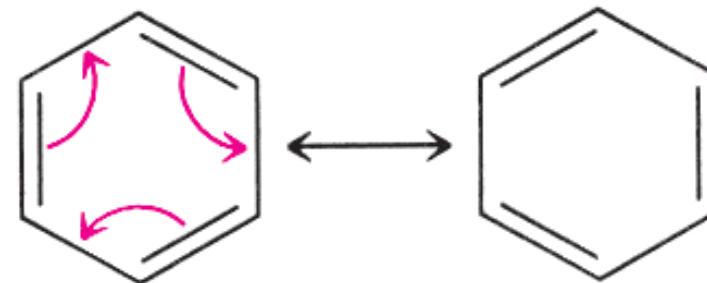
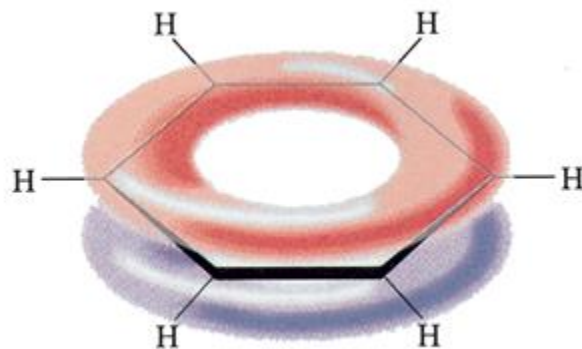
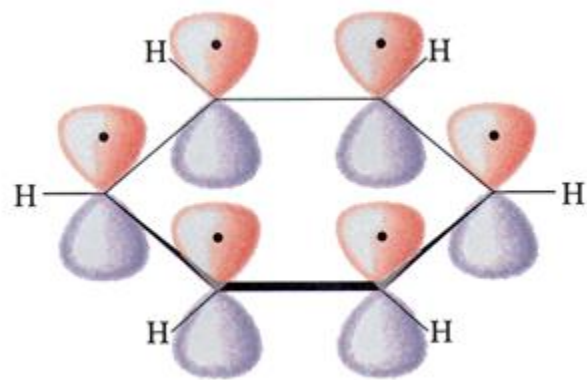


Tutti i carboni sono ibridati sp^2

I legami C-C sono tutti uguali



Concetto di aromaticità

Molti composti, oltre al benzene, mostrano un carattere aromatico, cioè un comportamento di stabilità chimica simile al benzene.

E. Huckel definì i criteri affinché un composto possa definirsi aromatico

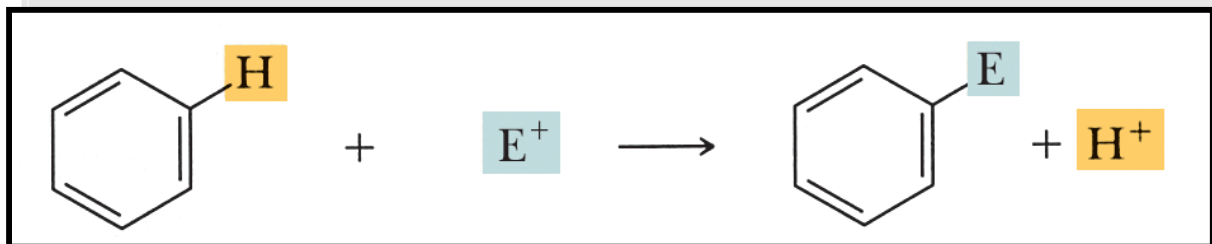
Nuvola
elettronica
 π ininterrotta

1. Deve essere ciclico
2. Deve essere planare
3. Deve avere tutti gli atomi dell'anello ibridati sp^2
4. Deve avere elettroni π in numero pari a: $(4n + 2)$

(n = numero intero positivo, compreso lo zero)

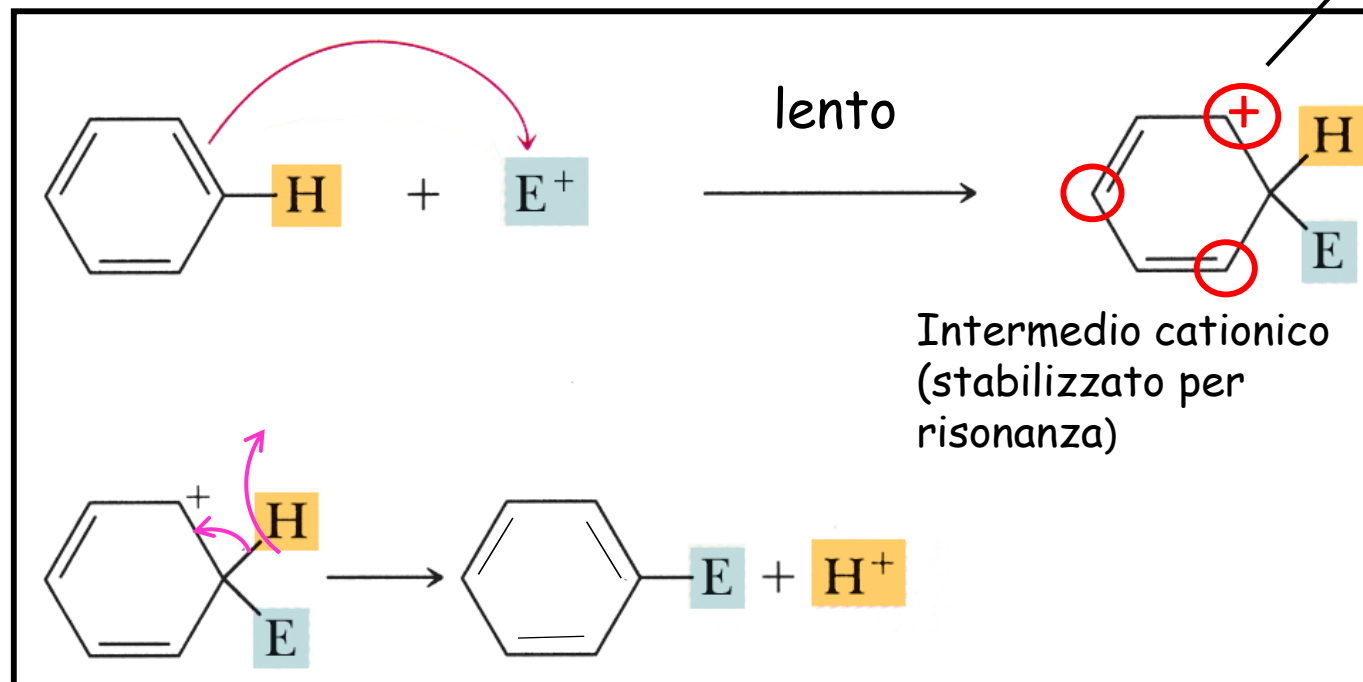
(Numero dispari di coppie di elettroni π)

Sostituzione Elettrofila Aromatica (SEA)

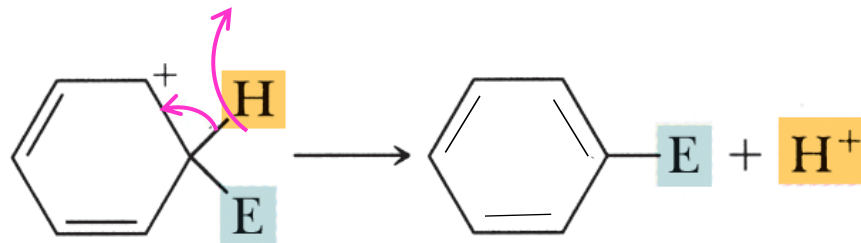


ESERCITARSI A SCRIVERE LE 3
STRUTTURE DI RISONANZA
DELL'INTERMEDIO
CARBOCATIONICO CON I
MOVIMENTI DI FRECCIE

Stadio 1
Attacco dell' E^+ al
sistema π

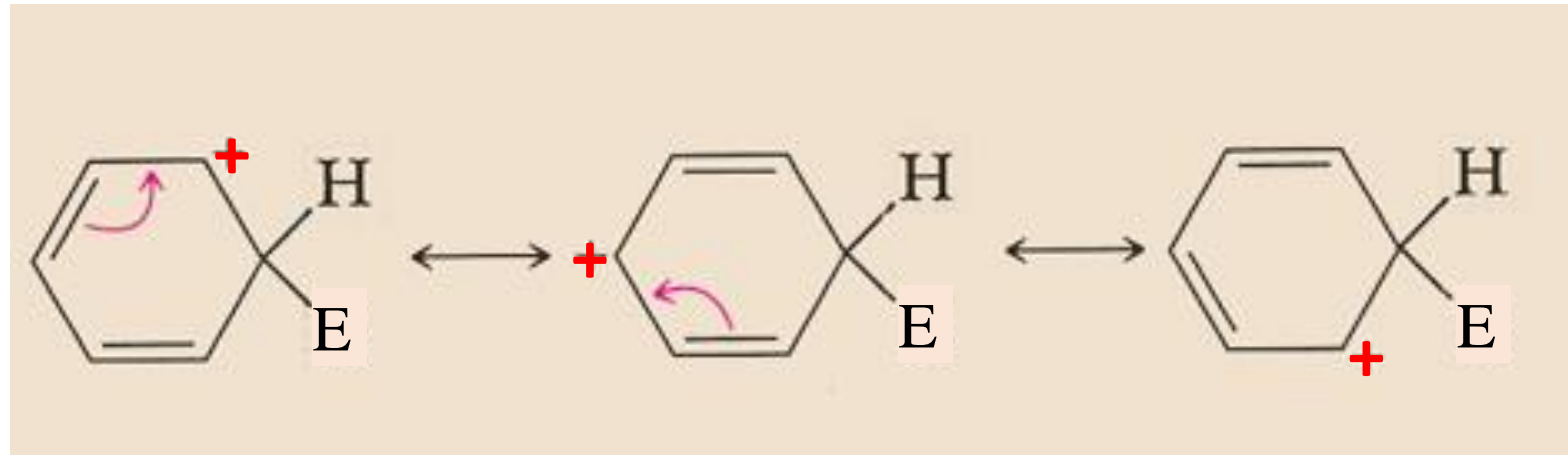


Stadio 2
Espulsione del protone
e ripristino del sistema
aromatico

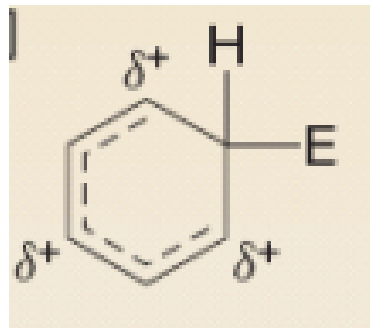


I cinque tipi di reazione di sostituzione elettrofila aromatica differiscono solo per la natura dell'elettrofilo (E^+) e per il modo con cui quest'ultimo è generato.

