

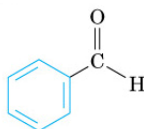
# Benzene e aromaticità

## Benzene e composti aromatici



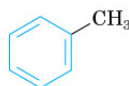
**Benzene**

dal carbone



**Benzaldeide**

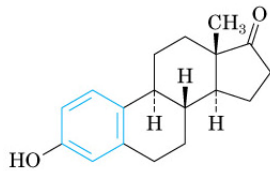
da ciliegie  
pesche  
mandorle



**Toluene**

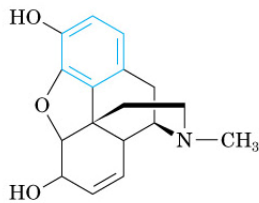
dal balsamo  
di Tolu

## Benzene e composti aromatici



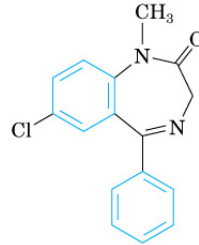
**Estrone**

ormone steroideo  
naturale



**Morfina**

analgesico  
naturale



**Diazepam (Valium)**

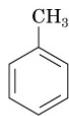
tranquillante  
sintetico

## Benzene e composti aromatici

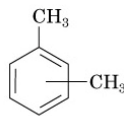
Alcuni idrocarburi aromatici presenti nel catrame di carbone



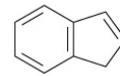
**Benzene**  
(p.e. 80°C)



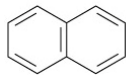
**Toluene**  
(p.e. 111°C)



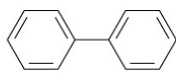
**Xilene**  
(p.e. orto, 144°C;  
meta, 139°C; para, 138°C)



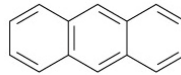
**Indene**  
(p.e. 182°C)



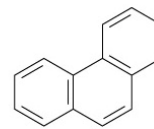
**Naftalene**  
(p.f. 80°C)



**Bifenile**  
(p.f. 71°C)



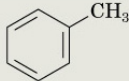
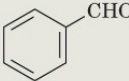
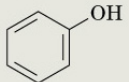
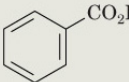
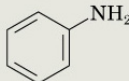
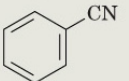
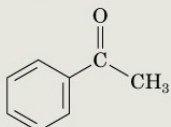
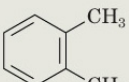
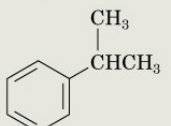
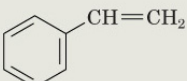
**Antracene**  
(p.f. 216°C)



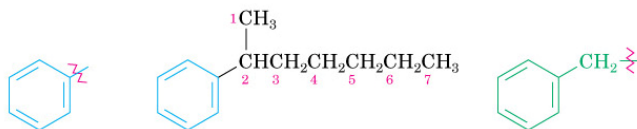
**Fenantrene**  
(p.f. 101°C)

## Benzene e composti aromatici

### Nomi comuni di alcuni composti aromatici

Formula	Nome	Formula	Nome
	Toluene (p.e. 111°C)		Benzaldeide (p.e. 178°C)
	Fenolo (p.f. 43°C)		Acido benzoico (p.f. 122°C)
	Anilina (p.e. 184°C)		Benzonitrile (p.e. 191°C)
	Acetofenone (p.f. 21°C)		<i>ortho</i> -Xilene (p.e. 144°C)
	Cumene (p.e. 152°C)		Stirene (p.e. 145°C)

## Composti aromatici: nomenclatura

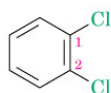


Gruppo fenilico

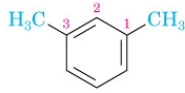
2-Fenileptano

Gruppo benzilico

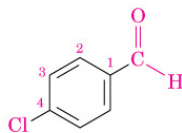
I benzene disostituiti vengono denominati usando i prefissi *orto-* (*o*), *meta-* (*m*), o *para-* (*p*). Un benzene orto-disostituito porta i due sostituenti all'anello in posizione 1,2, un benzene meta-disostituito ha i due sostituenti in posizione 1,3, e un benzene para-disostituito presenta i sostituenti in posizione 1,4.



