicli contenenti ossigeno, azoto o zolfo, possono essere aromatici.
- In presenza di eteroatomi, dobbiamo determinare se la coppia solitaria è localizzata sull'eteroatomo o è parte del sistema  $\pi$  delocalizzato.
- Un esempio di un eterociclo aromatico è **la piridina**.

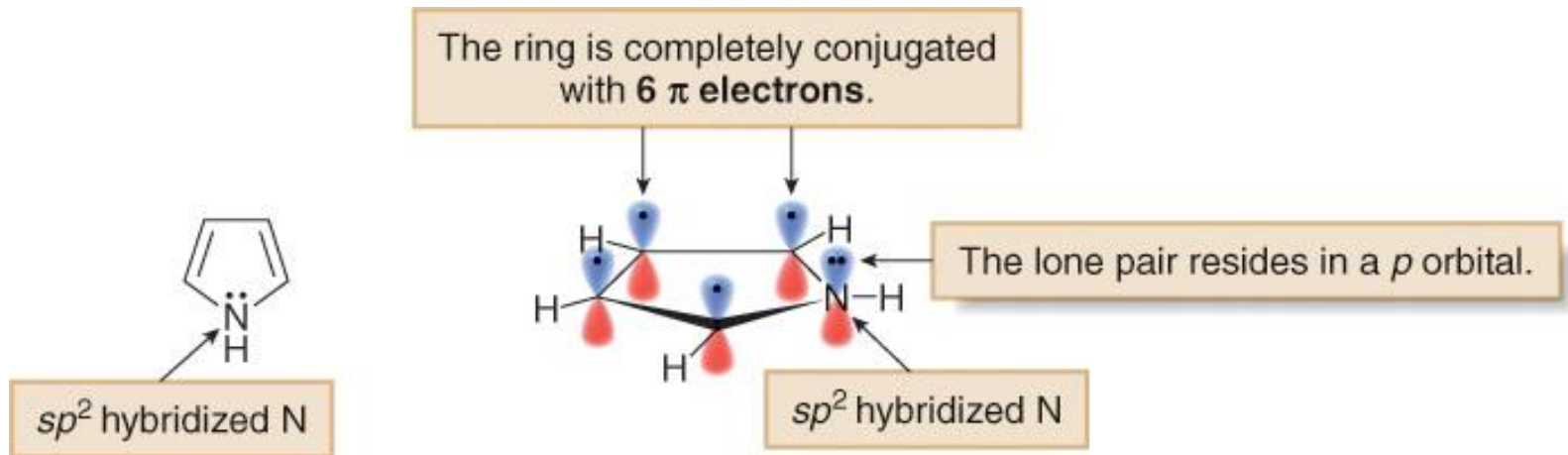


two resonance structures for pyridine  
6  $\pi$  electrons



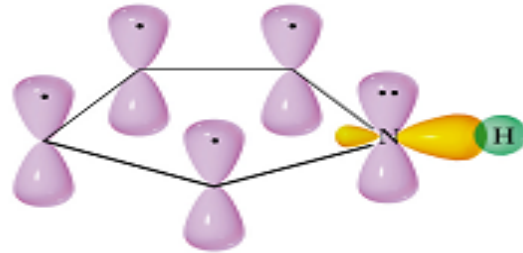
## Il pirrolo

- Il **pirrolo** è un altro esempio di un eterociclo aromatico. Esso contiene un anello a cinque termini con due legami  $\pi$  e un atomo di azoto.
- Il pirrolo ha un orbitale  $p$  su ogni atomo adiacente, e quindi è completamente coniugato.
- Il pirrolo ha sei elettroni  $\pi$  — quattro dai legami  $\pi$  e due dal doppietto elettronico.

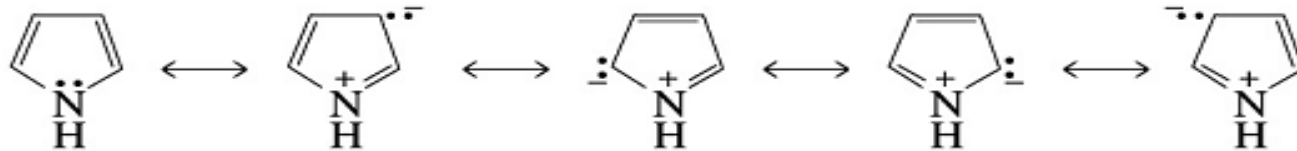


- Il pirrolo è ciclico, planare, completamente coniugato, e ha  $(4n+2)$  elettroni  $\pi$ , e quindi è aromatico.

