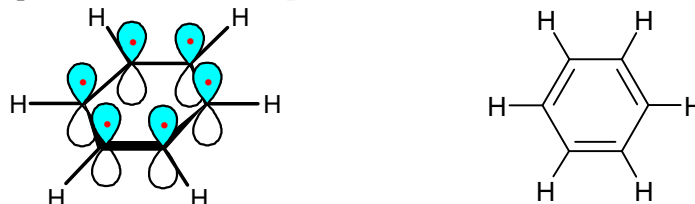


Benzene e aromaticità

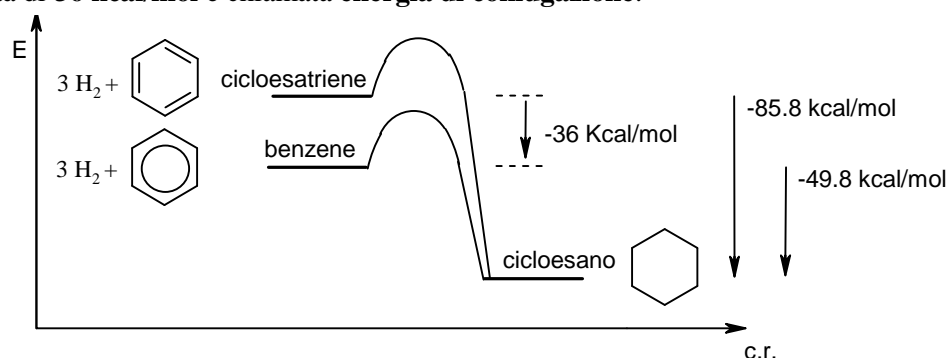
Il **benzene** C_6H_6 è una molecola ciclica planare nella quale tutti gli atomi dell'anello sono ibridati sp^2 e formano, con il restante orbitale $2p$ puro, una corona di orbitali π impegnati in un sistema di doppi legami coniugati. Il benzene, pur avendo tre doppi legami, ha proprietà molto diverse da quelle dei normali alcheni al punto da essere inserito in una classe di composti a sè stante, i **composti aromatici**.



Il benzene e gli altri composti aromatici hanno le seguenti caratteristiche:

- 1) **sono più stabili** rispetto alle corrispondenti molecole a catena aperta.
- 2) la **lunghezza dei legami** dell'anello è intermedia tra quella di un singolo e di un doppio legame
- 3) mostrano dei **picchi caratteristici all'NMR**
- 4) danno reazioni di **sostituzione elettrofila** piuttosto che di addizione elettrofila al doppio legame.

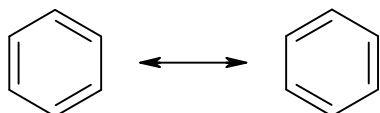
Gli anelli aromatici sono più stabili. Il benzene, in reazioni come l'idrogenazione e la combustione, libera meno energia rispetto ad altre molecole non aromatiche. Dato che il calore di idrogenazione è proporzionale al numero di doppi legami di una molecola, il calore di idrogenazione di un **cicloesatriene** dovrebbe essere **triplo** di quello del **cicloesene** cioè $\Delta H = 3 \cdot (-28,6 \text{ kcal/mol}) = -85,8 \text{ kcal/mol}$. Invece, nel benzene, questo calore è $\Delta H = -49,8 \text{ kcal/mol}$, come si vede nel disegno qui sotto, quindi il benzene possiede **36 kcal/mol meno del previsto**. Questa maggiore stabilità di **36 kcal/mol** è chiamata **energia di coniugazione**.



La **lunghezza dei legami dell'anello è anomala**. I sei **legami carbonio-carbonio** del benzene hanno una lunghezza (1,40 Å) un po' più corta di quella di un singolo legame (1,53 Å), ma un po' maggiore di quella di un normale doppio legame (1,33 Å). Questo indica che hanno un **ordine di legame** intermedio tra 1 e 2, cioè circa **1,5**. Tutte e due le principali teorie che descrivono le molecole hanno cercato di spiegare queste strane caratteristiche del benzene. La **teoria VB** (legame di valenza) usa gli **orbitali ibridi** e la **risonanza**, la **teoria MO** (orbitale molecolare) usa i **legami** e gli **antilegami**.

