

Aromaticità

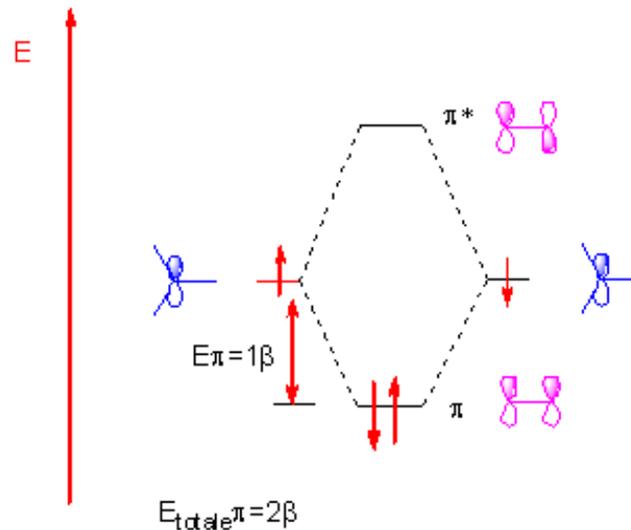
Un composto si definisce aromatico se possiede un anello di elettroni chiuso.

E'anche detto aromatico, quando tramite i seguenti criteri soddisfa la regola di Hückel:

1. I composti aromatici contengono uno o più anelli, con una disposizione ciclica di orbitali p .
2. Ogni atomo di un anello aromatico ha un orbitale p .
3. Gli anelli devono essere planari.
4. L'insieme ciclico di orbitali p in un composto aromatico deve contenere $4n+2$ elettroni p , dove n assume valori interi compreso lo zero ($n = 0, 1, 2, 3, 4\dots$).

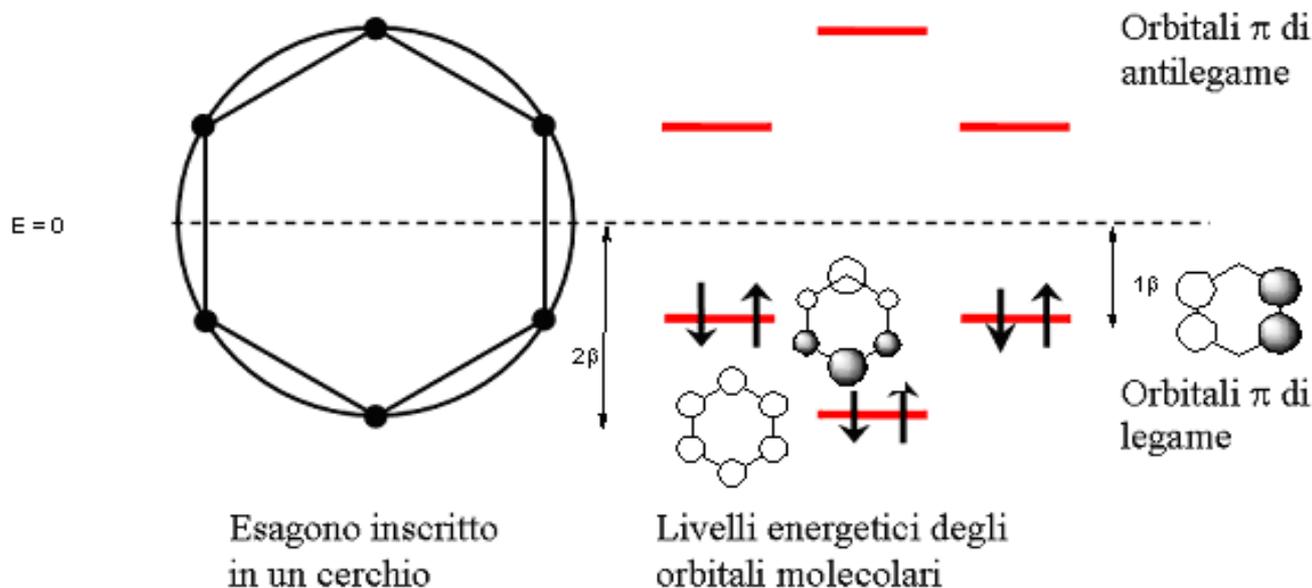
La base della regola di Hückel risiede nella teoria degli orbitali molecolari.

