

## CHIMICA ORGANICA

### IDROCARBURI AROMATICI

Formula generale



Desinenza **-benzene**

## Gli idrocarburi aromatici

Gli idrocarburi aromatici (**areni** o **alchilbenzeni**) sono caratterizzati dall'anello esagonale del benzene, che ha formula bruta  $C_6H_6$ , e dal fenomeno della delocalizzazione elettronica.

Il benzene fu isolato da M. Faraday nel 1825 e sintetizzato da Mitscherlich nel 1834, che ne determinò anche la formula molecolare come  $C_6H_6$ .

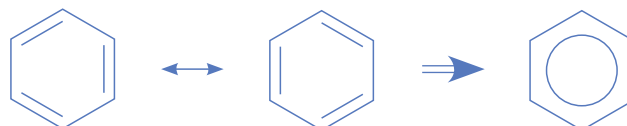
Le strutture utilizzate per rappresentare il benzene, sono dette formule di Kekulé, dal nome del chimico tedesco, che le propose nel 1866.

Gli elettroni, che formano i doppi legami carbonio-carbonio, sono delocalizzati, cioè distribuiti in modo uguale tra tutti gli atomi di carbonio.

L'anello del benzene prevede che gli atomi di carbonio, posti ai vertici dell'esagono regolare, si trovino a una distanza intermedia tra quella di un legame semplice o di un doppio legame carbonio-carbonio.

La struttura del benzene può essere considerata come un **ibrido di risonanza** tra più strutture simili (in figura sono riportate le due principali).

■ Formule di Kekulé: due possibili disposizioni dei doppi legami nell'anello del benzene. A destra la formula di Thiele (1899) in cui un cerchio indica i legami  $\pi$  delocalizzati sui 6 atomi di carbonio.



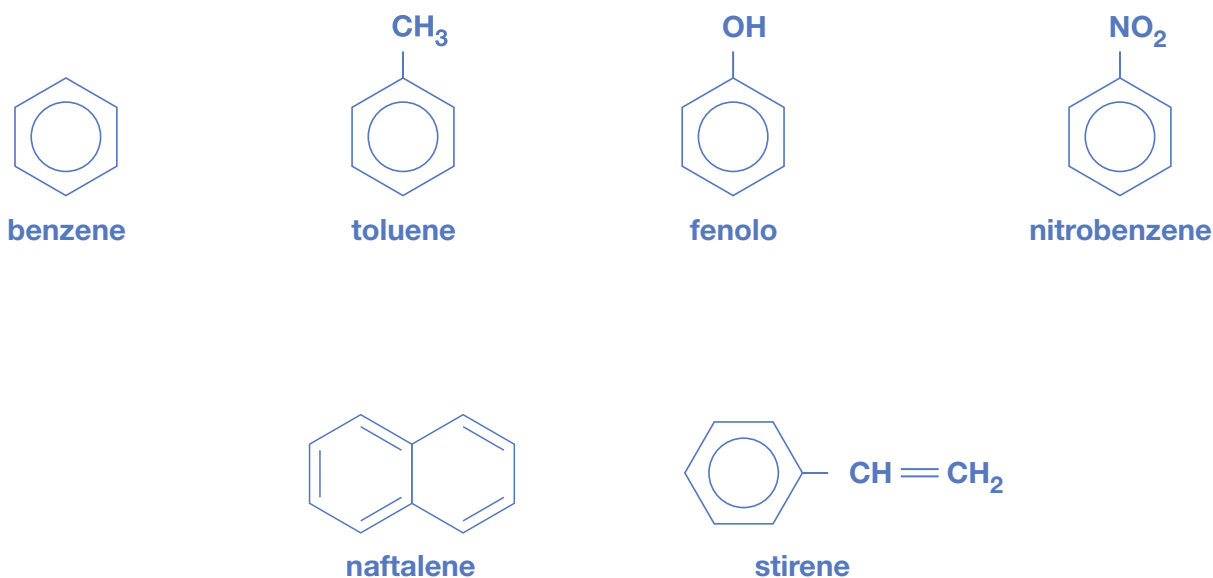
La delocalizzazione degli elettroni dell'anello rende questi idrocarburi molto stabili e quindi poco reattivi.

Gli **areni** sono la classe di idrocarburi aromatici, derivati dal benzene,  $C_6H_6$ , organizzati in uno o più anelli planari, contenenti doppi legami, in cui gli elettroni sono delocalizzati e condivisi su tutto l'anello.

