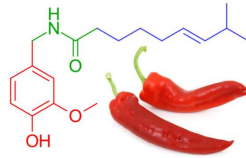


Benzene e composti aromatici

- Benzene struttura e nomenclatura
- Composti aromatici di interesse
- Aromaticità — Regola di Hückel



La **capsaicina** è responsabile del caratteristico sapore piccante dei peperoni jalapeño e habañero. Sebbene produca inizialmente una sensazione di bruciore al contatto con la bocca o la pelle, applicazioni ripetute desensibilizzano l'area al dolore. Per questo viene usato come principio attivo di numerose creme topiche per il trattamento del dolore cronico. La capsaicina è stata anche usata come deterrente negli spray al peperoncino e come additivo per rendere il beccame a prova di scoiattolo.



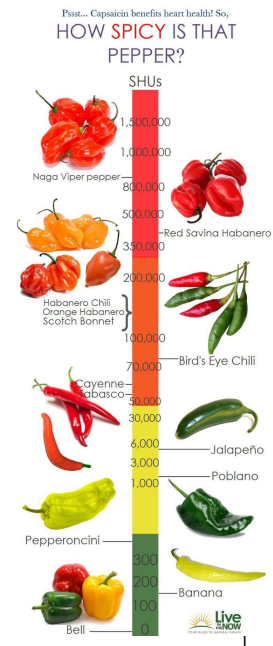
Squirrels just won't give up



<https://www.treehugger.com/trying-find-squirrel-proof-birdseed-good-luck-4863352>

Immagini slides da J.G. Smith,
Organic Chemistry, V Ed,
McGrawHill Education

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

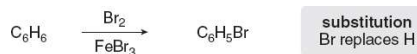
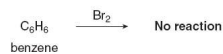
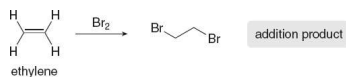


Gradi di insaturazione di una molecola:

GI = Grado di insaturazione = (numero di legami π) + (numero di anelli)

Il benzene, C_6H_6 ha 4 grad di insaturazione (1 ciclo + 3 doppi legami).

Composto molto stabile, non reagisce come gli alcheni (inerte all'addizione di Br_2). In presenza di un acido di Lewis ($FeBr_3$) fornisce il prodotto di sostituzione, non addizione

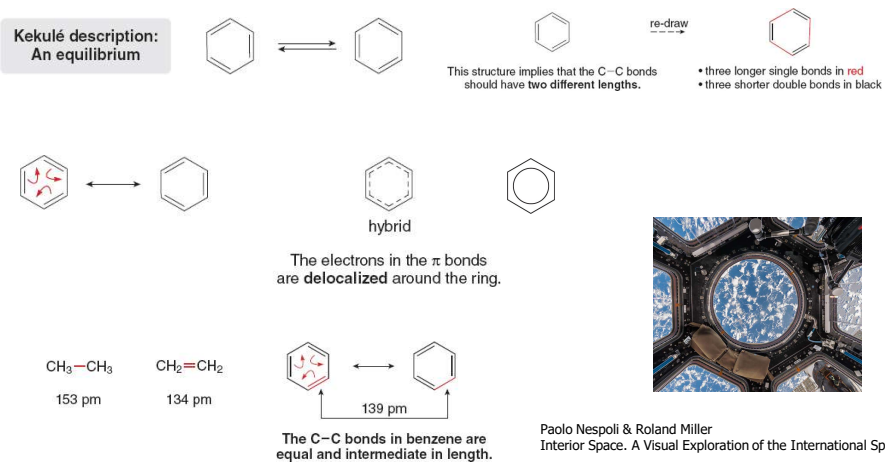


Benzene ha un elevato GI e non fornisce reazioni di addizione

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

Benzene

I derivati del benzene vengono chiamati 'composti aromatici' poiché inizialmente vennero isolati dal catrame nel 1800 ed erano caratterizzati da un odore 'aromatico'. Il benzene fu identificato da Faraday nel 1825. Kekulé nel 1865 propose una struttura ciclica con tre insaturazioni in equilibrio tra due forme identiche. Ora noi sappiamo che è una struttura con i sei legami della stessa lunghezza, un ibrido di risonanza di due forme equivalenti