Secondo la teoria dell'OM, nell'etilene gli orbitali $2p$ si combinano per formare un orbitale π a più bassa energia ed un orbitale π^* a più alta energia. I due elettroni di legame finiscono nell'orbitale molecolare legante con spin antiparallelo, e l'energia elettronica π totale del sistema risulta essere uguale a 2β .



Un utile sistema mnemonico per ricavare facilmente gli OM π secondo Hückel per i sistemi ciclici è la "circonferenza di Frost".

Così, se un poligono regolare di "n" lati è inscritto in una circonferenza di diametro 4β in modo che un vertice tocchi la circonferenza nel suo punto più basso, i punti in cui i vertici del poligono toccano il cerchio definiscono i livelli energetici.

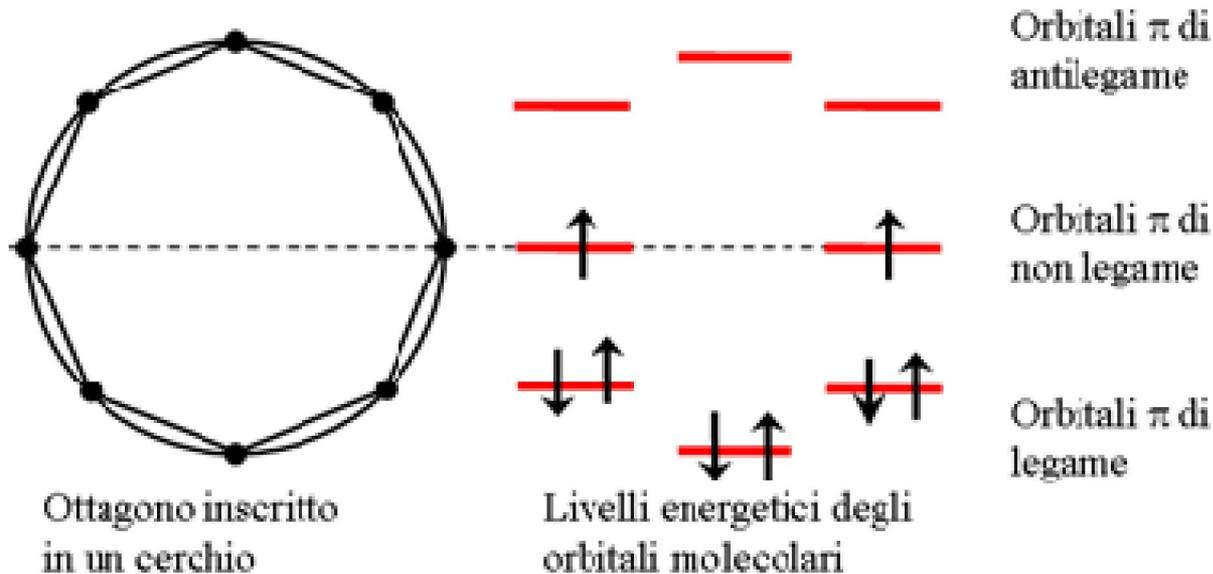


Per quanto riguarda il benzene i 6 elettroni π delocalizzati si trovano su 3 orbitali π leganti. Uno a più bassa energia e due degeneri a più alta energia. Questi orbitali partecipano alla stabilizzazione della molecola in quanto si trovano ad energia più bassa degli orbitali atomici p. L'energia di delocalizzazione (o energia di risonanza) nel benzene risulta uguale a 2β (β è un numero negativo).

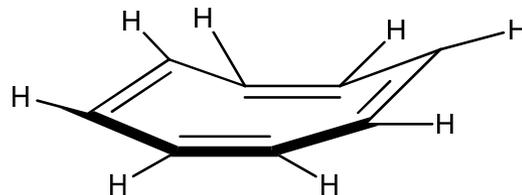
Questo valore è ottenuto dalla differenza fra l'energia elettronica π del benzene (8β) – l'energia elettronica di tre doppi legami isolati (6β).

Cicloottatetraene «Composto non Aromatico»

Secondo il cerchio di Frost, il cicloottatetraene, se fosse planare avrebbe tre orbitali molecolari leganti pienamente occupati e due orbitali molecolari di non legame con un solo elettrone. La molecola risulterebbe diradicalica e quindi fortemente instabile.



