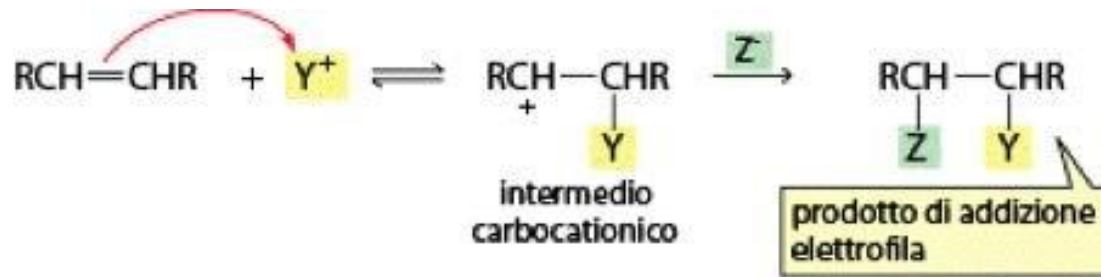


Reattività del benzene

Il **benzene** non mostra l'elevata reattività tipicamente presente negli idrocarburi insaturi.

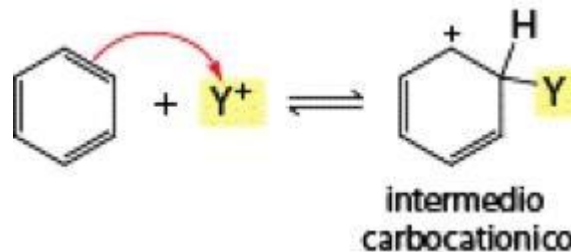


Il **benzene** **NON** dà reazioni di addizione

Il benzene, per la presenza di elettroni pi greco, si comporta da **nucleofilo**.

Reagisce quindi con elettrofili formando un intermedio carbocationico.

Questo stadio è analogo al primo stadio della reazione di addizione elettrofila degli alcheni

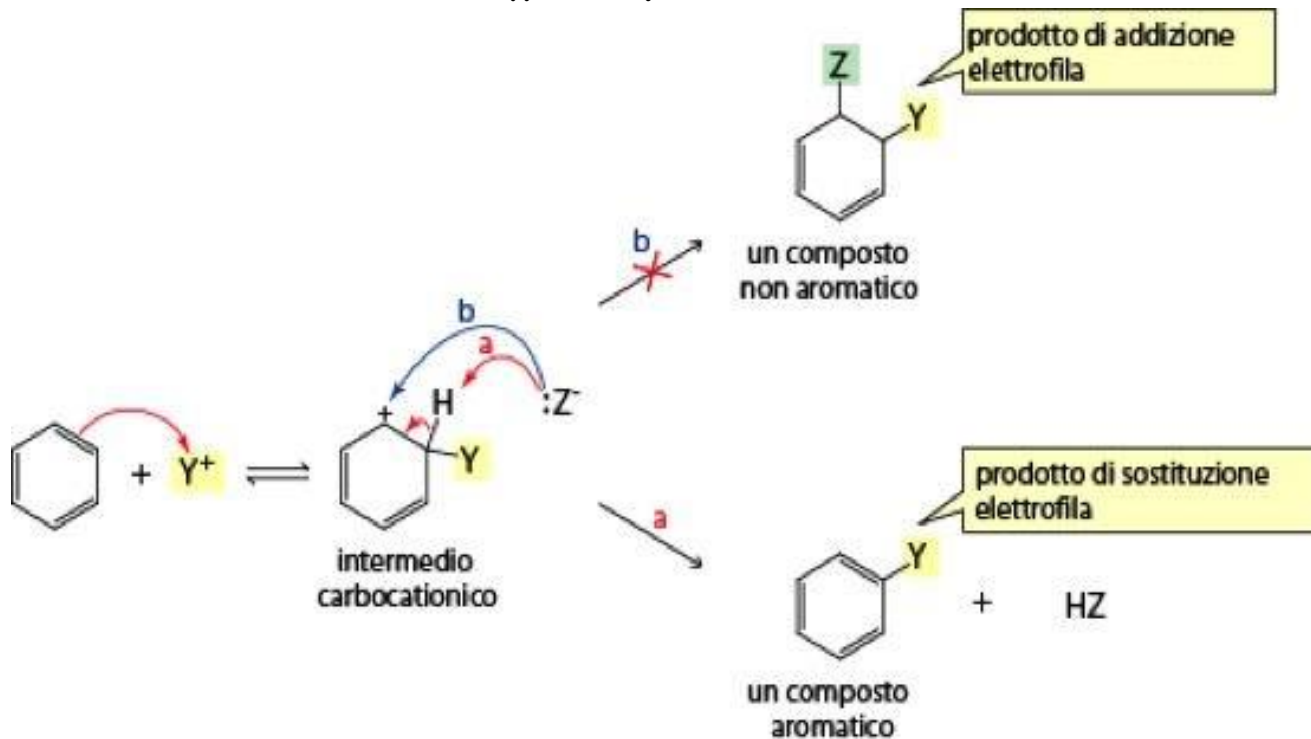


Reattività del benzene

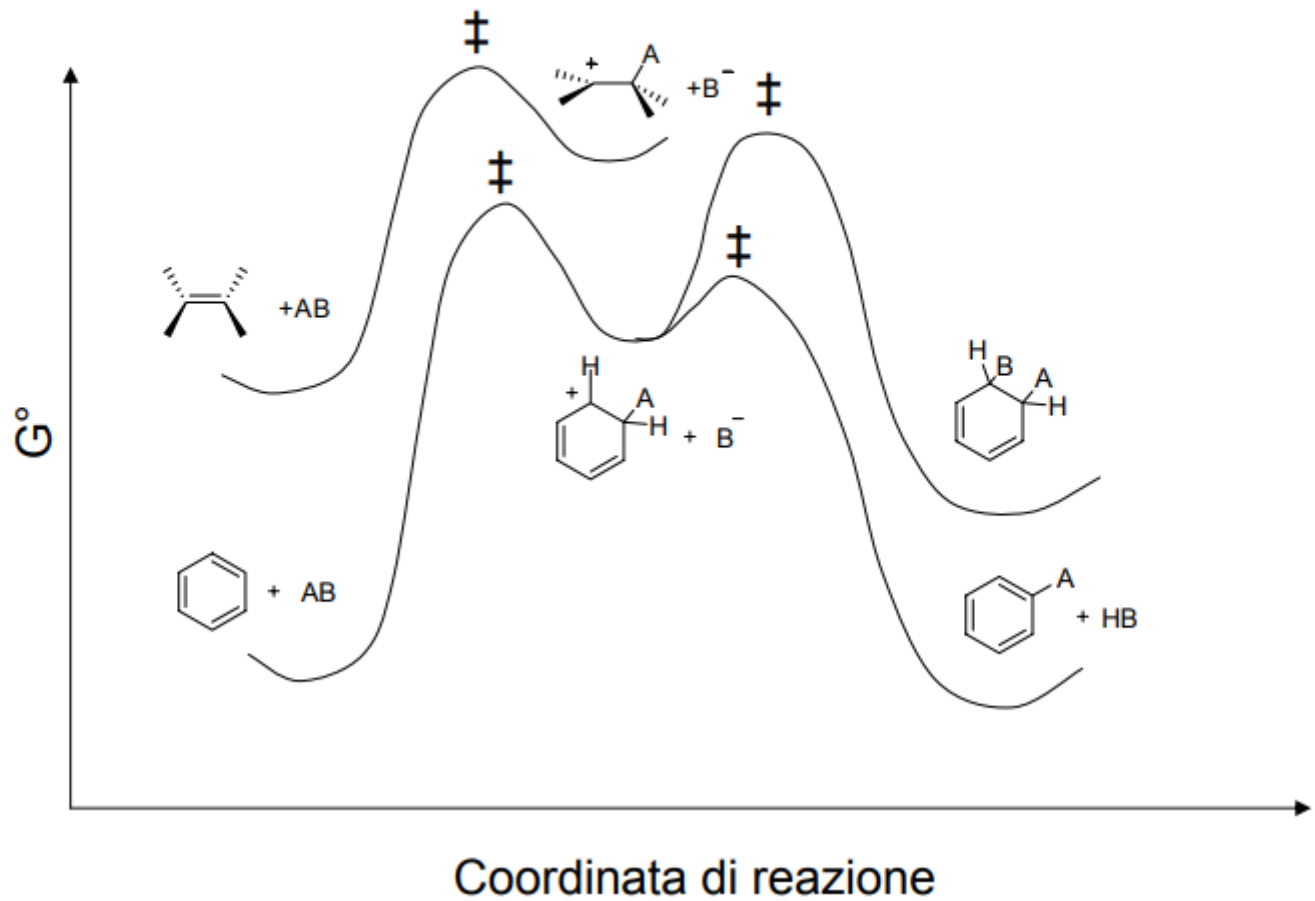
L'intermedio carbocationico può, in linea di principio, evolvere in 2 modi:

a) Dare reazione di addizione con il nucleofilo (stesso meccanismo degli alcheni). In questo caso si forma un prodotto finale non più aromatico.

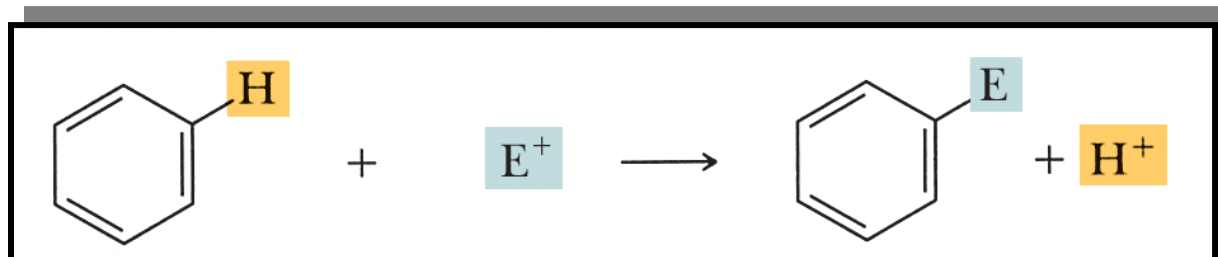
b) Dare reazione di eliminazione (il nucleofilo Z^- si comporta da base strappando un protone al carbonio che ha legato l'elettrofilo). In questo caso il prodotto della reazione è aromatico.



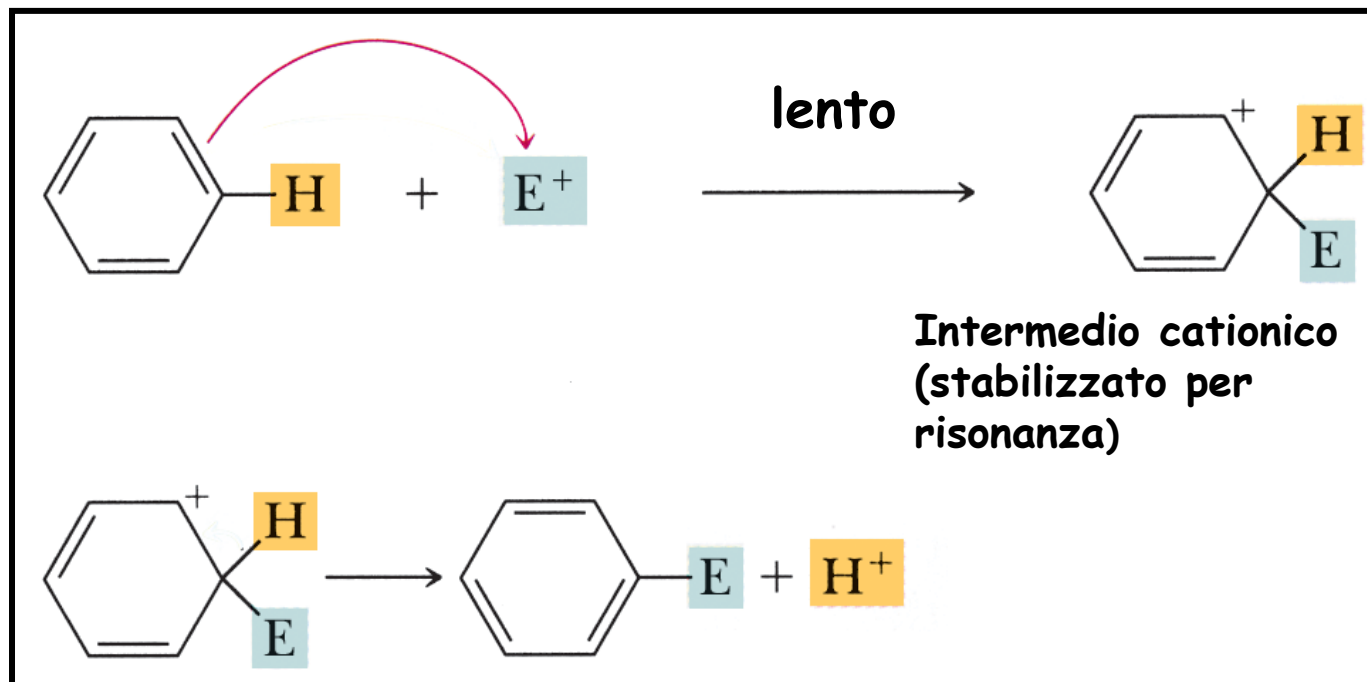
Sostituzione elettrofila vs addizione elettrofila