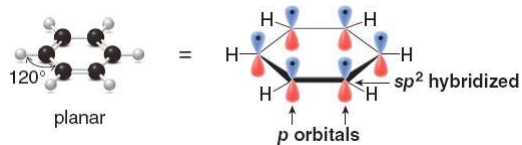


3

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

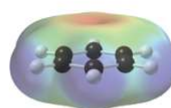
Benzene: ibridizzazione e orbitali

Ogni atomo di carbonio in un anello benzenico è circondato da tre atomi e nessuna coppia solitaria di elettroni, ha ibridizzazione sp^2 ed è planare trigonale con tutti gli angoli di legame 120° . Ogni carbonio ha anche un orbitale p con un elettrone che si estende sopra e sotto il piano della molecola.



a. View of the p orbital overlap

b. Electrostatic potential plot



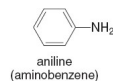
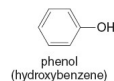
- Overlap of six adjacent p orbitals creates two rings of electron density, one above and one below the plane of the benzene ring.

- The electron-rich region (in red) is concentrated above and below the ring carbons, where the six π electrons are located. (The electron-rich region below the plane is hidden from view.)

4

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

Benzene e derivati: nomenclatura



1,2-Disubstituted benzene
ortho isomer



1,3-Disubstituted benzene
meta isomer



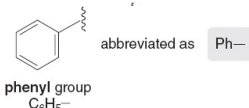
1,4-Disubstituted benzene
para isomer



Alphabetize two different substituent names:



Use a common root name:



2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

5

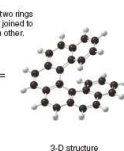
Composti aromatici comuni



polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

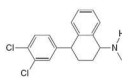


• Benzo[a]pyrene, produced by the incomplete oxidation of organic compounds in tobacco, is found in cigarette smoke.



These two rings are not joined to each other.

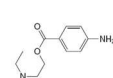
Molecole chirali



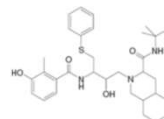
• Trade name Zoloft
• Generic name sertraline
• Use: a psychotherapeutic drug for depression and panic disorders



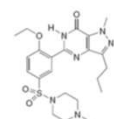
• Trade name Valium
• Generic name diazepam
• Use: a sedative



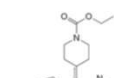
• Trade name Novocain
• Generic name procaine
• Use: a local anesthetic



• Trade name Viracept
• Generic name nelfinavir
• Use: an antiviral drug used to treat HIV



• Trade name Viagra
• Generic name sildenafil
• Use: a drug used to treat erectile dysfunction

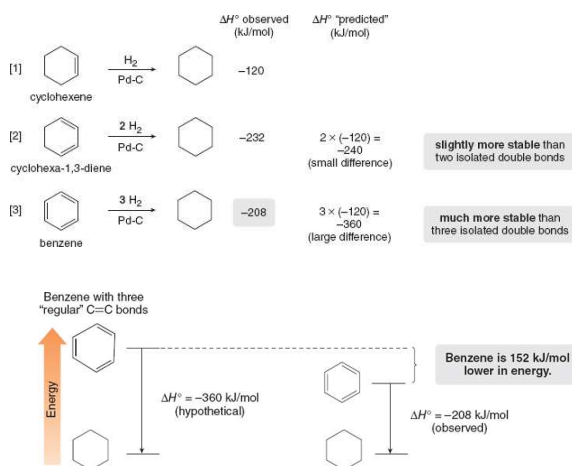


• Trade name Claritin
• Generic name loratadine
• Use: an antihistamine for seasonal allergies

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

6

Stabilità del benzene



Il basso calore di idrogenazione del benzene significa che il benzene è particolarmente stabile

Questa insolita stabilità è caratteristica dei composti aromatici

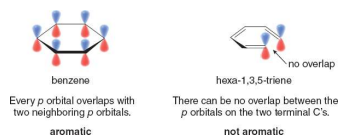
2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

7

Aromaticità — Regola di Hückel

Per essere definita aromatica una molecola deve essere ciclica, planare, completamente coniugata e contenere un numero particolare di elettroni π

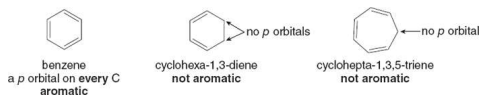
deve essere ciclica



deve essere planare



deve essere completamente coniugata



deve contenere un numero particolare di elettroni π



a planar, cyclic, completely conjugated molecule that is *not* aromatic

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

8

Regola di Hückel ($4n + 2$)

Un composto aromatico deve contenere $4n + 2$ n elettroni ($n = 0, 1, 2,$ e così via).

