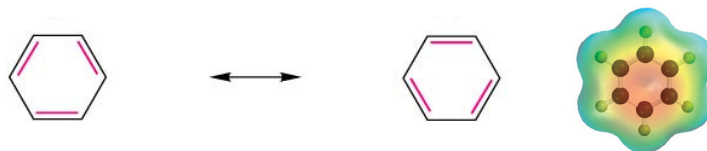


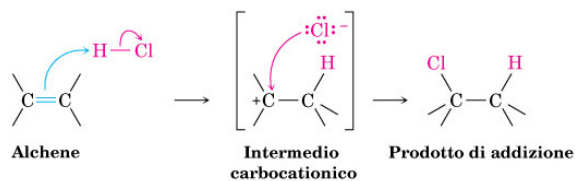
Aromaticità



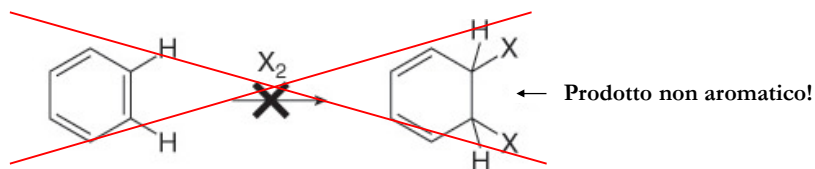
Le molecole sono aromatiche se sono soddisfatte le seguenti condizioni:

- ♦ La molecola è ciclica
- ♦ La molecola è interamente coniugata
- ♦ La molecola è planare (atomi di carbonio con ibridazione sp^2)
- ♦ regola di Hückel: la molecola contiene $(4n + 2)$ elettroni π

Addizione elettrofila alcheni



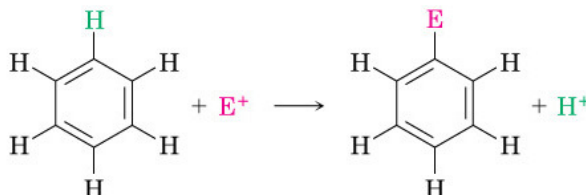
...e nel caso del benzene?



Questa reazione non avviene

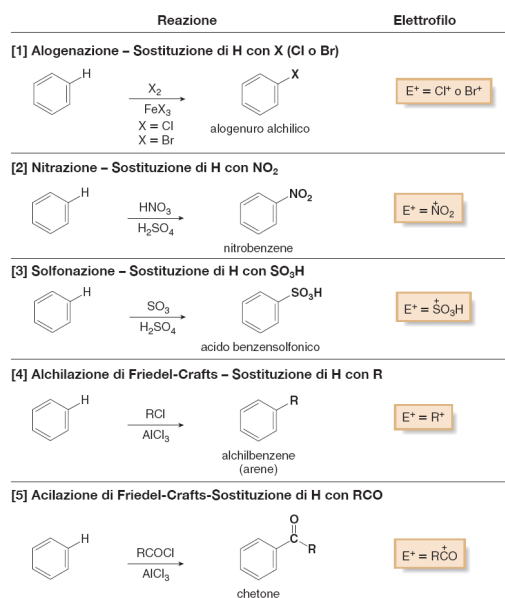
Sostituzione elettrofila aromatica

- La reazione caratteristica del benzene è la **sostituzione elettrofila aromatica**, in cui un atomo di idrogeno è sostituito da un elettrofilo.



- Il benzene non dà reazioni di addizione come altri idrocarburi insaturi, perchè l'addizione darebbe un prodotto di reazione non aromatico.
- La sostituzione di un idrogeno, invece, lascia intatto l'anello aromatico.

