

Benzene e aromaticità

Una molecola viene definita aromatica se contiene almeno un **anello aromatico**, cioè un anello composto da atomi che possiedono tutti un orbitale π e che, interagendo tra loro, danno vita ad un sistema ciclico di doppi legami coniugati che deve contenere un **numero** particolare di **elettroni p** dato dalla **regola di Huckel: $4n+2$** (con $n = 0, 1, 2, 3, \dots$). Un anello è aromatico, quindi, se contiene 2, 6, 10, 14, 18, ... elettroni π .

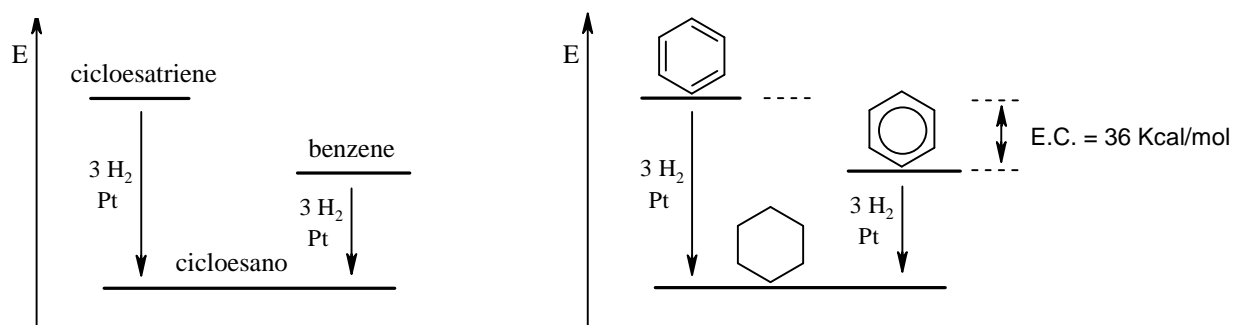
Gli anelli aromatici sono caratterizzati da alcune anomalie di **stabilità, struttura, reattività e NMR**.

Discutiamo qui le anomalie di stabilità e struttura usando il benzene come esempio:

1) **Stabilità anomala**. La molecola del benzene, in alcune reazioni come l'idrogenazione e la combustione, libera meno energia rispetto ad altre molecole non aromatiche.

Se il benzene fosse una molecola ciclica con tre doppi legami non coniugati (un ipotetico cicloesatriene non coniugato) il suo calore di idrogenazione dovrebbe essere il **triplo** di quello del **cicloesene** cioè dovrebbe liberare $3 \cdot 28,6 \text{ Kcal/mol} = 85,8 \text{ Kcal/mol}$. Invece il calore di idrogenazione del benzene è di **49,8 Kcal/mol**, quindi **36 Kcal/mol meno del previsto**.

Questa maggiore stabilità di **36 Kcal/mol** è chiamata **energia di coniugazione E.C.**.

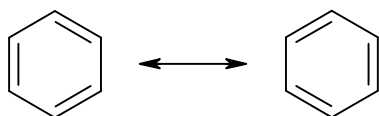


2) **Struttura anomala**. I sei **legami carbonio-carbonio** del benzene hanno una lunghezza (1,40 Å) un po' più corta di quella di un singolo legame (1,53 Å), ma un po' maggiore di quella di un normale doppio legame (1,33 Å). Questo indica che hanno **ordine di legame** circa **1,5**.

La molecola del benzene è un'ottima palestra per mettere a confronto le due teorie quantomeccaniche che descrivono le molecole, la **teoria VB** del legame di valenza e la **teoria MO** dell'orbitale molecolare. La teoria VB cerca di spiegare il benzene con la **risonanza**, la teoria MO utilizza 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.



Dato poi che le due forme limite sono entrambe **stabili e identiche**, allora si può prevedere una **particolare stabilità** dell'ibrido di risonanza, in questo modo la teoria VB giustifica le **36 Kcal/mol** osservate.

Con questo approccio, però, la teoria VB prevede che siano aromatiche anche molecole come il ciclobutadiene e il cicloottatetraene che, in realtà,

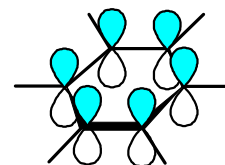
non sono aromatiche!

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**.

