

Composti AROMATICI

Dallo studio degli olii essenziali viene scoperta una nuova classe di composti con un elevato rapporto C / H , chiamati AROMATICI per il piacevole odore.



Il Puzzle del Benzene

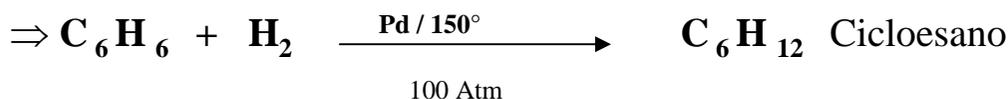


$C_6H_6 \Rightarrow$ relativamente inerte

\Rightarrow non dà reazioni di addizione elettrofila



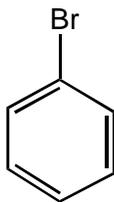
\Rightarrow dà reazione di sostituzione elettrofila $C_6H_6 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5Br$



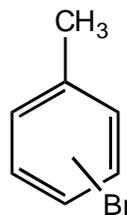
$\Rightarrow C_6H_4BrCH_3$ presenza di tre isomeri con la stessa formula bruta

Nomenclatura IUPAC :

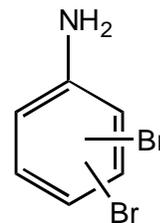
monosostituito bromo benzene



disostituito bromo toluene



trisostituito dibromo anilina



Rappresentazione strutturale :

Una unità ciclica a sei atomi di carbonio e sei idrogeni

Proprietà Fisiche:

In Vetrina :

- *Benzaldeide* dall'olio di mandorle amare



- *Acido benzoico* e alcol benzilico dalla gomma benzoe



Gomma Benzoe

Styrax benzoin Dryander

- *Toluene* dal balsamo di Tolù

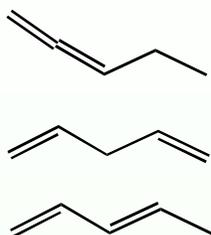


Balsamo di Tolù

Myroxylon balsamum

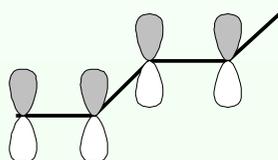
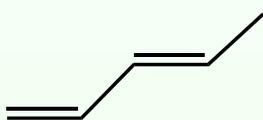
Sistemi INSATURI Coniugati

Stabilità termodinamica dei polieni : dati sperimentali



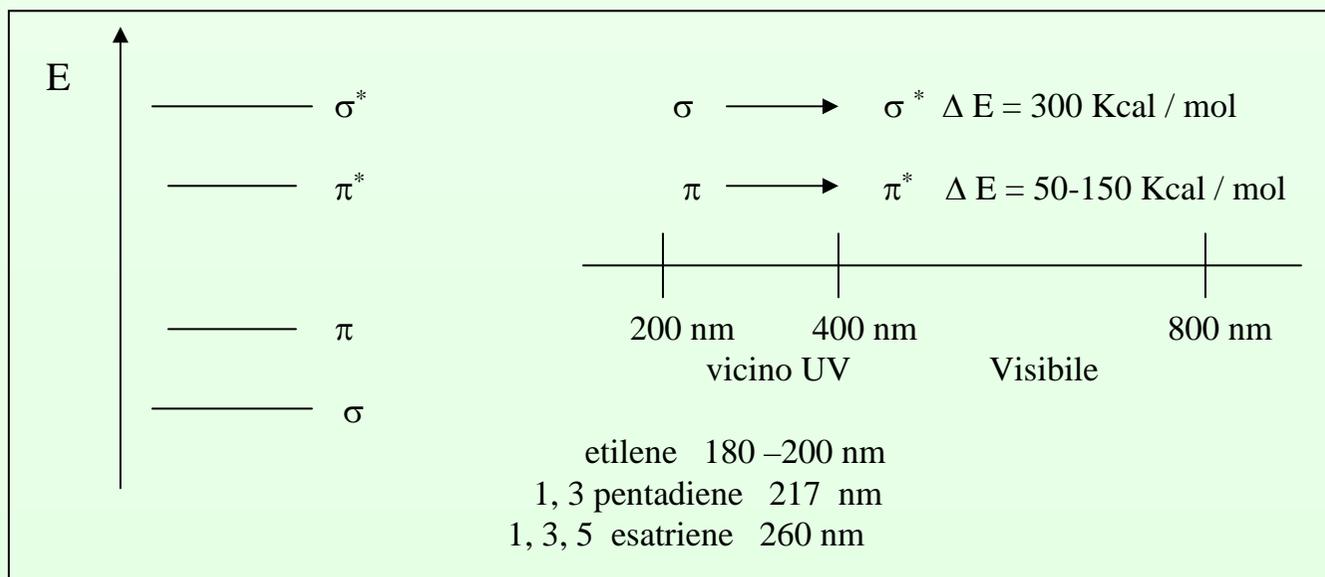
	ΔH osservato	ΔH calcolato
1, 2 pentadiene	- 68	- 58
1, 4 pentadiene	- 61	- 60
1, 3 pentadiene	- 54	- 58

