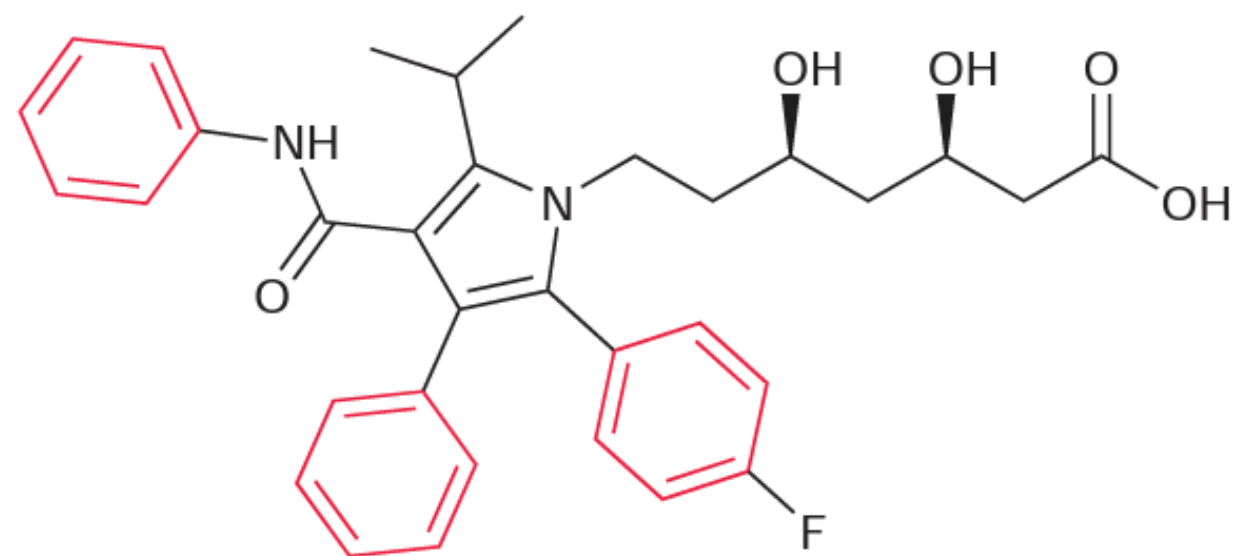


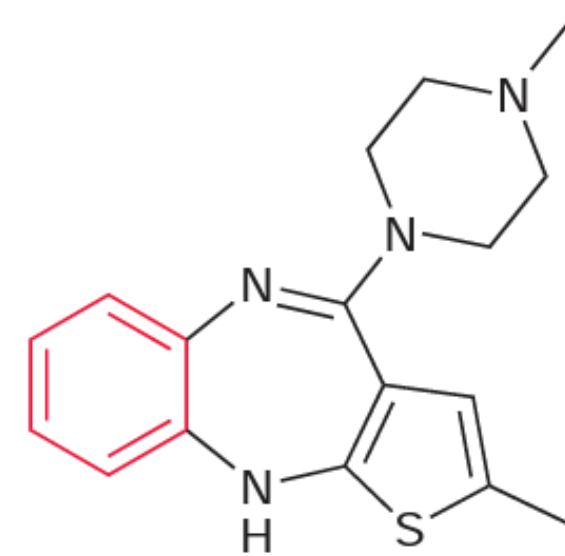
11. Delocalizzazione elettronica e aromaticità

- (1) Delocalizzazione elettronica e suo effetto su stabilità, pKa e prodotti di una reazione
- (2) I legami del benzene, strutture limite di risonanza e ibrido di risonanza.
- (3) Predire la stabilità delle strutture di risonanza. Stabilità dei dieni, dei cationi allilici e benzilici.
- (4) Effetto della delocalizzazione elettronica sul pKa.
- (5) Donazione elettronica per risonanza in un anello benzenico sostituito.
- (6) Attrazione elettronica per risonanza dall'anello benzenico sostituito.
- (7) ~~Addizione elettrofila 1,2 ed 1,4 ai dieni coniugati.~~
- (8) Criteri di aromaticità e Regola di Hueckel.
- (9) Aromaticità secondo la teoria degli orbitali molecolari (regola di Frost).
- (10) Composti eterociclici aromatici



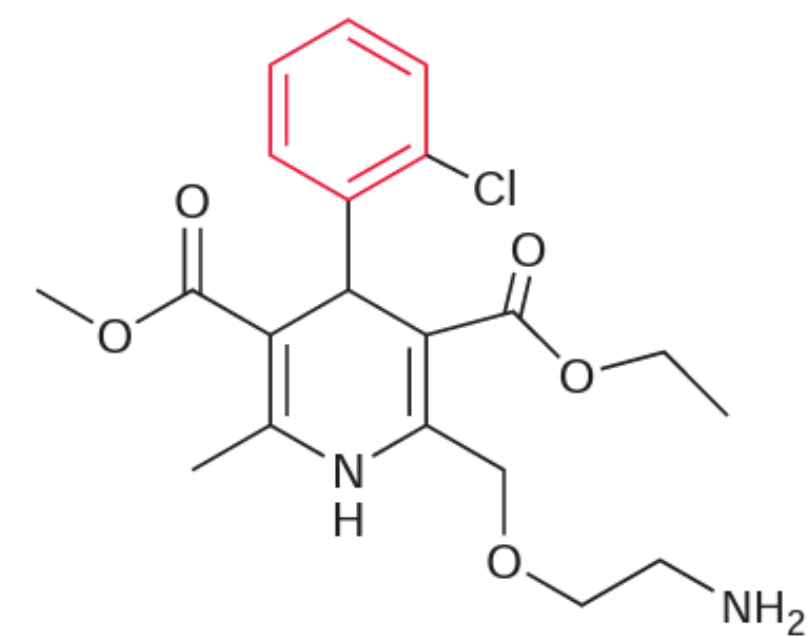
Lipitor™
(atorvastatin)

Lowers cholesterol levels and reduces risk of heart attack and stroke



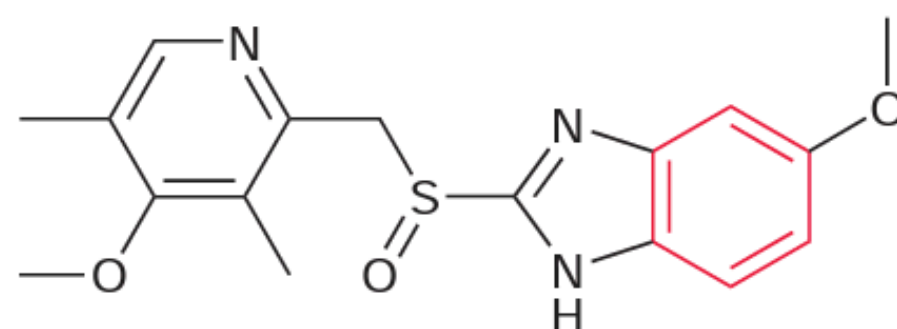
Zyprexa™
(olanzapine)

An antipsychotic used in the treatment of schizophrenia and bipolar disorder



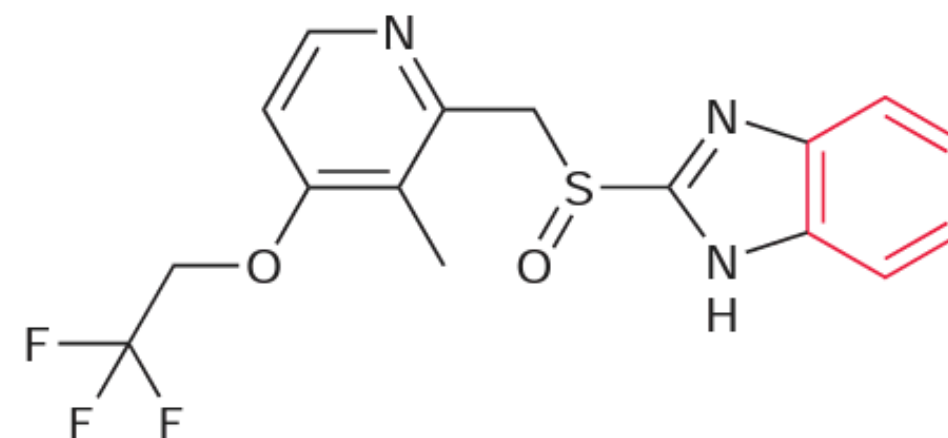
Norvasc™
(amlodipine)

Used in the treatment of angina and high blood pressure



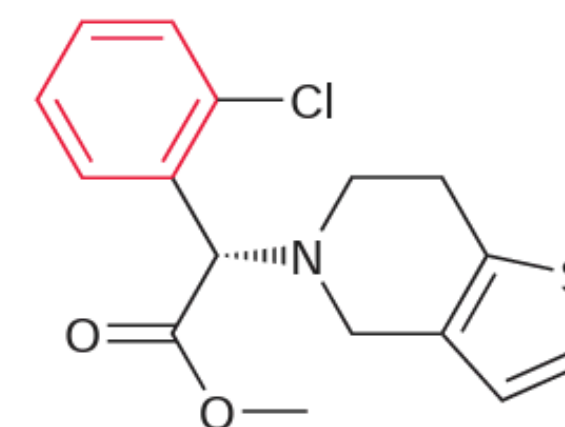
Nexium™
(omeprazole)

A proton-pump inhibitor used in the treatment of ulcers and acid reflux



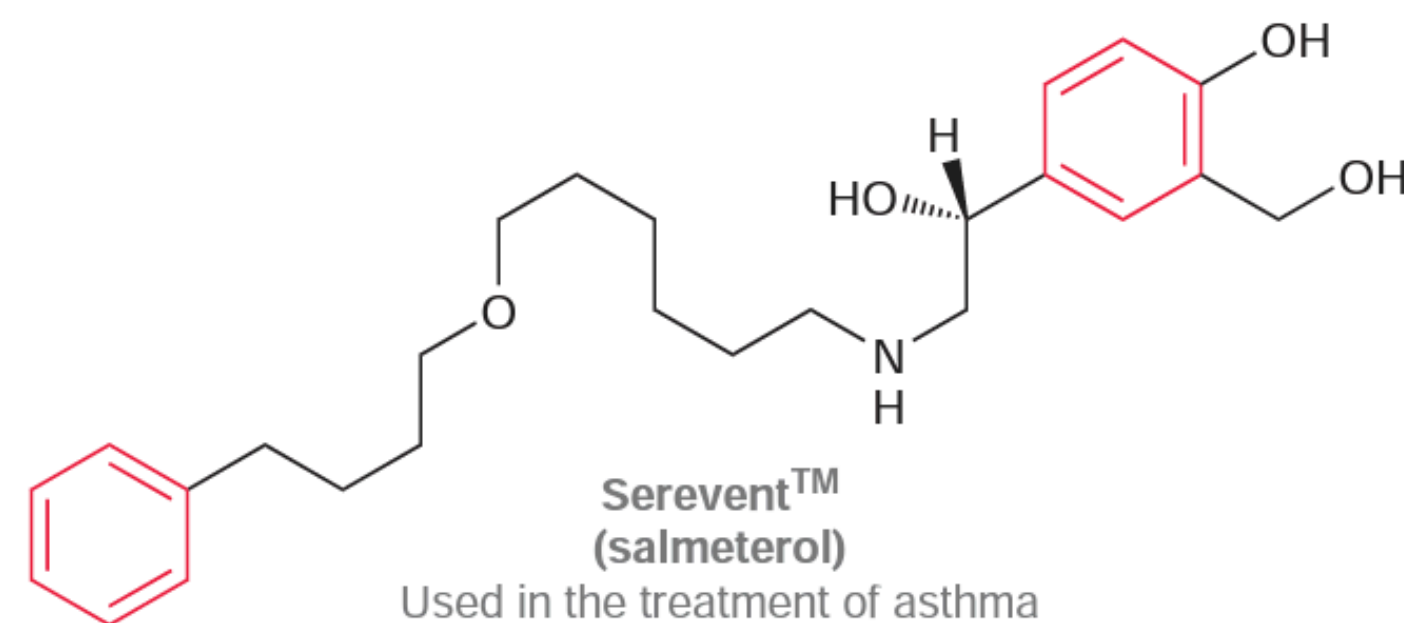
Prevacid™
(lansoprazole)

A proton-pump inhibitor used in the treatment of ulcers and acid reflux



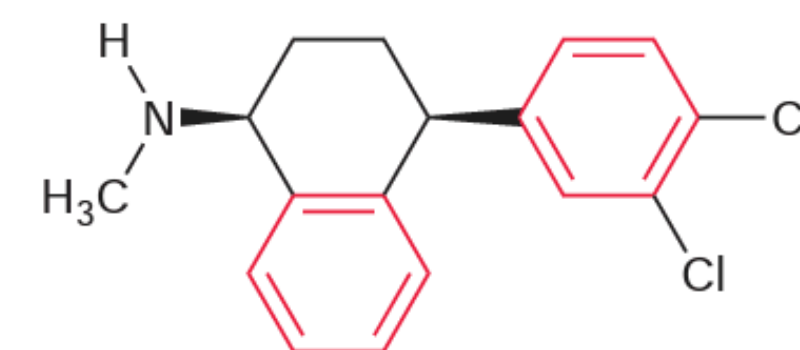
Plavix™
(clopidogrel)

An antiplatelet agent (prevents formation of blood clots) used in the treatment of coronary artery disease



Serevent™
(salmeterol)

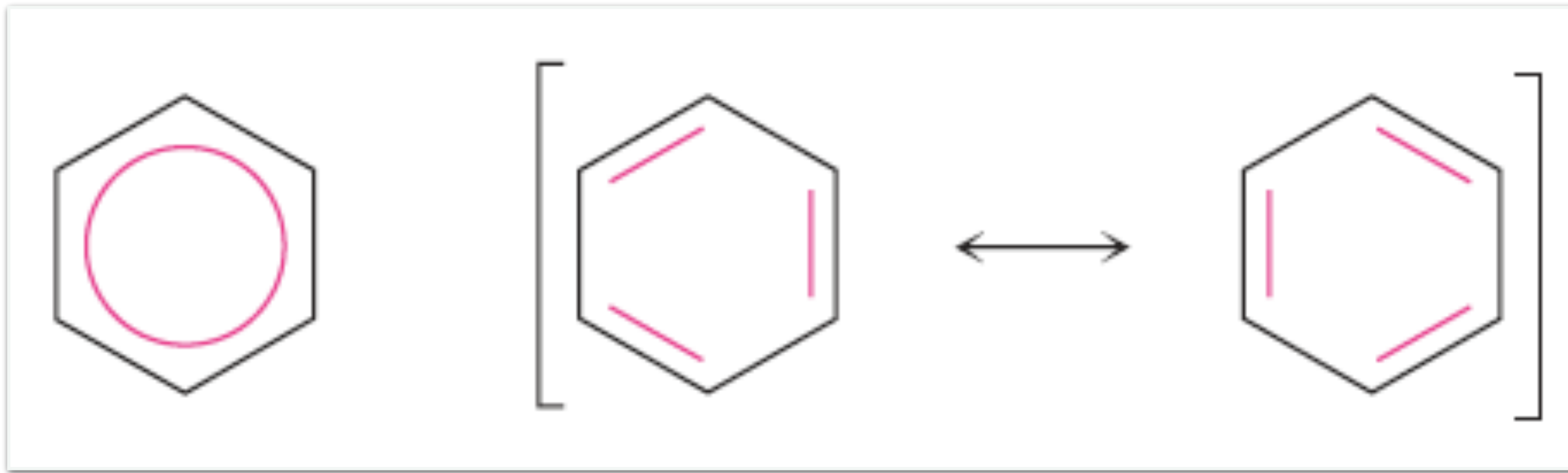
Used in the treatment of asthma



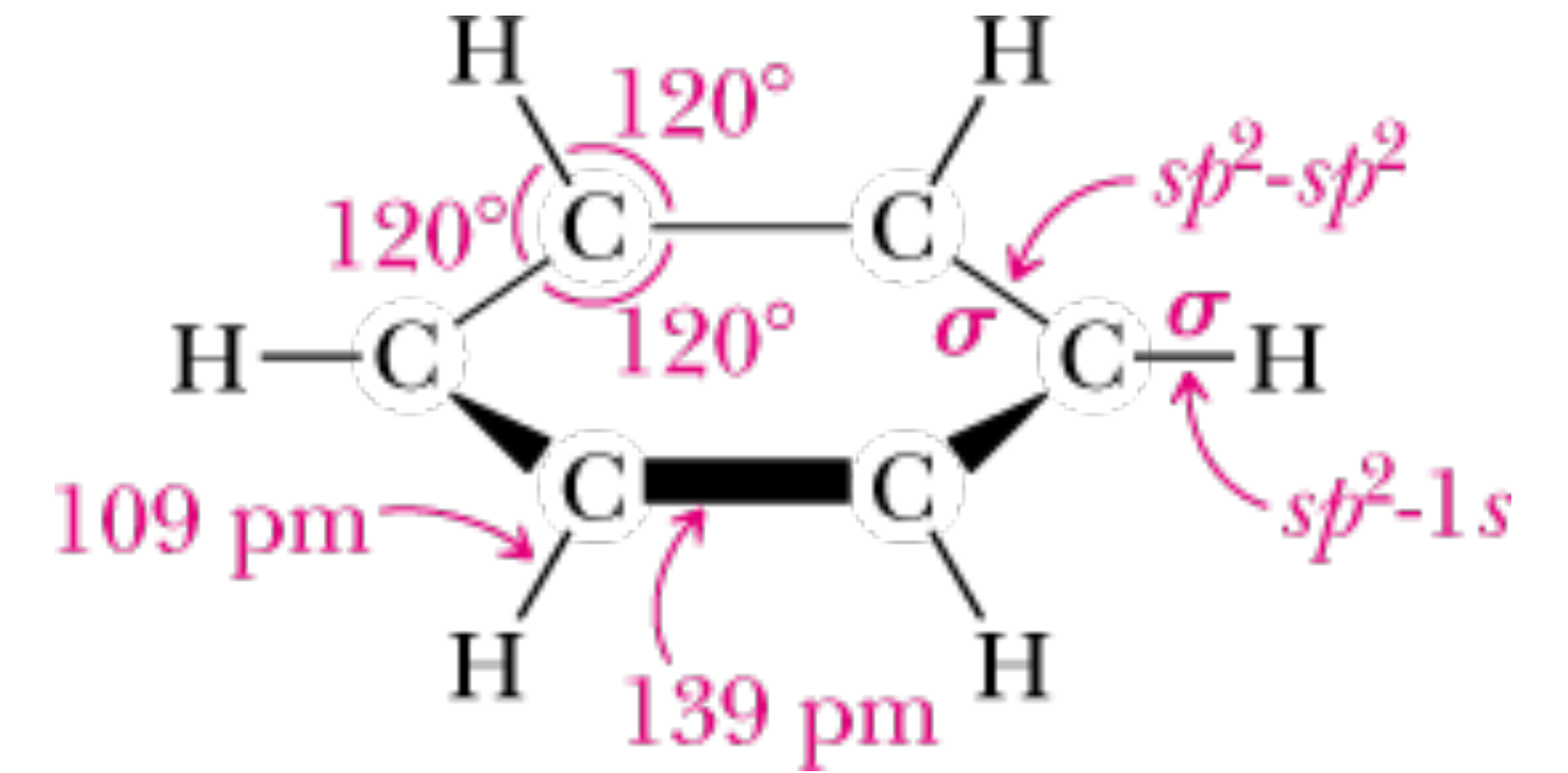
Zoloft™
(sertraline)

Used in the treatment of depression

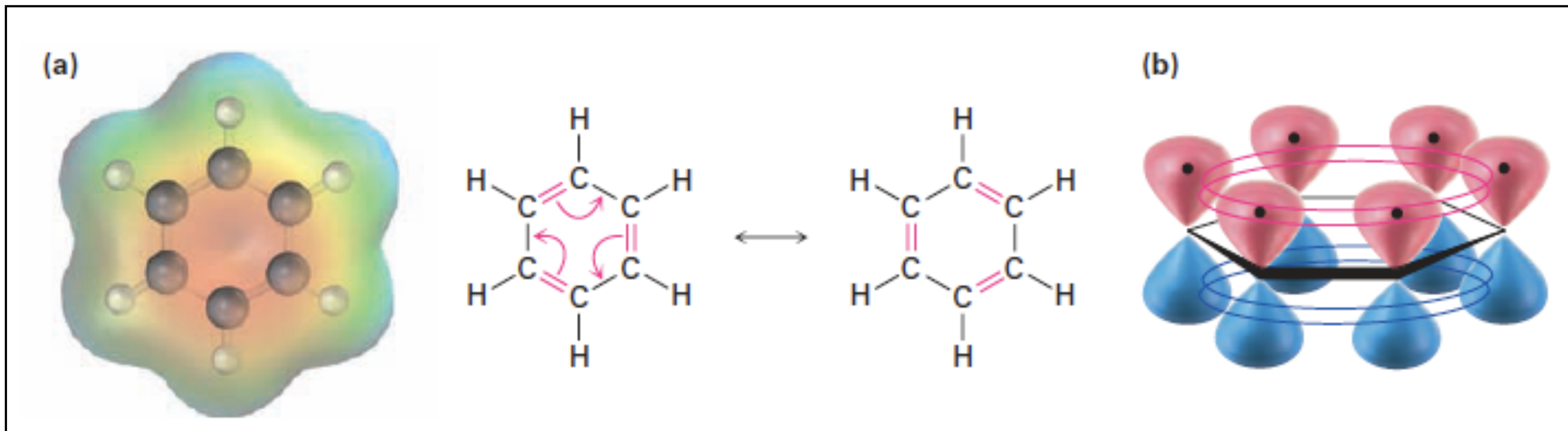
Modello di Kekulé del benzene e ibrido di Risonanza



