

Idrocarburi Aromatici

Contenuto

1. Introduzione
2. Energia di Risonanza
3. La Molecola del Benzene
4. Reazioni del Benzene
5. Sostituzione elettrofila
6. Effetto dei sostituenti

1 Introduzione

Il termine **aromatico** fu usato inizialmente per designare (in contrapposizione agli alifatici) i composti organici dotati di *odore gradevole*. Oggi il termine ha piuttosto un significato "strutturale", poiché con esso si indicano molecole caratterizzate da un **particolare assetto elettronico**, che conferisce loro un determinato comportamento chimico.

Il primo termine di questa famiglia è il benzene, che ha formula bruta **C₆H₆** (rapporto C / H = 1).

Per lungo tempo, la struttura molecolare del benzene ha rappresentato per i chimici un enigma di difficile soluzione. La migliore interpretazione è rimasta a lungo quella proposta da **Kekulé** (nel 1865!), il quale rappresentò la molecola del benzene come le due strutture della Figura 1, in rapido equilibrio fra loro. Un equilibrio così rapido che nessuna delle due forme poteva essere isolata: pur non definendolo chiaramente, Kekulé anticipava in qualche modo il concetto di risonanza.

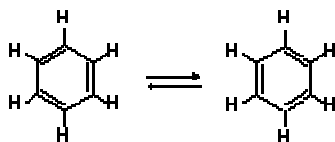


Fig. 1: *Struttura di Kekulé del benzene*

In effetti la struttura di **Kekulé** si accordava con molti dati sperimentali (ad esempio spiegava perché nelle reazioni di sostituzione si otteneva un solo derivato monosostituito e tre isomeri bisostituiti), ma non era in grado di dare una risposta alla eccezionale stabilità e alla principale caratteristica del benzene: quella di *non dare reazioni di addizione*, pur essendo un composto insaturo come si desume dalla formula bruta.

2 Energia di risonanza

Confrontiamo, come abbiamo fatto anche in precedenza per i dieni, i calori di idrogenazione del benzene con quelli di altri composti cicloalchenici e ciclodienici (Figura 2).

Se il benzene fosse semplicemente un cicloesatriene (pur con due strutture in equilibrio, come suggerisce l'interpretazione di Kekulé), dovremmo aspettarci un valore del calore di idrogenazione di circa 85.8 kcal (28.6 kcal x ciascuno dei tre doppi legami), mentre in realtà il valore sperimentale è di 49.8 kcal. Ciò significa che il benzene ha un contenuto di energia potenziale inferiore di 36 kcal rispetto al valore prevedibile ed è quindi più stabile di un ipotetico cicloesatriene. Questa differenza di energia è detta *energia di risonanza* ed è dovuta al fatto che in realtà nel benzene non ci sono tre doppi legami, ma "qualcosa" di diverso.

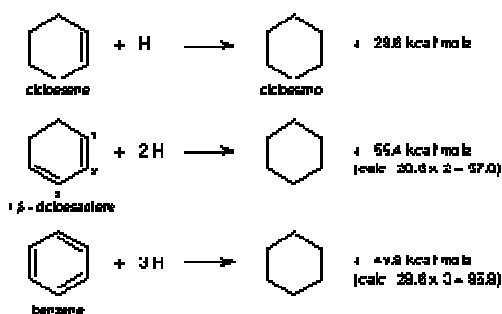
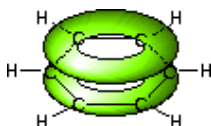


Fig.2: Calori di idrogenazione di cicloesene, cicloesadiene e benzene.

Il concetto della risonanza ha permesso di comprendere la vera struttura molecolare del benzene. Abbiamo già accennato al fatto che si ha risonanza quando una molecola può essere rappresentata da due o più strutture che differiscano tra loro *solo per la posizione degli elettroni*. Si dice in questo caso che la molecola è un **ibrido di risonanza** fra più forme limite, nessuna delle quali è di per sé adeguata a rappresentarne la struttura reale. Quando si dice che il benzene è un *ibrido di risonanza fra due strutture*, non significa che è costituito da metà dell'una e da metà dell'altra, o che passa la metà del suo tempo in una configurazione e metà nell'altra: *le due forme limite in realtà non esistono*. Significa che ciascuna delle due strutture contribuisce all'ibrido. Il contributo delle varie strutture risonanti all'ibrido non deve essere necessariamente lo stesso; tuttavia, quando le strutture che rappresentano l'ibrido hanno all'incirca la stessa stabilità (sono equivalenti dal punto di vista del contenuto energetico), la risonanza acquista importanza massima e l'ibrido è più stabile di ciascuna delle strutture che ad esso contribuiscono (stabilizzazione per risonanza).