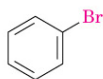
*ortho*-Diclorobenzene  
1,2 disostituito



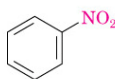
*meta*-Xilene  
1,3 disostituito



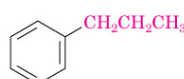
*para*-Clorobenzaldeide  
1,4 disostituito



Bromobenzene

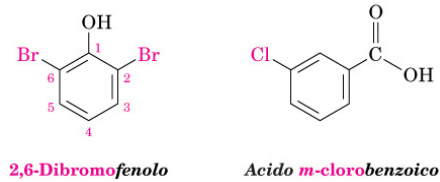
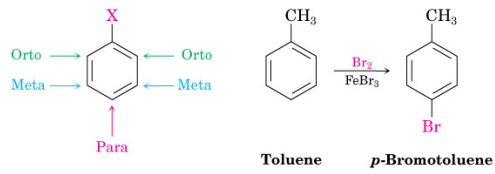


Nitrobenzene



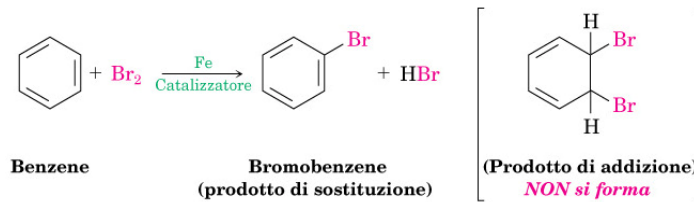
Propilbenzene

## Composti aromatici: nomenclatura



## Aromaticità

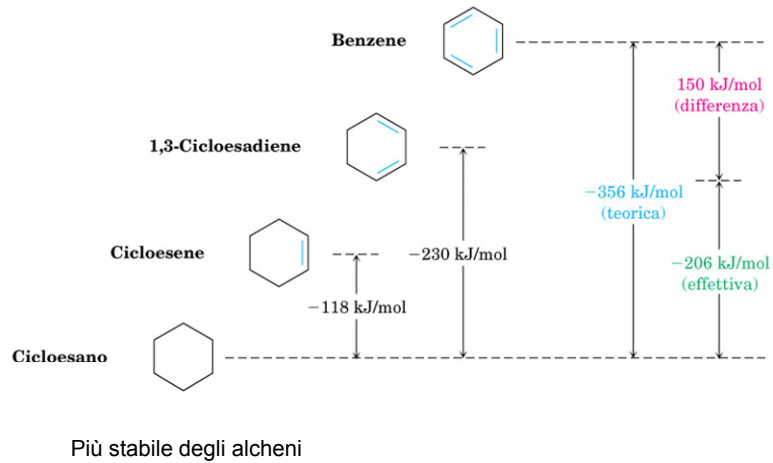
Benzene meno reattivo degli alcheni



Il prodotto di sostituzione mantiene la coniugazione ciclica

## Aromaticità

Confronto dei calori di idrogenazione per il cicloesene, l'1,3-cicloesadiene e il benzene. Il benzene risulta di 150 kJ/mole (36 kcal/mol) più stabile di quanto ci si potrebbe aspettare per il "cicloesatriene".



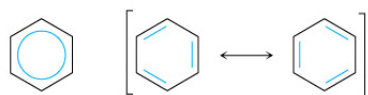
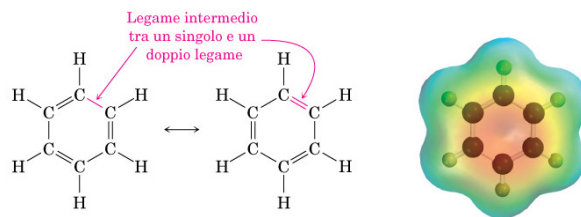
## Aromaticità

Tutti i legami hanno la stessa lunghezza di 139 pm, intermedia tra un legame singolo di 154 pm e uno doppio di 134 pm

Tutti gli angoli sono di 120°

La molecola è planare!

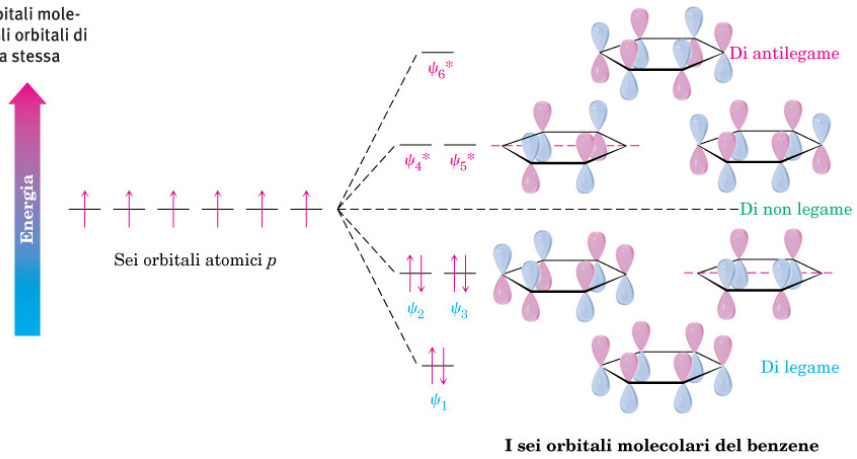
Tutti gli atomi di C sono ibridizzati  $sp^2$



