

A03

Giovanni Palumbo
Michelangelo Parrilli

Struttura e reattività delle molecole organiche

Tomo II





Aracne editrice

www.aracneeditrice.it
info@aracneeditrice.it

Copyright © MMXX
Giacchino Onorati editore S.r.l. – unipersonale

www.giacchinoonoratieditore.it
info@giacchinoonoratieditore.it

via Vittorio Veneto, 20
00020 Canterano (RM)
(06) 4551463

ISBN opera completa 978-88-255-3081-0
ISBN volume I 978-88-255-3082-7
ISBN volume II 978-88-255-3083-4

*I diritti di traduzione, di memorizzazione elettronica,
di riproduzione e di adattamento anche parziale,
con qualsiasi mezzo, sono riservati per tutti i Paesi.*

*Non sono assolutamente consentite le fotocopie
senza il permesso scritto dell'Editore.*

I edizione: febbraio 2020

15.1. Introduzione

La nascita della chimica dei composti aromatici risale al 1825, quando Faraday [1] isolò una molecola che egli chiamò “bicarburo di idrogeno” sulla base della formula $(C_2H_1)_2$, basata su un erroneo valore del peso equivalente dell'idrogeno e che successivamente è stata dimostrata essere il benzene. Faraday notò che tale molecola mostrava in alcune sue reazioni una reattività nettamente minore rispetto al monocarburo di idrogeno, probabilmente il *trans*-2-butene, da lui isolato. Il termine aromaticità fu coniato in base all'odore, di solito intenso e piacevole, che molti derivati del benzene emanano. Nel 1834 fu determinata la sua formula minima (CH) e quindi Mitscherlich definì la formula molecolare C_6H_6 del benzene. Dopo che Loschmidt nel 1861 aveva ipotizzato forme cicliche per la struttura di composti a 3, 5, 6, 8 e 10 termini, nel 1865 Kekulé descrisse la struttura del benzene come quella di una struttura altamente simmetrica rappresentabile da sei carboni legati ad esagono con tre doppi legami alternati a legami singoli. Tale struttura, come osservò Landeburg, avrebbe dovuto prevedere due isomeri di un benzene disostituito vicinale e non uno solo da cui l'osservazione che la struttura non poteva essere simmetrica. Quindi Kekulé, nel 1872, corresse la sua formula invocando l'ipotesi vibrazionale, secondo la quale il moto intramolecolare degli atomi avrebbe permesso di scambiare i doppi legami in singoli rendendo la struttura altamente simmetrica e quindi rappresentabile con un esagono regolare. Altre strutture proposte (v. Fig. 15.1) furono quella del benzene di Dewar nel 1867 (sintetizzato nel 1972), di Claus nel 1867, mai sintetizzata, e del prisma di Landeburg nel 1869 (sintetizzato nel 1973).

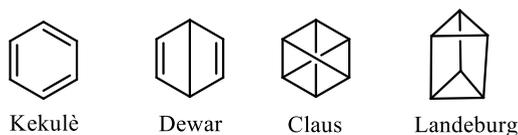


Figura 15.1. Strutture proposte per il benzene.