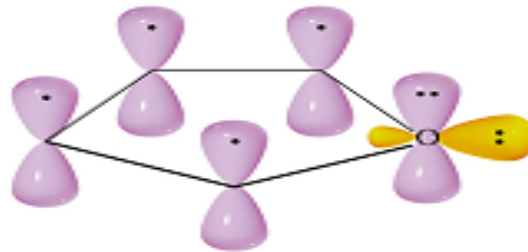
Anche **pirrolo**, **furano** e **tiofene** sono **aromatici**. In questo caso **ogni eteroatomo partecipa** alla aromaticità con **2** elettroni invece che 1. In totale sei elettroni  $\pi$  sono delocalizzati su **5** atomi anulari (eterocicli  $\pi$  eccessivi sugli atomi di carbonio)



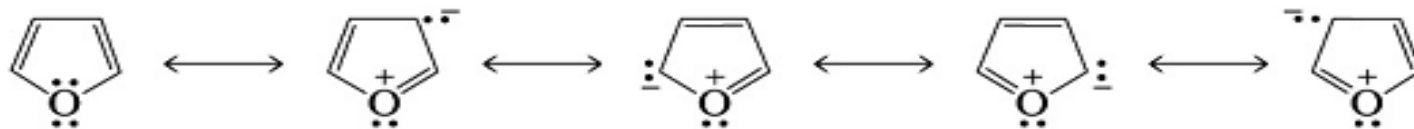
**pirrolo**



**Forme di risonanza del pirrolo**



**furano**

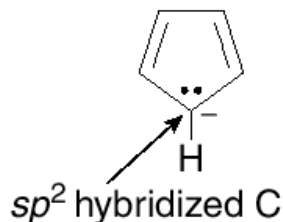


**Forme di risonanza del furano**

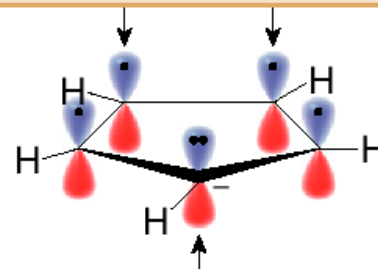
# Composti aromatici carichi

Sistemi ionici sia carichi positivamente che negativamente possono essere aromatici se posseggono tutti gli elementi necessari.

## L'anione ciclopentadienile

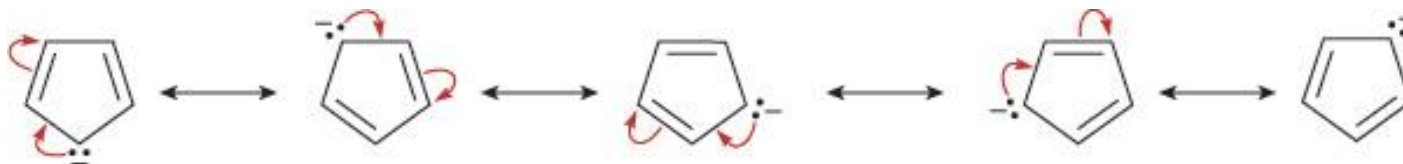


The ring is completely conjugated with **6  $\pi$  electrons**.



The lone pair resides in a *p* orbital.

- The cyclopentadienyl anion is aromatic because it is cyclic, planar, completely conjugated, and has six  $\pi$  electrons.



Per l'anione ciclopentadienile possiamo disegnare cinque strutture di risonanza equivalenti.