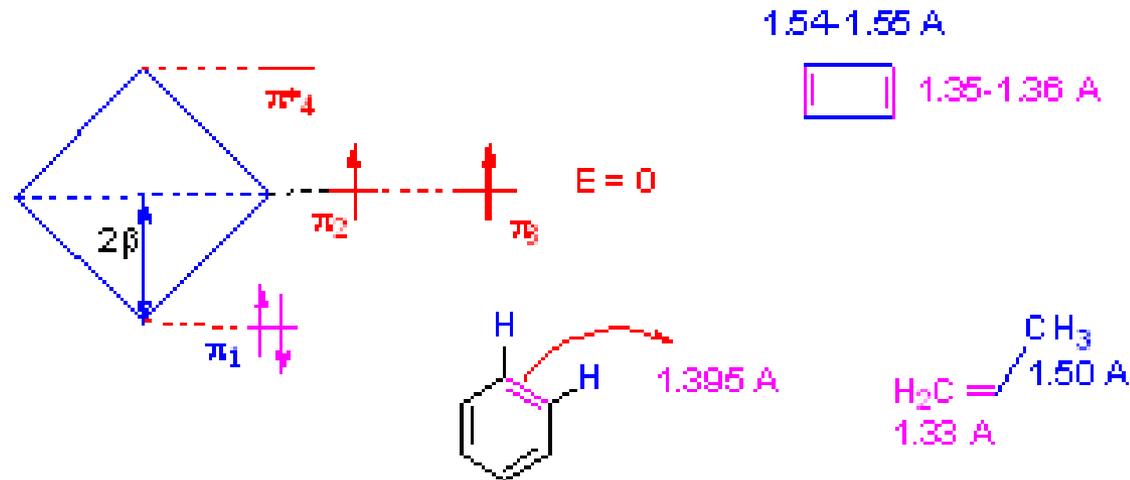
In realtà, esso è una molecola stabile, non planare con una struttura a vasca, che si comporta come un composto che contiene doppi legami isolati (dà per es. facile addizione di alogeno).



Il ciclobutadiene «Composto Antiaromatico»

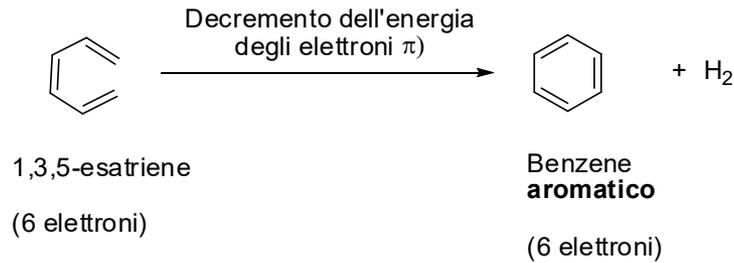
È un composto instabile con una considerevole tensione angolare e contiene doppi legami localizzati.

Secondo il metodo di Frost presenta due elettroni spaiati in due orbitali di non legame ed è un diradicale.

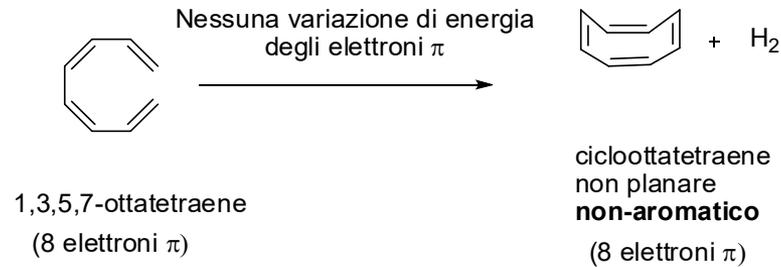


Invece il ciclobutadiene per aumentare la sua stabilità si distorce, allungando i legami singoli ed accorciando i legami doppi (vedi benzene, propene). In seguito a questa distorsione gli orbitali π_2 e π_3 non sono più degeneri, così un orbitale giace ad una energia più bassa dell'altro ed i due elettroni vi si possono allocare con spin antiparallelo.

Secondo la IUPAC un composto si dice **AROMATICO** se il sistema ciclico possiede una energia di elettroni π più bassa di quella del corrispondente sistema a catena aperta.