Benzene secondo la teoria MO

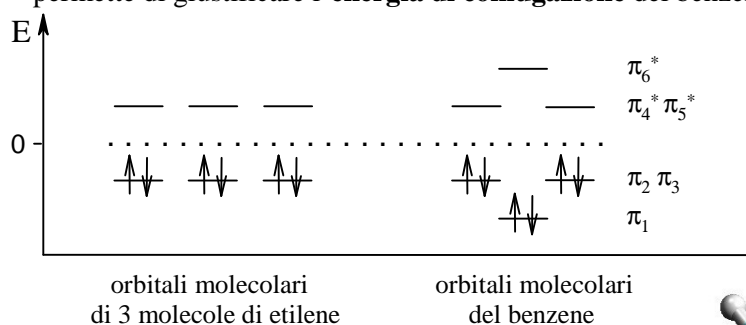
L'approccio della teoria MO per descrivere le molecole è simile al modo con cui si risolve un singolo atomo: si tratta di calcolare la struttura di tutti gli orbitali che si formano a partire dai campi elettrostatici dei nuclei e di tutti gli elettroni presenti. Questo, però, è un compito troppo difficile dal punto di vista matematico, e quindi si devono introdurre delle **semplificazioni**. Una delle più usate è chiamata **LCAO**, combinazione lineare di orbitali atomici. Inoltre, nelle molecole con orbitali π come il benzene, si trattano gli **orbitali p** in modo **indipendente** da quelli σ . Anche con queste semplificazioni, però, i calcoli restano così complessi che richiedono l'aiuto di un computer.

Costruendo il benzene con ArgusLab, un programma di modellistica molecolare, si ottiene la struttura mostrata qui a destra nella quale sono visibili i legami σ . La struttura ha la forma di un esagono regolare come è prevedibile per un'ibridazione sp^2 di ogni atomo di carbonio. Restano da descrivere gli **orbitali molecolari p** che si ottengono a partire dai sei **orbitali atomici 2p** mostrati in figura.



Se non ci fosse coniugazione tra i doppi legami, i sei orbitali **2pp** darebbero 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.

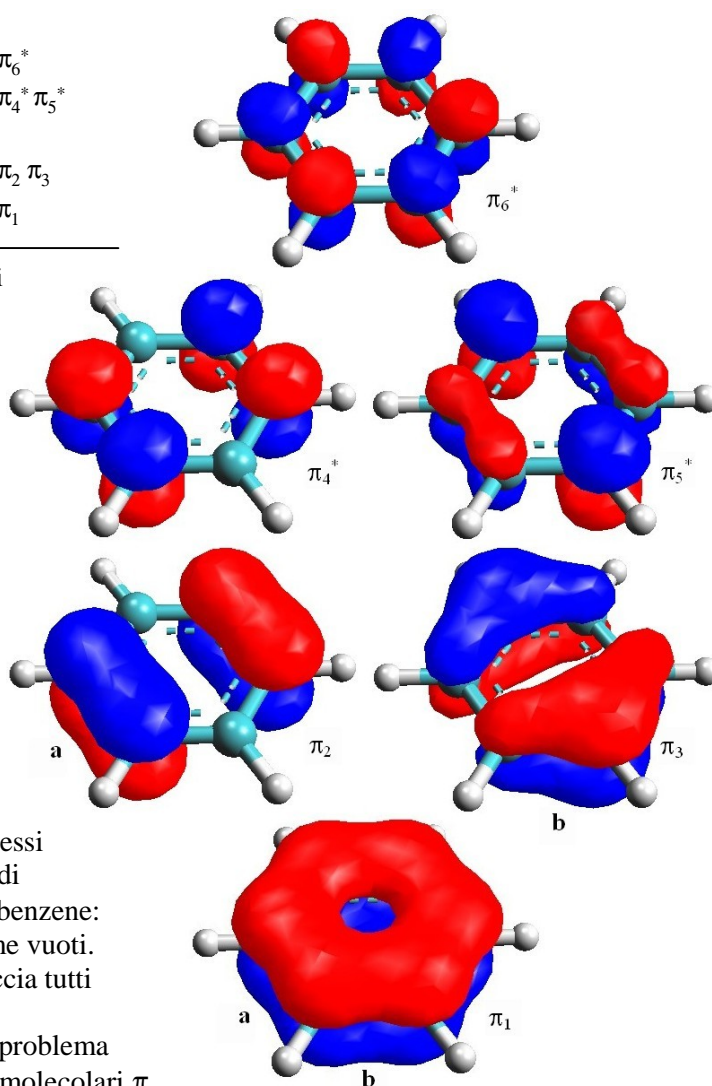
Nella classica trattazione MO di Huckel, invece, questi sei orbitali **2pp** formano sei orbitali molecolari p, tre di legame e tre di antilegame, che, per effetto della coniugazione, hanno energie diverse come è mostrato nel grafico qui sotto al centro. I sei elettroni degli orbitali $2p\pi$ riempiono i tre orbitali π di legame. Uno degli orbitali di legame ha un'energia molto 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 p** degeneri (π_2 e π_3) e da un **singolo orbitale p** di più bassa energia (π_1). Anche con anelli aromatici diversi dal benzene si hanno sempre coppie di orbitali degeneri e un singolo orbitale di bassa energia. Da qui nasce la **regola di Huckel $4n+2$** .