Nel 1866 Erlenmeyer scoprì che la reazione di sostituzione sul benzene era più favorevole della reazione di addizione. Più tardi nel 1922, Crocker e poi Armit e Robinson nel 1925, ipotizzarono che le proprietà aromatiche dei sistemi insaturi esagonali, come il benzene e la piridina, o pentagonali, come il pirrolo e il tiofene, fossero attribuibili alla presenza del sestetto aromatico cioè di sei elettroni condivisi fra tutti gli atomi del composto aromatico. Nel 1928 Pauling introdusse il concetto di risonanza per cui suggerì che il benzene fosse un ibrido di due strutture di Kekulé in cui i doppi legami erano slittati di una posizione e nel 1936 postulò la teoria della corrente di anello e della libera circolazione di elettroni nell'anello benzenico. Nel 1931 Hückel, applicando la teoria degli orbitali molecolari (MO) solo agli elettroni π , indipendentemente dagli elettroni σ , dei composti monociclici coniugati divise questi ultimi in due classi quelli con $[4n+2]\pi$ elettroni e quelli con $[4n]\pi$ elettroni. I composti ciclici con $[4n+2]\pi$ elettroni, caratterizzati da orbitali leganti completamente pieni, sono termochimicamente più stabili di quelli a $[4n]\pi$ elettroni che sono caratterizzati da orbitali non leganti e semipieni. Poiché il benzene appartiene al primo gruppo la stabilità dei composti aromatici fu associata alla presenza del numero di elettroni $[4n+2]\pi$. In accordo con tale modo di vedere, il cicloottatetraene, sintetizzato nel 1911 da Willstätter, che ha $[4n]\pi$ elettroni, mostra una maggiore reattività del benzene. Nel 1967 Breslow basandosi sulla estrema bassa acidità dei ciclopropeni sostituiti concluse che la delocalizzazione in composti ciclici coniugati a $[4n]\pi$ elettroni determina una destabilizzazione del sistema che egli definì come antiaromaticità. Da quanto detto, si può dire che esistono tre classi di composti monociclici coniugati planari: quelli aromatici a $[4n+2]\pi$ elettroni, quelli non aromatici e quelli antiaromatici a $[4n]\pi$ elettroni.

Questi concetti sono ora applicati non solo ai composti e agli ioni organici ma anche agli stati di transizione delle reazioni, a strutture sopra-molecolari, a composti di metalli di transizione e ai metallabenzeni.

Inoltre come si vedrà in seguito esiste anche una aromaticità tridimensionale, una omoaromaticità e una aromaticità secondo Möbius.

Purtroppo, nonostante l'enorme impatto che il concetto di aromaticità ha nella chimica moderna, essa non ha trovato ancora una univoca sperimentale definizione in quanto non è direttamente misurabile così come non lo è quello che, senza dubbio, è l'aspetto fisico chiave alla base dell'aromaticità e cioè la delocalizzazione elettronica, essenzialmente π , in un circuito chiuso. anche essa non direttamente misurabile.

La classica definizione di aromaticità riguarda composti neutri e ionici, ciclici e policiclici comunemente planari, ma anche composti tridimensionali, sia idrocarbonici che eterociclici completamente coniugati in cui la delocalizzazione elettronica determina una "particolare" stabilità, reattività, geometria e proprietà magnetiche. Dato che le strutture dei riferimenti rispetto alle quali vengono valutate queste "particolari" proprietà sono differenti, e in alcuni casi virtuali anche per una stessa proprietà, un certo numero di indici di aromaticità, sia sperimentali che teorici, sono stati proposti. Poiché la variazione in una proprietà si correla solo grossolanamente alla variazione di un'altra proprietà, può accadere che mentre un certo composto è definito aromatico sulla base di una determinata proprietà può non esserlo in base ad un'altra.

15.2. Criteri per la definizione di aromaticità

I principali metodi con cui si è tentato di dare una valutazione quantitativa dell'aromaticità si possono così raggruppare:

- a) energetico: stabilità termodinamica (delocalizzazione π);
- b) strutturale: uguale lunghezza dei doppi e singoli legami dovuta alla delocalizzazione e planarità (se la geometria molecolare lo permette);
- c) magnetico: effetto della corrente di anello;
- d) esaltazione della suscettibilità magnetica;
- e) grande anisotropia magnetica;
- f) *chemical shifts* anomali (spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare: NMR);
- g) reattività (stabilità cinetica): sostituzione invece che addizione e difficoltà di fotoossidazione;
- h) criteri teorici (VB, HMO, DFT, SCF-MO, MESP).

Nei prossimi paragrafi verranno esaminati dettagliatamente i differenti metodi riportati per la valutazione dell'aromaticità.

15.2.1. Approccio Energetico

Sulla base dell'approccio energetico [2] si definisce *aromatica* o *antiaromatica* una specie in cui la delocalizzazione ciclica degli elettroni π determina una variazione di entalpia, ΔH^0 , di una certa reazione (di formazione, di idrogenazione, deidrogenazione, equilibri tautomerici, ecc.) rispettivamente più negativo o più positivo di una specie correlata arbitrariamente scelta come riferimento. Una specie *non aromatica* è quella che, rispetto al riferimento, non è né stabilizzata né destabilizzata dalla delocalizzazione ciclica π .

