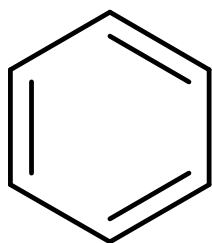


## Composti Aromatici: Benzene

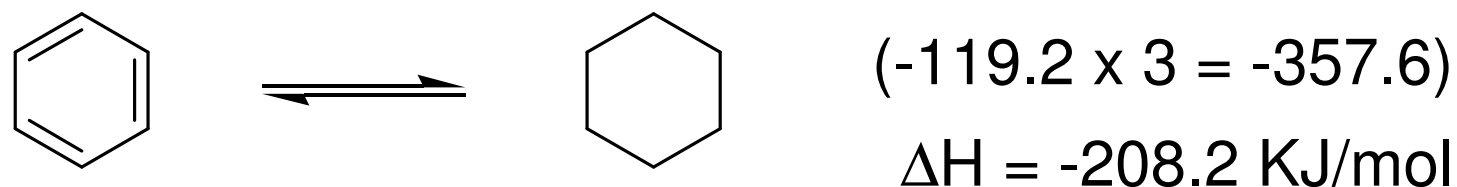
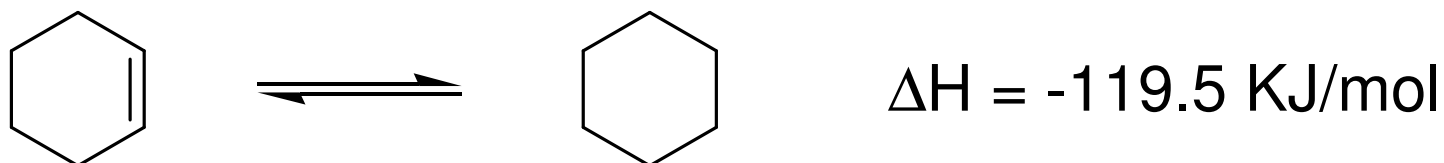


(1865)



Friedrich August Kekulé

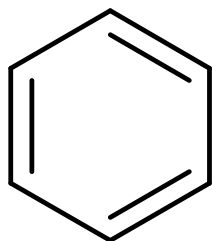
## Composti Aromatici: Benzene, energia di coniugazione



$$-357.6 \text{ KJ/mol} - (-208.2 \text{ KJ/mol}) = -149.4 \text{ KJ/mol}$$

**ENERGIA DI  
CONIUGAZIONE**

## Composti Aromatici: Benzene

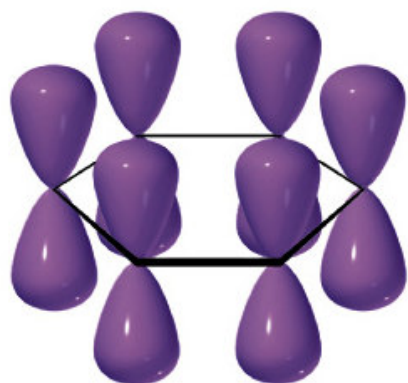


Distanza di legame C-C: 1.40 Å

(C-C: 1.48 Å, C=C: 1.32 Å)

La reattività del benzene è differente dalla reattività tipica delle olefine, anche se coniugate

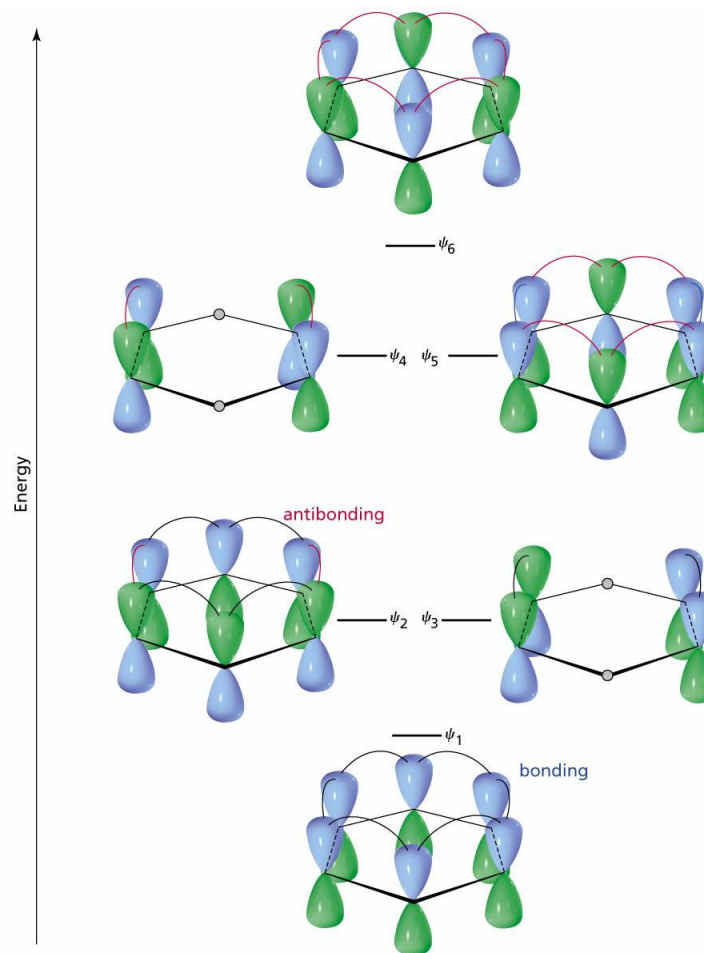
## Composti Aromatici: Benzene, orbitali molecolari