Rappresentazioni alternative del benzene. La rappresentazione con il cerchio deve essere usata con attenzione dal momento che non indica in numero degli elettroni  $\pi$  nell'anello.

## Aromaticità

I sei orbitali molecolari  $\pi$  del benzene. Gli orbitali di legame  $\psi_2$  e  $\psi_3$  hanno la stessa energia e vengono definiti degeneri, come lo sono gli orbitali di antilegame  $\psi_4^*$  e  $\psi_5^*$ . Gli orbitali  $\psi_3$  e  $\psi_4^*$  non presentano densità elettronica  $\pi$  su due atomi di carbonio a causa di un nodo passante attraverso questi atomi.

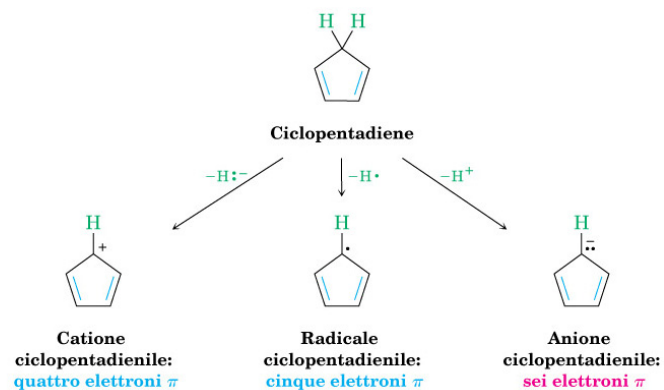


**regola di Hückel:** una molecola è aromatica se possiede un sistema planare coniugato con un numero totale di  $4n+2$  elettroni  $\pi$ , con  $n=1,2,3,\dots$

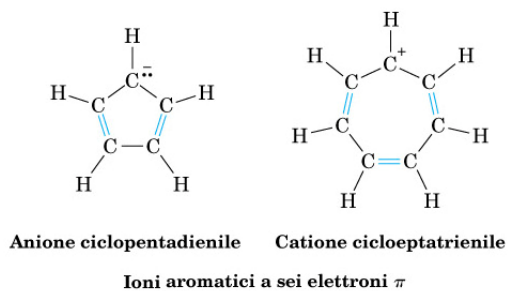
## Aromaticità

Molecole aromatiche non neutre

Formazione del catione, radicale e anione ciclopentadienile per estrazione di un atomo di idrogeno dal ciclopentadiene.

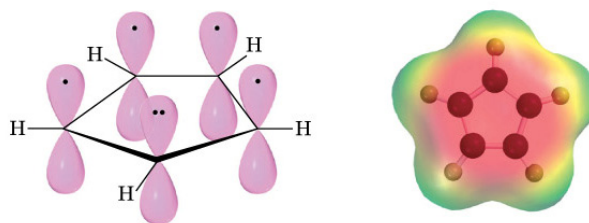


## Aromaticità



## Aromaticità

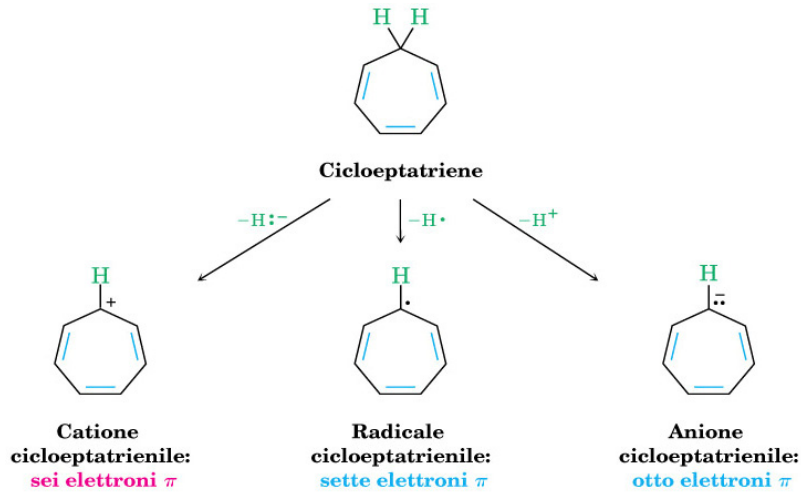
Rappresentazione degli orbitali dell'anione ciclopentadienile che dimostra la coniugazione ciclica dei sei elettroni p nei cinque orbitali p. La mappa di potenziale elettrostatico indica che lo ione risulta simmetrico, e che tutti i cinque atomi di carbonio sono elettronricchi (rosso).



