

## Benzene e areni

Il **benzene**, **C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**, è il capostipite di una ampia classe di idrocarburi, eccezionalmente stabili, detti “aromatici”. Il nome è dovuto al caratteristico odore di questa sostanza che è stata isolata per distillazione del gas illuminante da M. Faraday nel 1825. Al giorno d’oggi però il termine “aromatico” ha perso qualsiasi aspetto sensoriale e fa riferimento a ben precise proprietà chimiche.

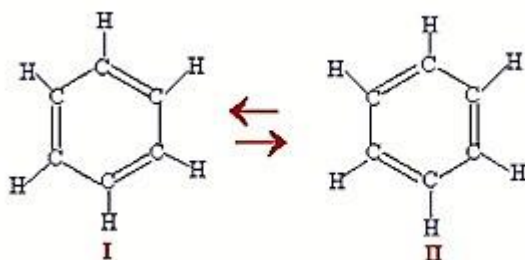
Il benzene, che è presente in molte sostanze organiche naturali, si ottiene soprattutto per cracking di alcune frazioni del petrolio o per reforming catalitico degli alcani e dei cicloalcani ed è uno dei composti organici maggiormente utilizzati in campo industriale.

### Struttura e aromaticità

La determinazione della formula di struttura del benzene è stato un problema che ha affascinato i chimici del XIX secolo per molti anni fino a quando il chimico tedesco Friedrich August Kekulé, nel 1865, propose una prima struttura plausibile.

Dal rapporto C : H nella formula bruta si deduceva che il benzene doveva essere un idrocarburo con un alto livello di insaturazione e quindi presentare dei doppi e/o tripli legami. Questa ipotesi però era in contrasto con la reattività che risultava assai scarsa in particolare nei confronti delle reazioni di addizione caratteristiche degli alcheni e degli alchini (il benzene, per esempio, non decolora né le soluzioni di Br<sub>2</sub>, né quelle di KMnO<sub>4</sub>).

**Kekulé** propose una struttura planare in cui i sei atomi di carbonio, ognuno legato ad un atomo di idrogeno, erano disposti ai vertici di un esagono regolare. L’elevata insaturazione era risolta con una alternanza di legami doppi e semplici all’interno dell’anello e la non reattività dei doppi legami veniva giustificata da Kekulé con l’ipotesi che i legami semplici e doppi non fossero “fissi” ma scambiassero la loro posizione lungo l’anello con una velocità tanto elevata che le reazioni di addizione ai doppi legami non potevano aver luogo.



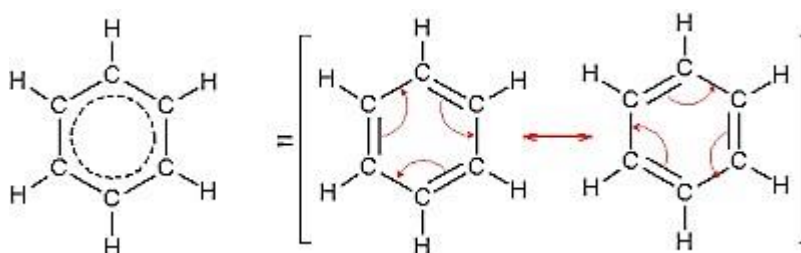
N.B. – La doppia freccia indica che le due strutture sono in equilibrio

La struttura proposta da Kekulé, anche se non spiegava in maniera soddisfacente tutte le caratteristiche della molecola, è stata un ottimo punto di partenza e solo, a partire dal 1931, gli studi sulla teoria strutturistica hanno permesso di formulare due modelli, la teoria della risonanza e quella degli orbitali molecolari, che spiegano meglio le proprietà fisico – chimiche del benzene, quali:

- la struttura è quella di un esagono regolare con angoli di 120°;
- tutti gli atomi di carbonio presentano ibridazione sp<sup>2</sup>;

- la lunghezza dei legami carbonio – carbonio è intermedia (1,39 Å) fra quella di un doppio legame (1,33 Å) e di un legame semplice (1,54);
- gli elettroni ospitati negli orbitali  $sp^2$  sono delocalizzati su tutto l'anello e non bloccati su uno specifico atomo di carbonio;
- la molecola è molto stabile e presenta una reattività differente da quella degli alcheni.