Benzene secondo la teoria VB

La teoria VB descrive il benzene come un **ibrido di risonanza** che può essere rappresentato dalle due **forme limite di risonanza** mostrate qui sotto. La molecola vera non corrisponde a nessuna delle due strutture, ma è una via di mezzo tra queste (**ibrido**), in ogni caso è più stabile di ciascuna delle due strutture limite.



La teoria VB dice inoltre che quando le due forme limite sono **stabili e identiche**, si può prevedere una **ulteriore stabilità** dell'ibrido di risonanza, in questo modo si giustificano le **36 kcal/mol** dell'energia di coniugazione osservata nel benzene.

Anche le lunghezze di legame anomale del benzene trovano una semplice spiegazione con la teoria della risonanza. Basta osservare che ogni legame è rappresentato doppio in una struttura e singolo nell'altra, quindi si può prevedere che i sei legami siano tutti uguali e che abbiano **ordine di legame 1,5**. La teoria VB, quindi, spiega correttamente le proprietà del benzene, ma prevede che siano aromatiche tutte le molecole cicliche con doppi legami coniugati dato che per tutte si possono scrivere forme di risonanza identiche. In realtà, alcune molecole, come il ciclobutadiene e il cicloottatetraene, che possiedono un numero pari di coppie di elettroni π , non sono aromatiche, però questo non è spiegabile con la teoria VB.

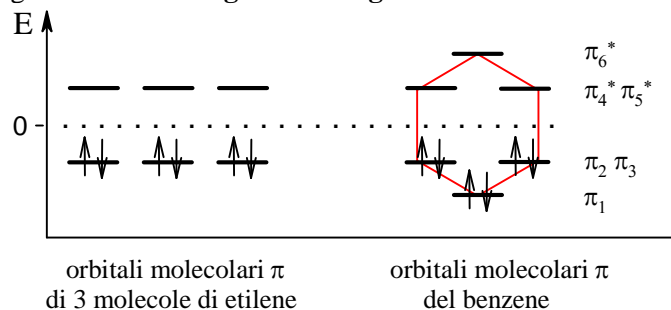
Benzene secondo la teoria MO

La teoria MO dice che gli orbitali molecolari devono essere calcolati con la stessa tecnica usata per gli orbitali atomici, cioè tenendo conto dei campi elettrostatici dei nuclei e di tutti gli elettroni presenti. Questo approccio, però, è molto complesso dal punto di vista matematico, e quindi si sono dovute introdurre delle **semplificazioni**. Una delle più usate è chiamata **LCAO**, combinazione lineare di orbitali atomici. Anche così, però, i calcoli restano complessi e richiedono l'aiuto di un computer.

Dato che, negli anelli aromatici, gli orbitali π sono perpendicolari a quelli sigma, i due sistemi di orbitali si possono considerare indipendenti. Questo consente di calcolare gli **orbitali molecolari π** applicando la tecnica LCAO ai soli orbitali atomici $p\pi$. Il calcolo risulta quindi semplificato.

Se i doppi legami del benzene non fossero coniugati, i **sei orbitali atomici $2p\pi$** formerebbero tre coppie di orbitali di legame e antilegame come se appartenessero a **tre molecole di etilene**, come è mostrato nel grafico qui sotto a sinistra.

Nel benzene, invece, i **sei orbitali atomici $2p\pi$** si combinano tra loro e formano **sei orbitali molecolari π** , tre di legame e tre di antilegame, che, per effetto della coniugazione, hanno le energie mostrate nel grafico qui sotto al centro (nel quale è mostrata anche con la regola del poligono: i livelli di energia corrispondono alla posizione dei vertici del poligono che rappresenta l'anello). I sei elettroni degli orbitali $2p\pi$ riempiono i tre orbitali π di legame. L'orbitale di legame π_1 ha un'energia più bassa degli altri, questo abbassa l'energia della molecola e permette di giustificare l'**energia di coniugazione** del benzene di **36 kcal/mol**.



I tre orbitali π di legame del benzene sono costituiti da una **coppia di orbitali** degeneri, cioè di uguale energia, (π_2 e π_3) e da un **orbitale** di energia più bassa (π_1). Questo vale per tutti gli anelli con doppi legami coniugati: vi è sempre un orbitale di bassa energia e poi coppie di orbitali degeneri di energia crescente.