Sostituzione Elettrofila Aromatica

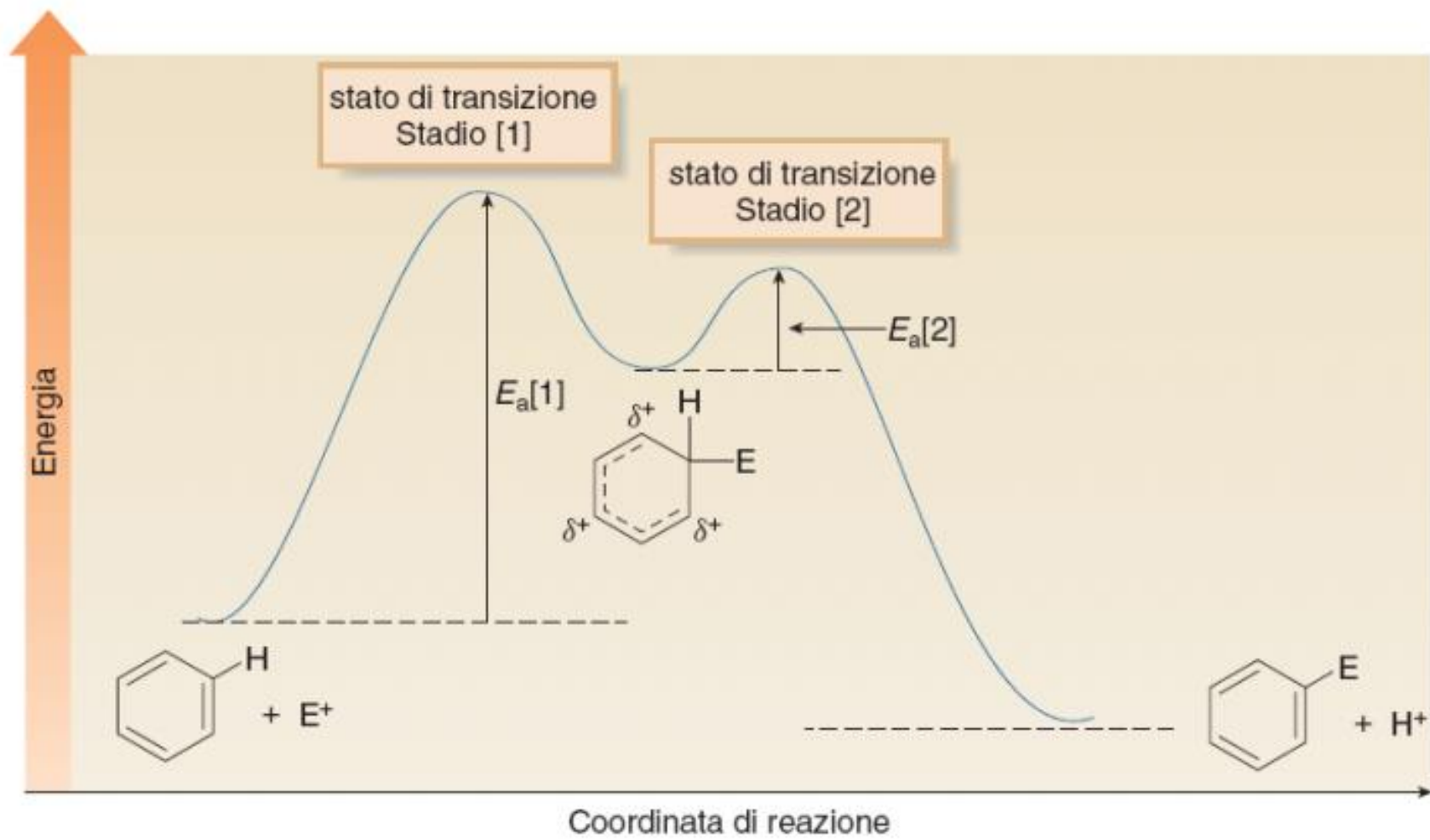


Stadio 1
Attacco dell'E⁺
al sistema π



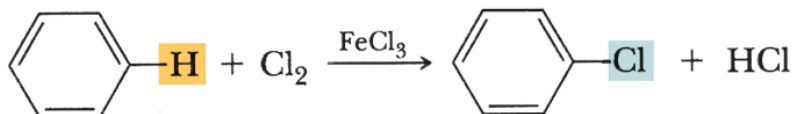
Stadio 2
Espulsione del protone
e ripristino del
sistema aromatico

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.

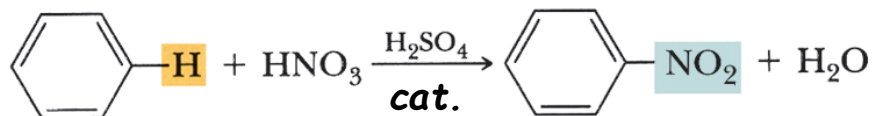


Reazioni del Benzene: Sostituzione Elettrofila Aromatica

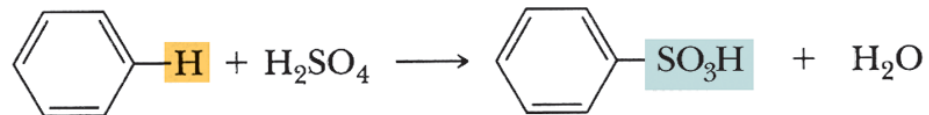
Clorurazione



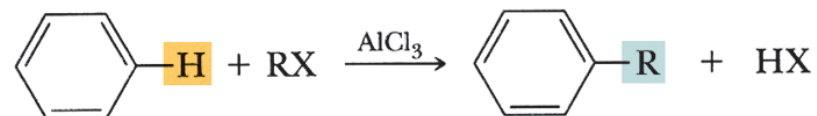
Nitrazione



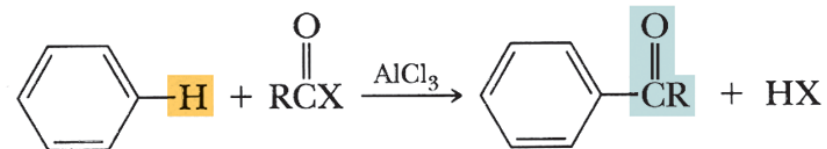
Solfonazione



Alchilazione



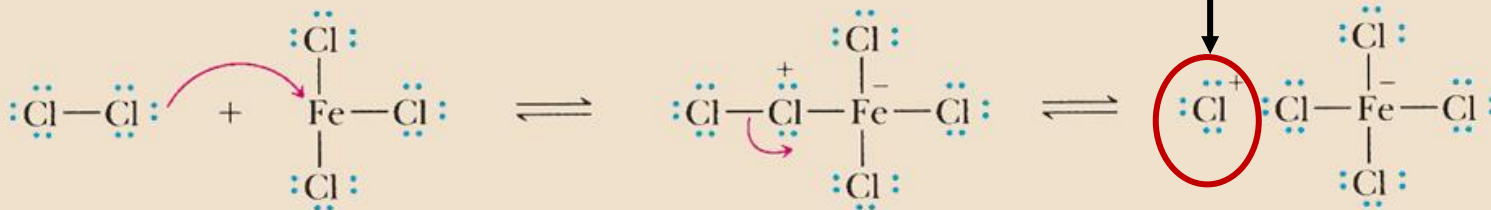
Acilazione



Clorurazione del benzene

L'elettrofilo è lo ione cloronio Cl^+ generato da Cl_2 in presenza di FeCl_3

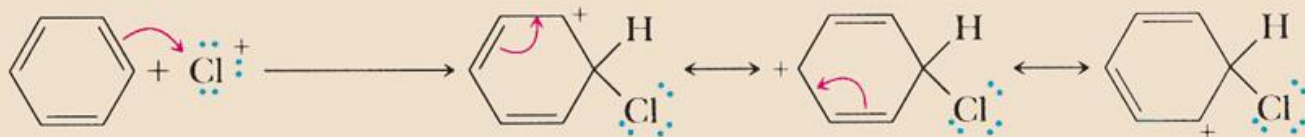
Stadio 1



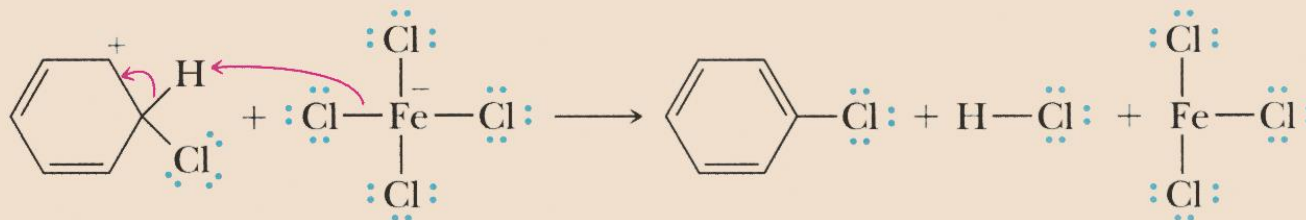
Cloruro ferrico
(acido di Lewis)