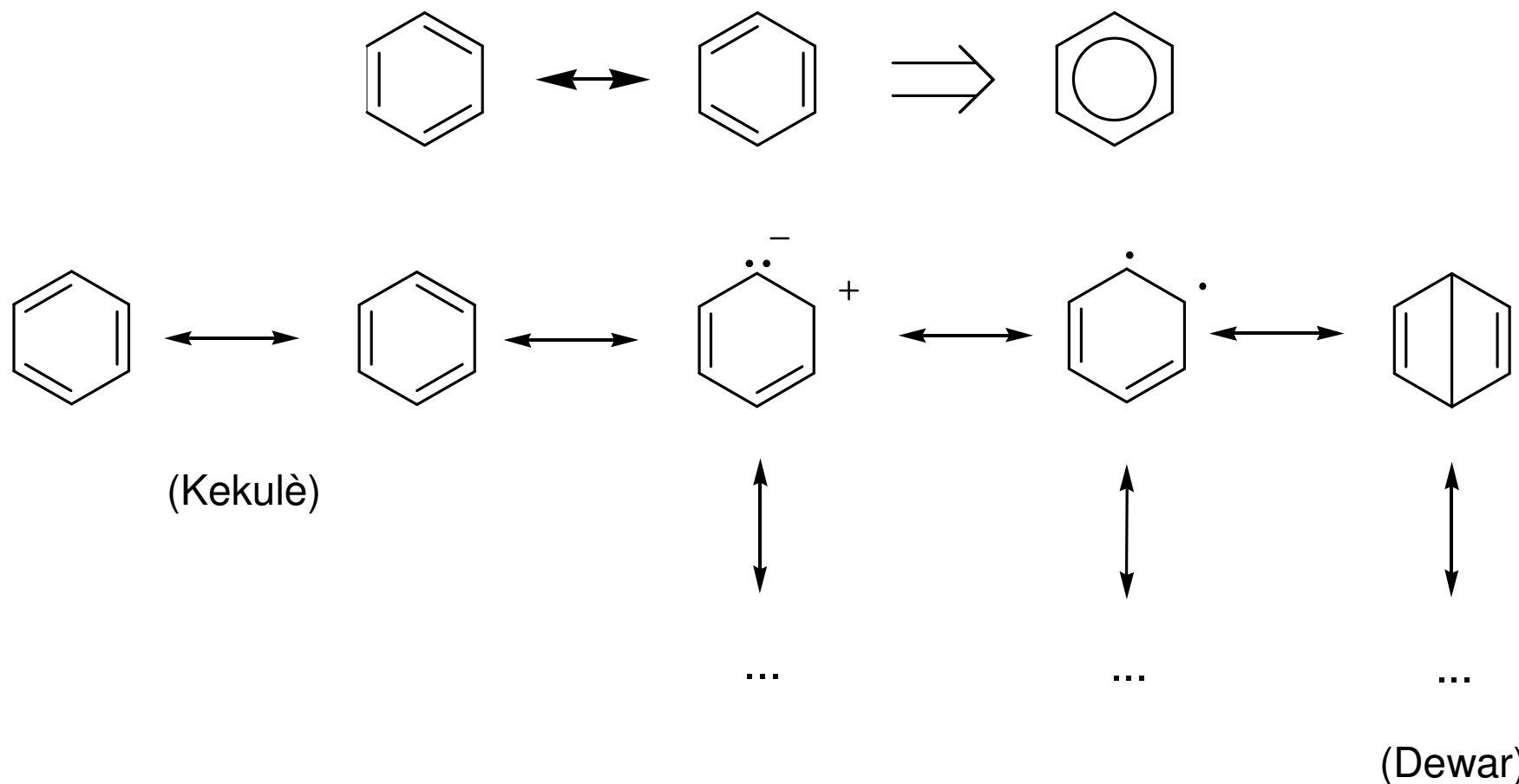
6 orbitali atomici  $p$



Orbitale  $\pi$  a più  
bassa energia



## Composti Aromatici: formule di risonanza



La struttura di una molecola che contiene legami delocalizzati può essere espressa come **l'ibrido** delle diverse forme canoniche che possono essere scritte. **Nessuna** di queste forme **esiste** realmente, la vera struttura di queste molecole è sempre la stessa ed è la media delle forme canoniche **pesate** secondo la loro stabilità relativa.

## Composti Aromatici: formule di risonanza

### Come individuarle:

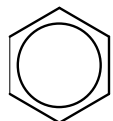
- Le formule di risonanza devono rispettare le regole delle strutture di Lewis
- La posizione dei nuclei deve rimanere fissa (le formule di risonanza vengono scritte disponendo gli elettroni di valenza in modi diversi)
- Tutte le formule canoniche devono avere lo stesso numero di elettroni spaiati

### Come valutarne l'importanza:

- Le strutture con un numero maggiore di legami covalenti sono più stabili
- La stabilità è diminuita dall'aumento della separazione di carica (se vi sono più di due cariche la struttura è molto poco stabile, peggio ancora se vi sono due cariche uguali adiacenti)
- Strutture con cariche negative su atomi più elettronegativi sono più stabili di quelle con cariche negative su atomi meno elettronegativi.
- Strutture con angoli o lunghezze di legame distorte sono meno stabili.

## Composti Aromatici: 6 elettroni

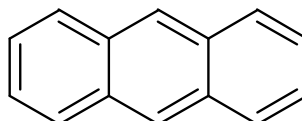
### Anelli a 6 atomi:



benzene

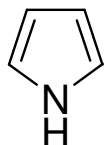


piridina

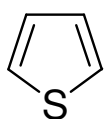


antracene

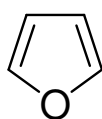
### Anelli a 5 atomi:



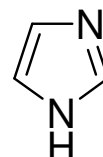
pirrolo



tiofene



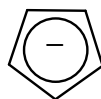
furano



imidazolo



ciclopentadiene

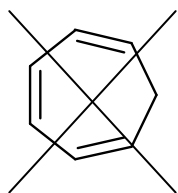


Ciclopentadienil  
carbanione

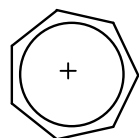
**pKa (cp) ~ 16**

## Composti Aromatici: $4n+2$ elettroni

### Anelli a 7 atomi:



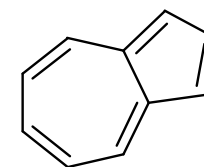
cicloeptatriene



ione tropilio



Anione  
cicloeptatrienilico

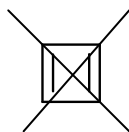


Azulene  
( $\mu = 0.8 D$ )

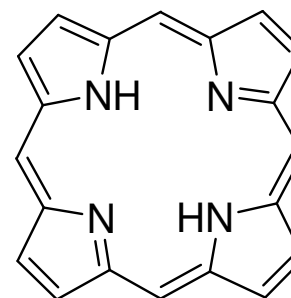
### Altri anelli:



Catione  
ciclopropenilico



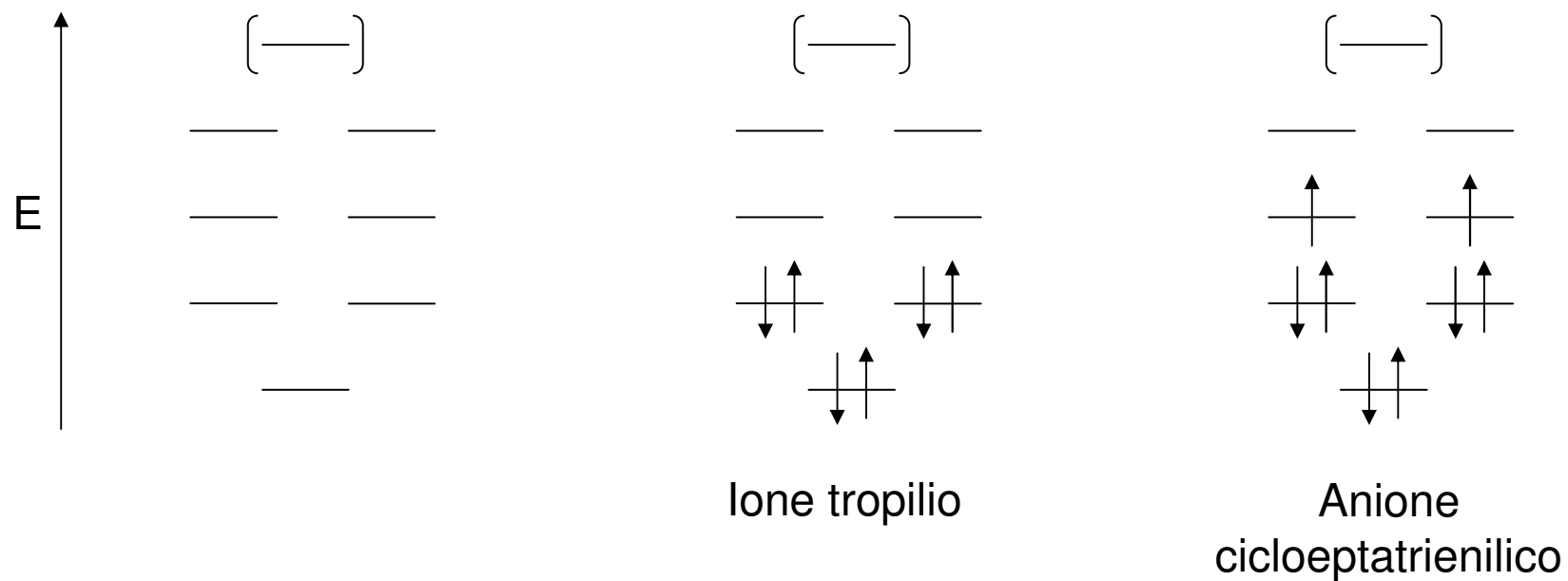
Ciclobutadiene  
(4e, antiaromatico)