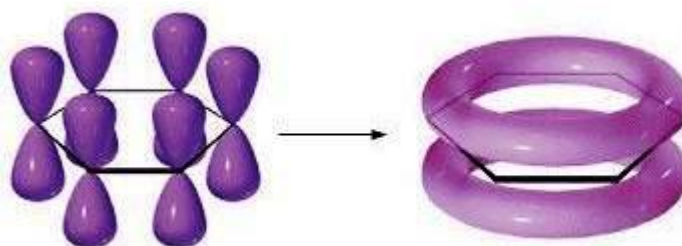
**Per la teoria della risonanza** la struttura reale del benzene non è rappresentata da nessuna delle due strutture di Kekulé che non sono altro che **due forme limiti equivalenti che contribuiscono ad un'unica struttura ibrida di risonanza**. Nella struttura ibrida, che è più stabile delle due strutture limite di Kekulé, **NON** esistono né doppi, né semplici legami ma un unico tipo di legame carbonio – carbonio che presenta caratteristiche intermedie tra singolo e doppio.



N.B. – La freccia a due punte indica che le due strutture sono forme limite. La delocalizzazione degli elettroni è visualizzata con un anello posto all'interno dell'esagono. Questa struttura ha il vantaggio di essere semplice e comoda per cui è ormai entrato nell'uso **rappresentare l'anello del benzene** come un **esagono regolare contenente un cerchio**; ad ogni vertice dell'esagono è legato un atomo di idrogeno (che non si disegna) a meno che non sia indicato un altro atomo o un gruppo di atomi.

Un quadro più dettagliato della molecola del benzene si ottiene considerando la **teoria degli orbitali molecolari**. Nella struttura che è esagonale, planare e perfettamente simmetrica, ogni atomo di carbonio:

- forma **tre legami  $\sigma$**  con altri tre atomi (due di carbonio e uno di idrogeno) grazie ad orbitali di tipo  $sp^2$  che giacciono sullo stesso piano e sono diretti verso i vertici di un triangolo equilatero;
- ha un quarto orbitale, di tipo p, che ospita un unico elettrone. L'orbitale p di un atomo si sovrappone all'orbitale p dei due atomi di carbonio adiacenti e la sovrapposizione si estende a tutti i sei atomi. Gli elettroni  $\pi$  sono, quindi, delocalizzati e si formano **due nuvole elettroniche continue** a forma di ciambella, **poste una sopra e l'altra sotto il piano dell'anello**.

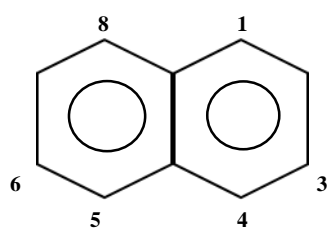


Proprio a partire dalla teoria degli orbitali molecolari, il chimico tedesco Erich Hückel nel 1931 ha introdotto il concetto di **aromaticità** come sinonimo di intrinseco grado di stabilità di strutture cicliche, dovuta alla presenza di nuvole elettroniche  $\pi$ , e conseguente tendenza a mantenere questa stabilità chimica dando reazioni di sostituzione in cui il carattere aromatico viene mantenuto.

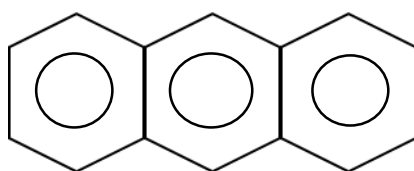
Hückel propose che, per potersi definire aromatico, un composto, contenga o non contenga un anello benzenico, deve:

- avere una struttura planare che contiene sopra e sotto il piano della molecola delle nuvole cicliche di elettroni  $\pi$  delocalizzati
- le nuvole di elettroni devono contenere un totale di  **$4n + 2$  elettroni  $\pi$**  (Regola di Hückel). “n” può assumere tutti i valori interi (0, 1, 2, 3, ecc.) ma il più comune è  $n = 1$  con 6 elettroni  $\pi$  in gioco (sestetto aromatico).

