

COMPOSTI AROMATICI

L'aromaticità è l'aspetto strutturale determinante per le caratteristiche spettrali e di reattività di questi composti.

Caratteristiche Spettrali

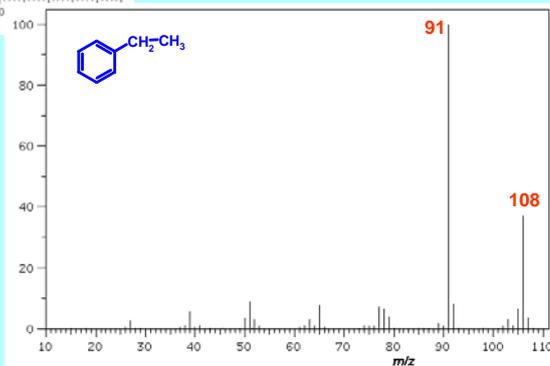
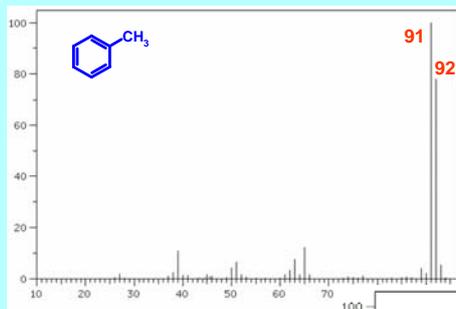
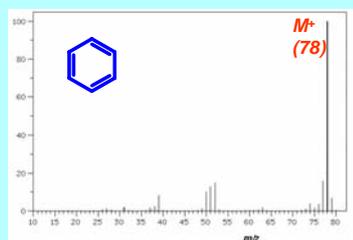
Spettrometria di massa

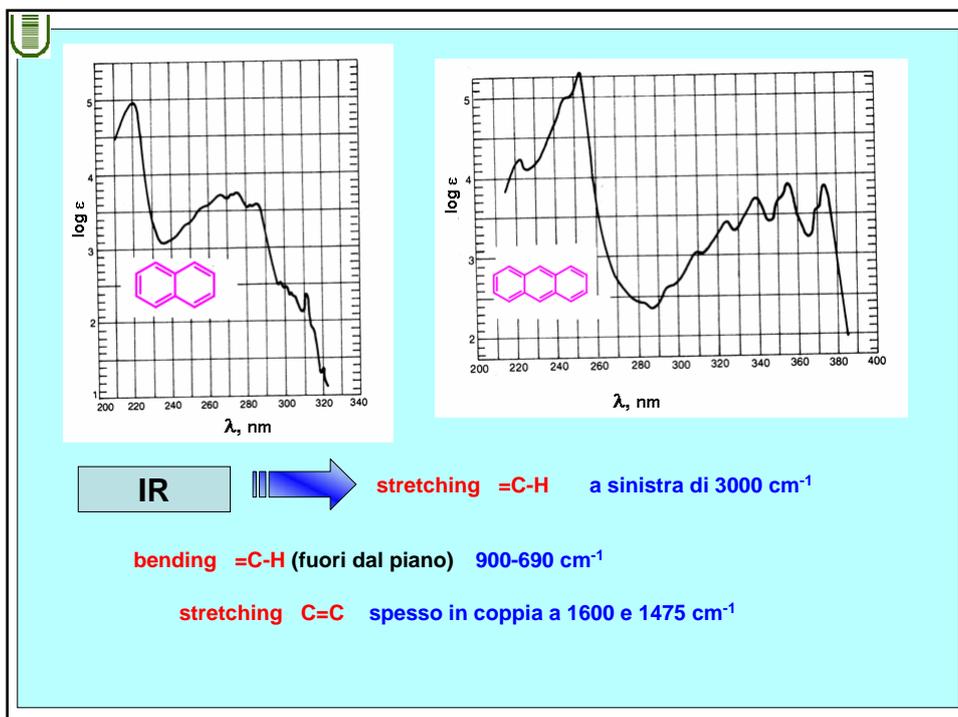
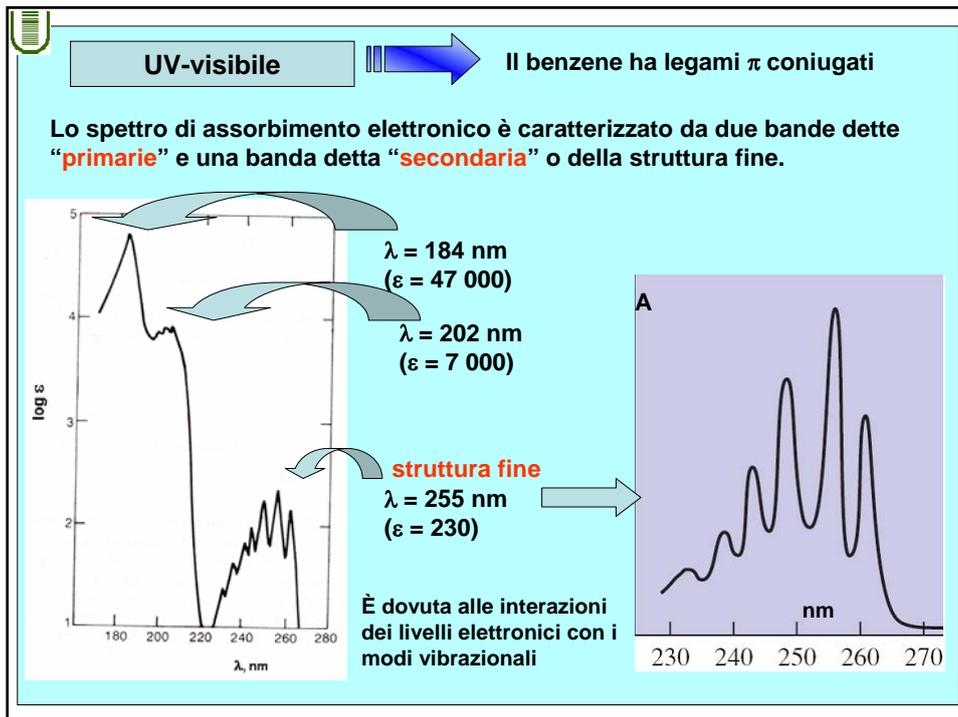
La maggior parte dei composti aromatici presenta un picco dello ione molecolare molto intenso.

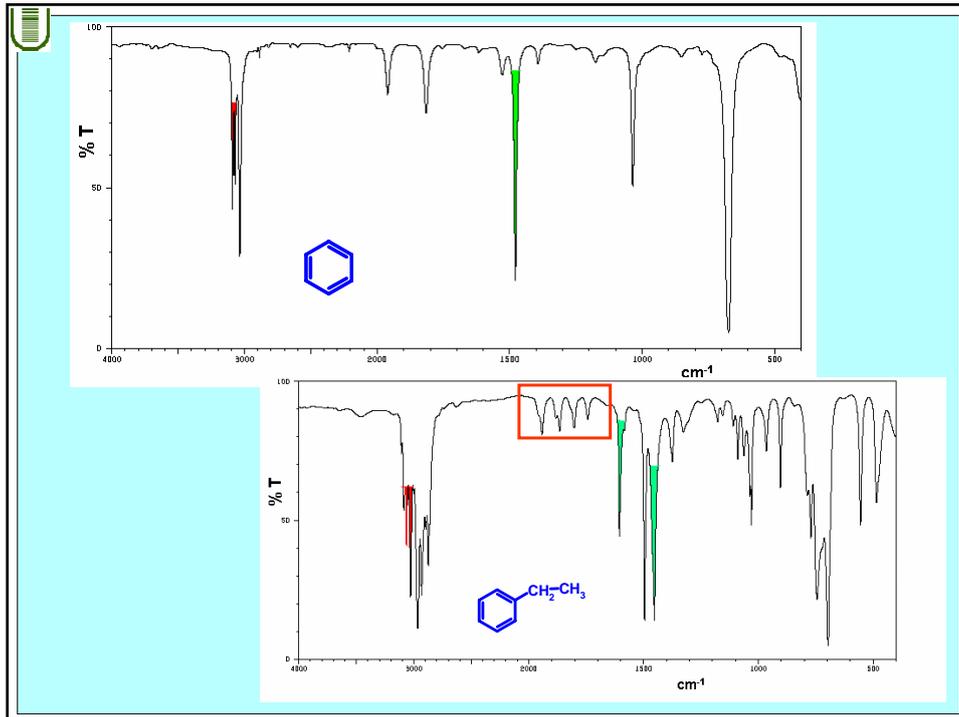


Gli alchilbenzeni hanno una frammentazione molto facile con m/z 91.

E' stato dimostrato che il carbocatione benzilico traspone a catione eptatrienilico.







^{13}C NMR → L'anisotropia diamagnetica desherma il nucleo

δ 120-140 ppm

^1H NMR → L'anisotropia diamagnetica desherma il nucleo

δ 7-8 ppm

The figure illustrates the chemical shift ranges for ^{13}C and ^1H NMR. For ^{13}C NMR, the chemical shift is δ 120-140 ppm, and the spectrum shows a single sharp peak at approximately 128 ppm. For ^1H NMR, the chemical shift is δ 7-8 ppm, and the spectrum shows a single sharp peak at approximately 7.2 ppm. Both spectra are labeled with the text "L'anisotropia diamagnetica desherma il nucleo".

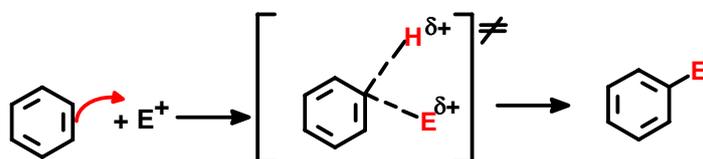
COMPOSTI AROMATICI

I composti aromatici reagiscono MANTENENDO l'aromaticità

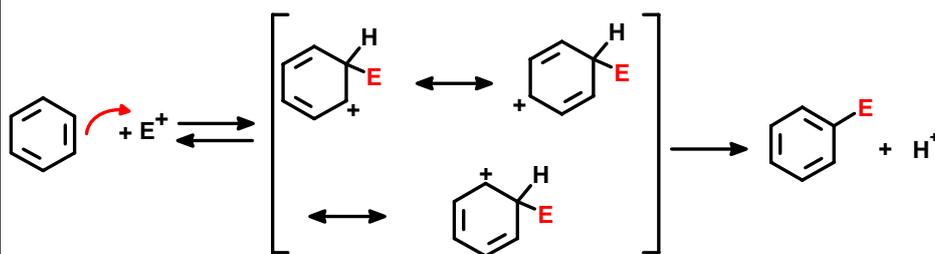


possibili meccanismi?