I termini Energia di Risonanza (RE), energia di delocalizzazione (DE) e energia di stabilizzazione aromatica (ASE o SE) sono di solito utilizzati per indicare le differenze di stabilità. Poiché sia le tecniche sperimentali che i riferimenti scelti possono essere differenti i dati di letteratura non sono confrontabili da un punto di vista quantitativo anche se indicano comunque lo stesso andamento.

Il prototipo dei composti aromatici è il benzene le cui "particolari" proprietà sono prese come tipica manifestazione di aromaticità e alle quali si fa di solito riferimento.

Benzene $[4n+2]\pi$ elettroni

La più nota valutazione termodinamica dell'aromaticità del benzene si basa sulla differenza tra l'entalpia di idrogenazione (ΔH^0_i), sperimentalmente misurata del benzene e quella calcolata del virtuale 1,3,5-esatriene. Quest'ultima è ottenuta sommando i ΔH^0_i sperimentali del cicloesene (-28,3 kcal/mole) e del 1,3-cicloesadiene (-54,8 kcal/mole) alla quale però va sottratta la stabilizzazione di -1,8 kcal/mole dovuta alla delocalizzazione dienica $2 \cdot (-28,3) - (-54,8)$. Pertanto il ΔH^0_i dell'ipotetico 1,3,5-esatriene è dato da $3(-28,3) - 3(-1,8) = -79,5$. La differenza tra il ΔH^0_i sperimentale del benzene (-49,1 kcal/mole) e quello ora calcolato, cioè $[-49,1 - (-79,5)] = 30,4$ kcal/mole è una valutazione della stabilizzazione energetica dovuta alla delocalizzazione ciclica degli elettroni π rispetto a quella attesa per una virtuale struttura ciclica a 6 termini con tre doppi legami localizzati. (v. Fig. 15.2). Da tale valore si può calcolare la stabilizzazione per elettrone, cioè

$30,4/6 = 5,1$ kcal/mole, in modo da avere una quantità confrontabile con quella di altri composti di dimensioni diverse.

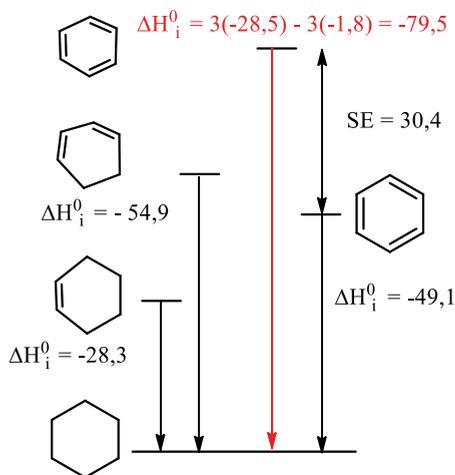


Figura 15.2. Calcolo dell'energia di stabilizzazione (30,4 kcal/mole) del benzene.

Si possono calcolare anche altri valori dell'energia di delocalizzazione come ad esempio quella che si ottiene per differenza tra il ΔH_i^0 sperimentale del benzene e ΔH_i^0 calcolata per 3 doppi legami isolati non interagenti:

$$3(-28,3) - 49,1 = 35,4 \text{ kcal/mole}$$

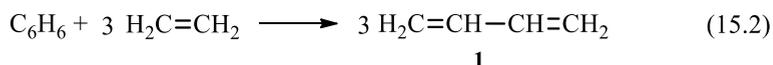
In generale sono stati stimati valori di energia di stabilizzazione (SE) per il benzene che variano da 20 a 40 kcal/mole. Come si vede la differenza di energia calcolata ovviamente dipende dal riferimento scelto come pure dalla energia dei legami σ e da altre caratteristiche strutturali che possono differenziare il riferimento dal composto aromatico.