Intermedio carbocationico formato nello stadio lento

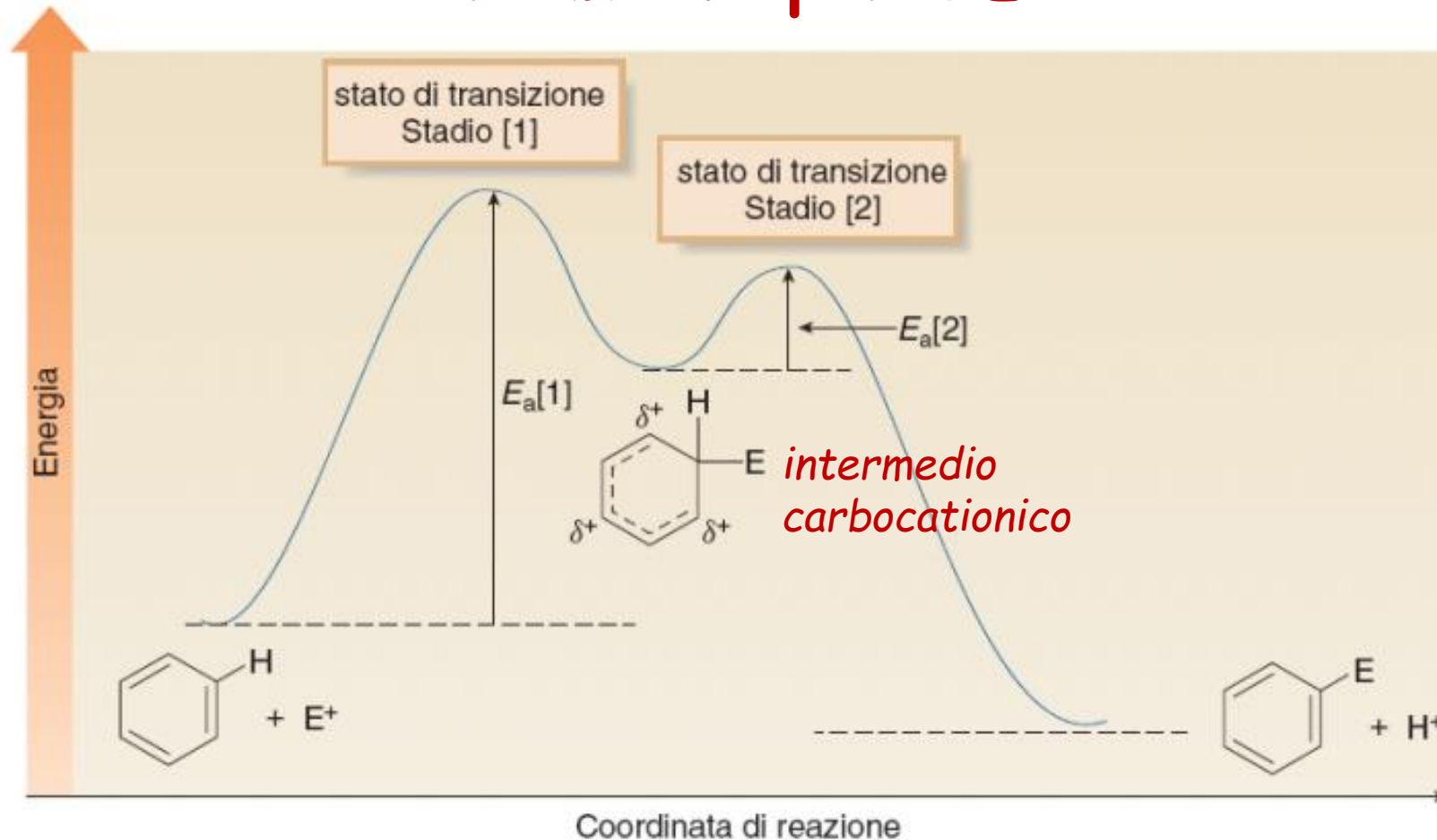


La carica positiva dell'intermedio carbocationico non è localizzata su un singolo atomo di C ma delocalizzata in tre posizioni dell'anello (le 2 orto e la para rispetto all'attacco dell'elettrofilo)



Si può rappresentare anche così. Quindi una carica positiva delocalizzata su tre posizioni significa che ciascuno dei 3 C avrà $1/3$ di carica +

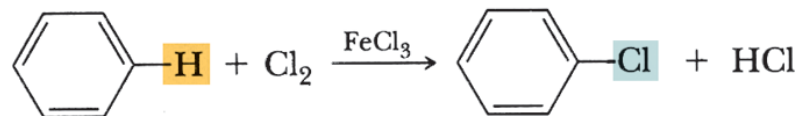
Grafico dell'Energia in funzione della coordinata di reazione per SEA



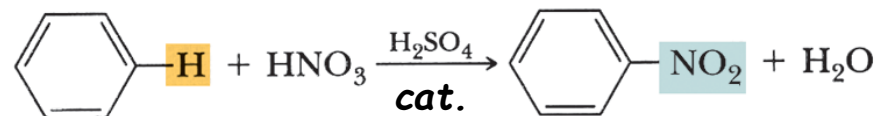
Stadio [1] = stadio lento, stadio che controlla la velocità di reazione
Stadio [2] = stadio veloce (ripristino dell'aromaticità)

Reazioni del Benzene: Sostituzione Elettrofila Aromatica

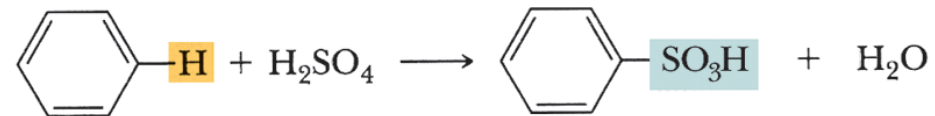
Clorurazione



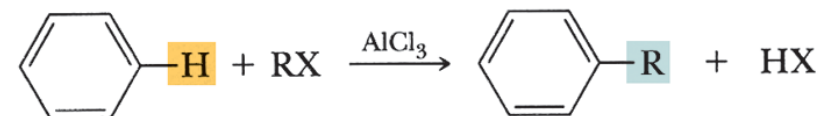
Nitrazione



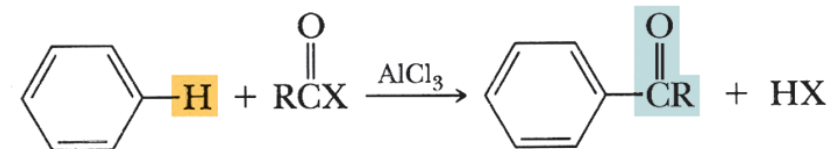
Solfonazione



Alchilazione



Acilazione



Le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica non avvengono in assenza di catalizzatore

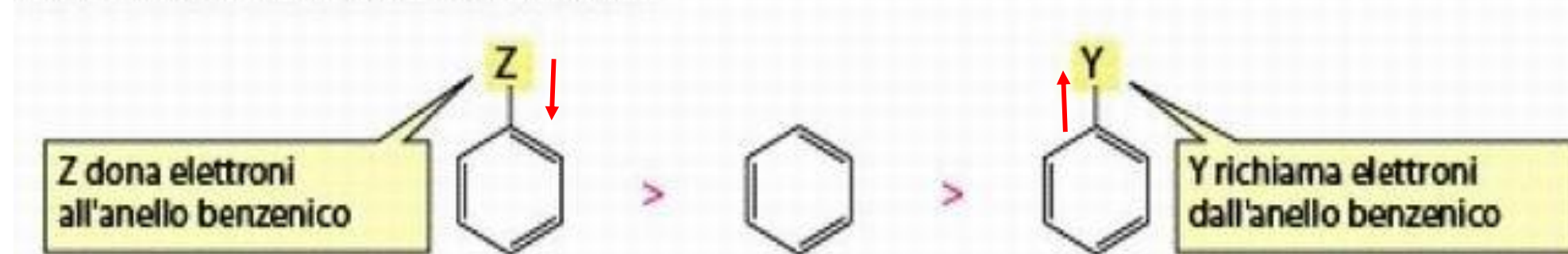
Effetto del gruppo sostituyente sulla reattività

La velocità di una reazione di sostituzione elettrofila aromatica dipende molto da un eventuale sostituyente già presente sull'anello aromatico.

Un sostituyente capace di donare elettroni all'anello aromatico, rende l'anello «più nucleofilo», quindi facilita da un punto di vista cinetico la reazione di sostituzione elettrofila ed è definito **attivante**.

Un sostituyente a richiamo elettronico diminuisce la velocità di reazione ed è definito **disattivante**.