➔ 1) meccanismo sincrono

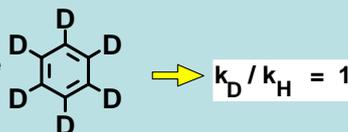


➔ 2) meccanismo in due stadi



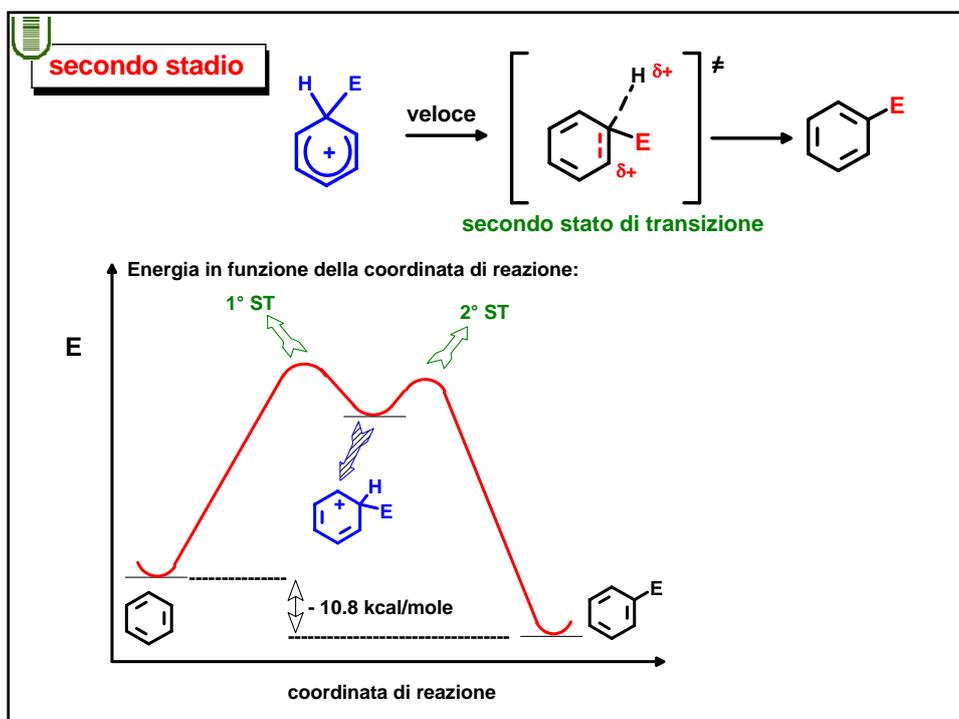
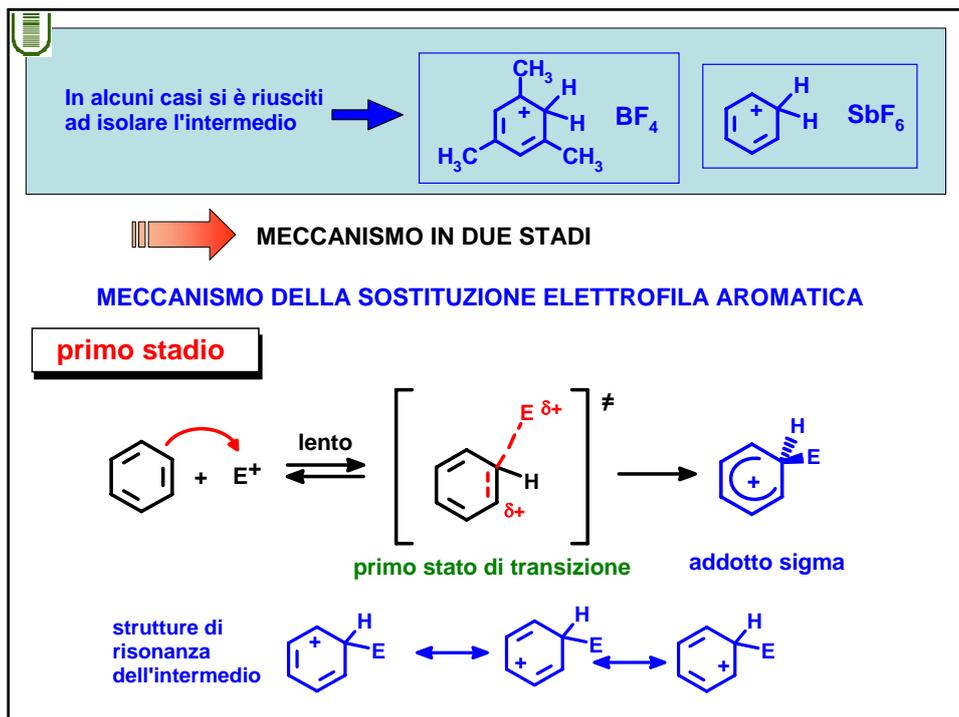
Evidenze sperimentali

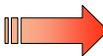
La reazione è stata eseguita sul deuterobenzene



il legame C-D è più forte del legame C-H:

➔ significa che *nello stadio lento non c'è rottura del legame C-H*





 Tutte le variazioni strutturali che abbassano l'energia dell'intermedio abbassano anche l'energia dello stato di transizione che porta all'addotto σ e quindi rendono più facile la reazione.

SOSTITUZIONI ELETTROFILE AROMATICHE

principali reazioni di Sostituzione Elettrofila

NITRAZIONE 
c1ccccc1 + $\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-] + H_2O

SOLFONAZIONE 
c1ccccc1 + $\text{SO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ c1ccc(cc1)S(=O)(=O)O

ALOGENAZIONE 
c1ccccc1 + $\text{X}_2 \xrightarrow{\text{FeX}}$ c1ccc(cc1)X + HX



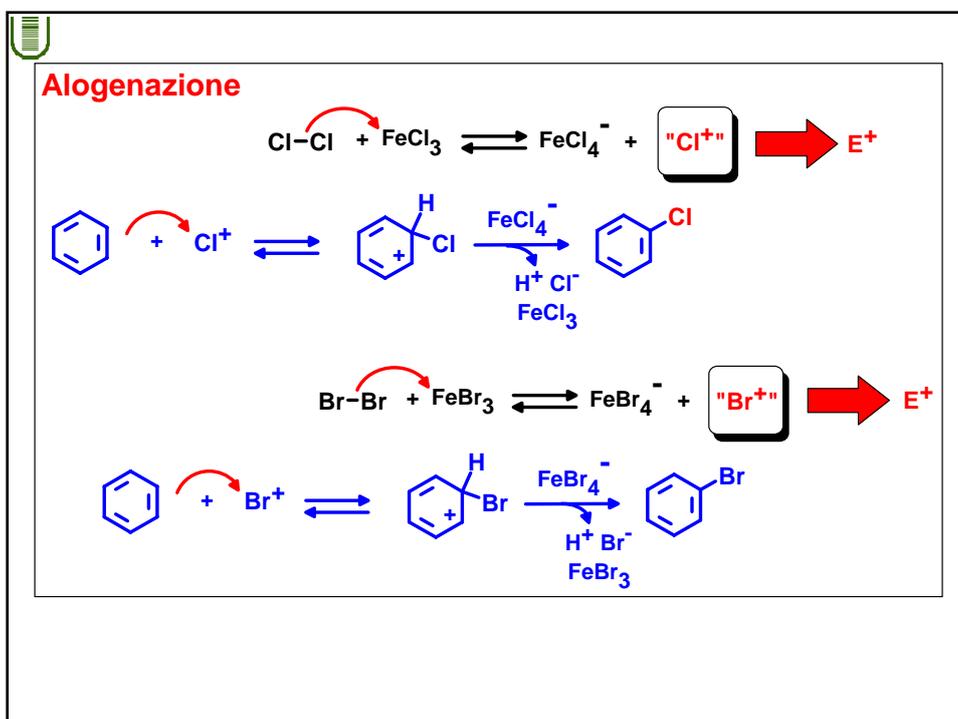
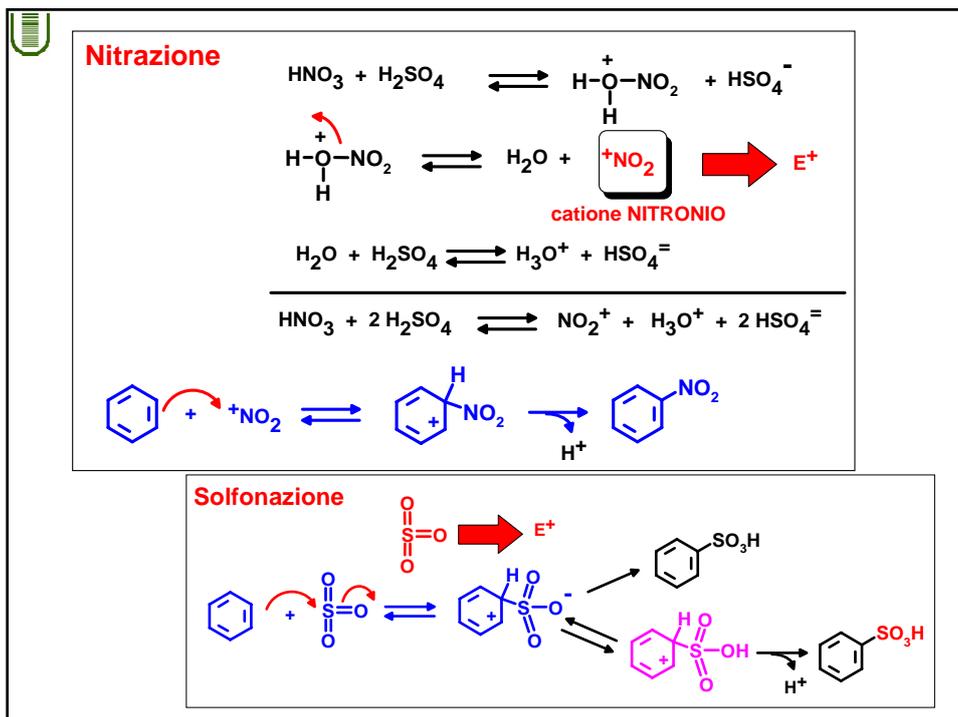
(X = Cl) 
c1ccccc1 + $\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{FeCl}_3}$ c1ccc(cc1)Cl + HCl  clorurazione

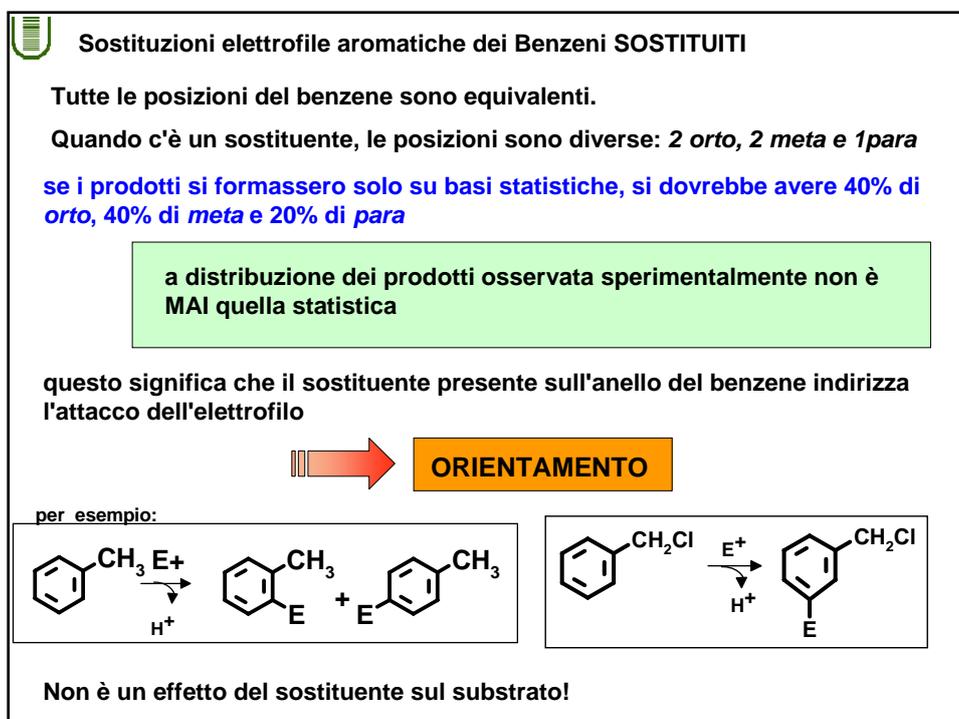
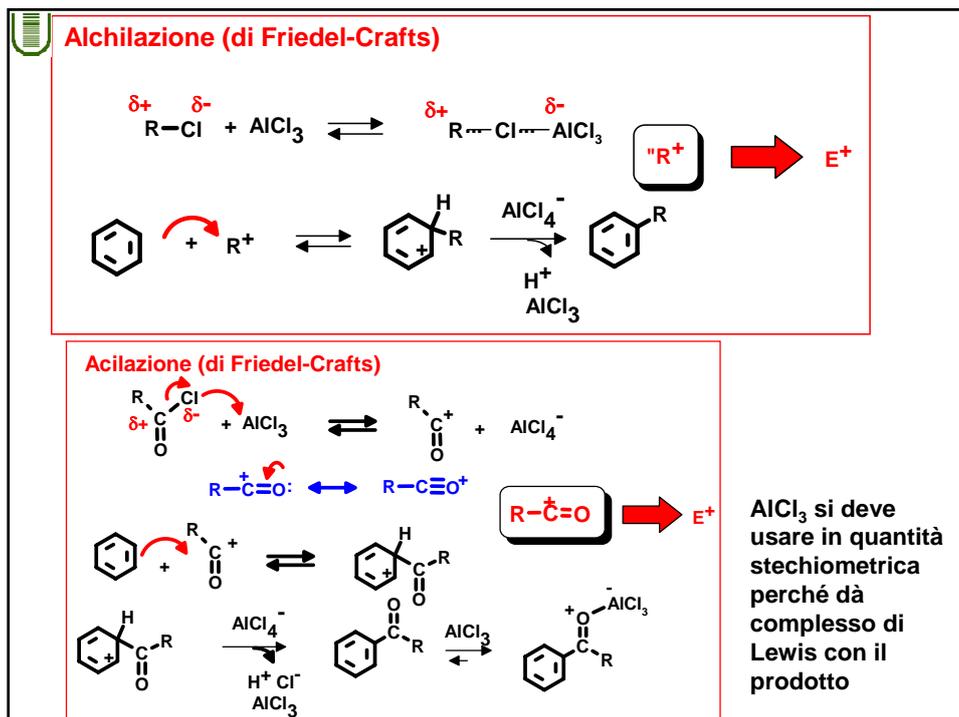
(X = Br) 
c1ccccc1 + $\text{Br}_2 \xrightarrow{\text{FeBr}_3}$ c1ccc(cc1)Br + HBr  bromurazione

