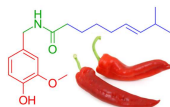


## Benzene e composti aromatici

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



La **capsaicina** è responsabile del caratteristico sapore piccante dei peperoni jalapeño e habaero. 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 detergente negli spray al peperoncino e come additivo per rendere il beccame a prova di scoiattolo.

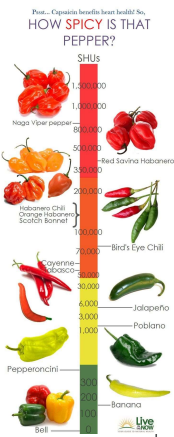
Squirrels just won't give up



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

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

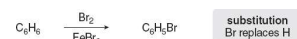
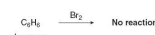
2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata



Gradi di insaturazione di una molecola:  
GI = Grado di insaturazione = (numero di legami  $\pi$ ) + (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'aggiunzione di  $Br_2$ ). In presenza di un acido di Lewis ( $FeBr_3$ ) fornisce il prodotto di sostituzione, non addizione

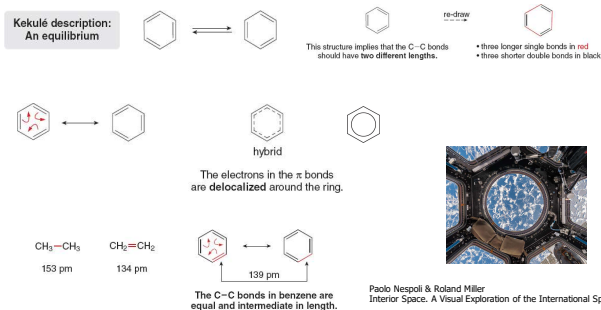


**Benzene ha un elevato GI e non fornisce reazioni di addizione**

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

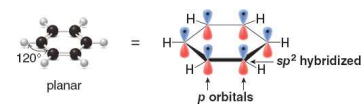


2020 - G. Licini, Università di Padova. La riproduzione a fini commerciali è vietata

3

## Benzene: ibridizzazione e orbitali

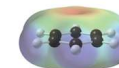
Ogni atomo di carbonio in un anello benzenico è circondato da tre atomi e nessuna coppia solitaria di elettroni, ha ibridizzazione  $sp^2$  ed è planare trigonale con tutti gli angoli di legame  $120^\circ$ . Ogni carbonio ha anche un orbitale p con un elettrone che si estende sopra e sotto il piano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



a. View of the p orbital overlap



b. Electrostatic potential plot



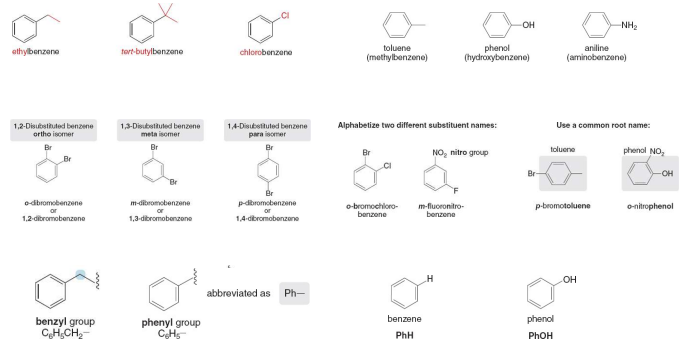
• Overlap of six adjacent p orbitals creates two rings of electron density, one above and one below the plane of the benzene ring.