3 La molecola del benzene

Il fatto veramente importante, dimostrato sperimentalmente, è che *tutti i legami carbonio - carbonio nel benzene sono equivalenti* ed hanno una lunghezza (ed una energia) intermedia tra quella di un legame semplice e quella di un legame doppio ($\sim 1.39 \text{ \AA}$). Ogni atomo di carbonio ha ibridazione sp^2 e quindi una struttura planare triangolare con angoli di legame di 120° . I rimanenti orbitali p di ogni atomo di carbonio (contenenti un elettrone ciascuno) sono perpendicolari al piano e paralleli fra loro. Ciò permette il fenomeno della delocalizzazione degli elettroni, così che la molecola può essere rappresentata con una nuvola elettronica estesa sopra e sotto al piano individuato dagli atomi di carbonio.

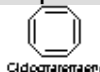


La delocalizzazione degli elettroni può essere evidenziata rappresentando la struttura del benzene con un cerchio all'interno della molecola (vedi oltre).

Condizione di aromaticità: $(4n+2)$ elettroni π

Basandosi su calcoli applicati alla meccanica quantistica, Erich Hückel dimostrò che per essere aromatico un composto deve avere nuvole elettroniche cicliche contenenti **$4n+2$ elettroni π** delocalizzati (regola di Hückel). La delocalizzazione non è quindi condizione sufficiente per l'aromaticità, ma occorre un determinato numero (2, 6, 10, 14, etc.) di elettroni π . Ad esempio, un composto come il cicloottatetraene, avendo 8 elettroni π , non può essere aromatico e i dati sperimentali confermano questa ipotesi.

Studi cristallografici hanno mostrato che nel cicloottatetraene i legami sono alternativamente lunghi e corti (questa molecola è quindi semplicemente un poliene idrico).



5 Reazioni del benzene

Il benzene non dà reazioni di addizione poiché queste lo trasformerebbero in un prodotto meno stabile, distruggendo il sistema aromatico dell'anello. Il prodotto avrebbe cioè un'energia potenziale maggiore del reagente. Per fare un'addizione sul benzene occorre fornire molta energia (condizioni piuttosto drastiche); di conseguenza non è possibile alcun controllo della reazione. Infatti, una volta iniziata l'addizione, il prodotto (diene) si trova ad un livello energetico molto più alto del benzene (è più instabile e molto più reattivo) e poiché trova le condizioni per reagire ancora, si trasforma direttamente in un composto ciclico saturo, che è ad un livello energetico inferiore rispetto al diene (o all'alchene) intermedio. In definitiva, qualsiasi reazione di addizione sul benzene porta alla saturazione di tutti i legami. Il benzene tende a dare piuttosto **reazioni di sostituzione**.

6 Sostituzione elettrofila

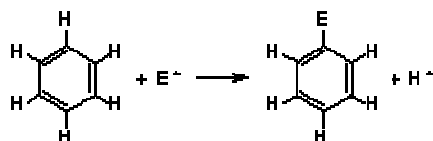
Analogamente agli alcheni, per il fatto di avere una nuvola elettronica π delocalizzata, il benzene si comporta come **una base**. Le sostituzioni che tenderà a dare saranno quindi *di tipo elettrofilo*, cioè con reagenti alla ricerca di elettroni (acidi di Lewis).

Le reazioni di sostituzione tipiche del benzene sono:

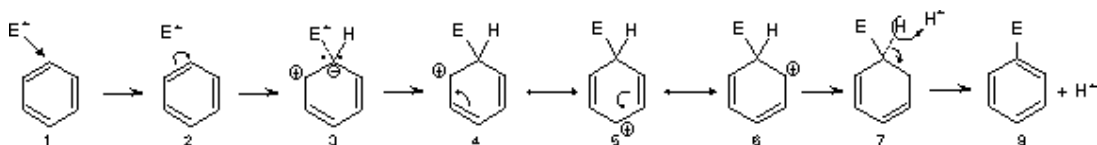
1. nitrazione (6.1)
2. solfonazione (6.2)
3. alogenazione (6.3)
4. alchilazione (6.4)
5. acilazione (6.5)

Meccanismo della sostituzione elettrofila

Il meccanismo con cui avviene la sostituzione elettrofila è sostanzialmente lo stesso, indipendentemente dal sostituente (vedremo in seguito come la sostituzione può essere influenzata da gruppi eventualmente già presenti nell'anello aromatico). La diversità tra una sostituzione ed un'altra consiste esclusivamente nella preparazione del reagente elettrofilo (E^+).