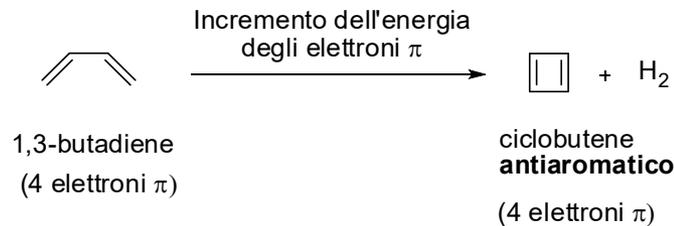


Si dice **Non Aromatico** se il sistema ciclico possiede la stessa energia del sistema non ciclico



Nel suo stato normale adotta una conformazione a vasca

Si dice **Anti-Aromatico** se il sistema ciclico possiede una energia di elettroni π più alta, del corrispondente sistema a catena aperta.



Il composto è altamente instabile

L'aromaticità può essere rivelata anche mediante **la spettroscopia RMN**.

In particolare, **i composti Aromatici** presentano una corrente di anello diamagnetica che sposta i protoni esterni all'anello (vedi protoni del benzene) a campi più bassi rispetto a quelli legati agli alcheni ($>\delta$), mentre sposta i protoni sopra o dentro l'anello a campi più alti ($<\delta$).

Un sistema **Antiaromatico** per contro, esibisce una corrente di anello paramagnetica che produce risultati opposti. Cioè i protoni esterni all'anello vengono shiftati a campi più alti ($>\delta$), mentre i protoni interni a campi più bassi ($<\delta$).

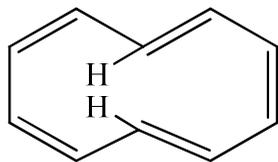
ANNULENI

Il [10]annulene $n = 2$, secondo la regola di Huckel dovrebbe essere aromatico, ma il suo anello non è planare e, quindi, non è aromatico.

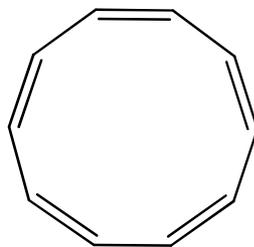
Il composto ha una struttura di tipo **A** non è tensionato: ha due doppi legami centrali di tipo *trans* ed angoli di legame di 120° ; i suoi carboni non sono coplanari, perché i due idrogeni degli atomi centrali non trovano spazio adeguato per la loro sistemazione.

Se la molecola avesse la struttura di tipo **B**, la molecola sarebbe planare con tutti i legami di tipo *cis*, ma in queste condizioni gli angoli di legami sarebbero di 144° e la molecola risulterebbe essere fortemente tensionata, e quindi poco stabile.

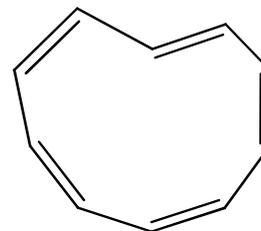
Una considerazione simile la si avrebbe se la molecola avesse una struttura di tipo **C**, con un legame *trans* e tutti gli altri *cis*. La molecola non sarebbe stabile a causa di una alta tensione angolare e non aromatica a causa della mancanza della coplanarità fra gli atomi di carbonio .