Oltre al benzene e composti analoghi (naftalene, antracene, fenantrene) sono aromatici anche composti eterociclici detti così perché contengono nell’anello, accanto agli atomi di carbonio, uno o più atomi diversi (eteroatomi), quali azoto, ossigeno o zolfo.



naftalene

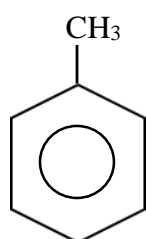


antracene

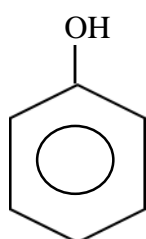
## Nomenclatura areni

Gli areni (o idrocarburi aromatici) sono soprattutto benzeni in cui uno o più atomi di idrogeno sono stati sostituiti da un altro atomo o un gruppo di atomi.

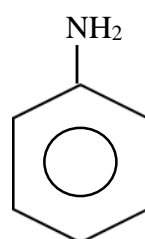
- ✚ Se è presente **un solo sostituito**, poiché tutte le posizioni dell’anello sono equivalenti, l’idrocarburo aromatico è denominato indicando il **nome del gruppo sostituito seguito dalla desinenza – benzene**. Per molti di essi, tuttavia, si continua ad utilizzare, al posto della denominazione IUPAC, il nome tradizionale. Sono da imparare a memoria:



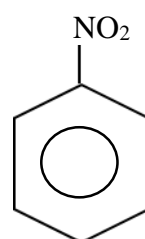
toluene



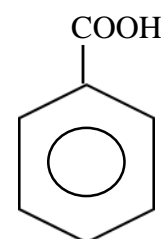
fenolo



anilina

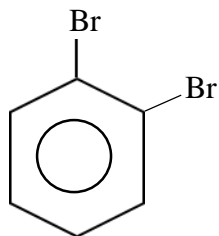


nitrobenzene

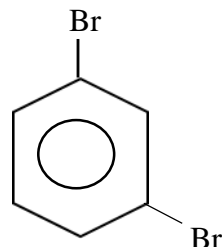


acido benzoico

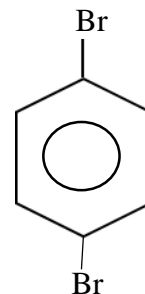
- Se il benzene è **bisostituito**, gli atomi di carbonio dell'anello non sono più equivalenti e quindi i sostituenti devono essere individuati grazie a **prefissi numerici** che specificano le reciproche posizioni oppure si utilizzano i prefissi: “**orto**” (oppure o –), per la sostituzione in posizione 1, 2; “**meta**” (o m –), per la sostituzione in posizione 1, 3 e “**para**” (o p –), per la sostituzione nelle posizioni 1, 4.



o-dibromobenzene

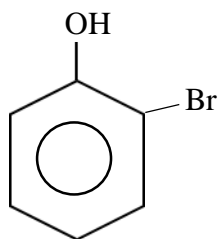


m-dibromobenzene

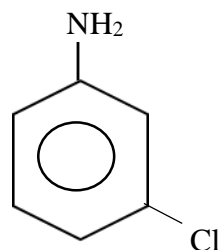


p-dibromobenzene

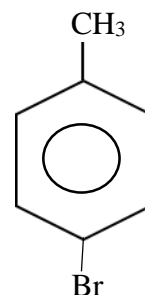
- Se **i due gruppi sono diversi** si premettono i due nomi l'uno dopo l'altro in ordine alfabetico terminando sempre con il suffisso – benzene, però se uno dei due sostituenti gode di un nome particolare (ad esempio fenolo,) allora prevale e la molecola viene considerata derivata del composto in questione.



o-bromofenolo

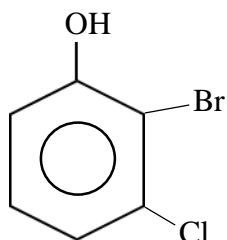


m-cloroanilina

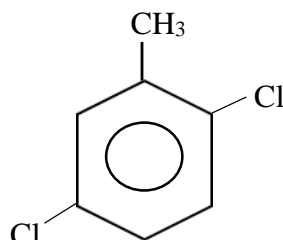


p-bromotoluene

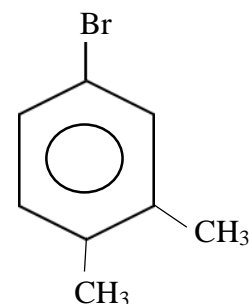
- Se all'anello benzenico sono legati **più di due sostituenti** si usano i numeri per indicarne le relative posizioni facendo in modo che la numerazione sia la più bassa possibile e li si elenca in ordine alfabetico. Anche in questo caso prevale l'eventuale gruppo con denominazione comune come base.