Stadio in cui si genera l'elettrofilo

Stadio 2



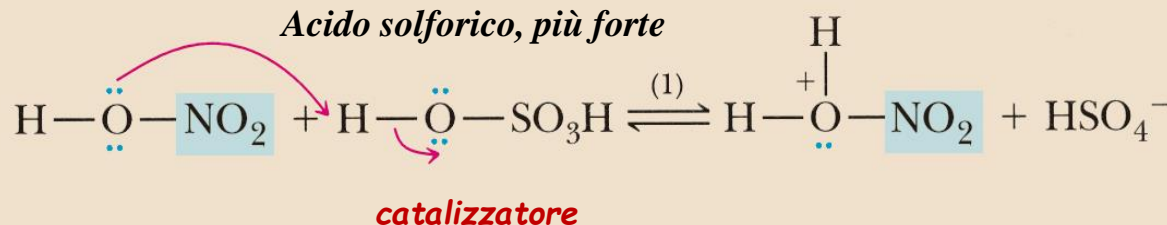
Stadio 3



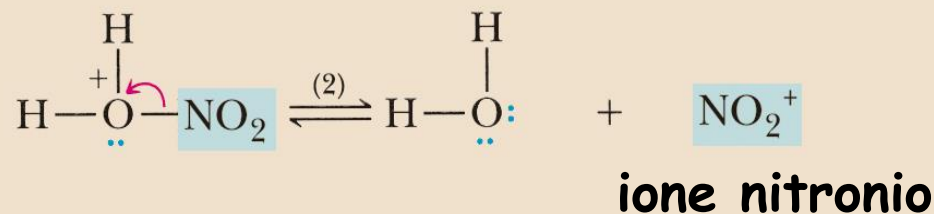
Nitrazione del benzene

L'elettrofilo è lo ione nitronio NO_2^+ generato da HNO_3 ed H_2SO_4

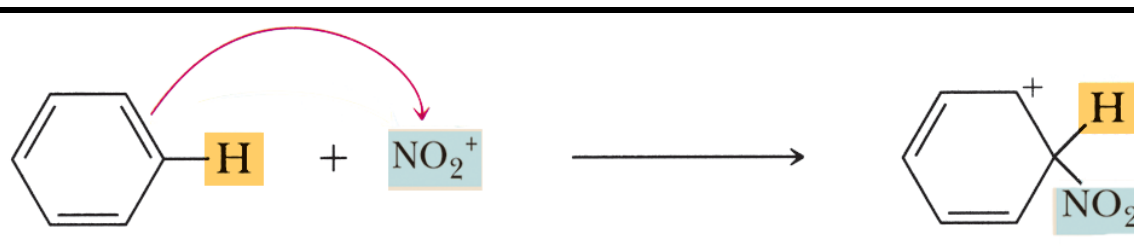
Stadio 1



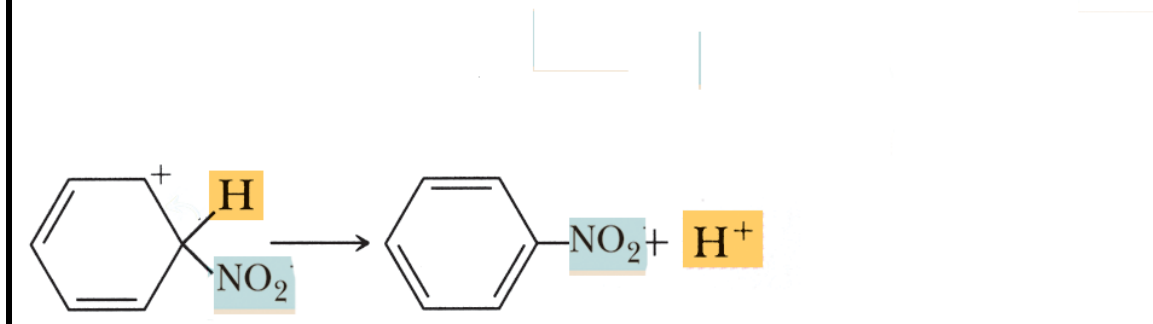
Stadio 2

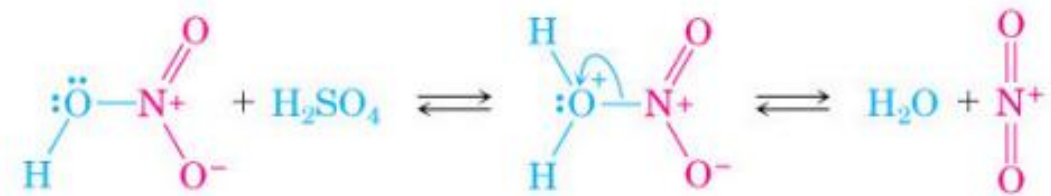


Stadio 3



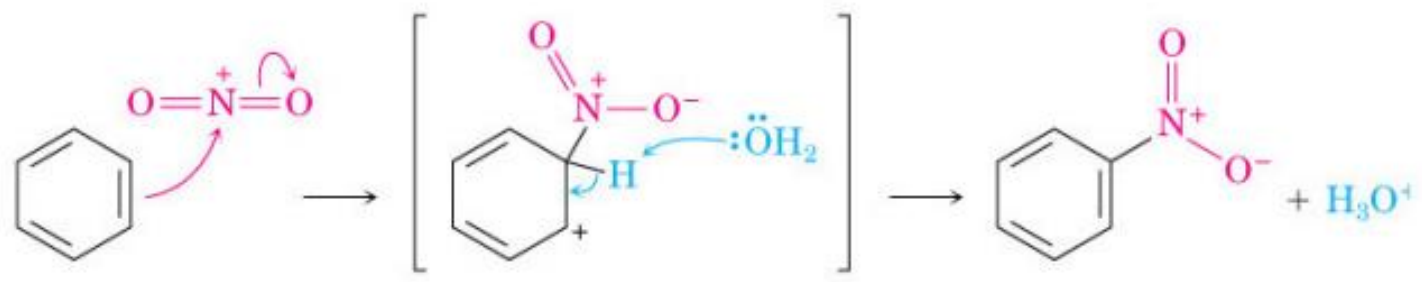
Stadio 4





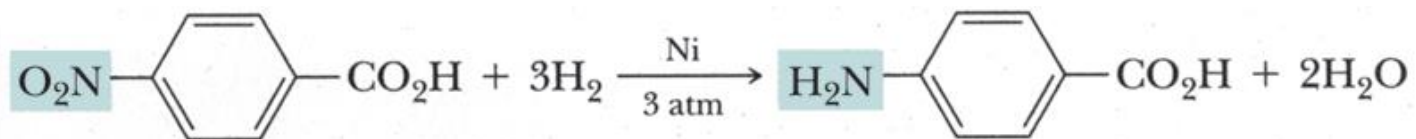
Acido nitrico

Ione nitronio



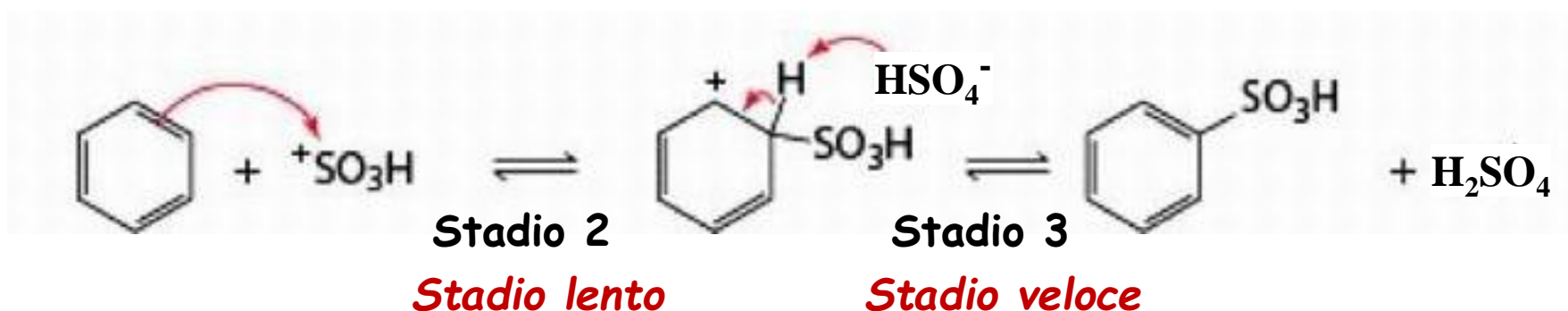
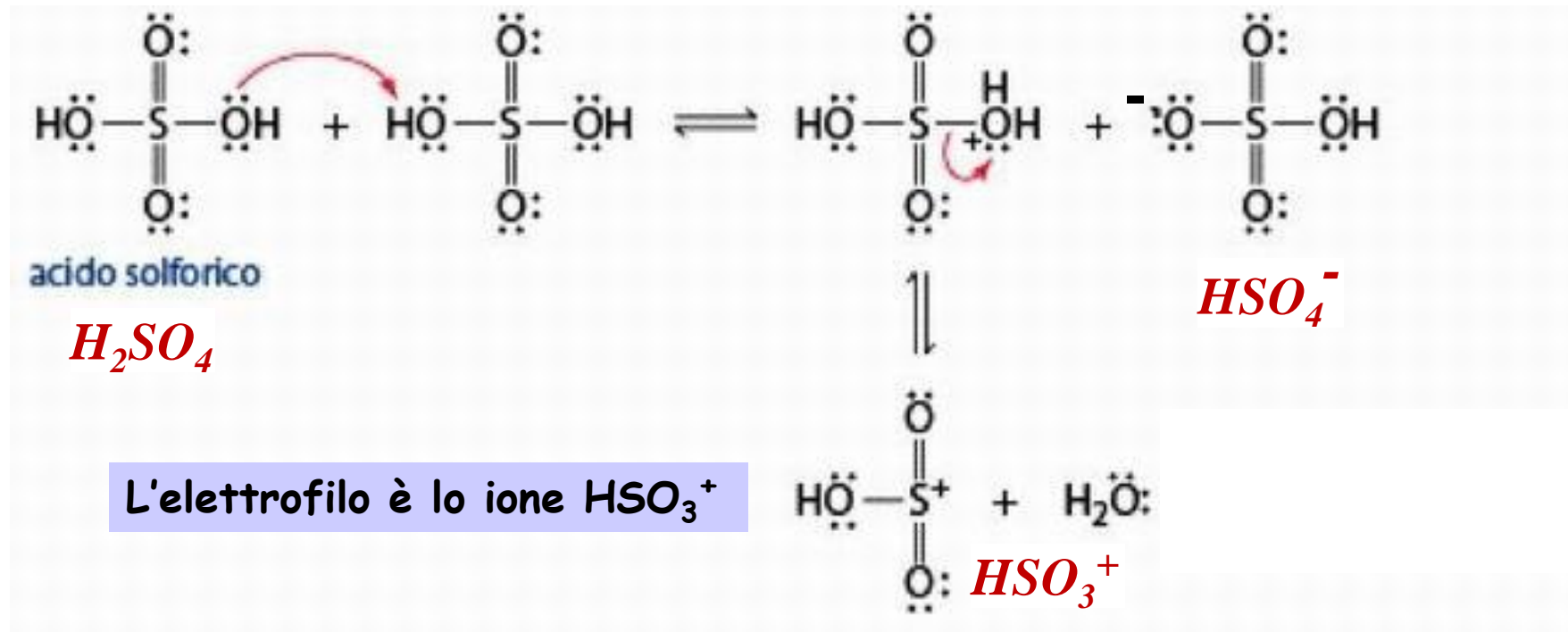
Nitrobenzene

Il gruppo nitro sul benzene può essere ridotto facilmente a gruppo amminico



Solfonazione del benzene

Stadio 1: *Formazione elettrofilo*



Solfonazione

La solfonazione viene realizzata con acido solforico concentrato a caldo. E' l'unica tra le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica ad essere **reversibile**.



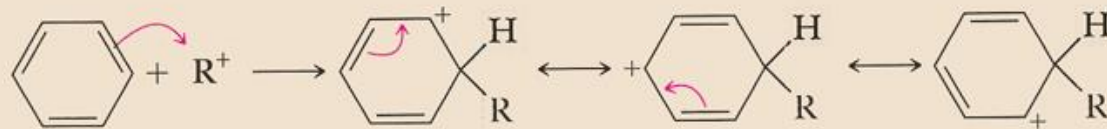
Alchilazione di Friedel-Crafts

L'elettrofilo è un carbocatione generato da R-Cl con AlCl_3

Stadio 1



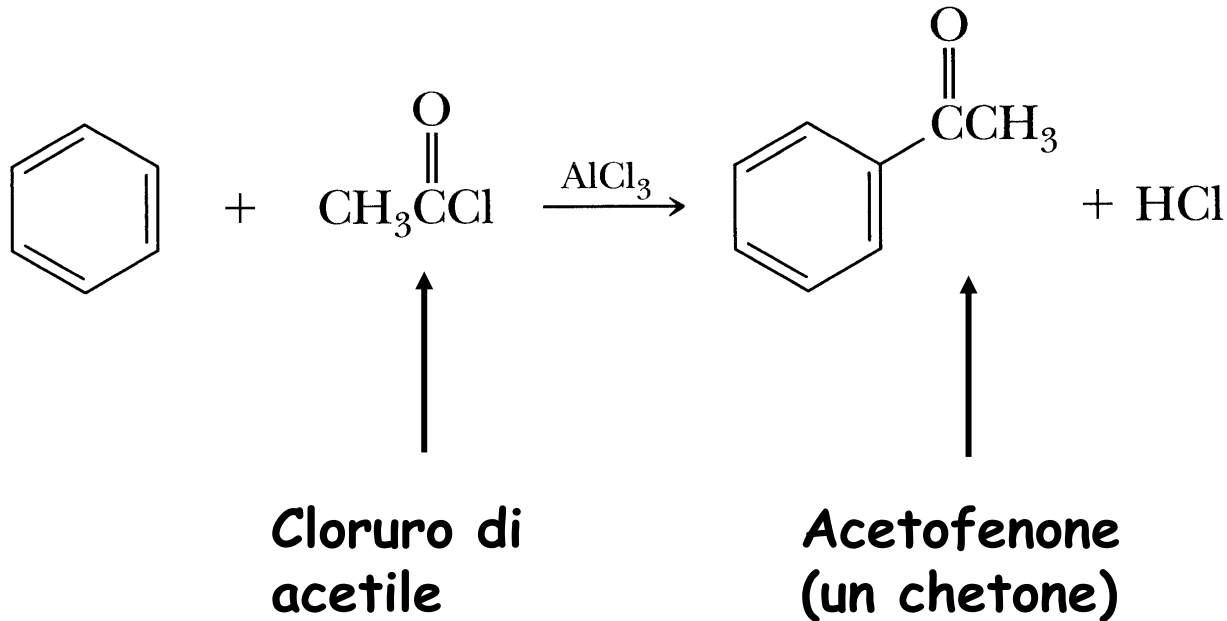
Stadio 2



Stadio 3



Acilazione di Friedel-Crafts

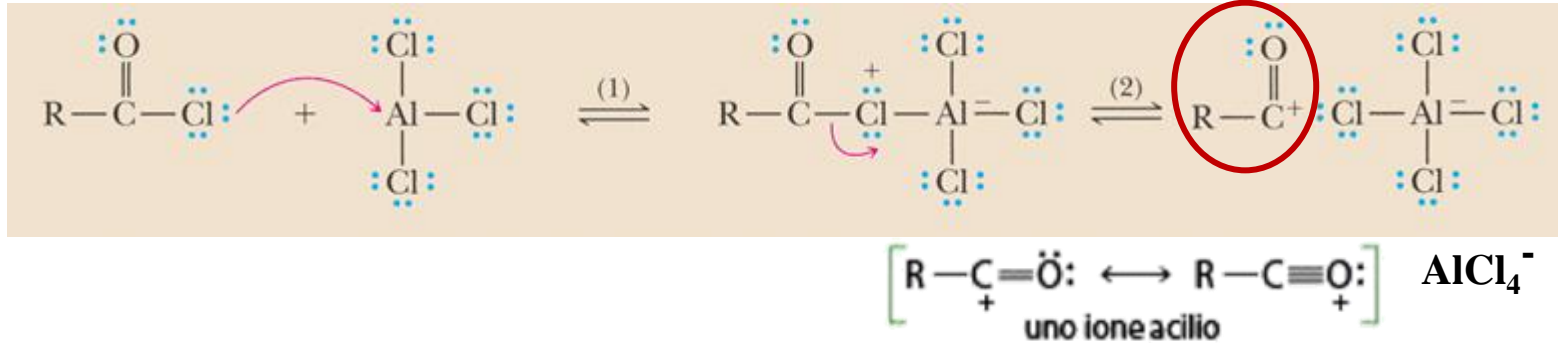


[Cloruro di acile, un derivato degli acidi carbossilici]