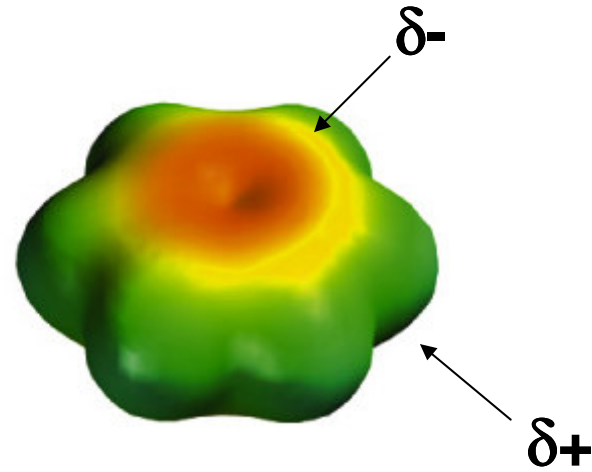
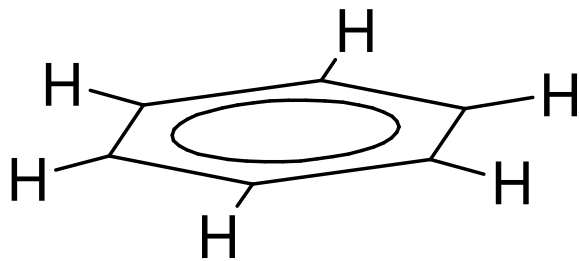
Porfina (18e)



## Composti Aromatici: $4n+2$ elettroni

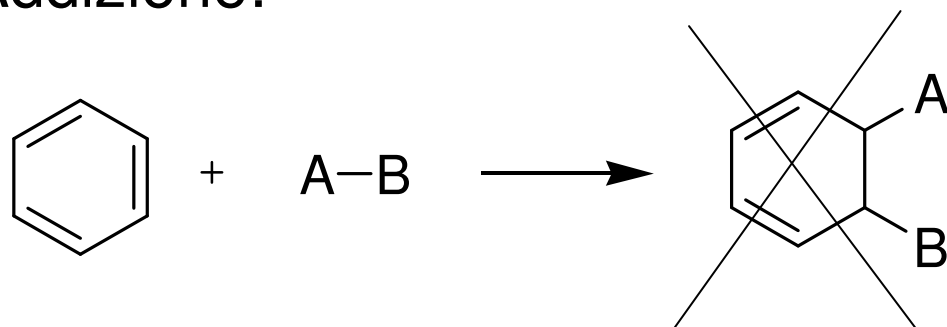


## Reattività del benzene



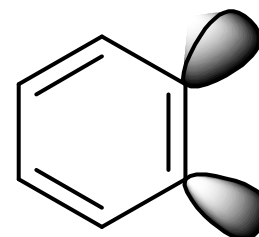
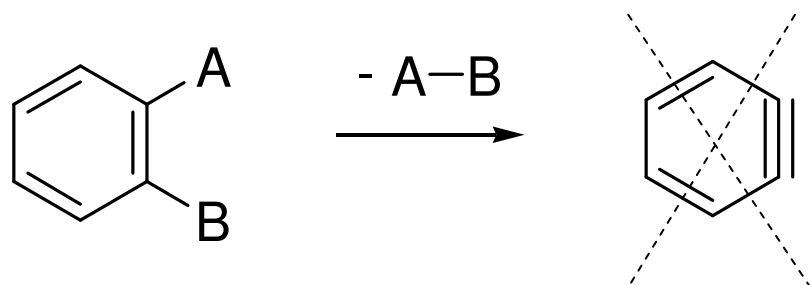
## Reattività del benzene

a) Addizione:



**Perde l'energia di  
coniugazione**

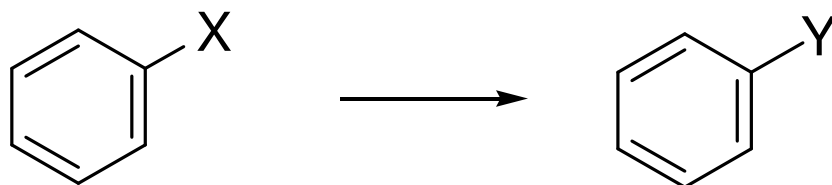
b)  $\beta$  eliminazione:



**Orbitale  $\pi$  instabile  
(poca sovrapposizione)**

## Reattività del benzene

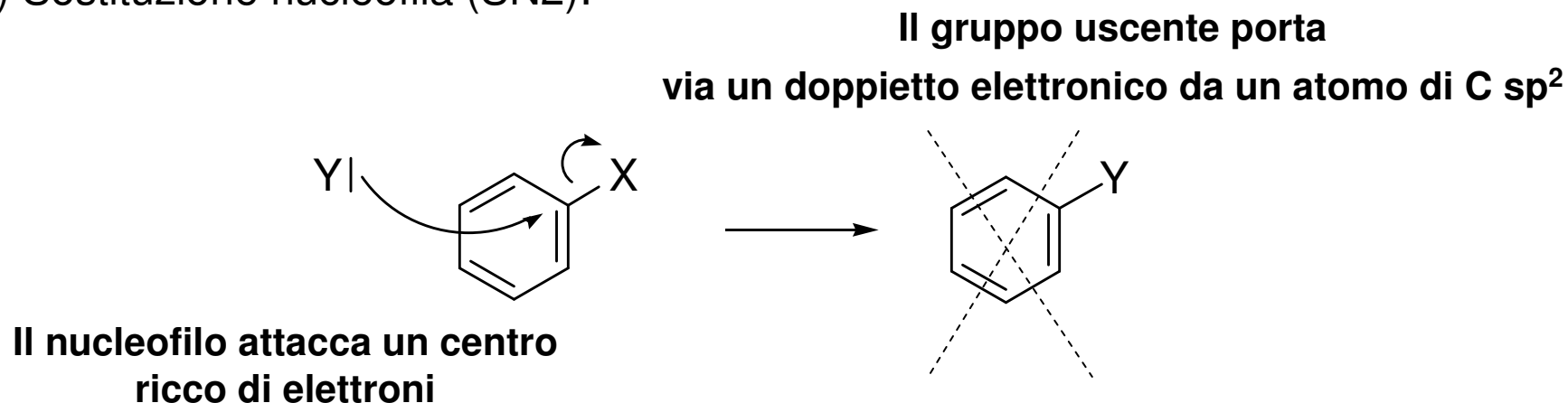
c) Sostituzione:



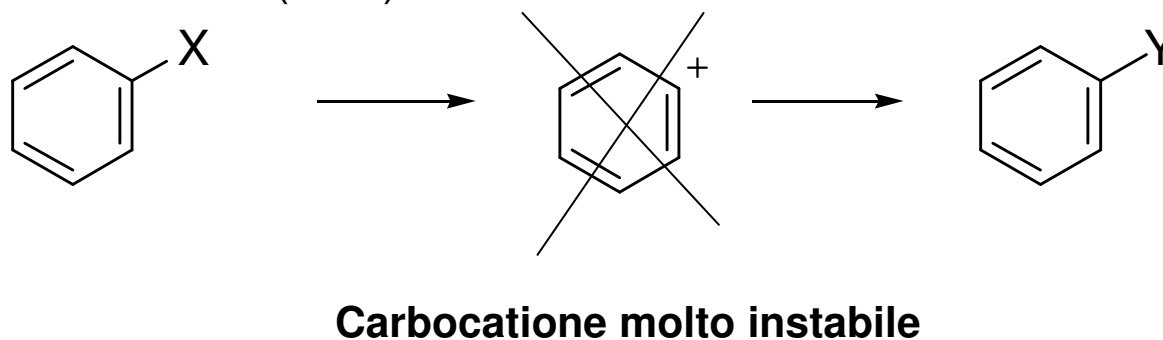
**Nessuna alterazione del sistema aromatico!**

## Reattività del benzene

a1) Sostituzione nucleofila (SN2):

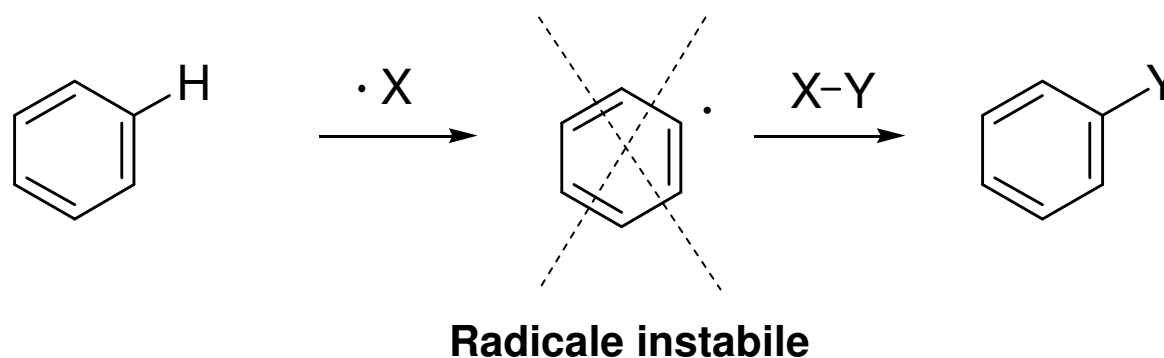


a2) Sostituzione nucleofila (SN1):

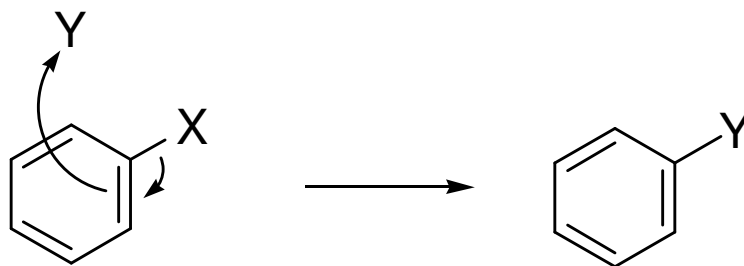


## Reattività del benzene

a3) Sostituzione radicalica

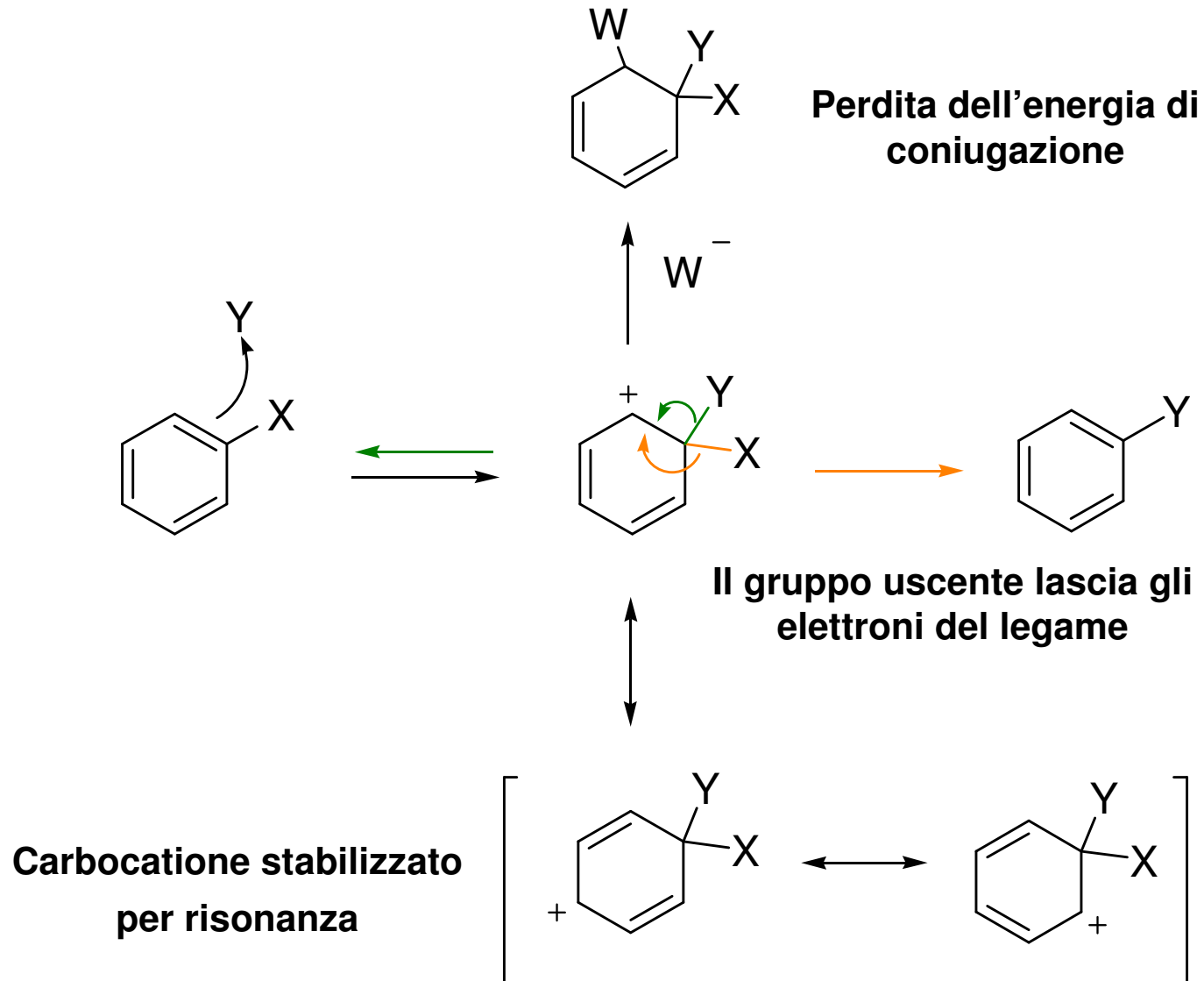


a4) Sostituzione elettrofila:

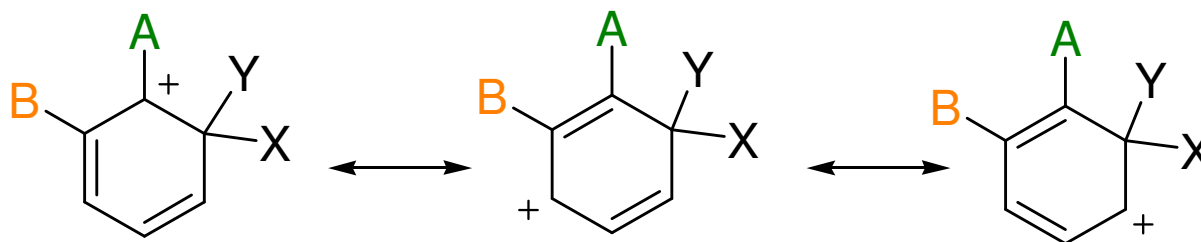


**Un elettrofilo attacca un centro  
ricco di elettroni**

## Sostituzione elettrofila aromatica



## Sostituzione elettrofila aromatica: attivazione e disattivazione



Normalmente le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica sono sotto **controllo cinetico**: si ottiene il prodotto che si forma più velocemente, non il più stabile.