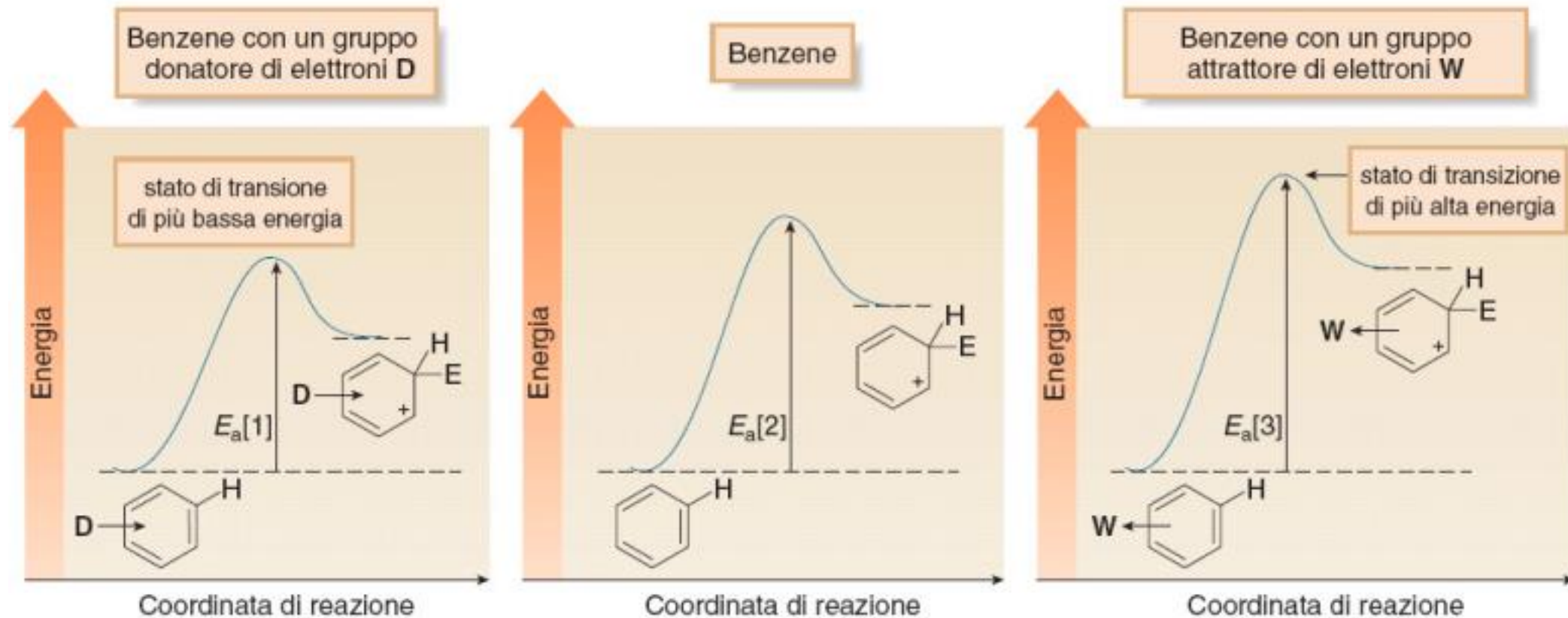
velocità relativa di sostituzione elettrofila



La donazione o il richiamo elettronico può realizzarsi per effetto induttivo o per risonanza

Nota bene: la donazione o il richiamo elettronico è molto più efficace quando avviene per risonanza che non per effetto induttivo.

Effetto del gruppo sostituyente sulla reattività



- I gruppi donatori di elettroni **D** stabilizzano l'intermedio carbocationico, abbassano l'energia dello stato di transizione e aumentano la velocità di reazione.
- I gruppi attrattori di elettroni **W** destabilizzano l'intermedio carbocationico, alzano l'energia dello stato di transizione e diminuiscono la velocità di reazione.

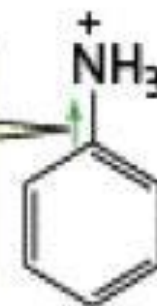
Esempi di effetto induttivo

il sostituito (rispetto ad un atomo di idrogeno) dona elettroni per effetto induttivo



Elettron donatore

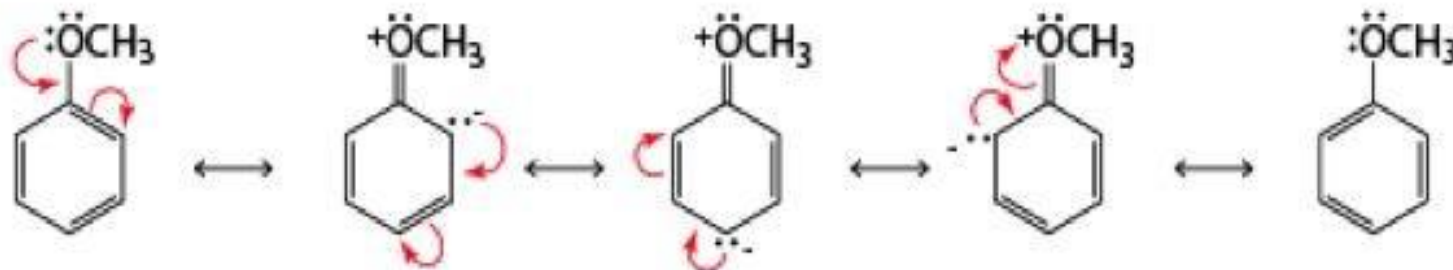
il sostituito (rispetto ad un atomo di idrogeno) richiama elettroni per effetto induttivo



Elettron attrattore

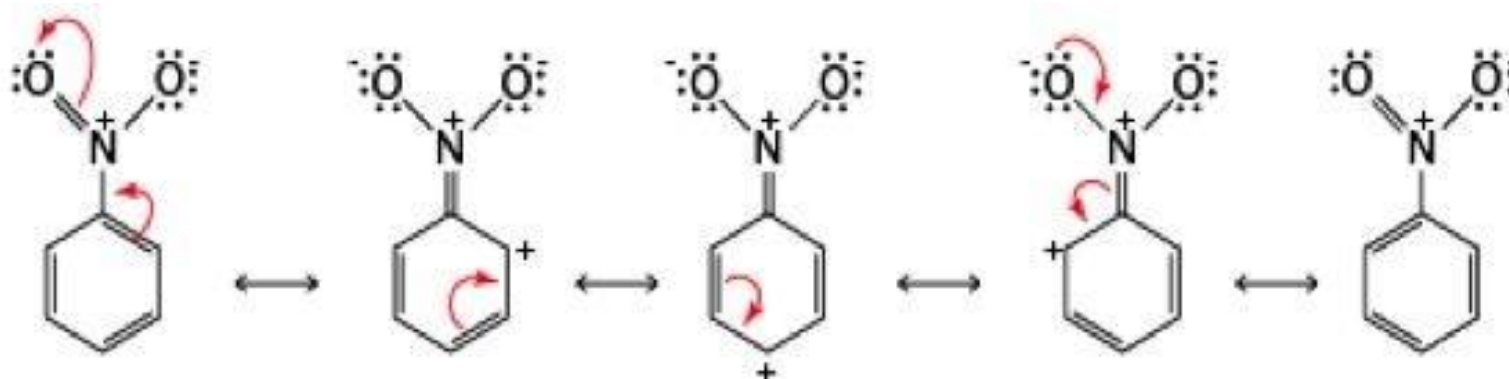
Esempi di effetto di risonanza

donazione elettronica all'anello benzenico per risonanza



Elettron donatore

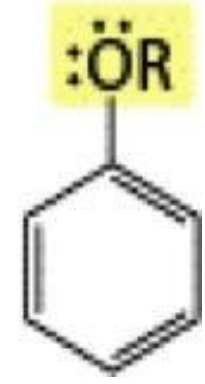
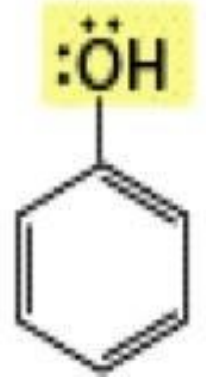
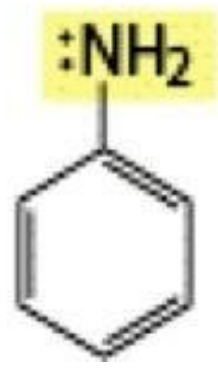
richiamo elettronico per risonanza



Elettron attrattore

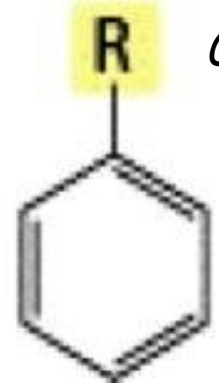
RENDONO L'ANELLO BENZENICO PIÙ REATTIVO NELLA REAZIONE DI SOSTITUZIONE ELETTROFILA (AUMENTANO LA VELOCITÀ DI REAZIONE RISPETTO AL BENZENE).

Sostituenti fortemente attivanti:



Donano elettroni per risonanza e richiamano elettroni per effetto induttivo (effetto di risonanza prevale su quello induttivo)

Sostituenti debolmente attivanti:



Gruppo alchilico

Donano elettroni per effetto induttivo

Sostituenti disattivanti:

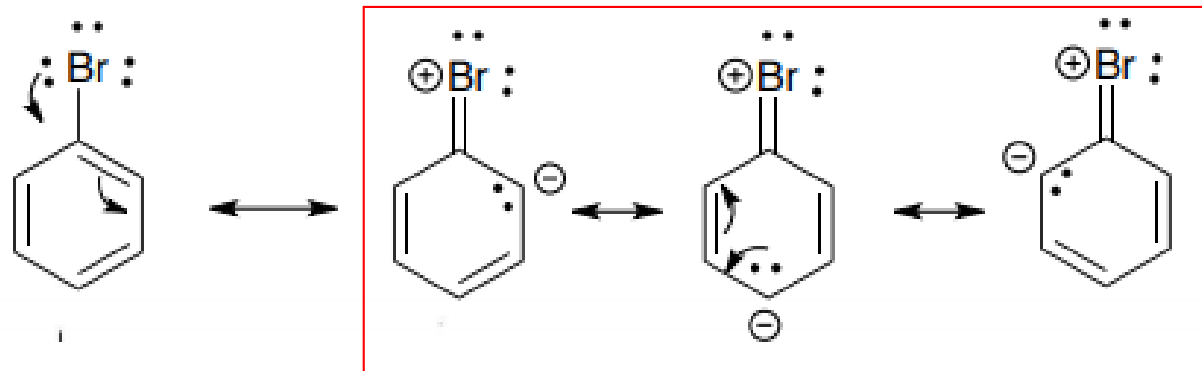
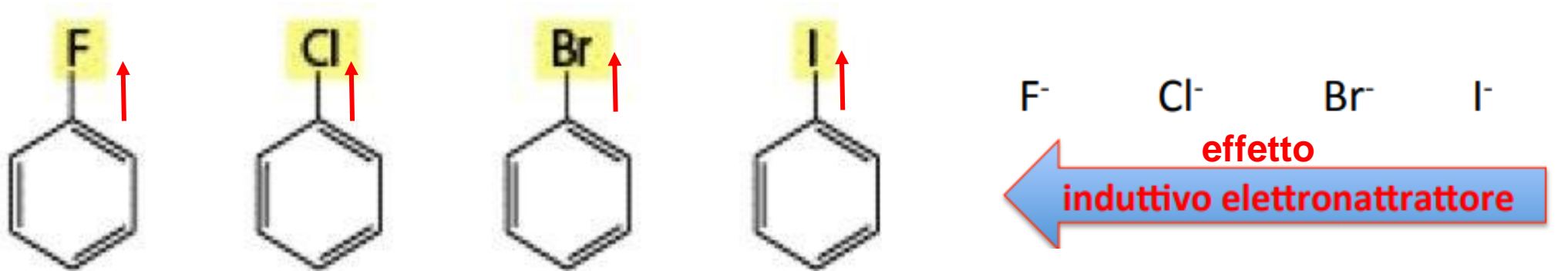
Rendono l'anello benzenico meno reattivo nella reazione di sostituzione elettrofila (riducono la velocità di reazione rispetto al benzene).