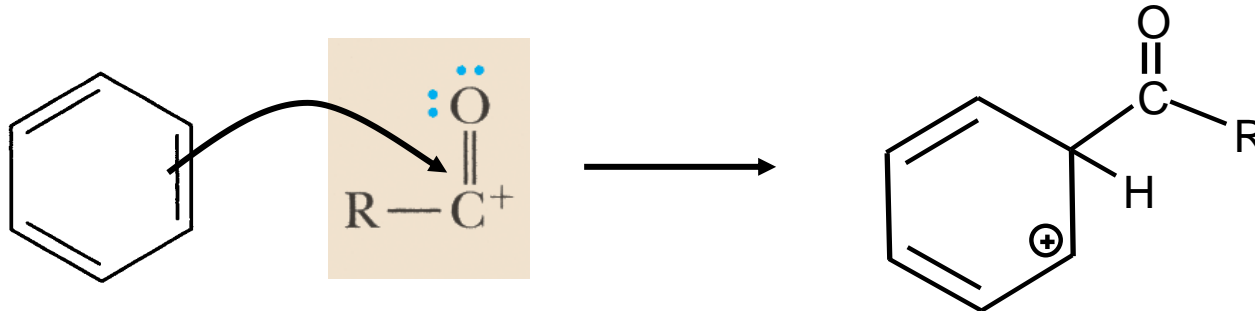
Acilazione di Friedel-Crafts

L'elettrofilo è lo ione acilio, stabilizzato per risonanza

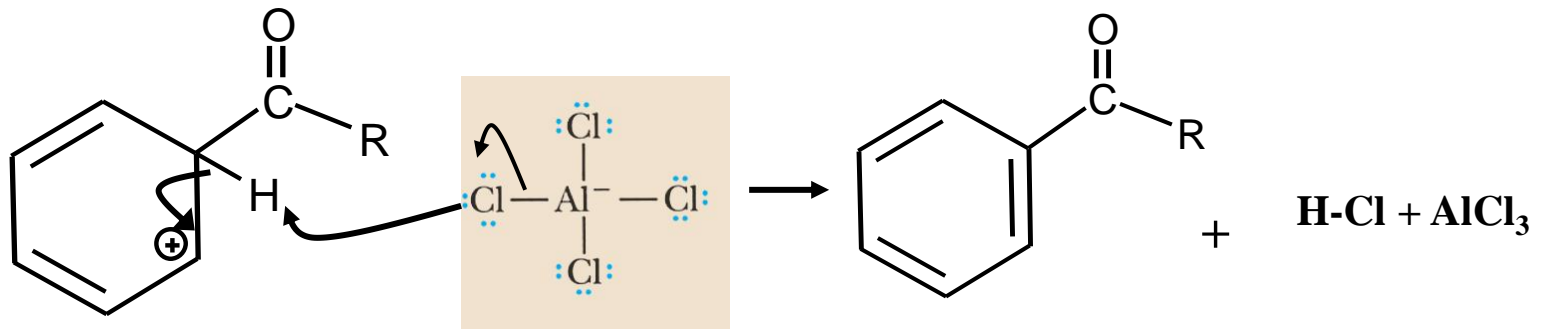
Stadio 1



Stadio 2



Stadio 3



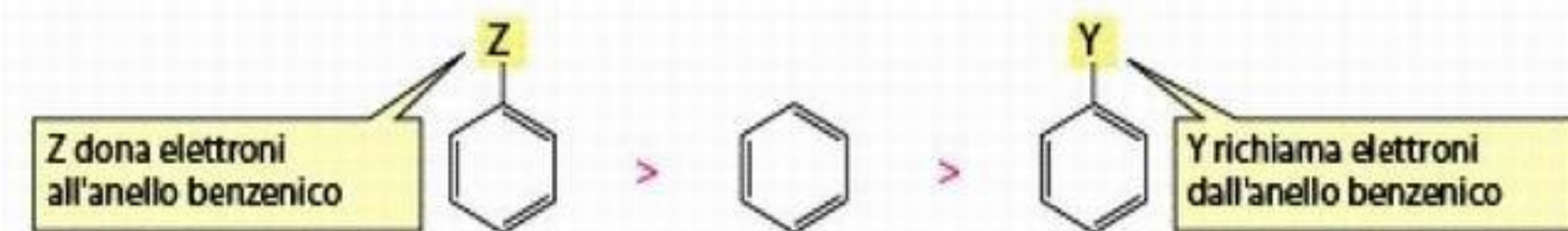
Effetto del gruppo sostituyente sulla reattività

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 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



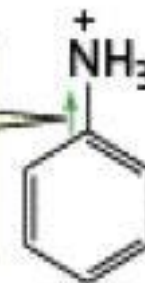
La donazione o il richiamo elettronico può realizzarsi per effetto induttivo o per risonanza

Effetto induttivo

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



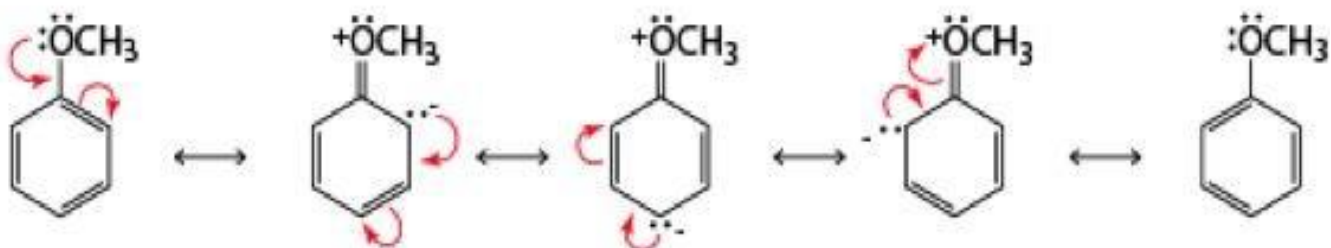
il sostituito (rispetto ad un atomo di idrogeno) richiama elettroni per effetto induttivo



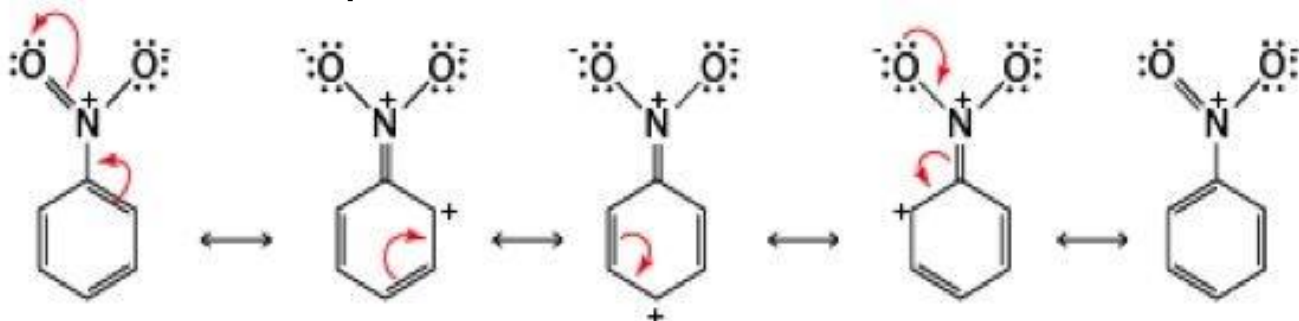
La donazione o il richiamo elettronico può realizzarsi per effetto induttivo

Effetto di risonanza

donazione elettronica all'anello benzenico per risonanza

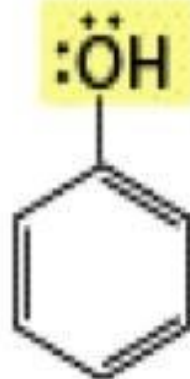
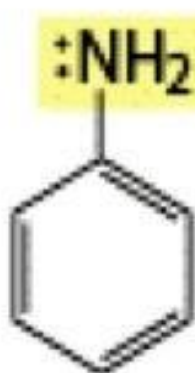


richiamo elettronico per risonanza



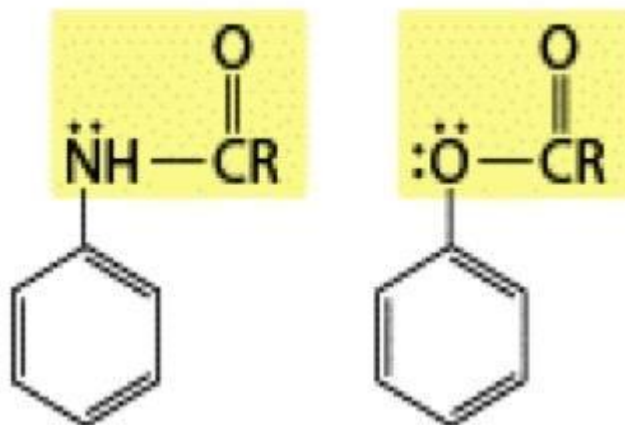
La donazione o il richiamo elettronico può realizzarsi per effetto di risonanza

Sostituenti fortemente attivanti:



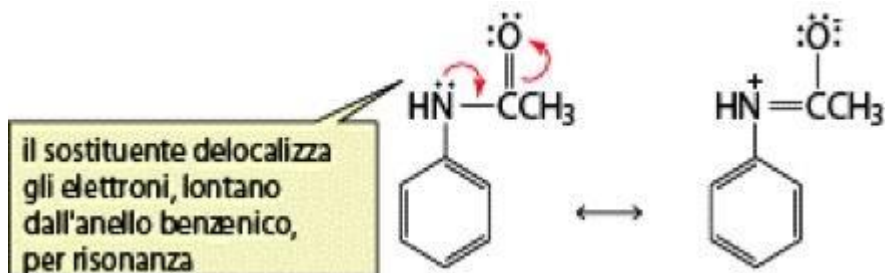
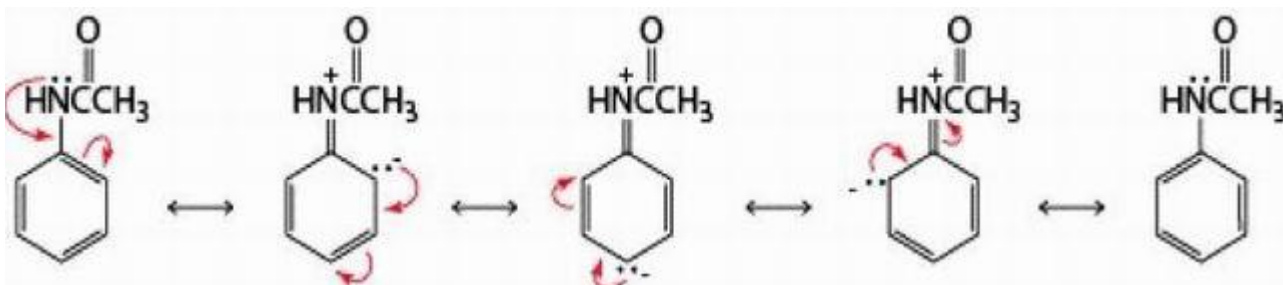
Donano elettroni per risonanza e richiamano elettroni per effetto induttivo (effetto di risonanza prevale su quello induttivo)

Sostituenti moderatamente attivanti:



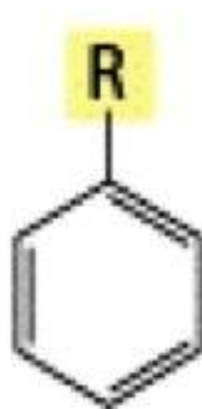
Donano elettroni per risonanza e richiamano elettroni per effetto induttivo.

Ma l'effetto di risonanza è meno pronunciato rispetto ai fortemente attivanti



Il sostituito dona elettroni all'anello per risonanza, ma esiste un movimento di elettroni per risonanza "lontano dall'anello" il che determina una minore efficienza di delocalizzazione verso l'anello.

Sostituenti debolmente attivanti:



Donano elettroni per effetto induttivo.

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

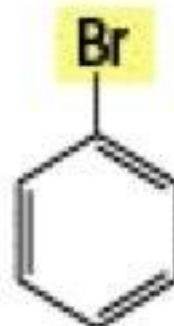
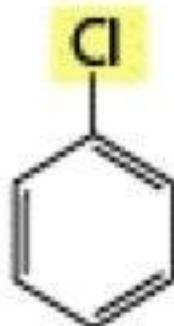
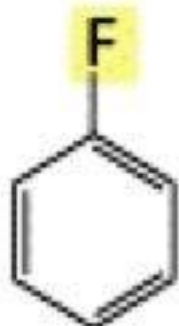
Sostituenti disattivanti:

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



Disattivanti per effetto induttivo e di risonanza.

Sostituenti debolmente disattivanti:



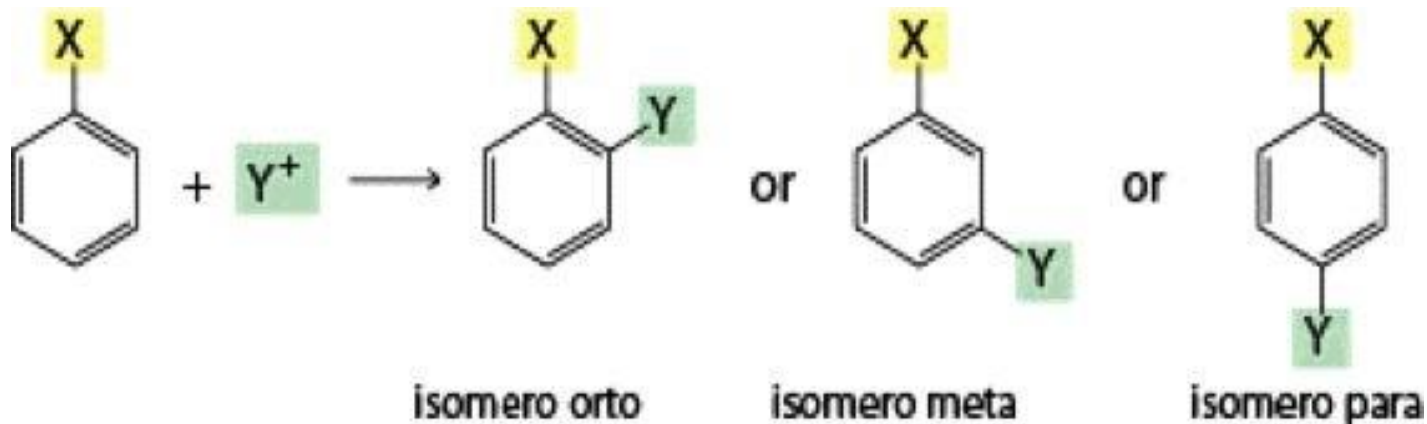
Gli alogeni sono debolmente disattivanti: donano elettroni per risonanza, richiamano elettroni per effetto induttivo (l'effetto induttivo ha un contributo più importante sulla velocità di reazione → quindi riducono la velocità di sostituzione).

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.