Un anello è aromatico se possiede un numero di **elettroni p** in grado di riempire le **n coppie** di orbitali p di legame degeneri (**$4n$** elettroni) e il **singolo orbitale** di energia minore (**2** elettroni). Huckel ha calcolato la forma e l'energia dei sei orbitali molecolari del benzene in un lavoro pionieristico che è durato anni. Oggi, usando ArgusLab, in pochi minuti possiamo ottenere gli stessi suoi 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, i tre di antilegame vuoti. L'orbitale più in basso è quello più stabile e abbraccia tutti e sei gli atomi di carbonio dell'anello.

Questa trattazione permette di rispondere anche al problema delle lunghezze di legame. Osservando gli orbitali molecolari π ottenuti con ArgusLab, si vede che il legame C-C di sinistra (indicato con la lettera **a**) possiede un doppio legame nell'orbitale π_1 e nell'orbitale π_2 cioè ha $1/6$ più $1/2$ di carattere di doppio legame, quindi $4/6 \pi$, un po' più di mezzo doppio legame. Il legame C-C in basso (**b**), invece, possiede un doppio legame nell'orbitale π_1 e nell'orbitale π_3 , cioè ha $1/6$ più $1/4$ di carattere di doppio legame, quindi $5/12 \pi$, un po' meno di mezzo doppio legame. I sei legami C-C del benzene non sono quindi 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. Tuttavia dati sperimentali di **spettroscopia fotoelettronica** hanno dimostrato, strappando elettroni π dalla molecola del benzene, che queste leggere differenze nell'ordine di legame esistono veramente, come aveva previsto la teoria MO.



L'orbitale molecolare π_1 permette di comprendere l'esistenza della **corrente di anello** nei composti aromatici. Quando un anello aromatico è sottoposto al campo magnetico di uno strumento **NMR**, si produce una corrente di anello nel sistema π . Questa crea un campo magnetico indotto che rinforza il campo applicato sui protoni dell'anello e ne sposta l'assorbimento di **2 ppm verso frequenze maggiori** rispetto ai normali protoni vinilici. **L'aromaticità** di un anello, quindi, può essere **dimostrata** dalla presenza di segnali **NMR a δ 7-8 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 prevede infatti 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 2 o più doppi legami, quindi 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, ... elettroni π .

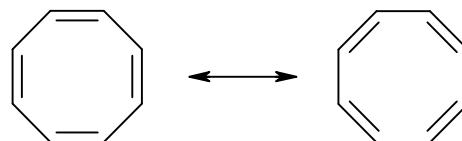
La teoria MO, invece, prevede che siano aromatici solo gli anelli che contengono **$4n+2$** elettroni π .

Prevede quindi che gli anelli che contengono **$4n$** elettroni π non siano più stabili dei corrispondenti anelli non coniugati (quindi non siano aromatici), anzi calcola che la coniugazione renda questi anelli meno stabili (quindi **antiaromatici**).

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 a δ 7-8 ppm.

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

Il **cicloottatetraene** (8 elettroni π) è erroneamente giudicato **aromatico** dalla **teoria VB**, dato che si possono scrivere due forme limite di risonanza identiche e quindi particolarmente stabilizzate come accade per il benzene (vedi figura).

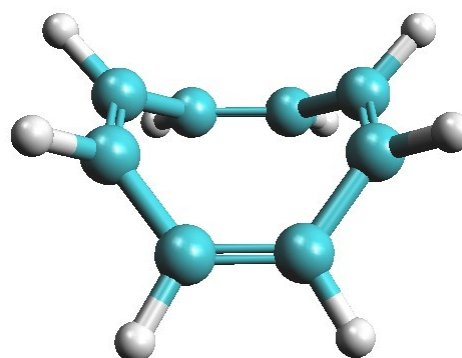
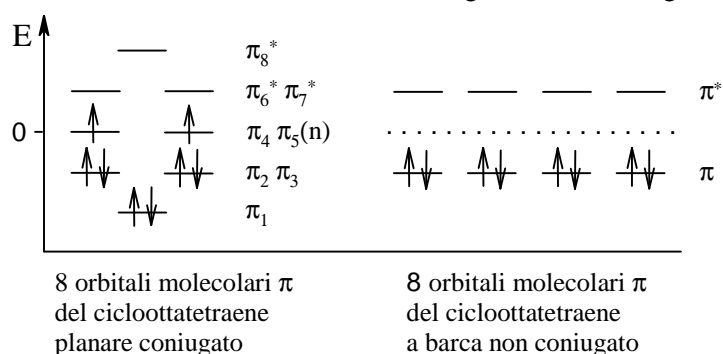


Forme limite di risonanza del cicloottatetraene

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 è **planare**, gli 8 orbitali atomici $2p\pi$ sono **coniugati** e danno 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. 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 (qui sotto al centro) anzi, i **due elettroni spaiati** lo renderebbero **molto reattivo**, quindi **antiaromatico**.