Il diene coniugato risulta più stabile

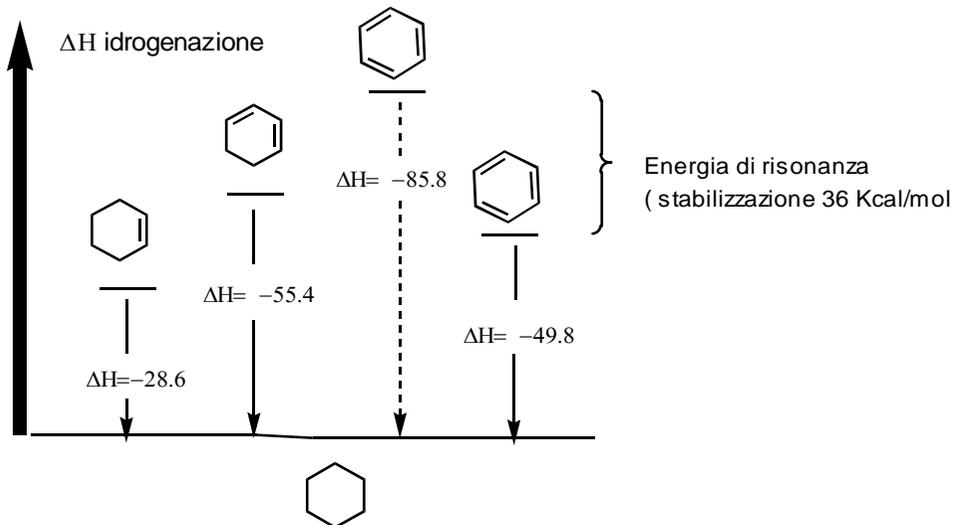


La conformazione planare è la più stabile :

- *aumenta la delocalizzazione degli e⁻ del sistema π*
- *aumenta la forza del legame σ C – C all'aumentare del carattere S dell'orbitale*
- *la coniugazione sposta la banda di assorbimento verso il visibile*



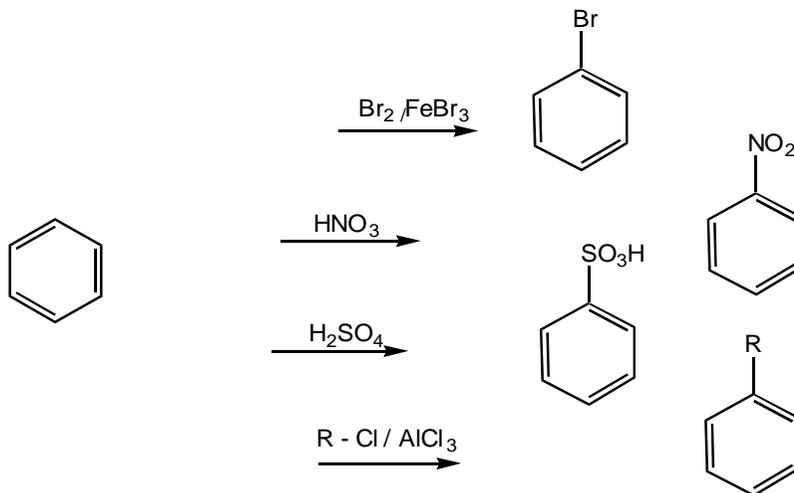
La coniugazione del Benzene



- Energia di stabilizzazione 36 Kcal/mol
- Struttura esagonale planare regolare
- Assorbimento a 260 – 280 nm

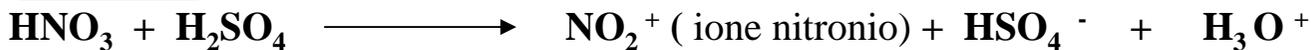
Modello LCAO	Modello della Risonanza
<p>Energia orbitali molecolari</p>	<p>Con tutte le regole per scriverle, comprese le strutture a separazione di carica</p>

REATTIVITA' : Sostituzione Elettrofila Aromatica



Gli Elettrofili

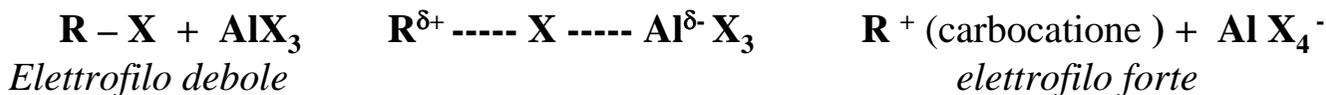
Nitrazione



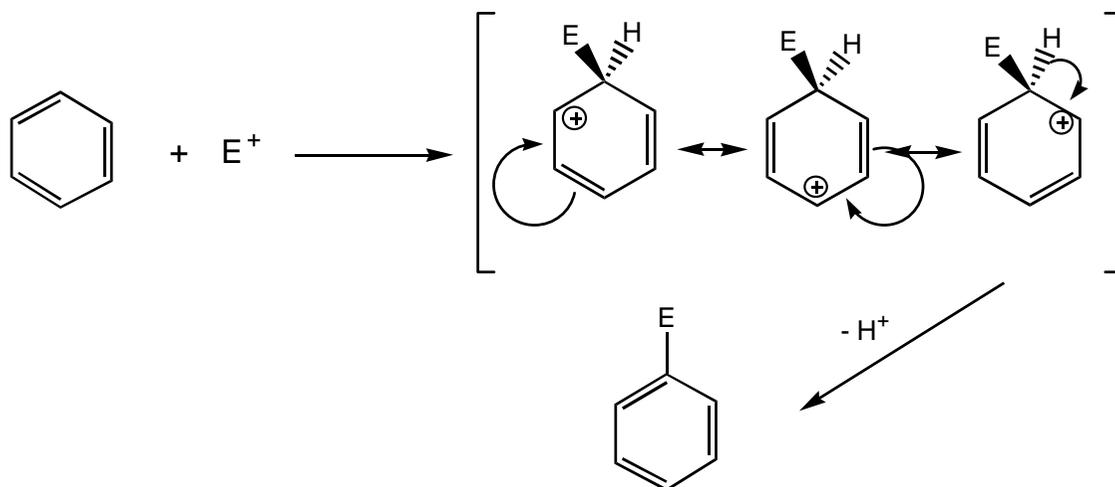
Solfonazione

SO_3 anidride solforica

Alchilazione



Il Meccanismo della Sostituzione aromatica SE_{Ar}



- Reazione a due stadi :