ESERCITARSI A SCRIVERE LE STRUTTURE DI RISONANZA DI QUESTI COMPOSTI DERIVANTI DAI MOVIMENTI DI FRECCHE INDICATI NELLA SLIDE (CON LE SEPARAZIONI DI CARICA CORRETTAMENTE INDICATE)

Disattivanti per effetto induttivo e di risonanza.

Sostituenti debolmente disattivanti:



Strutture di risonanza a separazione di carica in cui si genera una carica positiva su un atomo molto elettronegativo come un alogeno non danno un importante contributo alla descrizione della molecola (gli alogeni non sopportano bene la carica positiva)

Gli alogeni sono debolmente disattivanti:

richiamano elettroni per effetto induttivo,

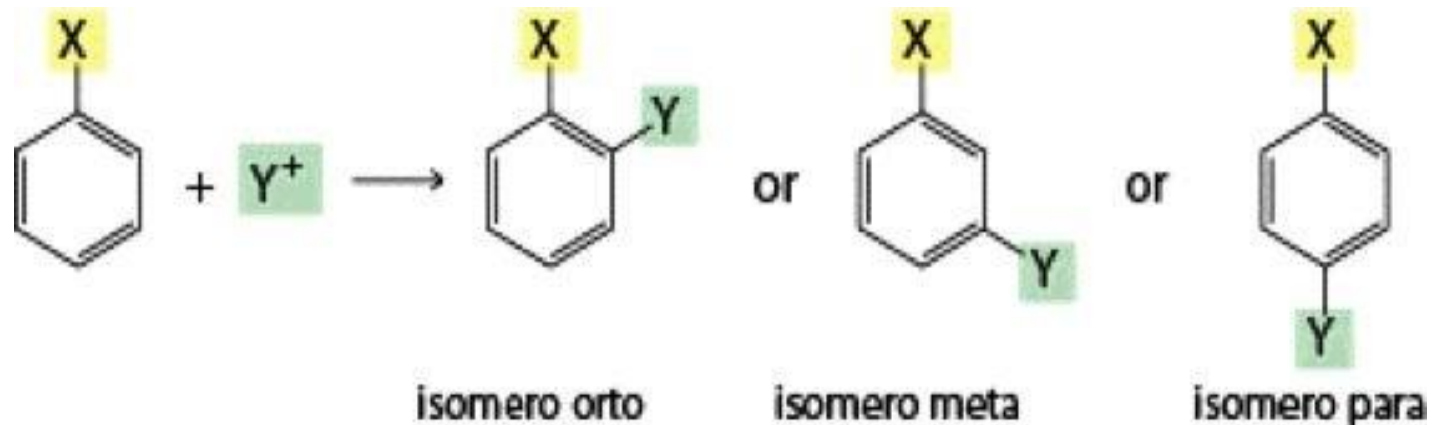
donano elettroni per risonanza (l'effetto induttivo ha un contributo più importante sulla velocità di reazione → quindi riducono la velocità di SEA).

Effetti dei sostituenti sull'orientazione

Il sostituito già presente determina la posizione del nuovo sostituito

Due sono le possibili orientazioni:

- il sostituito orienta **orto-para** (si forma una miscela dell'isomero orto e dell'isomero para);
- il sostituito orienta **meta** (si forma solo l'isomero meta).



Effetti dei sostituenti sull'orientazione

Tutti i sostituenti che donano elettroni (attivanti) per effetto induttivo o per risonanza sono orto-para orientanti.

Gli **alogeni**, anche se sono **debolmente disattivanti** (perché la velocità di reazione è maggiormente influenzata dall'effetto induttivo elettrone attrattore), **ORIENTANO IN ORTO-PARA** (sull'orientazione prevale la risonanza).

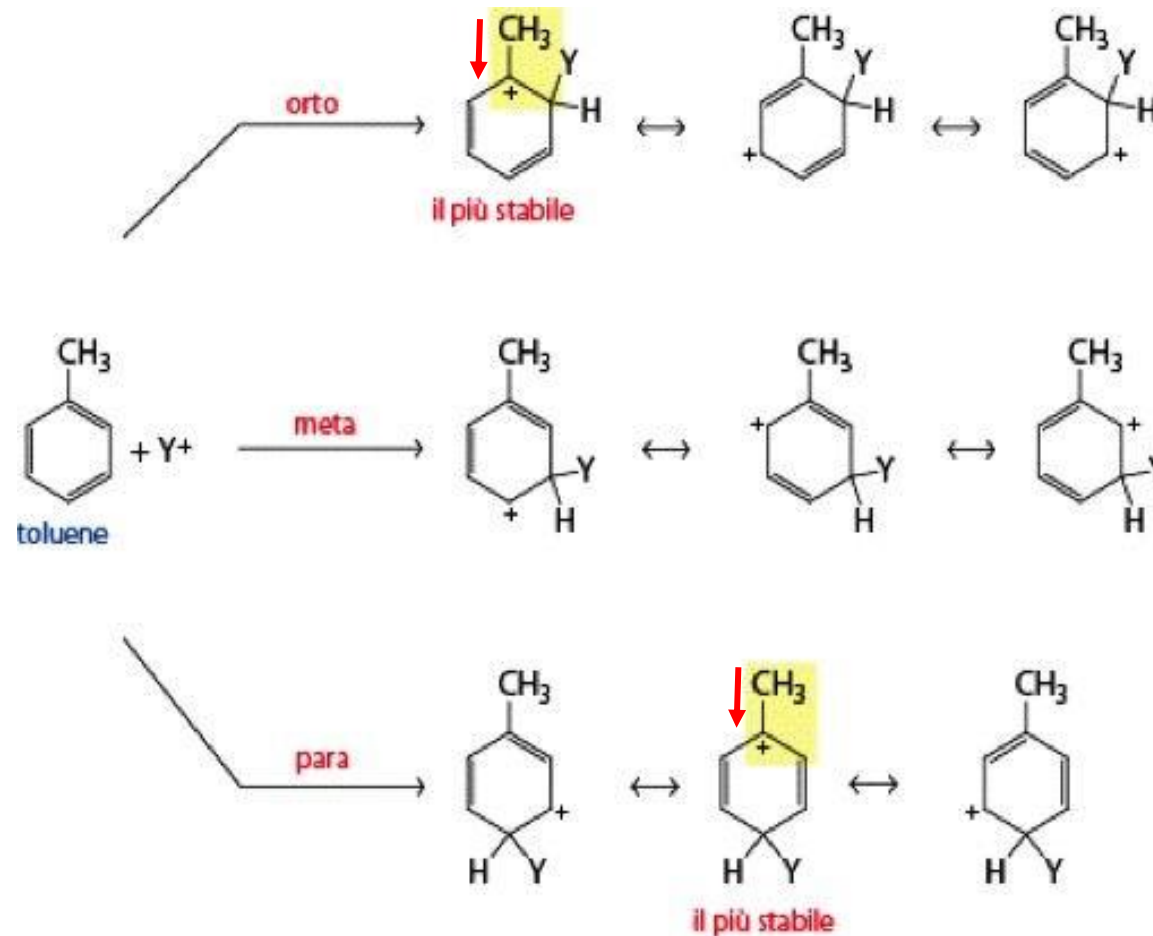
In altre parole: tutti i **sostituenti attivanti e gli alogeni orientano orto-para.**

QUESTO PERCHÉ: I **SOSTITUENTI ELETTRON DONATORI** (sia per effetto induttivo che di risonanza) **STABILIZZANO MAGGIORMENTE LA CARICA POSITIVA DELL'INTERMEDIO CARBOCATIONICO QUANDO L'ELETTROFILO SI ADDIZIONA IN ORTO o PARA RISPETTO AL GRUPPO GIÀ PRESENTE SULL'ANELLO.**

QUANDO L'ATTACCO AVVIENE IN META NON C'È QUESTA EXTRA-STABILIZZAZIONE.

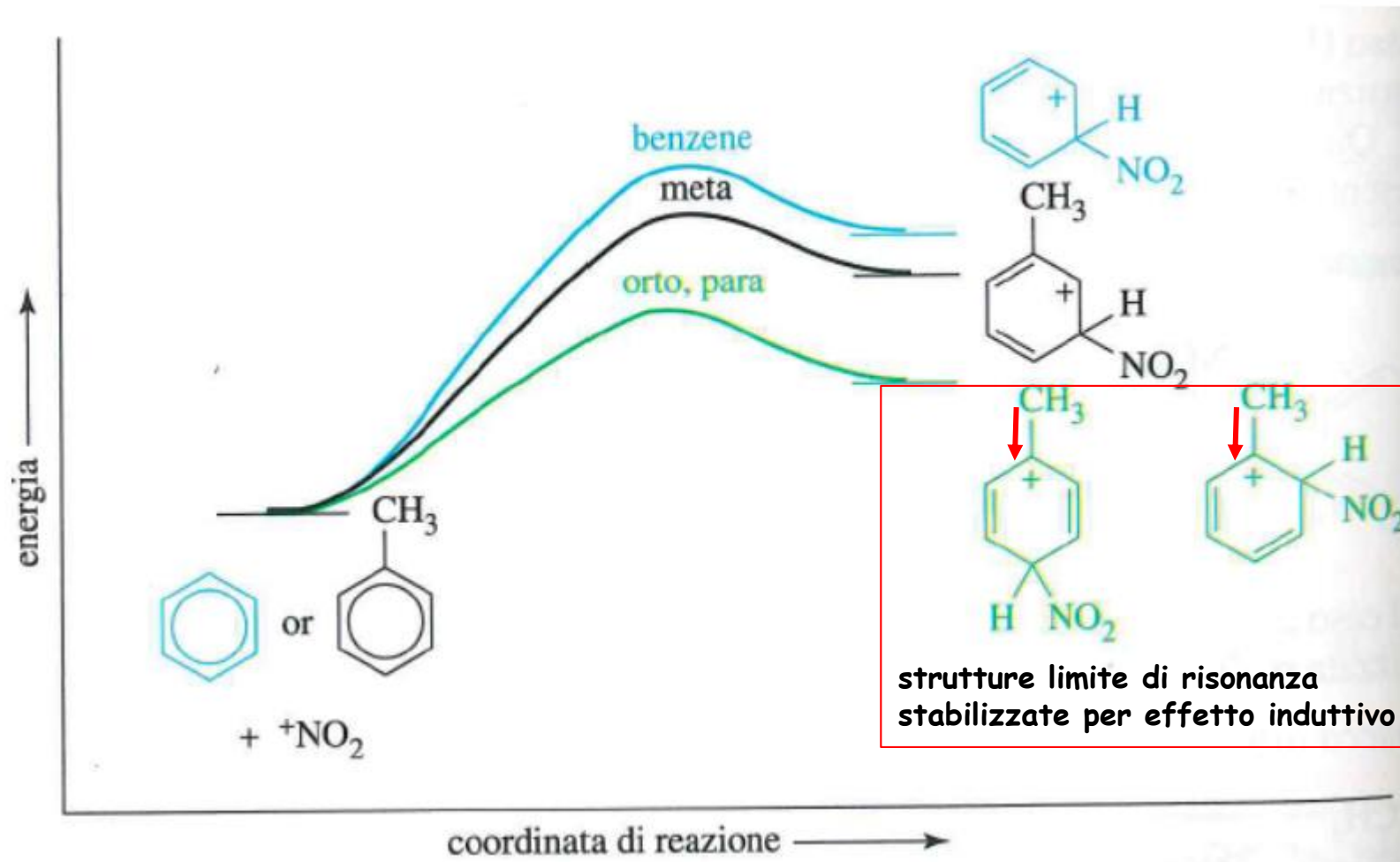
Quindi gli intermedi orto e para hanno energie minori (sono più stabili) degli intermedi meta e di conseguenza avranno energie di attivazione inferiori.