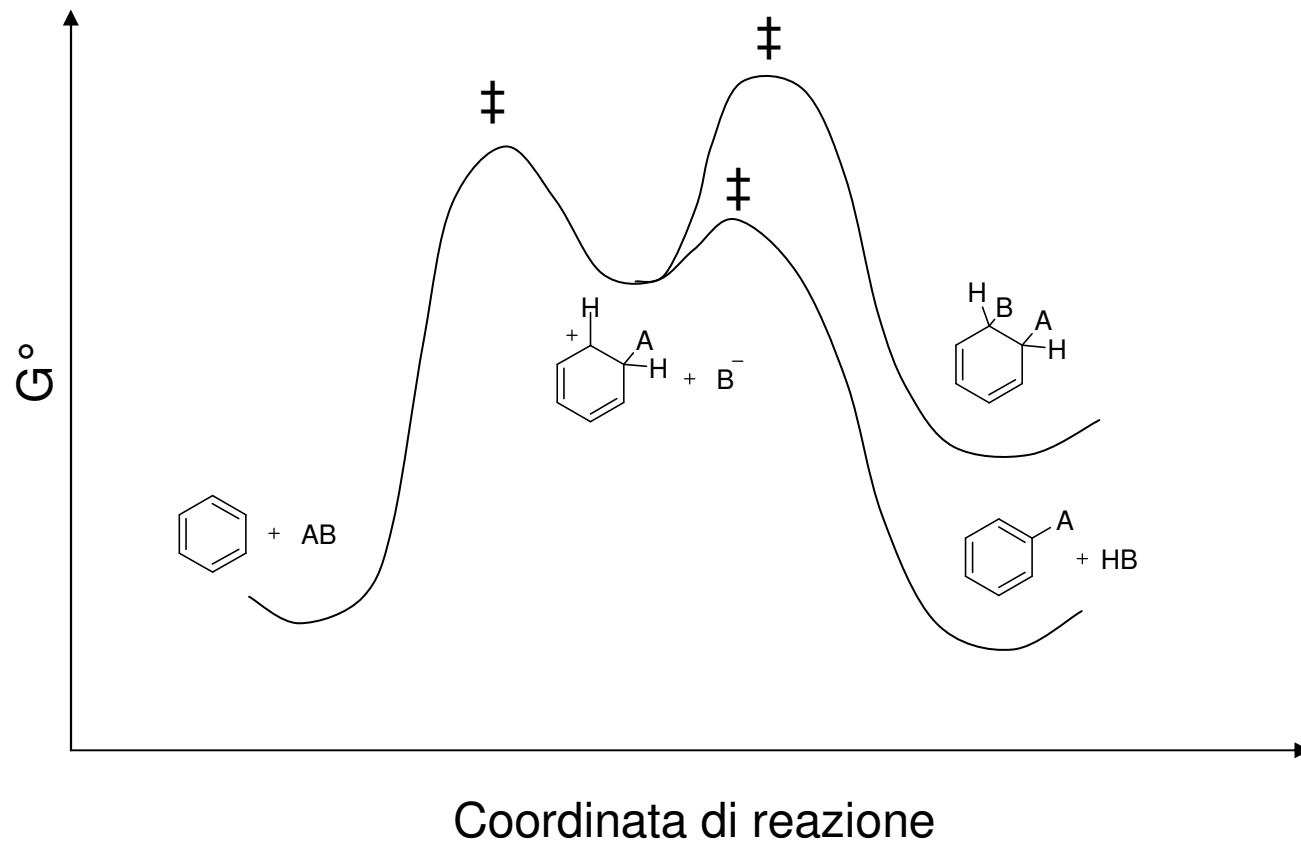
Sostituenti che **stabilizzano** la carica positiva stabilizzano l'intermedio (ione arenio) e quindi lo stato di transizione: aumenta la velocità della reazione

Sostituenti che **destabilizzano** la carica positiva destabilizzano l'intermedio (ione arenio) e quindi lo stato di transizione: diminuisce la velocità della reazione

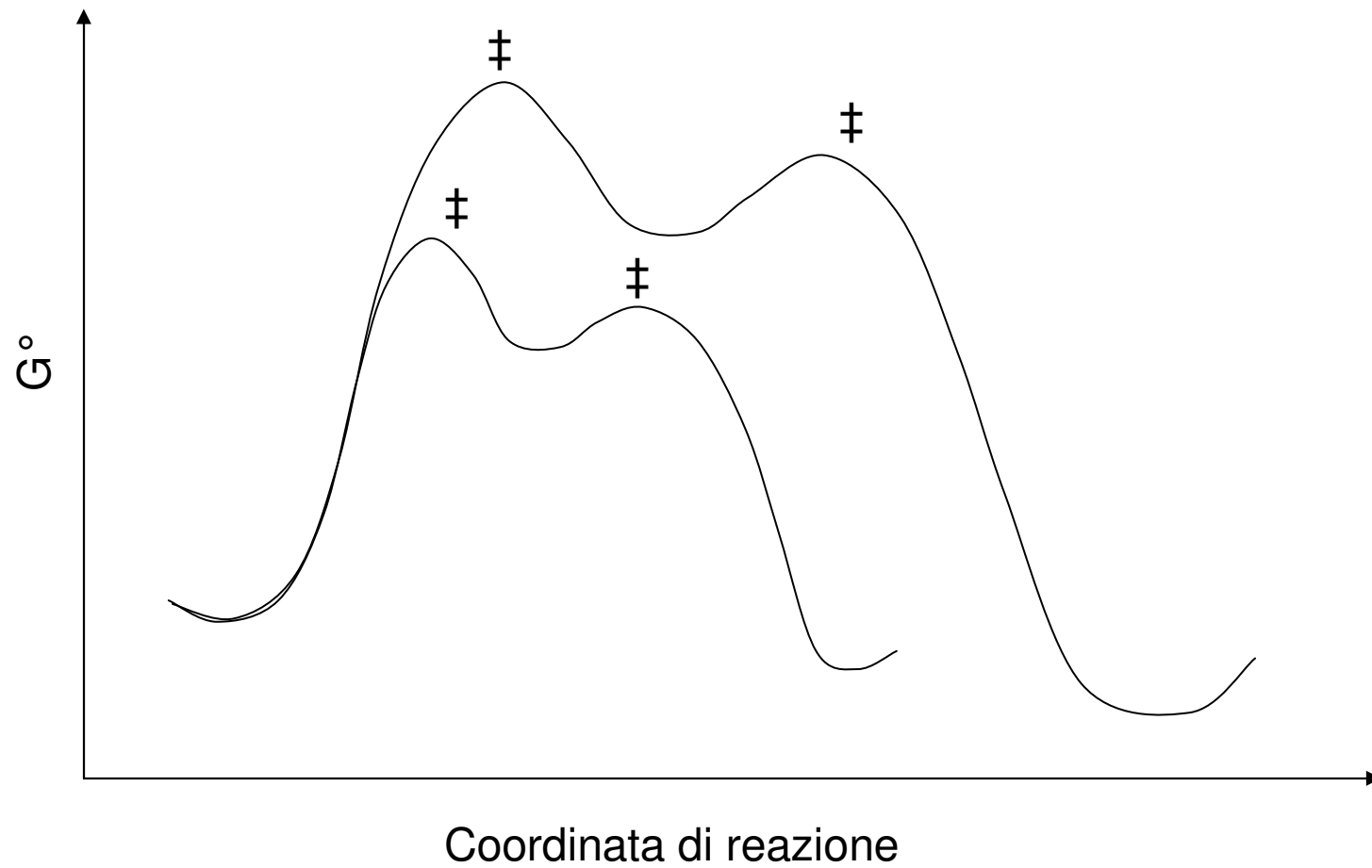
L'effetto è maggiore nelle posizioni 2,4 (orto e para). I **gruppi attivanti** (che stabilizzano la carica positiva) sono **orto-para orientanti**, i **gruppi disattivanti** (che destabilizzano la carica positiva) sono **meta orientanti**.