Cinque esempi specifici di sostituzione elettrofila aromatica



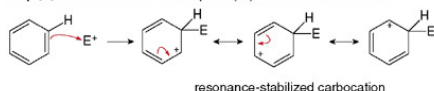
Meccanismo generale-sostituzione elettrofila aromatica

- Indipendentemente dall'elettrofilo usato, tutte le reazioni di sostituzione elettrofila aromatica avvengono con un meccanismo a **due stadi**: addizione dell'elettrofilo E^+ per formare un carbocatione stabilizzato per risonanza, seguita da deprotonazione con una base, come mostrato di seguito:



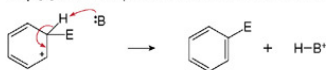
Mechanism 18.1 General Mechanism—Electrophilic Aromatic Substitution

Step [1] Addition of the electrophile (E^+) to form a carbocation



- Addition of the electrophile (E^+) forms a new C–E bond using two π electrons from the benzene ring, and generating a carbocation. This carbocation intermediate is not aromatic, but it is resonance stabilized—**three resonance structures can be drawn**.
- Step [1] is rate-determining because the aromaticity of the benzene ring is lost.

Step [2] Loss of a proton to re-form the aromatic ring



- In Step [2], a base (B:) removes the proton from the carbon bearing the electrophile, thus re-forming the aromatic ring. This step is fast because the aromaticity of the benzene ring is restored.
- Any of the three resonance structures of the carbocation intermediate can be used to draw the product. The choice of resonance structure affects how curved arrows are drawn, but not the identity of the product.

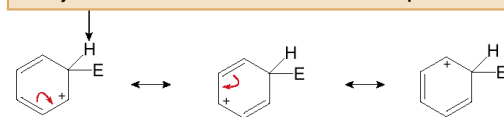
Dettaglio primo stadio

- Il primo stadio nella sostituzione elettrofila aromatica forma un carbocatione, per il quale possono essere disegnate tre strutture di risonanza. Per aiutarsi nella collocazione della carica positiva:

- Always draw in the H atom on the carbon bonded to E. This serves as a reminder that it is the only sp^3 hybridized carbon in the carbocation intermediate.

- Notice that the positive charge in a given resonance structure is always located ortho or para to the new C–E bond. In the hybrid, therefore, the charge is delocalized over three atoms of the ring.

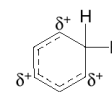
Always draw in the H atom at the site of electrophilic attack.



(+) ortho to E

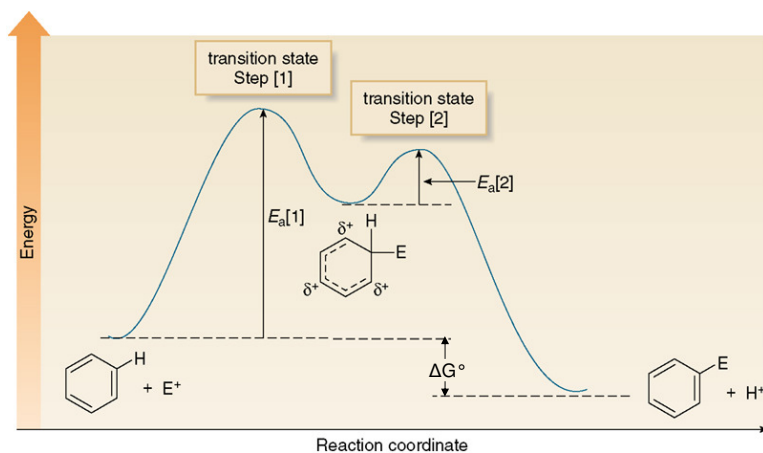
(+) para to E

(+) ortho to E



hybrid

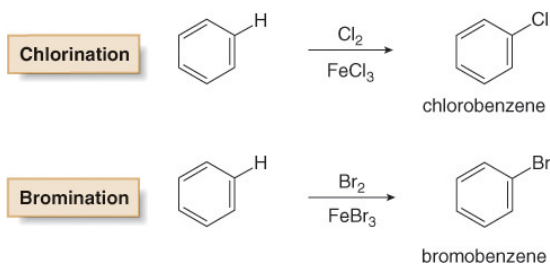
Energie di reazione



Il processo globale è esotermico

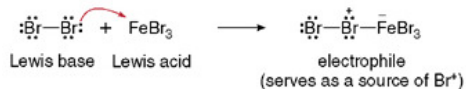
Alogenazione

- Nell'**alogenazione**, il benzene reagisce con Cl₂ o Br₂ in presenza di un acido di Lewis come catalizzatore, come FeCl₃ o FeBr₃, e dà rispettivamente gli alogenuri arilici clorobenzene o bromobenzene.
- Reazioni analoghe con I₂ e F₂ non sono sinteticamente utili perchè I₂ è troppo poco reattivo e F₂ reagisce troppo violentemente.