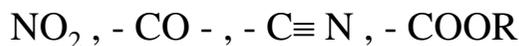
1° simile all'addizione di acidi di Lewis agli alcheni ,
si forma un carbocatione stabilizzato

2° comportamento di acido di Bronsted forte

- Gruppi *elettron donatori* aumentano la velocità della reazione rispetto al benzene



- Gruppi *elettron-accettori* diminuiscono la velocità di reazione

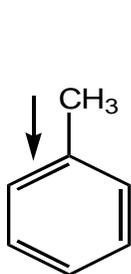


Effetti Elettronici

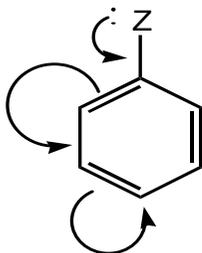
Induttivo : Un atomo più elettronegativo esercita sul legame σ , con l'atomo a cui è legato, un effetto elettron donatore polarizzando il legame, tale effetto induttivo si trasmette, ovviamente, attraverso solo i legami σ , e diminuisce fortemente con la distanza

Mesomerico o Coniugativo :

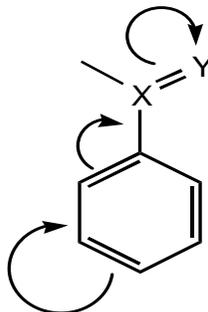
E' l'effetto dovuto all'esistenza di un sistema coniugato π .



Effetto induttivo e.d

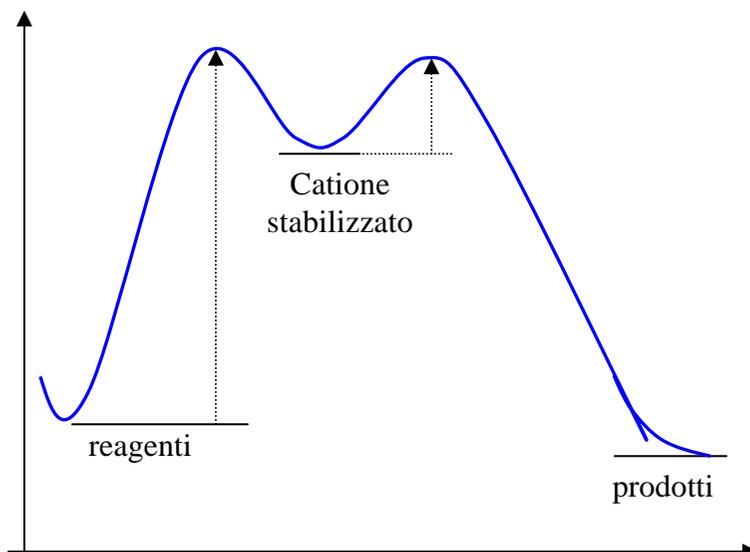


Coniugativo e.d



coniugativo e.a

Il primo stadio controlla la velocità della reazione (vale il Postulato di Hammond)



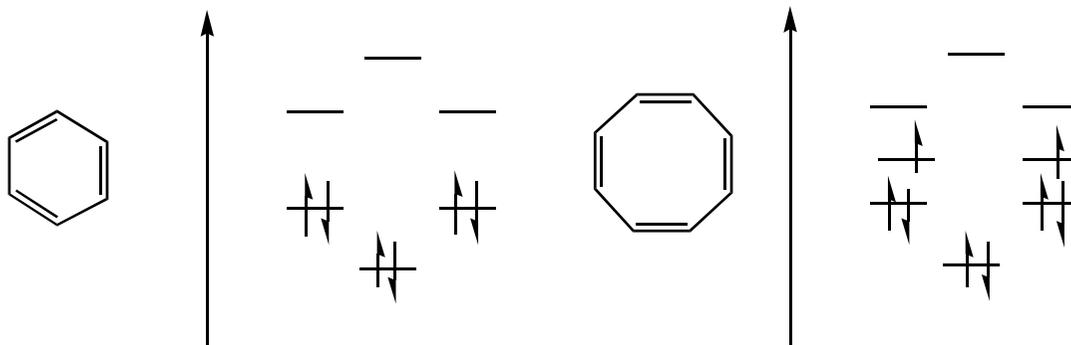
*A seconda dei sostituenti presenti il nuovo Elettrofilo può entrare nelle posizioni :
Orto, Meta, Para*

Il sostituito già presente quindi, oltre ad un effetto Attivante o disattivante, avrà un effetto orientante Orto-Para oppure Meta.

Criteri di Aromaticità

Non tutti i sistemi ciclici coniugati presentano le caratteristiche dei sistemi aromatici :
planarità, e coniugazione degli elettroni, reazioni di sostituzione elettrofila