Da qui nasce la **regola di Huckel**:

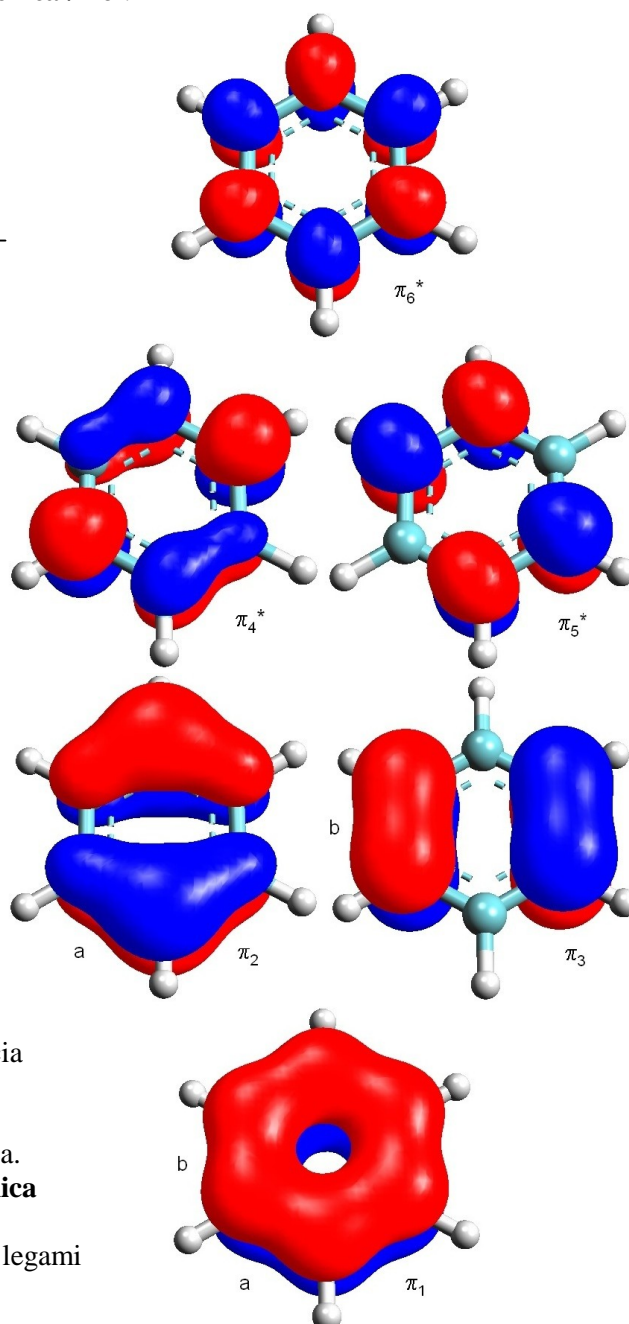
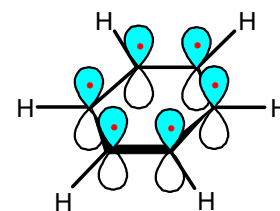
un anello è aromatico se possiede $4n+2$ elettroni in un sistema ciclico di orbitali π coniugati.

Infatti solo un **numero dispari di coppie** di elettroni π può riempire perfettamente un **numero dispari di orbitali di legame**.

Nel 1931 Huckel ha calcolato la forma e l'energia dei sei orbitali molecolari π del benzene in un lavoro pionieristico che è durato mesi. Oggi, con un programma di modellistica molecolare come ArgusLab, in pochi secondi possiamo ottenere gli stessi risultati. Qui a destra sono riportati, in ordine di stabilità, i sei orbitali molecolari del sistema π del benzene: i tre orbitali di legame sono pieni, mentre i tre di antilegame sono vuoti.

L'orbitale più in basso, π_1 , è quello più stabile e abbraccia tutti e sei gli atomi di carbonio dell'anello.

Questa trattazione è in contrasto con quanto afferma la teoria VB che attribuisce ai tre orbitali π la stessa energia. Tuttavia dati sperimentali di **spettroscopia fotoelettronica** dimostrano, strappando elettroni π dalla molecola del benzene, che questa leggera differenza nelle energie dei legami esiste veramente, come è previsto dalla teoria MO.