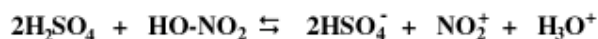
Il meccanismo di reazione della sostituzione elettrofila è rappresentato di seguito:



1. Il sostituente elettrofilo si avvicina all'anello lateralmente rispetto al piano della molecola.
2. Si ha una azione di richiamo sugli elettroni π del benzene e uno dei legami π si polarizza in modo da consentire
3. l'attacco del sostituente, che sfrutta una coppia di elettroni π per legarsi.
- 4 - 6. Si forma un intermedio instabile, detto **complesso σ** , al quale contribuiscono tre differenti forme risonanti (4,5,6). L'atomo che ha subito l'attacco ha cambiato il suo stato di ibridazione da **sp^2 a sp^3** , per cui esso è escluso dalla "coniugazione" col resto del sistema. Anche se si può ancora parlare di risonanza, non si può più parlare di aromaticità.
7. L'energia di risonanza di questo catione non è elevata come quella del benzene; l'espulsione di un protone può tuttavia riportare il **complesso σ** alle condizioni di aromaticità.
8. Si ottiene così il prodotto sostituito finale.

6.1 Nitrazione del benzene

Per la sintesi del nitrobenzene occorre preparare il gruppo NO_2^+ (ione nitronio). Si usa a questo scopo la *miscela solfonitrica*:

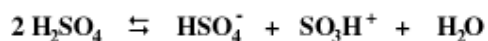


La reazione è un equilibrio acido-base, in cui l'acido solforico (che è più forte) si comporta da acido e l'acido nitrico (più debole) si comporta da base.

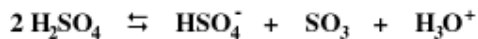
6.2 Solfonazione del benzene

Si usa *acido solforico fumante*: ovvero, acido solforico contenente anidride solforica in eccesso. L'agente elettrofilo è molto probabilmente l'anidride solforica stessa. L'anidride solforica, pur non avendo carica positiva, è infatti un buon elettrofilo poiché ha una lacuna elettronica e si comporta quindi come un acido di Lewis.

La solfonazione, seppur più lentamente, avviene anche in acido solforico concentrato. In questo caso, secondo alcuni autori l'agente solfonante è lo ione SO_3H^+ :



Secondo altri è ancora l'anidride solforica, che si genera dal seguente equilibrio:



6.3 Alogenazione del benzene

Occorre preparare il Cl^+ (ione cloronio), che si ottiene facendo reagire il cloro con un acido di Lewis, AlCl_3 o FeCl_3 :



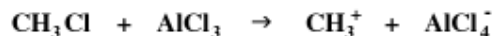
Il protone espulso nella sostituzione elettrofila reagisce con AlCl_4^- (è anzi probabile che sia la base stessa, AlCl_4^- , a favorirne il distacco) secondo la reazione:



Si rigenera così AlCl_3 , che ha quindi la funzione di *catalizzatore*.

6.4 Alchilazione (Reazione di Friedel-Crafts)

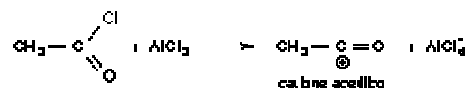
Il carbocatione, R^+ , necessario per la reazione di sostituzione si può ottenere facendo reagire un alogenuro di alchile con un acido di Lewis:



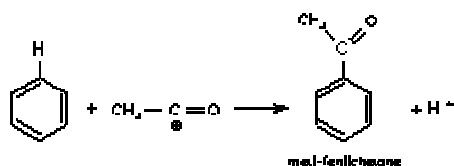
Il protone è espulso dal benzene con lo stesso meccanismo visto precedentemente, e va a reagire con il tetracloruro di alluminio per rigenerare AlCl_3 .