ALCHILAZIONE 
c1ccccc1 + $\text{RX} \xrightarrow{\text{AlCl}_3}$ c1ccc(cc1)R + HX
 Alchilazione di Friedel-Crafts

ACILAZIONE 
c1ccccc1 + $\text{R-C(=O)-X} \xrightarrow{\text{AlCl}_3}$ c1ccc(cc1)C(=O)R + HX
 Acilazione di Friedel-Crafts

Queste reazioni permettono di introdurre nel benzene gruppi funzionali diversi, ma avvengono con lo STESSO MECCANISMO. E' perciò importante capire quale è il reagente elettrofilo e come si forma.

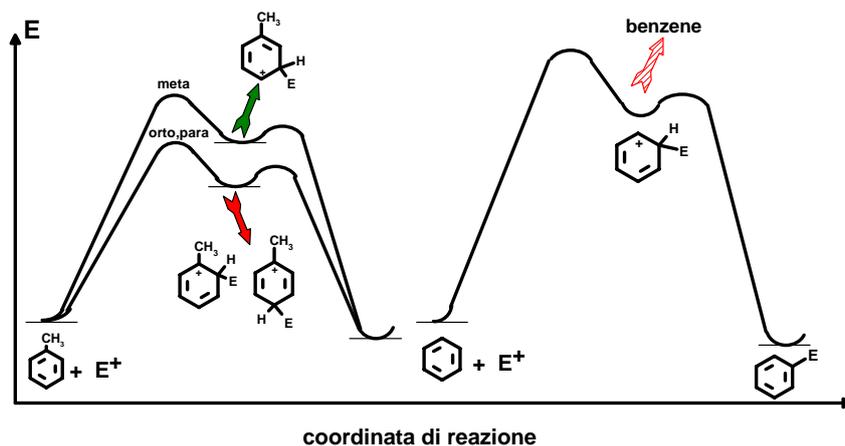
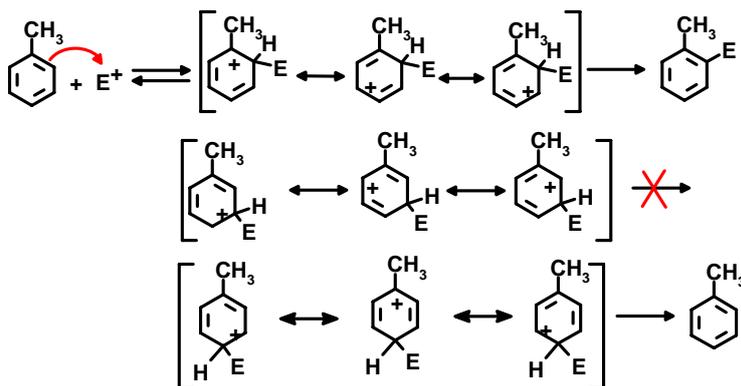




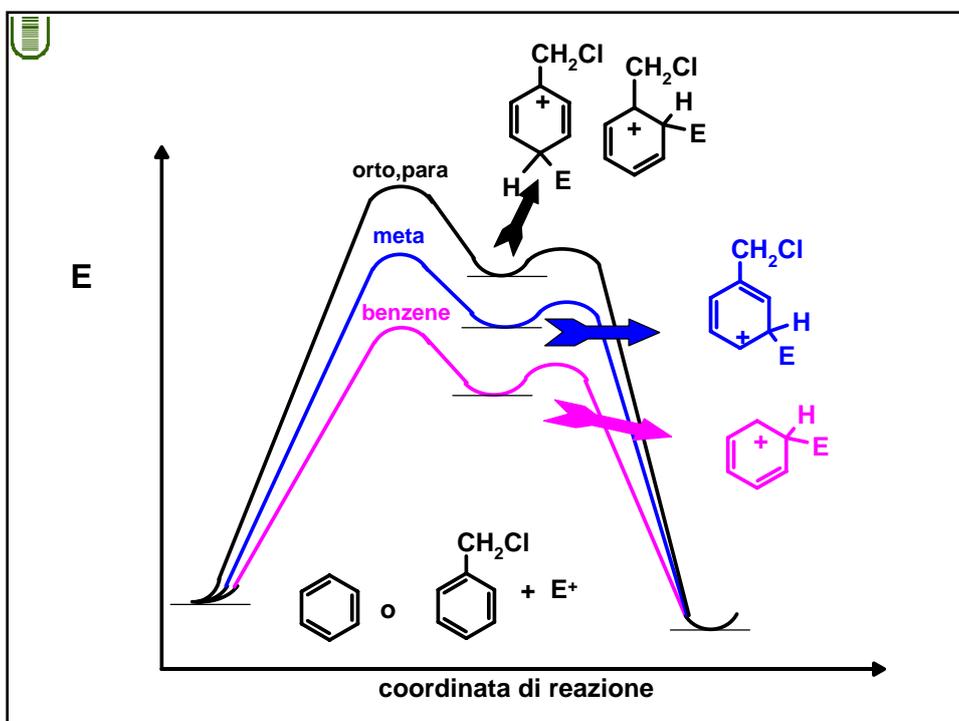
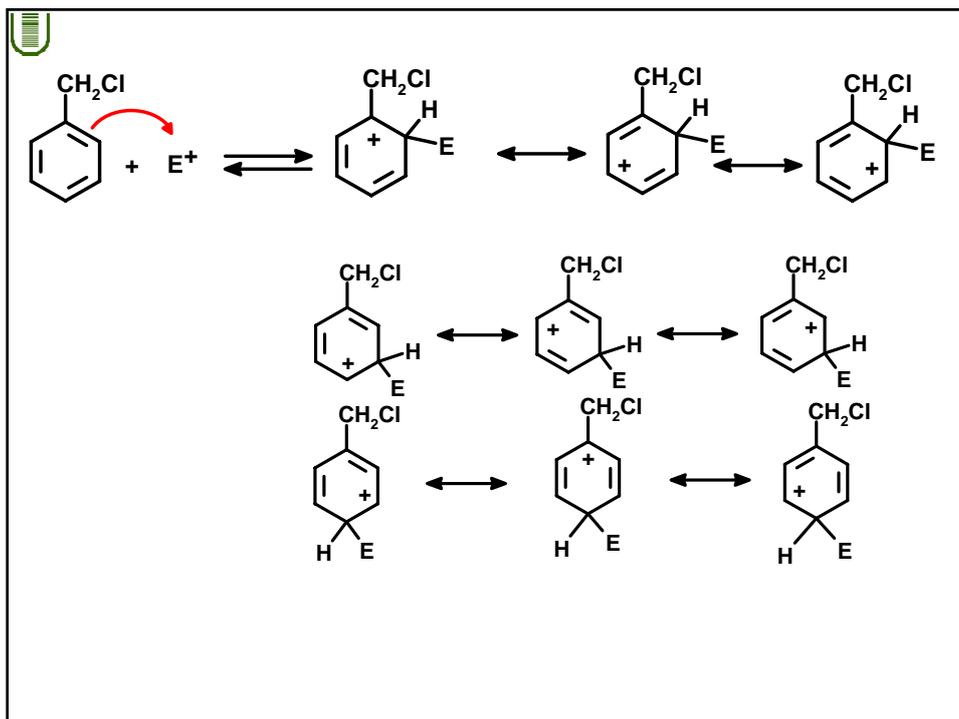
ORIENTAMENTO

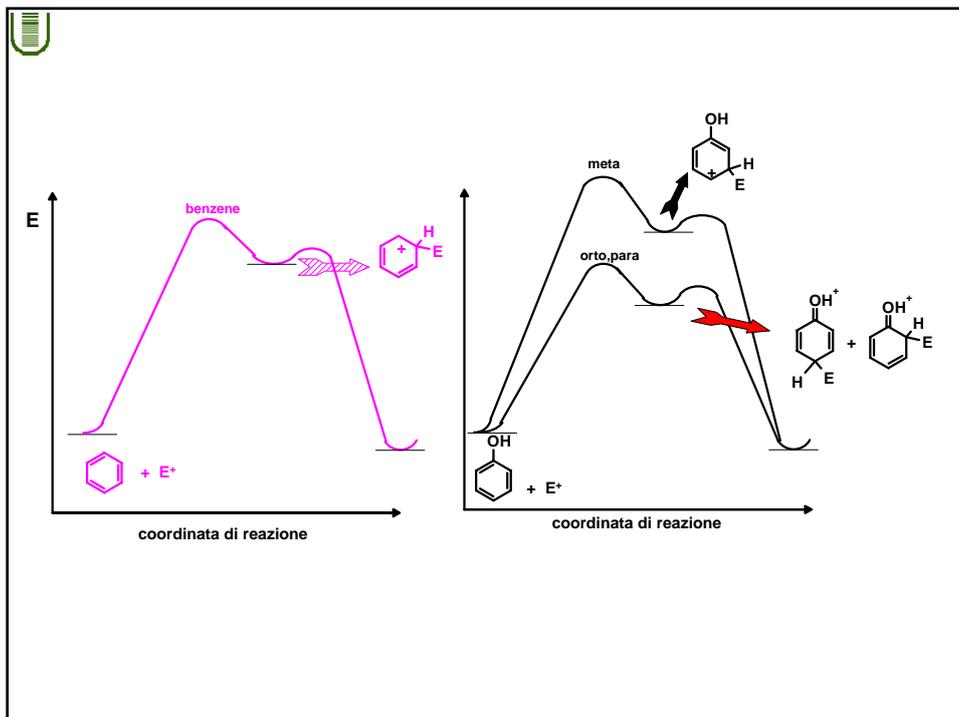
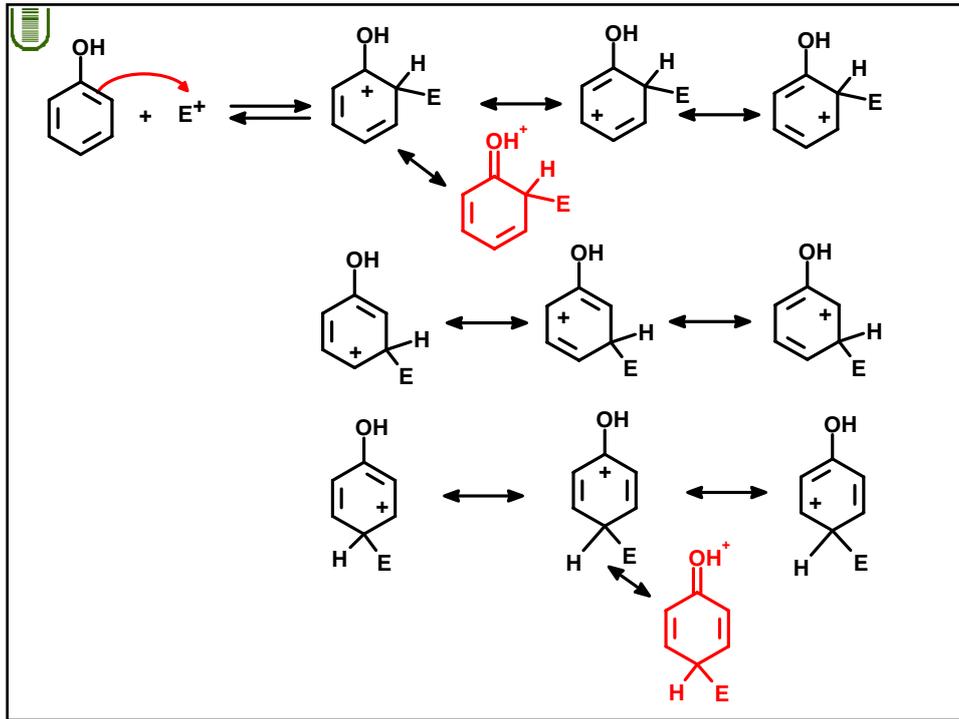
Stadio lento: formazione dell'addotto σ : più stabile è l'addotto sigma, minore è l'energia dello stato di transizione che porta all'addotto.