Sostituenti che donano elettroni per effetto induttivo



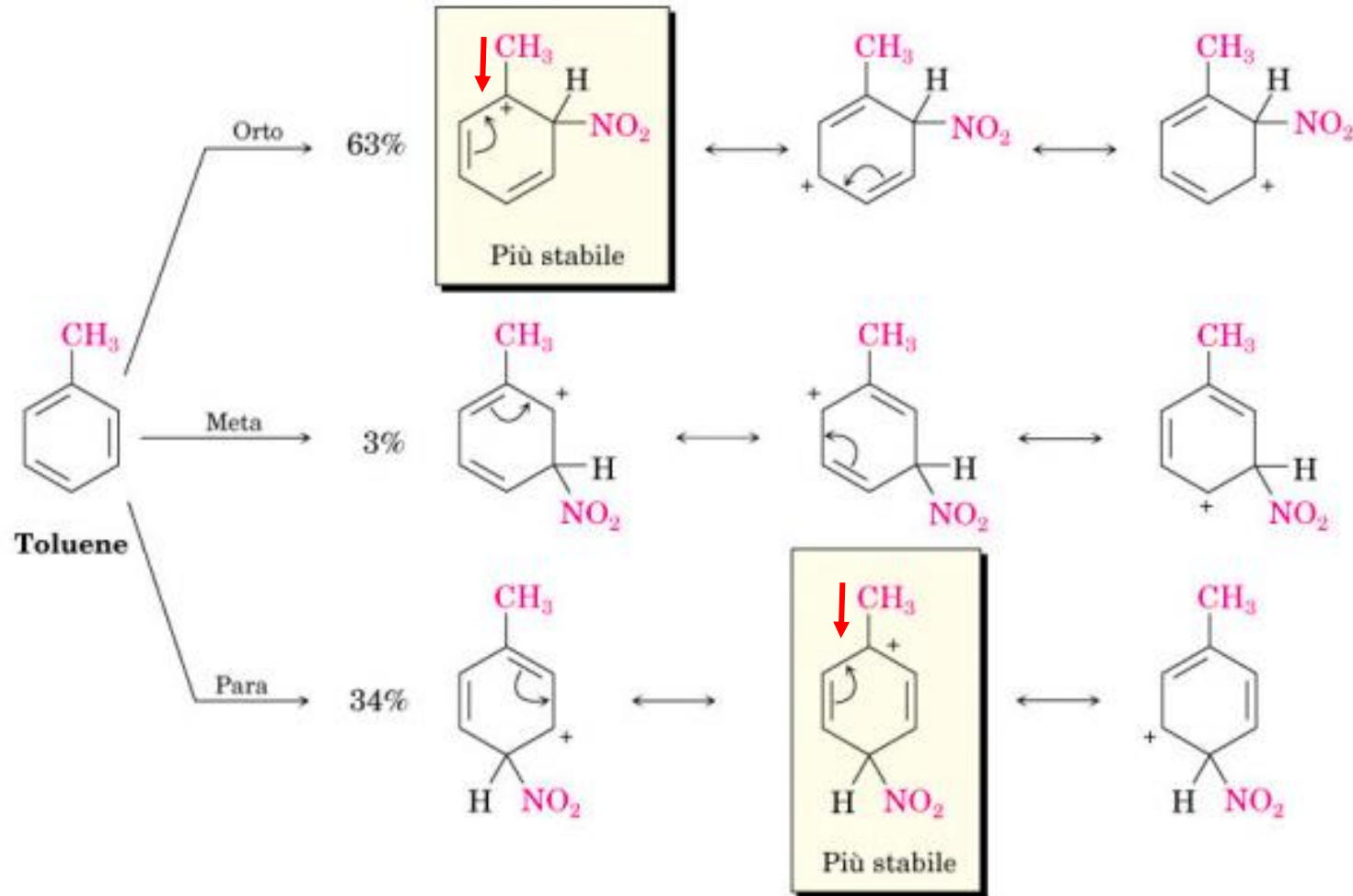
Gli intermedi carbocationici che portano alla formazione degli isomeri orto e para hanno una **struttura limite di risonanza stabilizzata per effetto induttivo**. Questo, per il postulato di Hammond, abbassa l'energia di attivazione dei rispettivi stati di transizione, favorendone la formazione.

I gruppi alchilici sono debolmente attivanti e orto-para-orientanti

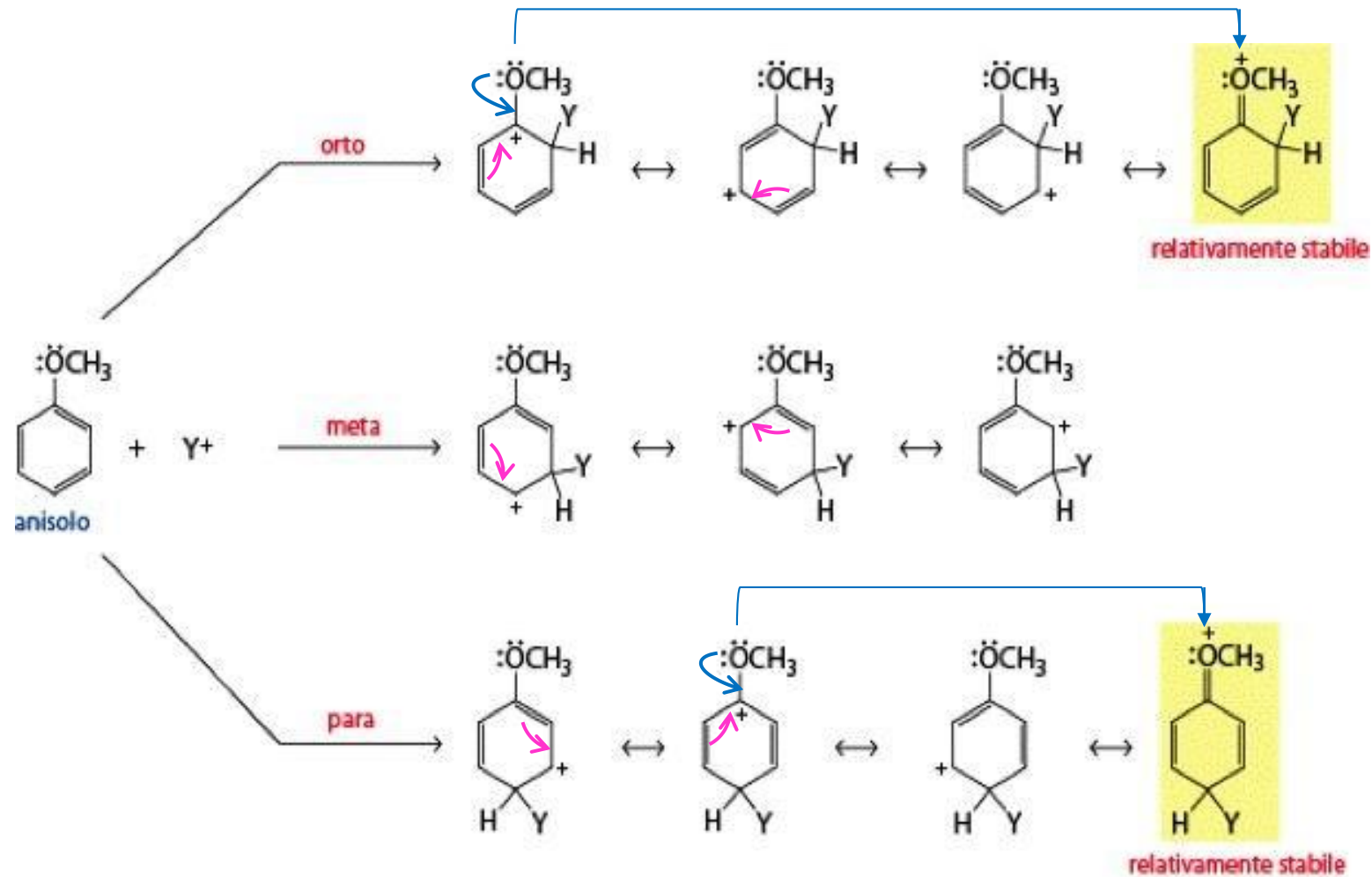


ESEMPIO

Intermedi carbocationici nella **nitrazione del toluene**. Gli intermedi orto e para sono più stabili dell'intermedio meta perché la carica positiva può essere delocalizzata sul carbonio che porta il gruppo alchilico (carbocatione stabilizzato per effetto induttivo del metile).