Gli **alchilbenzeni**, idrocarburi che presentano uno o più gruppi alchilici — **R** legati all'anello aromatico, sono sicuramente gli areni più comuni, tra i quali ricordiamo:

- **toluene**, formato da un gruppo fenile legato a un gruppo metile;
- **xilene**, che presenta sull'anello (fenile) due gruppi metile dando luogo a tre isomeri (orto-xilene, meta-xilene o para-xilene);
- **etilbenzene**, formato da un gruppo fenile e un gruppo etile;
- **stirene**, formato da un gruppo fenile e un gruppo vinile.

Nella figura seguente riportiamo la formula funzionale degli areni più importanti.



Un idrocarburo aromatico contenuto nella benzina e usato comunemente come solvente è il **toluene**, che può sciogliere resine, oli, vernici, colle, coloranti e grassi.

Il toluene presenta caratteristiche molto simili a quelle del benzene, cui viene spesso preferito per la minore tossicità.

I doppietti di elettroni delocalizzati, presenti sull'anello, gli conferiscono una particolare stabilità, per risonanza, e fanno risultare gli idrocarburi aromatici particolarmente predisposti all'attacco di gruppi elettrofili, cioè di sostanze che risentono dell'attrazione degli elettroni, come per esempio lo ione OH<sup>-</sup> e gli alogeni Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>.

Gli areni come il **naftalene**, che presentano più anelli aromatici fusi, sono detti **idrocarburi aromatici policiclici (IPA)**.

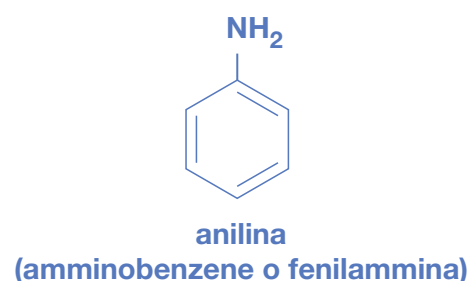
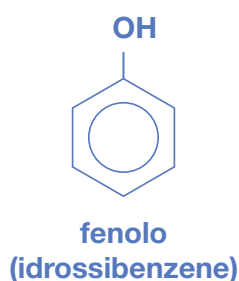
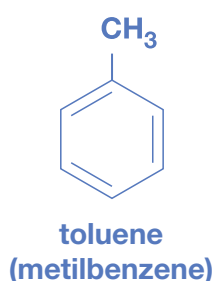
Il **naftalene** è un idrocarburo policiclico derivato dal catrame di carbone, dal colore bianco cristallino, presente nella naftalina cui conferisce il caratteristico odore. Strutturalmente è formato da due anelli di benzene, con un lato in comune (nuclei condensati). Viene usato nella produzione di plastica, coloranti e solventi, ma trova impiego anche come disinfettante e insetticida, nonostante sia velenoso quando assorbito in discrete quantità.

## Nomenclatura degli idrocarburi aromatici

1) Il nome degli **idrocarburi aromatici monosostituiti**, nei quali è presente un unico gruppo sostituente sull'anello, si compone aggiungendo semplicemente al nome del gruppo sostituente la parola benzene. Tutte le posizioni cui può legarsi il sostituente risulteranno, infatti, assolutamente equivalenti tra loro:



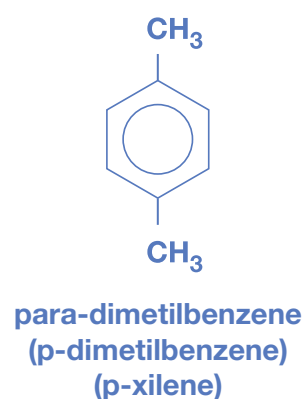
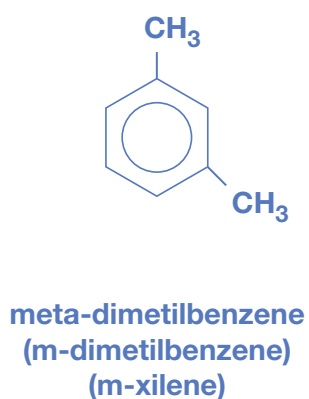
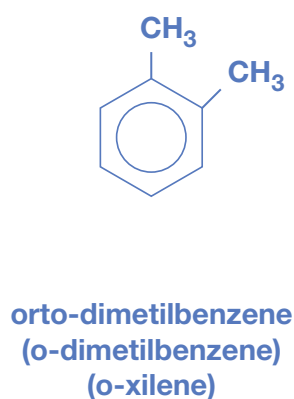
Alcuni benzeni monosostituiti, molto comuni, hanno nomi d'uso propri, da cui potranno, a loro volta, derivarsi i nomi di altri composti che, però, presentano un numero maggiore di sostituenti sull'anello.