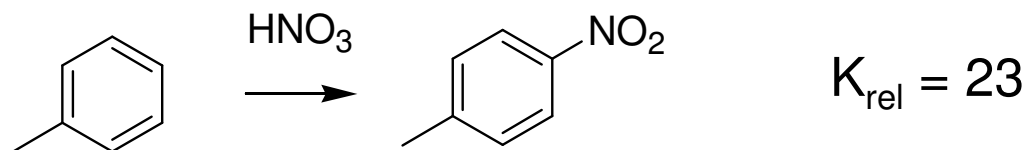
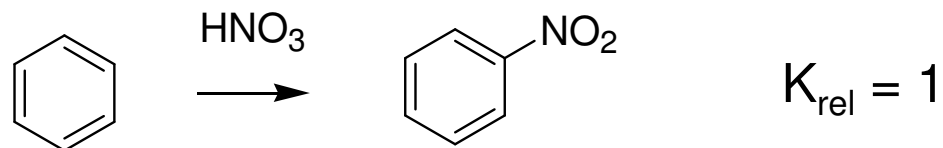
# Sostituzione elettrofila aromatica



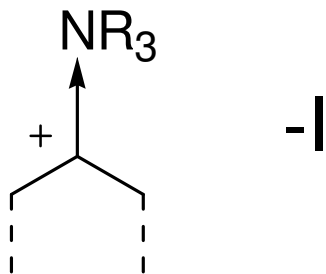
## Naftalene: orientazione



## Sostituzione elettrofila aromatica: attivazione e disattivazione

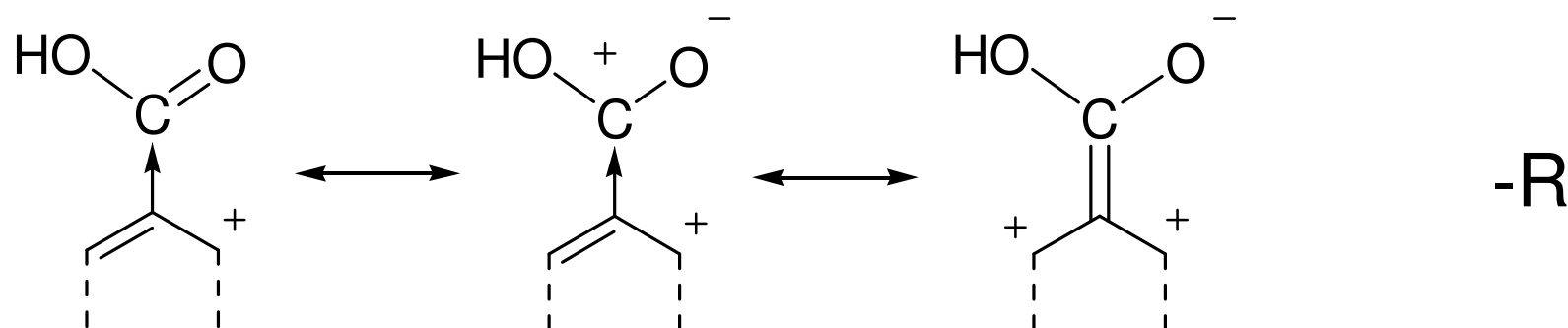
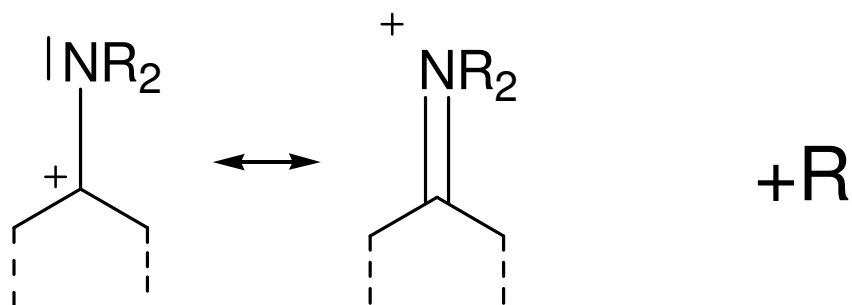


a) Effetto induttivo (elettronegatività): I

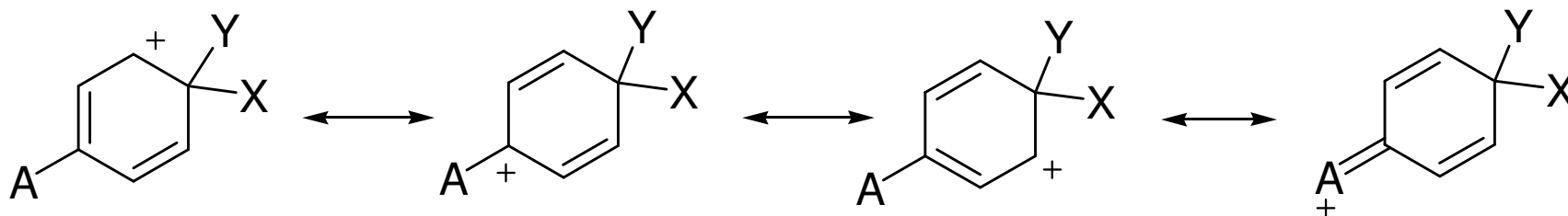
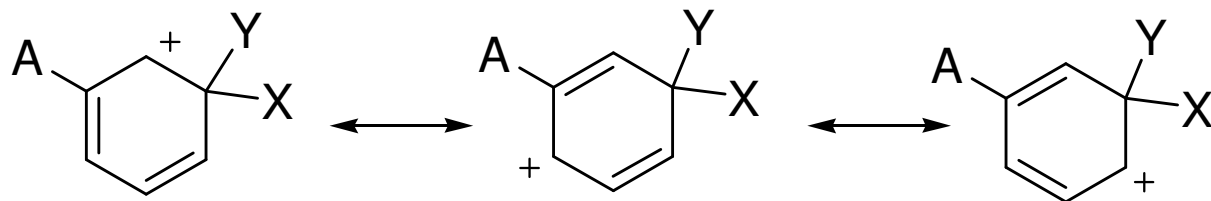
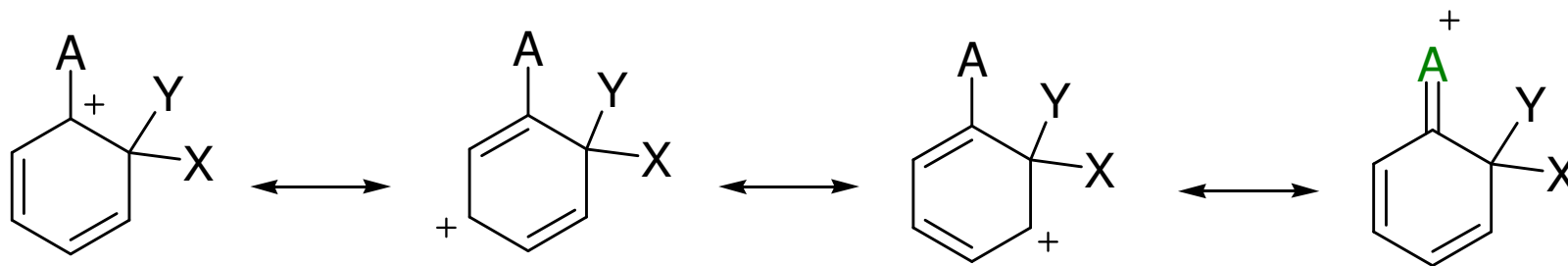