2-bromo-3-clorofenolo



2,5-diclorotoluene



4-bromo-1,2-dimetilbenzene

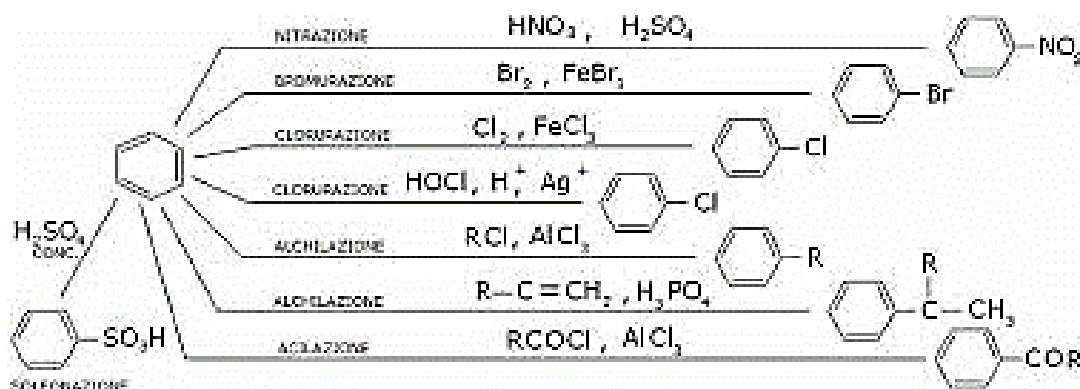
## Reazioni di sostituzione aromatica

Per l'elevata stabilità dovuta alla risonanza, le reazioni caratteristiche del benzene e delle altre sostanze aromatiche sono **reazioni di sostituzione** in cui viene mantenuto il sistema ad anello.

Per quanto riguarda i reagenti attaccanti si deve tenere conto che l'anello del benzene si comporta come una fonte di elettroni perché, anche se le due nuvole di elettroni  $\pi$ , posti sopra e sotto l'anello benzenico, a causa dell'aromaticità, attraggono gli atomi di carbonio più di quanto facciano gli elettroni  $\pi$  di un legame doppio, questi elettroni sono comunque più debolmente legati rispetto agli elettroni  $\sigma$  e quindi sono disponibili per l'attacco di **reagenti in cerca di elettroni**.

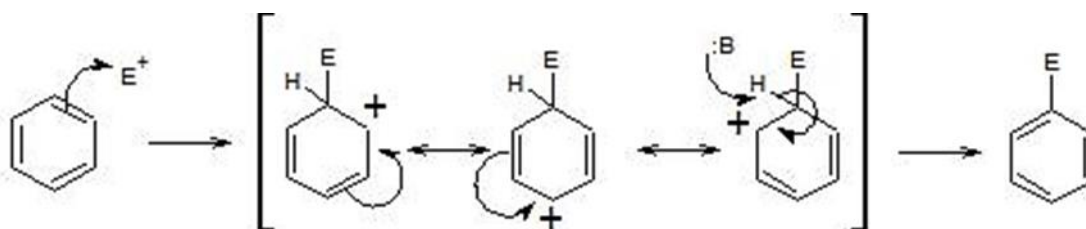
Di conseguenza le sostanze aromatiche tendono a reagire con composti "carenti di elettroni", cioè elettrofili o acidi e le reazioni più importanti che danno sono le **reazioni di sostituzione elettrofila**.

La sostituzione elettrofila aromatica comprende una grande quantità di reazioni e, dal punto di vista sintetico, è una delle più importanti, fra tutte le reazioni organiche.