Composti ciclici, planari e completamente coniugati che contengono $4n$ n elettroni sono instabili e vengono definiti *antiaromatici*

Numero di elettroni n che soddisfano la regola di Hückel

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

Benzene
An aromatic compound



$4n + 2 = 4(1) + 2 =$
6 π electrons
aromatic

Cyclobutadiene
An antiaromatic compound



$4n = 4(1) =$
4 π electrons
antiaromatic

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

9

Aromaticità, antiaromaticità, non aromaticità

Un composto aromatico è più stabile di un composto aciclico simile avente lo stesso numero di elettroni n . Il benzene è più stabile dell'esa-1,3,5-triene.

Un composto antiaromatico è meno stabile di un composto aciclico avente lo stesso numero di elettroni n . Il ciclobutadiene è meno stabile del buta-1,3-diene.

Un composto che non è aromatico ha stabilità simile a un composto aciclico avente lo stesso numero di elettroni n . Il cicloesa-1,3-diene ha una stabilità simile al *cis, cis*-hexa-2,4-diene, quindi non è aromatico.



benzene

and



hexa-1,3,5-triene

more stable
aromatic



cyclobutadiene

and



buta-1,3-diene

less stable
antiaromatic



cyclohexa-1,3-diene

and



cis, cis-
hexa-2,4-diene

similar stability
nonaromatic

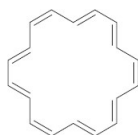
2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

10

Composti aromatici: esempi



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



[18]-annulene
 $4n + 2 = 4(4) + 2 = 18$ π electrons
 aromatic

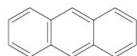


[10]-annulene
 10 π electrons
 not planar
 not aromatic

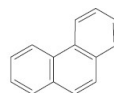
The molecule puckers to keep these H's farther away from each other.



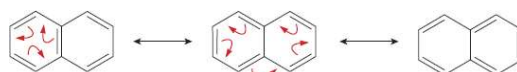
naphthalene
 10 π electrons



anthracene
 14 π electrons



phenanthrene
 14 π electrons

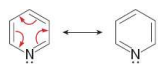


2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

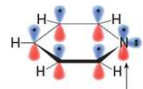
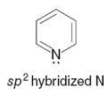
11

Composti aromatici: Eterocicli

Piridina (C_5H_5N)



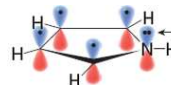
Two resonance structures for pyridine
 6 π electrons



The lone pair occupies an sp^2 hybrid orbital, perpendicular to the direction of the six p orbitals.

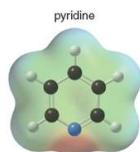
A p orbital on N overlaps with adjacent p orbitals, making the ring completely conjugated.

Pirrolo (C_4H_5N)

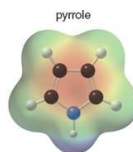


The lone pair resides in a p orbital.

The ring is completely conjugated with 6 π electrons.



In pyridine, the nonbonded electron pair is localized on the N atom in an sp^2 hybridized orbital, as shown by the region of high electron density (in red) on N.



In pyrrole, the nonbonded electron pair is in a p orbital and is delocalized over the ring, so the entire ring is electron rich (red).

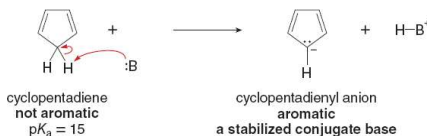
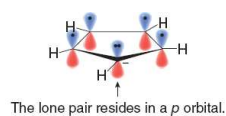
2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

12

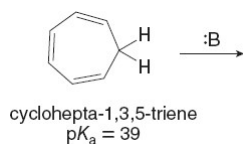
Composti aromatici carichi

Anione ciclopentadienile ($C_5H_5^-$)

ciclopentadienyl anion
all sp^2 hybridized C's
6 π electrons



Il ciclopentadiene è più acido di molti idrocarburi perché la sua base coniugata è aromatica.