Il cicloottatetraene pur essendo coniugato e ciclico non è aromatico

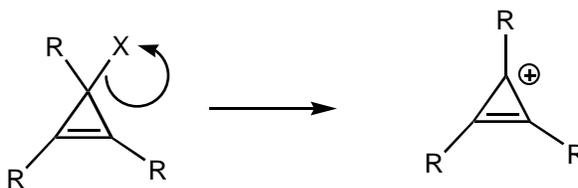


Regola di Huckel

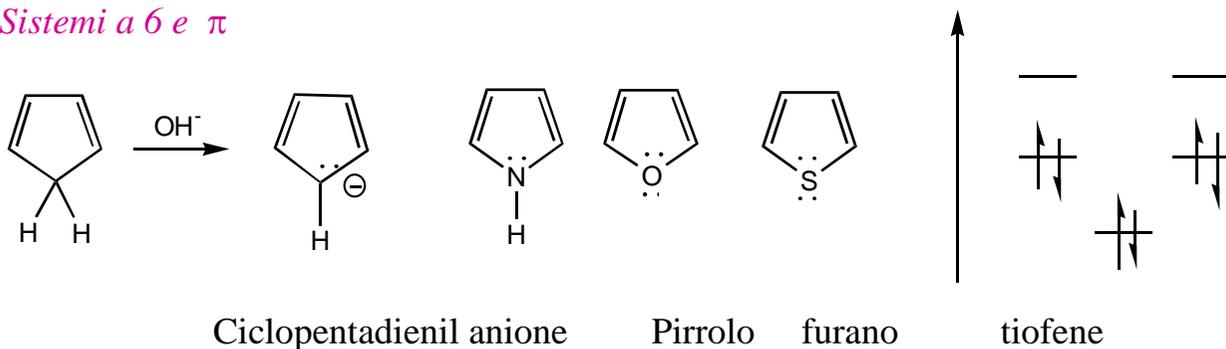
Si hanno configurazioni elettroniche stabili per $4n + 2 = n^\circ$ elettroni π

Quindi sono aromatici cicli con 2, 6, 10, 14, ecc. $e^- \pi$

Sistemi a 2 $e^- \pi$

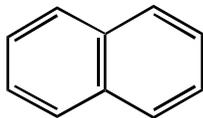


Sistemi a 6 $e^- \pi$

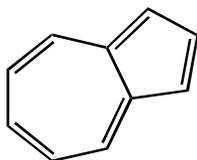


*L'aromaticità aumenta al diminuire della elettronegatività dell'eteroatomo
(maggiore disponibilità alla coniugazione)*

Sistemi a 10 e π



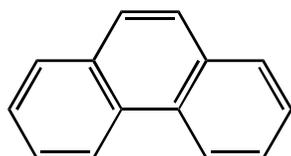
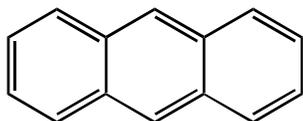
Naftalene



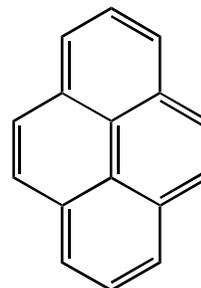
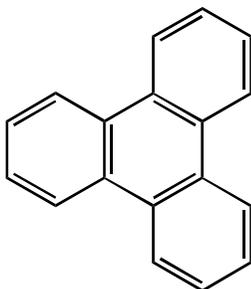
Azulene

Necessità di sistemi policiclici

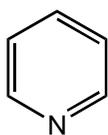
Sistemi a 14 e π



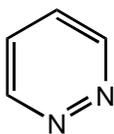
Sistemi a 18 e π



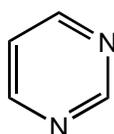
Criteri di aromaticità



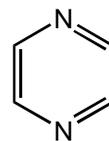
piridina



1,2 diazin
piridazina



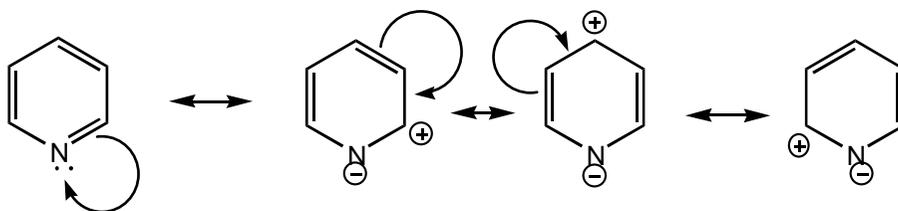
1,3 diazina
pirimidina



1,4
pirazina

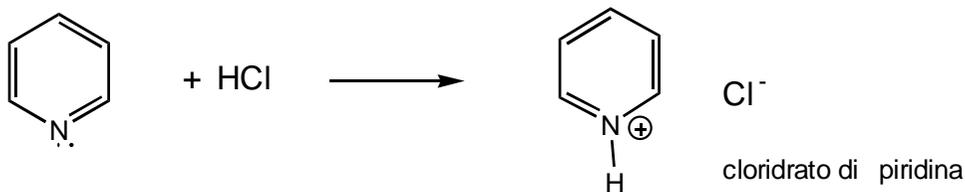
Piridina : Energia di Risonanza 21 Kcal/mol

Disattivata alle Sost. Elettrofile Aromatiche come si può vedere dalle strutture di risonanza



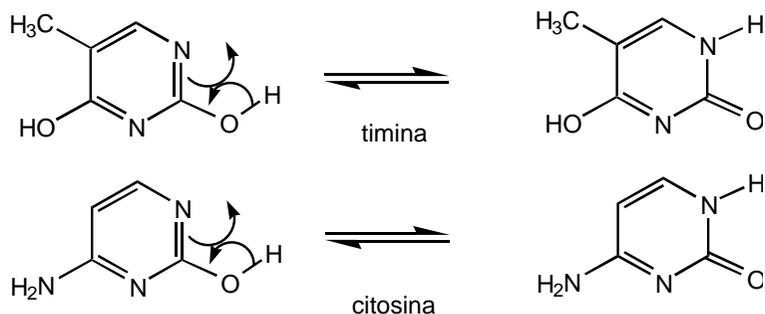
La coppia di elettroni del N sono disponibili senza distruggere i 6 e⁻ π

Sia come base di Bronsted che di Lewis



L'importanza della risonanza negli Acidi Nucleici

La tautomeria tipo cheto-enolica è più spostata verso destra a causa della poca aromaticità dell'anello eterociclico, questo consente alle basi pirimidiniche di formare legami ponte idrogeno.