Per la valutazione dell'energia di stabilizzazione aromatica possono essere usati anche approcci che utilizzano reazioni isodesmiche, omo-desmiche e iperomodesmiche. Nelle reazioni isodesmiche sono utilizzate trasformazioni del composto aromatico in piccole molecole utilizzando reazioni reali o ipotetiche in cui sono implicate rotture e formazioni degli stessi tipi di legami su entrambi i lati della reazione. Ad esempio nella valutazione della energia di stabilizzazione isodesmica (ISE) per il benzene si usa la reazione (15.1).



Dalla reazione (15.1) si calcola il $\Delta H = +64,5$ kcal/mole utilizzando l'additività dell'entalpia di formazione sperimentale ΔH^0_f , del CH_4 , dell'etano ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$) e dell'etilene ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). In questo modo su entrambi i lati della reazione sono rappresentati gli stessi tipi di legami [30 legami C-H + 3 C=C + 3 C-C]; il ΔH positivo indica che il valore totale dell'energia dei legami è più bassa nei composti di sinistra (tra cui ci sono i legami del benzene) che risultano quindi meno ricchi in energia di quelli implicati sulla destra della reazione.

Nelle reazioni omodesmiche, al contrario delle reazioni isodesmiche, tra i reagenti ed i prodotti anche i tipi di ibridazione dei carboni sono gli stessi. Infatti, nella reazione isodesmica (15.1) i tipi di ibridazione tra i due membri della reazione non sono uguali in quanto a sinistra si hanno 24 C-H sp^3 e 6 C-H sp^2 mentre a destra si hanno 12 C-H sp^2 e 18 C-H sp^3 . Al contrario in una reazione omodesmica anche i tipi di ibridazione restano invariati (15.2).



Nella reazione (15.2), in cui il riferimento è il composto *s-trans*-1,3-butadiene (**1**), l'energia di stabilizzazione omodesmica (HSE) è $\Delta H = +21,5$ kcal/mole e, poiché esso già contiene una stabilizzazione dovuta alla coniugazione dienica, l'energia HSE è più bassa di quella ISE.

Un ulteriore tipo di reazioni che è stata utilizzata per il calcolo della energia di stabilizzazione è la reazione iperomodesmica, che comporta gli stessi tipi di frammenti sia a sinistra che a destra [6 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$), 6 ($-\text{CH}-\text{CH}-$) e 3 ($-\text{CH}=\text{CH}-$)] (15.3) per la quale è stata calcolata, al livello di 3-21G, una energia di stabilizzazione di 26 kcal/mole.



Come è stato visto, oltre ad utilizzare i dati sperimentali delle entalpie di formazione (ΔH^0_f), queste energie di stabilizzazione aromatica possono essere ottenute anche mediante approcci teorici sebbene non sempre forniscano lo stesso valore numerico a causa delle differenti approssimazioni utilizzate per il calcolo.

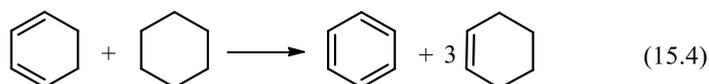
In Tabella 15.1 sono riportati in kcal/mole [3] i valori sperimentali della energia di stabilizzazione del benzene e quelli calcolati con vari

approcci teorici (PNDO, MINDO/1, MINDO/C1, MINDO/2) sia per la reazione isodesmica che omodesmica.

Tabella 15.1. Energie di stabilizzazione ottenute sperimentalmente e calcolate per il benzene.

Tipo di reazione	Energie di stabilizzazione (SE)				
	Sperimentale	PNDO	MINDO/1	MINDO/C1	MINDO/2
Isodesmica	64,2 ± 1,2	58,7	68,0	78,0	50,8
Omodesmica	21,2 ± 0,9	20,9	15,5	42,8	18,5

In effetti nell'utilizzare il diene *s-trans*-1,3-butadiene (**1**) non si è tenuto conto che nel sistema ciclico è presente una geometria *cis* per cui la reazione omodesmica (15.4) relativa al cicloesadiene sembra più appropriata e dà una energia di stabilizzazione (SE) di 30,5 kcal/mole.



Dai dati ottenuti si può vedere che l'intervallo dei valori della energia di stabilizzazione (SE) per il benzene è ancora più ampio di quello dato in precedenza in quanto esso varia da 20 a 64 kcal/mole.