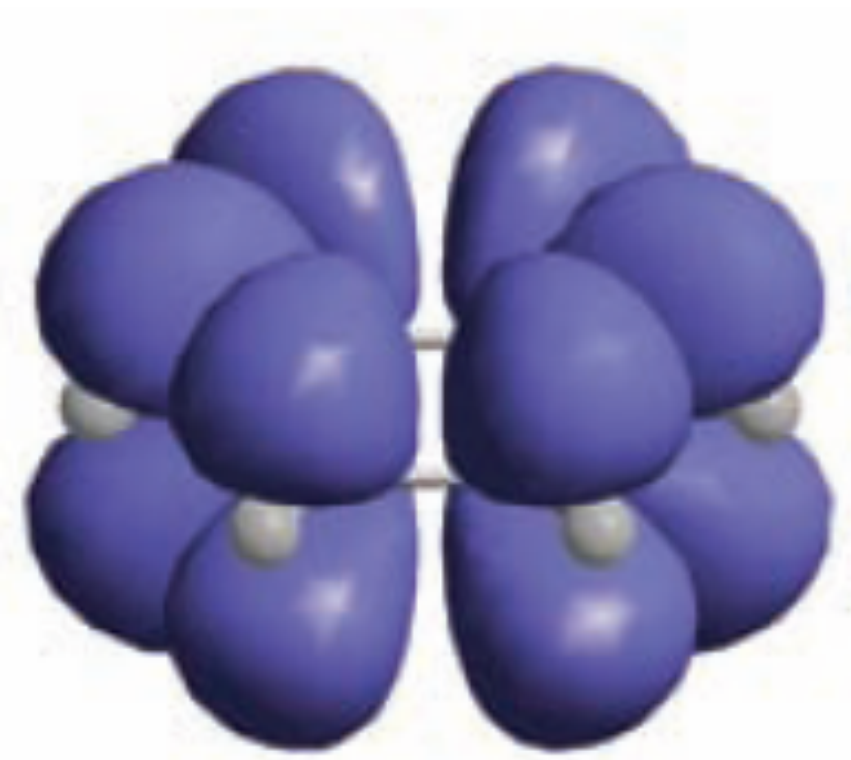
Struttura del benzene



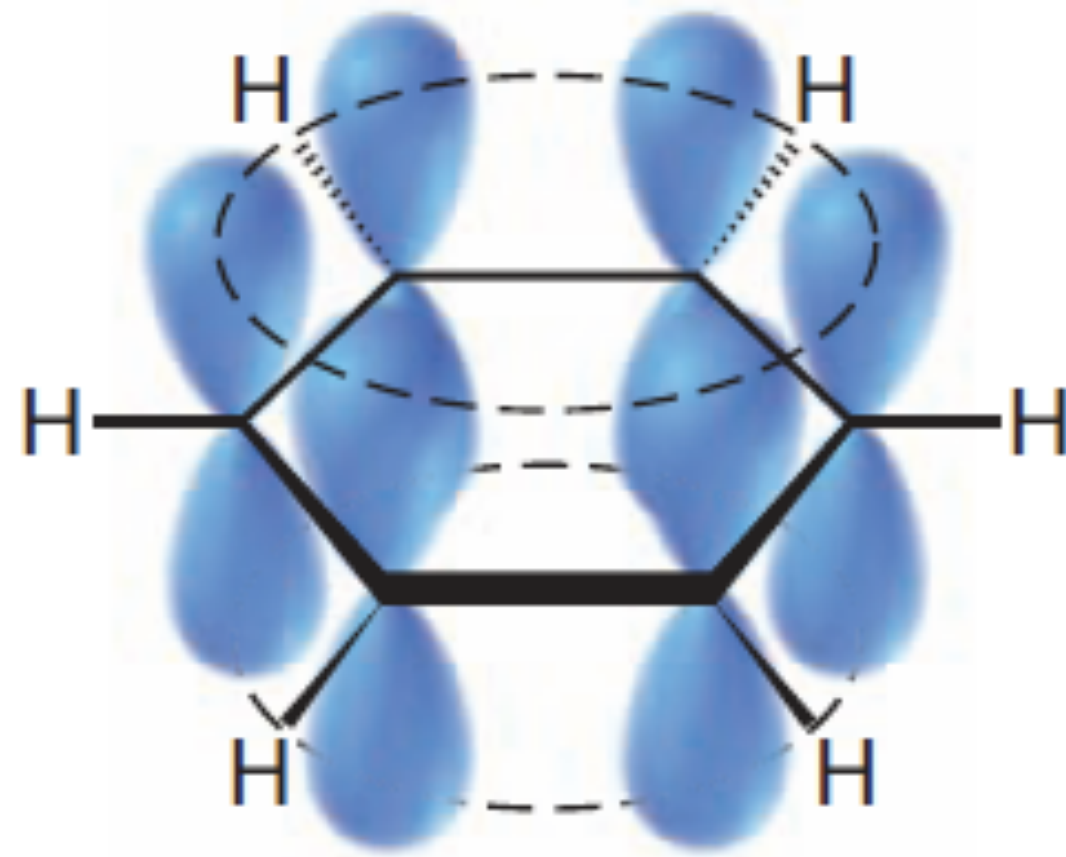
Le teorie dell'orbitale molecolare e della risonanza sono efficaci strumenti con cui i chimici possono comprendere e spiegare l'insolita stabilità del benzene e dei suoi derivati. Secondo la teoria della risonanza, il benzene è rappresentato al meglio come un ibrido di due strutture limite equivalenti.



Struttura del benzene



(a)

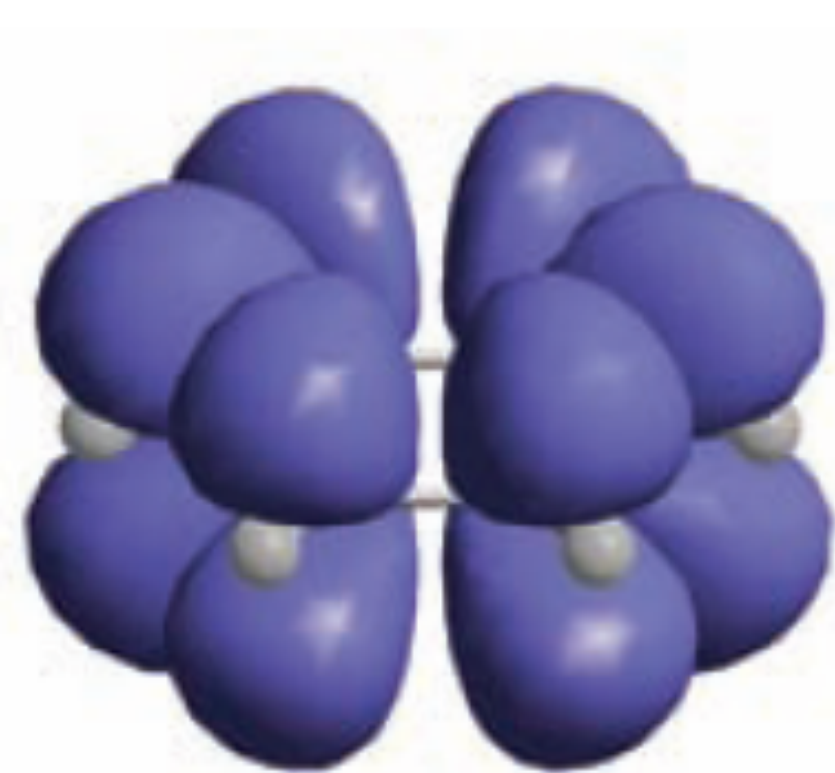
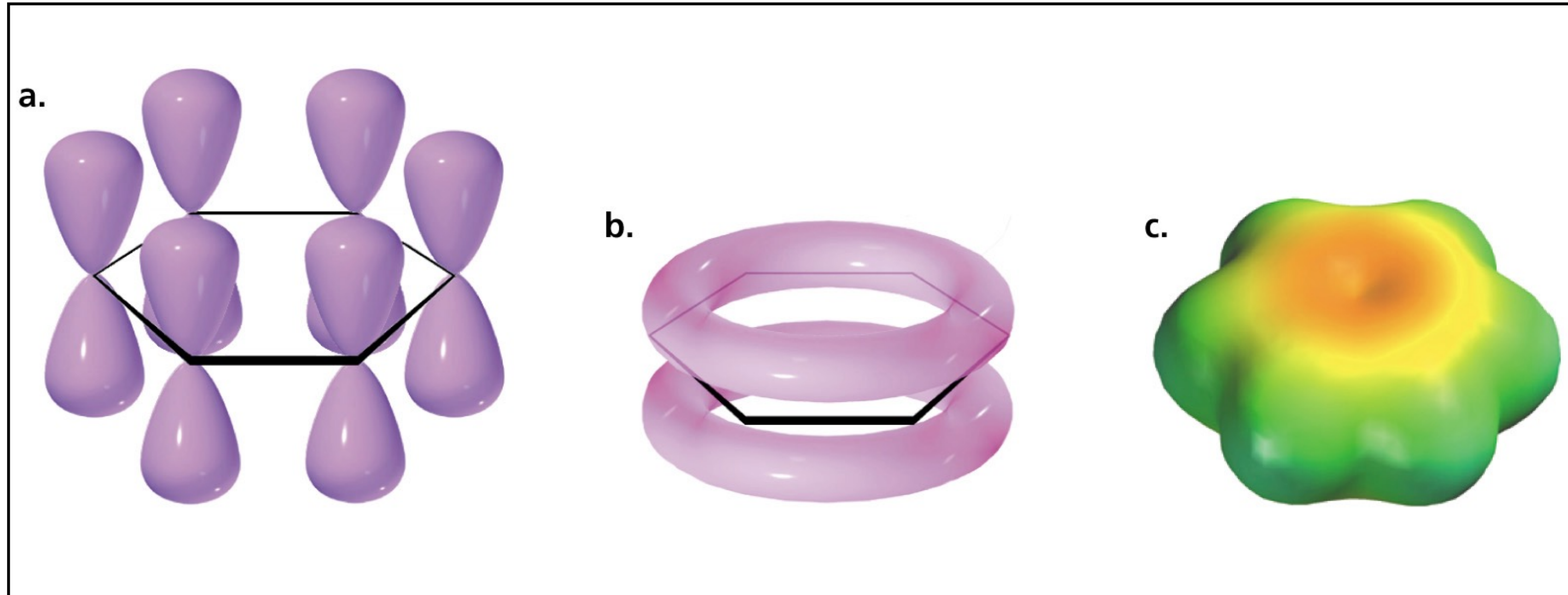


(b)

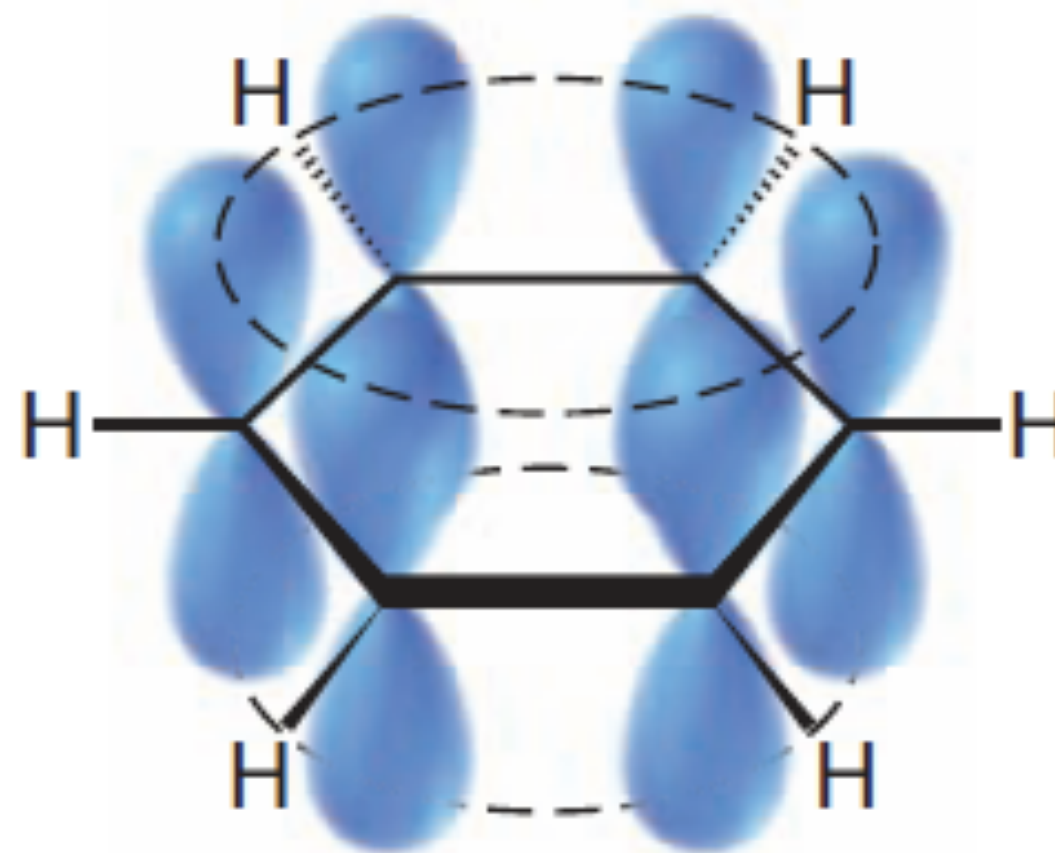


(c)

Struttura del benzene



(a)

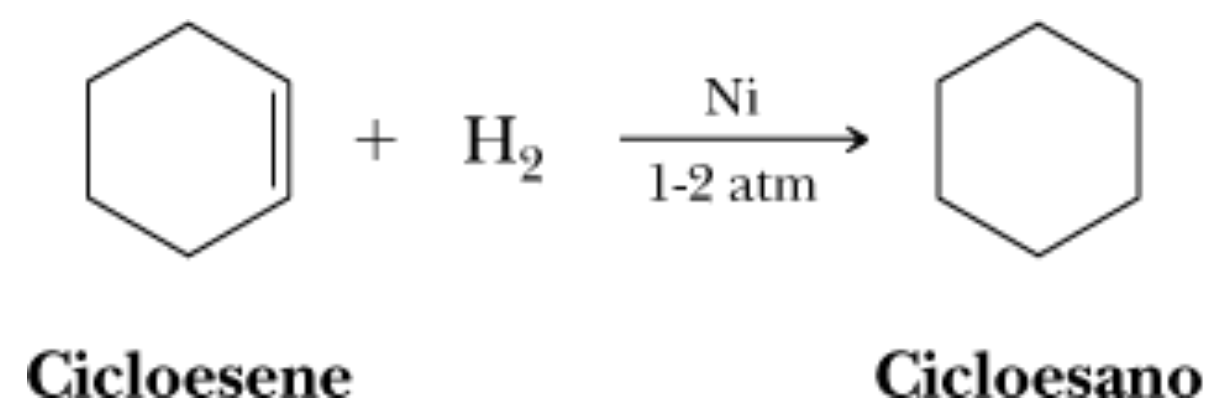


(b)

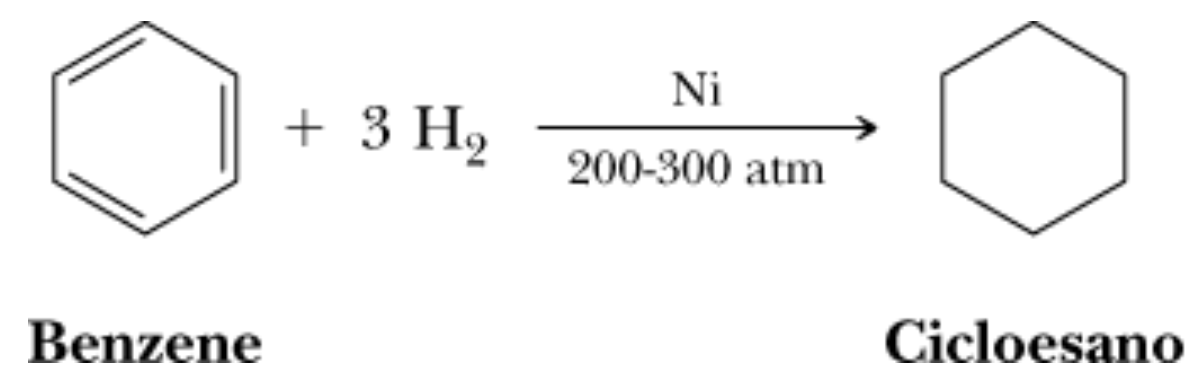


(c)

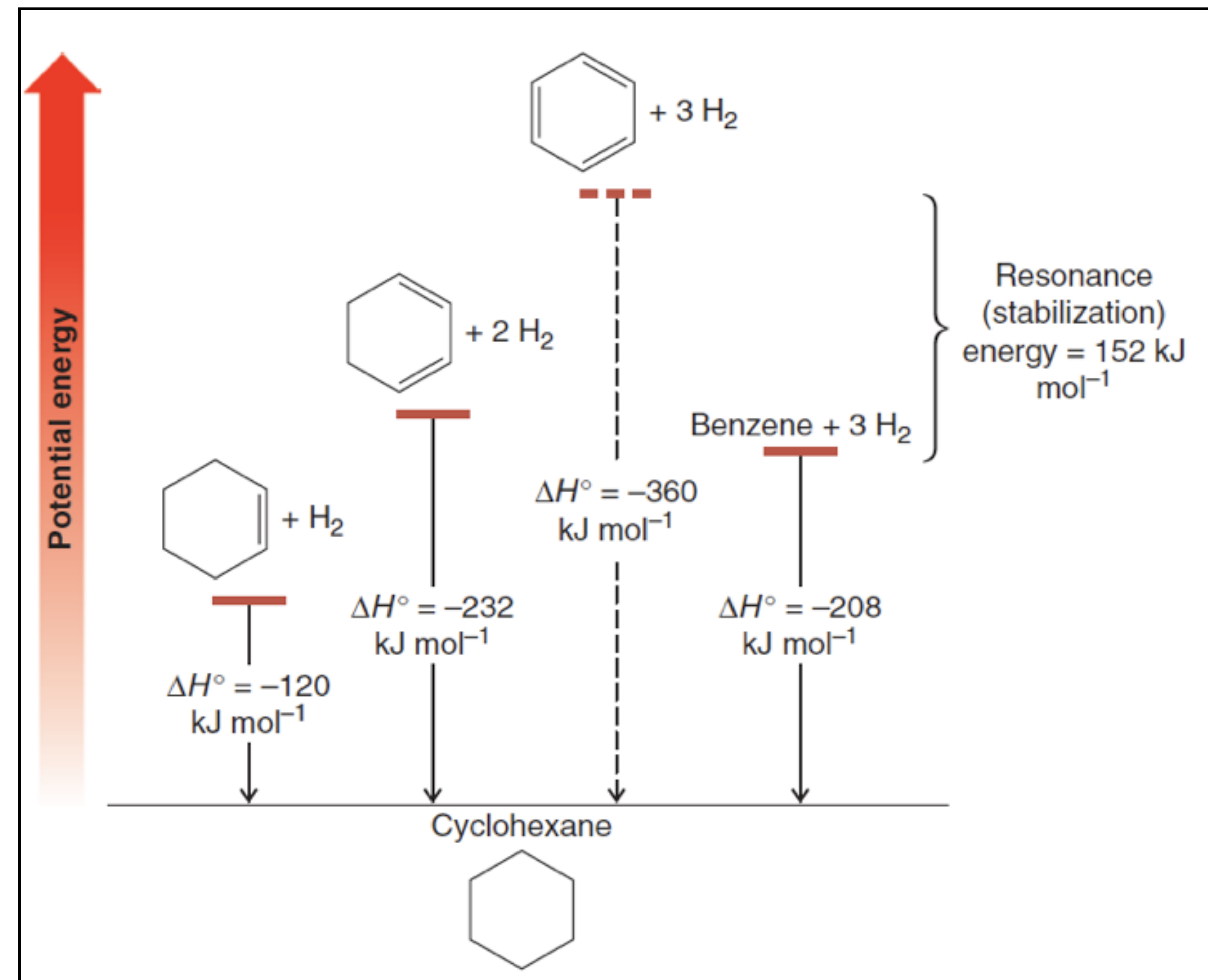
Un modo per stimare l'energia di risonanza del benzene consiste nel confrontare il calore di idrogenazione del cicloesene con quello del benzene.