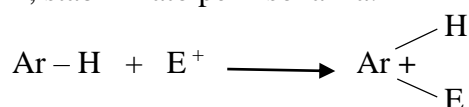
### Meccanismo generale di reazione

Le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica per il reagente  $E - B$  che, globalmente, possono essere scritte come:



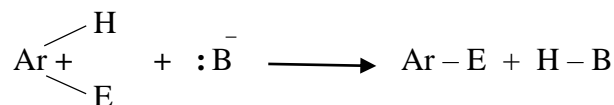
in realtà comportano un meccanismo in due fasi che avvengono con diversa velocità. In particolare, si possono distinguere uno:

- a) **Stadio lento** – Attacco da parte dell'elettrofilo,  $E^+$ , e formazione del carbocatione, chiamato complesso  $\sigma$ , stabilizzato per risonanza:



**N.B.** L'atomo di carbonio a cui si lega l'elettrofilo è ibridato  $sp^3$  e ha quattro legami

- b) Stadio veloce – Il carbocatione, appena si forma, perde rapidamente un idrogenione ( $H^+$ ) che si lega con la parte nucleofila ( $:B^-$ ) del reagente e si ripristina l'anello benzenico



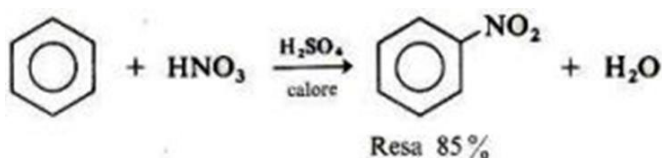
N.B. – Spesso le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica richiedono, per poter avvenire, la **presenza di un catalizzatore** che forma l'elettrofilo (catione o dipolo) attaccante. I catalizzatori normalmente utilizzati sono acidi di Lewis ( $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $FeCl_3$ ) o  $H_2SO_4$ .

## Le principali reazioni di sostituzione elettrofila aromatica

Tra le numerose reazioni che appartengono a questa famiglia di trasformazioni, le più importanti sono quelle che seguono.

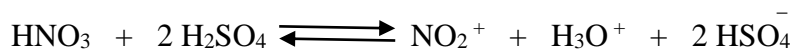
### 1) **Nitrazione**

La reazione complessiva per il benzene è:

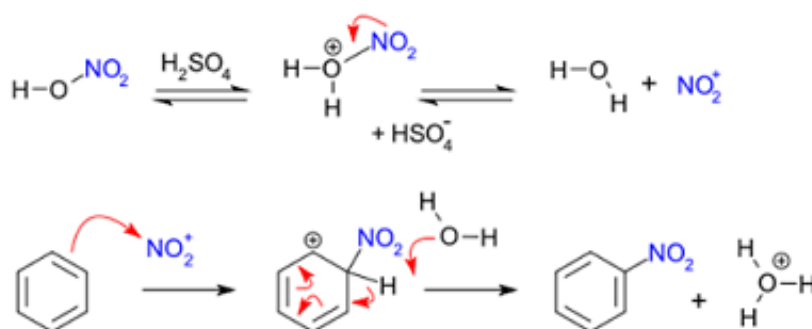


Il benzene e tutti i composti aromatici sono nitrati con una **miscela di acido nitrico e acido solforico concentrati**. In questo modo è possibile formare, per reazione acido – base secondo Bronsted – Lowry, l'elettrofilo attaccante, cioè lo ione nitronio,  $NO_2^+$ .

N.B. L'acido più forte,  $H_2SO_4$ , si comporta da acido mentre, l'acido più debole,  $HNO_3$  da base

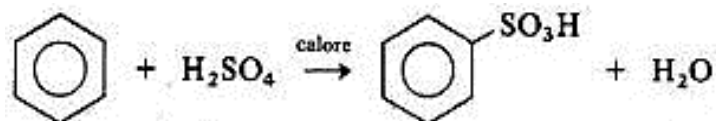


È lo ione  $NO_2^+$ , l'elettrofilo che attacca l'anello aromatico formando il carbocatione intermedio stabilizzato per risonanza in quanto la sua carica positiva è delocalizzata sulle posizioni orto, meta e para rispetto l'atomo di carbonio su cui si è legato il gruppo entrante. Appena formatosi il carbocatione perde rapidamente l'idrogenione.