Sostituenti che donano elettroni per risonanza

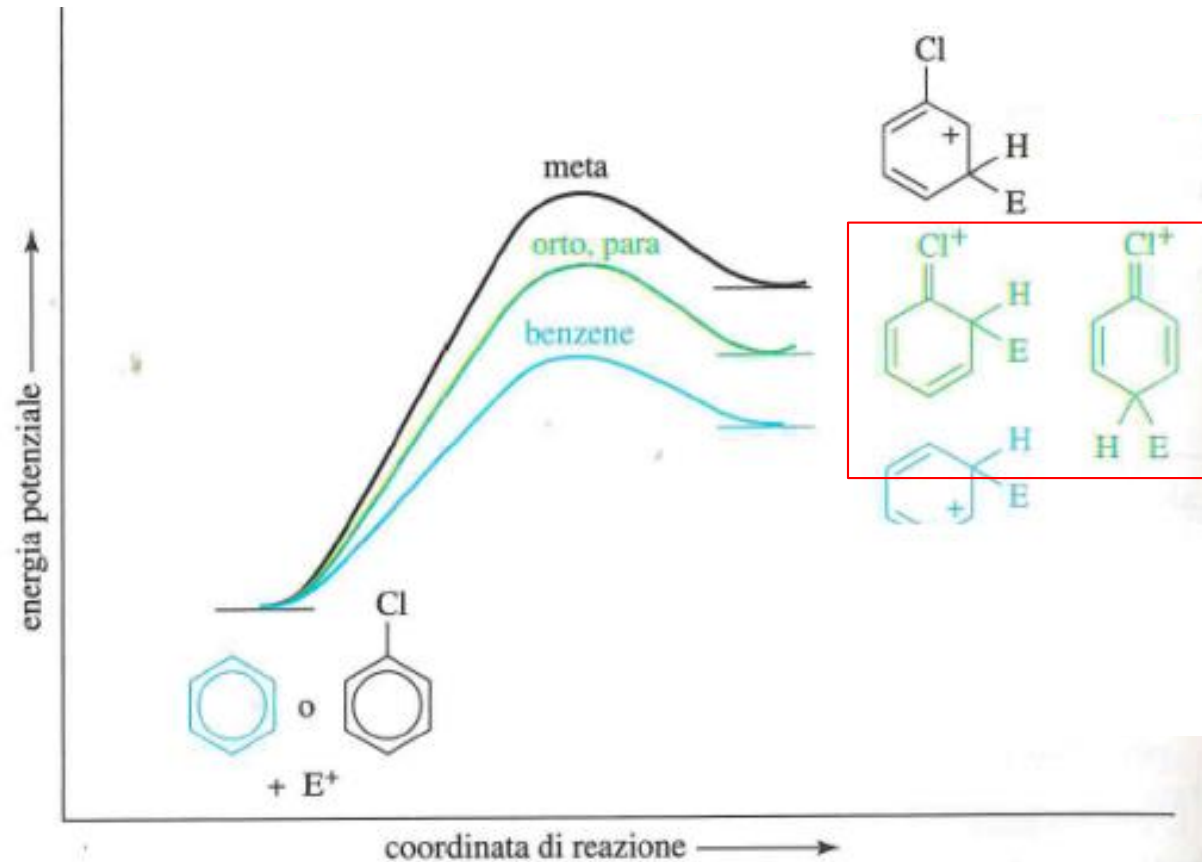


Gli intermedi che portano alla formazione degli isomeri **orto** e **para** hanno una **struttura limite di risonanza in più (4 invece di 3) e otteziale (tutti gli atomi formano l'ottetto → struttura importante; il C carbocationico invece non forma l'ottetto).**

Questo, per il postulato di Hammond, abbassa l'energia di attivazione dei rispettivi stati di transizione, favorendone la formazione.

Sostituenti che donano elettroni per risonanza

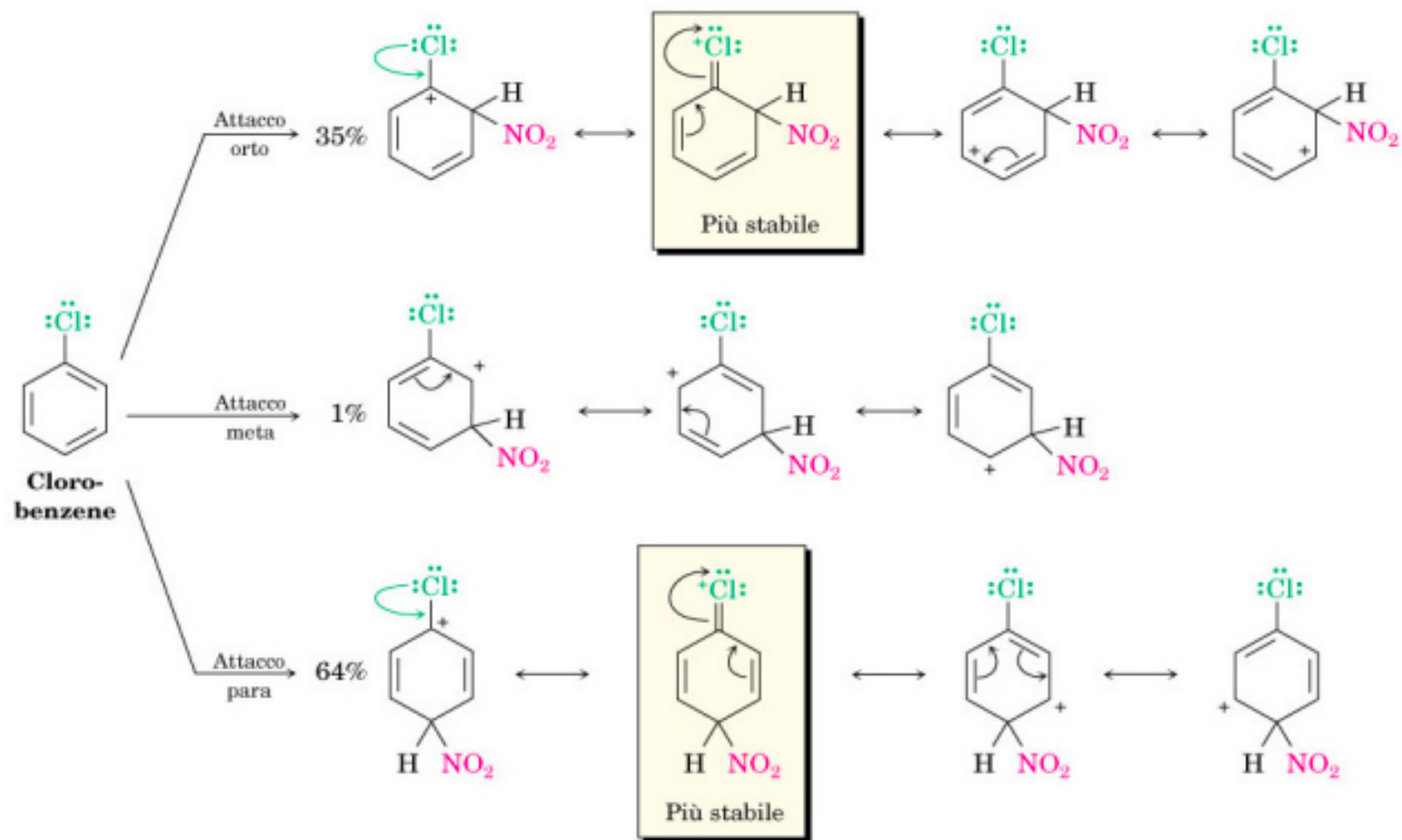
Gli alogeni, anche se sono debolmente disattivanti (perché la velocità di reazione è maggiormente influenzata dall'effetto induttivo elettrone attrattore), **ORIENTANO IN ORTO-PARA** (sull'orientazione prevale la risonanza).



Grazie alla risonanza, l'intermedio carbocationico derivante dall'attacco orto o para è maggiormente stabilizzato (la carica positiva può essere delocalizzata anche sull'alogeno (una struttura di risonanza in più rispetto all'intermedio meta e inoltre orteziale → tutti gli atomi completano l'ottetto)

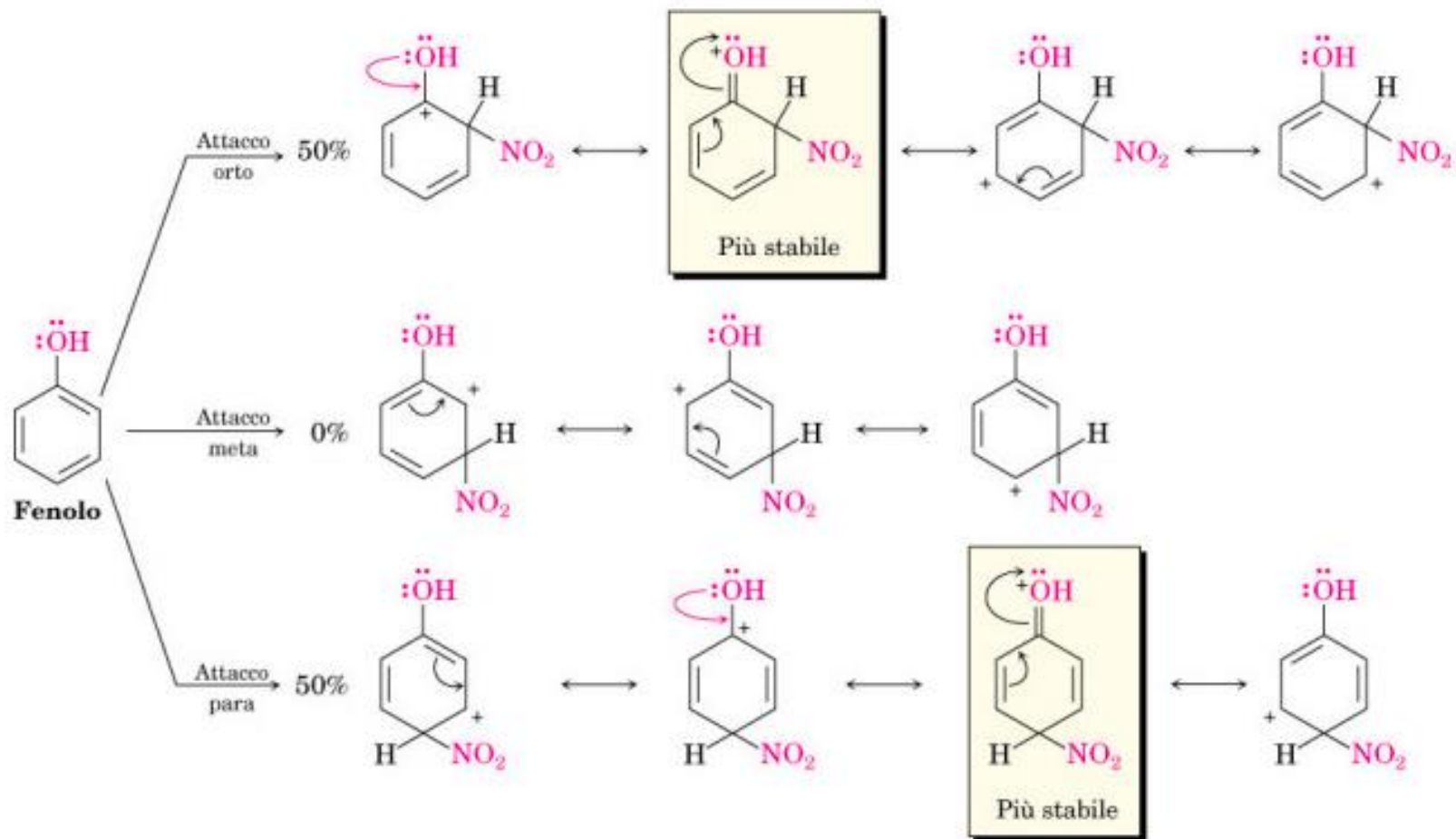
Disattivanti orto e para orientanti: alogeni