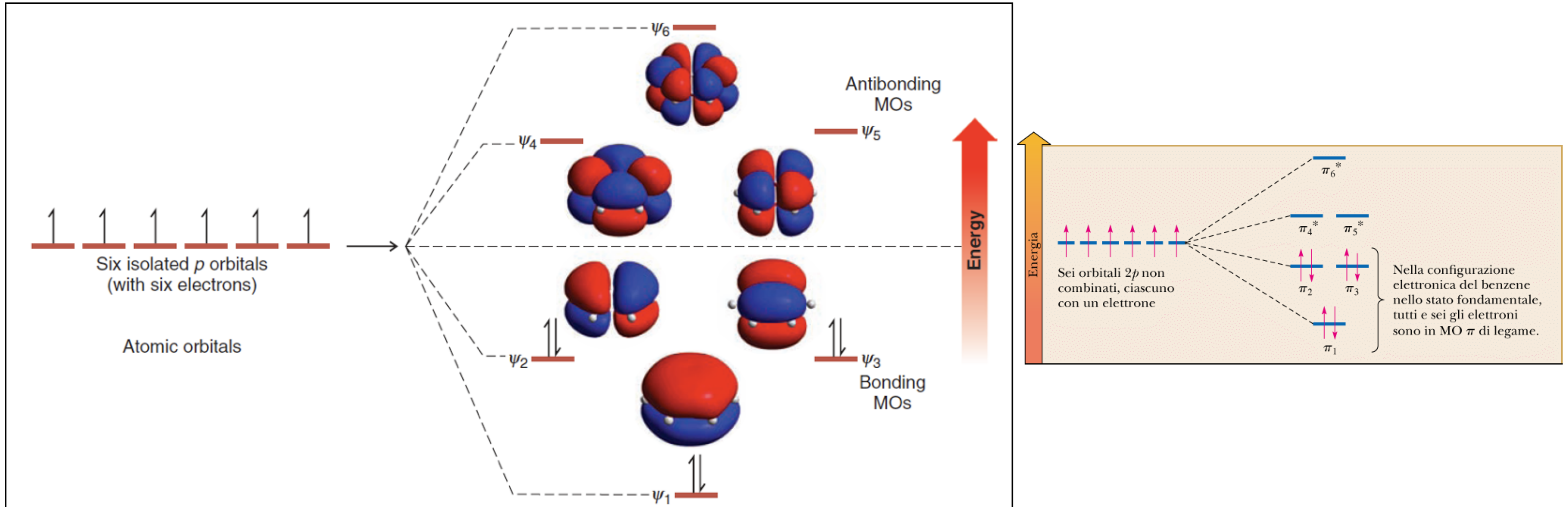
$$\Delta H^0 = -119.7 \text{ kJ } (-28.6 \text{ kcal})/\text{mol}$$



$$\Delta H^0 = -208 \text{ kJ } (-49.8 \text{ kcal})/\text{mol}$$



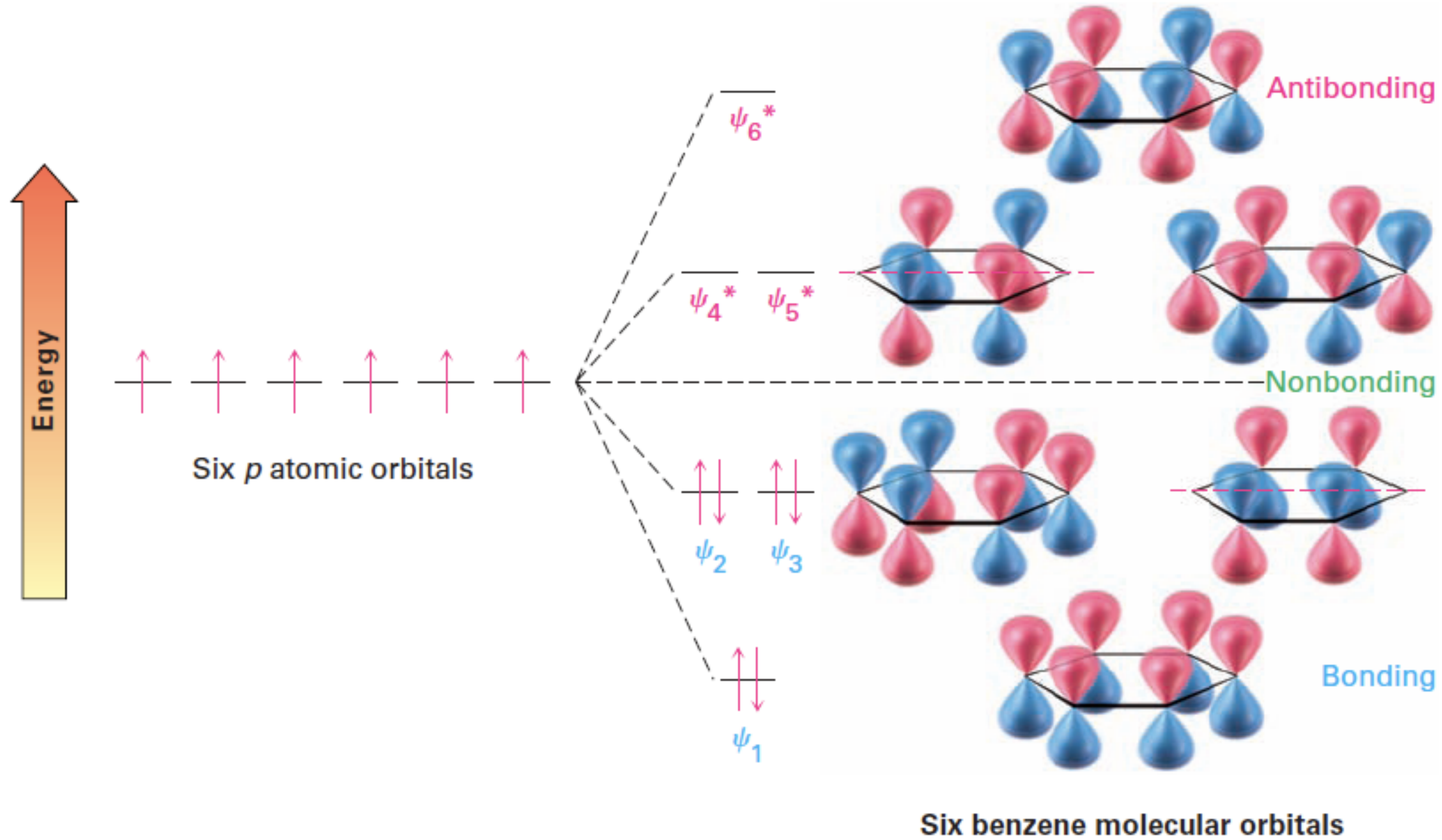
Modello dell'orbitale molecolare per il benzene



Orbitali del sistema π del benzene. (a) Rappresentazione dei sei orbitali calcolati usata abitualmente dai chimici. Questa rappresentazione mette in evidenza come le varie combinazioni di orbitali $2p$ paralleli portino al sistema π del benzene.

(b) Rappresentazione grafica computerizzata degli orbitali. I tre orbitali a energia più bassa sono occupati dai sei elettroni (vedi Figura 18.2). L'orbitale a energia più bassa corrisponde all'immagine che normalmente viene proposta per il sistema π del benzene: un toroide di densità elettronica sopra e sotto il piano dell'anello

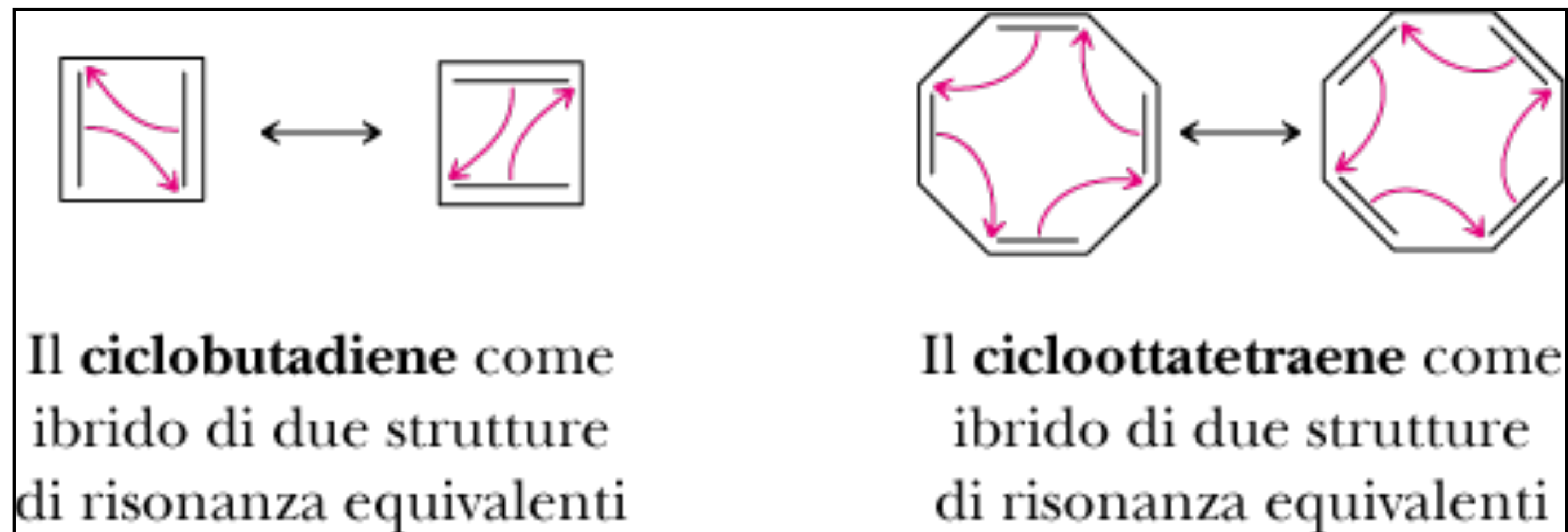
Modello dell'orbitale molecolare per il benzene



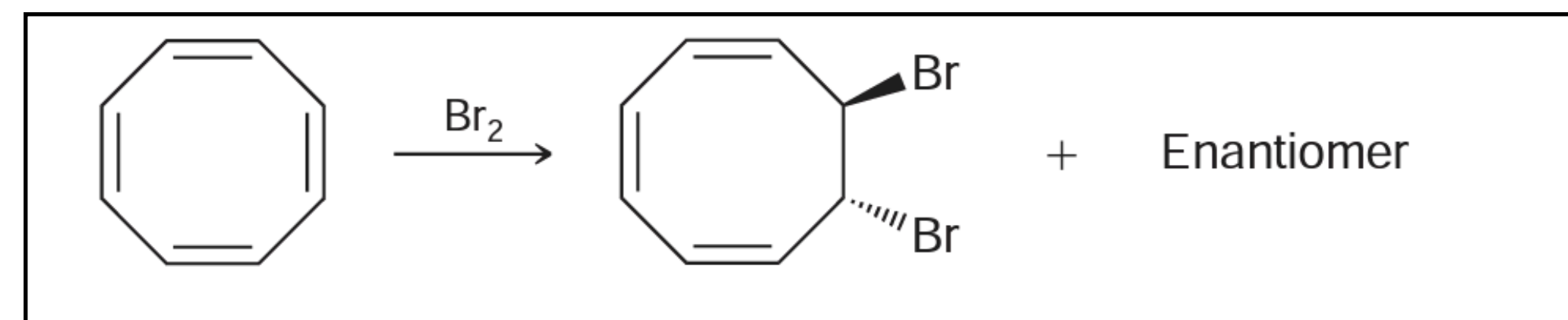
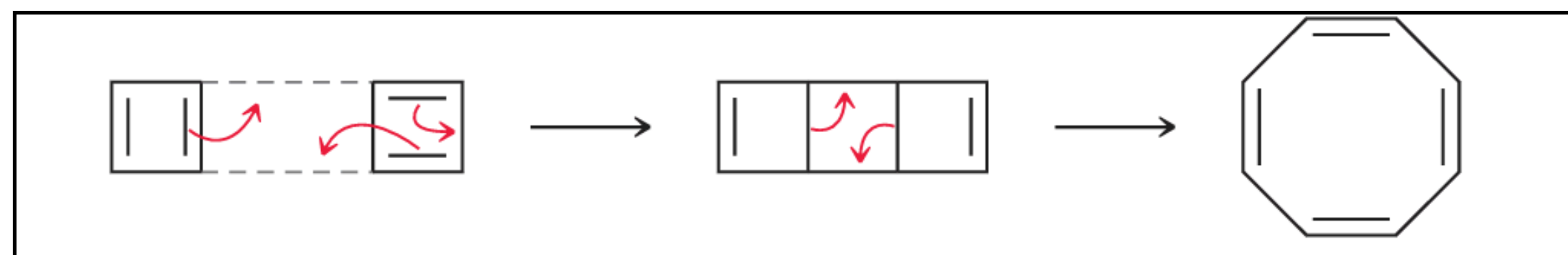
Il concetto di aromaticità

Secondo la teoria della risonanza, il benzene è rappresentato al meglio come un ibrido di due strutture limite equivalenti. Analogamente, il ciclobutadiene e il cicloottatetraene possono essere rappresentati come ibridi di due strutture limite equivalenti. Il punto è definire se anche questi siano o meno composti aromatici.

Per entrambi i composti, la risposta è no.



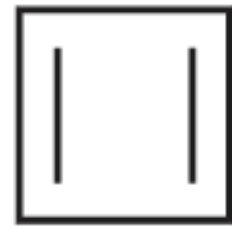
A questo punto è spontaneo chiedersi cosa definisce il carattere aromatico di un composto. In altri termini, quali sono le caratteristiche strutturali di un composto insaturo che ha un'elevata energia di risonanza e, al contempo, non dà le reazioni tipiche degli alcheni, ma partecipa a reazioni di sostituzione?



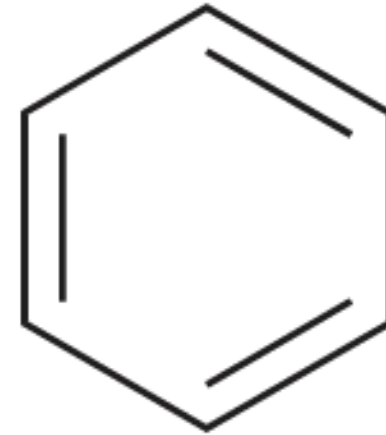
Criteri di Hückel per l'aromaticità

Il composto deve:

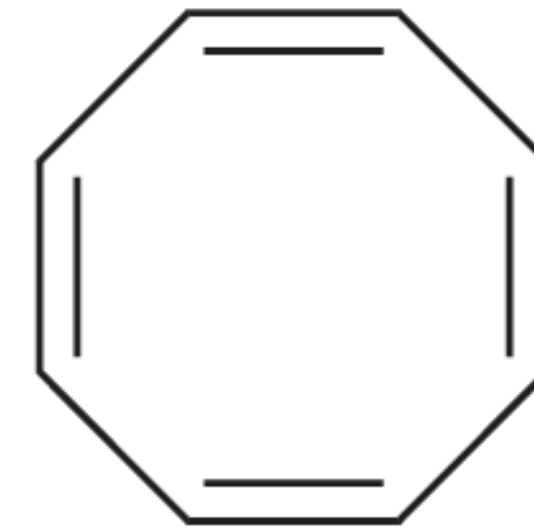
- 1) essere ciclico;
- 2) Possedere un orbitale 2p per ogni atomo dell'anello;
- 3) Essere planare, o quasi planare, in modo che la sovrapposizione di tutti gli orbitali 2p dell'anello risulti continua o pressoché continua;
- 4) possedere un sistema di $(4n + 2)$ elettroni π distribuiti su tutto l'anello grazie alla disposizione ciclica degli orbitali 2p.



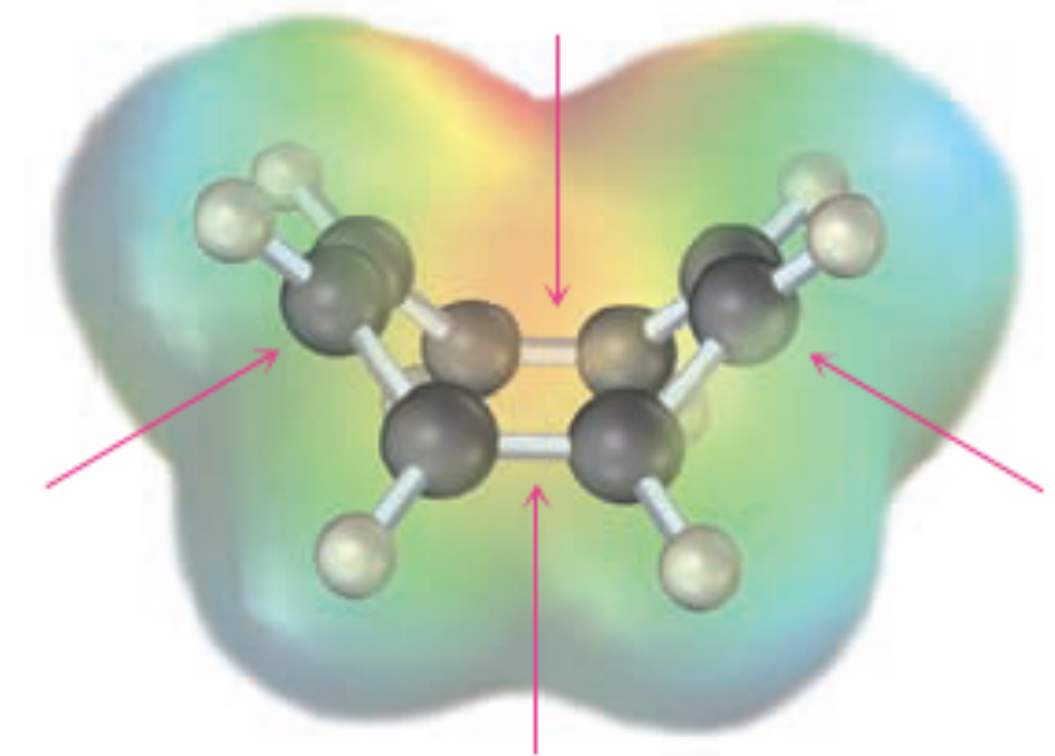
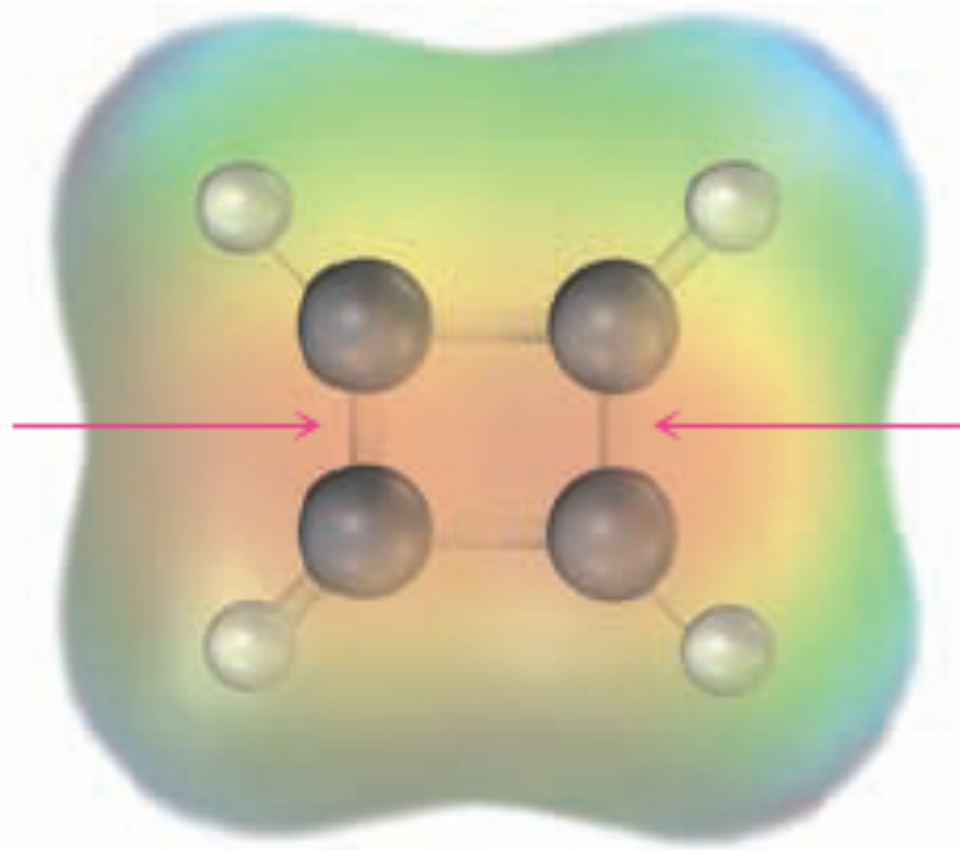
2 pairs of
 π electrons