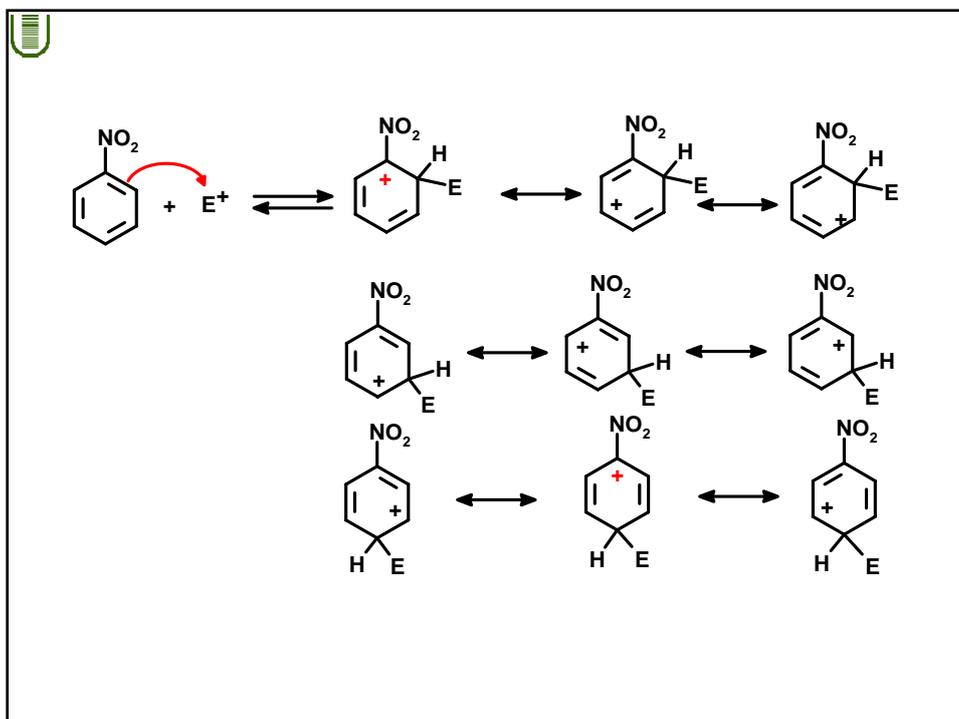
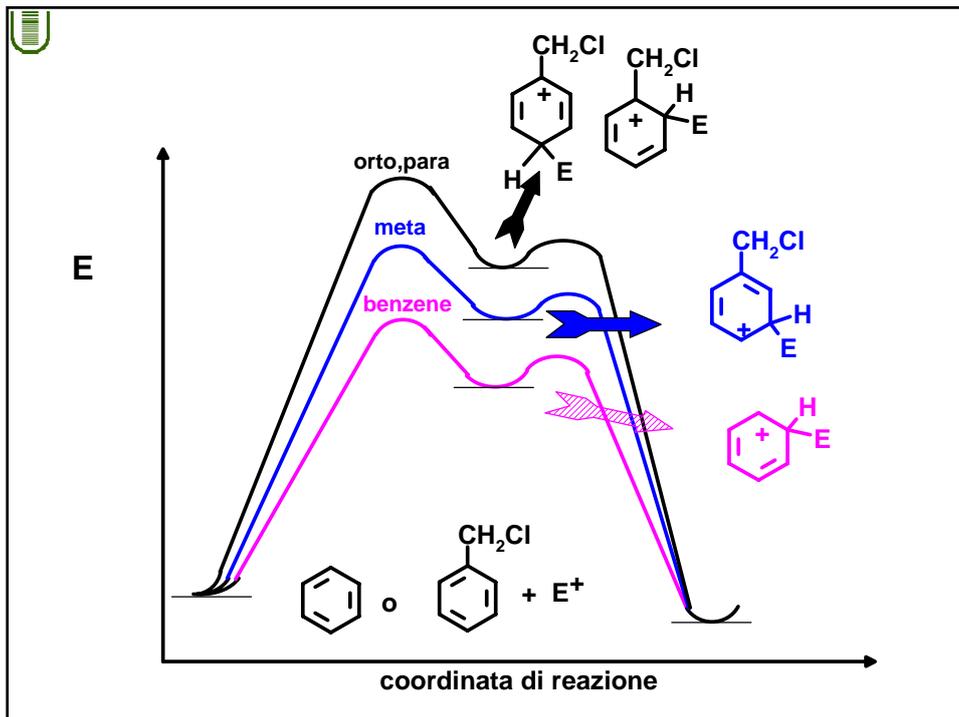
1. Si scrivono tutti i possibili addotti e le rispettive strutture di risonanza.
2. Si esamina se c'è una struttura con la carica positiva sul C che lega il sostituito.
3. Si guarda se il sostituito stabilizza (o destabilizza) la carica positiva.

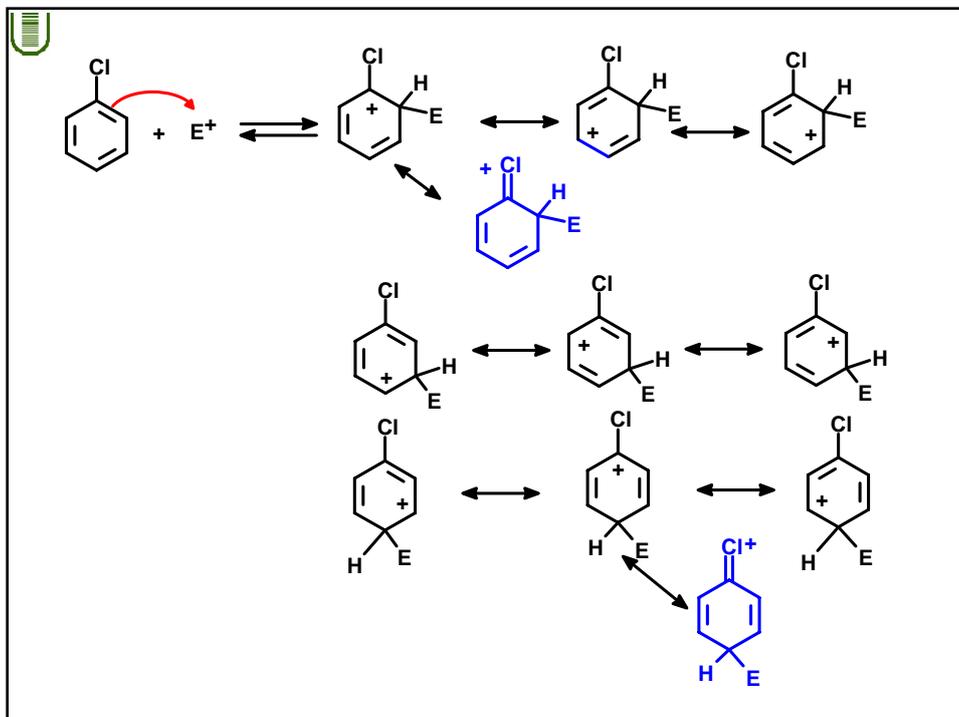
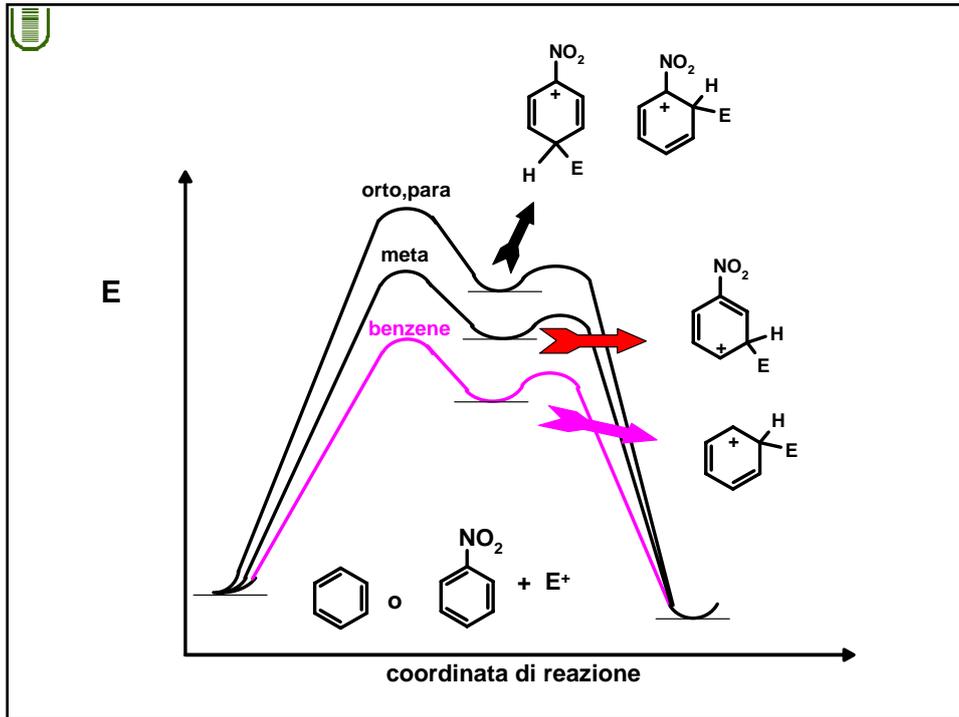


