

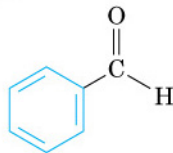
Benzene e aromaticità

Benzene e composti aromatici



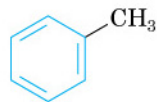
Benzene

dal carbone



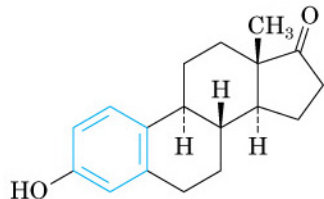
Benzaldeide

da ciliegie
pesche
mandorle



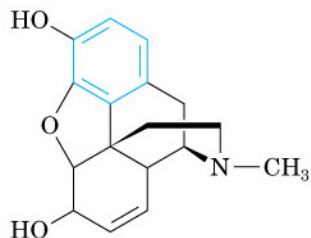
Toluene

dal balsamo
di Tolu



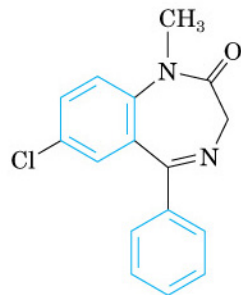
Estrone

ormone steroideo
naturale



Morfina

analgesico
naturale



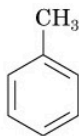
Diazepam (Valium)

tranquillante
sintetico

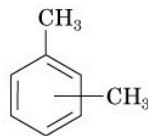
Alcuni idrocarburi aromatici presenti nel catrame di carbone



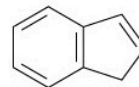
Benzene
(p.e. 80°C)



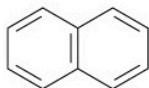
Toluene
(p.e. 111°C)



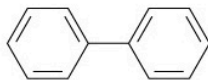
Xilene
(p.e. orto, 144°C;
meta, 139°C; para, 138°C)



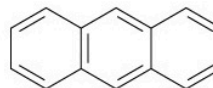
Indene
(p.e. 182°C)



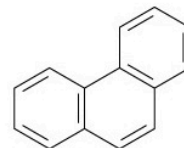
Naftalene
(p.f. 80°C)



Bifenile
(p.f. 71°C)

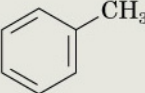
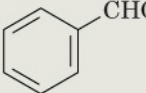
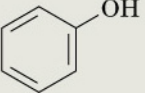
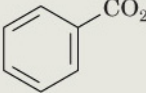
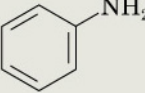
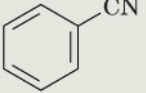
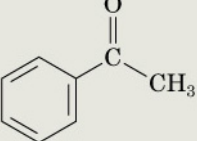
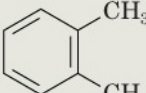
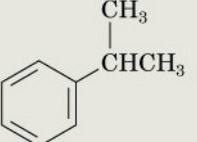
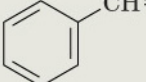


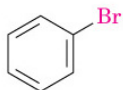
Antracene
(p.f. 216°C)



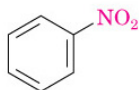
Fenantrene
(p.f. 101°C)

Nomi comuni di alcuni composti aromatici

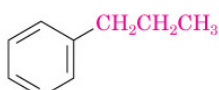
Formula	Nome	Formula	Nome
	Toluene (p.e. 111°C)		Benzaldeide (p.e. 178°C)
	Fenolo (p.f. 43°C)		Acido benzoico (p.f. 122°C)
	Anilina (p.e. 184°C)		Benzonitrile (p.e. 191°C)
	Acetofenone (p.f. 21°C)		<i>orto</i> -Xilene (p.e. 144°C)
	Cumene (p.e. 152°C)		Stirene (p.e. 145°C)



Bromobenzene



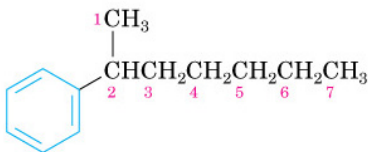
Nitrobenzene



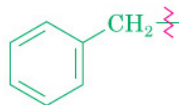
Propilbenzene



Gruppo fenilico

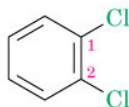


2-Fenileptano

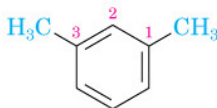


Gruppo benzilico

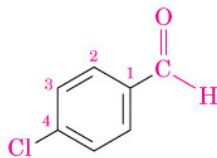
I benzeni disostituiti vengono denominati usando i prefissi **orto-** (*o*), **meta-** (*m*), o **para-** (*p*). Un benzene orto-disostituito porta i due sostituenti all'anello in posizione 1,2, un benzene meta-disostituito ha i due sostituenti in posizione 1,3, e un benzene para-disostituito presenta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