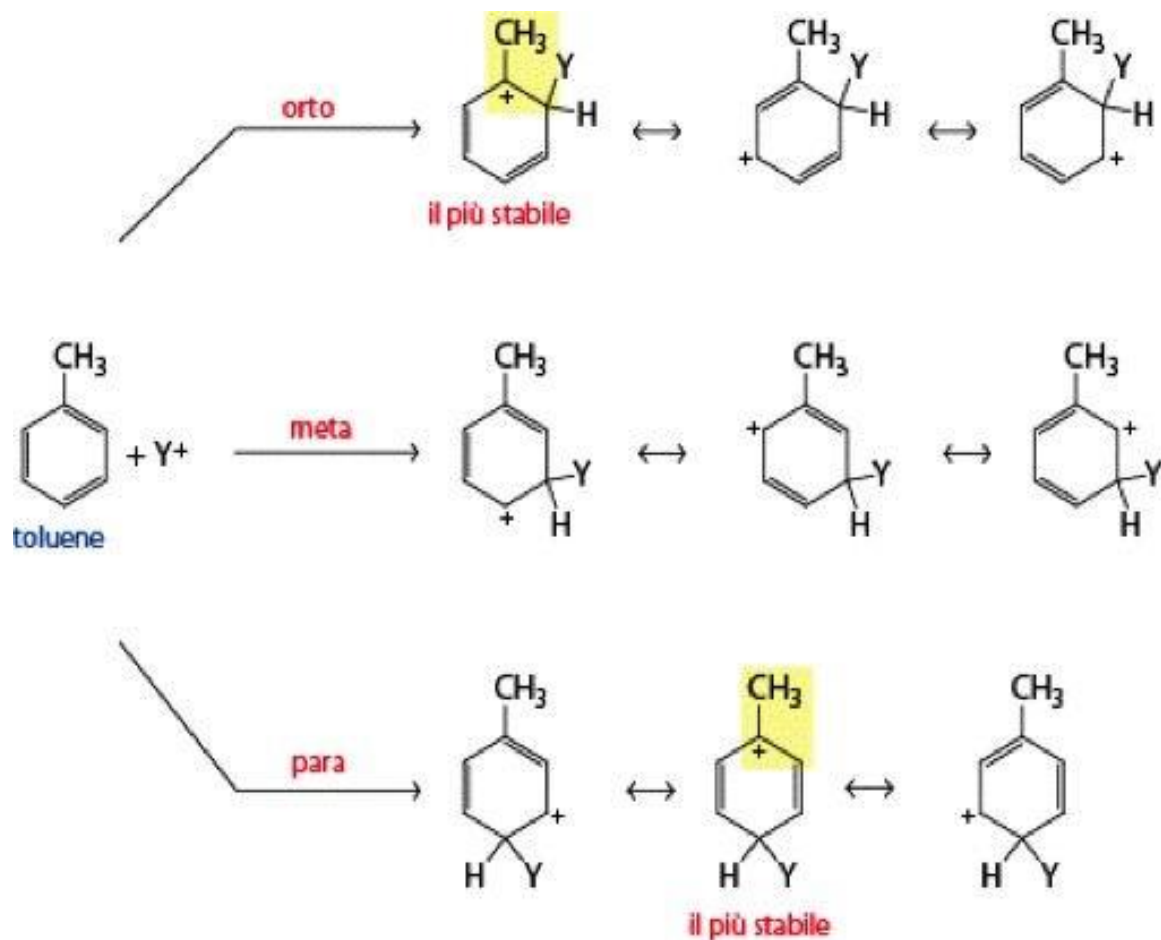
Tutti i sostituenti che richiamano elettroni (disattivanti) per effetto induttivo o per risonanza sono meta orientanti.

Gli alogeni richiamano e^- per effetto induttivo e donano per risonanza \rightarrow sono debolmente disattivanti (riducono la velocità di reazione: prevale l'effetto induttivo), ma orientano in orto-para (sull'orientazione prevale la risonanza).

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

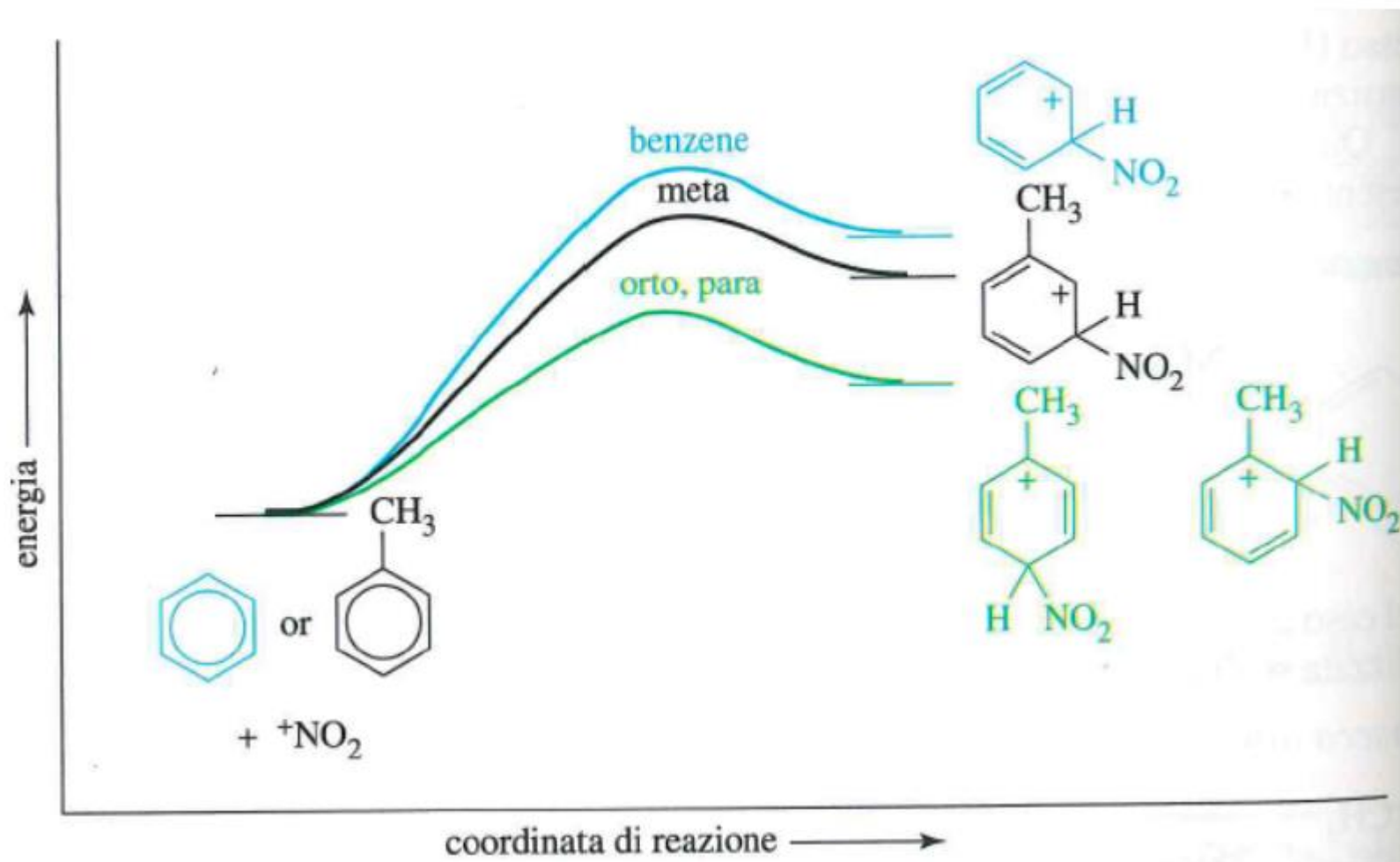
Tutti gli altri sostituenti disattivanti orientano in meta.

Sostituenti che donano elettroni per effetto induttivo

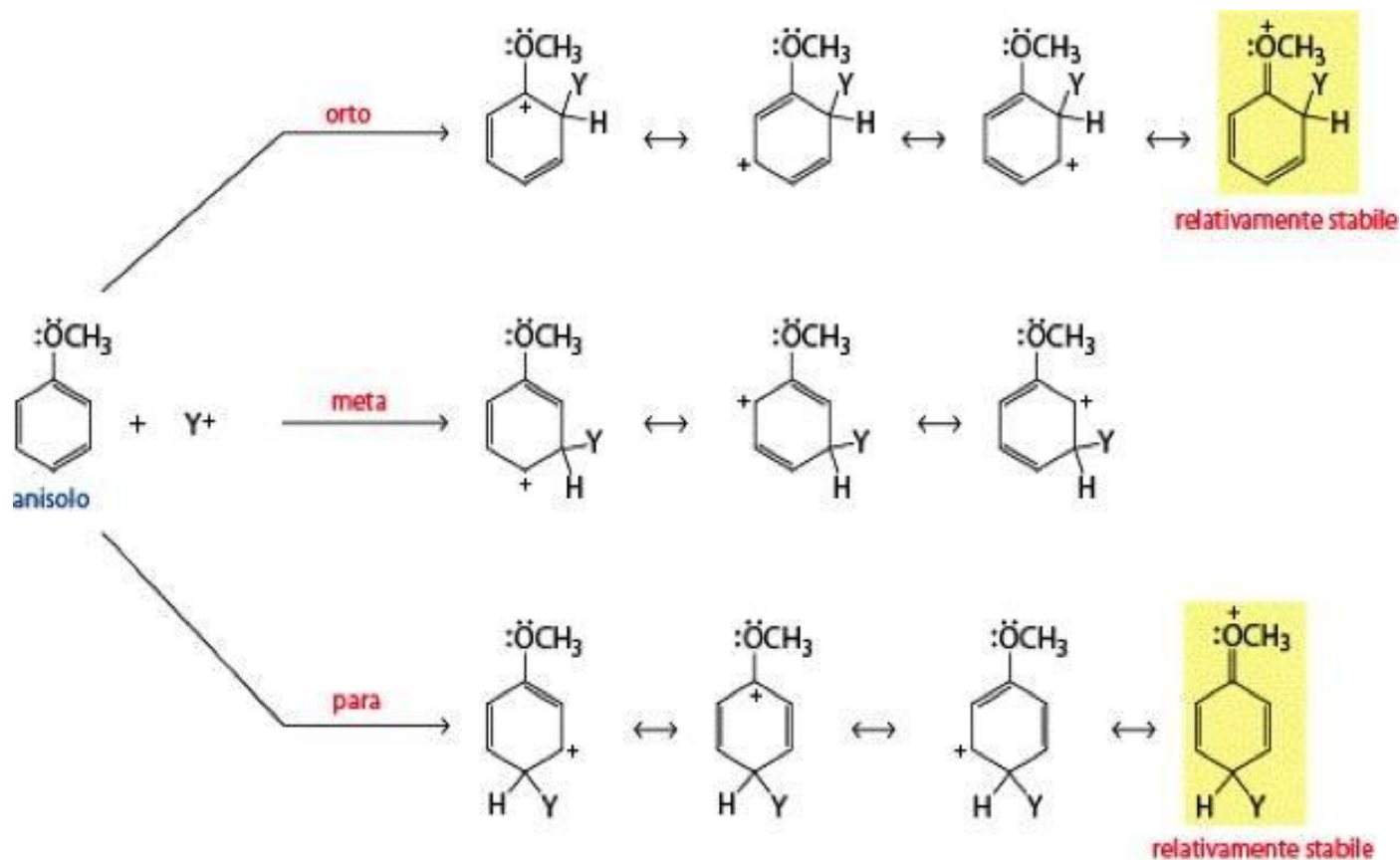


Gli intermedi carbocationici che portano alla formazione degli isomeri orto e para hanno una struttura limite di risonanza stabilizzata per effetto induttivo. Questo, per il postulato di Hammond, abbassa l'energia di attivazione dei rispettivi stati di transizione, favorendone la formazione.

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



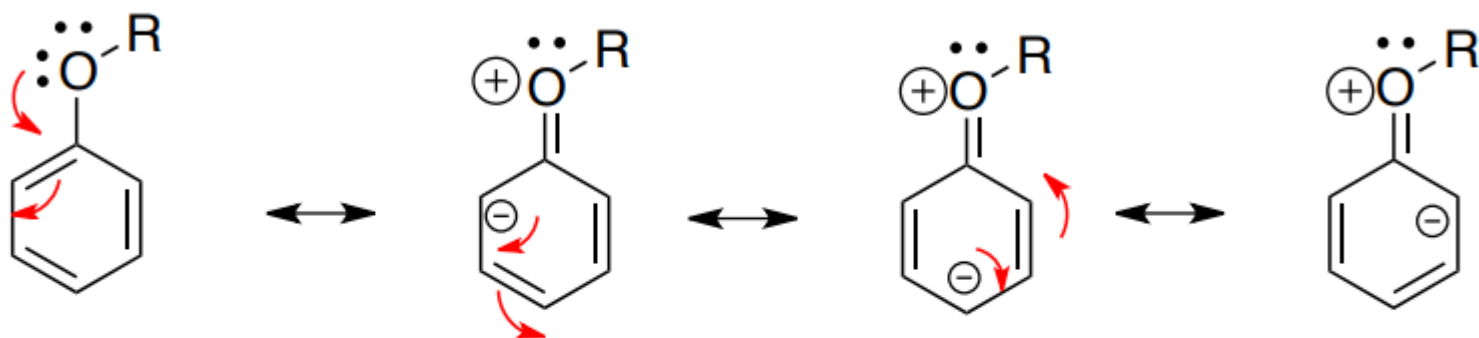
Sostituenti che donano elettroni per risonanza



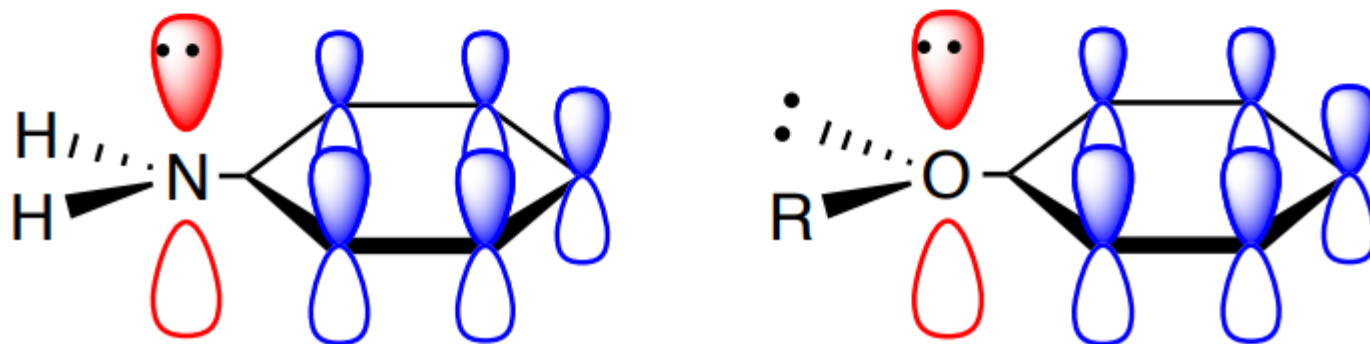
Gli intermedi che portano alla formazione degli isomeri orto e para hanno una struttura limite di risonanza in più e otteziale.