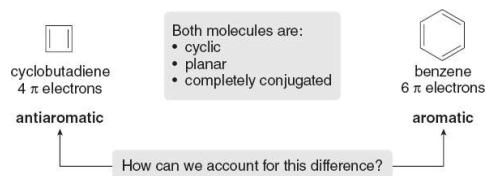


Come mai la pK_a è così elevata?

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

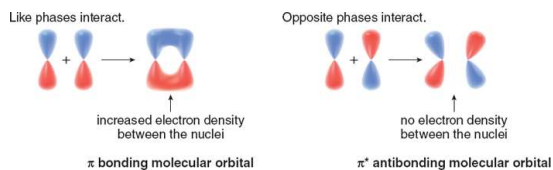
13

Regola di Hückel ($4n + 2$)



Teoria degli orbitali molecolari

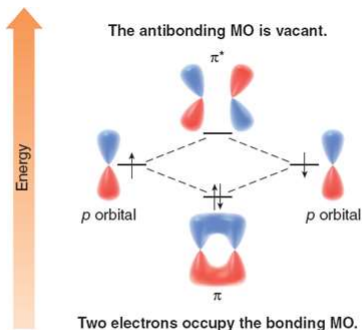
La teoria MO descrive i legami come la combinazione matematica di orbitali atomici che formano un nuovo insieme di orbitali chiamati orbitali molecolari (MO)



2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

14

Orbitali Molecolari π di un doppio legame

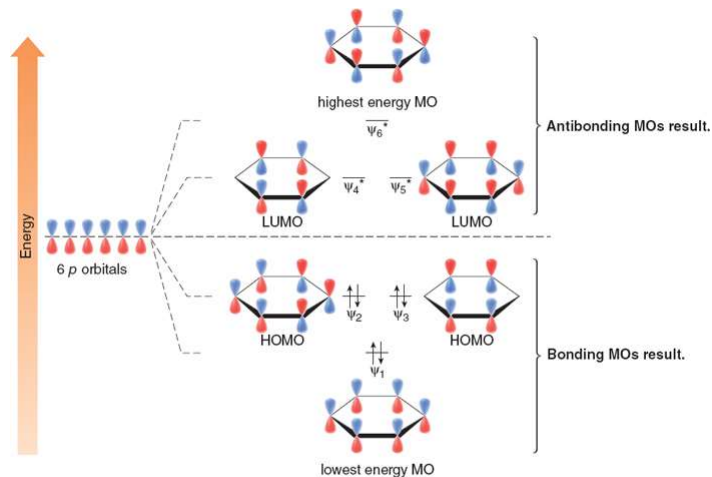


- Two atomic p orbitals combine to form two molecular orbitals. The bonding π MO is lower in energy than the two p orbitals from which it was formed, and the antibonding π^* MO is higher in energy than the two p orbitals from which it was formed.
- Two electrons fill the lower energy bonding MO first.

increased electron density between the nuclei no electron density between the nuclei

π bonding molecular orbital π^* antibonding molecular orbital

Orbitali Molecolari π del benzene



- Depicted in this diagram are the interactions of the six atomic p orbitals of benzene, which form six molecular orbitals. When orbitals of like phase combine, a bonding interaction results. When orbitals of opposite phase combine, a destabilizing node results.

Orbitali Molecolari π del benzene (6 MO)

• **Maggiore è il numero di interazioni di legame, minore è l'energia del MO.**

L'orbitale molecolare a più bassa energia (ψ_1) ha tutte le interazioni di legame tra gli orbitali p

• **Maggiore è il numero di nodi, maggiore è l'energia del MO.** Gli MO a più alta energia (ψ_6^*) ha tutti i nodi tra gli orbitali p.