**L'anione aromatico ciclopentadienile,  
con sei elettroni  $\pi$**

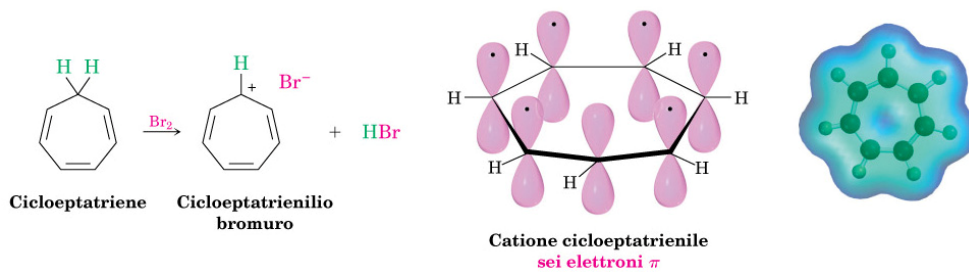
## Aromaticità

Formazione del catione, radicale e anione cicloeptatrienile.  
Soltanto il catione a sei elettroni  $\pi$  risulta aromatico.



## Aromaticità

La reazione del cicloeptatriene con bromo porta al cicloeptatrienilio bromuro, un composto ionico contenente il catione cicloeptatrienile. La mappa di potenziale elettrostatico indica che tutti i sette atomi di carbonio hanno la stessa quantità di carica e sono elettronpoveri (blu).

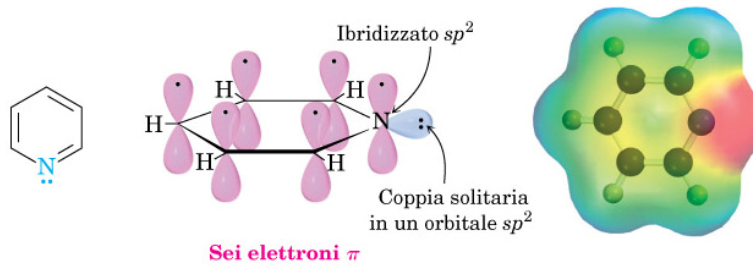




## Aromaticità

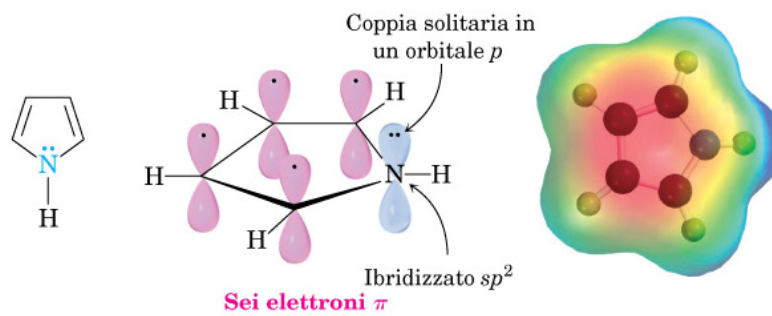
Aromaticità in composti eterociclici

La piridina, un eterociclo aromatico, ha una disposizione degli elettroni p molto simile a quella del benzene.