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

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

4

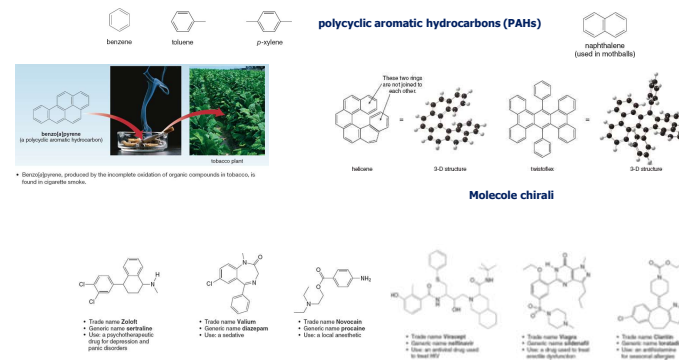
## Benzene e derivati: nomenclatura



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

5

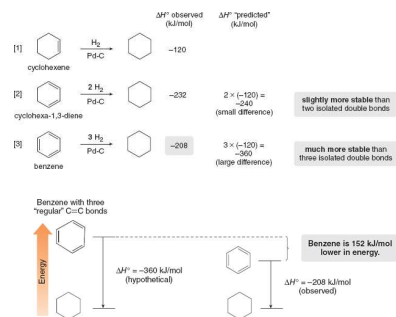
## Composti aromatici comuni



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

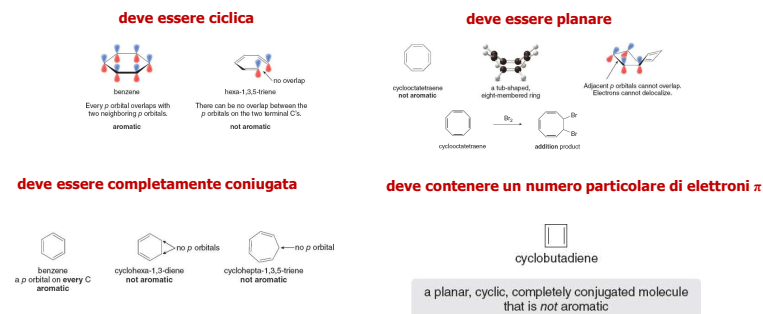
Questa insolita stabilità è caratteristica dei composti aromatici

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  $\pi$



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



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

Cyclobutadiene  
An antiaromatic compound



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

## 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



cyclobutadiene

and



buta-1,3-diene



cyclohexa-1,3-diene

and



cis,cis-hexa-2,4-diene

more stable aromatic

less stable antiaromatic

similar stability nonaromatic

## Composti aromatici: esempi



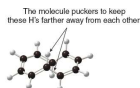
[14]-annulene  
 $4n + 2 = 4(3) + 2 = 14 \pi$  electrons aromatic



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



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



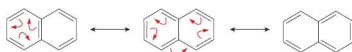
naphthalene  
10  $\pi$  electrons



anthracene  
14  $\pi$  electrons

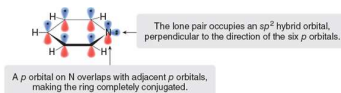
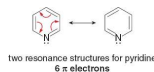


phenanthrene  
14  $\pi$  electrons

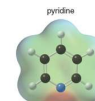
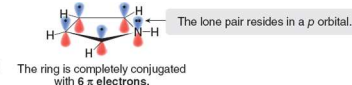


## Composti aromatici: Eterocicli

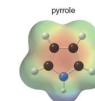
### Piridina ( $C_5H_5N$ )



### Pirrolo ( $C_4H_5N$ )



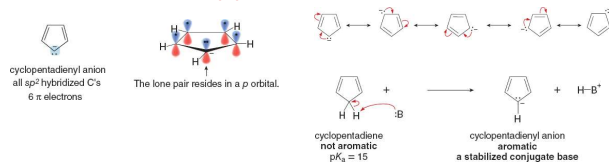
In pyridine, the nonbonded electron pair is localized on the N atom in an  $sp^2$  hybridized orbital, as shown by the region of high electron density (in red) on N.



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

## Composti aromatici carichi

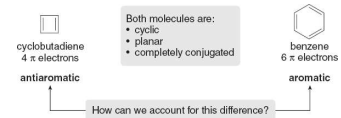
### Anione ciclopentadienile ( $C_5H_5^-$ )



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

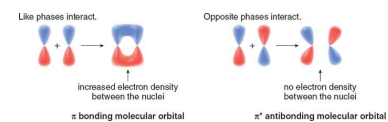


## Regola di Hückel ( $4n + 2$ )

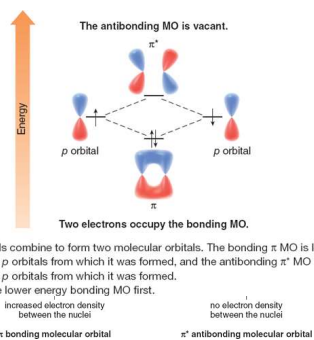


### Teoria degli orbitali molecolari

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

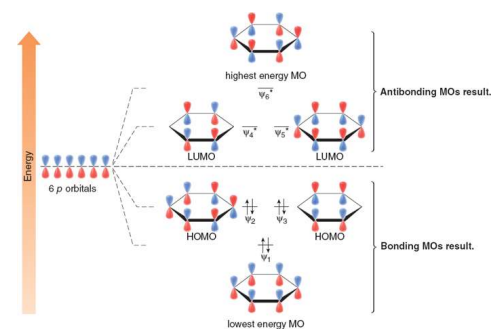


## Orbitali Molecolari $\pi$ di un doppio legame



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

## Orbitali Molecolari $\pi$ 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 $\pi$ 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 ( $\psi_1$ ) 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 ( $\psi_6^*$ ) ha tutti i nodi tra gli orbitali p.