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



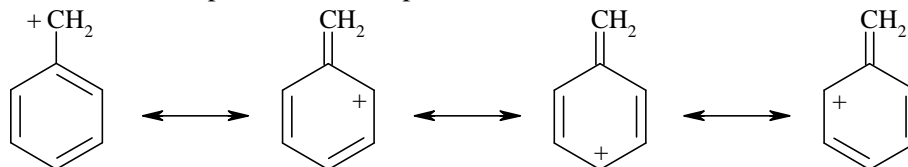
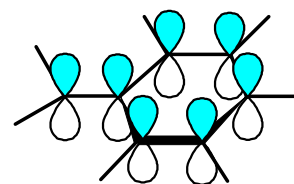
Il **dianione del cicloottatetraene** (10 elettroni π), invece, è **aromatico** e planare perchè i due elettroni extra vengono ospitati nei due orbitali di non legame e non destabilizzano la molecola coniugata, mentre invece destabilizzano la molecola a barca dove verrebbero alloggiati in antilegame.

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.

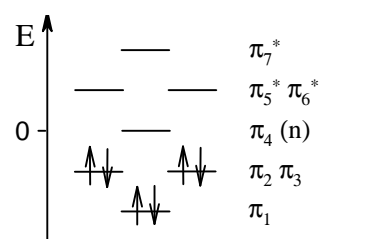
Il carbocatione benzilico ha una struttura planare costituita da sette carboni tutti ibridati sp^2 . Anche il CH_2 esterno all'anello ha un orbitale $p\pi$ che si può sovrapporre con il sistema degli orbitali $p\pi$ dell'anello (vedi figura qui a lato).

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 dell'anello.



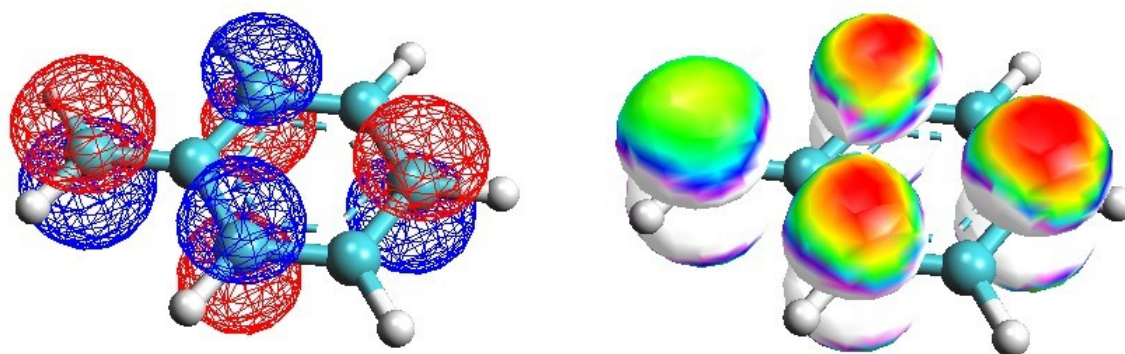
Dato che la carica positiva del carbocatione è distribuita in 4 punti nella molecola, risulta particolarmente stabilizzata

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**, cioè l'orbitale vuoto di minore energia, è l'orbitale di **non legame p_4** . Questo rappresenta 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 spiegare la reattività del carbocatione.



7 orbitali molecolari π del carbocatione benzilico

Come si può vedere nella figura di sinistra qui sotto, l'orbitale LUMO 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.

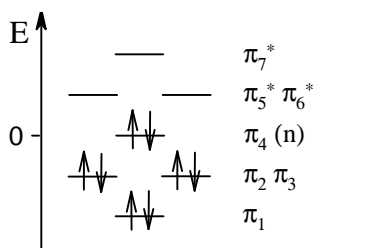


Nell'immagine di destra l'orbitale LUMO è mappato con dei colori che mostrano la carica elettrostatica della molecola. Osservando la figura si vede la distribuzione della carica positiva nelle quattro posizioni. Il punto più positivo, e quindi più reattivo, è sul carbonio benzilico, il CH_2 esterno all'anello.

Si noti che questa distribuzione degli orbitali permette di spiegare anche la stabilità del **carbanione** benzilico e del **radicale** benzilico, infatti gli elettroni in più vengono ospitati nell'orbitale di non legame π_4 senza compromettere la stabilità della molecola.

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 deriva 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.



7 orbitali molecolari π del carbanione benzilico

Autore: prof. Mauro Tonellato
ITIS Natta – Padova