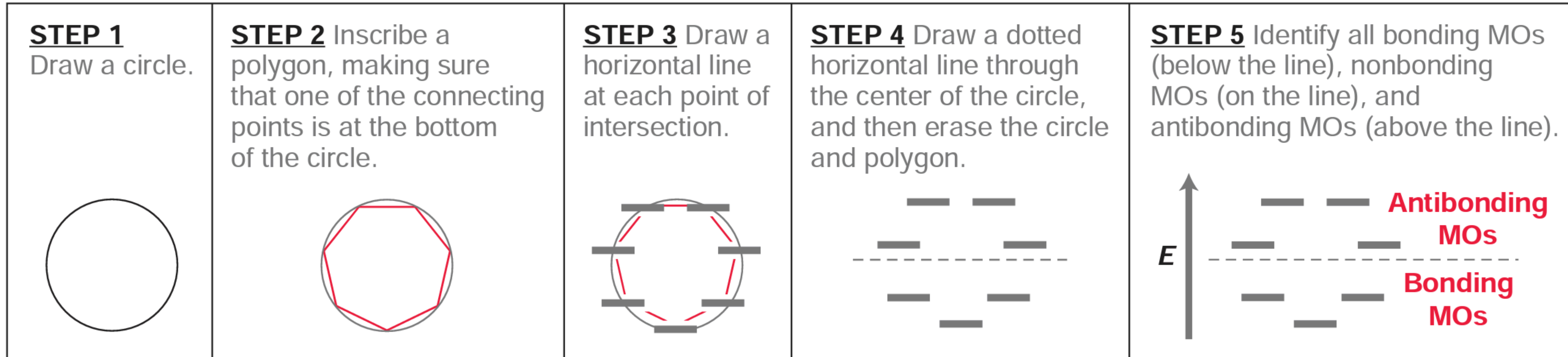
3 pairs of
 π electrons



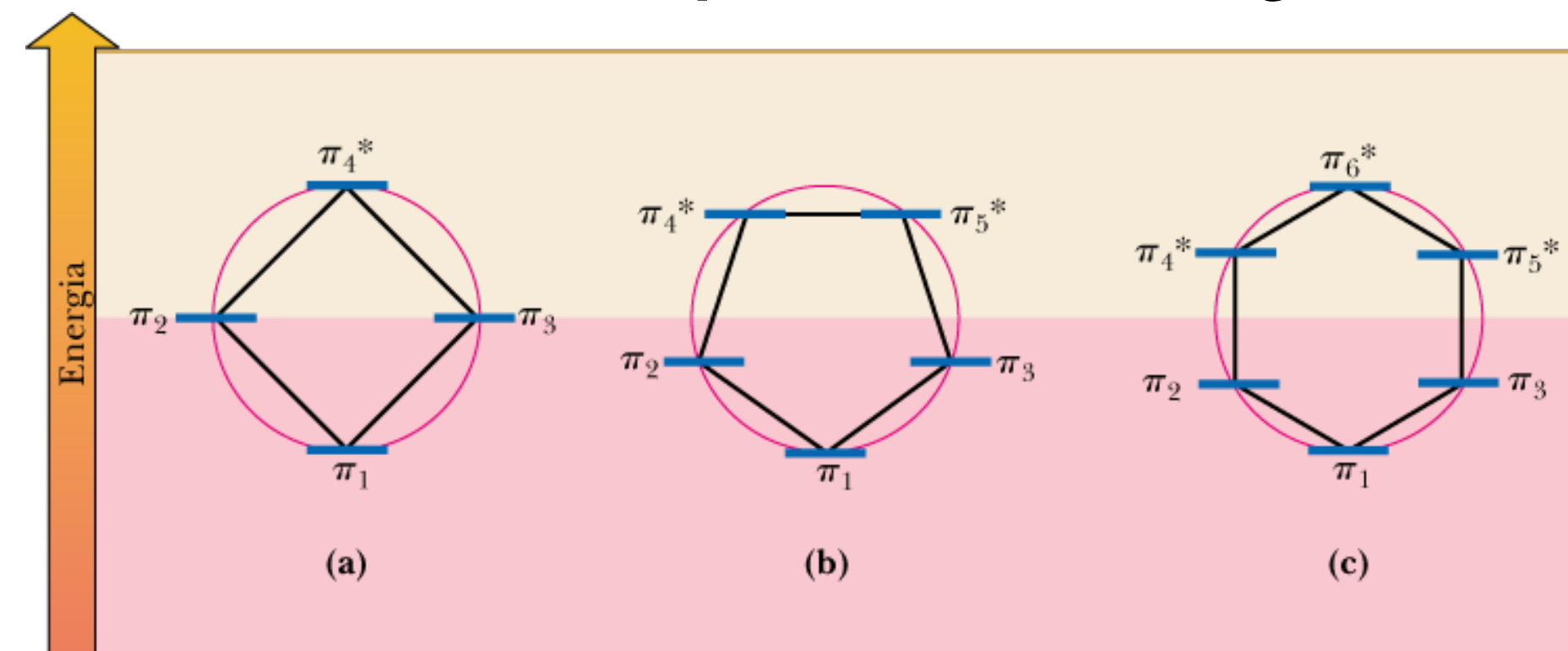
4 pairs of
 π electrons



Circonferenze di Frost

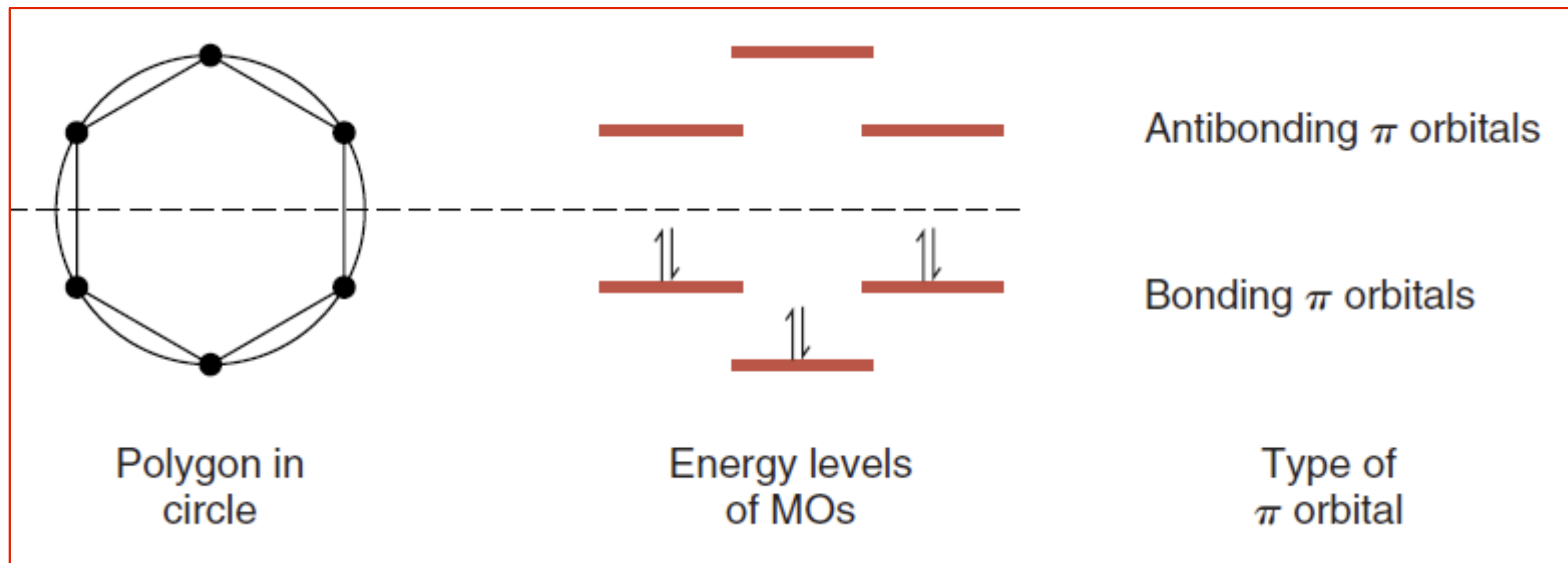


Metodo grafico per determinare le energie relative dei MO di tipo π per i composti planari, monociclici e completamente coniugati.

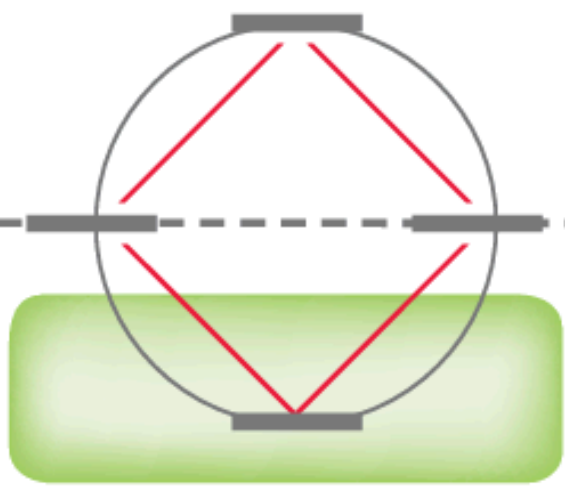
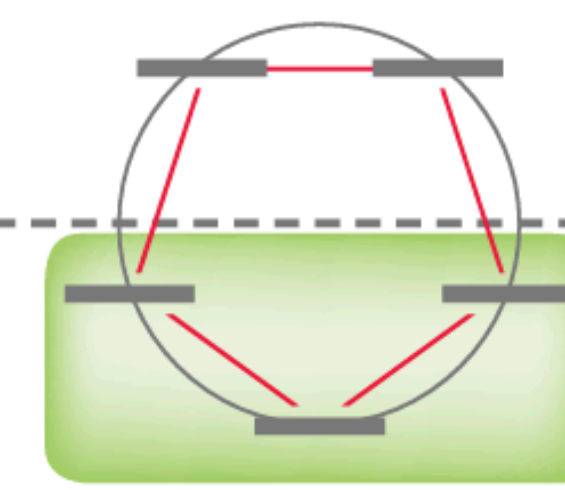
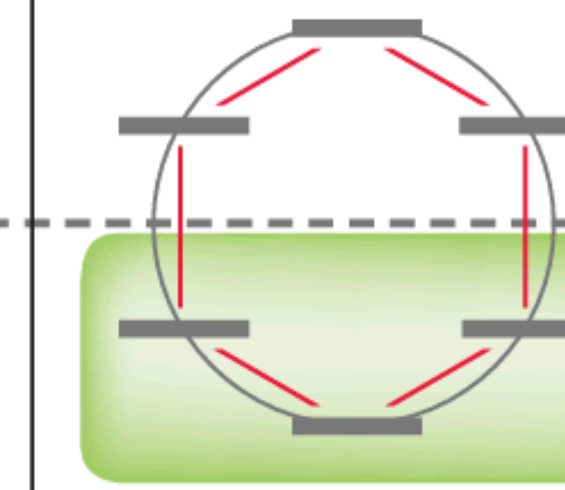
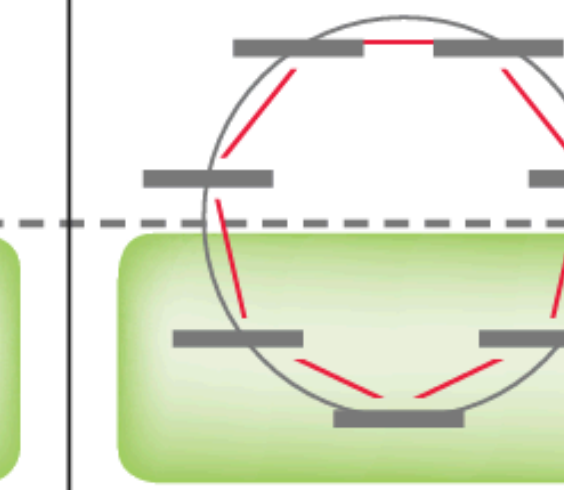
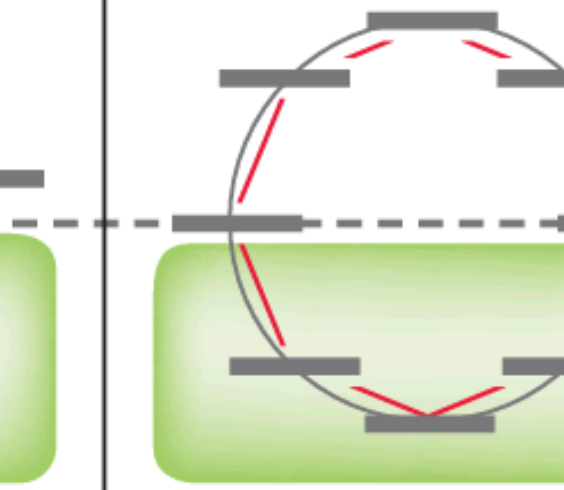
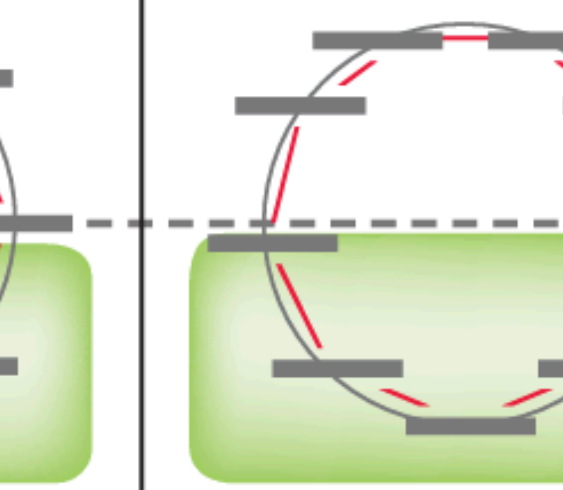
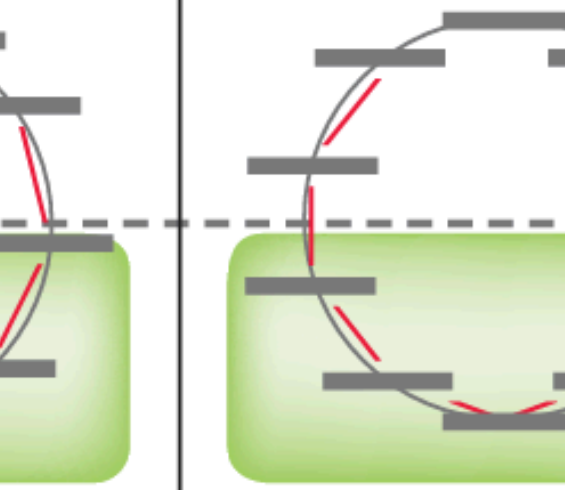


Circonferenze di Frost che rappresentano il numero e le energie relative dei MO π per anelli planari, completamente coniugati, a quattro, cinque e sei termini.

Circonfereze di Frost per il benzene



Circonferenze di Frost

Four-membered ring	Five-membered ring	Six-membered ring	Seven-membered ring	Eight-membered ring	Nine-membered ring	Ten-membered ring
						
1 Bonding MO	3 Bonding MOs	3 Bonding MOs	3 Bonding MOs	3 Bonding MOs	5 Bonding MOs	5 Bonding MOs

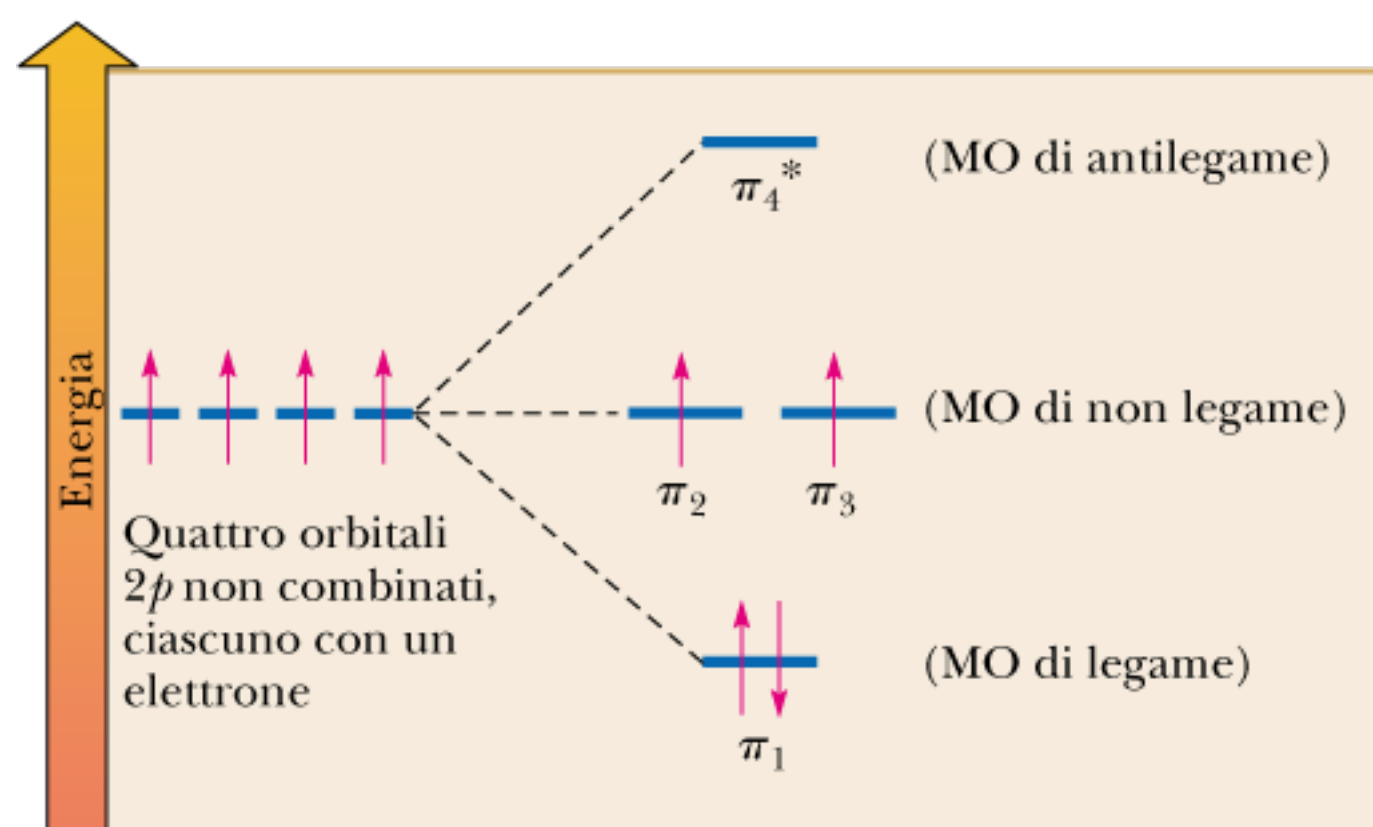


Diagramma di energia per gli orbitali molecolari del ciclobutadiene.