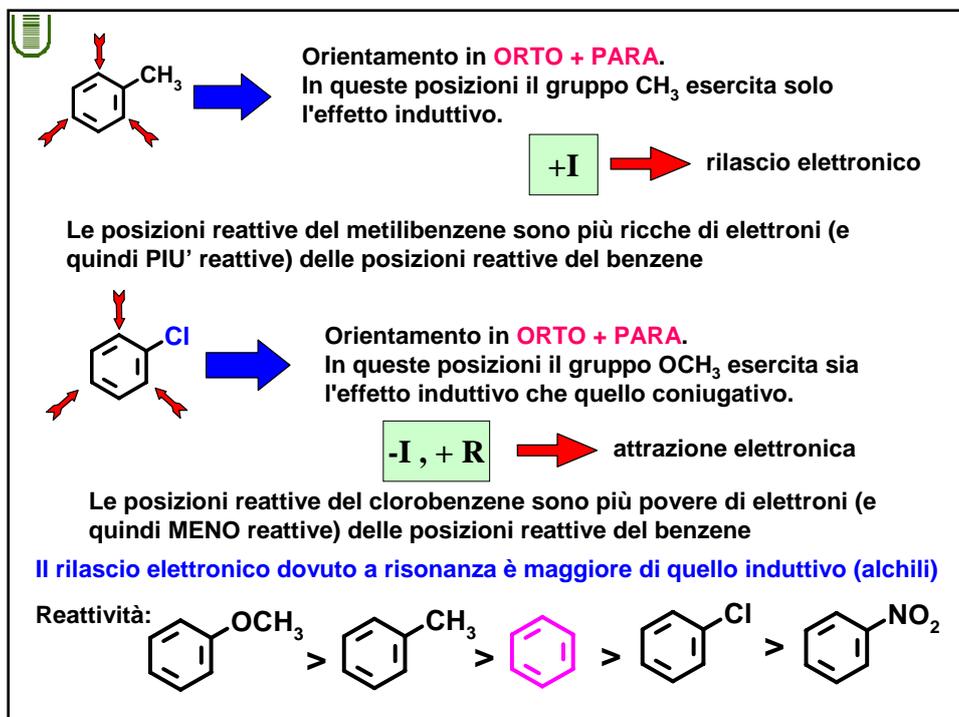
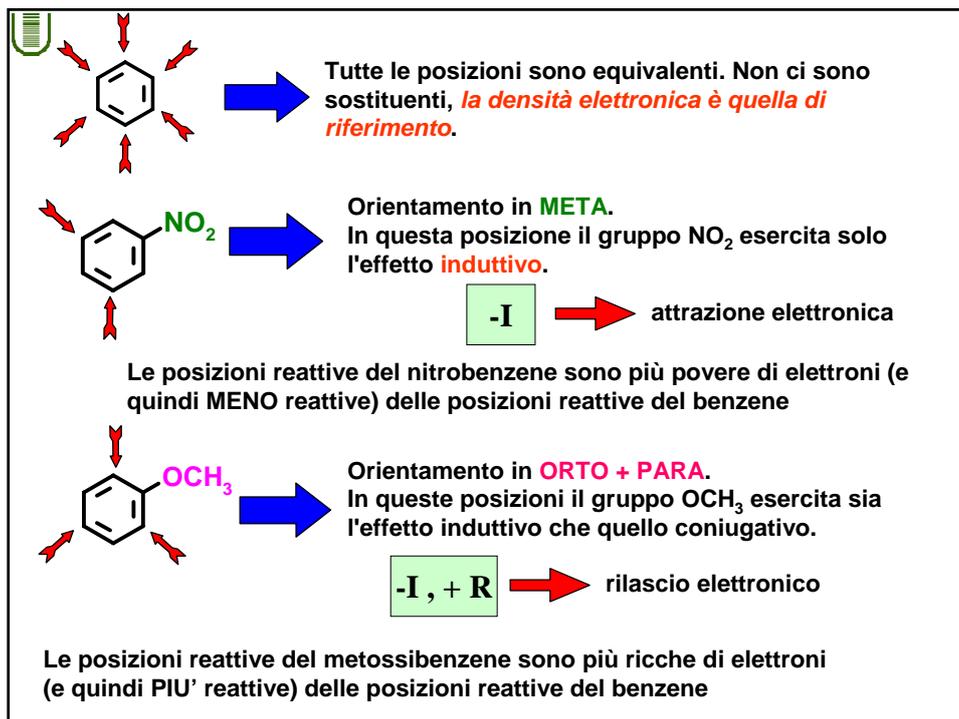
La reattività del benzene sostituito rispetto a quella del benzene dipende dall'energia di attivazione dello stadio lento e si vede dalla stabilità dell'addotto σ più stabile (del benzene sostituito) rispetto a quella dell'addotto del benzene.

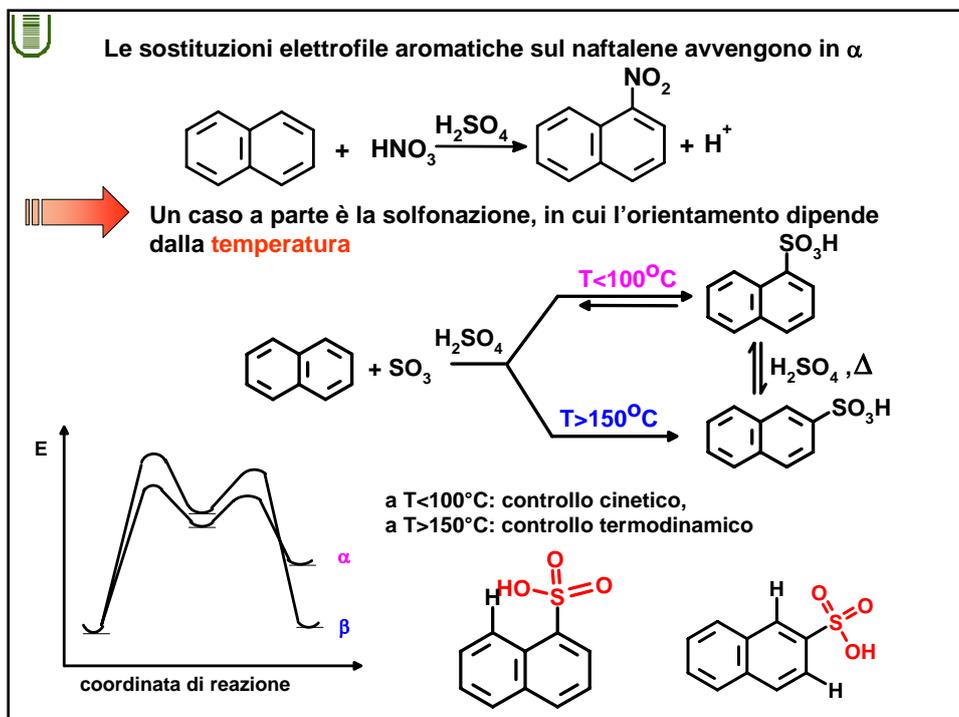
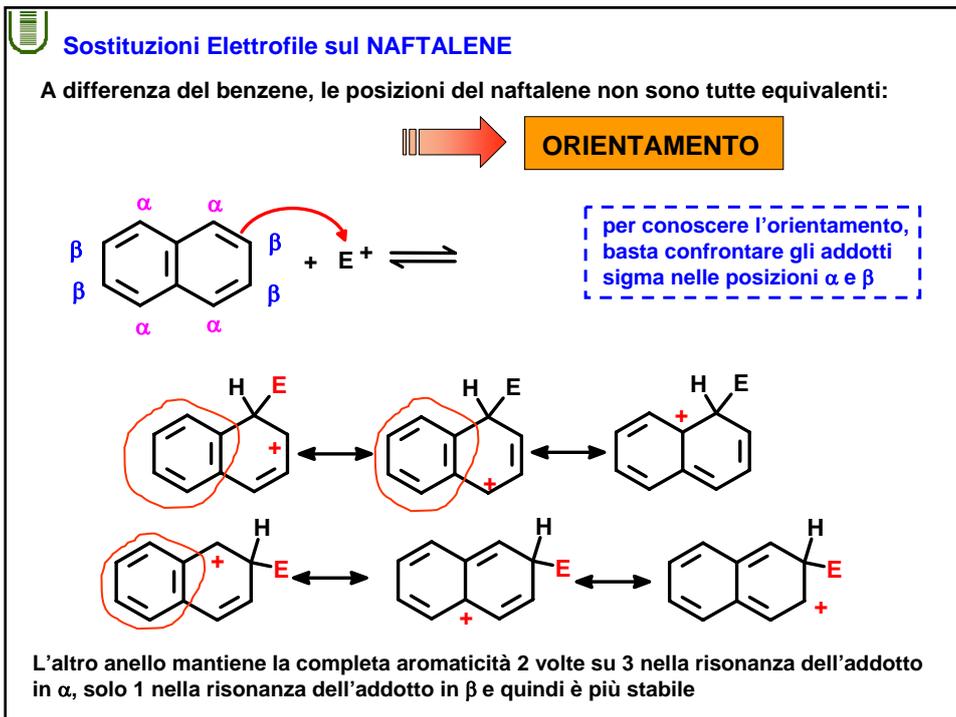


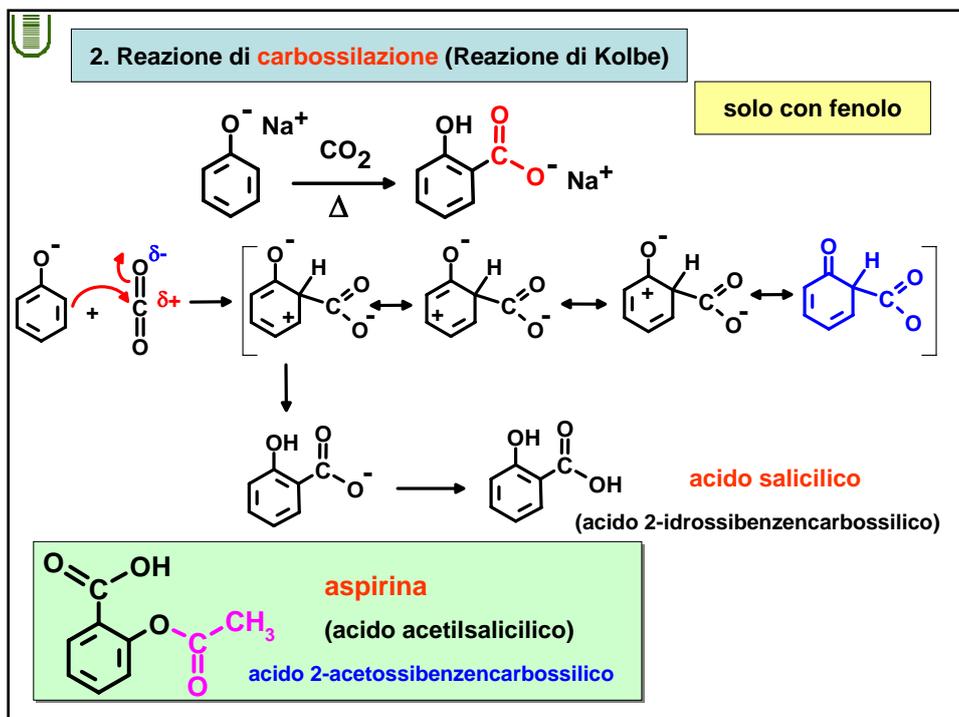
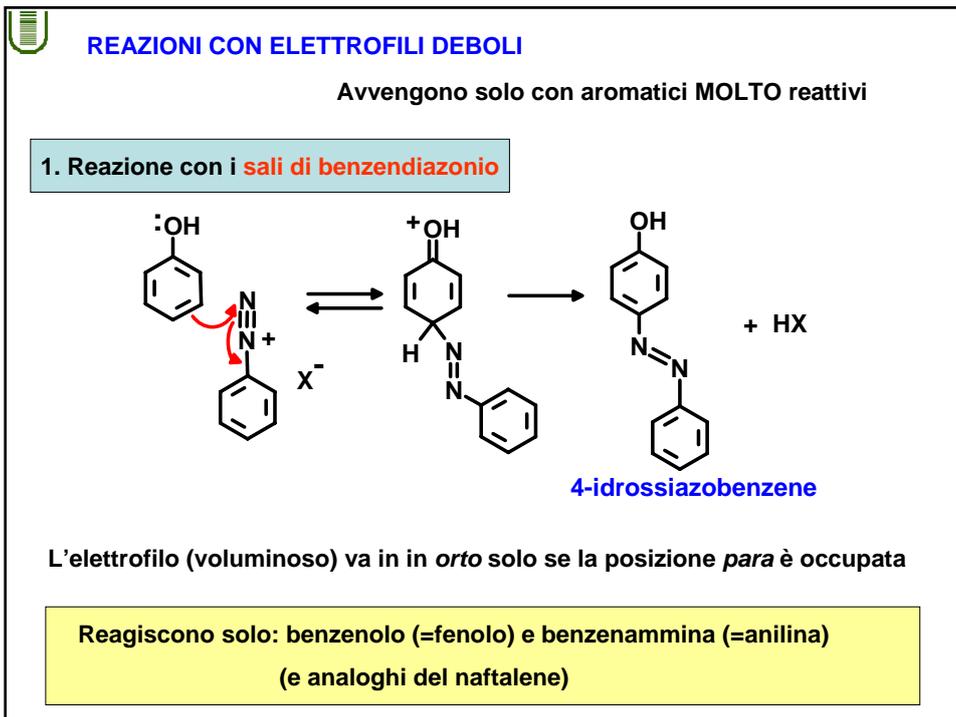