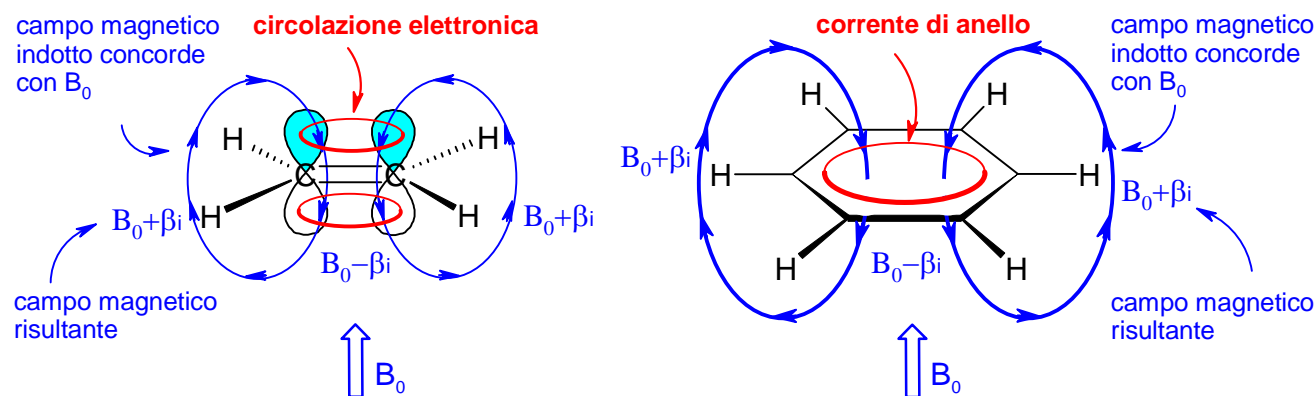
Questa trattazione permette di rispondere anche al problema delle lunghezze di legame. Osservando gli orbitali molecolari π (a destra nella pagina precedente), si vede che il legame C-C in basso (indicato con la lettera **a**) possiede un doppio legame nell'orbitale π_1 (distribuito tra sei legami) e nell'orbitale π_2 (distribuito tra quattro legami) quindi ha $1/6$ più $1/4$ di carattere di doppio legame, cioè $5/12 \pi$, un po' meno di mezzo doppio legame. Il legame C-C di sinistra (indicato con **b**), invece, possiede un doppio legame nell'orbitale π_1 (distribuito tra sei legami) e nell'orbitale π_3 (distribuito tra due legami) quindi ha $1/6$ più $1/2$ di carattere di doppio legame, cioè $4/6 \pi$, un po' più di mezzo doppio legame.

I sei legami C-C del benzene, secondo la teoria MO quindi, non sono tutti identici: due hanno un po' più di mezzo doppio legame, gli altri quattro un po' meno. Per questioni di simmetria, però, queste situazioni risultano mescolate, infatti i sei carboni sono indistinguibili e non possono giustificare un'orientazione privilegiata degli orbitali.

Spettroscopia NMR

L'NMR è la tecnica più efficace per decidere se un anello è aromatico. Quando gli elettroni π di un **alchene** sono sottoposti al campo magnetico di uno strumento **NMR**, si produce una **circolazione elettronica** che crea un campo magnetico indotto opposto a quello applicato nel centro della molecola, ma che è concorde con il campo applicato sui protoni vinilici come si vede nella figura qui sotto a sinistra. I protoni vinilici sentono un campo magnetico più intenso e quindi risuonano a frequenze insolitamente alte, tra **5 e 6 ppm**.

In un **anello aromatico** questo fenomeno è amplificato dal fatto che l'orbitale molecolare π_1 produce una **corrente di anello** molto più intensa di quella di un alchene. Per questo motivo i protoni di un anello aromatico sono spostati di altre **2 ppm** verso **frequenze maggiori** rispetto ai protoni vinilici e **assorbono tra 7 e 8 ppm**.



L'**aromaticità** di un anello, quindi, può essere **dimostrata** dalla presenza di segnali **NMR tra 6,5 e 8 ppm**.

Concludendo, le due teorie VB e MO, riescono entrambe a spiegare la particolare stabilità dell'anello benzenico e la sua struttura con sei legami identici. La teoria VB, però, risulta molto più semplice ed è la più utilizzata a livello didattico perchè non solo interpreta in modo elementare le proprietà del benzene, ma anche permette di scrivere facilmente i meccanismi di reazione che illustrano l'andamento dettagliato delle reazioni.

Cicloottatetraene: una molecola antiaromatica

Se la teoria VB è così semplice e conveniente, perchè si continua a parlare della teoria MO?

Perchè le previsioni della teoria VB sull'aromaticità delle molecole non si sono rivelate sempre esatte!