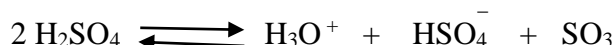


## 2) Solfonazione

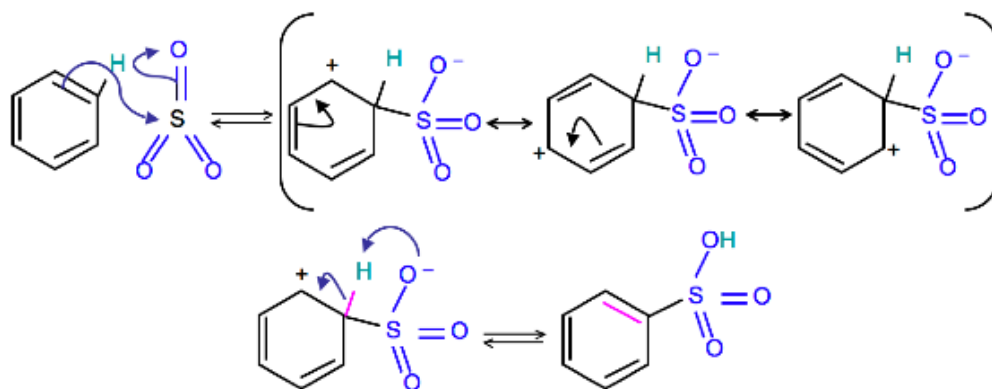
La reazione complessiva per il benzene è:



Per la solfonazione si usa acido solforico concentrato contenente un eccesso di oleum ( $\text{SO}_3$ ). Anche in questo caso il primo passaggio è una reazione acido – base in cui si forma l'elettrofilo, il triossido di zolfo ( $\text{SO}_3$ ):



Il reattivo elettrofilo attacca l'anello del benzene con formazione del carbocatione intermedio stabilizzato per risonanza. Il triossido di zolfo si comporta da elettrofilo (acido), pur non essendo caricato positivamente perché lo zolfo è carente di elettroni. Nell'ultimo stadio veloce si verifica la perdita dell'idrogenione che va a legarsi con l'ossigeno.



Questa reazione, al contrario delle altre reazioni di sostituzione aromatica, è reversibile e quindi se l'acido benzenosolfonico è scaldato a  $100 - 180^\circ\text{C}$ , in ambiente acido, si riottiene il benzene e l'acido solforico.

La reazione è importante perché gli acidi solfonici, in presenza di basi e ad alte temperature, formano i corrispondenti fenoli.

## 3) Alogenazione

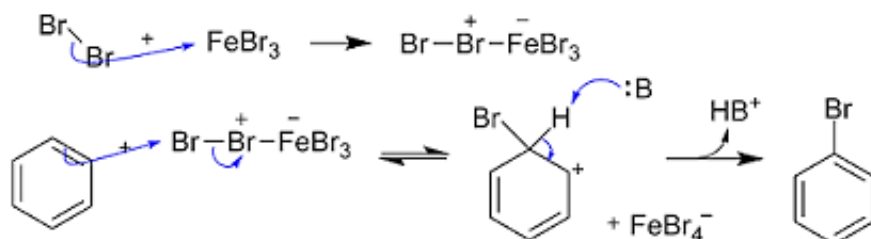
L'alogenazione viene eseguita con cloro e bromo (per quanto riguarda il fluoro la reazione, fortemente esotermica, è esplosiva mentre lo iodio, essendo ha problemi).

Nel caso della bromurazione del benzene, la reazione complessiva è:



La reazione avviene senza problemi utilizzando l'alogeno in presenza del corrispondente alogenuro di ferro (III) che agisce da acido di Lewis ( $\text{Br}_2$  e  $\text{FeBr}_3$  /  $\text{Cl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$ ). L'elettrofilo si forma

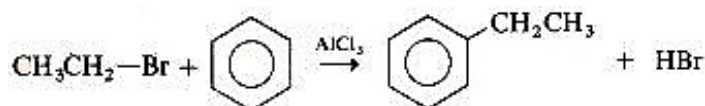
per reazione acido – base. Il tribromuro di ferro forma un complesso con la molecola del bromo che viene polarizzata. Proprio il bromo polarizzato è il forte elettrofilo che attacca l'anello benzenico.