Intermedi carbocationici nella nitrazione del clorobenzene. Gli intermedi orto e para sono più stabili dell'intermedio meta a causa della donazione di una coppia di elettroni dell'alogeno.



ESEMPIO

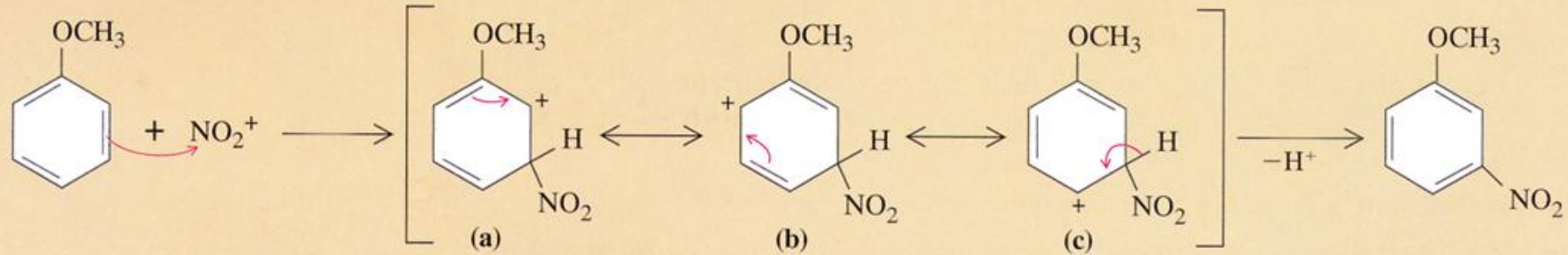
Intermedi carbocationici nella **nitrazione del fenolo**. Gli intermedi orto e para sono più stabili dell'intermedio meta a causa della donazione per risonanza di una coppia di elettroni dall'ossigeno.



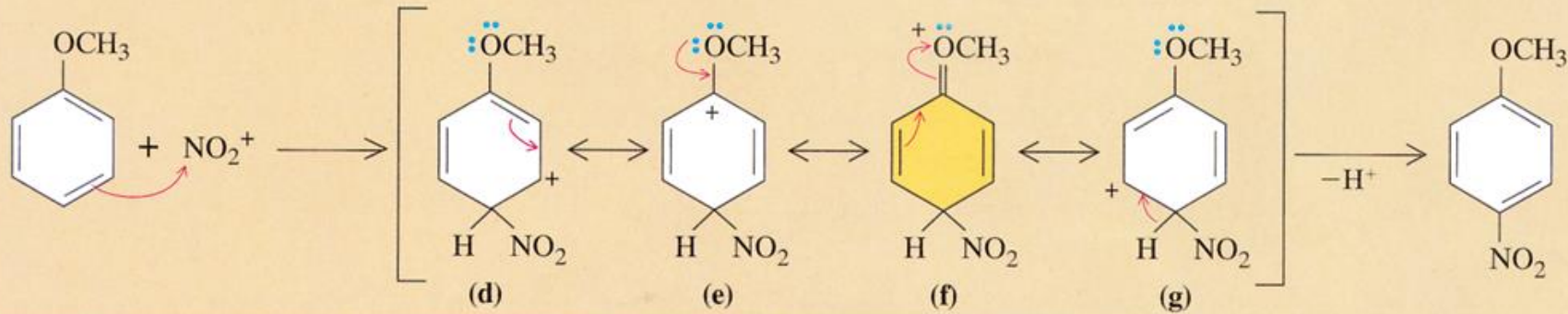
Spiegazione dell'orientamento di E⁺ "per un attivante"

Nitrazione dell'anisolo

Attacco in meta



Attacco in para

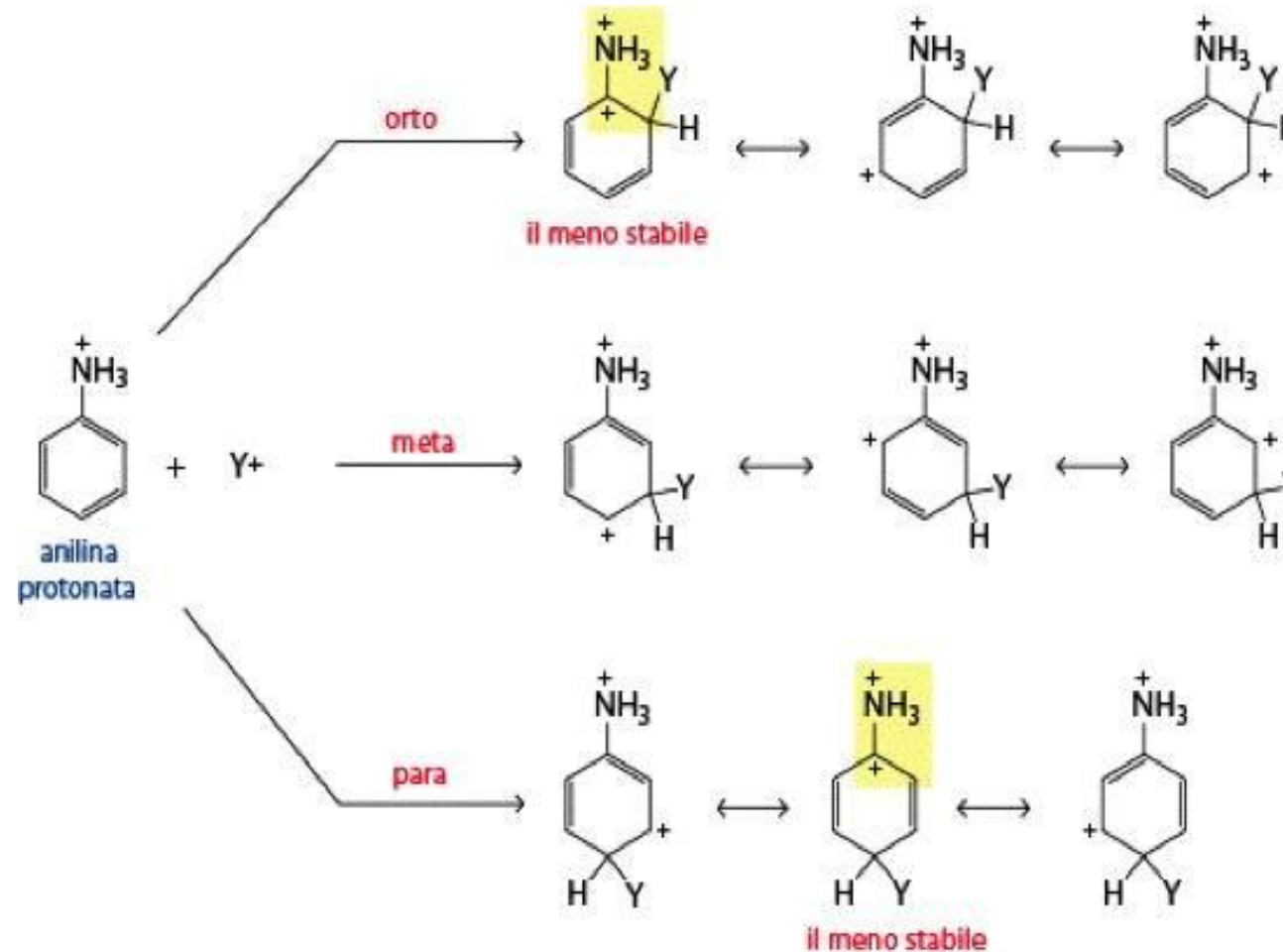


↑
Struttura limite
più stabile

Effetti dei sostituenti sull'orientazione

Tutti i sostituenti che richiamano elettroni (disattivanti) per effetto induttivo o per risonanza sono **META ORIENTANTI** (ad eccezione degli alogeni)