La teoria VB, infatti, prevede che siano aromatici tutti gli anelli nei quali gli atomi sono coinvolti in un sistema ciclico di doppi legami coniugati perchè si possono sempre scrivere più forme stabili di risonanza. Questi anelli possono contenere un numero qualsiasi di coppie di elettroni π , quindi 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, ... elettroni.

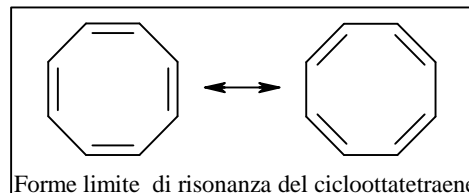
La teoria MO, invece, prevede che siano aromatici solo gli anelli che contengono un **numero dispari di coppie** di elettroni π cioè **$4n+2$** elettroni.

La teoria MO prevede quindi che gli anelli che contengono **$4n$** elettroni π perdano del tutto i vantaggi della coniugazione e quindi siano **antiaromatici**, cioè siano meno stabili della corrispondente struttura aperta (che comunque ha doppi legami coniugati).

Queste previsioni della teoria MO si sono rivelate esatte e infatti gli anelli con 4 e 8 elettroni π non si sono dimostrati aromatici perchè liberano, nella reazione di idrogenazione, lo stesso calore di molecole non coniugate e non mostrano all'NMR il caratteristico segnale tra 6,5 e 8 ppm.

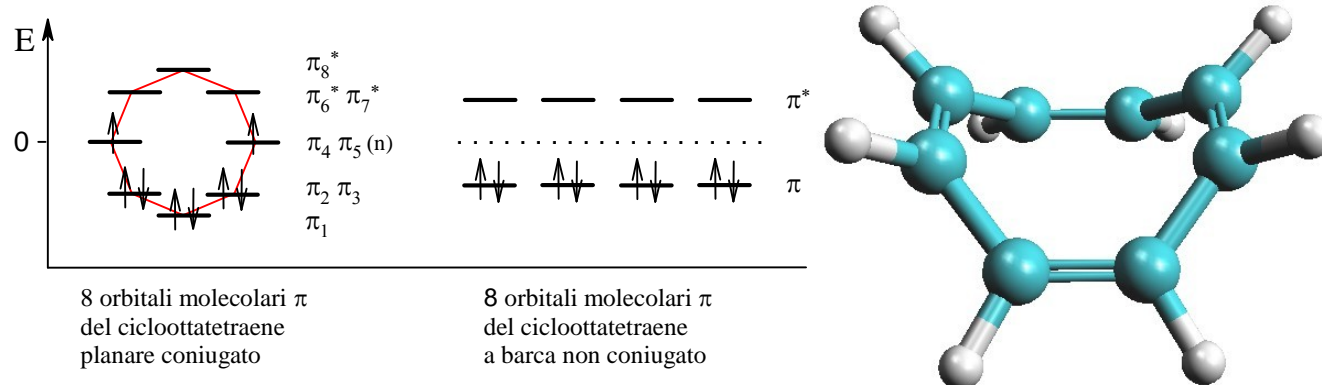
Discutiamo qui il caso del cicloottatetraene, un anello di 8 carboni con quattro doppi legami.

La **teoria VB** prevede che il **cicloottatetraene** (8 elettroni π) sia **aromatico**, dato che si possono scrivere due forme limite di risonanza identiche, e quindi particolarmente stabilizzate, come accade per il benzene e mostrate qui a lato.



Il **cicloottatetraene**, invece, è **antiaromatico** per la **teoria MO** dato che non obbedisce alla regola di Huckel $4n+2$ per la quale sono aromatici gli anelli con 2, 6 o 10 elettroni π , ma non quelli con 8. Se l'anello del cicloottatetraene fosse **planare**, gli 8 orbitali atomici $2p\pi$ sarebbero **coniugati** e darebbero luogo a **8 orbitali molecolari π** , 3 di legame, 2 di non legame e 3 di antilegame, come si vede nel grafico qui sotto a sinistra, che obbedisce alla regola del poligono. Riempiendo questo sistema con 8 elettroni, si mandano **6 elettroni** negli orbitali di **legame** e **2** negli orbitali di **non legame**, quindi il guadagno extra di energia realizzato dalla coppia di elettroni nell'orbitale più stabile π_1 viene sprecato dai due elettroni nei due orbitali π_4 e π_5 di non legame. Quindi, se il cicloottatetraene avesse quattro doppi legami coniugati, non sarebbe più stabile della molecola non coniugata i cui orbitali sono mostrati qui sotto al centro.