A

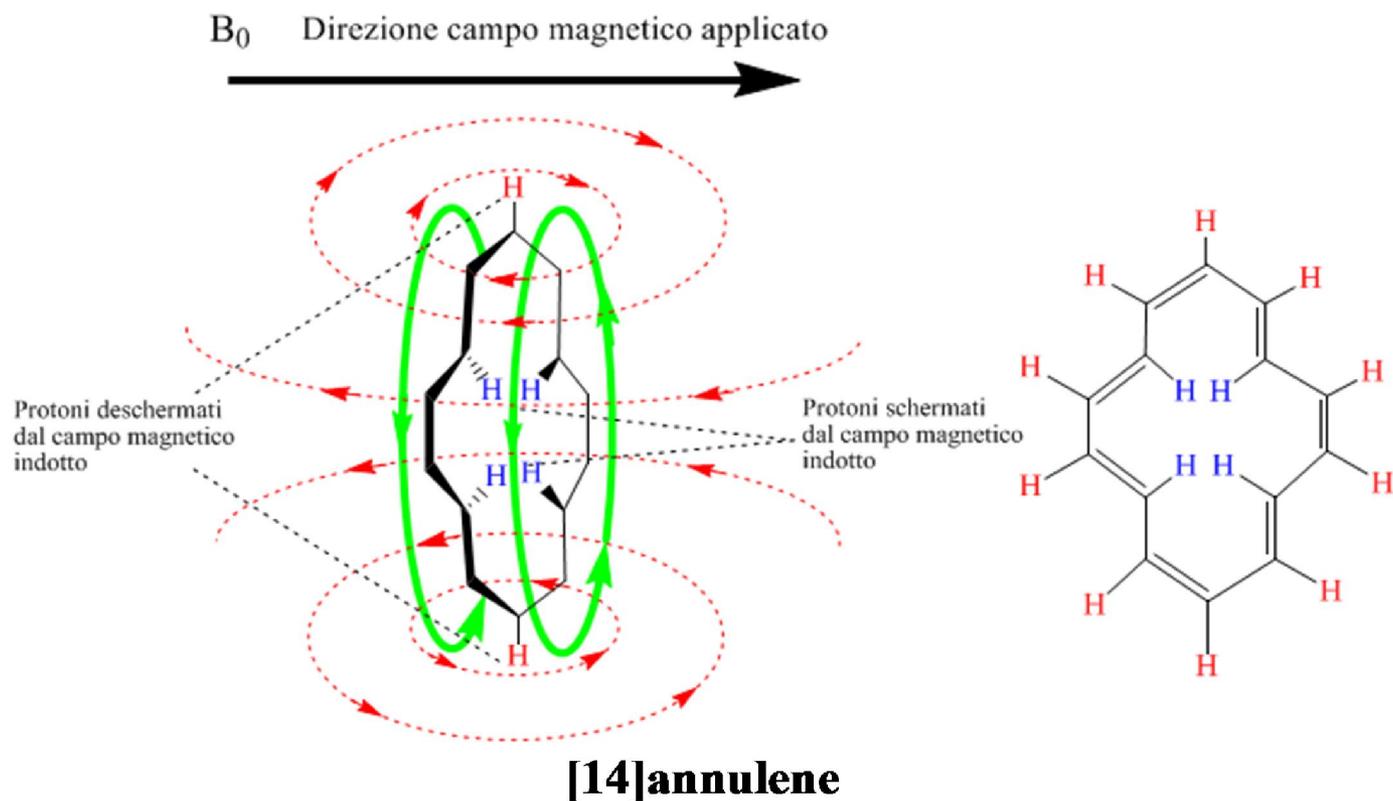


B



C

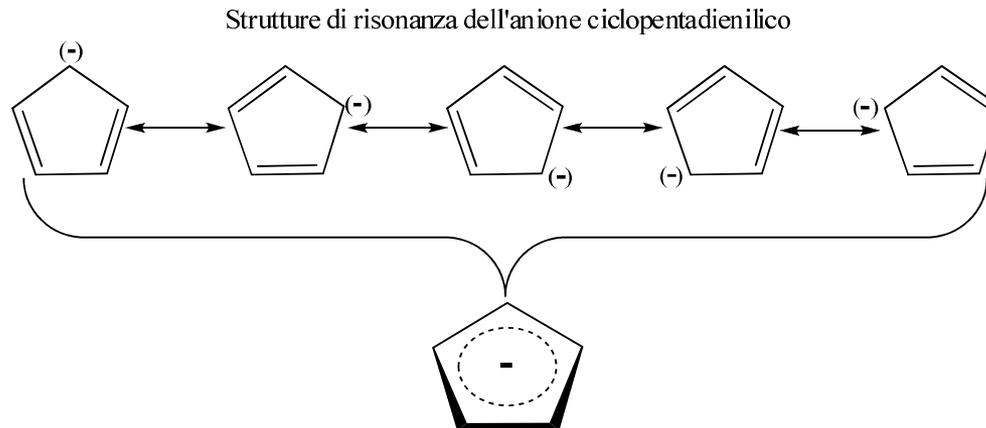
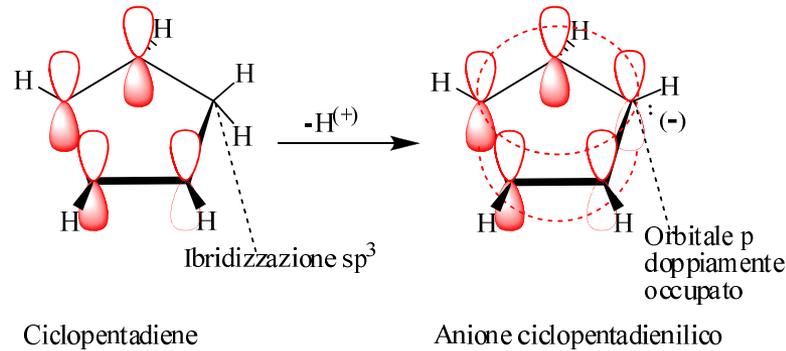
Il [14] ed il [18] Annulene sono composti aromatici. Tutti gli atomi di carbonio sono sullo stesso piano. La corrente d'anello che si produce per effetto del campo magnetico esterno applicato genera protoni deschermati e schermati. Per es: Per il [14]annulene i quattro protoni interni sono molto schermati e risuonano all'incirca a $\delta = -3,0$, mentre i quattordici esterni sono molto deschermati e risuonano all'incirca a $\delta = 9,3$.