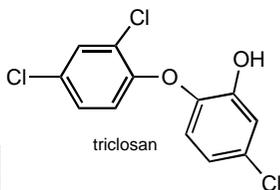


Alogenuri Arilici e Fenoli

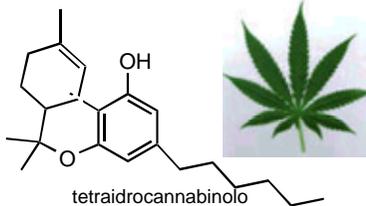
Un alogeno legato direttamente all'anello aromatico

Un gruppo OH legato direttamente all'anello aromatico

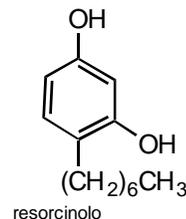
In vetrina



antibattericida
come deodorante

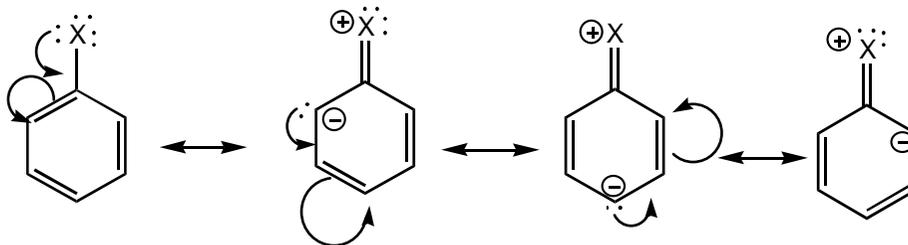


marijuana



antisettico

Alogenuri arilici



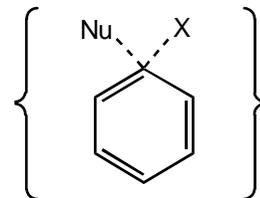
Il legame C - X è più corto di un legame semplice

Reattività

Sostituzione nucleofila

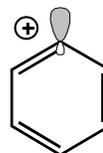
↳ Nelle condizioni SN2 nessuna reazione :

lo stato di transizione con attacco dalla parte opposta irrealizzabile

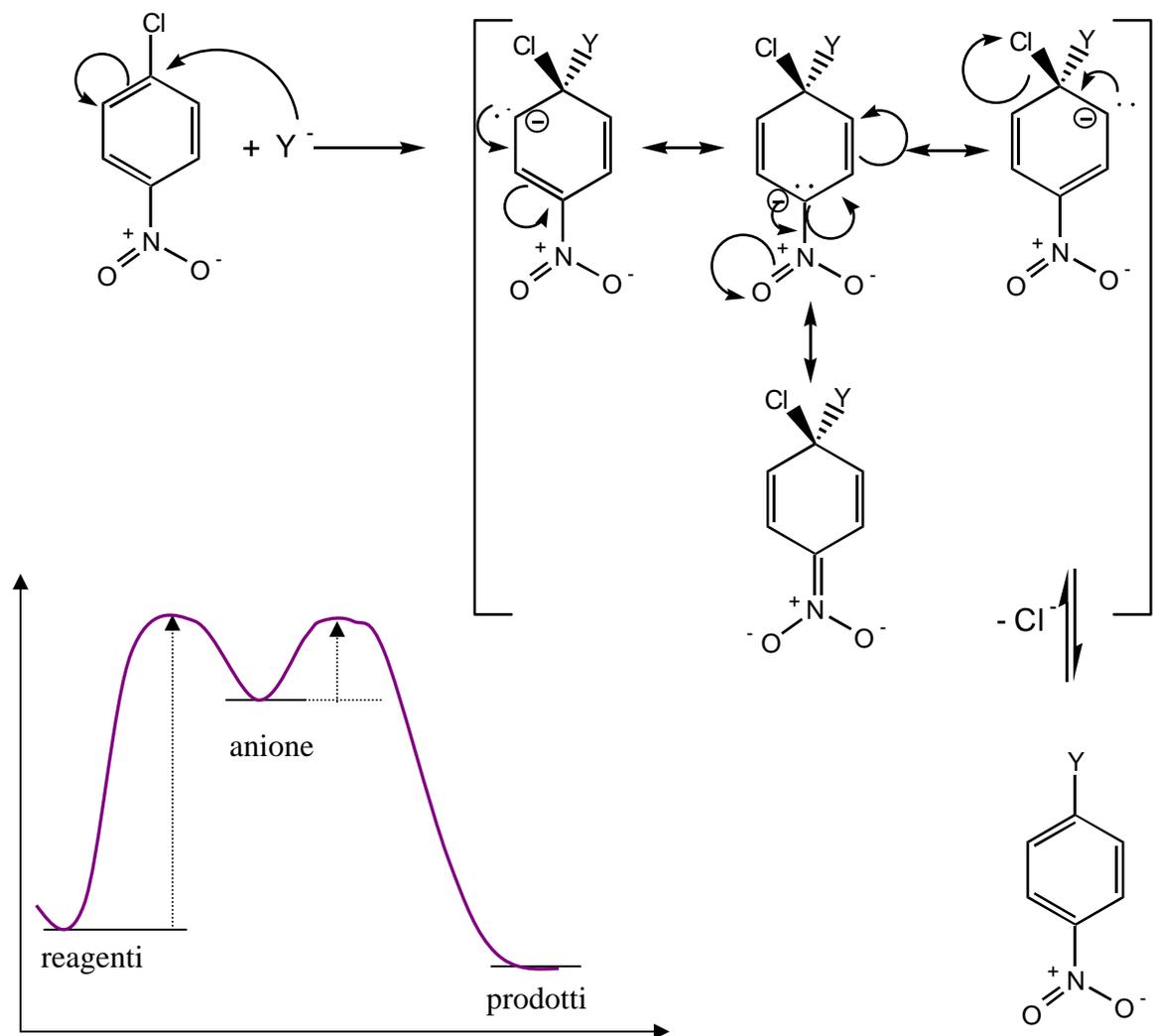


↳ Nelle condizioni SN1 nessuna reazione :