Dato che la struttura planare non è vantaggiosa, il **cicloottatetraene** assume una **conformazione a barca** in modo da minimizzare la tensione angolare come si vede nella figura qui sotto a destra ottenuta con ArgusLab.



Il cicloottatetraene, quindi, è **antiaromatico** perchè è meno stabile della corrispondente struttura aperta del 1,3,5,7-ottatetraene che ha quattro doppi legami coniugati. Infatti, la sua struttura ad anello è non planare e quindi i suoi doppi legami non sono coniugati.

Anello aromatico

Alla luce di quanto visto finora si può dare una nuova definizione di anello aromatico che tenga conto dei risultati della trattazione MO.

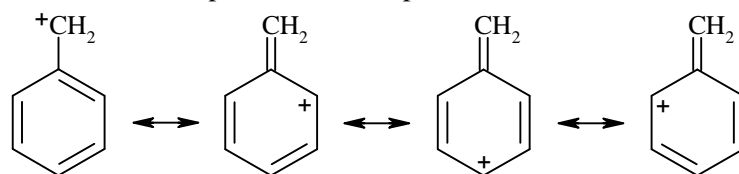
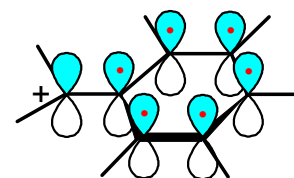
Un **anello aromatico**, è una struttura ciclica planare nella quale tutti gli atomi sono ibridati sp^2 e i loro orbitali p costituiscono una corona di orbitali π impegnati in un sistema di doppi legami coniugati. Per essere aromatico l'anello deve contenere, negli orbitali π , un **numero dispari di coppie di elettroni** cioè **$4n+2$ elettroni** (2, 6, 10, 14, 18, ...) (**regola di Huckel**). Al contrario, anelli che contengono **$4n$ elettroni π** (cioè 4, 8, 12, 16, ...) sono **antiaromatici**.

Carbocatione benzilico

Anche la stabilità degli intermedi di reazione può essere discussa utilizzando sia la teoria VB che quella MO. Qui discuteremo il carbocatione benzilico, uno dei carbocationi più stabili.

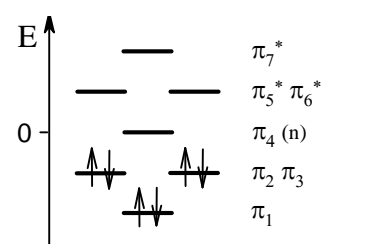
Il carbocatione benzilico ha una struttura planare costituita da sette carboni tutti ibridati sp^2 . Anche il CH_2 esterno all'anello ha un orbitale $2p\pi$ che si può sovrapporre con il sistema degli orbitali $2p\pi$ dell'anello (vedi figura qui a lato).

La **teoria VB spiega** la particolare **stabilità** del carbocatione benzilico con la **risonanza** che distribuisce la carica positiva non solo sul CH_2 esterno all'anello, ma anche sui tre carboni in posizione orto e para.



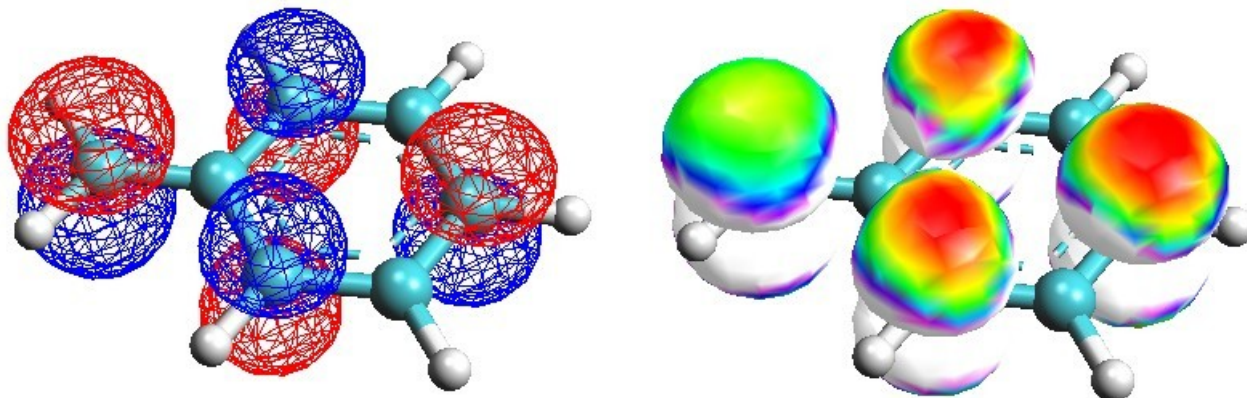
La carica positiva del carbocatione è distribuita in 4 punti nella molecola e risulta particolarmente stabilizzata.