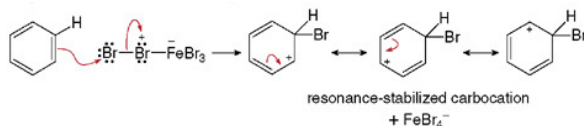
Alogenazione

Step 1: generazione dell'elettrofilo



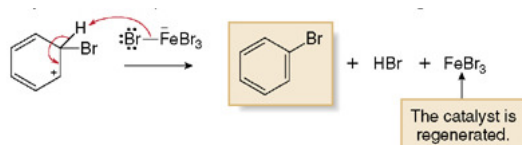
- Lewis acid–base reaction of Br₂ with FeBr₃ forms a species with a weakened and polarized Br–Br bond. This adduct serves as a source of Br⁺ in the next step.

Step 2: addizione elettrofilo a formare il carbocatione



- Addition of the electrophile forms a new C–Br bond and generates a carbocation. This carbocation intermediate is resonance stabilized—**three resonance structures can be drawn**.
- The FeBr₄⁻ also formed in this reaction is the base used in Step [3].

Step 3: perdita protone per ripristinare l'anello aromatico

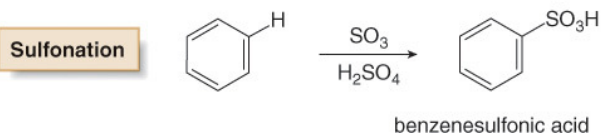
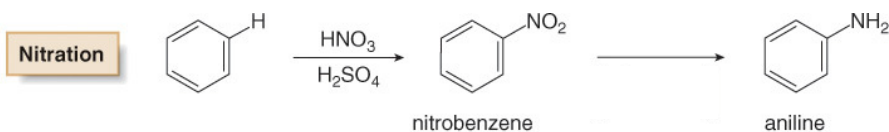


- FeBr₄⁻ removes the proton from the carbon bearing the Br, thus re-forming the aromatic ring.
- FeBr₃, a catalyst, is also regenerated for another reaction cycle.

La clorurazione avviene con meccanismo analogo

Nitrazione e Solfonazione

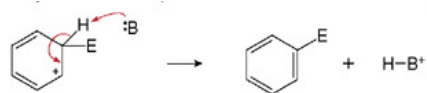
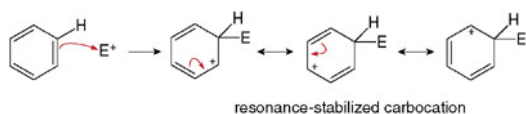
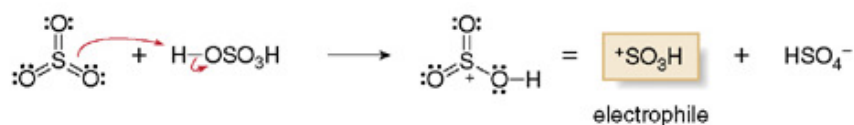
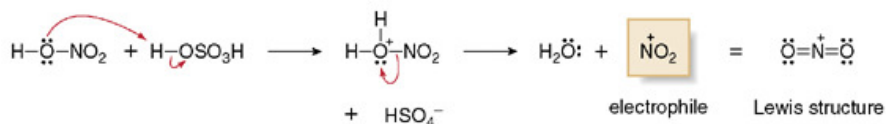
- La **nitrazione** e la **solfonazione** introducono due gruppi funzionali differenti su un anello aromatico.



Bisogna generare l'elettrofilo!