Il [16] ed il [20] Annulene sono Anti-aromatici

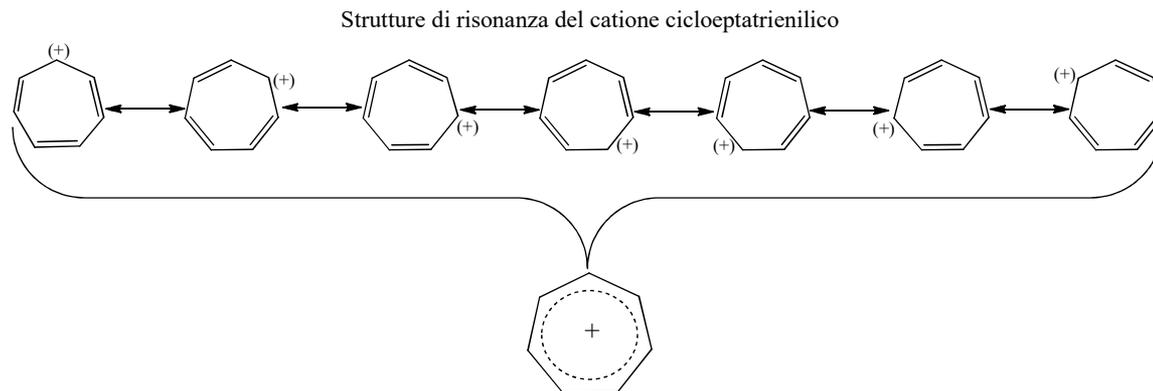
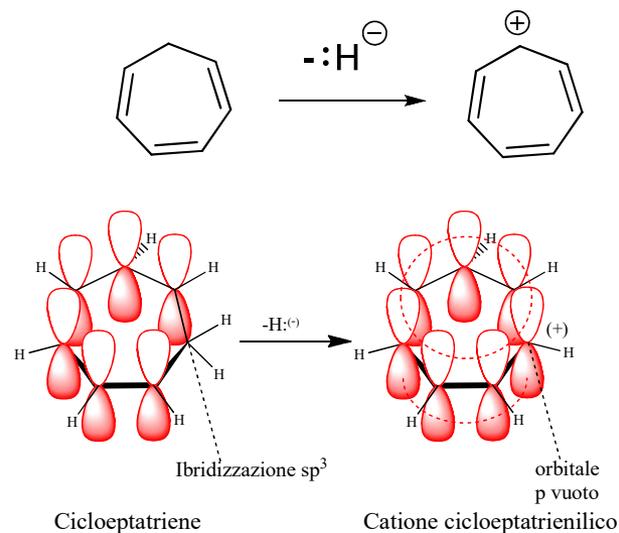
Composti ionici aromatici

Il ciclopentadiene è un idrocarburo non aromatico perché, sebbene monociclico, possiede quattro elettroni localizzati in posizione 1 e 3 (quattro non è un numero che soddisfa la regola di Hückel). A causa della sua sorprendente acidità ($pK_a = 16$), il ciclopentadiene può essere convertito, per trattamento con basi moderate, nel suo anione, che ha caratteristiche aromatiche perché è insolitamente stabile ed il suo spettro RMN mostra che tutti e 5 i suoi idrogeni sono equivalenti e risuonano a campi bassi.