6.5 Acilazione (Reazione di Friedel-Crafts)

Si parte da un cloruro acilico (ad esempio cloruro di acetile) e il solito acido di Lewis (AlCl_3) per ottenere un *catione acilico*:



Il catione acilico (acetilico nel nostro esempio) è l'elettrofilo che dà luogo alla reazione di sostituzione sul benzene; si ottiene un fenilchetone (il metil-fenilchetone nell'esempio):



6.6 Altre reazioni

Per la preparazione dei derivati del benzene, tipo fenolo, anilina, benzonitrile, ecc., per i quali non sia possibile ottenere il gruppo sostituente "positivo" (o almeno con caratteristiche acide), *non si può procedere attraverso una sostituzione elettrofila diretta*. Rimandiamo al testo originale la descrizione dei metodi per ottenere questi prodotti.

7 Effetto dei gruppi sostituenti

I gruppi già legati all'anello benzenico ne influenzano la reattività e dirigono l'orientamento di una successiva sostituzione. In altre parole, quando un elettrofilo attacca l'anello aromatico, è il gruppo già legato che assume il controllo cinetico della reazione e stabilisce il punto d'attacco del nuovo sostituente.

Per quanto riguarda la reattività, i gruppi sostituenti si possono classificare in attivanti e disattivanti.

Gli **attivanti** rendono il derivato *più reattivo* del benzene: sono capaci di "rifornire" di elettroni l'anello (*elettrondonatori*).

I **disattivanti** rendono il composto *meno reattivo* del benzene: impoveriscono di elettroni l'anello (*elettronattrattori*).

I termini "più reattivo" o "meno reattivo" sono sempre riferiti al benzene, di fronte a reazioni di sostituzione elettrofila. La "reattività" si può valutare confrontando o la velocità di reazione o le condizioni necessarie affinché la reazione si svolga nello stesso modo. In ogni caso, reattività si può considerare sinonimo di velocità di reazione.

Per quanto riguarda invece l'orientamento di un secondo sostituente, i gruppi si possono distinguere in **orto-para orientanti** e **meta orientanti**.

Si può osservare che :

- *I gruppi attivanti sono tutti orto-para orientanti.*
- *I gruppi disattivanti sono tutti meta orientanti, ad eccezione degli alogeni che sono orto-para orientanti*

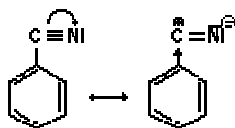
Per stabilire se un gruppo sia attivante o disattivante, occorre considerare *due* diversi effetti che esso può produrre sull'anello:

L' Effetto induttivo e

L' Effetto mesomero o di risonanza

Effetto induttivo

Dipende dalla *differenza di elettronegatività* fra il carbonio e l'elemento ad esso legato. Esso spiega perché gli alogeni siano dei disattivanti: essendo molto elettronegativi, sono *elettronattrattori* e quindi impoveriscono di elettroni l'anello. Spiega anche perché i gruppi NO_2 , $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COOH}$ siano ugualmente disattivanti: in essi, infatti, l'atomo legato all'anello lega con un legame multiplo l'ossigeno o l'azoto, elementi molto elettronegativi, quindi *elettronattrattori*, che rendono l'atomo adiacente *parzialmente positivo*. Per sanare questa carenza, l'atomo $\delta+$ si rifà sugli elettroni π dell'anello.



Effetto elettronattrattore del gruppo nitrile sull'anello benzenico

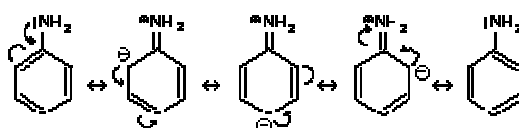
Ma **non spiega** perché gruppi come $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, con un atomo fortemente elettronegativo, possano attivare l'anello.

Effetto mesomero

Come dicevamo, alcuni sostituenti ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, ecc.) sono *attivanti*, pur contenendo atomi elettronegativi (e quindi con un effetto induttivo elettronnattrattore). Ciò significa che questi gruppi "devono" rifornire di elettroni l'anello a causa di un effetto diverso da quello induttivo: questo effetto è dovuto al fenomeno della *risonanza*.