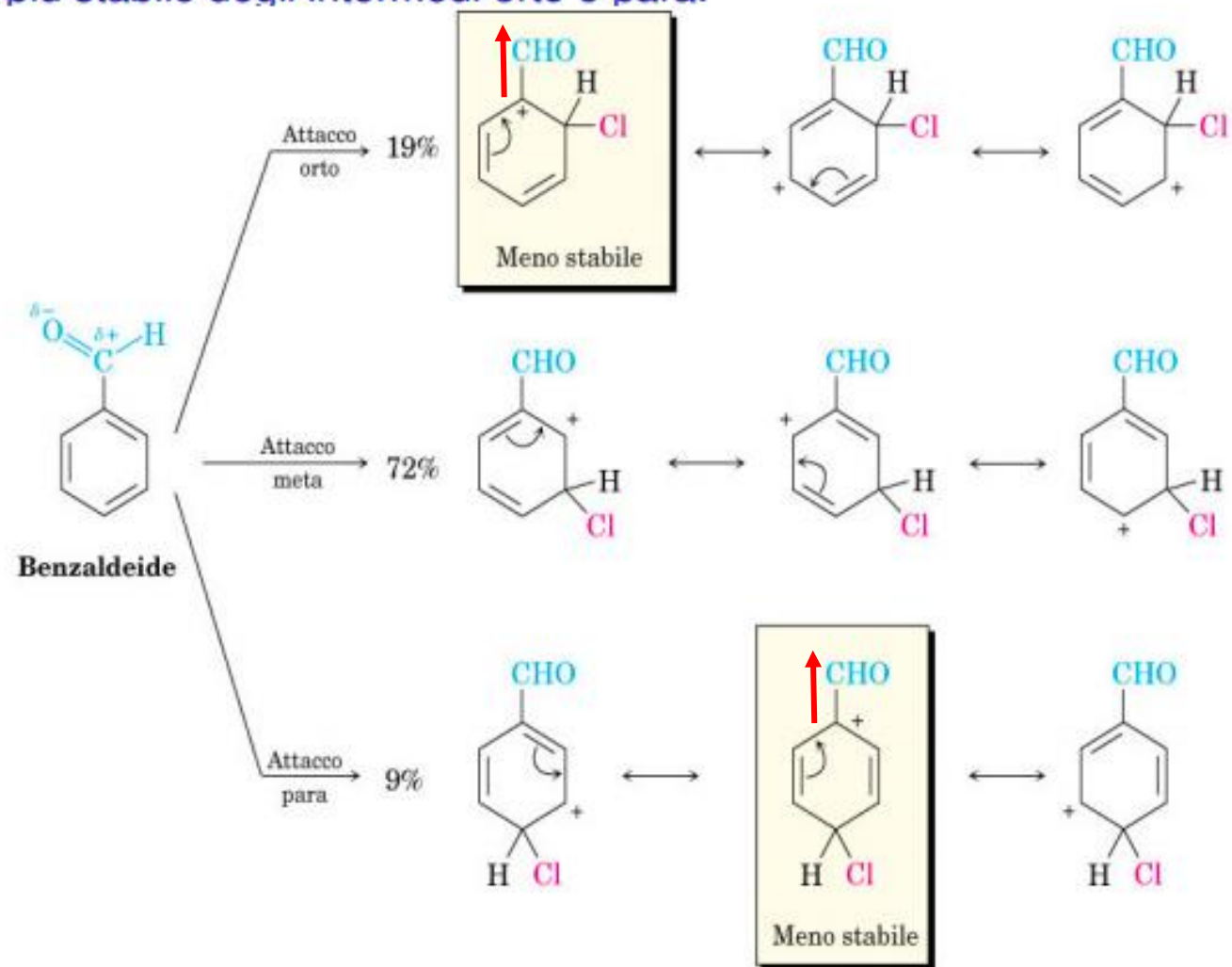
Sostituenti che richiamano elettroni per effetto induttivo



Gli intermedi che portano alla formazione degli isomeri orto e para sono meno stabili dell'intermedio meta, causa la presenza di una struttura limite di risonanza con carica positiva su due atomi adiacenti. Questo, per il postulato di Hammond, abbassa l'energia di attivazione dello stato di transizione per la formazione dell'isomero meta.

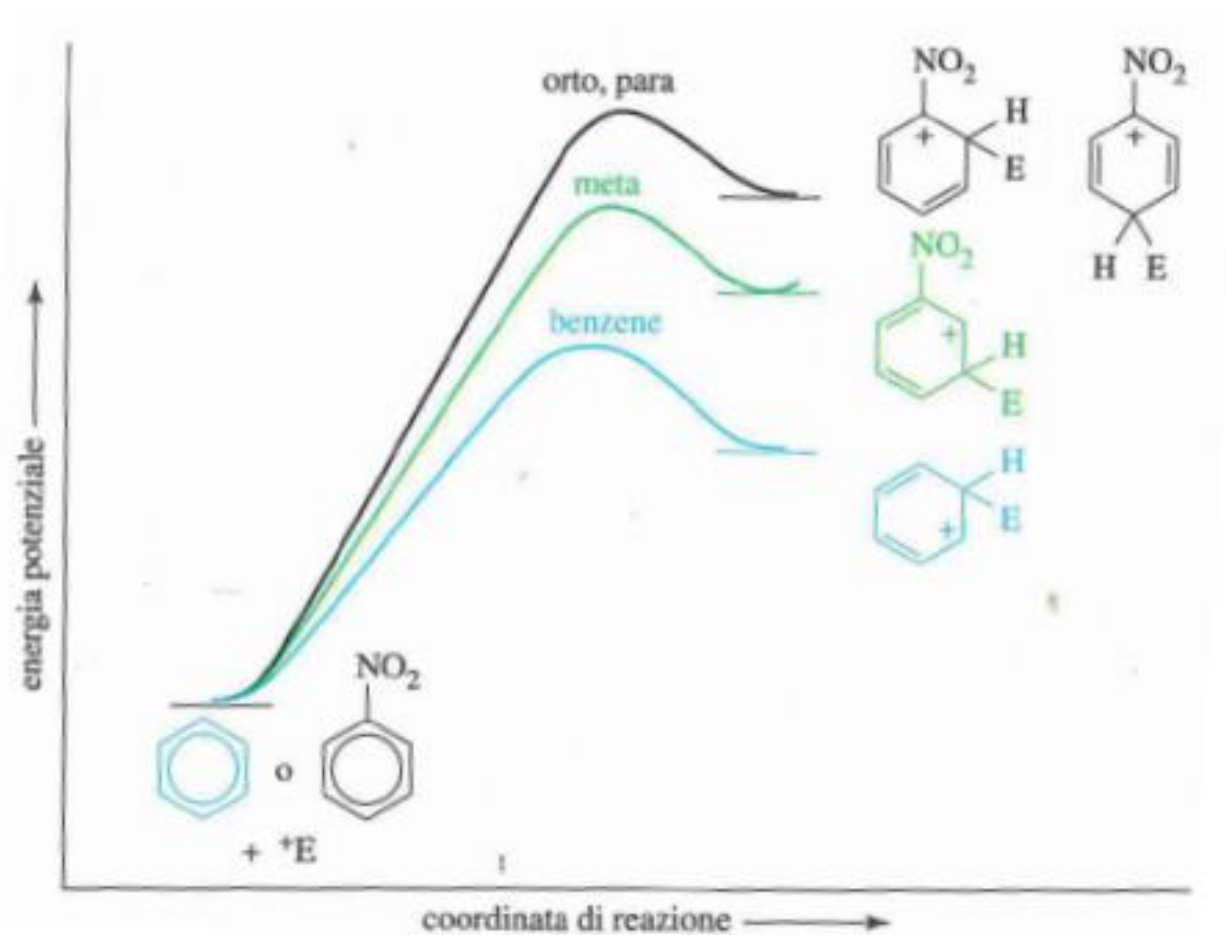
Disattivanti meta-orientanti

Intermedi carbocationici nella clorurazione della benzaldeide. L'intermedio meta è più stabile degli intermedi orto e para.



Sostituenti che richiamano elettroni per risonanza

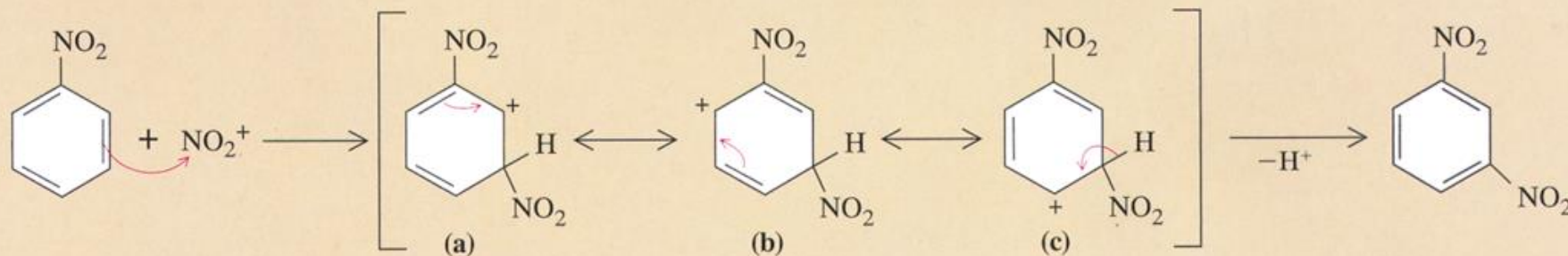
Il gruppo $-\text{NO}_2$ è fortemente disattivante e meta-orientante



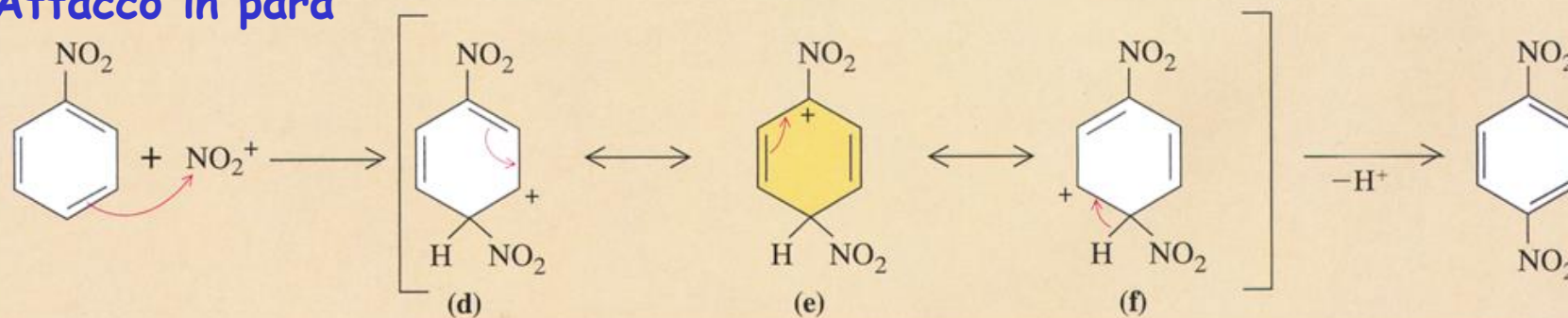
Orientamento di E⁺ "per un disattivante"

Nitrazione del nitrobenzene

Attacco in meta



Attacco in para



Struttura limite più instabile