Il carbocatione intermedio risulta essere molto instabile



Un Meccanismo analogo alla Sostituzione elettrofila

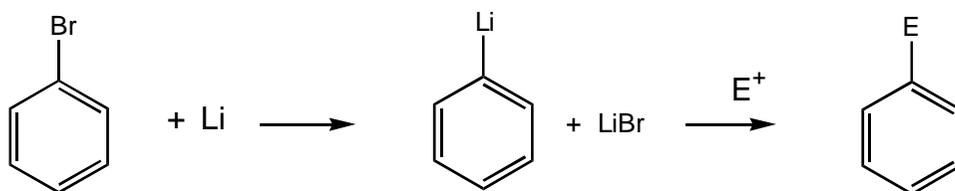


⇒ necessità di un buon gruppo uscente (ovviamente l' H^- non è un buon gruppo uscente)

⇒ necessità di un gruppo elettron attrattore che stabilizzi l'intermedio anionico

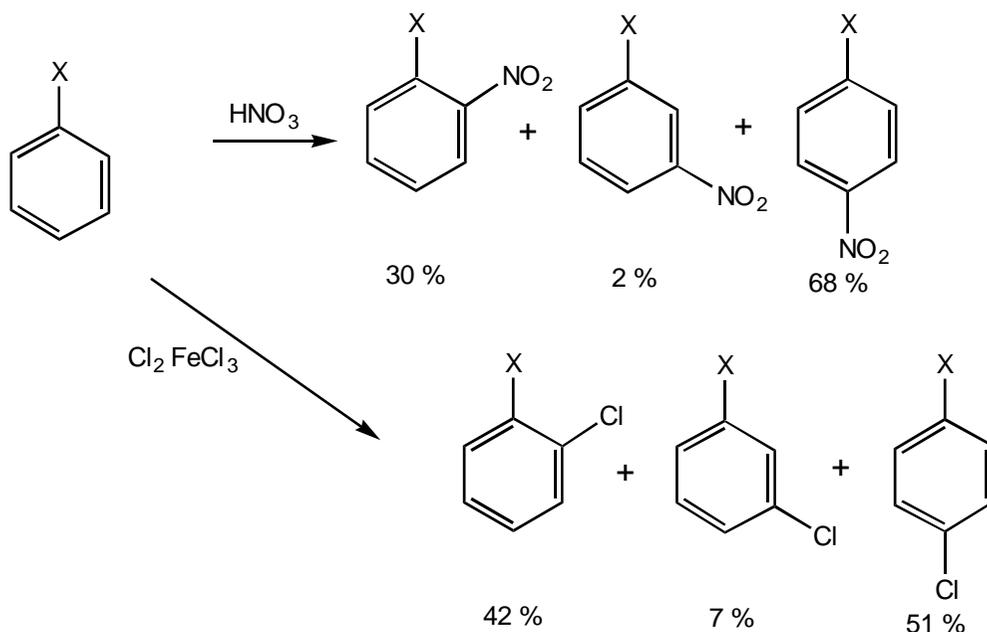
Formazione di organo metallici

⇒ come gli alogenuri alchilici



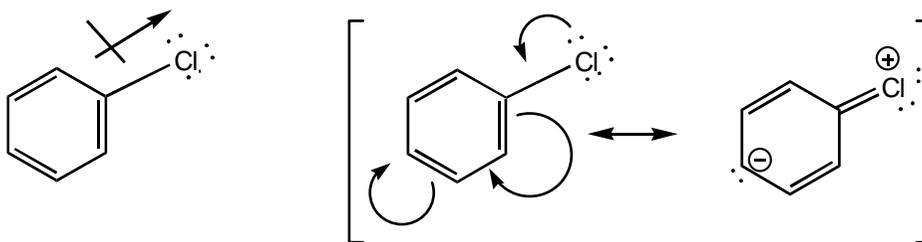
Sostituzione elettrofila in anello

- ⇒ la reazione è più lenta del benzene (l'alogeno ha effetto elettronico disattivante)
- ⇒ sostituzione orto para (effetto orientante)



L'alogeno ha:

- ⇒ un effetto induttivo elettronaccettore
- ⇒ un effetto coniugativo elettron donatore