orto-Diclorobenzene
1,2 disostituito

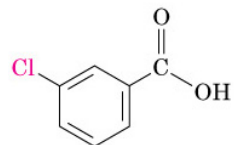
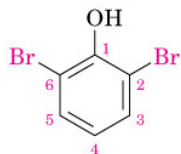
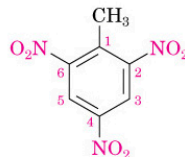
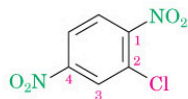
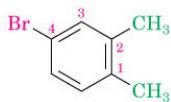
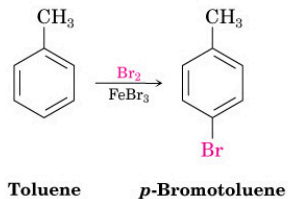
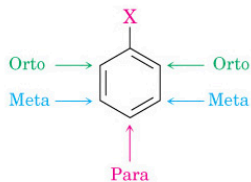


meta-Xilene
1,3 disostituito



para-Chlorobenzaldeide
1,4 disostituito

Composti aromatici: nomenclatura

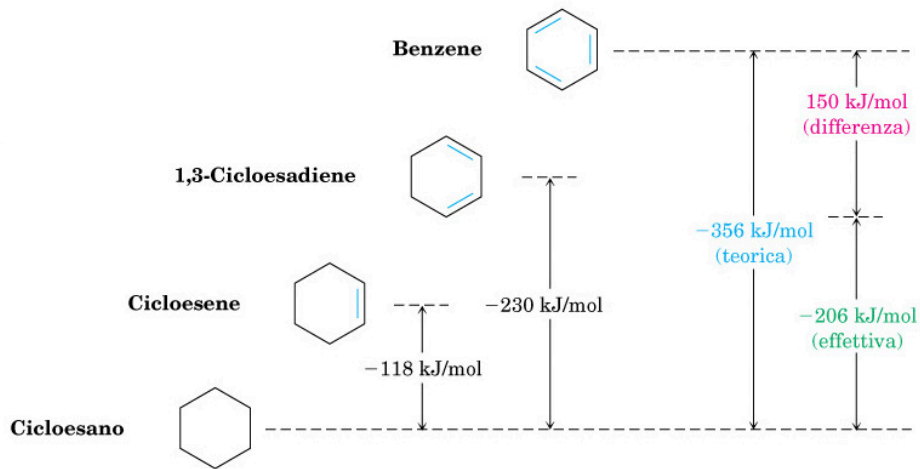


Benzene meno reattivo degli alcheni



Il prodotto di sostituzione mantiene la coniugazione ciclica

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".



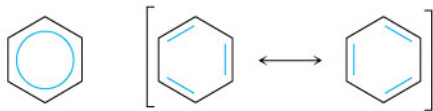
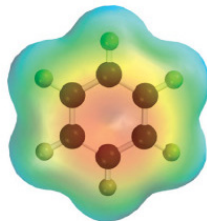
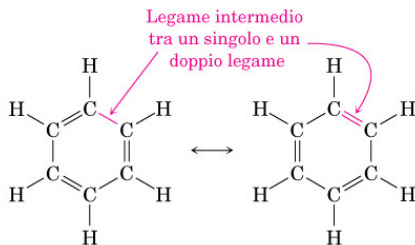
Più stabile degli alcheni

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

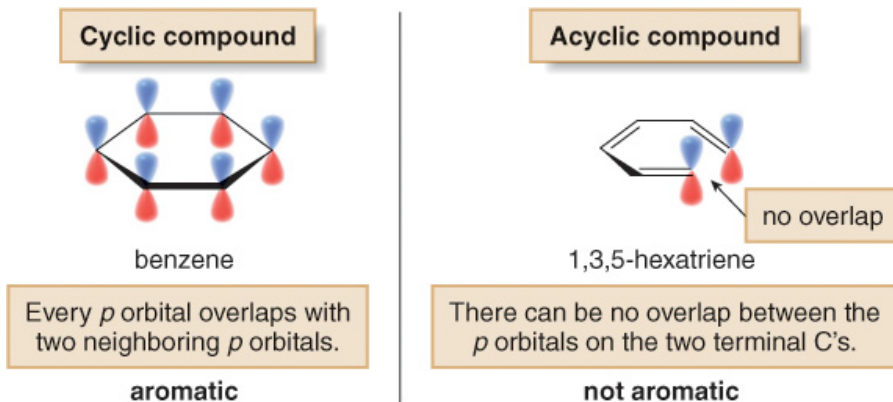


Rappresentazioni alternative del benzene.
La rappresentazione con il cerchio deve essere usata con attenzione dal momento che non indica in numero degli elettroni π nell'anello.