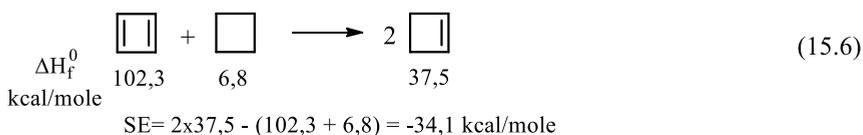
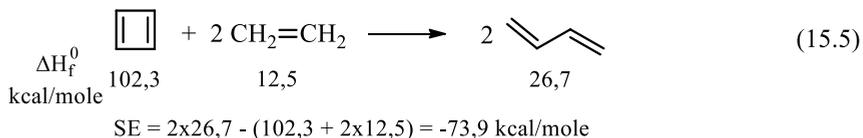
Come verrà discusso in seguito, l'energia di delocalizzazione può anche essere valutata mediante approcci teorici in unità β (integrale di risonanza).

Ciclobutadiene [4n]π elettroni

Per il ciclobutadiene è stato determinato, sperimentalmente in fase gassosa, un calore di idrogenazione ΔH_i^0 di $67,7 \pm 3,8$ kcal/mole, effettuando misure sul catione ciclobuten-3-ile e applicando un ciclo termodinamico. Poiché il ΔH_f^0 del ciclobutene è stato determinato in maniera affidabile per calorimetria a combustione ($37,5 \pm 0,5$ kcal/mole), è stato possibile ottenere per il ciclobutadiene un valore sperimentale ΔH_f^0 di $102,3 \pm 3,8$ kcal/mole [4]. Applicando le reazioni riportate nelle equazioni (15.5 e 15.6) si possono valutare le due energie di stabilizzazione SE per il ciclobutadiene rispetto sia al butadiene che al ciclobutene.

Questi valori, pur tenendo conto del grado di incertezza con cui è stato valutato il ΔH_f^0 del ciclobutadiene, risultano ampiamente negativi

indicando una destabilizzazione del ciclobutadiene sia rispetto al butadiene che rispetto al ciclobutene. Nel primo caso la destabilizzazione è maggiore perché in essa è contenuto anche il contributo della tensione angolare (30 kcal/mole) che nel secondo caso è assente assumendo che essa sia molto simile nei tre cicloidrocarburi considerati.



Da quanto visto e dai valori di stabilizzazione ottenuti si può affermare, in conclusione, che il ciclobutadiene è un composto antiaromatico. Questo è uno dei pochi esempi nei quali la delocalizzazione elettronica π produce un effetto destabilizzante.

15.2.2. Approccio strutturale

Il benzene e la grafite hanno entrambi un sistema stabile di elettroni π completamente delocalizzato ed entrambi presentano la stessa caratteristica strutturale avendo la lunghezza dei legami C-C uguale in tutta la struttura. In particolare, nel benzene la lunghezza del legame C-C è 1,394 Å e nella grafite 1,422 Å, e sono entrambe vicino al valore medio tra la lunghezza di un legame C-C singolo e di uno doppio legame C=C per carboni ibridati sp^2 (ad esempio nell'1,3-butadiene sono 1,467 Å e 1,349 Å, rispettivamente). Di conseguenza un'alternanza della lunghezza dei legami CC può rappresentare una misura della diminuzione di aromaticità [5]. I sistemi monociclici insaturi coniugati planari (anuleni) a $(4n+2)\pi$ elettroni hanno lunghezze di legame uguali o molto simili, mentre quelli a $(4n)\pi$ elettroni hanno lunghezze di legami adiacenti differenti.

Nel 1967 Julg and François [6] proposero il primo indice di aromaticità basato sulla lunghezza di legame. In questo indice viene considerato il valore medio delle lunghezze di legame come riferimento per

valutare la diminuzione di aromaticità dovuta all'alternanza delle lunghezze dei legami (15.7).

$$A = 1 - \frac{225}{n} \sum \left(1 - \frac{d_i}{d_m}\right)^2 \quad (15.7)$$

dove n è il numero dei legami periferici della molecola, d_i è la lunghezza individuale di ciascun legame e d_m la lunghezza media. Il valore 225 è una costante delle condizioni di normalizzazione per avere il valore 0 per la struttura di Kekulé e cioè perfetta alternanza delle lunghezze dei legami CC singoli e doppi, e il valore di 1 per una struttura con lunghezze di legame uguali. Questa relazione può essere utilizzata solo per composti carbociclici e non per gli eteroaromatici.