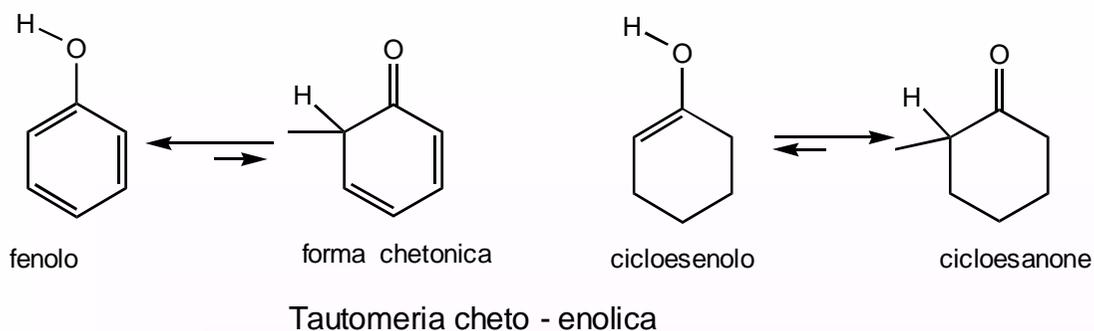


Effetto induttivo

Effetto mesomerico

**L'effetto induttivo predomina disattivando l'anello
L'effetto coniugativo orienta la orto – para sostituzione**

Fenolo e derivati

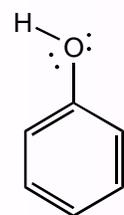


La stabilizzazione della forma enolica è dovuta alla aromaticità

⇒ **Acidità**

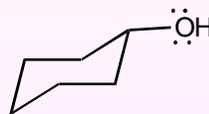


Polarità



fenolo

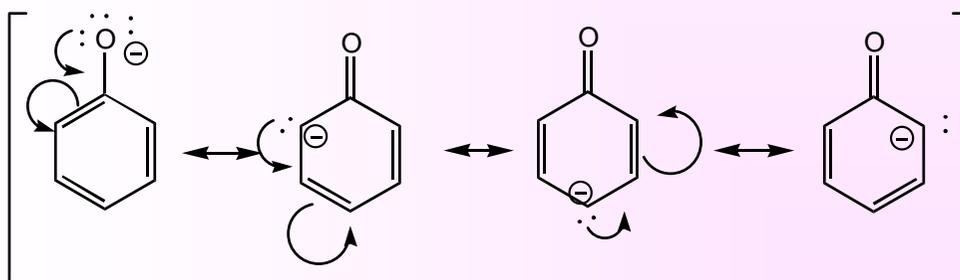
$K_a = 10^{-10}$



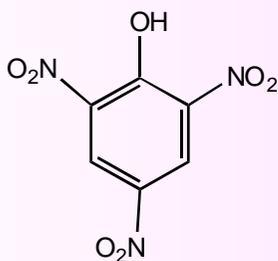
cicloesanolo

$K_a = 10^{-18}$

Con le strutture di risonanza dell'anione "fenato" capiamo il perché



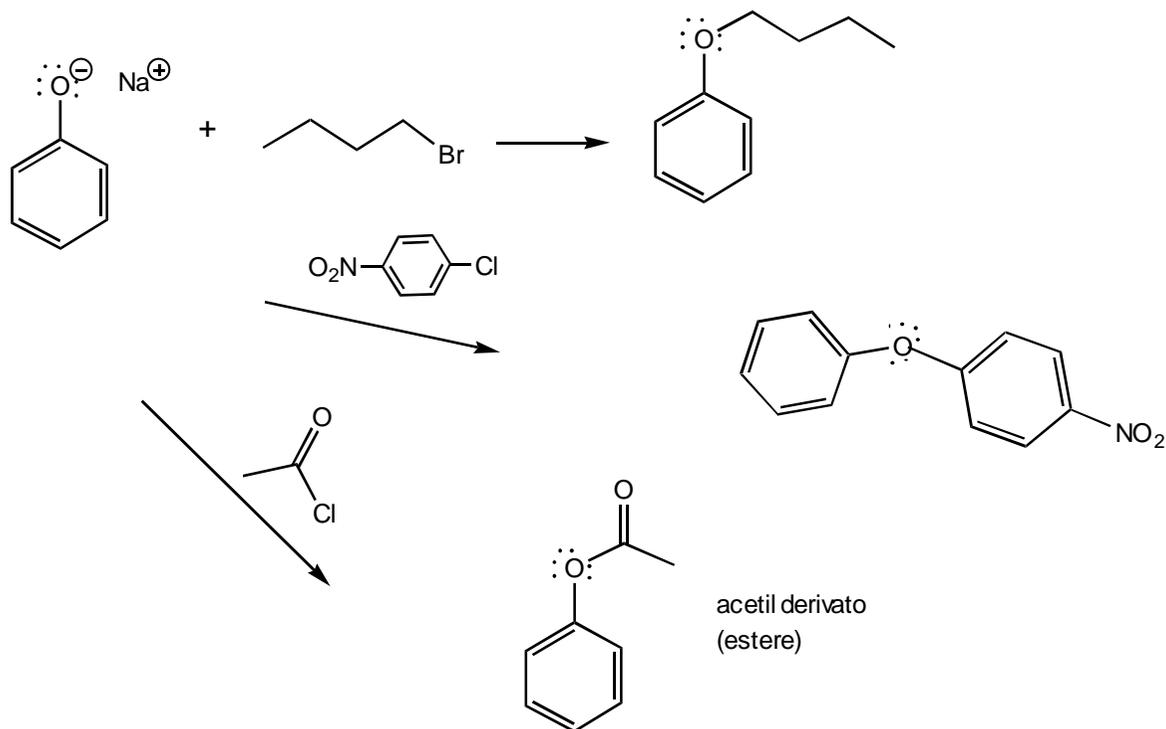
Gruppi elettron accettori aumentano l'acidità



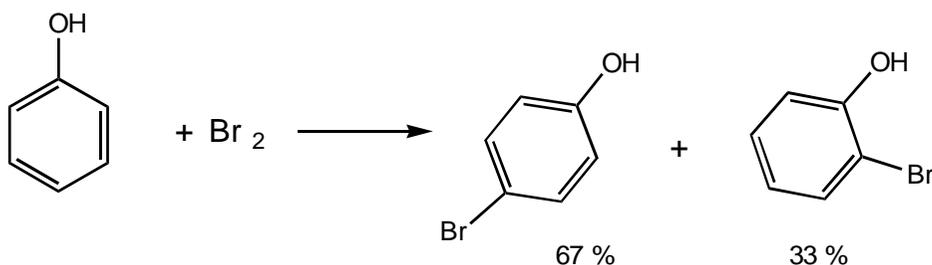
$K_a = 0.4$

Reazioni di sostituzione elettrofila all'ossigeno

⇒ Come gli alcoli alifatici l'H (nell'alcol), o il Catione (negli alcolati) possono **subire** (*dare*) sostituzione **elettrofila** (*nucleofila*, S_N2)



Reazioni a carico dell'anello (sostituzione elettrofila aromatica)



⇒ La reazione è più veloce del benzene (effetto attivante del gruppo OH)

⇒ Il sostituito entra nelle posizioni orto – para (effetto orientante)

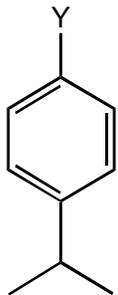
Nel fenolo gli effetti elettronici sono : induttivo elettronaccettore

Mesomerico elettrodonatore

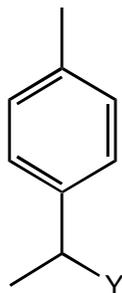
Dai dati sperimentali si può dire che predomina l'effetto coniugativo Elettrodonatore.