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

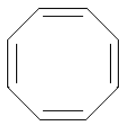


Perchè un composto sia aromatico, ogni orbitale p deve sovrapporsi agli orbitali p degli atomi adiacenti

I criteri per l'aromaticità

2- Una molecola deve essere planare

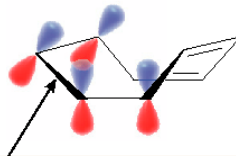
Tutti gli orbitali p adiacenti devono essere allineati in modo che la densità elettronica π possa essere delocalizzata



cyclooctatetraene
not aromatic

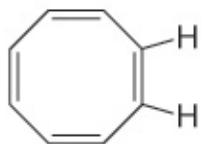


a tub-shaped,
eight-membered ring

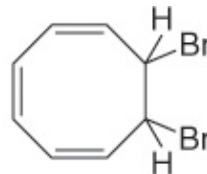
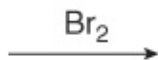


Adjacent p orbitals cannot overlap.
Electrons cannot delocalize.

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



cyclooctatetraene



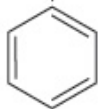
addition product

I criteri per l'aromaticità

3- Una molecola deve essere completamente coniugata

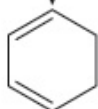
I composti aromatici devono avere un orbitale p su ogni atomo

A completely conjugated ring



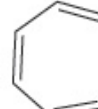
benzene
a *p* orbital on every C
aromatic

These rings are not completely conjugated.



1,3-cyclohexadiene
not aromatic

no *p* orbitals



1,3,5-cycloheptatriene
not aromatic

no *p* orbital

I criteri per l'aromaticità- la regola di Hückel

4- Una molecola deve soddisfare la **regola di Hückel**, e contenere un numero particolare di elettroni π .

Regola di Hückel:

- An aromatic compound must contain $4n + 2 \pi$ electrons ($n = 0, 1, 2,$ and so forth).
- Cyclic, planar, and completely conjugated compounds that contain $4n \pi$ electrons are especially unstable, and are said to be *antiaromatic*.

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

Benzene
An aromatic compound



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

Ciclobutadiene
An antiaromatic compound



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

I criteri per l'aromaticità- la regola di Hückel

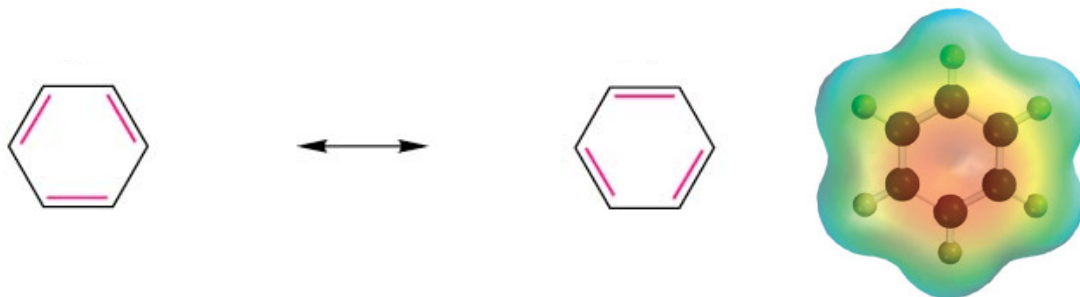
Notare che la regola di Hückel si riferisce al numero di elettroni π , non al numero di atomi in un particolare anello.