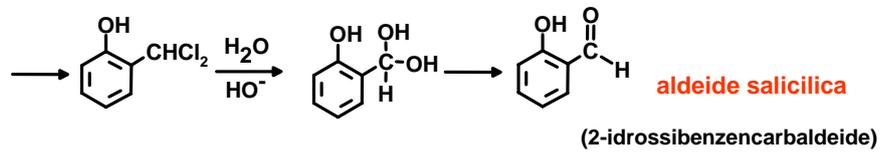
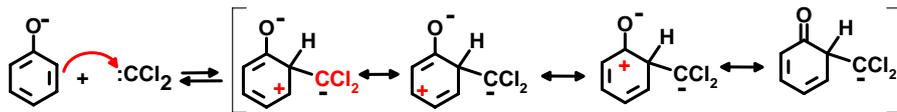
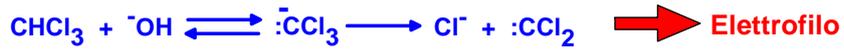
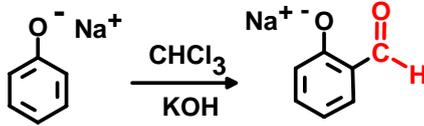






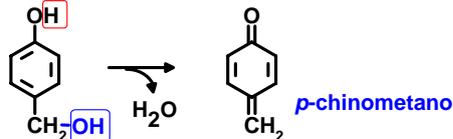
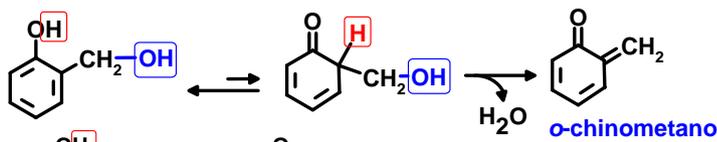
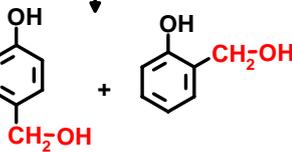
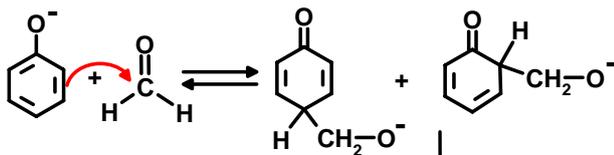
3. Reazione di **formilazione** (reazione di Reimer-Tiemann)

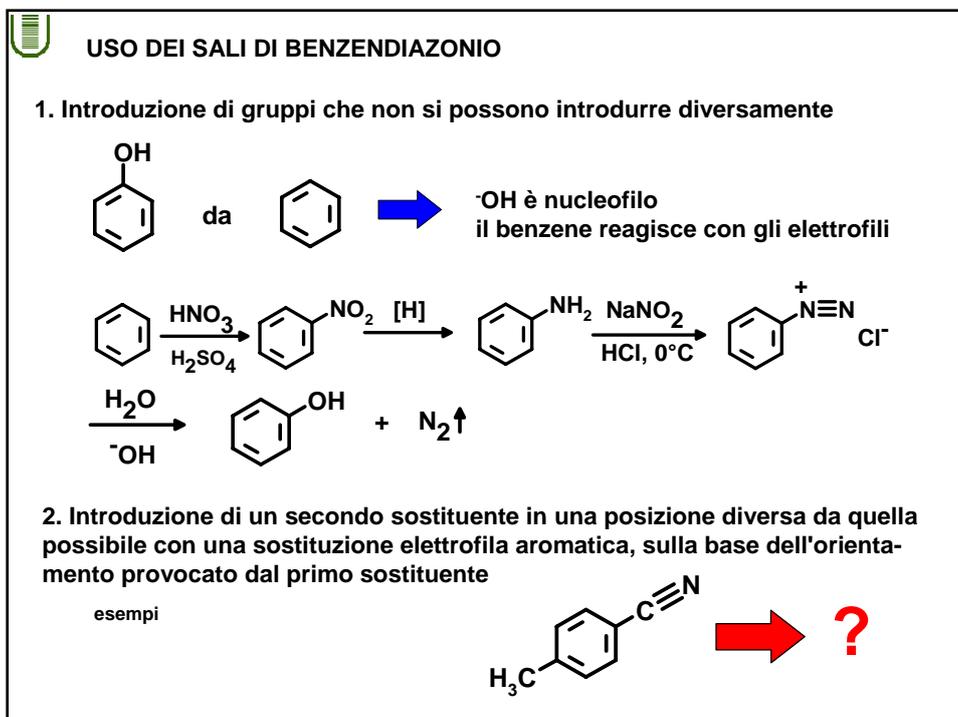
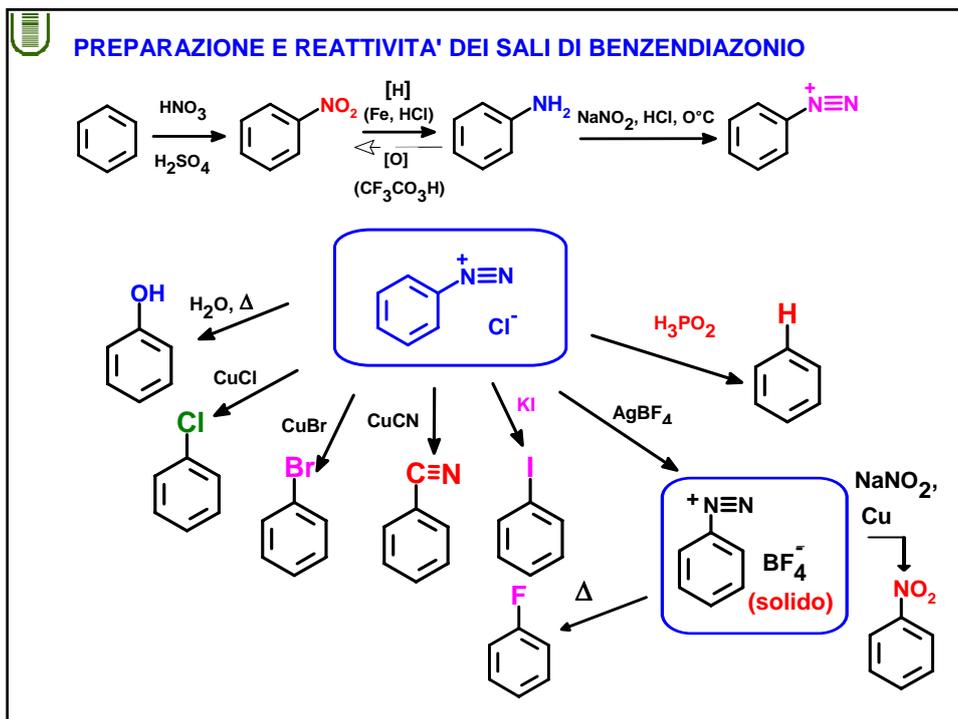
solo con fenolo

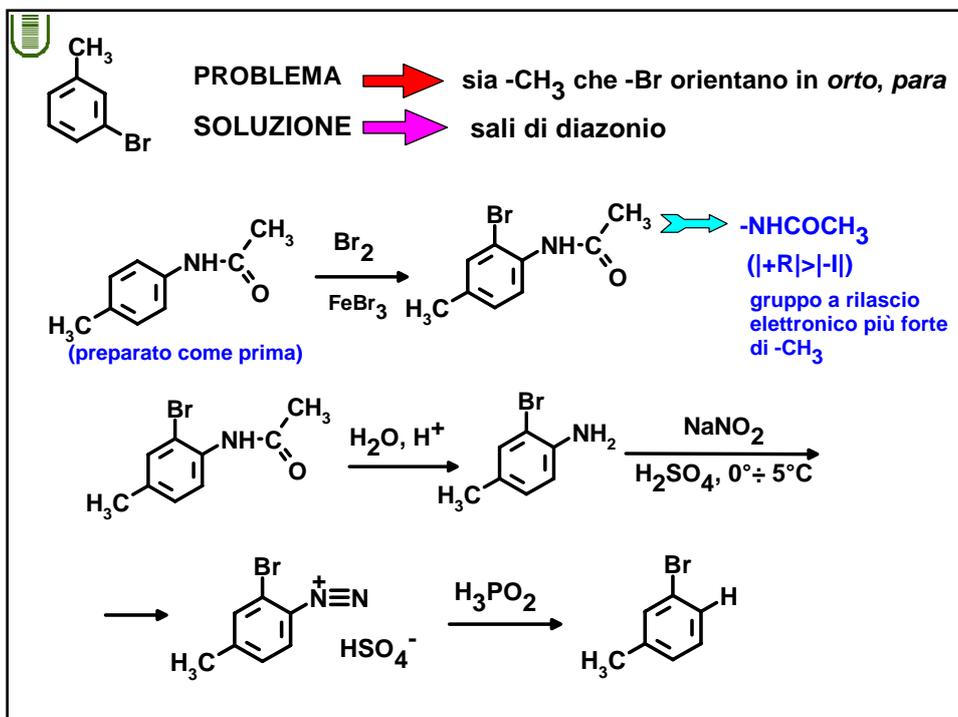
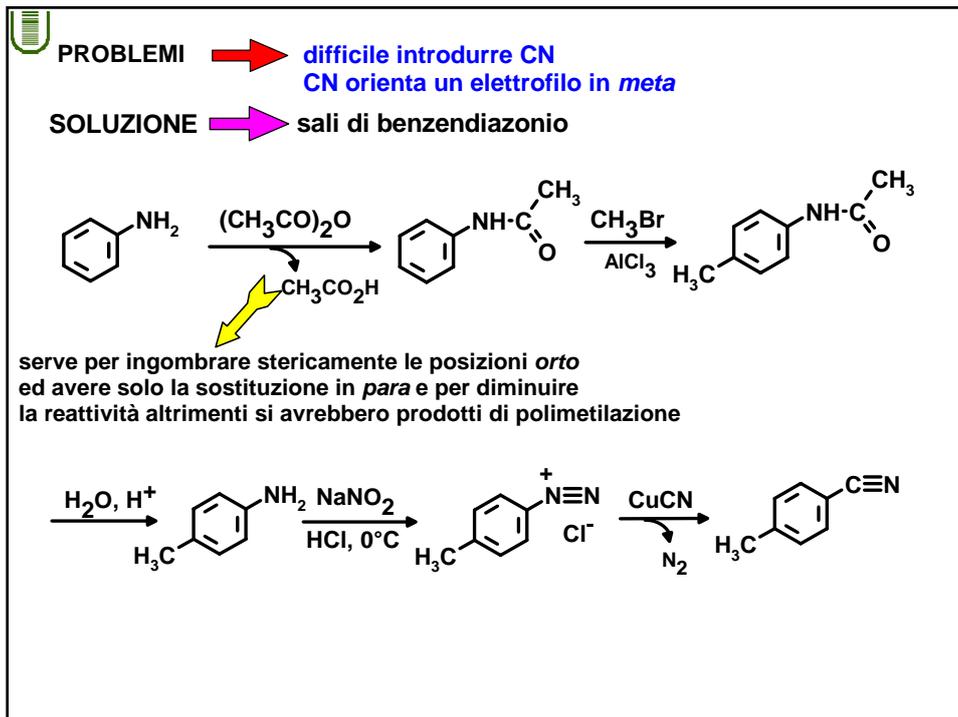