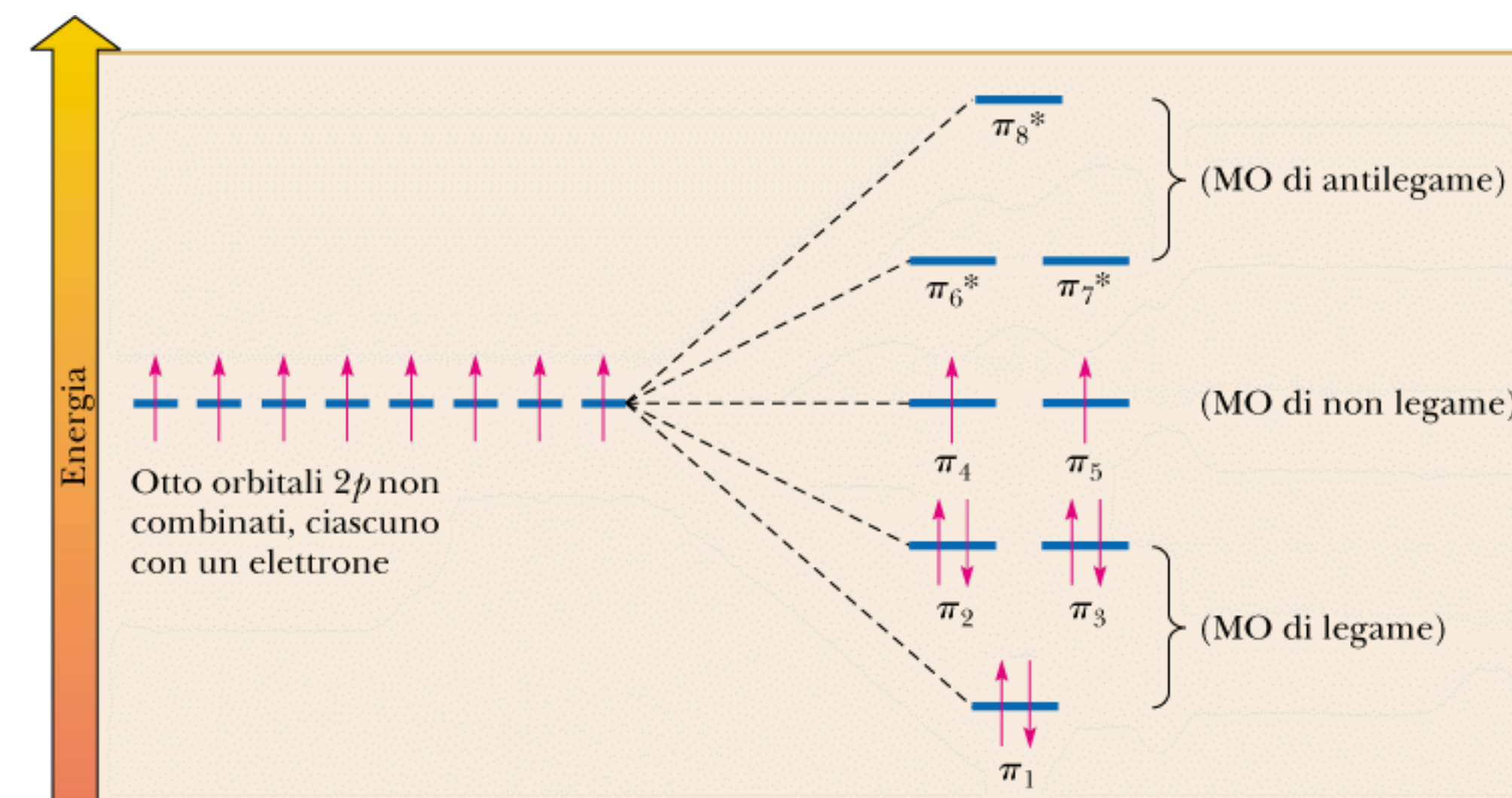
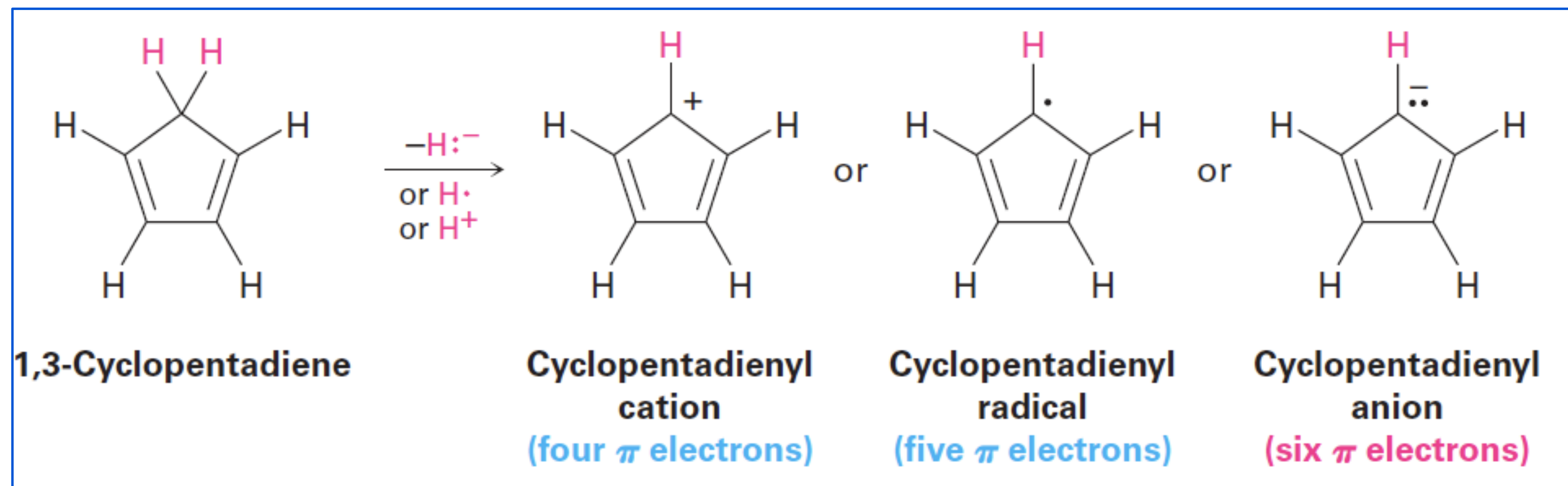
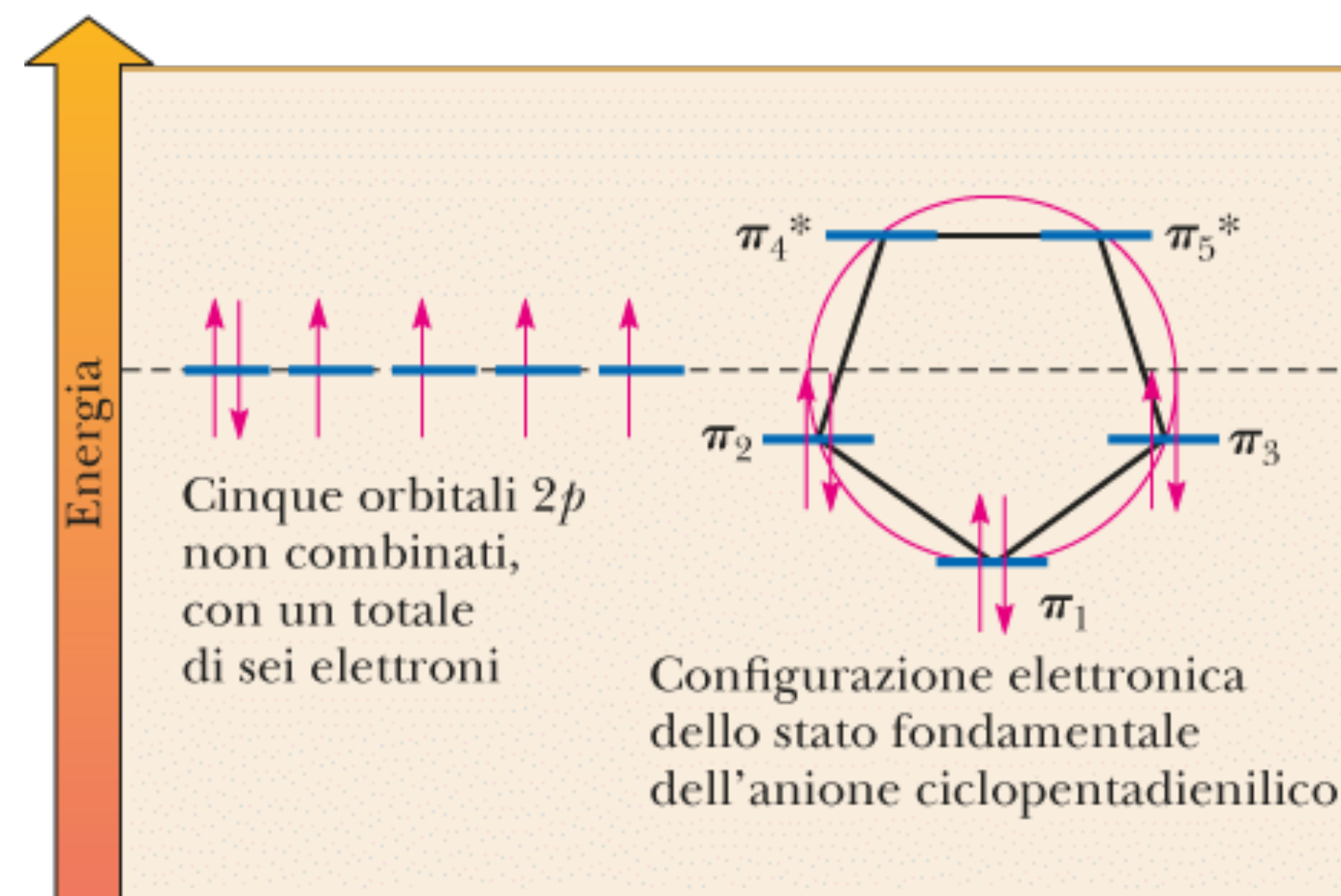


Diagramma di energia degli orbitali molecolari per una conformazione planare del cicloottatetraene.



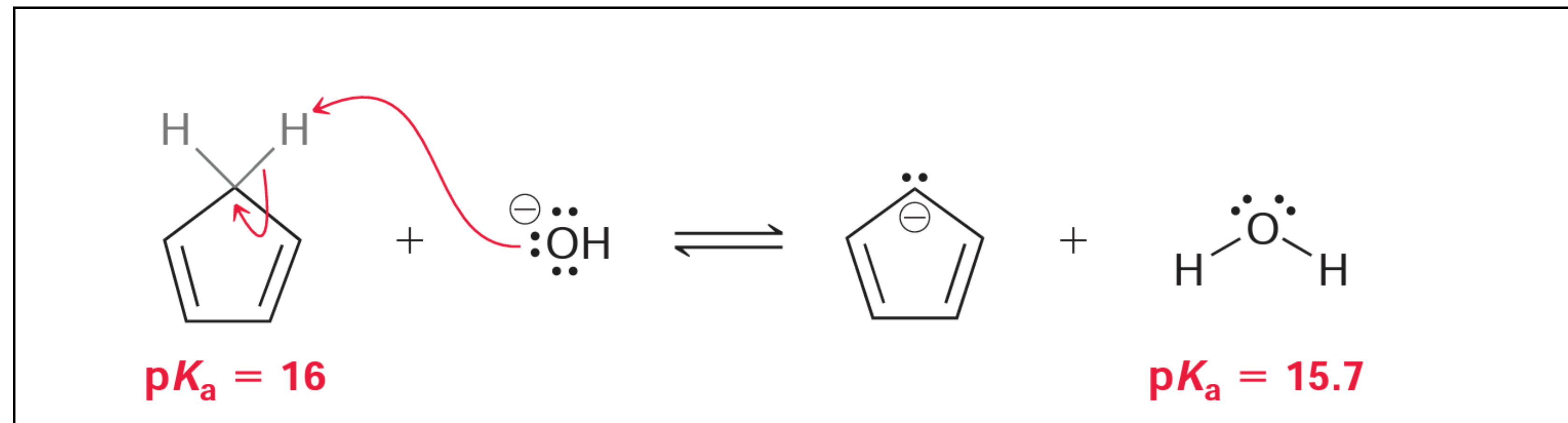
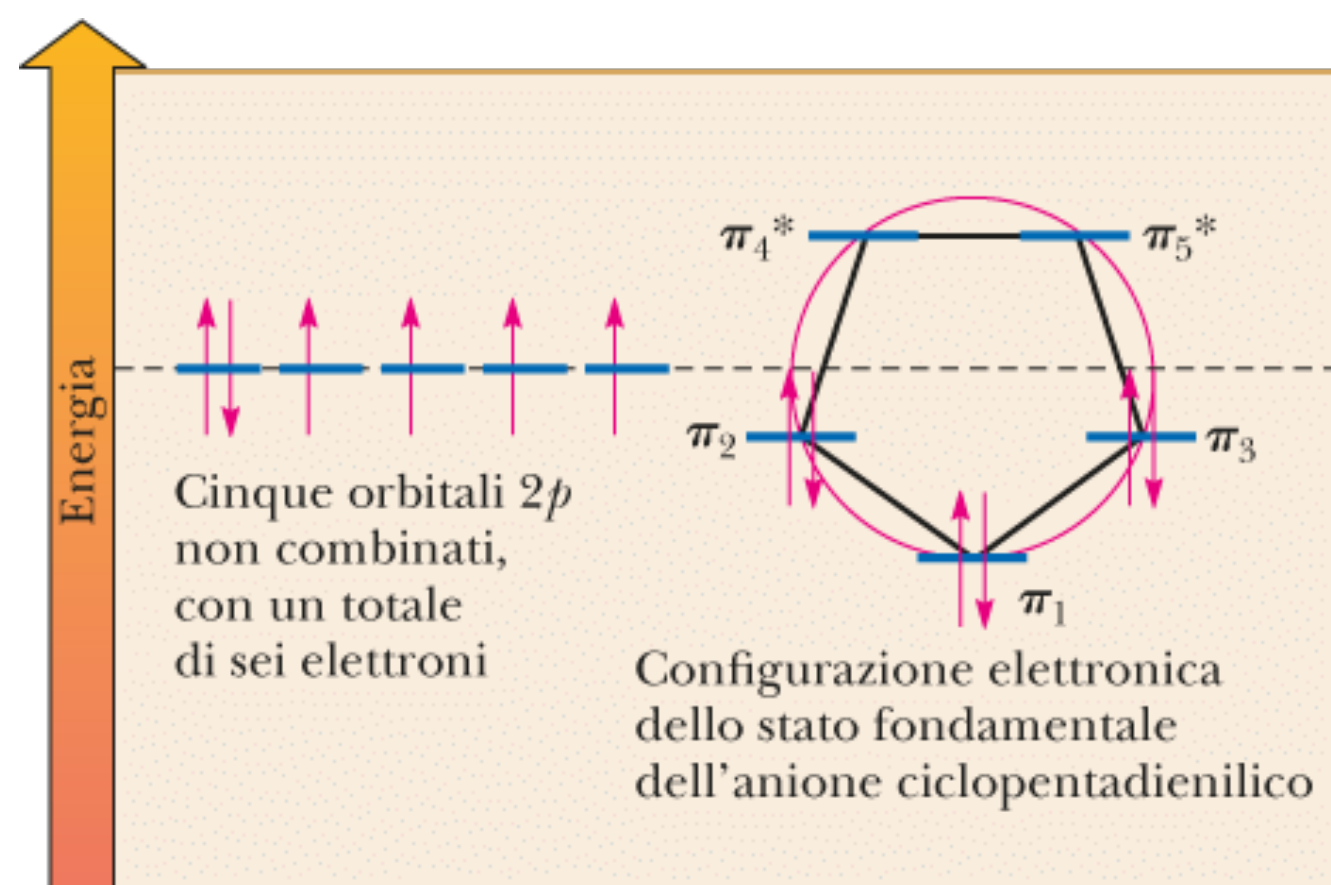
Costruire un diagramma di energia dei MO per l'anione ciclopentadienilico e descrivere la configurazione elettronica del suo stato fondamentale



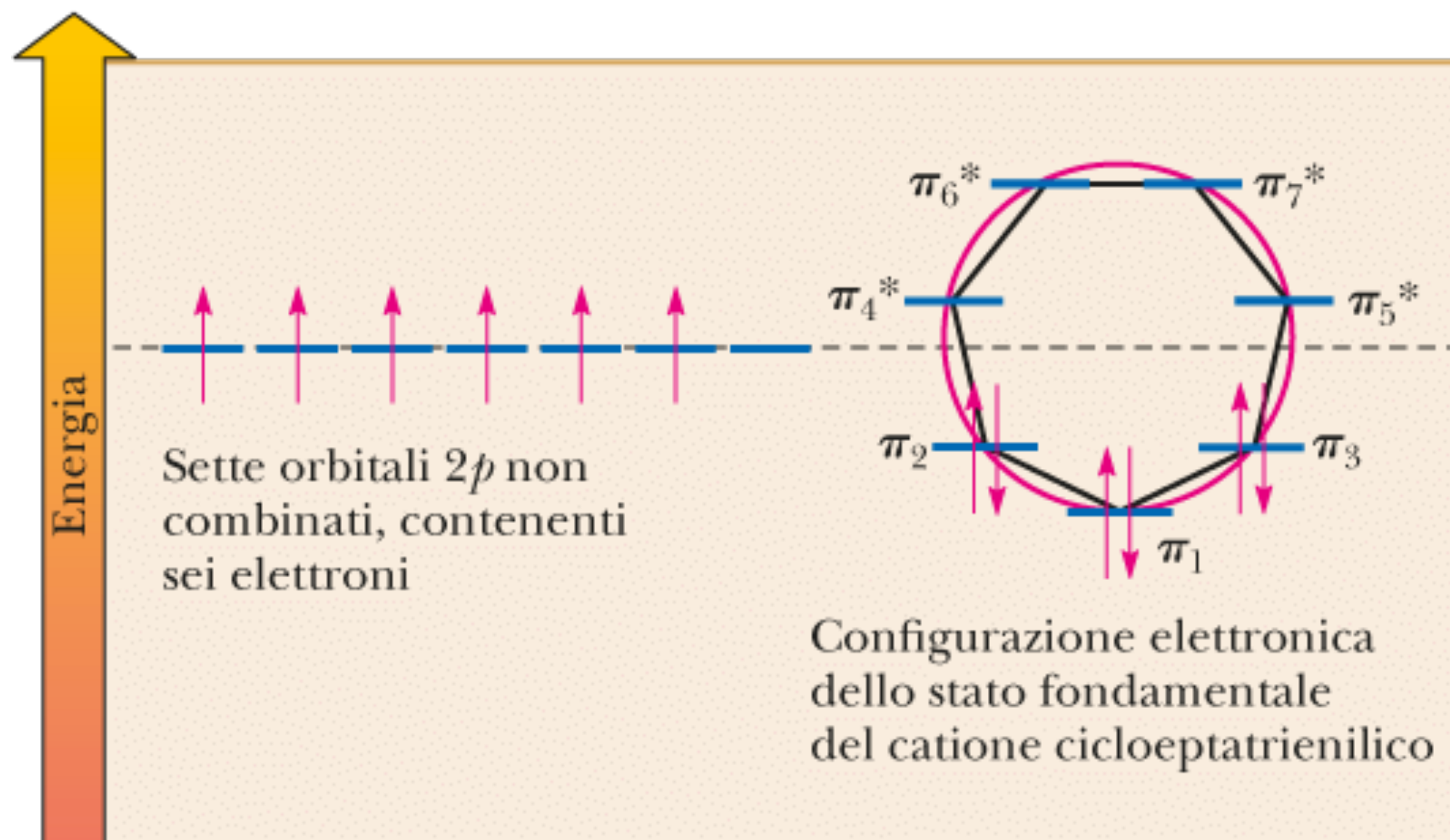
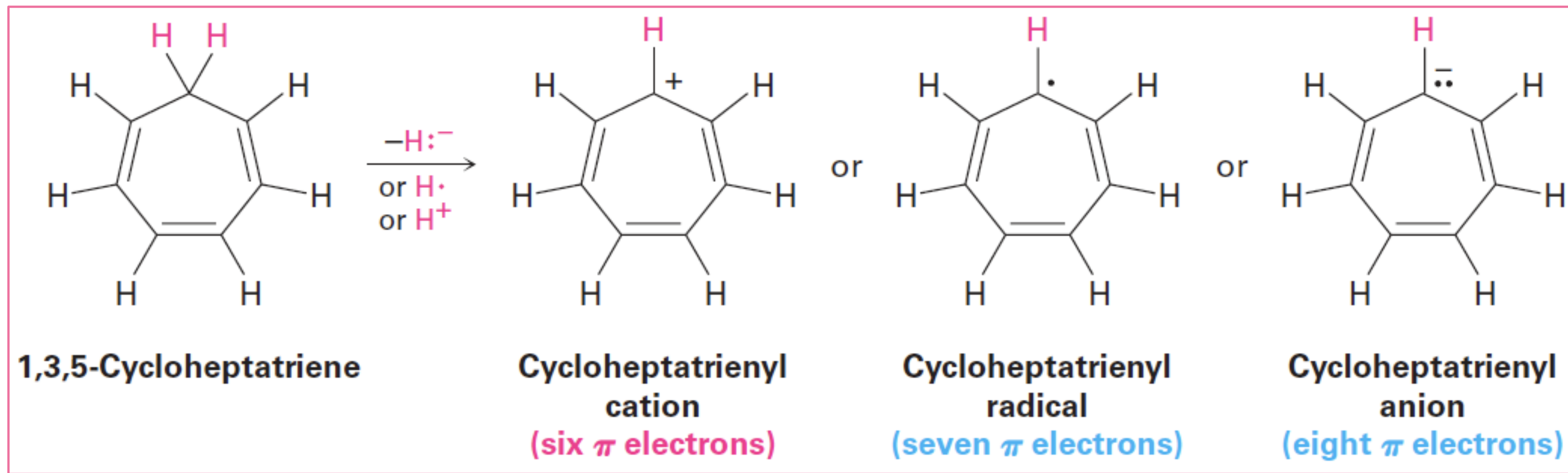
L'anione ciclopentadienilico è aromatico.



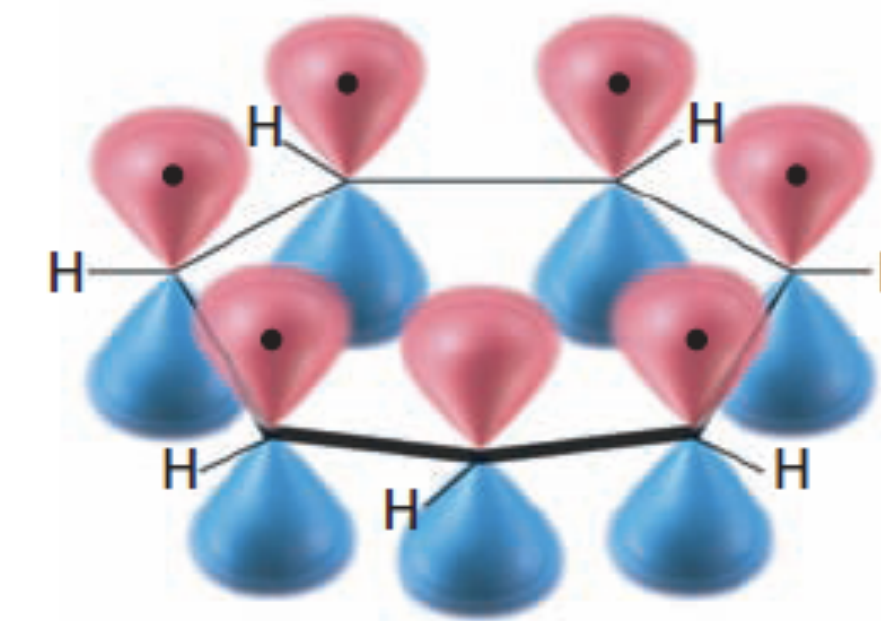
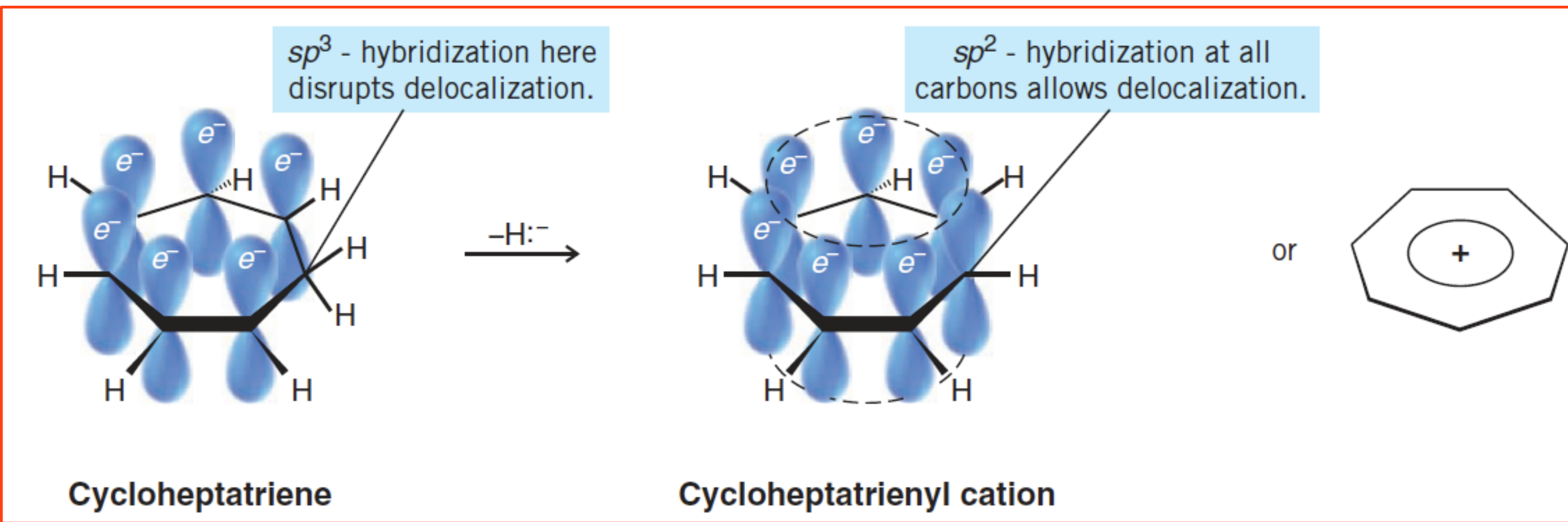
L'evidenza della stabilità di questo anione è rappresentata dal fatto che il ciclopentadiene ha un pKa prossimo a 16.0, che lo rende l'idrocarburo più acido che si conosca