CATIONE CICLOEPTATRIENILICO

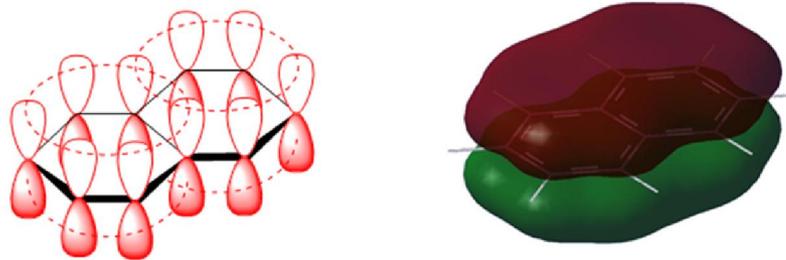
Il cicloeptatriene presenta sei elettroni p e, quindi, un numero di elettroni che segue la regola di Hückel. Questi elettroni, però, non sono delocalizzati su tutto il ciclo. Il ciclo contiene un carbonio ibridato sp^3 , che impedisce lo scorrimento elettronico su tutto il sistema. Quando il cicloeptatriene perde un ione idruro dal metilene, si forma **il catione cicloeptatrienilico (ione tropilio)** il quale risulta aromatico, in accordo alle sue proprietà fisiche e chimiche. Infatti, questo anione è particolarmente stabile ed il suo spettro NMR indica la presenza di sette idrogeni equivalenti, che risuonano a campi bassi.



ALTRI COMPOSTI AROMATICI

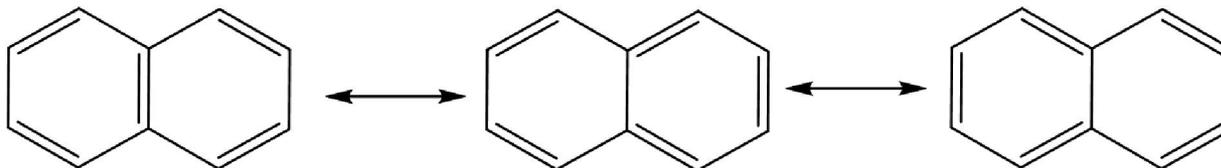
Composti aromatici policiclici

Sono composti costituiti da due o più molecole di benzene (e quindi sono composti benzenoidi) legate (fuse) l'una all'altra attraverso un lato. Questi composti, pertanto, contengono due o più anelli benzenici con due atomi di carbonio in comune (punti di fusione), che restano senza idrogeni sostituibili. Il termine più semplice è il naftalene,



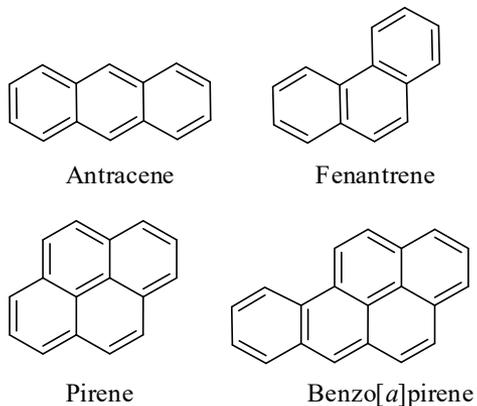
Struttura orbitalica del naftalene

che in accordo con la teoria della risonanza può essere considerato come un ibrido di risonanza di tre strutture limiti di Kekulé:



Ibrido di risonanza delle tre strutture limiti del naftalene

Altre strutture sono l'antracene e il fenantrene, le quali si trovano comunemente nel catrame del carbone fossile e nei residui alto bollenti del petrolio.



Il pirene, in effetti, non dovrebbe essere aromatico perché non soddisfa la regola di Hückel, dal momento che è un tetraciclico avente sedici elettroni p , e quindi un numero di elettroni che non corrisponde alla regola del $4n+2$. Però, se si prende in considerazione solo la parte periferica del pirene, trascurando il doppio legame interno, il pirene diventa un composto aromatico, perché viene considerato come un monociclo planare contenente quattordici elettroni delocalizzati su tutto il ciclo, cioè viene considerato come un [14]annulene, che è aromatico. In accordo con quest'ultimo concetto di aromaticità, è stato dimostrato che il *trans*-15,16-dimetildiidropirene è aromatico.