## Sostituzione elettrofila aromatica: attivazione e disattivazione

b) Effetto di risonanza : R



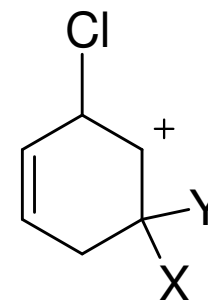
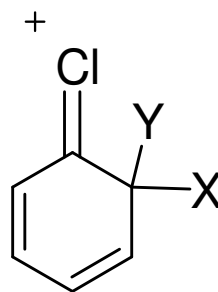
## Sostituzione elettrofila aromatica: orientazione



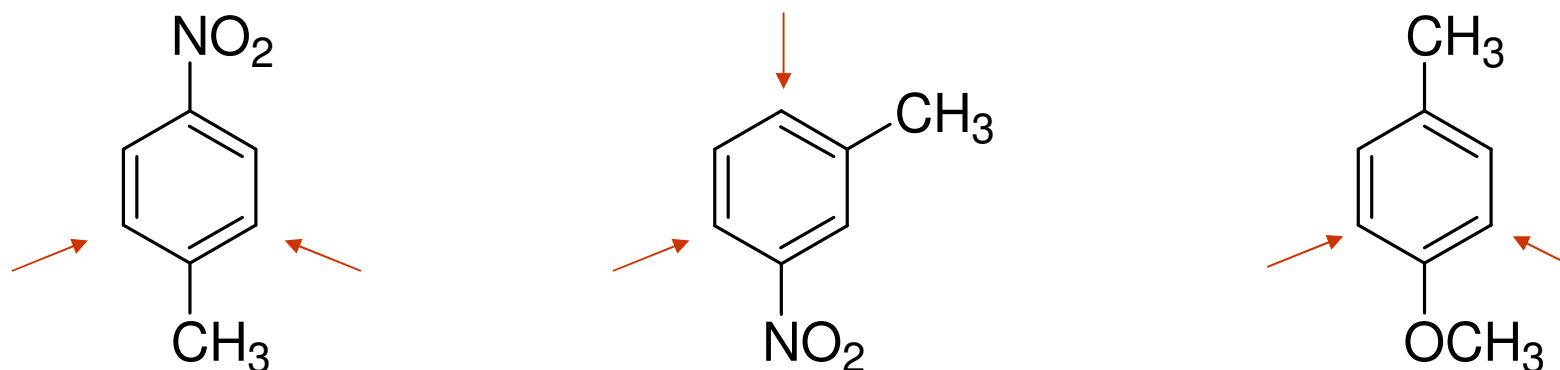
## Sostituzione elettrofila aromatica: attivazione e orientazione

	Orto-para orientanti	Meta orientanti
	Attivanti	Disattivanti
Potenti	$-\text{NR}_2$ (+R), $-\text{OH}$ (-I, +R), $-\text{O}^-$ (+I, +R)	$-\text{CF}_3$ , $-\text{NR}_3^+$ (-I)
Intermedi	$-\text{OR}$ , $-\text{NHCOR}$ (-I, +R)	$-\text{CN}$ , $-\text{SO}_3\text{H}$ , $-\text{NO}_2$ (-R,-I)
Deboli	$-\text{R}$ (+I, +R), $-\text{Ph}$ (+R)	$-\text{CHO}$ , $-\text{COR}$ , $-\text{COOR}$ (-R,-I)
	Disattivanti	
	$-\text{F}$ , $-\text{Cl}$ , $-\text{Br}$ , $-\text{I}$ (-I, +R)	

Alogeni (-I, +R):



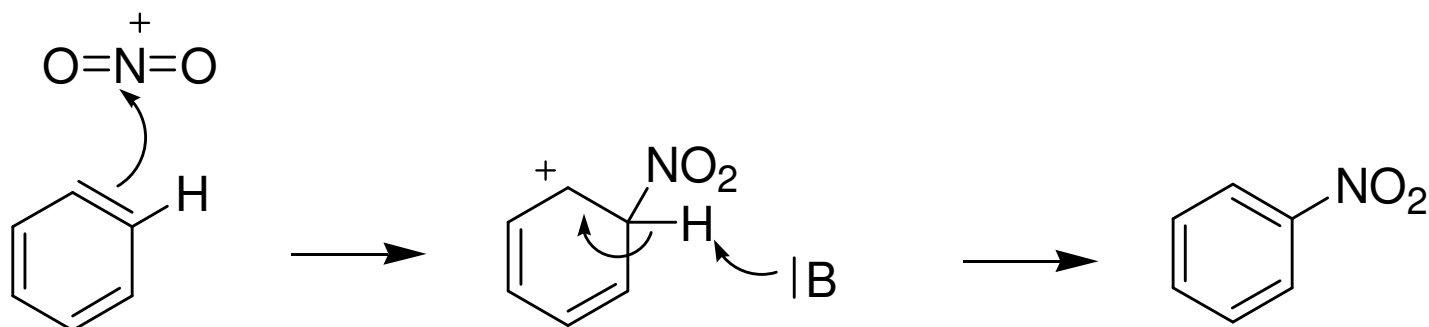
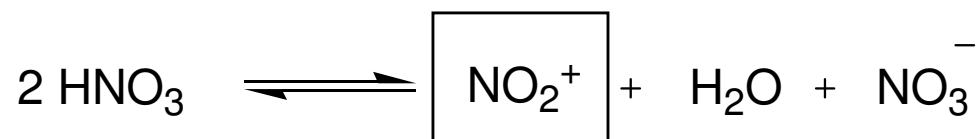
## Sostituzione elettrofila aromatica: orientazione



- ✓ Il gruppo attivante prevale sul disattivante.
- ✓ L'attivante forte prevale sull'attivante debole.
- ✓ Bisogna tener conto degli effetti sterici.