Altre formule basate sullo stesso principio che fanno riferimento alla lunghezza dei legami o all'ordine di legame sono state proposte. Tra queste una delle più comuni [7] è l'indice HOMA (*Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*) (15.8) che usa il concetto dell'*ottima lunghezza di legame*.

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum (R_{\text{opt}} - R_i)^2 \quad (15.8)$$

Nella formula (15.8) n è il numero di legami considerato nella sommatoria, R_i sono le lunghezze di legame individuali, R_{opt} è definita come la lunghezza del legame C-C per cui la energia della compressione alla lunghezza di un doppio legame e alla espansione alla lunghezza di un legame singolo nell'1,3-butadiene è minima. In altri termini applicando il modello dell'oscillatore armonico si calcola l'energia di stabilizzazione o di destabilizzazione dovuta all'allungamento e/o all'accorciamento del legame C-C dal valore ottimale. Il valore α è una costante empirica scelta in modo tale da dare un HOMA = 0 per la struttura di Kekulé e cioè con lunghezze di legame CC alternate come in un poliene aciclico (in particolare l'1,3-butadiene, che costituisce il riferimento, per il quale $\alpha = 257,7 \text{ \AA}^{-2}$ e $R_{\text{opt}} = 1,388 \text{ \AA}$) e HOMA = 1 per il sistema con tutti i legami di lunghezza uguale a R_{opt} . Nel quadro del modello HOMA è possibile distinguere i due contributi che determinano una diminuzione di aromaticità: la deviazione della lunghezza di legame dalla R_{opt} (EN) e la deviazione dalla lunghezza media (R_m) che tiene conto dell'alternanza delle lunghezze di legame (GEO) (15.9). In altre parole più è lungo il legame, rispetto a R_{opt} , più esso somiglia ad un legame singolo e quindi indica meno una delocalizzazione; più la lunghezza di

legame si allontana da R_m , maggiore sarà la differenza di lunghezza di legame tra i legami doppi e quelli singoli che rappresenta anch'essa una situazione non adatta per una delocalizzazione.

$$\text{HOMA} = 1 - \text{EN} - \text{GEO} \quad (15.9)$$

in cui:

$$\text{EN} = f \cdot a(R_{\text{opt}} - R_m)^2$$

$$\text{GEO} = \frac{a}{n} \sum_{i=1}^n (R_m - R_i)^2$$

con:

$$R_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i \quad f = \begin{cases} 1 & \text{se } R_m > R_{\text{opt}} \\ -1 & \text{se } R_m < R_{\text{opt}} \end{cases}$$

Nel caso in cui la lunghezza media, cioè R_m sia più corta della lunghezza R_{opt} , il termine EN deve essere preso con il segno negativo poiché legami più corti hanno una energia più alta. Nella Tabella 15.2 sono riportati i valori HOMA, EN e GEO ottenuti mediante calcoli *ab initio* per una serie di poliaceni (v. Fig. 15.3). I dati in parentesi sono basati su geometrie sperimentali.

Come si vede dalla Tabella 15.2 il contributo che riduce di poco l'aromaticità del benzene (**2**) è l'allungamento del legame EN e cioè mentre il legame del benzene sperimentalmente misurato è di 1,394 Å quello del riferimento del *trans*-1,3-butadiene ha un R_{opt} di 1,388. Al contrario non c'è alcun contributo alla diminuzione della risonanza dovuto al termine GEO in quanto l'esagono è regolare e quindi non c'è alcuna alternanza di legami singoli e doppi.

La minore aromaticità del naftalene (**3**), invece, è dovuta ad entrambi i contributi (EN e GEO) che aumentano regolarmente nella serie dei sistemi benzenici condensati lineari (aceni) fino all'eptacene (**8**) da cui si evince che al crescere delle dimensioni della molecola diminuisce l'aromaticità.