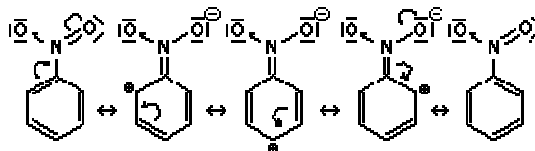
Il comportamento di questi gruppi si spiega ammettendo che l'azoto e l'ossigeno possano condividere più di una coppia di elettroni con l'anello e possano ospitare una carica positiva. In effetti, l'N e l'O, anche se molto elettronegativi, nei gruppi $-\text{NH}_2$ e $-\text{OH}$ hanno caratteristiche basiche e possono donare il loro doppietto ad una sostanza carente di elettroni, acquistando una carica positiva. L'ammoniaca e le ammine possono acquistare un idrogenione per formare ioni positivi, tipo NH_4^+ ; gli alcoli (contenenti il gruppo $-\text{OH}$), anche se meno basici delle ammine, possono ugualmente acquistare un protone per dare ioni ossonio sostituiti, $\text{R}-\text{OH}_2^+$

Dall'esame delle strutture di risonanza dell'anilina si può inoltre notare come le posizioni *orto* e *para* vengano rese particolarmente *elettrondense*, per cui un secondo sostituente, *elettrofilo*, tenderà prevalentemente a sostituirsi in queste posizioni.



Strutture risonanti dell'anilina: le posizioni orto e para sono arricchite di elettroni

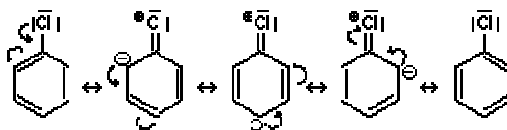
Nel caso di sostituenti come $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, ecc., l'effetto mesomero ha una "direzionale" opposta; infatti dalle strutture di risonanza del nitrobenzene e del benzonitrile si può osservare come il gruppo tenda a sottrarre elettroni π all'anello per formare un doppio legame con questo. All'effetto induttivo elettronnattrattore si aggiunge l'effetto mesomero ugualmente elettronnattrattore. Per questo motivo i gruppi $-\text{NO}_2$ e $-\text{CN}$ sono **forti disattivanti**.



Strutture risonanti del nitrobenzene: le posizioni orto e para sono impoverite di elettroni

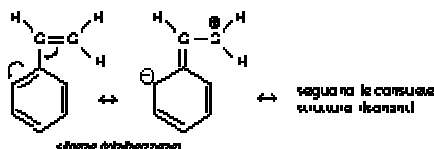
Inoltre si può osservare come le posizioni *orto* e *para* siano particolarmente *impoverite di elettroni* (hanno carica positiva) e quindi un secondo sostituente, anche se la seconda sostituzione sarà più difficile, andrà a sostituirsi in posizione *meta*, "meno impoverita" di elettroni (non porta mai carica positiva nelle strutture risonanti).

Nel caso degli *alogeni* la situazione è analoga a quella di un gruppo come -NH₂ o -OH, cioè l'effetto mesomero è *elettrondonatore*, come si può vedere dalle strutture risonanti del clorobenzene. Ma poiché in questo caso l'effetto induttivo è **preponderante**, un alogeno è un *disattivante dell'anello*, ma è *orto-para orientante*.



*Strutture risonanti del **clorobenzene**: caso analogo all'anilina*

Un gruppo *alchenilico* (vedi ad esempio il vinilico nello *stirene* o stirolo) ha un effetto *elettrondonatore* e quindi *attivante* dell'anello. In questo caso tuttavia non è coinvolto il fenomeno dell'iperconiugazione, ma l'effetto mesomero del doppio legame stesso:



Lo stirene è un importante derivato del benzene. Dalla sua polimerizzazione si ottiene il ben noto polistirolo (o polistirene), struttura inquinante, non biologicamente degradabile. I suoi prodotti di degradazione possono essere addirittura più tossici del polistirolo stesso. Lo stirene è assai resistente e difficilmente ossidabile, come del resto lo sono tutti i derivati del benzene.

In conclusione:

- *Tutti i gruppi sostituenti (attivanti o disattivanti) esercitano la loro influenza massimamente sulle posizioni orto e para.*
- *Un gruppo attivante attiva tutte le posizioni, ma attiva le orto e para molto più della meta; un gruppo disattivante disattiva tutte le posizioni, ma disattiva le orto e le para molto più delle meta.*

Inoltre: un gruppo può respingere o attirare elettroni per effetto *induttivo*, per effetto *mesomero*, o per entrambi.

Questi effetti hanno direzione opposta **solo** per i gruppi -NH₂, -OH, ecc. e per gli alogeni. Per i primi è preponderante l'effetto mesomero, per gli alogeni quello induttivo. Per questo motivo gli alogeni hanno un comportamento "anomalo", essendo disattivanti, ma orto-para orientanti.