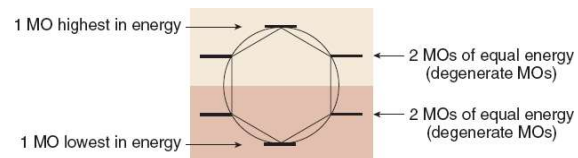
• Tre MO che hanno un'energia inferiore rispetto agli orbitali p iniziali, sono MO di legami ( $\psi_1$ ,  $\psi_2$  e  $\psi_3$ ), mentre i tre MO sono ad energia più alti in energia degli orbitali p iniziali, sono MO di antilegame ( $\psi_4^*$ ,  $\psi_5^*$  e  $\psi_6^*$ ).

• Le due coppie di MOs ( $\psi_2$  and  $\psi_3$ ;  $\psi_4^*$  and  $\psi_5^*$ ) 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  $\psi_2$  e  $\psi_3$  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  $\psi_4^*$  and  $\psi_5^*$  sono i LUMO.

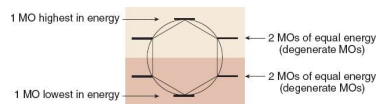
## Metodo del poligono iscritto per predire l'aromaticità



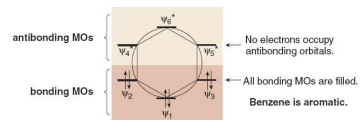
Per prevedere se un composto ha elettroni  $n$  che riempiono completamente gli MO di legame, dobbiamo sapere quanti orbitali molecolari di legame e quanti elettroni  $n$  ci sono.

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).

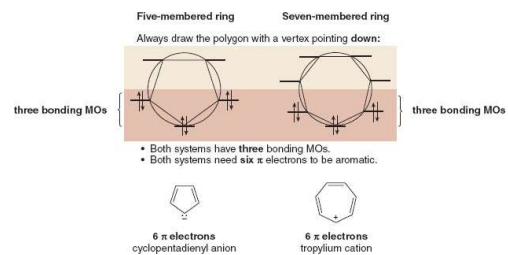
## Metodo del poligono iscritto per predire l'aromaticità



- 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.

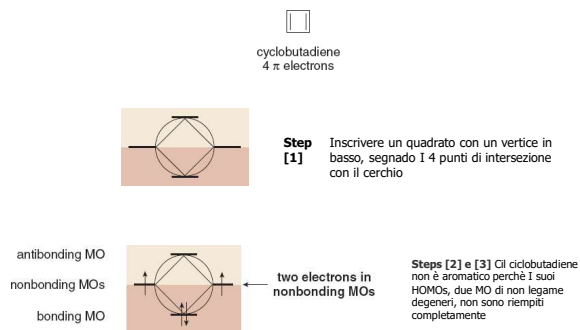


## Metodo del poligono iscritto per predire l'aromaticità Anione ciclopentadiene – catione tropylio



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

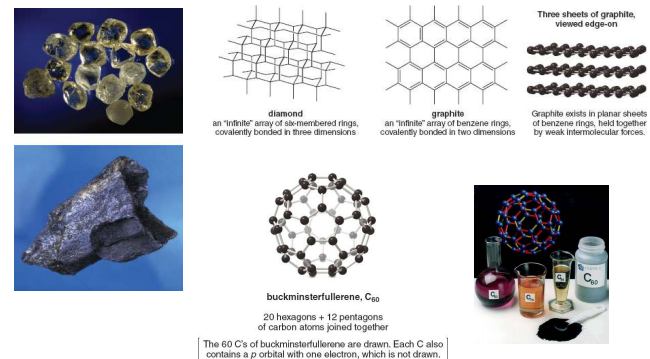
### Usa il metodo del poligono inscritto per mostrare perché il ciclobutadiene non è aromatico



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

21

### Buckminsterfullerene— è Aromatico?



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  $\pi$  per delocalizzare la densità elettronica
- I composti aromatici sono insolitamente stabili.  $\Delta H^\circ$  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 $\pi$



#### Composti non aromatici



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

23

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

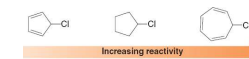


The purine heterocycle occurs commonly in the structure of DNA

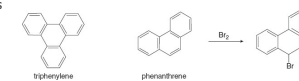
- a. How is each N atom hybridized?  
 b. In what type of orbital does each lone pair on a N atom reside?  
 c. How many  $\pi$  electrons does purine contain?  
 d. Is purine aromatic?



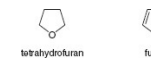
Explain the observed rate of reactivity of the following 2° alkyl halides in an  $S_N1$  reaction



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  $\pi$  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