L'alogeno deve essere aggiunto rispettando le quantità stechiometriche perché se presente in eccesso si verifica un'ulteriore alogenazione in posizione orto/para [vedere: Effetti sostituenti]

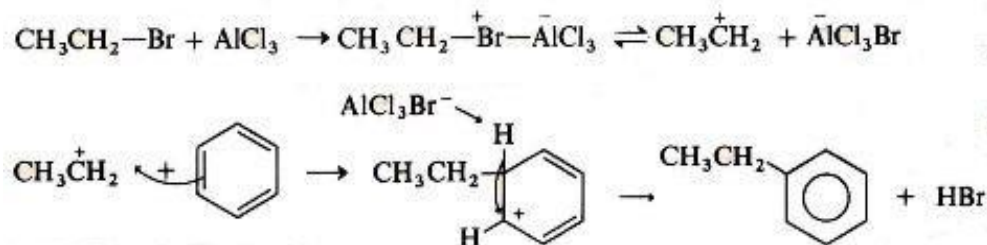
#### 4) Alchilazione di Friedel – Crafts (1877)

Una reazione complessiva di alchilazione per il benzene è:



La reazione permette l'inserimento di un gruppo alchilico sull'anello benzenico e richiede, come quasi tutte le altre reazioni elettrofile aromatiche, la presenza di un acido di Lewis (spesso  $\text{AlCl}_3$ ) che funge da catalizzatore.

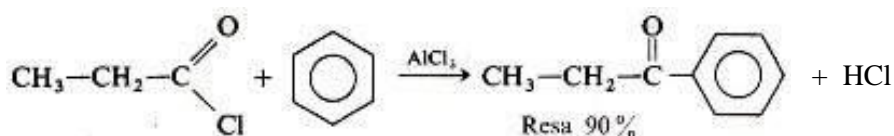
Il reattivo è un alogenuro alchilico (nell'esempio: bromuro di etile o bromoetile) che forma il corrispondente carbocatione alchilico che si lega con l'anello benzenico.



Questa reazione non può avvenire né sul nitrobenzene, né sull'acido benzensolfonico (nonché su tutti gli anelli aromatici che contengono questi due sostituenti) perché questi gruppi reagiscono con il catalizzatore, inibendone l'azione.

#### 5) Acilazione di Friedel – Crafts

Una reazione complessiva per il benzene è:



Del tutto analoga alla precedente, a parte il fatto che si introduce sull'anello benzenico un gruppo acilico cioè un derivato degli acidi carbossilici. Il meccanismo è il solito e l'elettrofilo è  $\text{R-C}\equiv\text{O}^+$ .

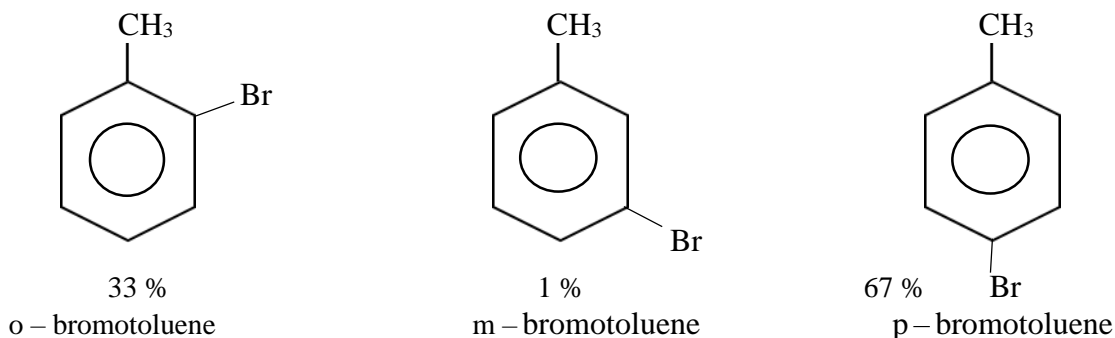


## Effetto dei sostituenti sulla reattività e sull'orientamento

Se al posto del benzene che, nelle reazioni di sostituzione elettrofila dà origine, sempre e soltanto ad un prodotto, si fa reagire un **benzene monosostituito** si nota che, nelle stesse condizioni operative:

- la velocità di reazione è diversa; in alcuni casi la sostituzione è più veloce, in altri casi più lenta;
- dei tre possibili prodotti che si dovrebbero formare, se ne formano, in quantità apprezzabili, solo due o addirittura uno solo.