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

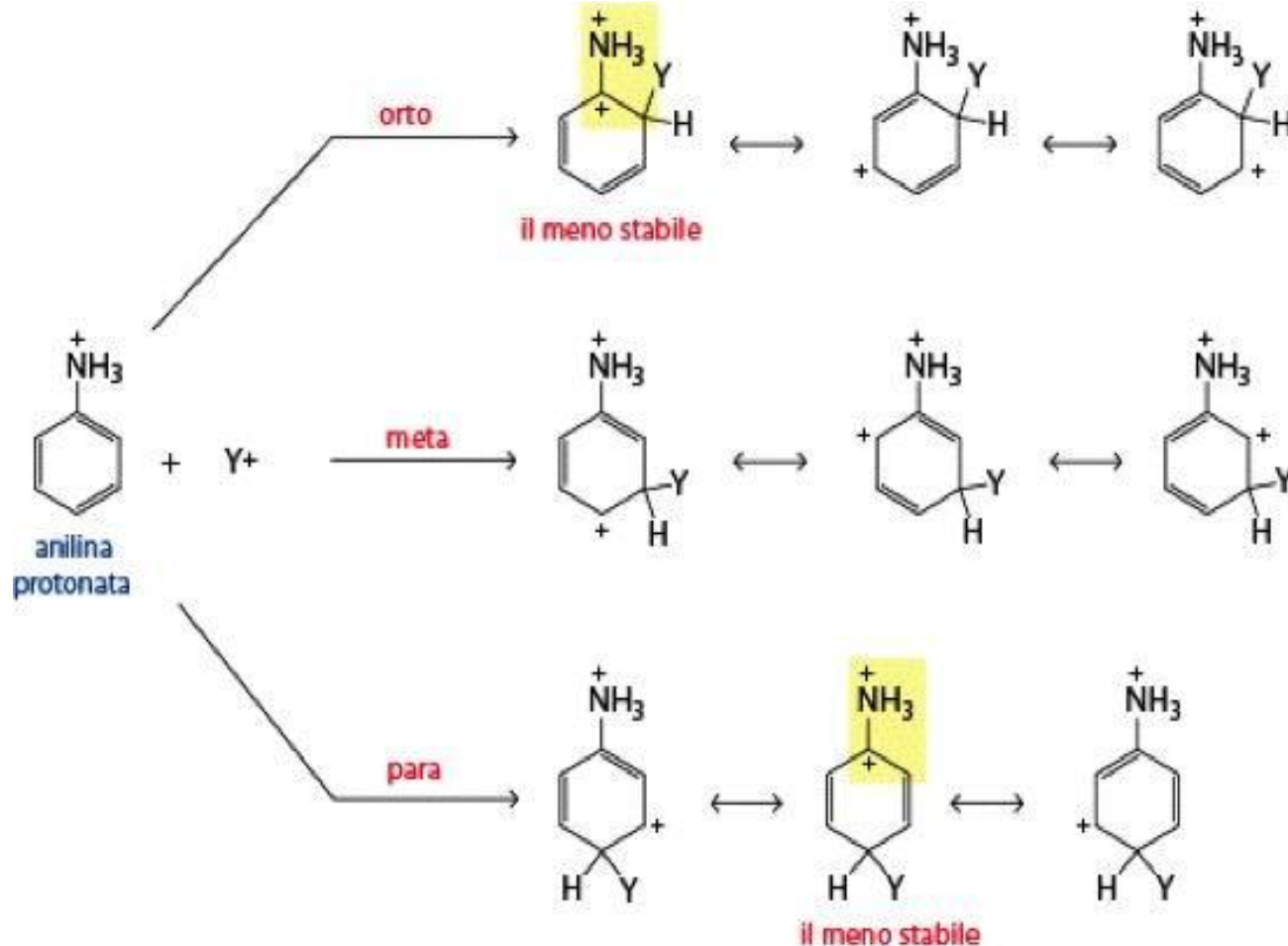
I gruppi $-OR$ e NR_2 sono fortemente attivanti e orto para-orientanti



L'ossigeno e l'azoto sono ibridati sp^2 , il doppietto ospitato nell'orbitale p si sovrappone al sistema π dell'aromatico



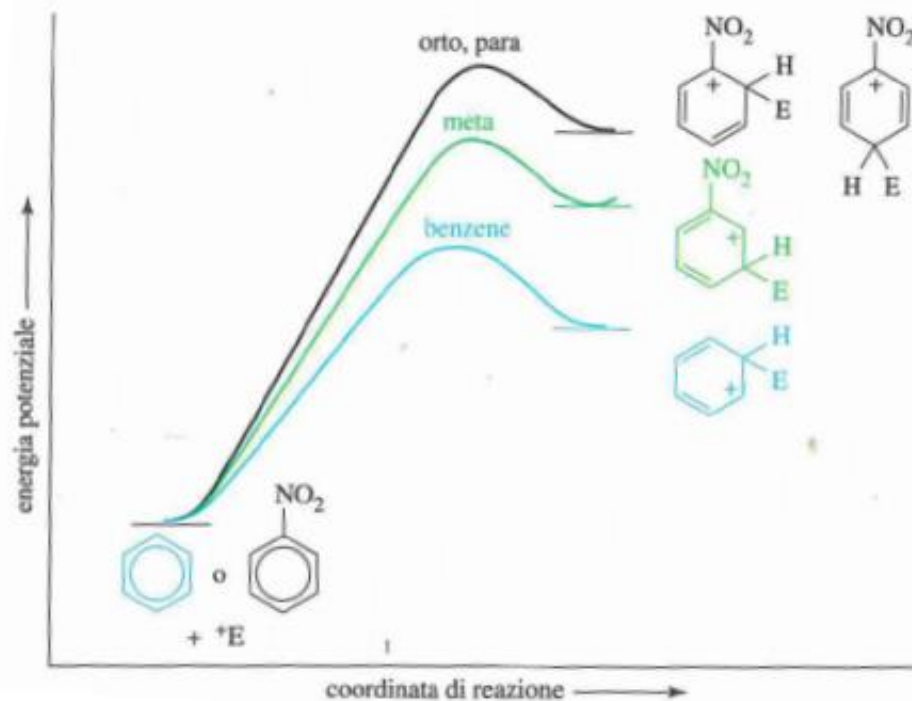
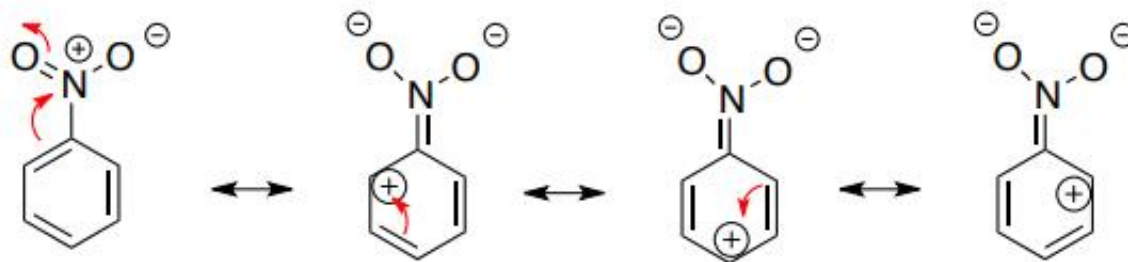
Sostituenti che richiamano elettroni per effetto induttivo



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.

Sostituenti che richiamano elettroni per risonanza

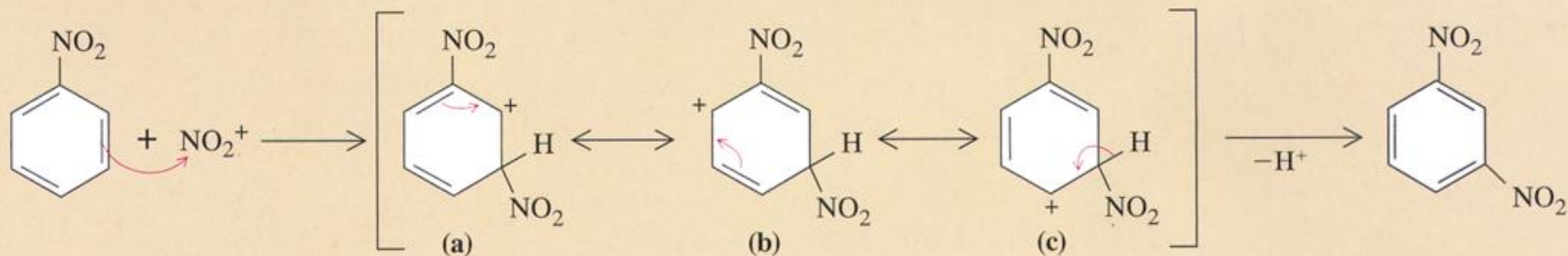
Il gruppo $-\text{NO}_2$ è fortemente disattivante e meta-orientante



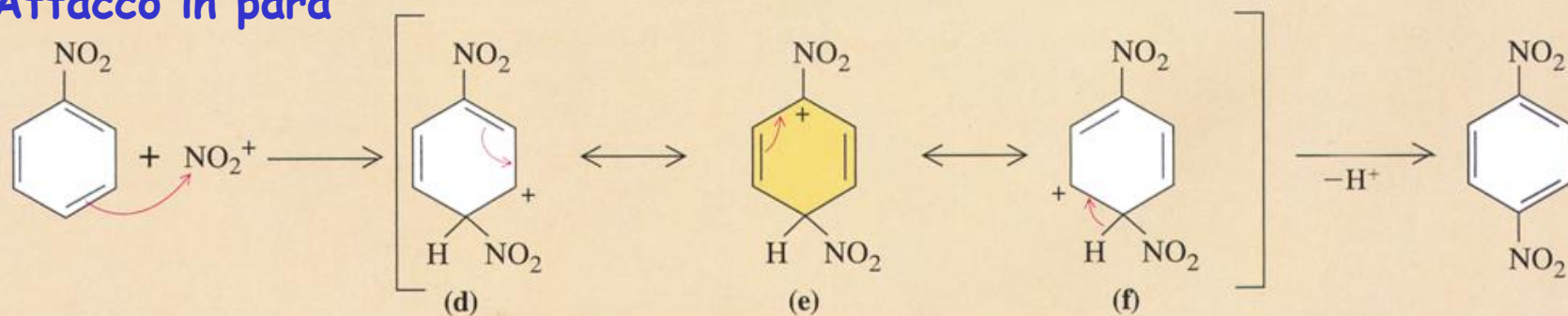
Spiegazione dell'orientamento di E⁺ "per un disattivante"