Alcoli e alogenuri Benzilici e allilici

OH ed Alogeni come gruppi uscenti :

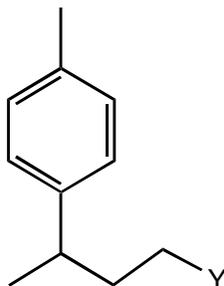


reattività scarsa



benzil derivato

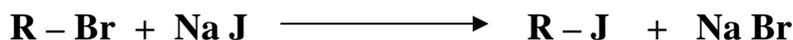
forte reattività



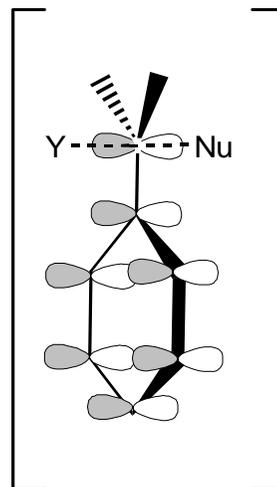
reattività SN2 o SN1

Y = OH , alogeno

⇒ **SN 2**

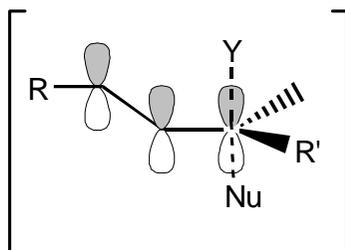
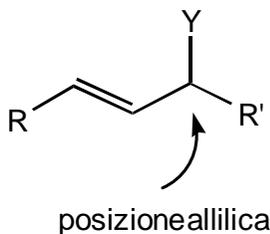


R	velocità
C_2H_5-	1
$(CH_3)_2CH-$	0.03
CH_3-	30
$C_6H_5CH_2-$	120

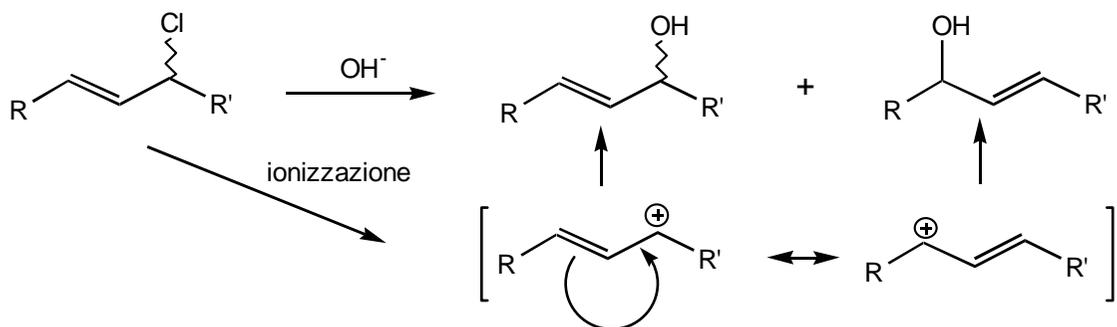


Stato di transizione stabilizzato dal sistema π

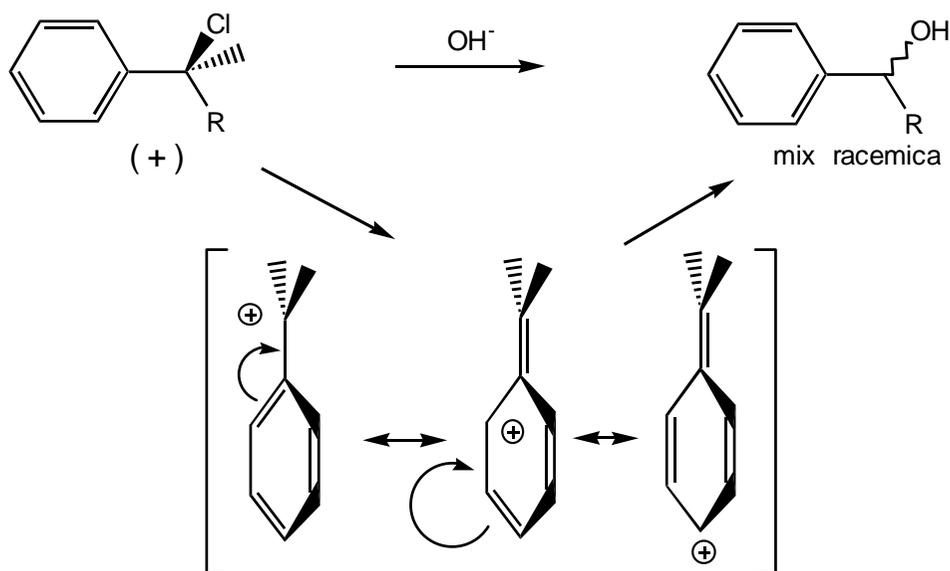
Analogamente per i sistemi definiti ALLILICI :



⇒ SN 1



Il carbocatione è stabilizzato per risonanza essendo allylico (coniugato)



⇒ Acidità

Abbiamo allora che anche idrogeni in posizione allylica o benzilica presentano una maggiore acidità di Bronsted.