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Table 17.2

The Number of π Electrons That Satisfy Hückel's Rule

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

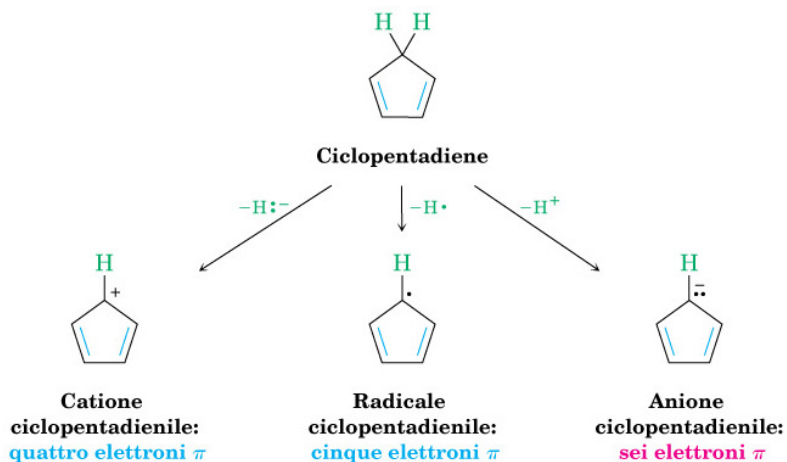


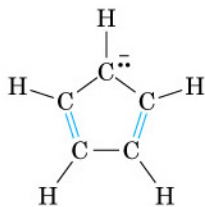
Le molecole sono aromatiche se sono soddisfatte le seguenti condizioni:

- ◆ La molecola è ciclica
- ◆ La molecola è interamente coniugata
- ◆ La molecola è planare (atomi di carbonio con ibridazione sp^2)
- ◆ regola di Hückel: la molecola contiene $(4n + 2)$ elettroni π

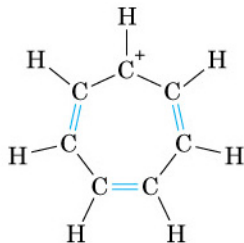
Molecole aromatiche non neutre

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





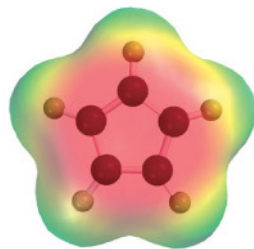
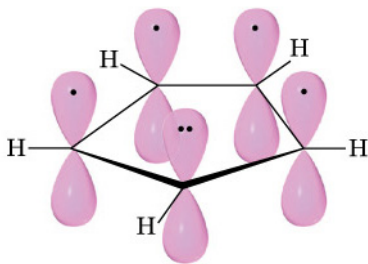
Anione ciclopentadienile



Catione cicloeptatrienile

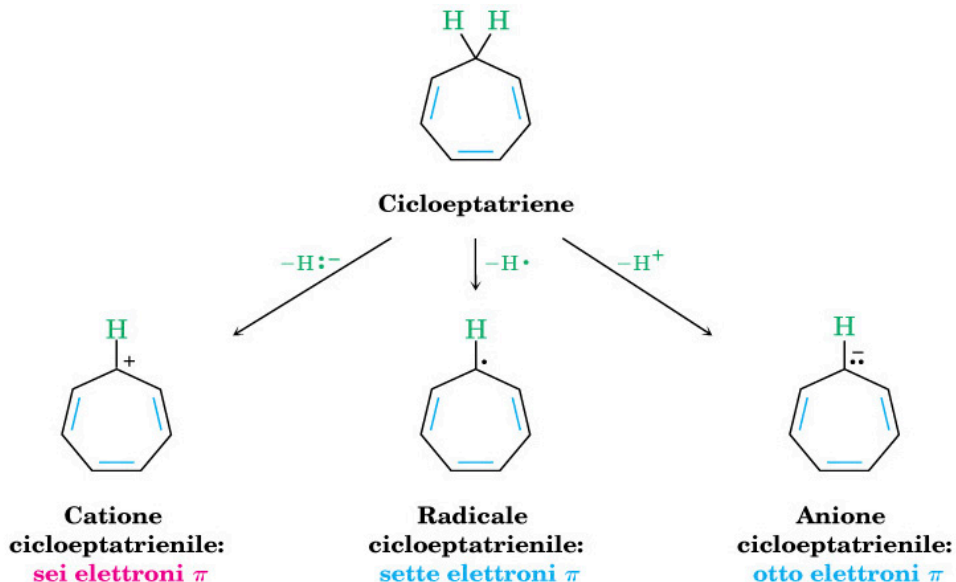
Ioni aromatici a sei elettroni π

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).