Nitrazione del nitrobenzene

Attacco in meta

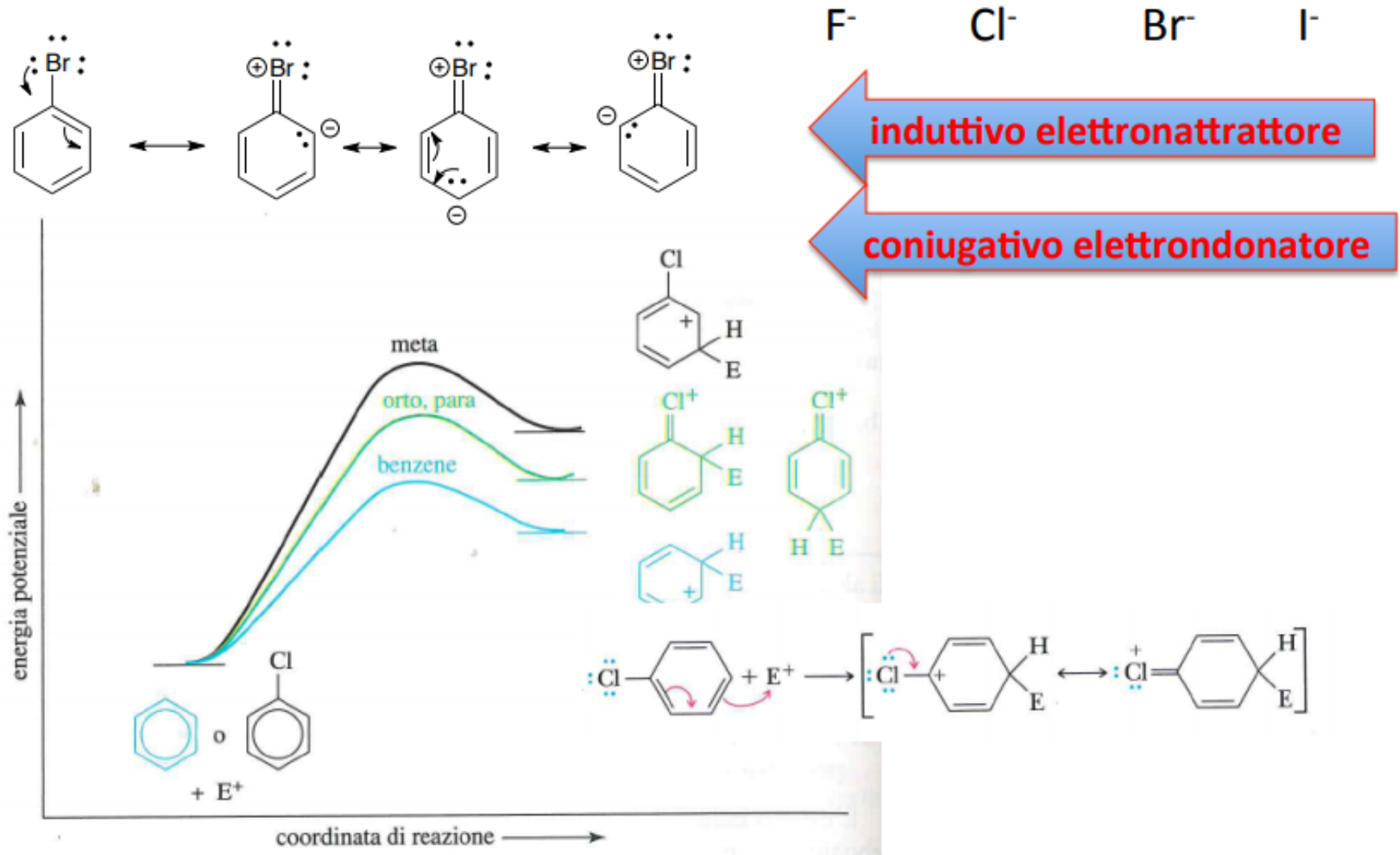


Attacco in para



Struttura limite più instabile

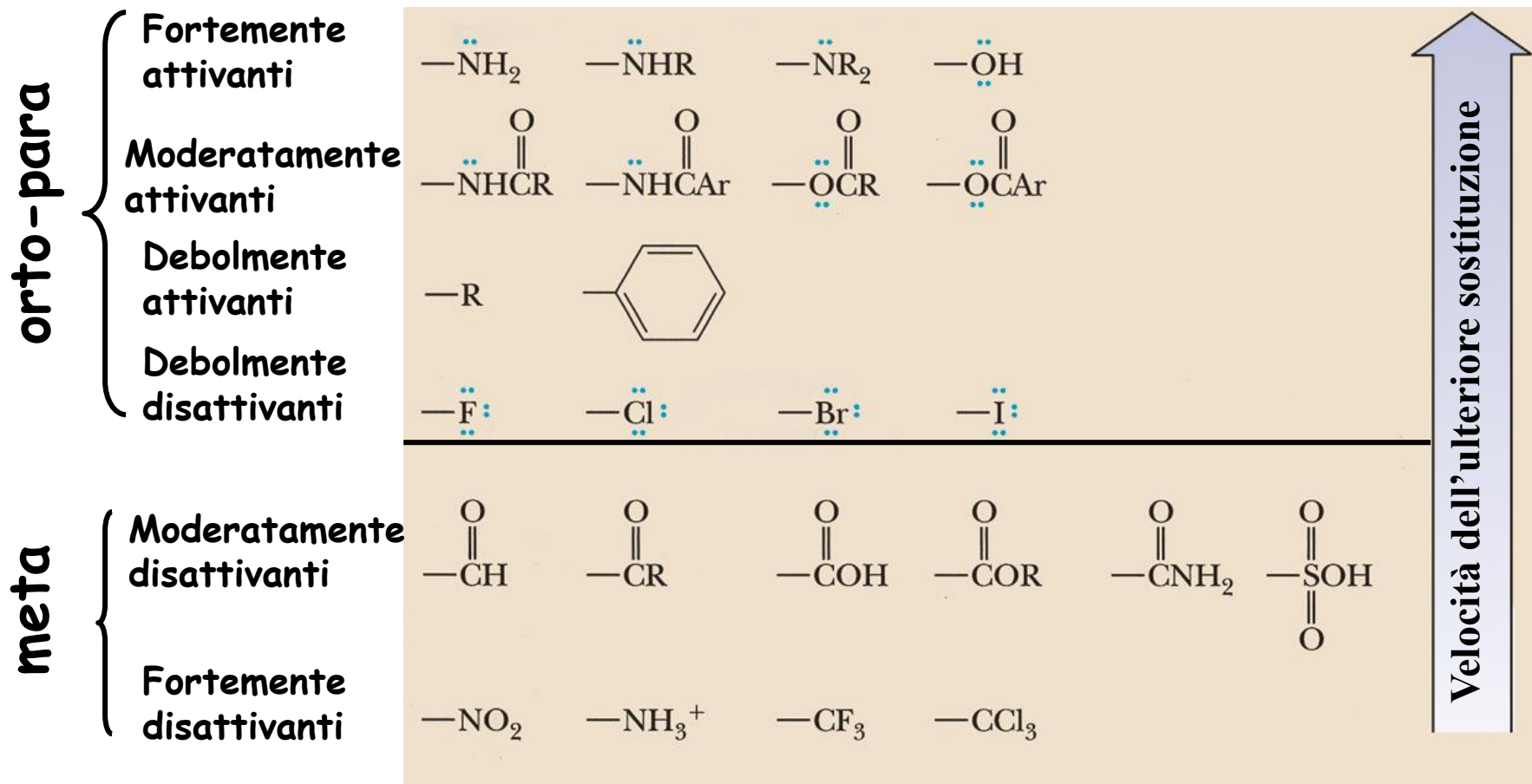
Gli alogeni sono debolmente disattivanti ma orto-para-orientanti



Effetto sulla velocità di reazione (attivazione/disattivazione da parte del sostituente)

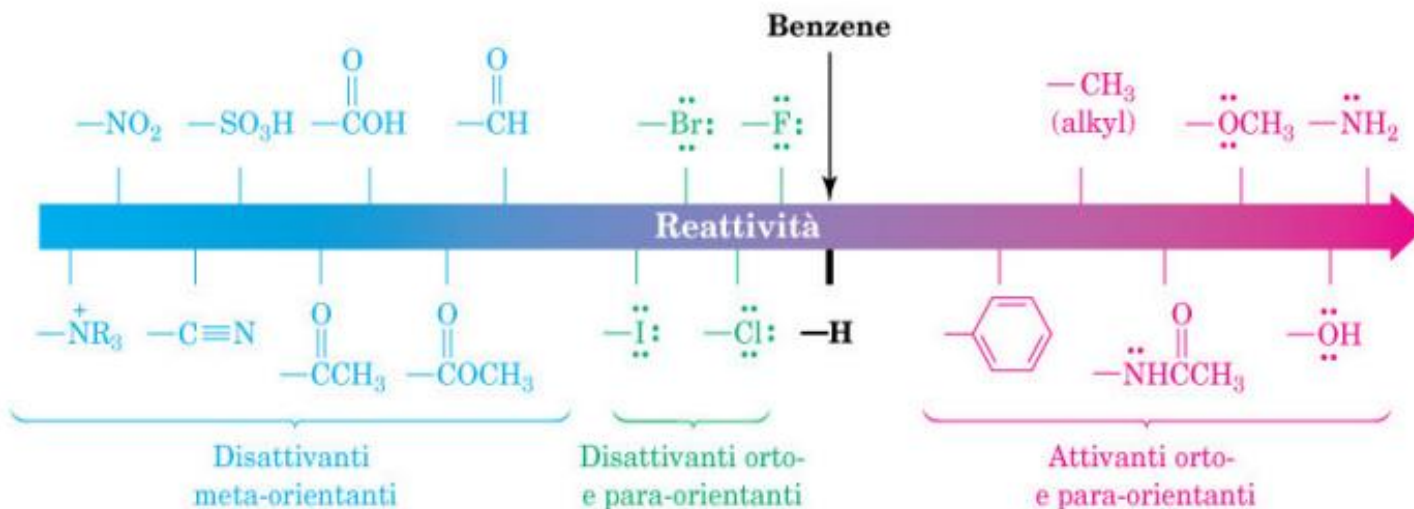
Alcuni sostituenti rendono la reazione più veloce (ATTIVANTI),
altri più lenta (DISATTIVANTI).

Come termine di paragone si considera sempre il benzene
(privo di sostituenti)

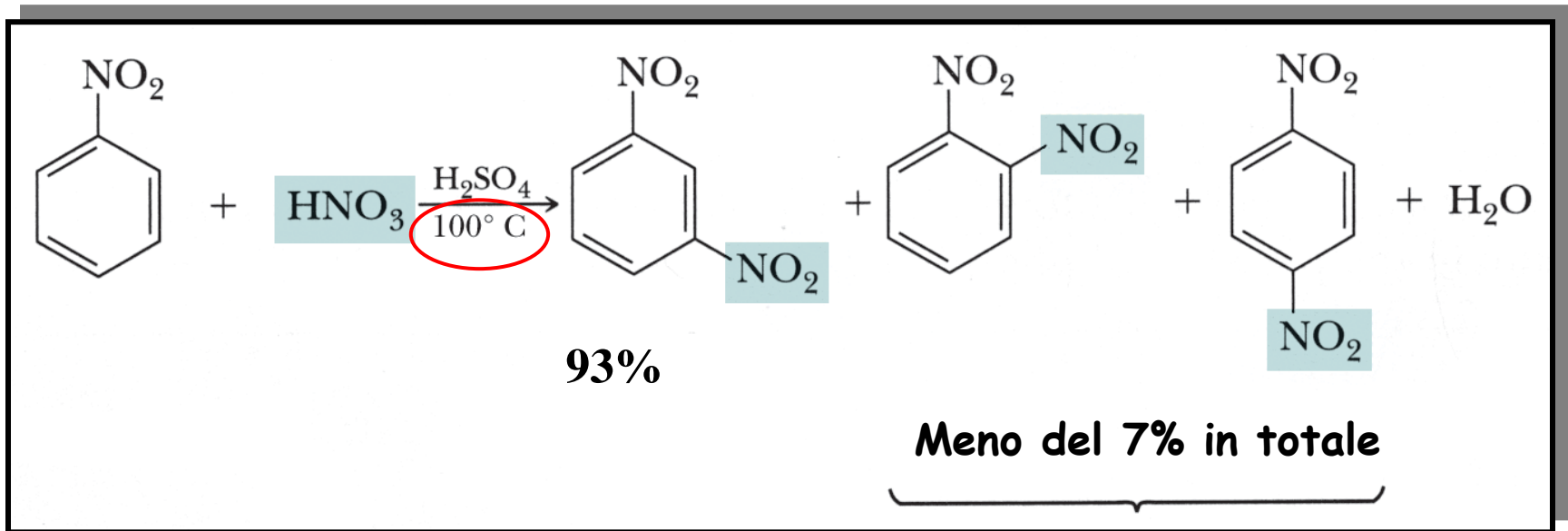
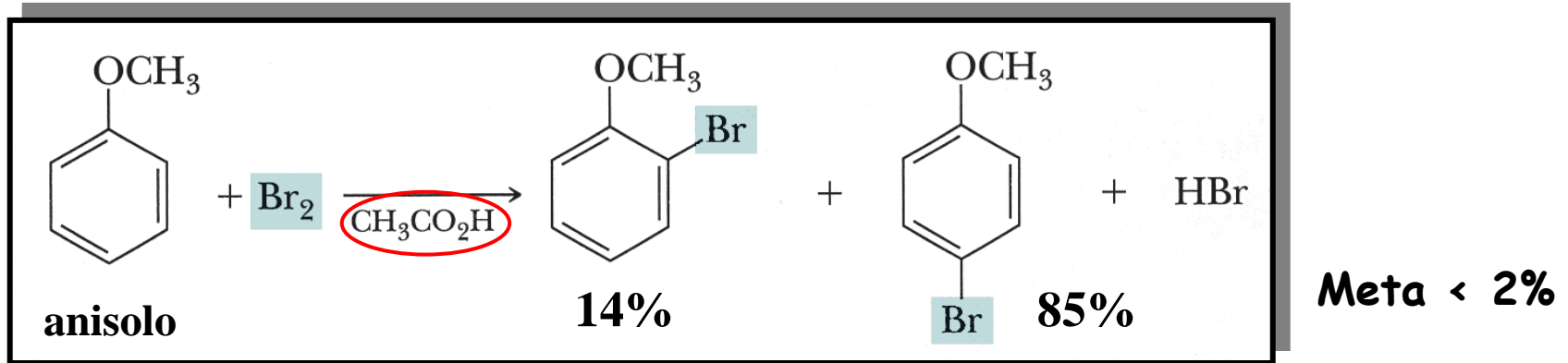


Classificazione degli effetti dei sostituenti nella sostituzione elettrofila aromatica.

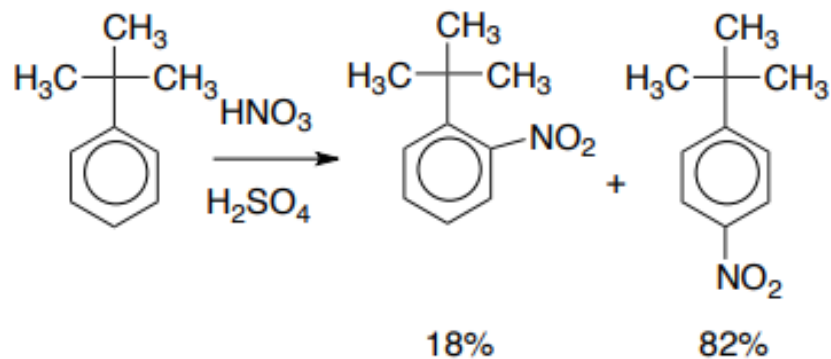
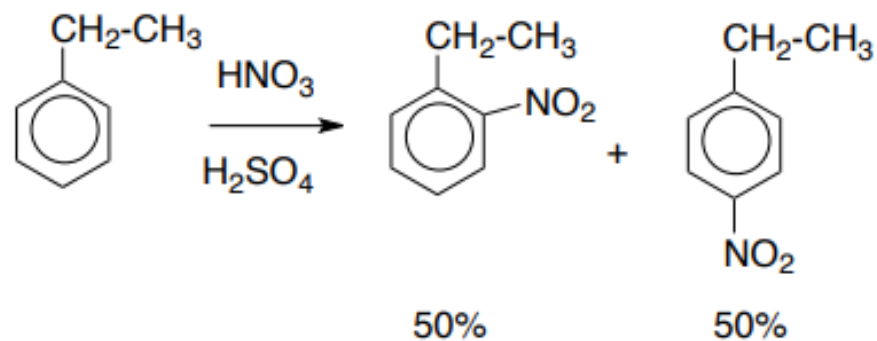
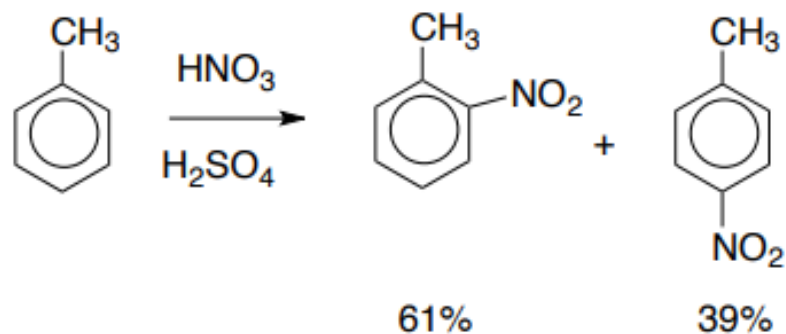
Tutti i gruppi attivanti sono orto-para orientanti e tutti i gruppi disattivanti, ad eccezione degli alogeni, sono meta-orientanti. Gli alogeni hanno un comportamento singolare, essendo disattivanti, ma orto-para orientanti.