La teoria MO ottiene, per il carbocatione benzilico, un insieme di sette orbitali molecolari π a partire dai sette orbitali atomici $2p\pi$. Come si vede nel grafico qui a destra, l'orbitale LUMO, l'orbitale vuoto di minore energia, è l'orbitale di **non legame** π_4 . Questo è l'orbitale vuoto nel quale giungono gli attacchi nucleofili alla molecola. Possiamo immaginare, quindi, che in questo orbitale sia ospitata la carica positiva del carbocatione benzilico, e, osservandone la struttura, possiamo capire la reattività del carbocatione.



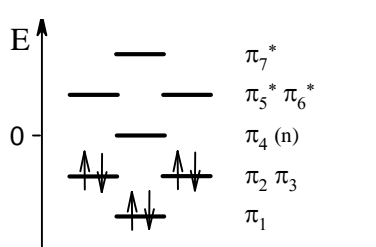
7 orbitali molecolari π
del carbocatione benzilico

Come si può vedere nella figura qui sotto a sinistra, l'orbitale LUMO π_4 è dislocato su quattro carboni, il carbonio benzilico e i tre carboni nelle posizioni orto e para dell'anello, gli stessi carboni individuati anche dall'analisi fatta con la teoria VB. L'orbitale ha un lobo un po' più grosso in corrispondenza del carbonio benzilico.

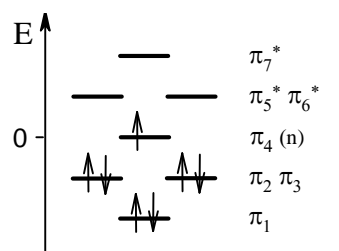


Nell'immagine qui sopra a destra, l'orbitale LUMO è mappato con una scala di colori (rosso, arancione, giallo, verde, ciano, blu, magenta, bianco) per indicare una carica elettrostatica della molecola che va da +0,2 a +0,4. Il punto più positivo, e quindi più reattivo, è il lobo del carbonio benzilico, il CH_2 esterno all'anello, che sulla superficie, è colorato in giallo, mentre gli altri lobi sono rossi.

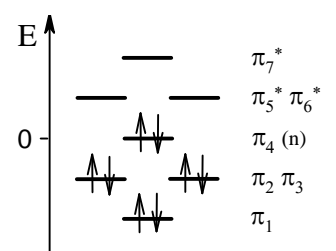
Si noti che gli orbitali molecolari π , ottenuti con la trattazione MO, permettono di spiegare oltre alla stabilità del **carbocatione** benzilico, anche la stabilità del **radicale** e del **carbanione** benzilico. Infatti, la stabilità del carbocatione è dovuta ai sei elettroni negli orbitali di legame π_1 , π_2 , π_3 e non viene compromessa dall'ingresso di altri elettroni perchè questi non vanno in orbitali di antilegame, come accade in altre molecole, ma sono ospitati nell'orbitale di **non legame** π_4 , che quindi può essere vuoto (carbocatione), può ospitare un solo elettrone (radicale) o può ospitare due elettroni (carbanione).



Orbitali molecolari π
del carbocatione benzilico



Orbitali molecolari π
del radicale benzilico



Orbitali molecolari π
del carbanione benzilico

Alle stesse conclusioni arriva anche la teoria VB.

Ancora una volta la teoria VB si fa preferire per la sua semplicità, mentre la teoria MO si fa preferire per il rigore con cui ottiene le sue conclusioni dalla risoluzione delle equazioni fondamentali che descrivono la molecola. Inoltre, è da apprezzare la capacità della teoria MO, attraverso le immagini al computer, di farci comprendere le proprietà della molecola in modo intuitivo, quasi come se potessimo vedere la molecola vera.

prof. Mauro Tonellato
ITIS Marconi – Padova