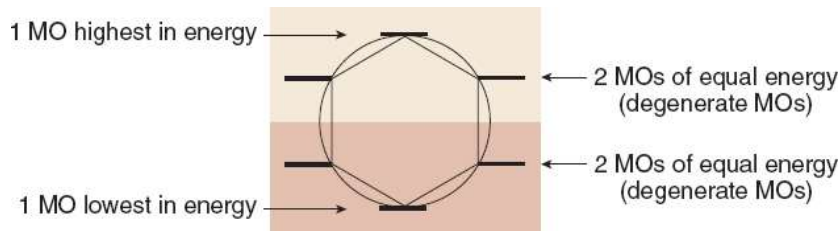
• Tre MO che hanno un'energia inferiore rispetto agli orbitali p iniziali, sono MO di legame (ψ_1 , ψ_2 e ψ_3), mentre i tre MO sono ad energia più alta in energia degli orbitali p iniziali, sono MO di antilegame (ψ_4^* , ψ_5^* e ψ_6^*).

• Le due coppie di MOs (ψ_2 and ψ_3 ; ψ_4^* and ψ_5^*) con la stessa energia vengono chiamati **orbitali degeneri**

• **L'orbitale a più alta energia contenete elettroni è chiamato orbitale molecolare occupato a più elevata energia *highest occupied molecular orbital (HOMO)*.** Per il benzene, gli orbitali degeneri ψ_2 e ψ_3 sono gli HOMO.

• **L'orbitale a più bassa energia che non contiene elettroni è chiamato orbitale molecolare a più bassa energia non occupato (LUMO).** Per il benzene gli orbitali degeneri ψ_4^* and ψ_5^* sono i LUMO.

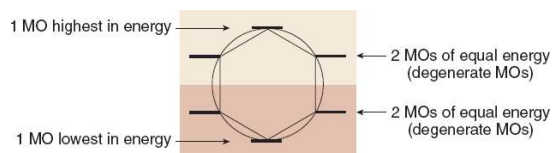
Metodo del poligono iscritto per predire l'aromaticità



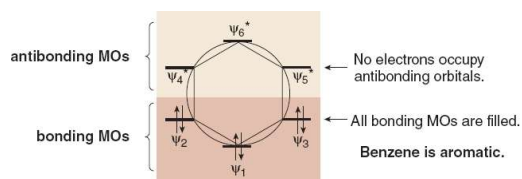
Per prevedere se un composto ha elettroni n che riempiono completamente gli MO di legame, dobbiamo sapere quanti orbitali molecolari di legame e quanti elettroni n ci sono.

È possibile prevedere le energie relative di composti ciclici, completamente coniugati, (o sapere come sono gli MO risultanti) utilizzando il metodo del poligono iscritto (ciclo di Frost).

Metodo del poligono iscritto per predirre l'aromaticità



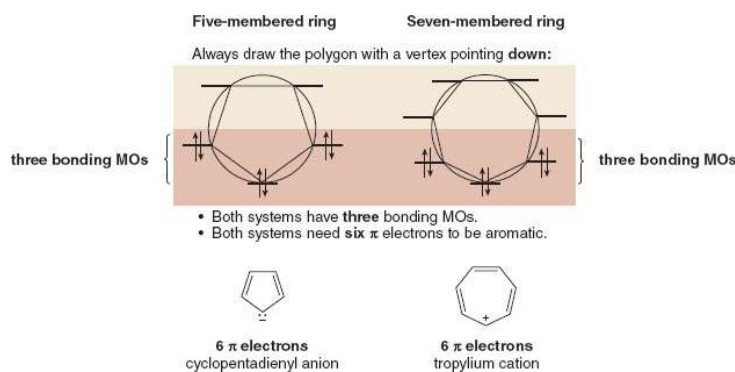
- Disegna il poligono in questione all'interno di un cerchio con i suoi vertici che toccano il cerchio e uno dei vertici rivolto verso il basso. Segna i punti in cui il poligono interseca il cerchio.
- Traccia una linea orizzontalmente attraverso il centro del cerchio ed etichetta gli MO come leganti, non leganti o antileganti.
- Aggiungere gli elettroni, iniziando dagli MO a più bassa energia.