Per esempio, a temperatura ambiente, la bromurazione del toluene richiede un paio di minuti contro i 20 – 30 minuti richiesti dal benzene e dalla reazione si ottengono:



Tutte le reazioni di sostituzione danno risultati analoghi e quindi **i sostituenti** legati all'anello **influenzano la reattività** dell'anello **e determinano l'orientamento**, cioè la posizione, di entrata del nuovo gruppo.

Si chiama **attivante** un gruppo che rende l'arene più reattivo del benzene; si chiama **disattivante** un gruppo che lo rende meno reattivo.

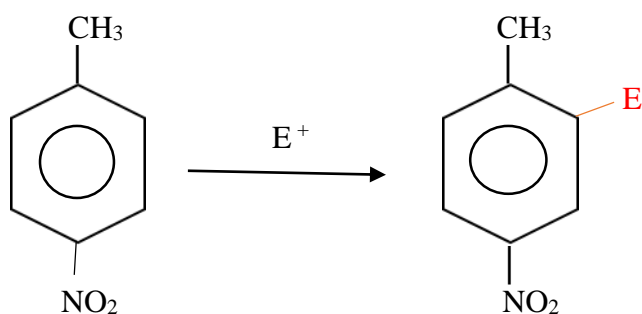
Si classifica **orto – para orientante** un gruppo che dirige l'attacco del nuovo sostituito in prevalenza nelle posizioni orto – para mentre è **meta – orientante** un gruppo che lo dirige verso la posizione meta.

I gruppi possono essere classificati in:

Attivanti e o – p orientanti	Disattivanti meta – orientanti	Disattivanti o – p orientanti
Forti: – NH <sub>2</sub> , – OH Moderati: – OR Deboli: – CH <sub>3</sub> (– C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , ecc.)	– NO <sub>2</sub> ; – CN ; – COOH ; – SO <sub>3</sub> H ; – CHO ; – COR	– F ; – Cl ; – Br ; – I

Per quanto riguarda l'**orientamento**, se sul benzene sono presenti **due sostituenti** le precedenti regole valgono con i seguenti aggiustamenti:

- se i due gruppi orientano verso la stessa posizione, non ci sono problemi



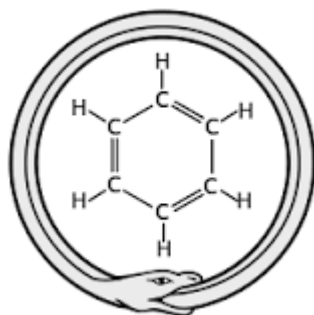
La posizione **orto** per il gruppo elettrofilo entrante è favorita in quanto concordante sia per l'orientamento di – CH<sub>3</sub> che è orto/para, sia per – NO<sub>2</sub> che è meta orientante

- b) se le orientazioni dei due gruppi sono in contrasto, prevale l'orientazione del gruppo più attivante

## Proprietà fisiche e fisiologiche del benzene

Vedi video: Il benzene Dom Cnr – Idrocarburi aromatici e proprietà fisiche: gli areni Treccani – Idrocarburi aromatici Agorà Scienze Biomediche

### Il sogno di Kekulé



Bibliografia e sitografia essenziale:

- R. T. Morrison, R. N. Boyd – Chimica organica – Casa Editrice Ambrosiana
- G. Valitutti, G. Fornari, M.T. Gando – Chimica organica, biochimica e laboratorio – Zanichelli
- H. Hart, C. Hadad, L. Craine, D. Hart – Chimica organica – Zanichelli
- [www.chimica-online.it](http://www.chimica-online.it)
- [www.pianetachimica.it](http://www.pianetachimica.it)
- [www.chimicamo.org](http://www.chimicamo.org)
- [www.organicavirtuale.altervista.org](http://www.organicavirtuale.altervista.org)