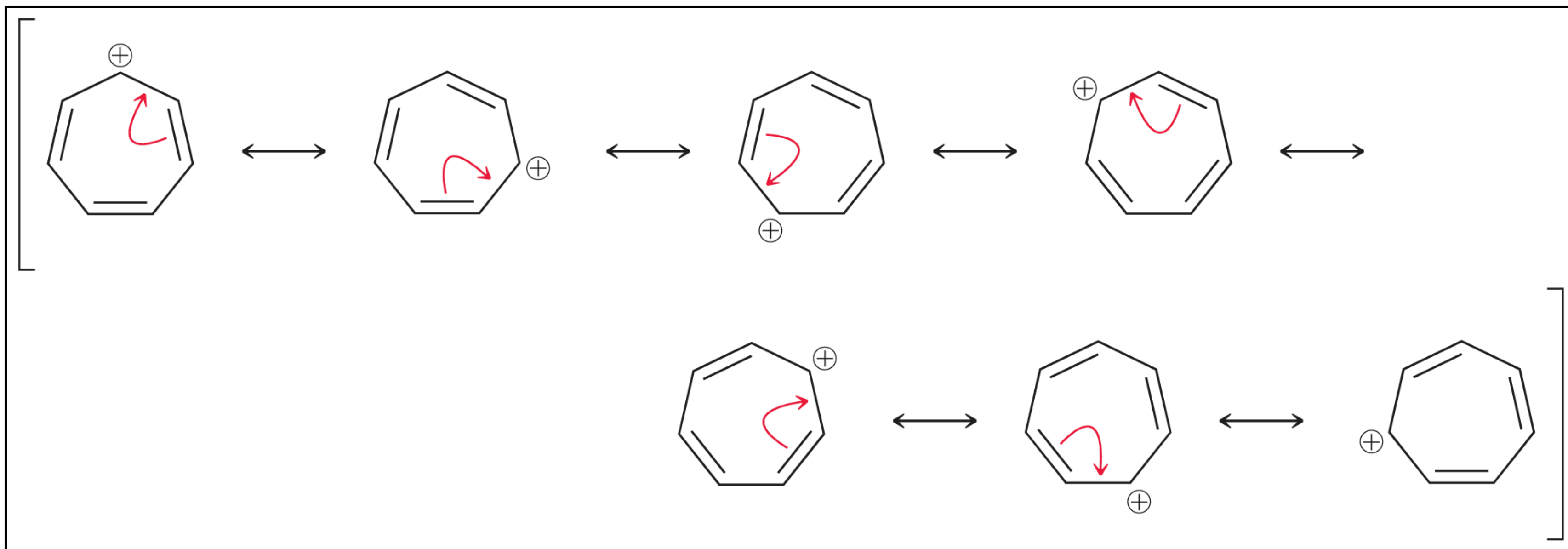
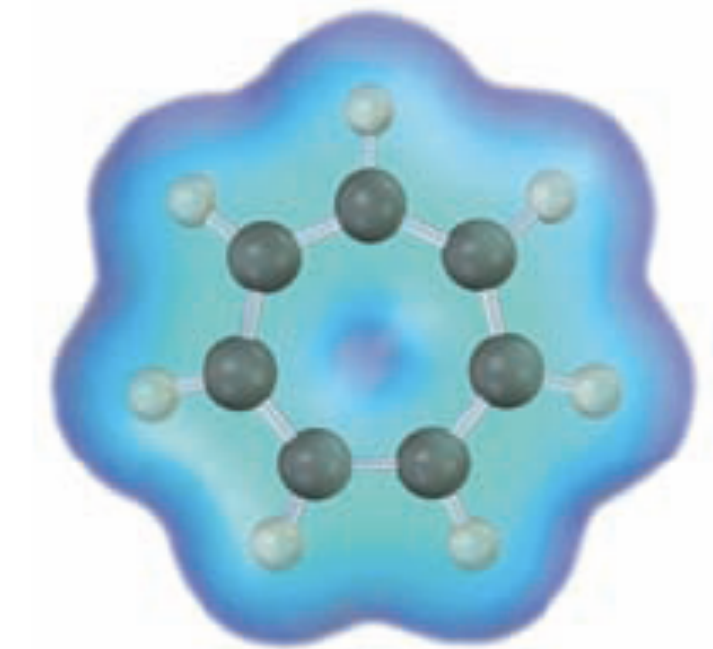
Catione cicloeptatrienilico (ione tropilio) (aromatico).



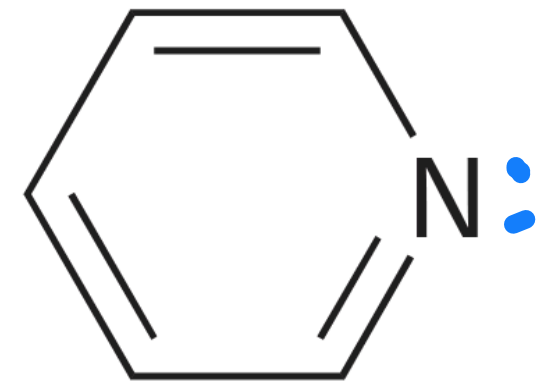
Catione cicloeptatrienilico (ione tropilio) è aromatico è planare e ha sei elettroni π in sette orbitali 2p, uno per ciascun atomo di carbonio dell'anello. Esso può essere rappresentato come ibrido di risonanza di sette strutture limite equivalenti



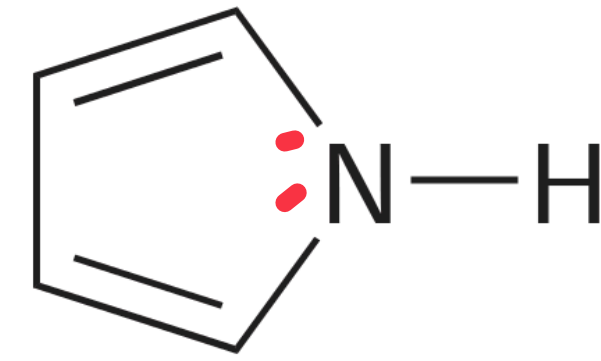
Cycloheptatrienyl cation
six π electrons



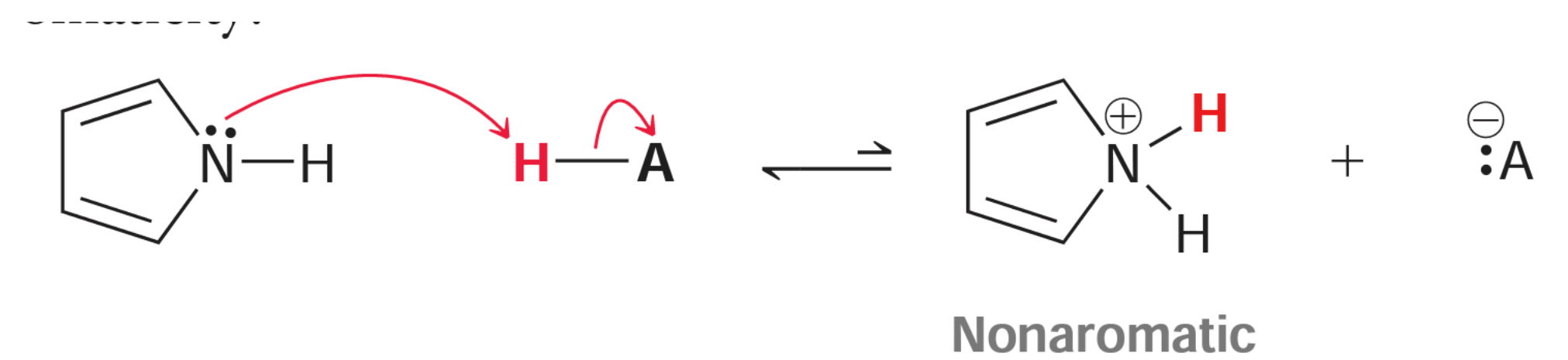
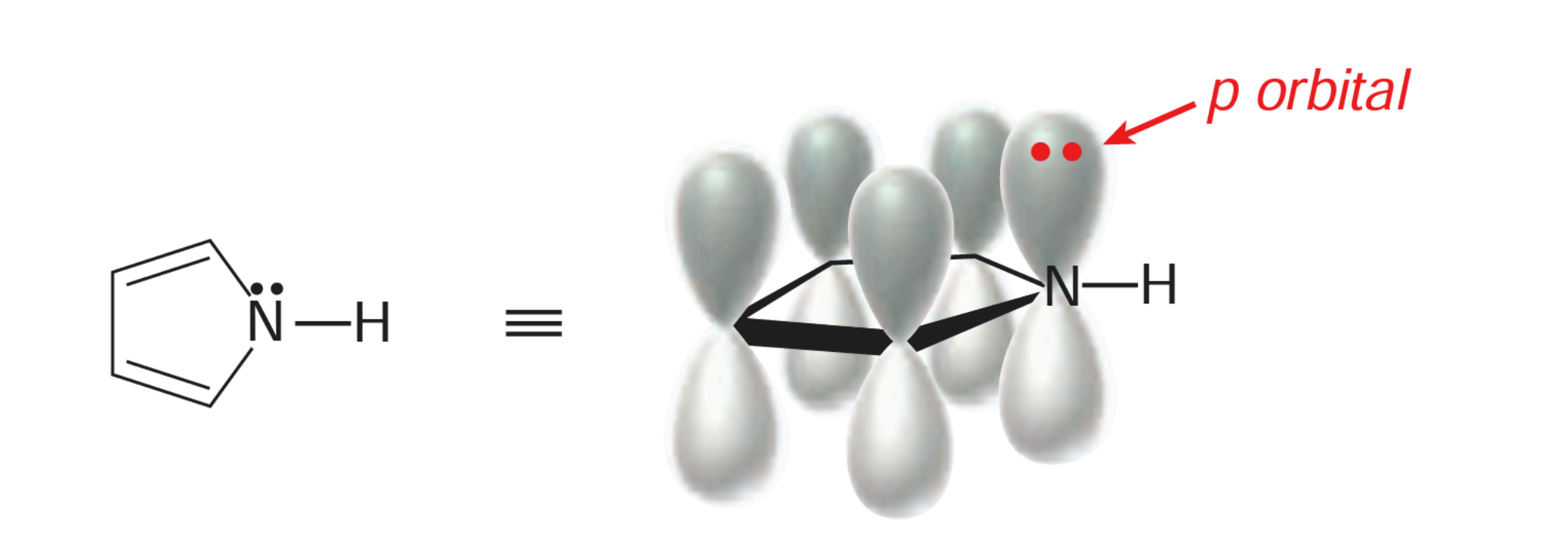
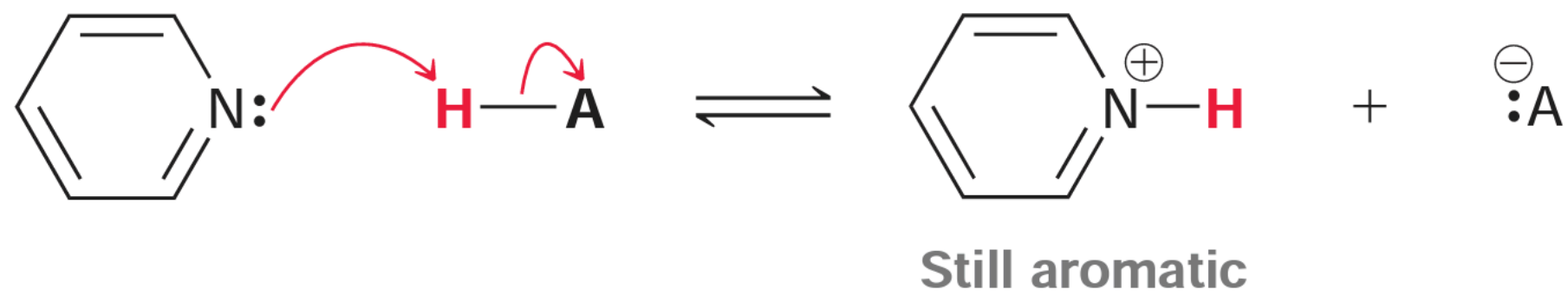
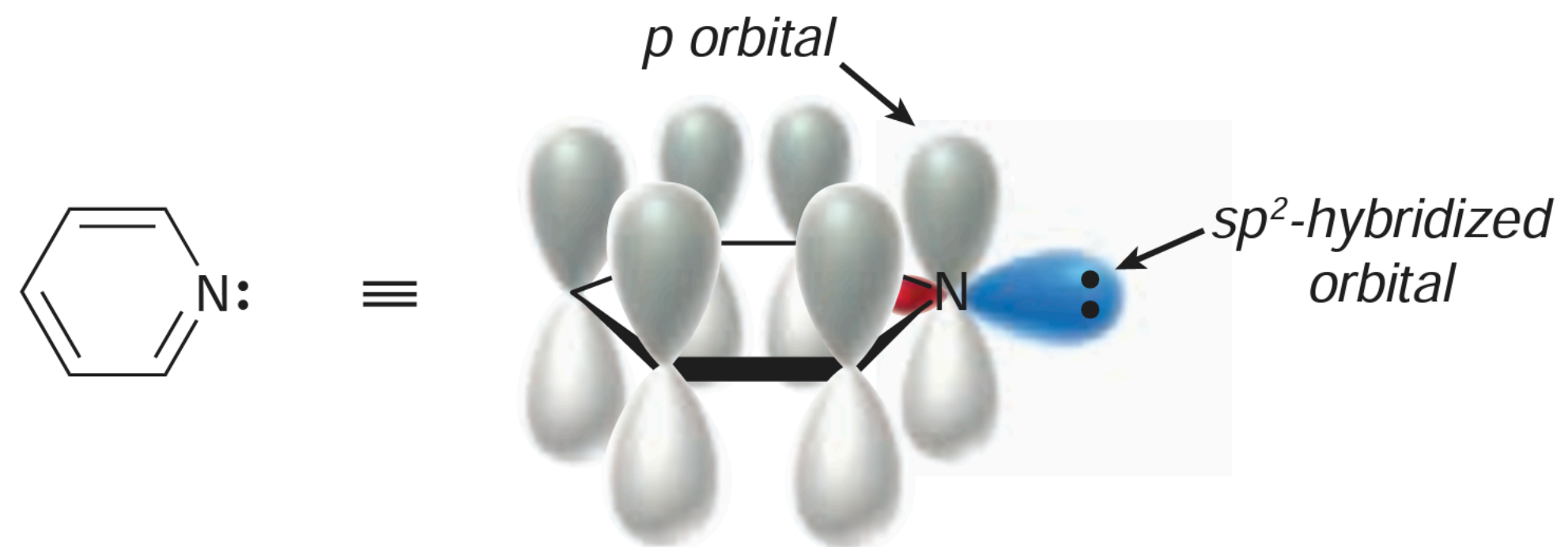
Eterociclici aromatici: Piridina e Pirrolo



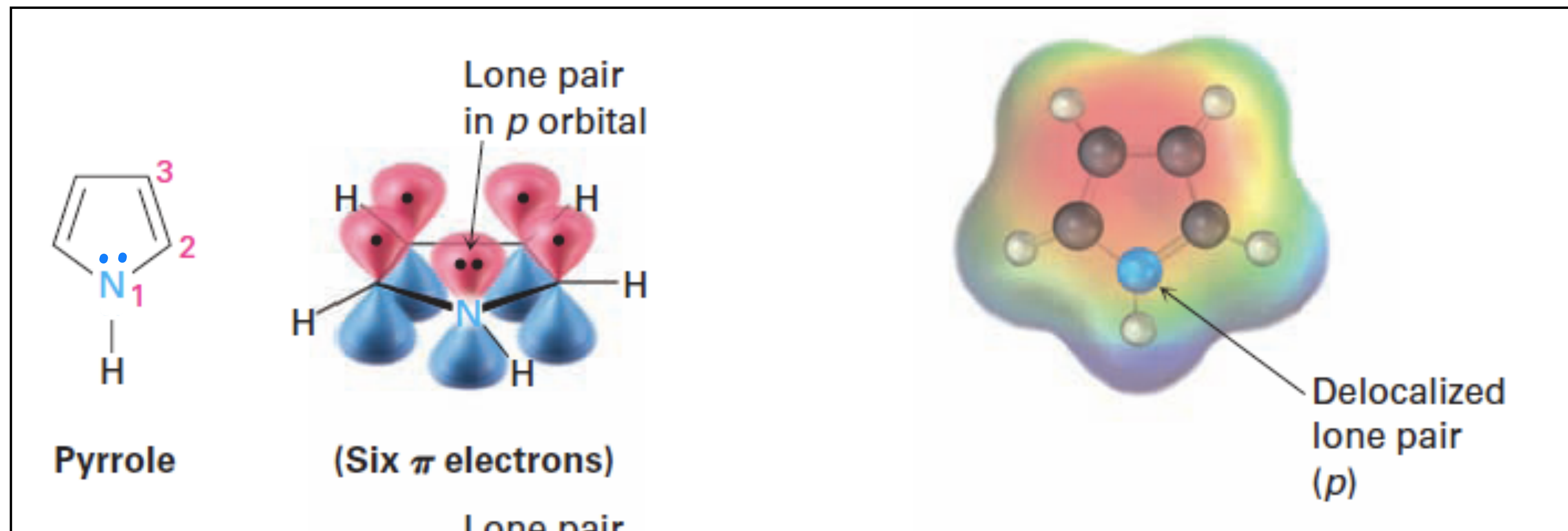
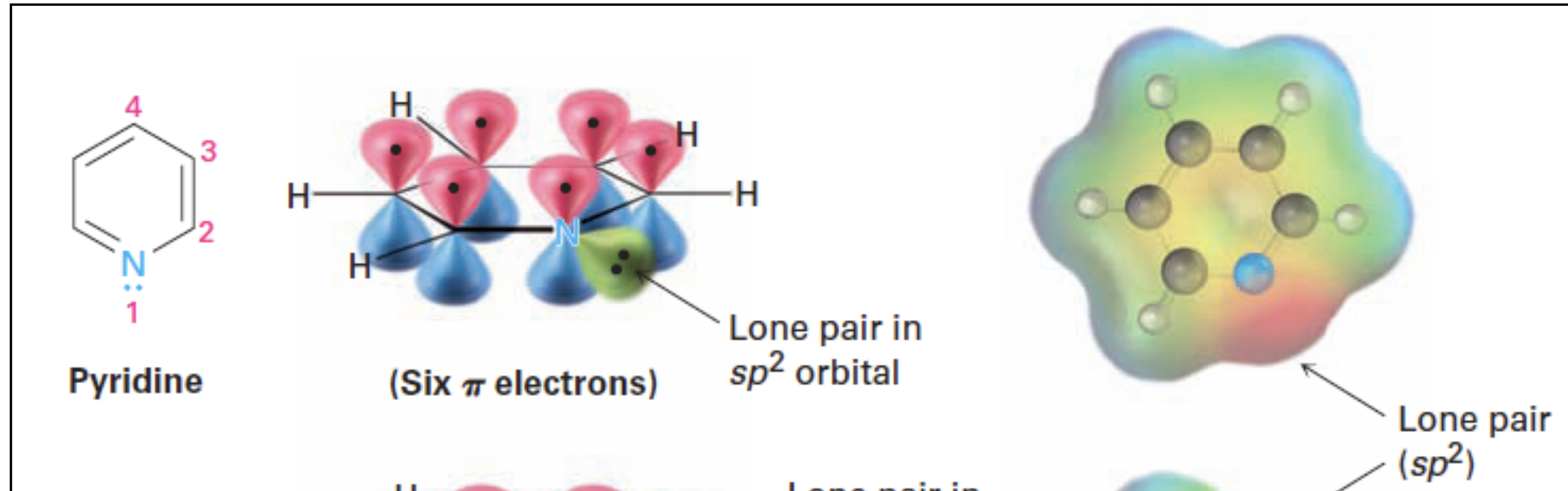
Pyridine