2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

19

Metodo del poligono iscritto per predirre l'aromaticità Anione ciclopentadiene – catione tropylio



**Il metodo del poligono iscritto è consistente
con la regola di Hückel's $4n + 2$**

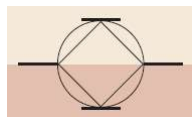
2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

20

Usa il metodo del poligono inscritto per mostrare perché il ciclobutadiene non è aromatico

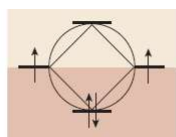


ciclobutadiene
4 π electrons



Step [1] Inscrivere un quadrato con un vertice in basso, segnando i 4 punti di intersezione con il cerchio

antibonding MO
nonbonding MOs
bonding MO



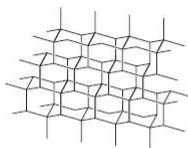
two electrons in nonbonding MOs

Steps [2] e [3] Il ciclobutadiene non è aromatico perché i suoi HOMOs, due MO di non legame degeneri, non sono riempiti completamente

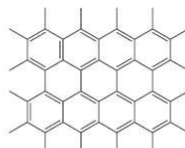
2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

21

Buckminsterfullerene— è Aromatico?



diamond
an "infinite" array of six-membered rings, covalently bonded in three dimensions

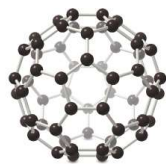


graphite
an "infinite" array of benzene rings, covalently bonded in two dimensions

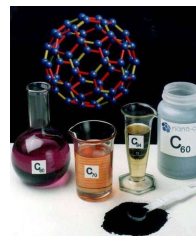
Three sheets of graphite, viewed edge-on



Graphite exists in planar sheets of benzene rings, held together by weak intermolecular forces.



buckminsterfullerene, C₆₀
20 hexagons + 12 pentagons of carbon atoms joined together



The 60 C's of buckminsterfullerene are drawn. Each C also contains a *p* orbital with one electron, which is not drawn.

2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

22

Benzene e Aromaticità

Composto aromatico

Un composto ciclico, planare, completamente coniugato che contiene elettroni $4n + 2$ ($n = 0, 1, 2, 3$ e così via) Un composto aromatico è più stabile di un composto aciclico simile avente lo stesso numero di elettroni n .

Composto antiaromatico

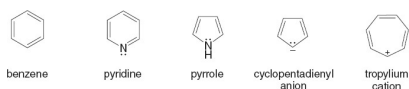
Un composto ciclico, planare, completamente coniugato che contiene $4n$ elettroni ($n = 0, 1, 2, 3$ e così via) Un composto antiaromatico è meno stabile di un composto aciclico simile avente lo stesso numero di elettroni n .

Composto non aromatico

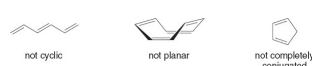
Un composto che manca di uno (o più) dei quattro requisiti per essere aromatico o antiaromatico

- Ogni atomo in un anello aromatico ha un orbitale π per delocalizzare la densità elettronica
- I composti aromatici sono insolitamente stabili. ΔH° per l'idrogenazione è molto inferiore al previsto, dato il numero di gradi di insaturazione
- I composti aromatici non subiscono le consuete reazioni di addizione di alcheni
- Tutti gli MO e gli HOMO di legame sono completamente riempiti e nessun elettrone occupa orbitali di antilegame

Composti aromatici con 6 elettroni π



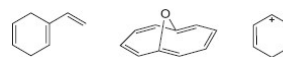
Composti non aromatici



2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione ai fini commerciali è vietata

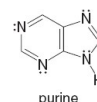
23

Label each compound as aromatic, antiaromatic, or not aromatic. Assume all completely conjugated rings are planar.

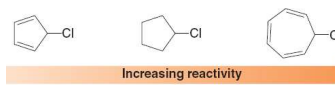


The purine heterocycle occurs commonly in the structure of DNA

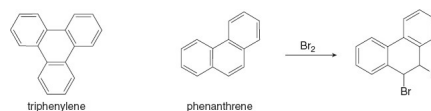
- How is each N atom hybridized?
- In what type of orbital does each lone pair on a N atom reside?
- How many π electrons does purine contain?
- Is purine aromatic?



Explain the observed rate of reactivity of the following 2° alkyl halides in an S_N1 reaction



Explain why triphenylene resembles benzene in that it does not undergo addition reactions with Br_2 , but phenanthrene reacts with Br_2 to yield the addition product drawn. (Hint: Draw resonance structures for both triphenylene and phenanthrene, and use them to determine how delocalized each π bond is.)



Explain why tetrahydrofuran has a higher boiling point and is much more water soluble than furan, even though both compounds are cyclic ethers containing four carbons.



2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

24