## Sostituzione elettrofila aromatica: reazioni

### 1) Nitrazione

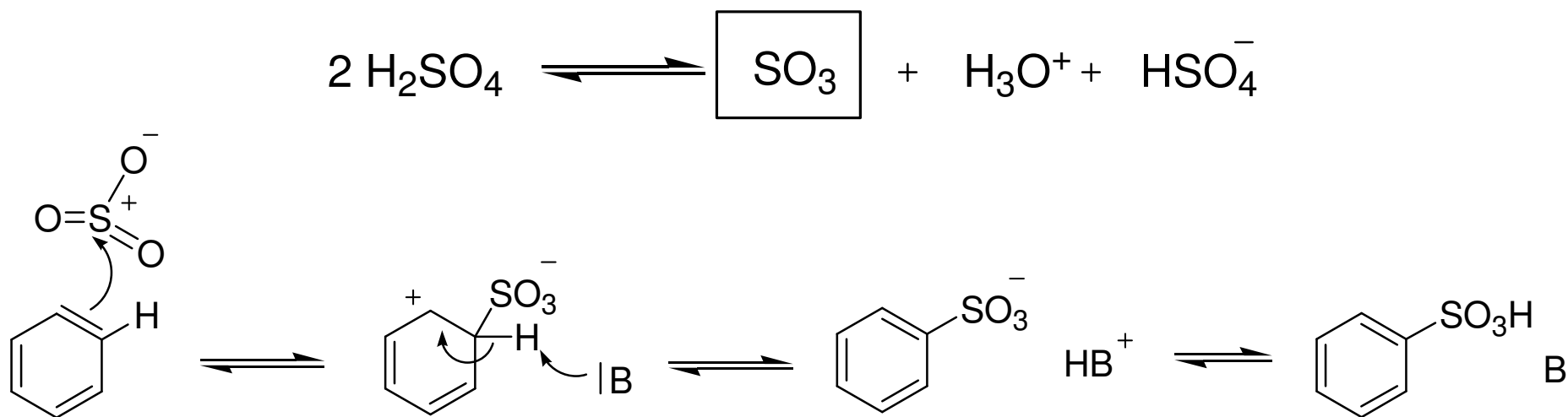


- 1)  $\text{HNO}_3$
- 2)  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
- 3)  $\text{HNO}_3$  fumante /  $\text{H}_2\text{SO}_4$



## Sostituzione elettrofila aromatica: reazioni

### 2) Solfonazione



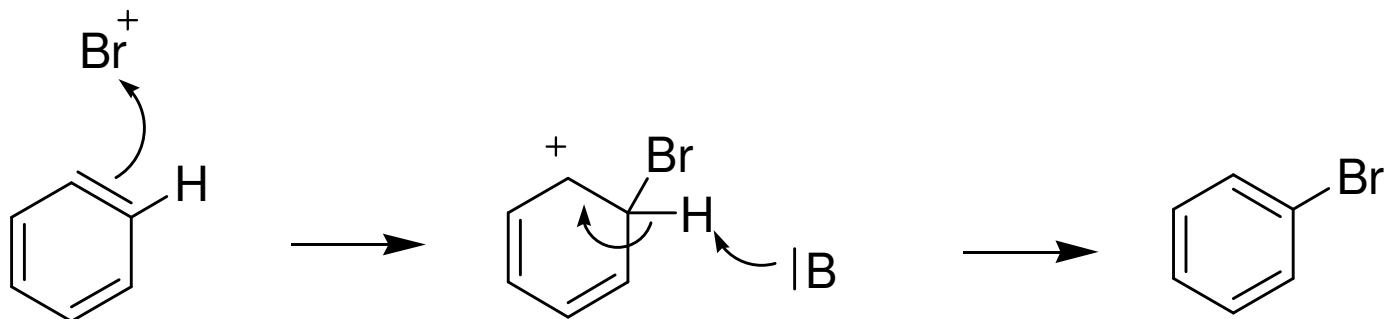
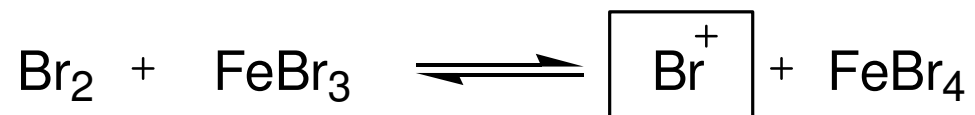
**Reazione reversibile!**

1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fumante

## Sostituzione elettrofila aromatica: reazioni

### 3) Alogenazione



1) NBS

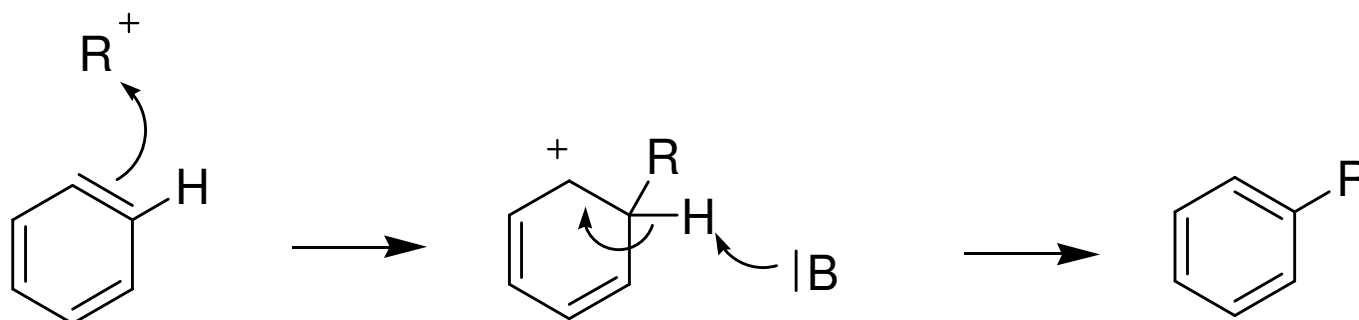
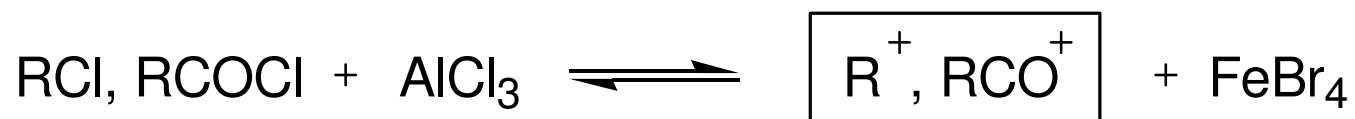
2)  $\text{X}_2$

3)  $\text{X}_2 / \text{FeX}_3, \text{AlX}_3$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

## Sostituzione elettrofila aromatica: reazioni

### 3) Alchilazione/Acilazione di Friedl-Craft



1)  $\text{RCl, MX}_n$

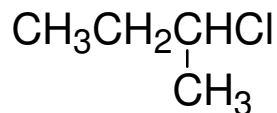
2)  $\text{ROH, H}_2\text{SO}_4$

3)  $\text{R-CH=CH}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$

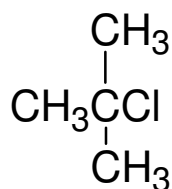
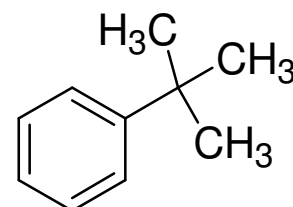
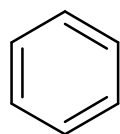
- La reazione non va in sistemi aromatici disattivati
- Nel caso delle acilazioni bisogna usare più di un equivalente di  $\text{AlCl}_3$

## Sostituzione elettrofila aromatica: reazioni

### 3) Alchilazione/Acilazione di Friedl-Craft



+



**Trasposizione carbocationi alchilici!**