Lo stesso andamento si osserva per i fenaceni (aceni a zig-zag) **9**, **10**, **11**, **12** e **13**, ma in misura leggermente inferiore e pertanto l'aromaticità degli aceni lineari risulta minore di quella dei corrispondenti sistemi a zig-zag.

Oltre all'aromaticità globale, riportata nella Tabella 15.2, è possibile valutare anche quella locale, relativa a ciascun ciclo che è riportata nella Figura 15.3.

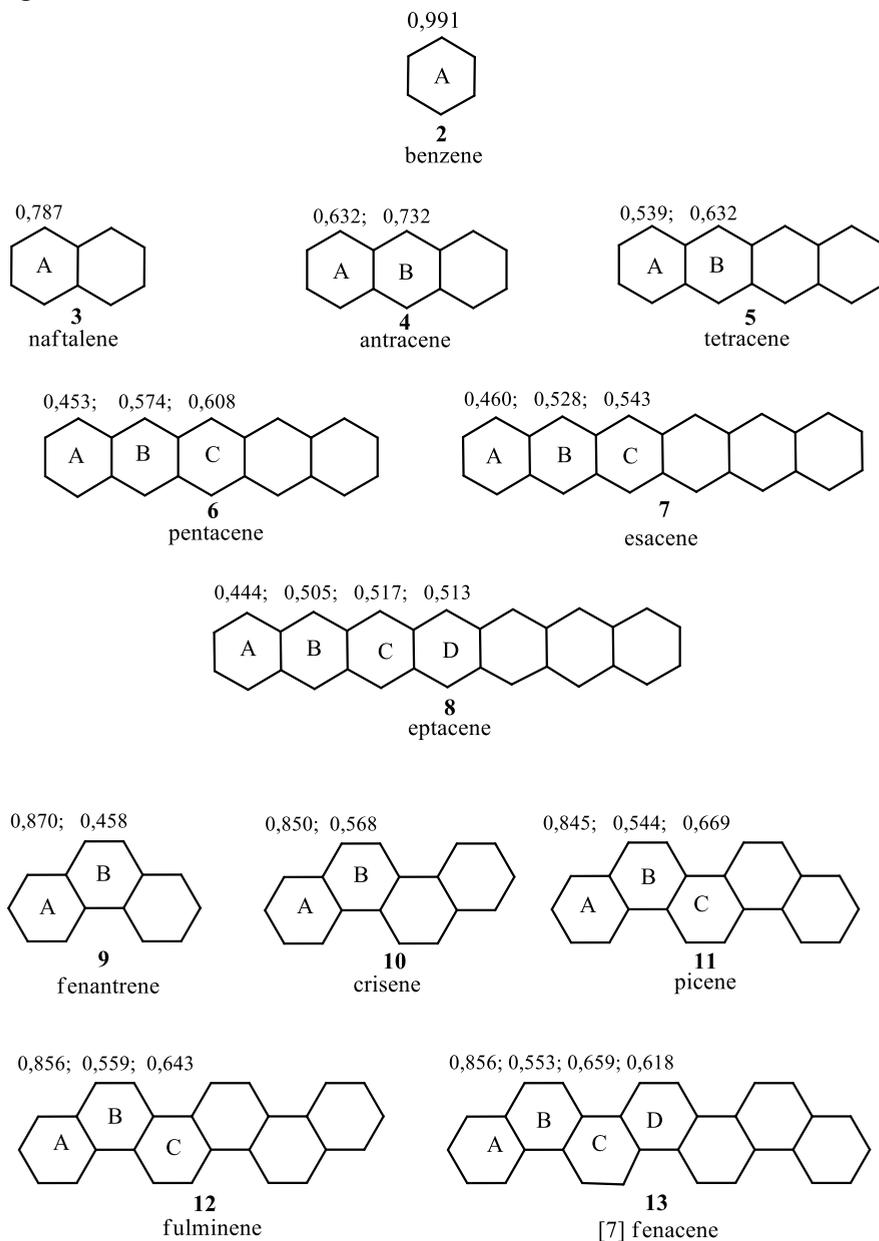


Figura 15.3. Aromaticità per anello per una serie di poliacceni.