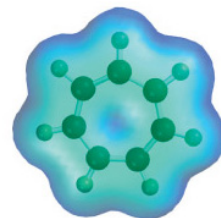
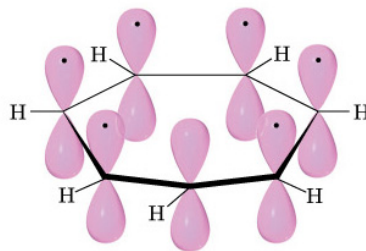
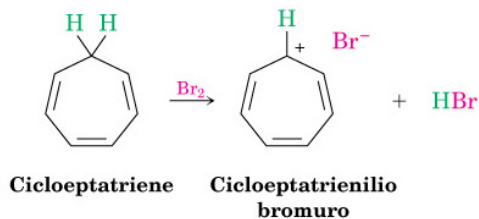


**L'anione aromatico ciclopentadienile,
con sei elettroni π**

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

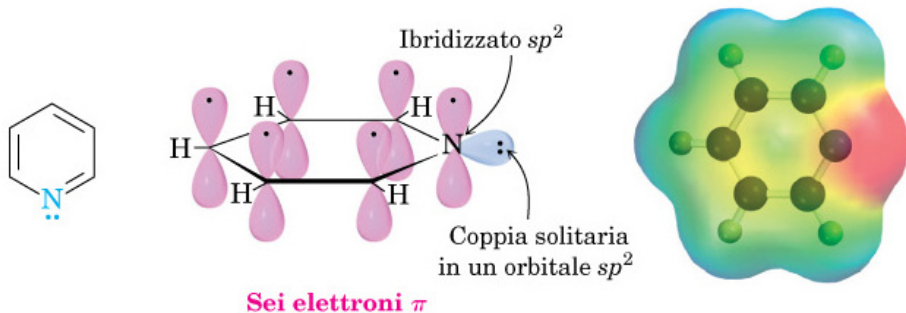


La reazione del cicloeptatriene con bromo porta al cicloeptatrienilico bromuro, un composto ionico contenente il catione cicloeptatrienile. La mappa di potenziale elettrostatico indica che tutti i sette atomi di carbonio hanno la stessa quantità di carica e sono elettronegativi (blu).

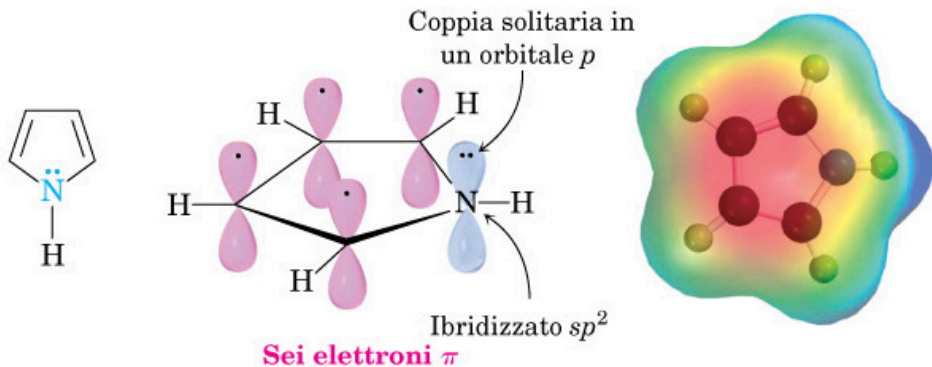


Aromaticità in composti eterociclici

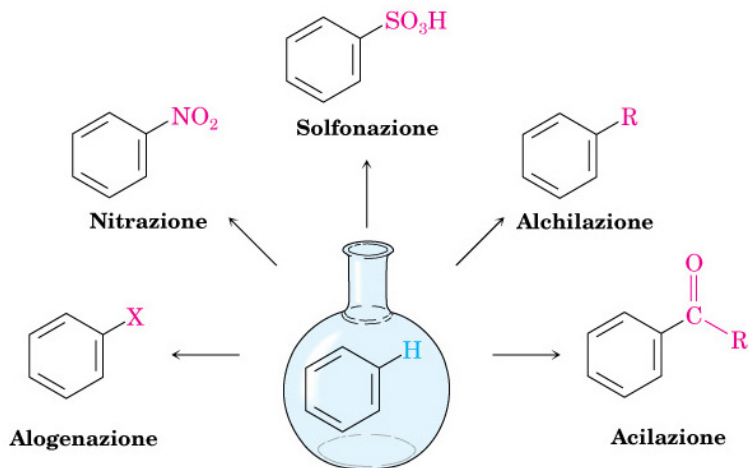
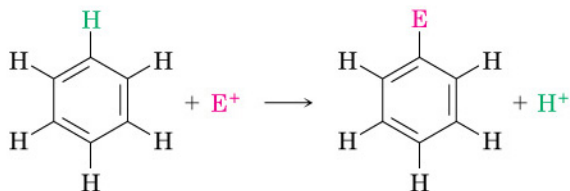
La piridina, un eterociclo aromatico, ha una disposizione degli elettroni p molto simile a quella del benzene.