Il radicale **fenile** ( $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), che è considerato gruppo sostituente, si ottiene rimuovendo un atomo di idrogeno dall'anello del benzene.

2) Nei **benzeni bi-sostituiti** la nomenclatura permette di distinguere i vari isomeri, determinati dalle diverse possibilità di attacco dei sostituenti sull'anello. Nel caso del dimetil-benzene (xilene), per la presenza dei due gruppi metile sull'anello saranno possibili tre isomeri, che saranno distinti con i prefissi:

- **orto (o)**, se i due sostituenti sono legati a due atomi di carbonio consecutivi;
- **meta (m)**, se i due sostituenti sono su due atomi di carbonio intervallati da un altro atomo di carbonio;
- **para (p)**, se i due sostituenti sono su due atomi di carbonio intervallati da due atomi di carbonio.



## Proprietà fisiche degli idrocarburi aromatici

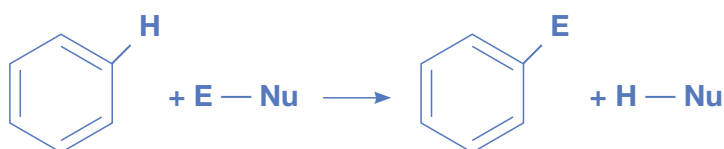
Il benzene capostipite della serie degli idrocarburi aromatici è un liquido, con punto di fusione 5,5 °C e punto di ebollizione 80 °C.

## Reazioni degli idrocarburi aromatici

Gli idrocarburi aromatici, come gli alcheni e gli alchini, reagiscono con elettrofili  $E^+$  (atomi o gruppi di atomi attirati dagli elettroni  $\pi$  delocalizzati nell'anello benzenico). In questo caso si verificano reazioni di **sostituzione elettrofila aromatica** e non di addizione elettrofila. La presenza di elettroni delocalizzati conferisce al benzene e agli altri idrocarburi aromatici una notevole stabilità, ed è questo il motivo per il quale questi composti tendono a dare reazioni di sostituzione e non di addizione.

### 1) Reazione di sostituzione elettrofila aromatica

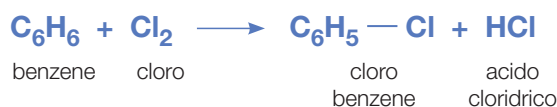
Questa reazione avviene secondo lo schema generale seguente:



Tra le reazioni di sostituzione ricordiamo:

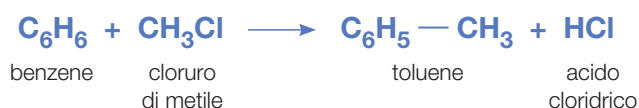
#### a) l'alogenazione

Il benzene dà importanti reazioni di clorurazione:

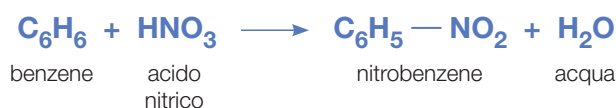


#### b) l'alchilazione

È il meccanismo con il quale si formano gli alchilbenzeni, come il toluene.

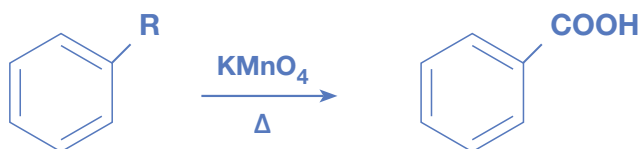


#### c) la nitrazione



**2) Reazione di ossidazione**

La catena laterale di un arene può essere ossidata, senza che venga interessato l'anello aromatico, secondo la reazione seguente, favorita dalla presenza di permanganato di potassio  $\text{KMnO}_4$ .



R = gruppo alchilico (metil  $-\text{CH}_3$ ; etil  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ; propil  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  ecc.).