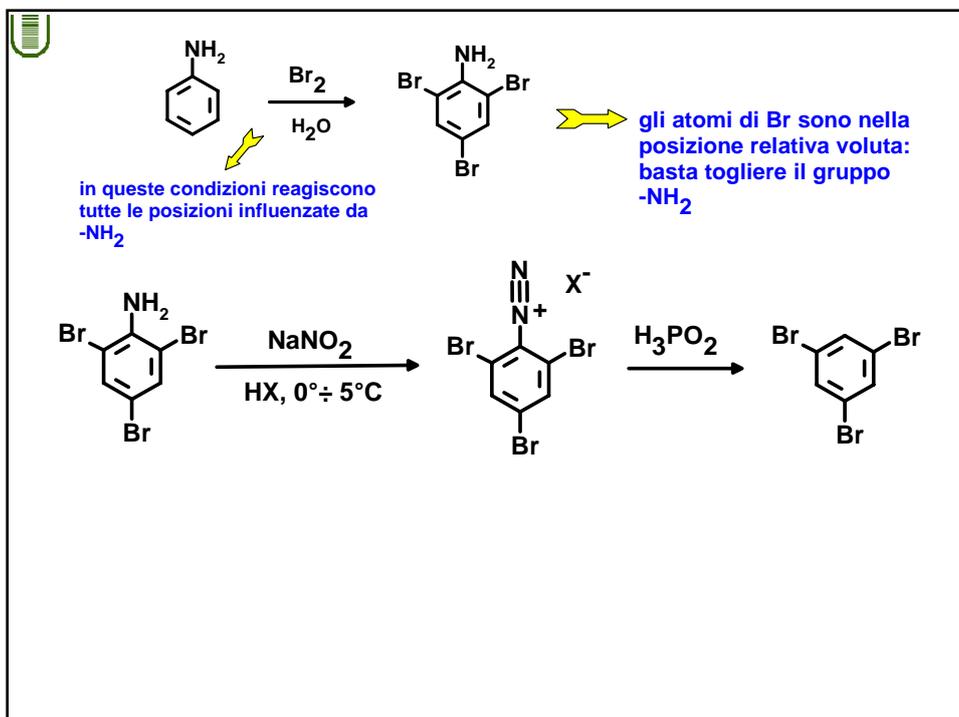
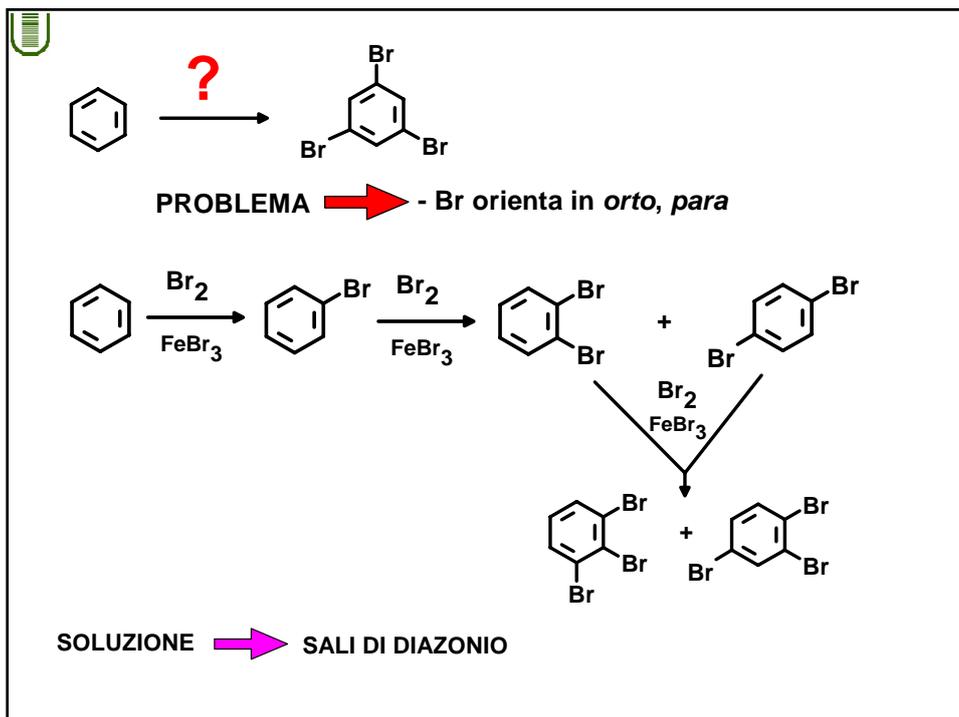
4. Reazione di **idrossimetilazione**

solo con fenolo





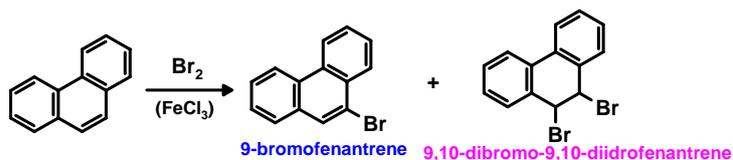




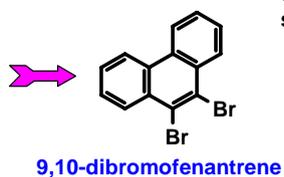
REATTIVITA' DI ANTRACENE E FENANTRENE CON I REAGENTI ELETTROFILI

L'aumento del numero di anelli condensati diminuisce l'aromaticità. Fenantrene ed antracene (meno aromatici di benzene e fenantrene) danno *ANCHE* REAZIONI DI ADDIZIONE.

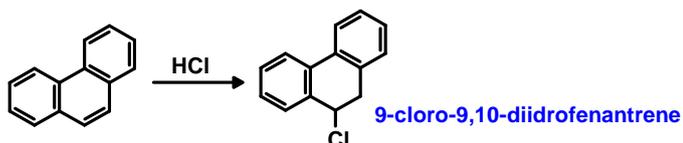
FENANTRENE  il legame C9-C10 ha caratteristiche di un doppio legame poco delocalizzato



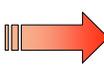
ATTENZIONE!!  nel nome del prodotto di addizione va indicata la presenza dei due H: 9,10-dibromofenantrene indica che in 9 e 10 ci sono due atomi di Br AL POSTO DI DUE H

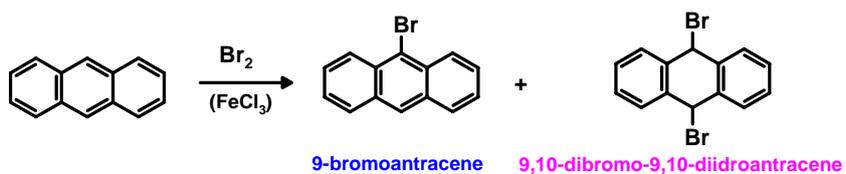


FENANTRENE si comporta con HX come un alchene

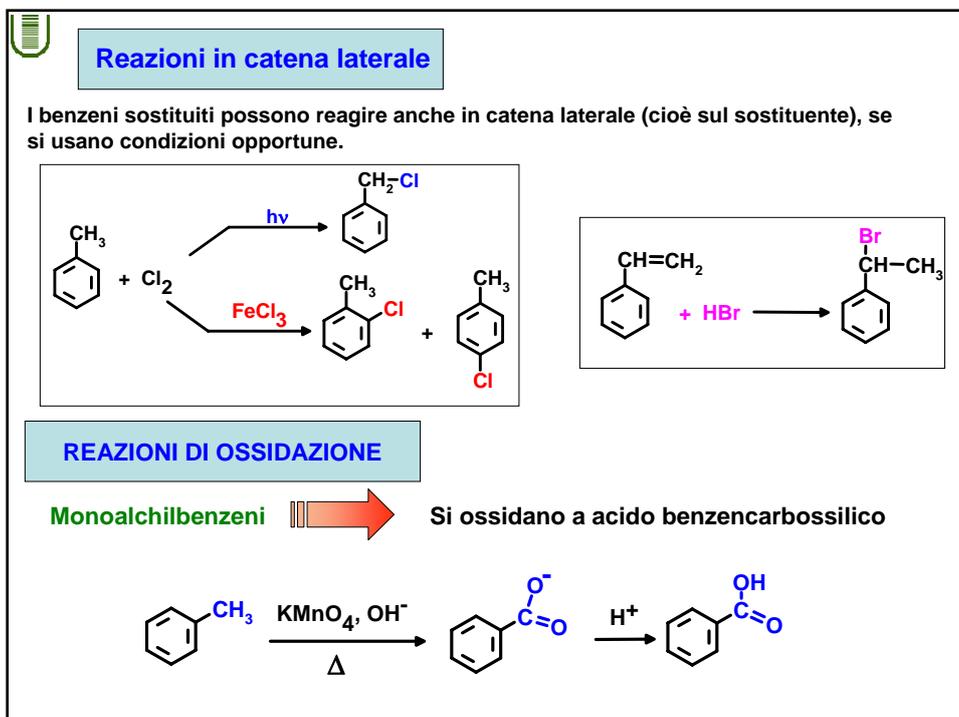
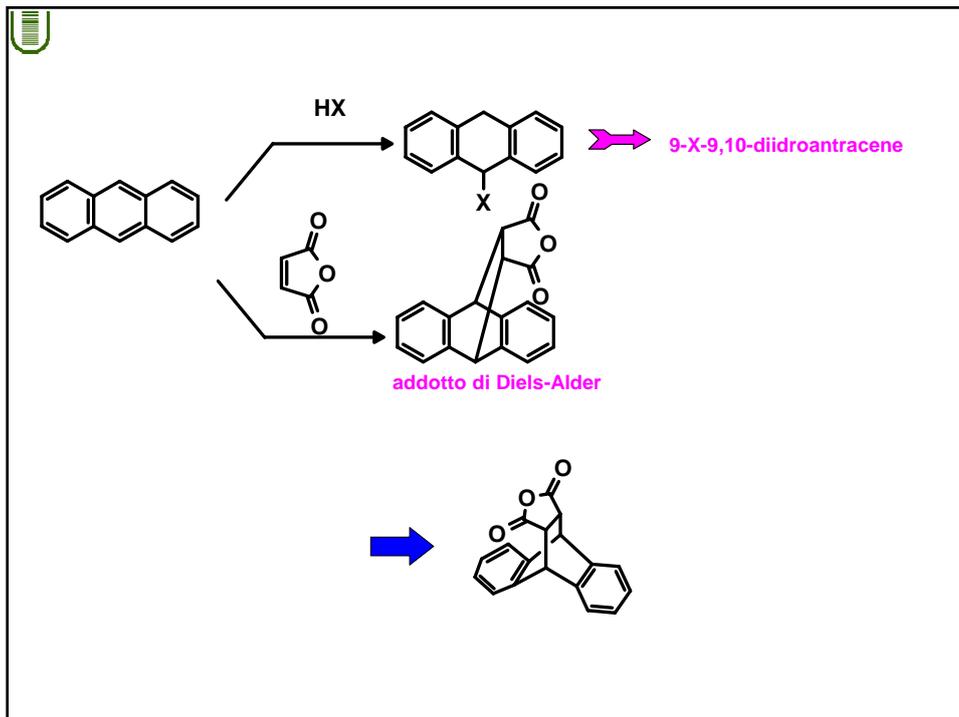