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

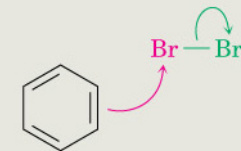


Sostituzione elettrofila aromatica

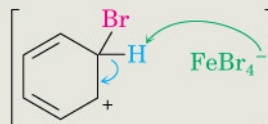


Una coppia di elettroni dell'anello benzenico attacca Br_2 formando un nuovo legame C—Br e lasciando un intermedio carbocationico non aromatico.

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.

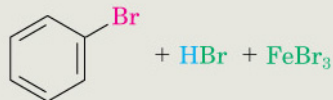


Lento

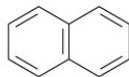


Carbocatione non aromatico

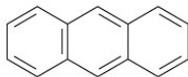
Veloce



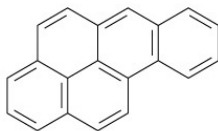
Policiclici aromatici



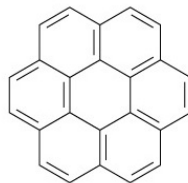
Naftalene



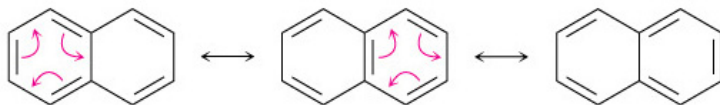
Antracene



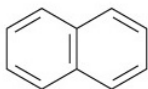
Benzo[a]pirene



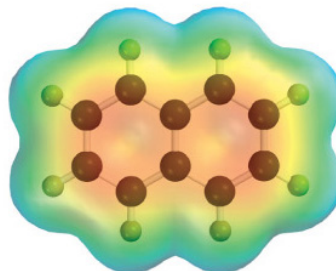
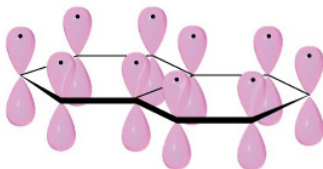
Coronene



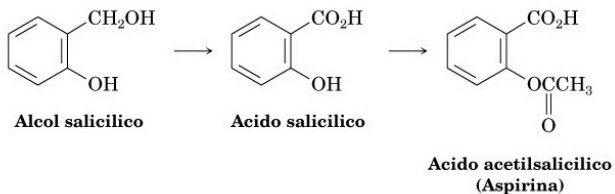
Il disegno degli orbitali e la mappa di potenziale elettrostatico del naftalene mostrano che i dieci elettroni π sono completamente delocalizzati su entrambi gli anelli.



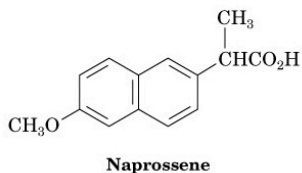
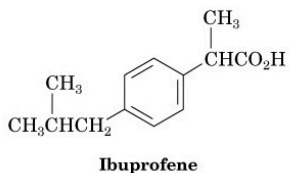
Naftalene



Anti-infiammatori non steroidei (≠ cortisone e derivati)

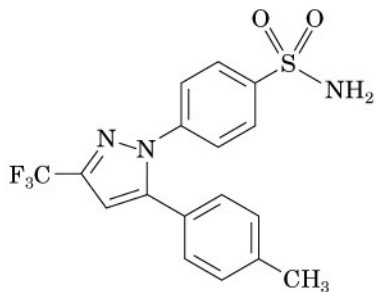


Molti atleti sotto sforzo fanno uso di farmaci anti-infiammatori non steroidei per alleviare il dolore e la fatica.

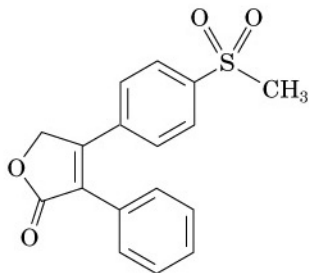


Rimane attivo più a lungo

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



Celecoxib



Rofecoxib

agiscono selettivamente sulle cicloossigenasi COX-2 eliminando effetti collaterali

usati nel trattamento di artriti e altre patologie