Esempi

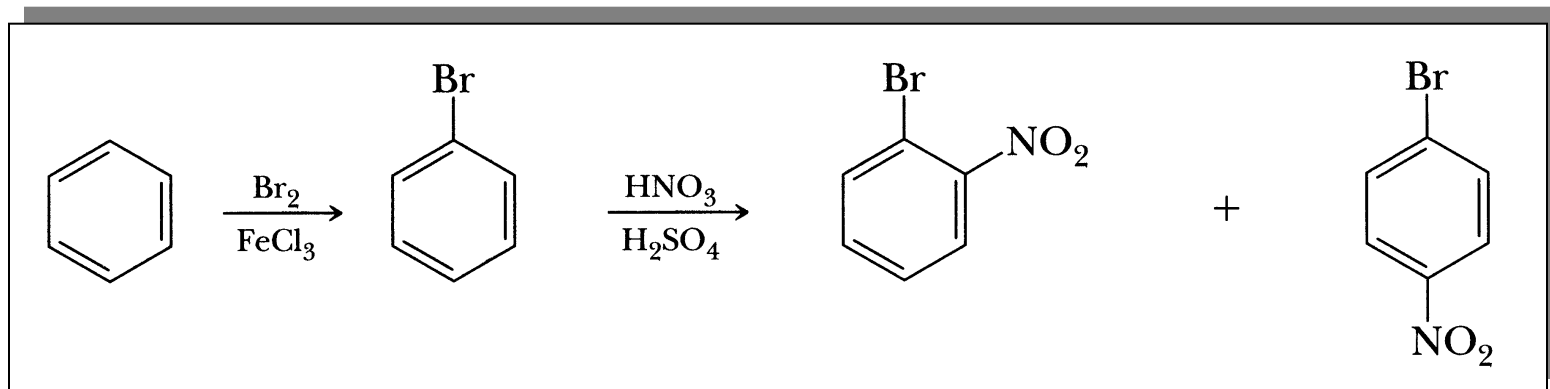
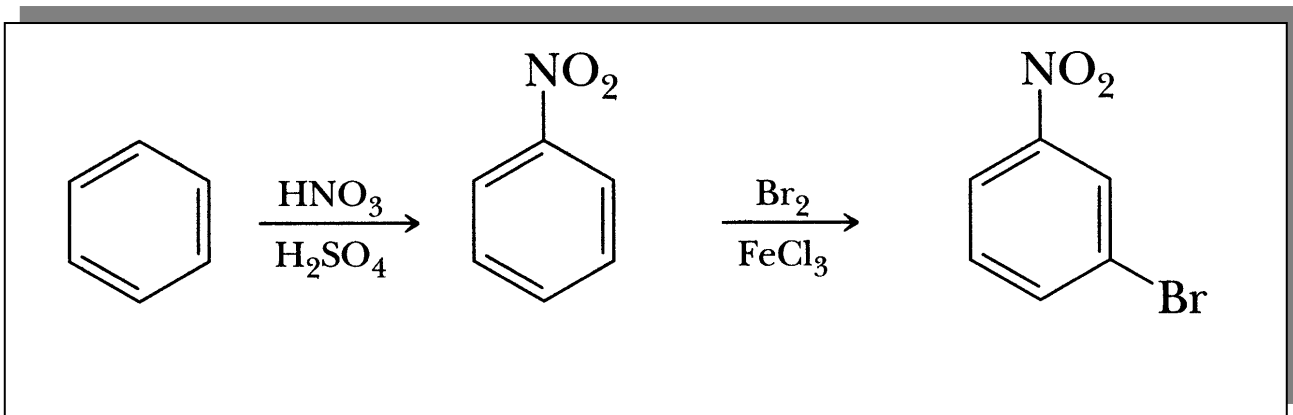


Rapporto ORTO/PARA

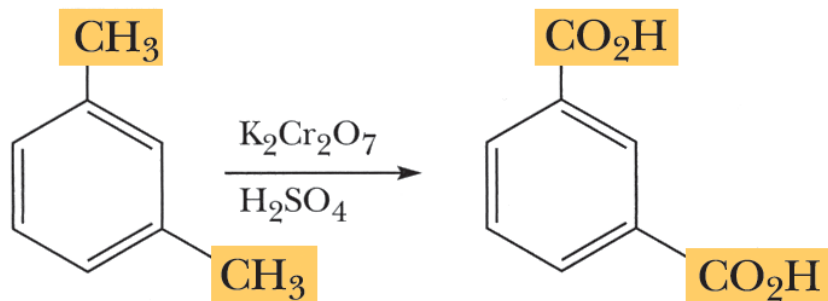
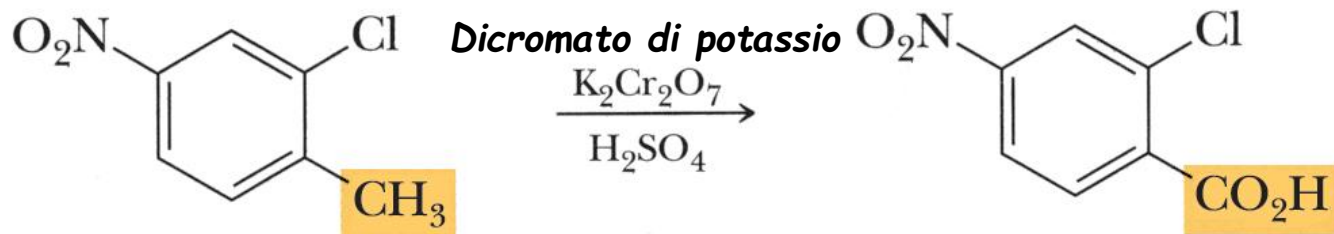
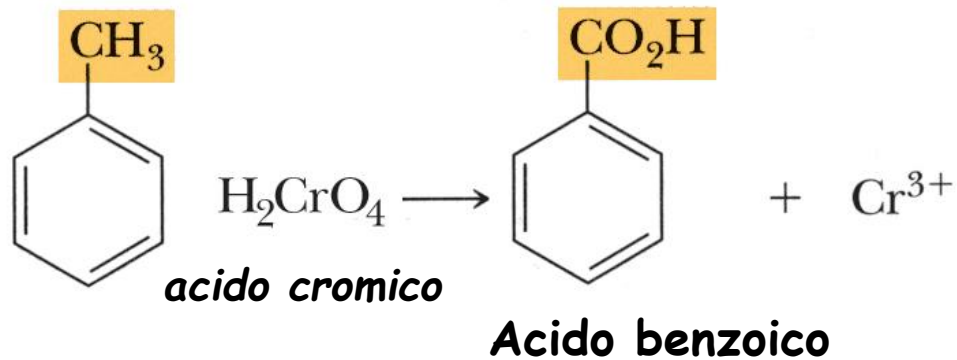


Posizione orto favorita entropicamente (2 possibilità) ma risente dell'ingombro sterico del sostituente già presente

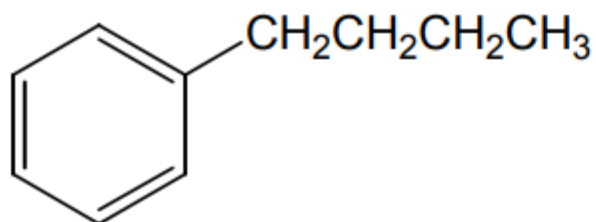
Esempi



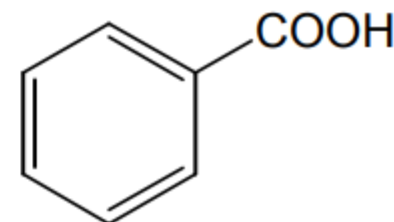
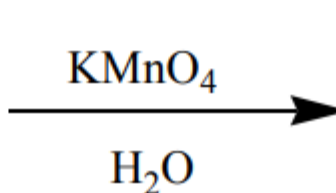
Ossidazione benzilica



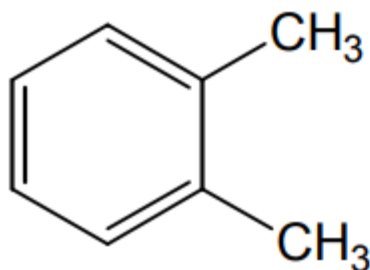
Ossidazione e riduzione dei composti aromatici



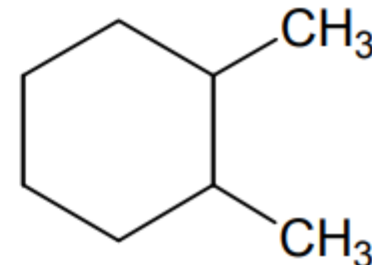
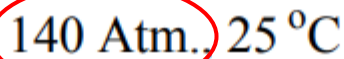
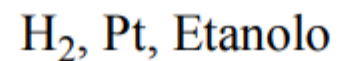
Butilbenzene



Acido Benzoico

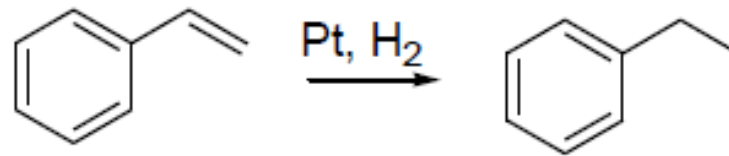
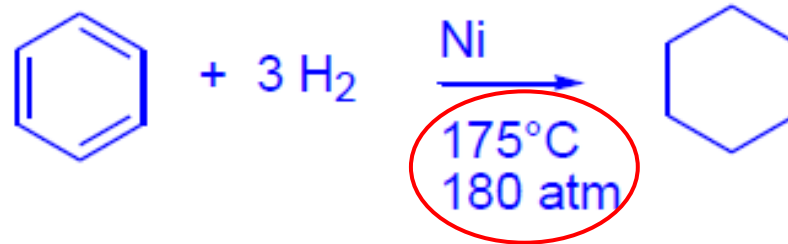


1,2-Dimetilbenzene
o-Xilene

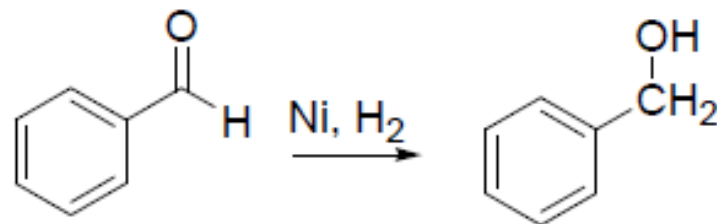


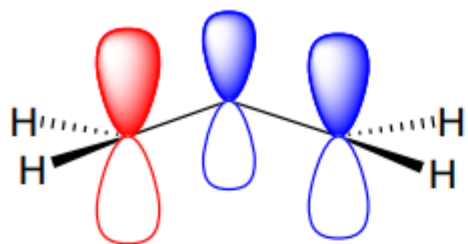
1,2-Dimetilcicloesano

Reazione di riduzione



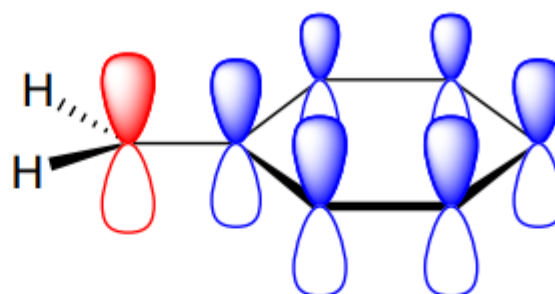
Riduzione dei composti carbonilici





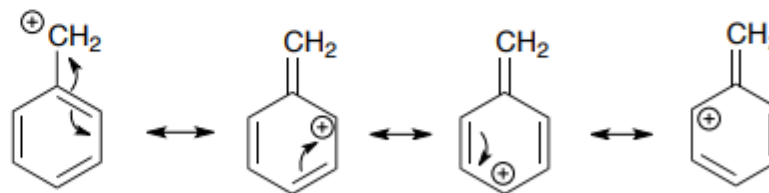
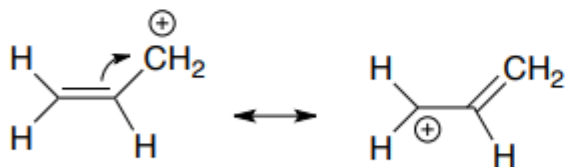
Carbocation ALLILICO

l'orbitale p vuoto è parallelo al doppio legame



Carbocation BENZILICO

l'orbitale p vuoto è parallelo alla nube π



Il carbocatione allilico è stabile all'incirca come un secondario, il carbocatione benzylico all'incirca come un terziario.