- Avere il “corretto” numero di elettroni è necessario perchè una specie sia altamente stabile ad opera dell’aromaticità.
- Così, benchè si possano disegnare cinque strutture di risonanza per il **catione ciclopentadienile** ed **il radicale**, solo l’anione ciclopentadienile ha 6 elettroni  $\pi$ , un numero che soddisfa la regola di Hückel.



cyclopentadienyl anion

- 6  $\pi$  electrons
- contains  $4n + 2 \pi$  electrons

aromatic



cyclopentadienyl cation

- 4  $\pi$  electrons
- contains  $4n \pi$  electrons

antiaromatic

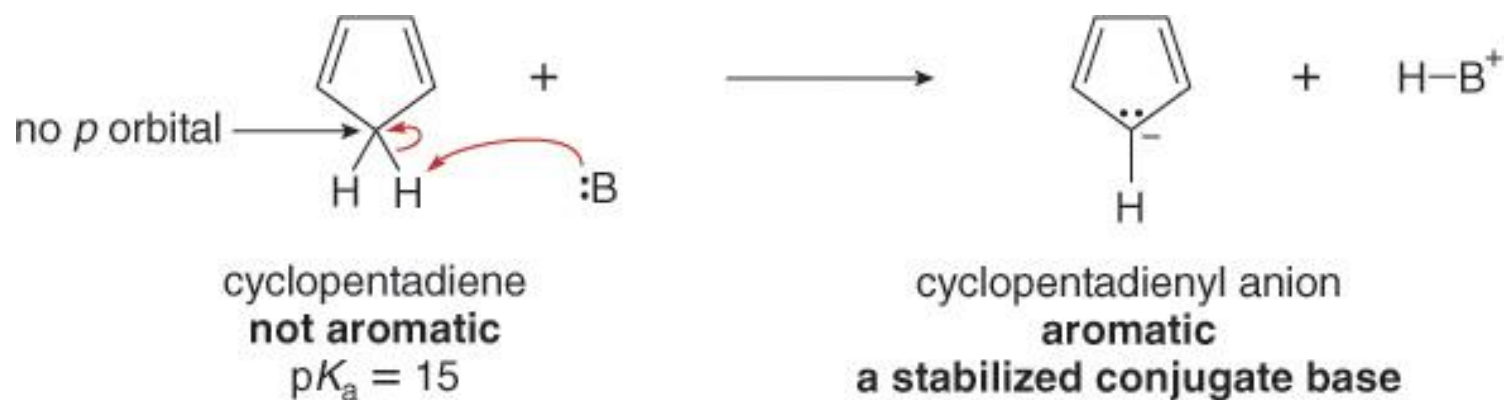


cyclopentadienyl radical

- 5  $\pi$  electrons
- does not contain either  $4n$  or  $4n + 2 \pi$  electrons

nonaromatic

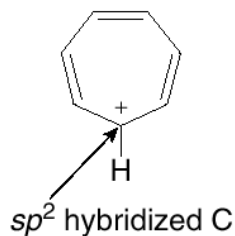
- Il ciclopentadiene è più acido di molti idrocarburi perchè la sua base coniugata è aromatica.
- Il  $pK_a$  del ciclopentadiene è 15, molto più basso (acido) del  $pK_a$  di qualsiasi legame C-H discusso fino ad ora.
- L'anione ciclopentadienile è sia aromatico che stabilizzato per risonanza, ed è una base molto stabile.
- Anche il ciclopentadiene non è aromatico perchè non è completamente coniugato.



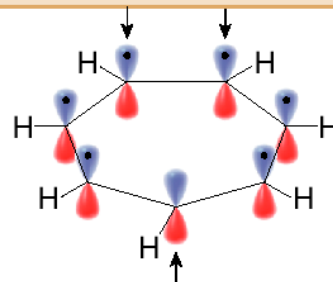
## Il catione tropylio

- Il **catione tropylio** è un carbocatione planare con tre doppi legami ed una carica positiva contenuta in un anello a sette termini.
- Poichè il catione tropylio ha tre legami  $\pi$  e non ha altri doppietti elettronici di non legame, **contiene sei elettroni  $\pi$** , e così soddisfa la regola di Hückel.

The tropylium cation



The ring is completely conjugated with 6  $\pi$  electrons.



One  $p$  orbital is vacant.

- The tropylium cation is aromatic because it is cyclic, planar, completely conjugated, and has six  $\pi$  electrons delocalized over the seven atoms of the ring.