Pyrrole



Eterociclici aromatici: Piridina e Pirrolo



Eterociclici aromatici: Piridina e Pirimidina

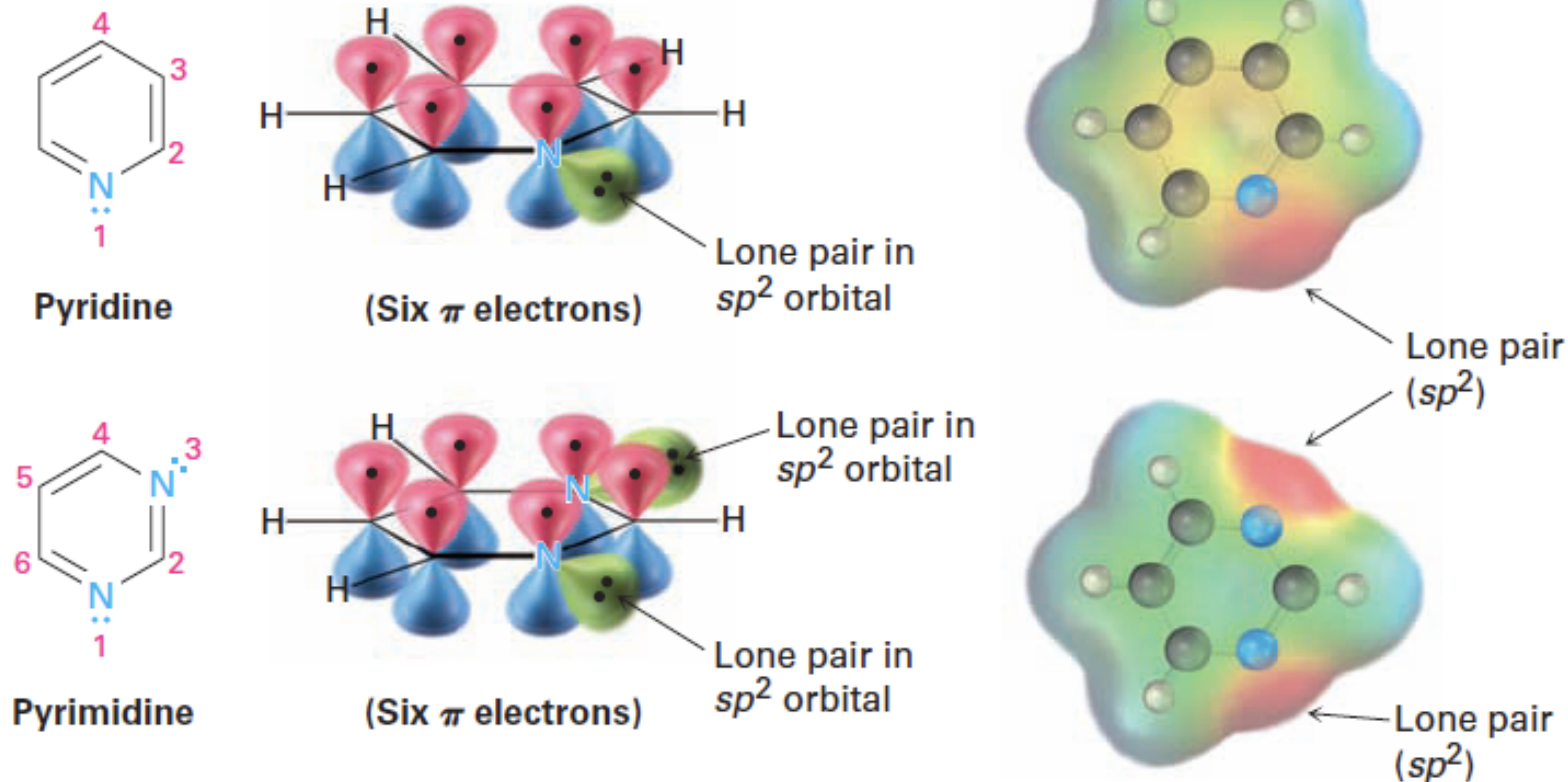


Figure 15.8 Pyridine and pyrimidine are nitrogen-containing aromatic heterocycles with π electron arrangements like that of benzene. Both have a lone pair of electrons on nitrogen in an sp^2 orbital in the plane of the ring.

Eterociclici aromatici: Pirrolo e Imidazolo

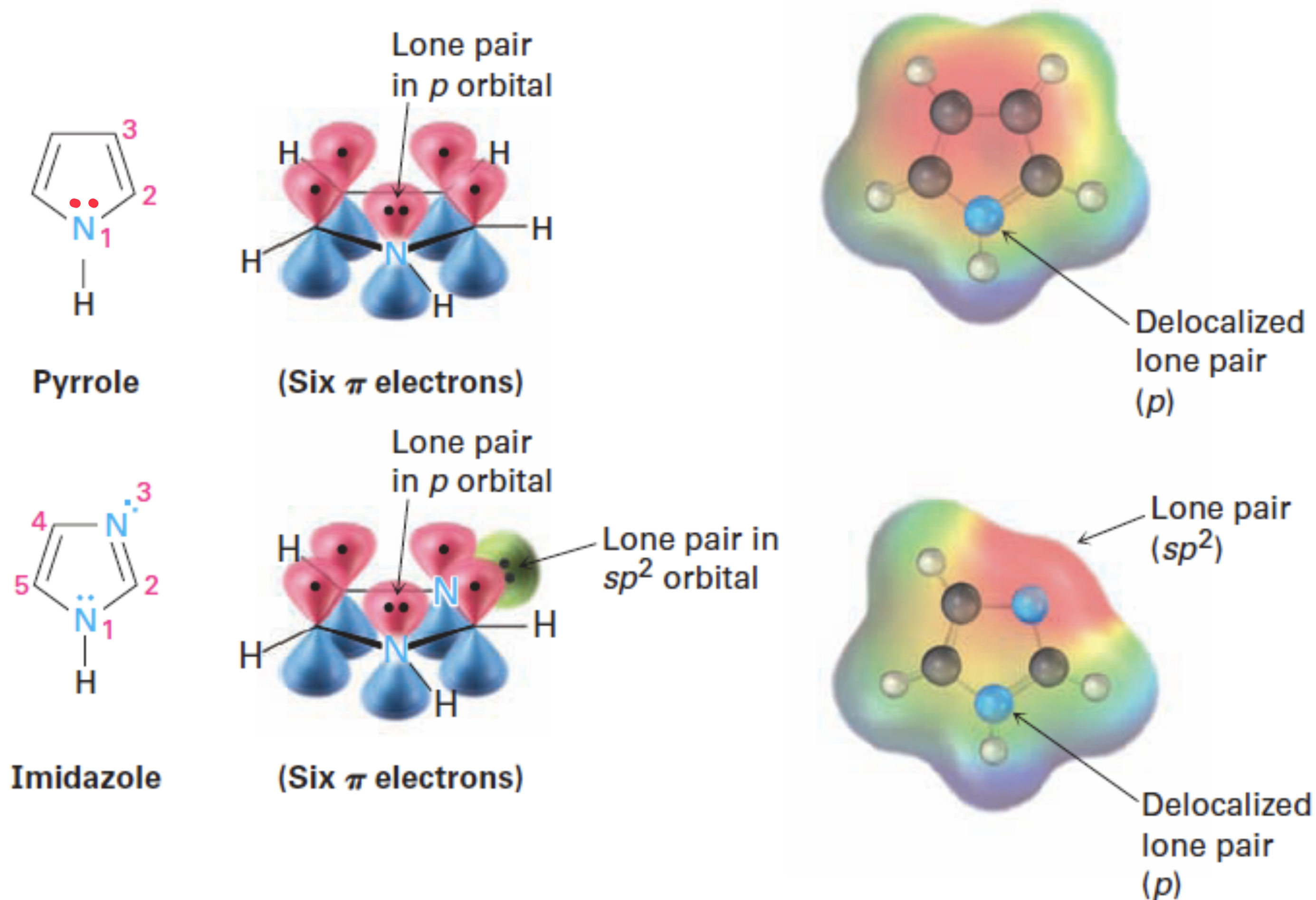
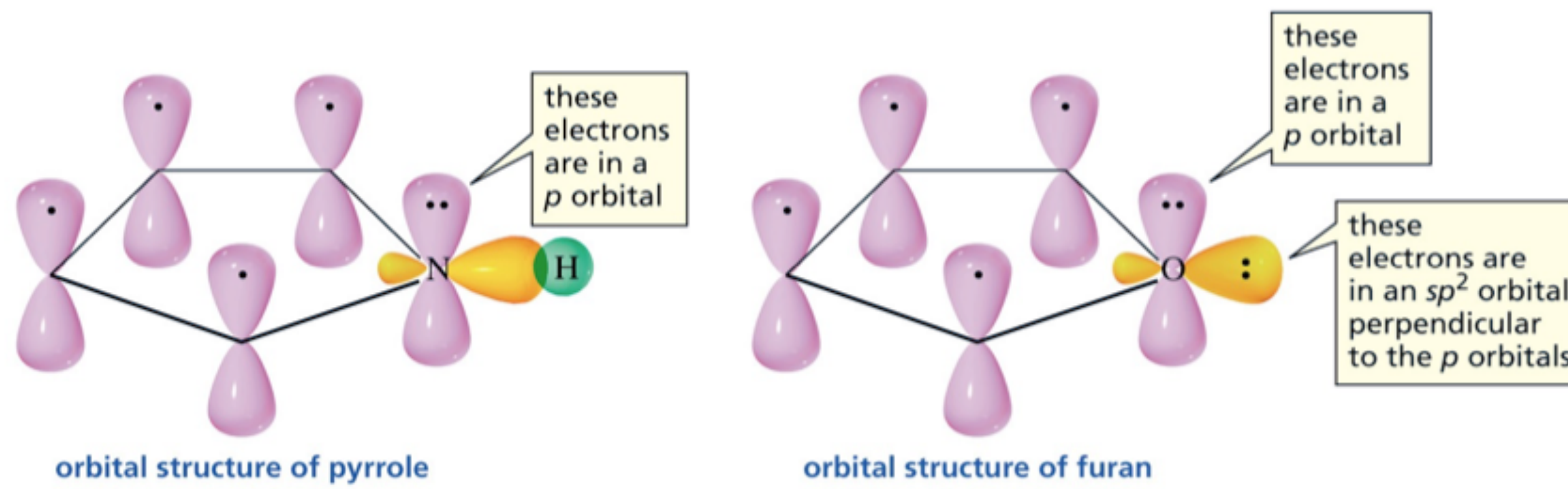
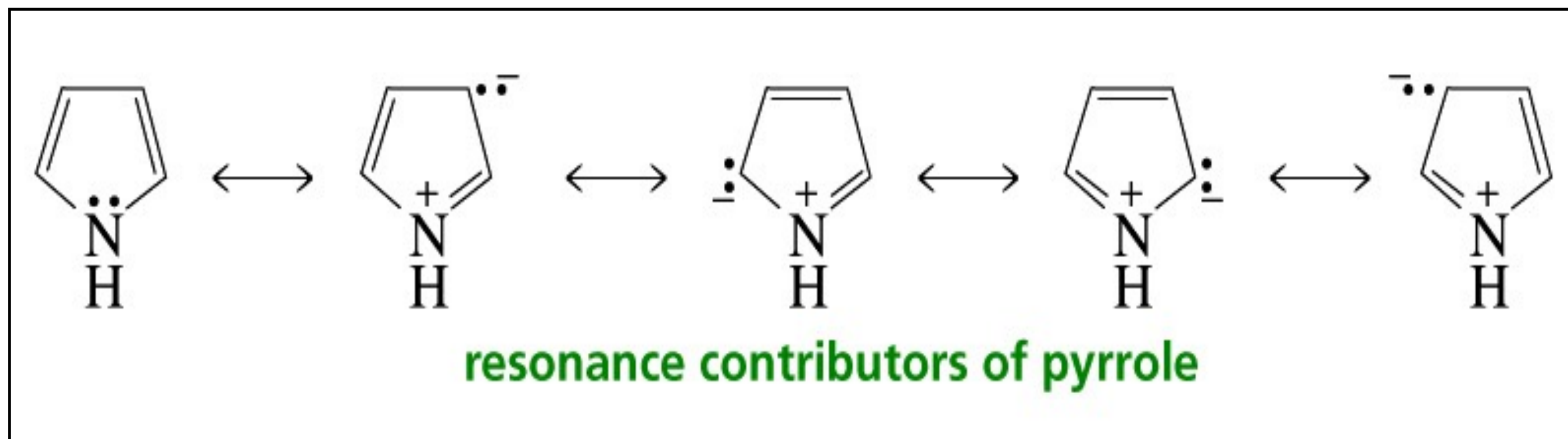
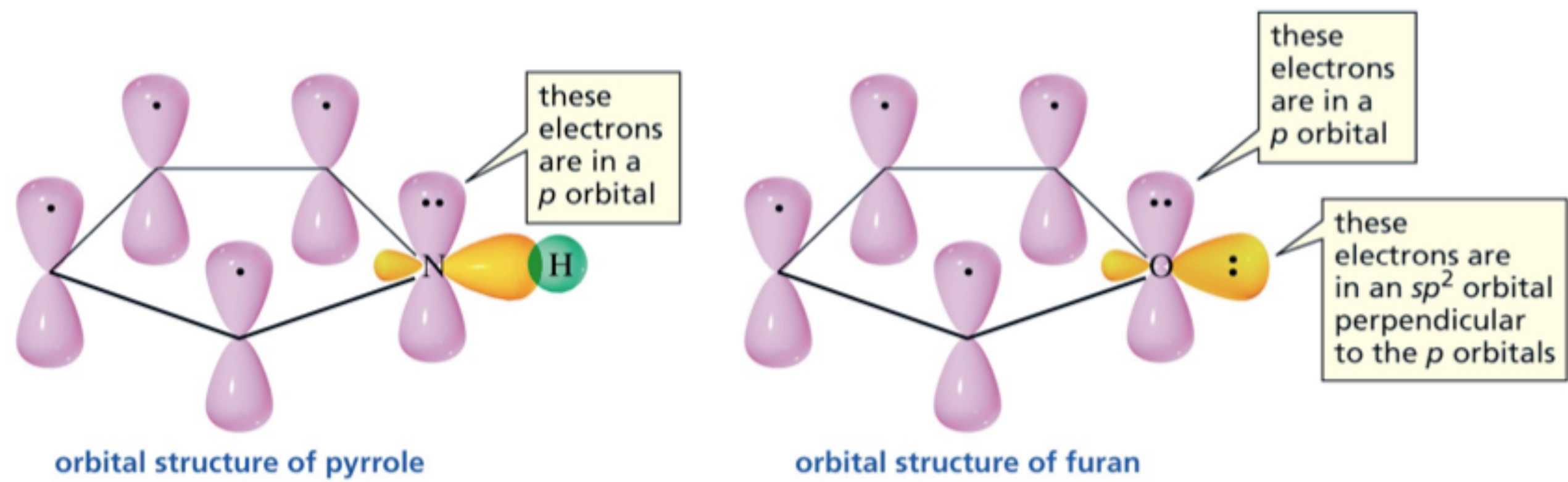


Figure 15.9 Pyrrole and imidazole are five-membered, nitrogen-containing heterocycles but have six π electron arrangements like that of the cyclopentadienyl anion. Both have a lone pair of electrons on nitrogen in a *p* orbital perpendicular to the ring.

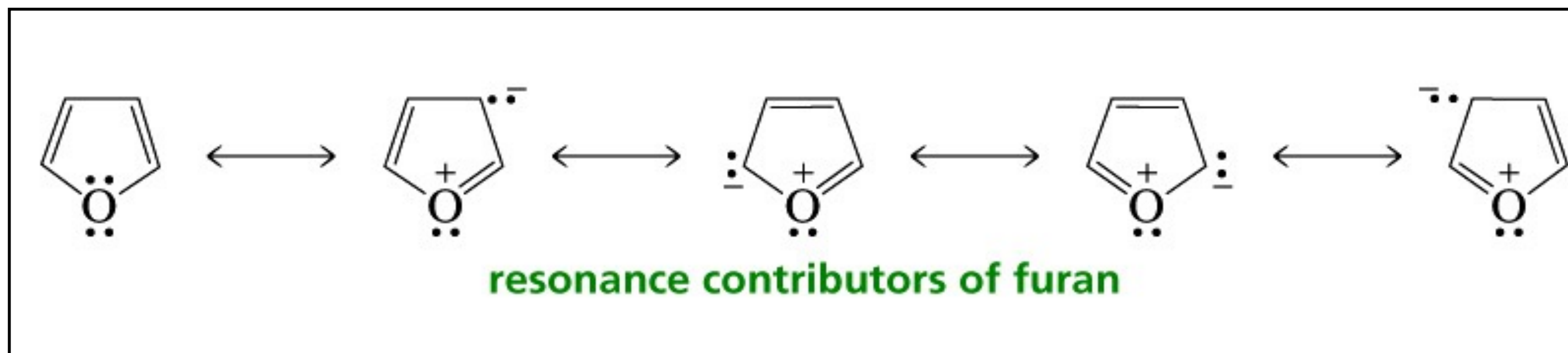
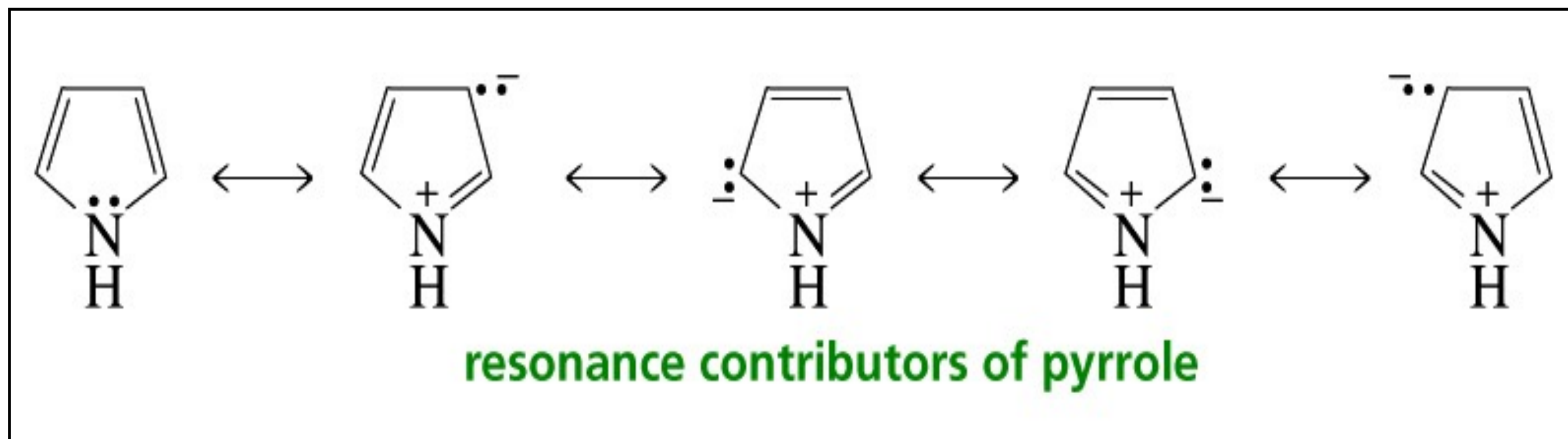
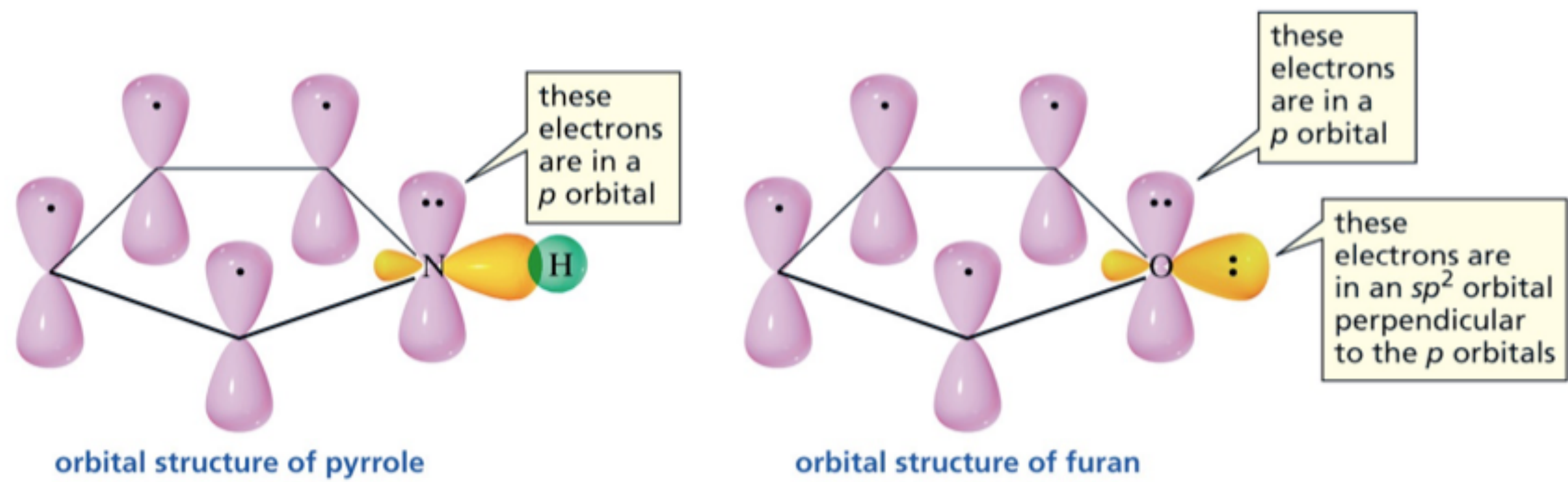
Eterociclici aromatici: Pirrolo e Furano