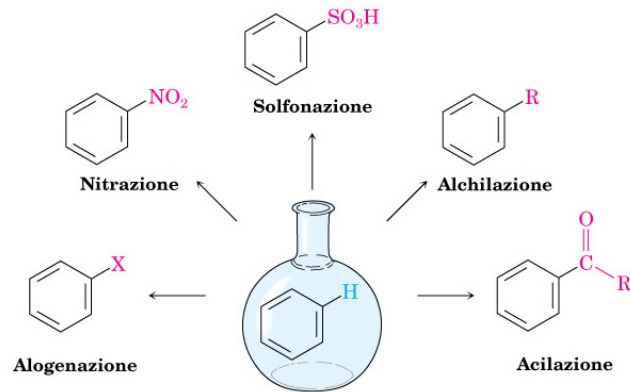
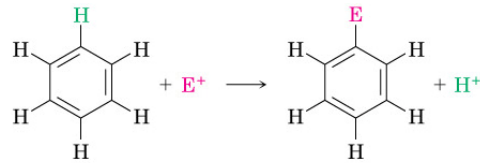


## Aromaticità

Il pirrolo, un eterociclo aromatico a cinque termini, ha una disposizione degli elettroni p molto simile a quella dell'anione ciclopentadienile.



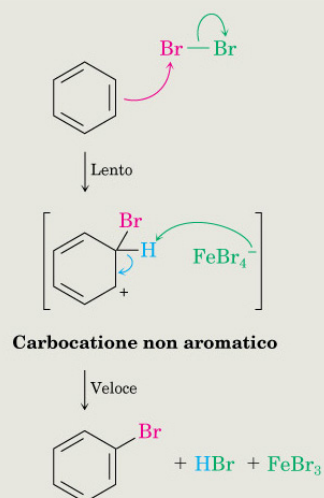
## Sostituzione elettrofila aromatica



## Sostituzione elettrofila aromatica

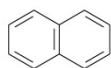
Una coppia di elettroni dell'anello benzenico attacca  $Br_2$  formando un nuovo legame C—Br e lasciando un intermedio carbocationico non aromatico.

L'intermedio carbocationico perde  $H^+$ , e si forma il prodotto di sostituzione neutro, mentre i due elettroni del legame si spostano per rigenerare l'anello aromatico.

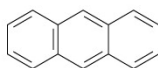


## Aromatici policiclici

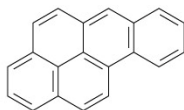
Policiclici aromatici



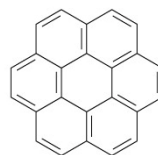
Naftalene



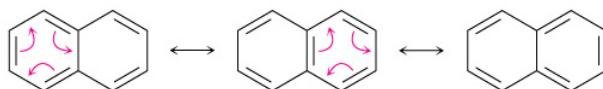
Antracene



Benzoflupirene

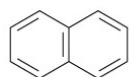


Coronene

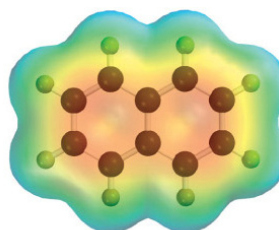
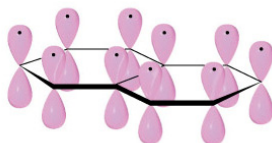


## Aromatici policiclici

Il disegno degli orbitali e la mappa di potenziale elettrostatico del naftalene mostrano che i dieci elettroni  $\pi$  sono completamente delocalizzati su entrambi gli anelli.



Naftalene

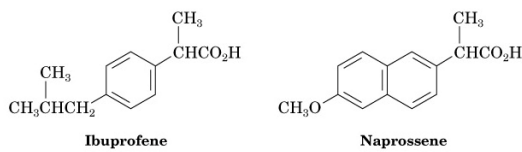


## Anti-infiammatori

Anti-infiammatori non steroidei ( ≠ cortisone e derivati)



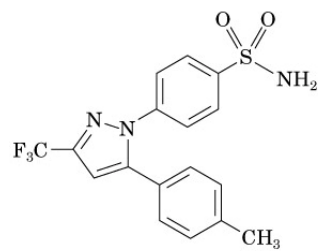
Molti atleti sotto sforzo fanno uso di farmaci anti-infiammatori non steroidei per alleviare il dolore e la fatica.



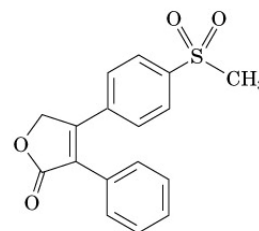
Rimane attivo più a lungo

Agiscono indistintamente sulle cicloossigenasi COX-1 e COX-2 producendo effetti collaterali

## Anti-infiammatori



Celecoxib



Rofecoxib

agiscono selettivamente sulle cicloossigenasi COX-2 eliminando effetti collaterali

usati nel trattamento di artriti e altre patologie