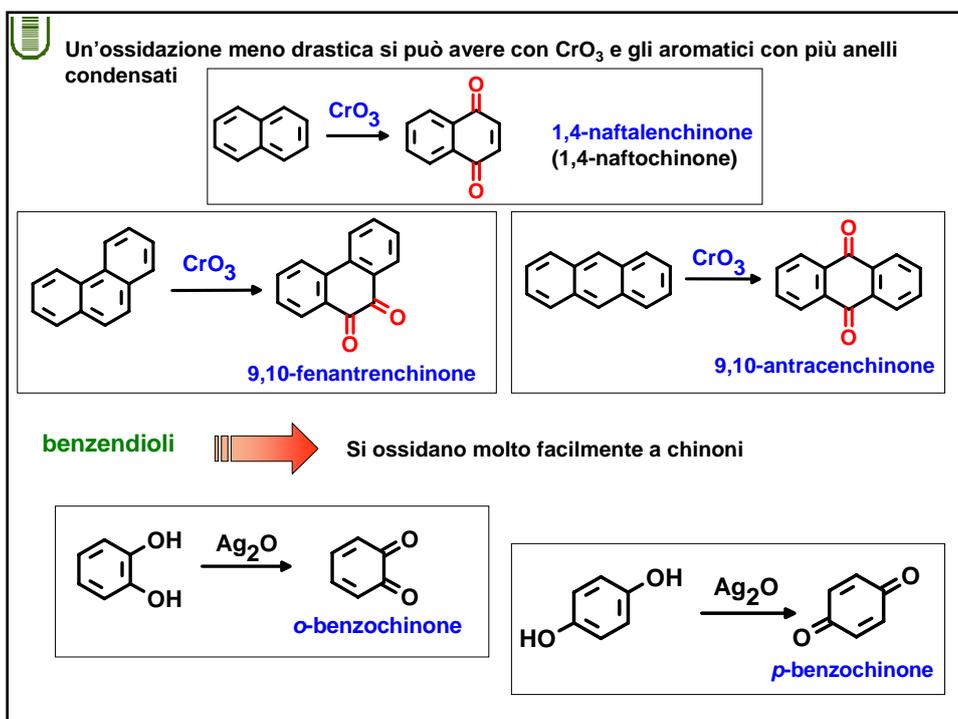
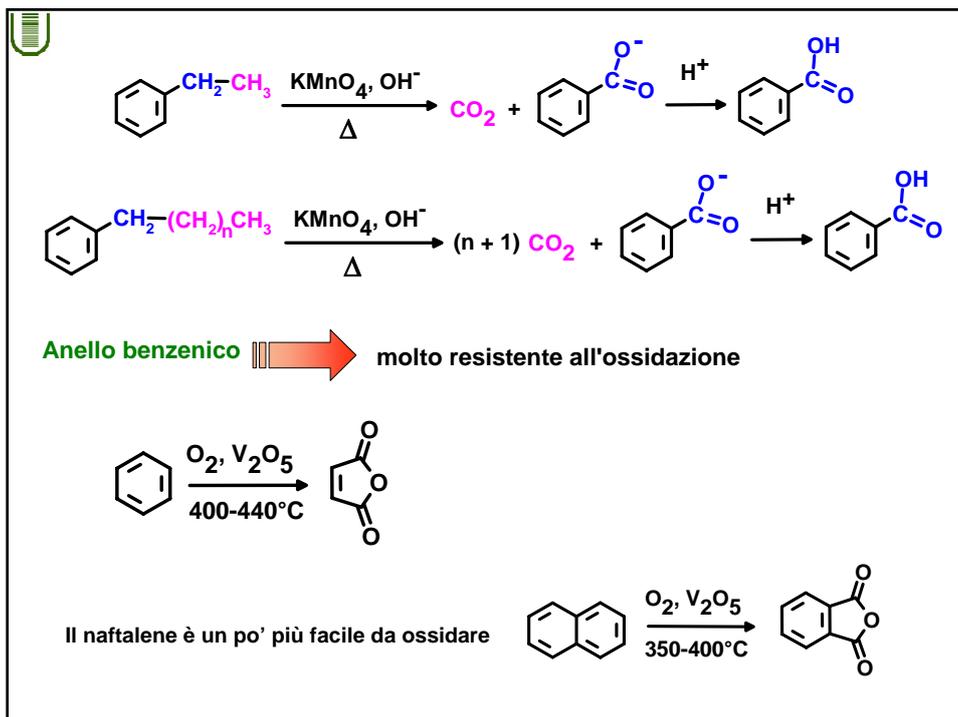
L'addizione avviene al legame C9-C10, perché in questo modo rimane intatta l'aromaticità degli altri due anelli benzenici

ANTRACENE  Si comporta *anche* come un diene coniugato, dando prodotti di addizione 1,4, oltre ai prodotti di sostituzione elettrofila aromatica (in posizione 9)



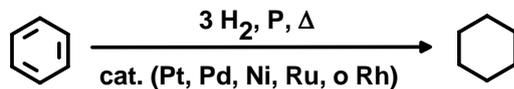
L'antracene dà le caratteristiche reazioni dei dieni coniugati e perciò reagisce con elettrofili del tipo HX e con i dienofili



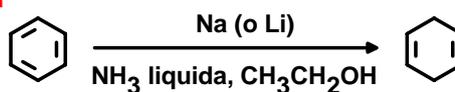


REAZIONI DI RIDUZIONE

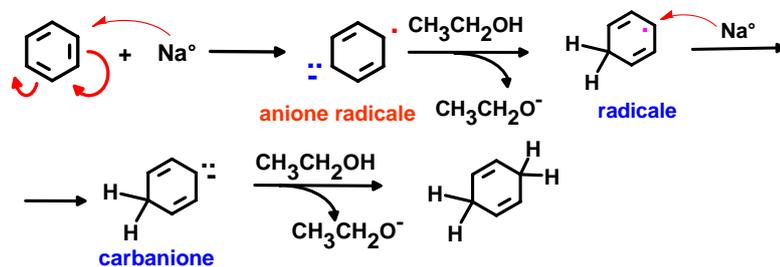
- Con H_2 La riduzione catalitica richiede pressioni e temperature elevate per la prima addizione (perdita dell'aromaticità), mentre le addizioni successive sono più facili.



- Con Na° **Riduzione di Birch**



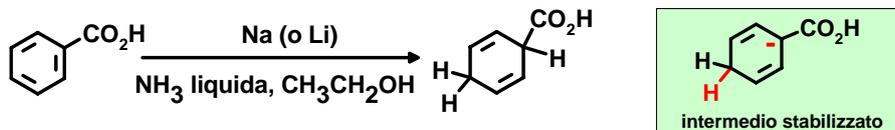
meccanismo:



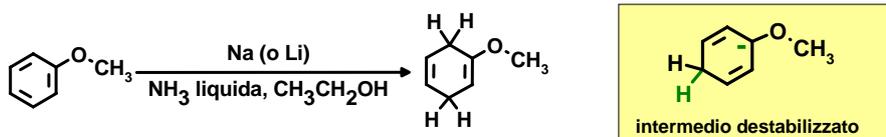
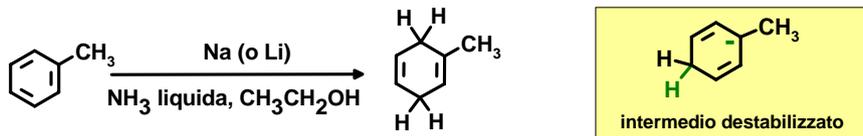
Se la reazione si effettua su un benzene sostituito **ORIENTAMENTO**

Si formano **carbanioni** \rightarrow stabilizzati da gruppi ad attrazione elettronica, destabilizzati da gruppi a rilascio elettronico

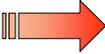
Un carbonio che porta un gruppo ad attrazione elettronica **viene ridotto**



Un carbonio che porta un gruppo a rilascio elettronico **non viene ridotto**



Il benzene non reagisce con i nucleofili c1ccccc1 + Nu⁻ ~~→~~

Però  la sintesi industriale del fenolo parte dal clorobenzene

c1ccc(Cl)cc1 $\xrightarrow[\text{KCl}]{\text{KOH, } \Delta, \text{P}}$ c1ccc(O)cc1e allora ????

SOSTITUZIONE NUCLEOFILA AROMATICA

Perché i composti aromatici possano reagire con **NUCLEOFILI**, devono possedere i seguenti requisiti

 1. BUON GRUPPO USCENTE

 2. SOSTITUENTE/I A FORTE ATTRAZIONE ELETTRONICA (NO₂)

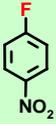
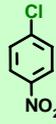
In questo caso si ha:

 **Meccanismo di ADDIZIONE-ELIMINAZIONE**

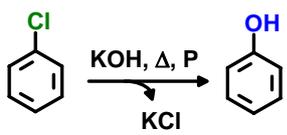
La reazione avviene in due stadi, con formazione nello stadio lento di un intermedio (**addotto σ negativo** o complesso di Meisenheimer), stabilizzato per risonanza dal sostituente

c1ccc(Cl)cc1 + ⁻O-CH₃ $\xrightleftharpoons{\text{lento}}$ [c-]1ccc(Cl)cc1(O-CH₃) \rightarrow c1ccc(Cl)cc1(O-CH₃)

Evidenze sperimentali:

- ➡ qualche complesso di Meisenheimer è stato isolato
- ➡ il legame C-F è più forte di C-Cl, ma  è più reattivo di 
- ➡ il legame con il gruppo uscente non si rompe nello stadio lento e F (più elettronegativo) favorisce l'attacco del nucleofilo, rendendo più positivo il C a cui è legato

Però ➡ la sintesi industriale del fenolo parte dal clorobenzene

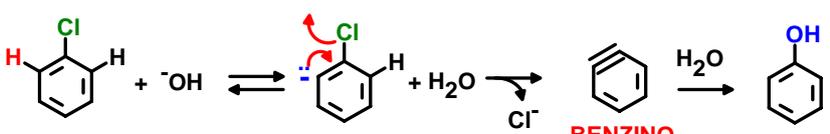
e allora ????

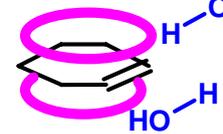
Se manca il sostituito a forte attrazione elettronica, si può avere reazione con i nucleofili, purché vengano soddisfatti i seguenti requisiti:

- ➡ 1. BUON GRUPPO USCENTE
- ➡ 2. il nucleofilo è UNA BASE FORTE ➡ **KOH (solida)**
NaNH₂ in NH₃ liquida

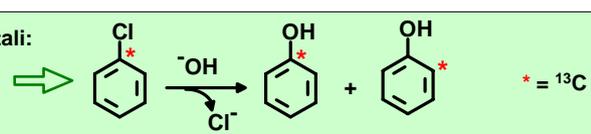
In questo caso si ha: ➡ **Meccanismo di ELIMINAZIONE-ADDIZIONE**

La base forte strappa un protone acido (in orto al gruppo uscente) e la base coniugata forma il benzino, che, essendo molto reattivo, additiona l'acido coniugato della base



 ➡ l'addizione può avvenire in entrambi i modi

Evidenze sperimentali:

➡  * = ¹³C

➡ con un clorobenzene sostituito si hanno miscele di prodotti