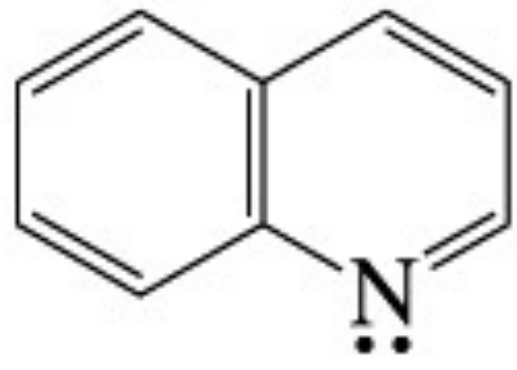


Eterociclici aromatici: Pirrolo e Furano

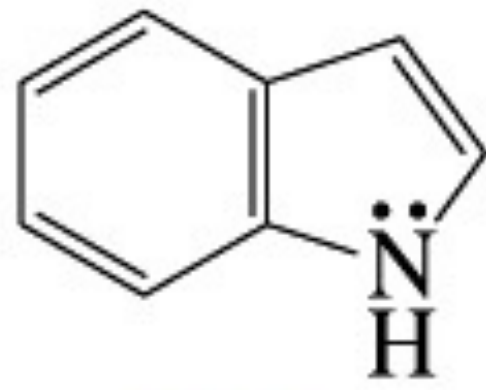


Eterociclici aromatici: Pirrolo e Furano





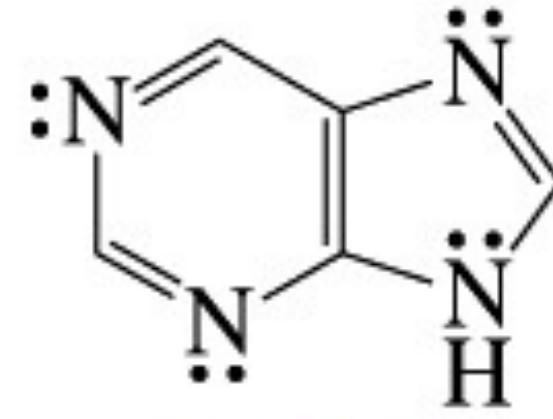
quinoline



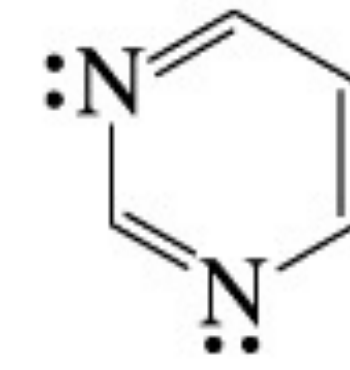
indole



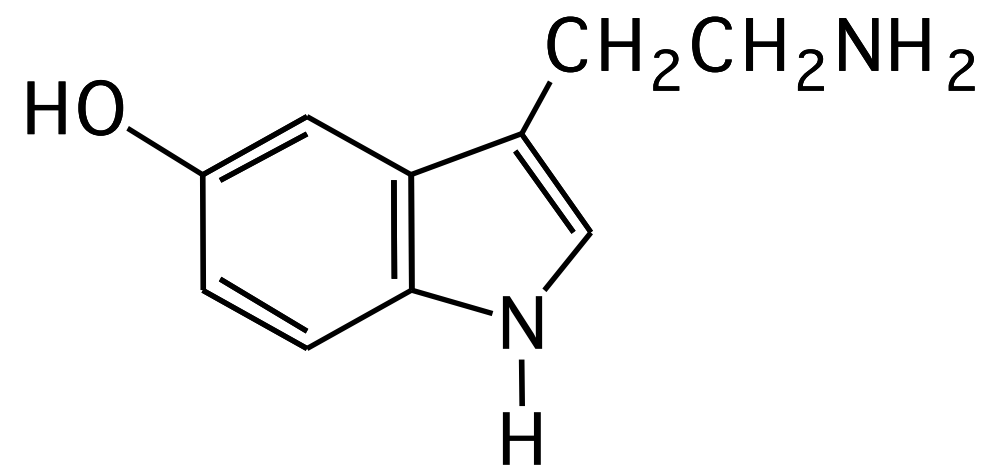
imidazole



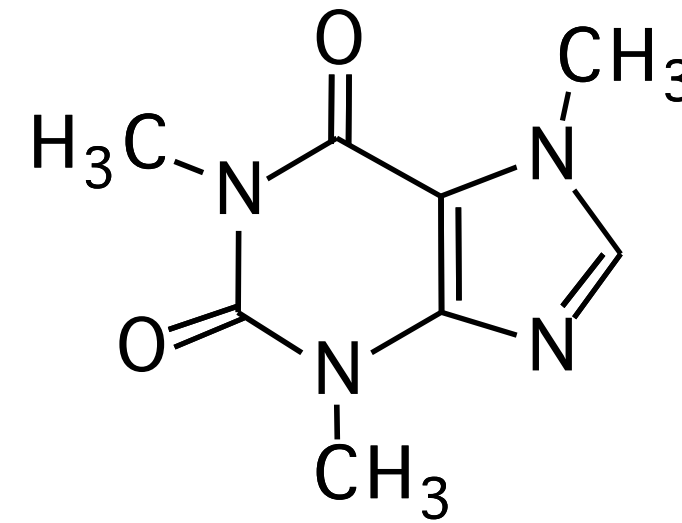
purine



pyrimidine



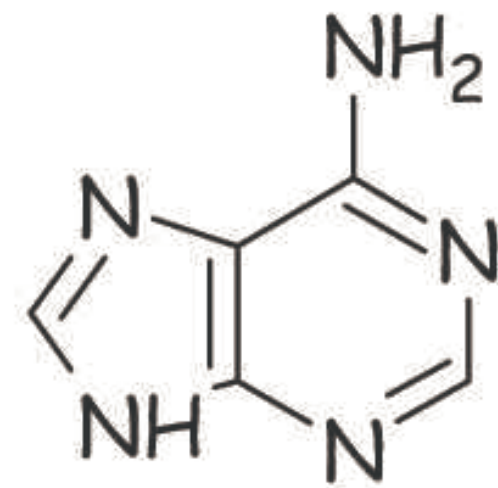
Serotonin
(a neurotransmitter)



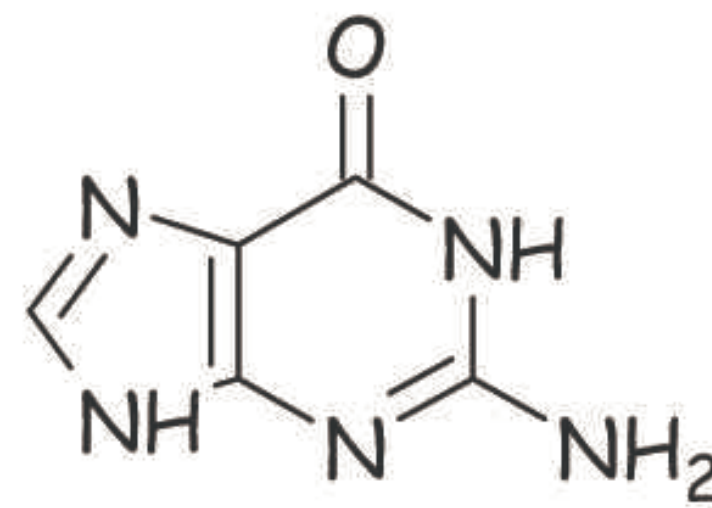
Caffeine

Basi azotate

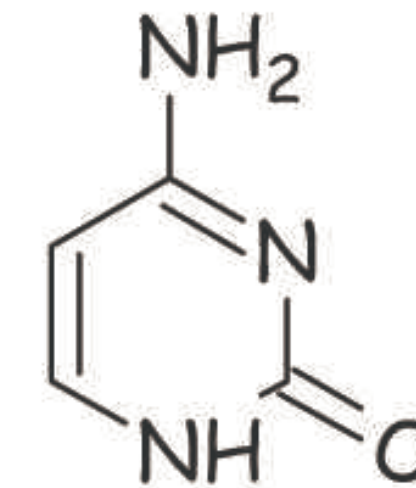
Basi puriniche



Adenina

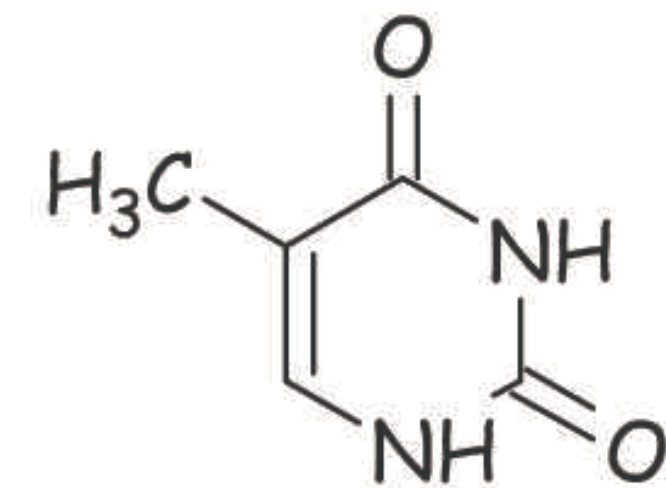


Guanina

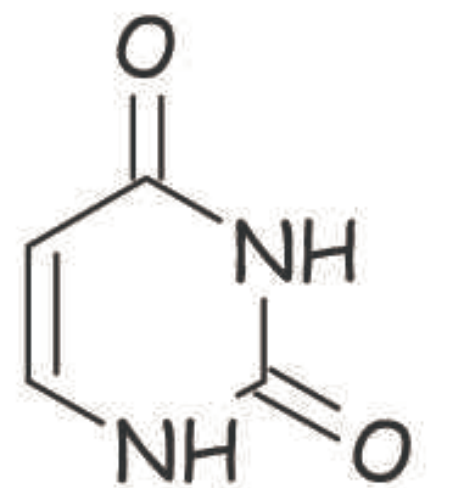


Citosina

Basi pirimidiniche



Timina



Uracile

ACIDI NUCLEICI

Acido desossiribonucleico
(DNA)

Acido ribonucleico
(RNA)

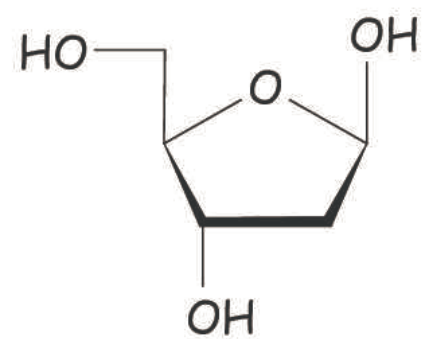
Il **DNA** codifica le informazioni ereditarie dell'organismo, controlla la crescita e la divisione delle cellule. Le informazioni genetiche contenute nel DNA vengono trascritte nell'**RNA** e tradotte per la sintesi delle proteine necessarie per le funzioni cellulari

Macromolecole polimeriche lineari \Rightarrow catene poliesteri di acido fosforico e un monosaccaride

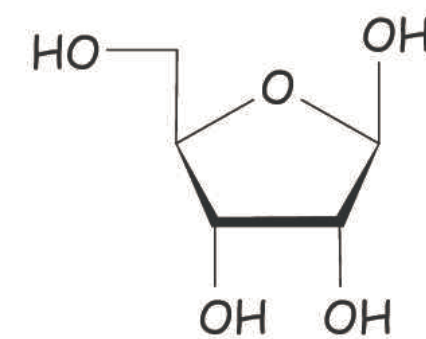
Unità monomerica: **nucleotide**

- Monosaccaride a 5 atomi di carbonio in forma furanosica
- Base eterociclica, purinica o pirimidinica
- Acido fosforico

Monosaccaridi



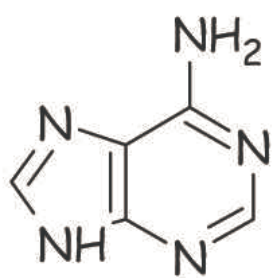
2'-desossi-D-ribosio (DNA)



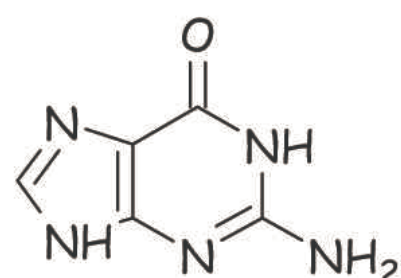
D-ribosio (RNA)

Basi azotate

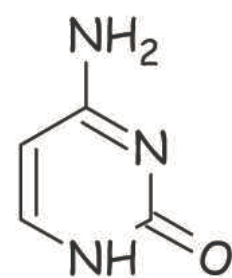
Basi puriniche



Adenina

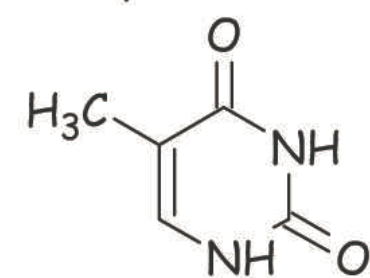


Guanina

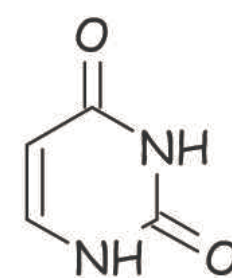


Citosina

Basi pirimidiniche

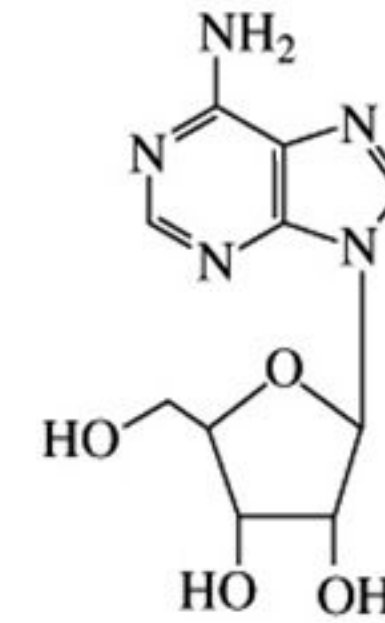


Timina

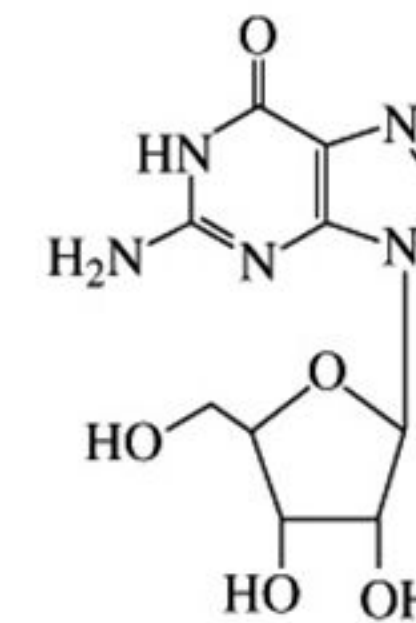


Uracile

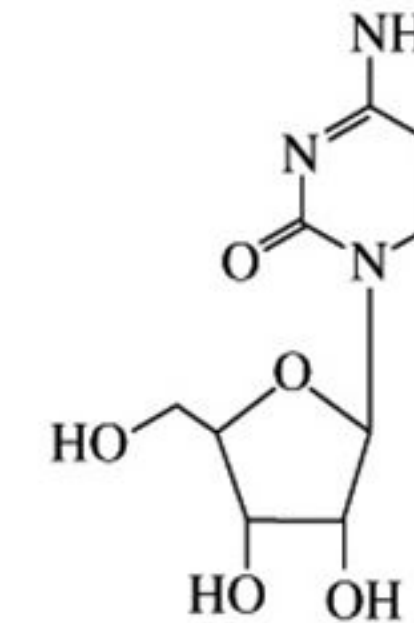
Acidi nucleici: nucleosidi



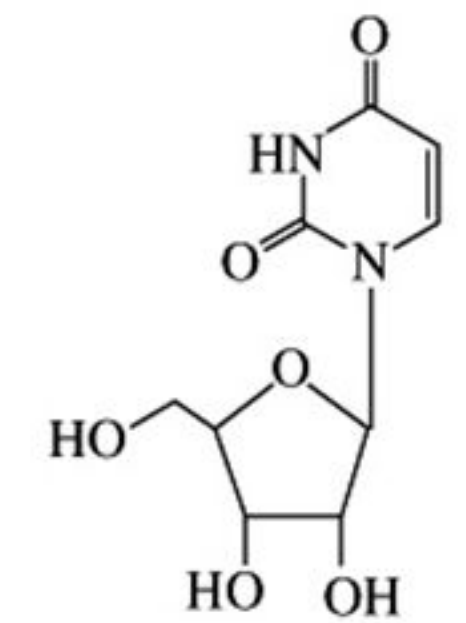
adenosine



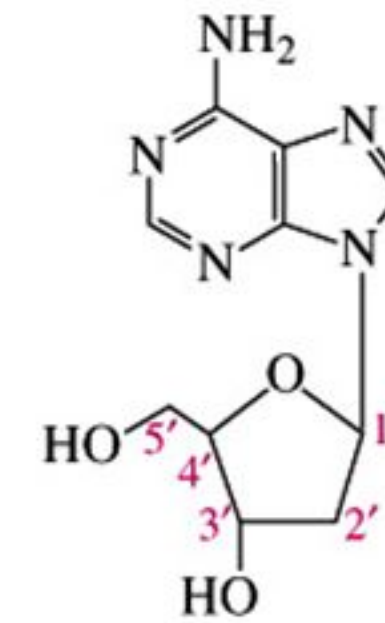
guanosine



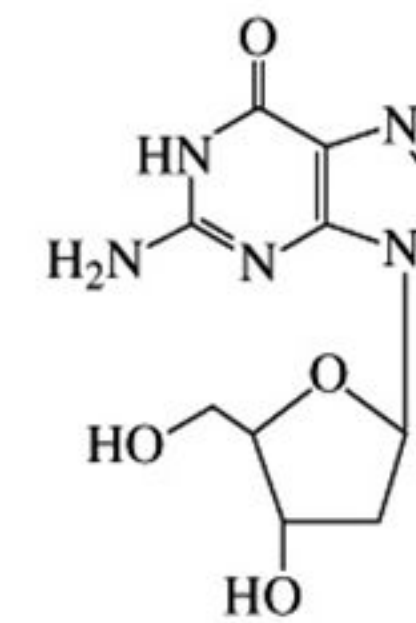
cytidine



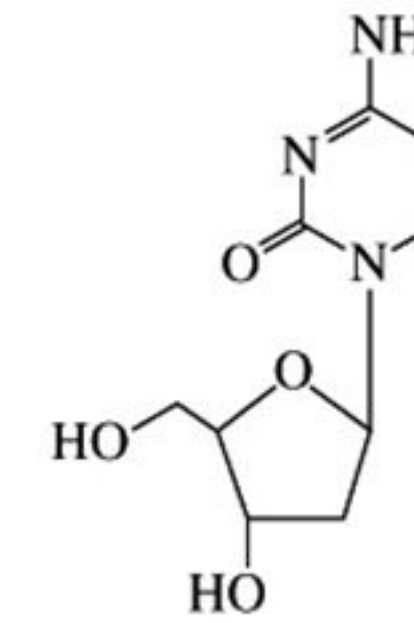
uridine



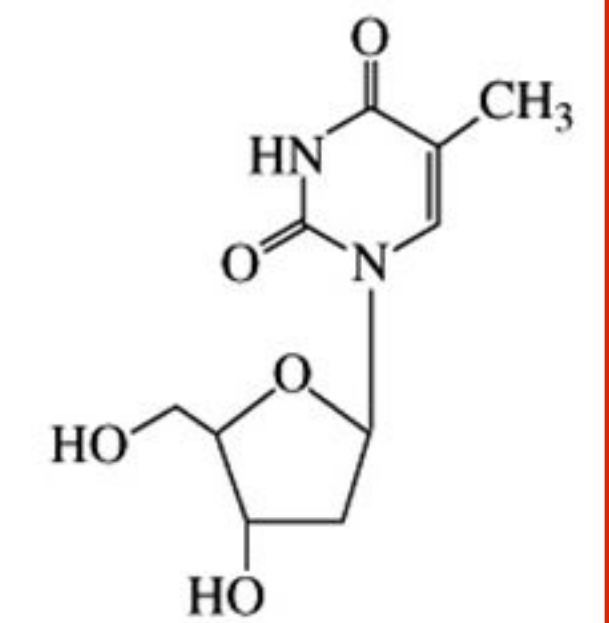
2'-deoxyadenosine



2'-deoxyguanosine



2'-deoxycytidine



thymidine

11. Delocalizzazione elettronica e aromaticità

- (1) Delocalizzazione elettronica e suo effetto su stabilità, pKa e prodotti di una reazione
- (2) I legami del benzene, strutture limite di risonanza e ibrido di risonanza.
- (3) Predire la stabilità delle strutture di risonanza. Stabilità dei dieni, dei cationi allilici e benzilici.
- (4) Effetto della delocalizzazione elettronica sul pKa.
- (5) Donazione elettronica per risonanza in un anello benzenico sostituito.
- (6) Attrazione elettronica per risonanza dall'anello benzenico sostituito.
- (7) ~~Addizione elettrofila 1,2 ed 1,4 ai dieni coniugati.~~
- (8) Criteri di aromaticità e Regola di Hückel.
- (9) Aromaticità secondo la teoria degli orbitali molecolari (regola di Frost).
- (10) Composti eterociclici aromatici