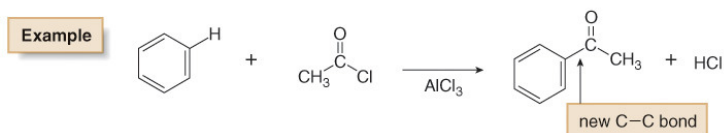
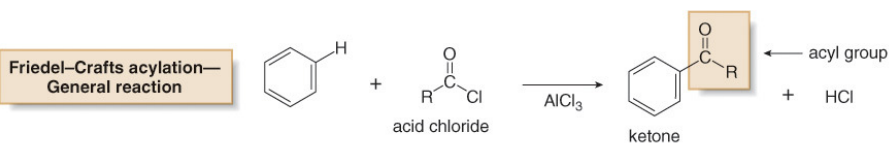
Nitrazione e Solfonazione

- La generazione dell'elettrofilo in entrambi i casi richiede un **acido forte**



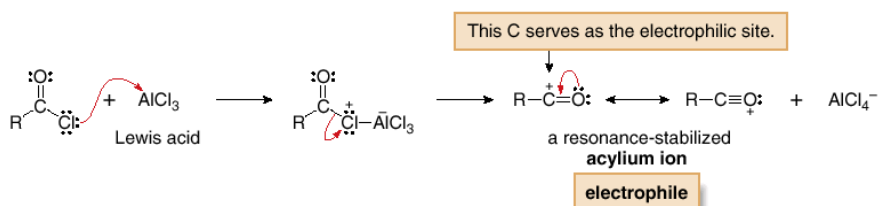
Alchilazione e Acilazione di Friedel-Crafts

- Nell'**acilazione di Friedel-Crafts**, un anello benzenico è trattato con un cloruro acilico (**RCOCl**) e AlCl_3 per formare un chetone.



Alchilazione e Acilazione di Friedel-Crafts

- Nell'acilazione di Friedel-Crafts, l'acido di Lewis AlCl_3 ionizza il legame carbonio-alogeno nel cloruro acilico, formando un elettrofilo costituito da un carbonio carico positivamente, chiamato **ione acilio**, stabilizzato per risonanza.
- Il carbonio carico positivamente nello ione acilio reagisce con il benzene nel meccanismo a due stadi della sostituzione elettrofila aromatica.



Benzeni sostituiti

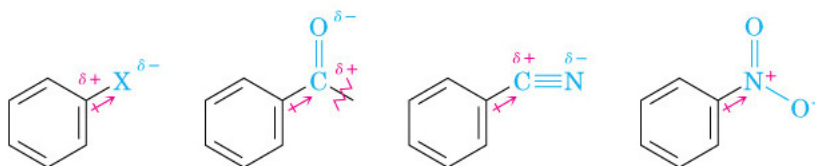
Molti anelli benzenici sostituiti danno la sostituzione elettrofila aromatica.

- Donazione di elettroni all'anello rende il benzene più ricco di elettroni
- Attrazione di elettroni dall'anello rende il benzene meno ricco di elettroni

Cosa rende un gruppo donatore o attrattore di elettroni?

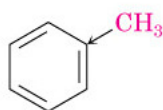
Effetto induttivo
Effetto mesomero o di risonanza

Effetto induttivo



(X = F, Cl, Br, I)

I sostituenti legati all'anello aromatico sono gruppi elettron-attrattori per effetto induttivo, a causa della polarità dei loro legami.

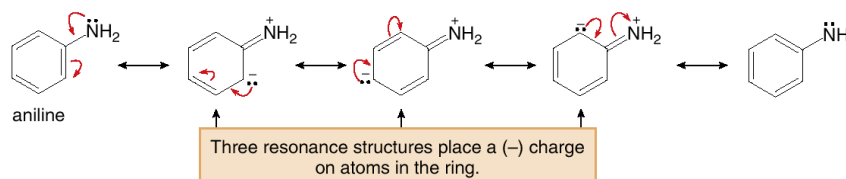
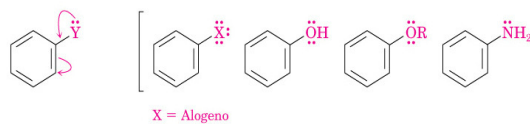


Gruppo alchilico; elettron-donatore per effetto induttivo

Effetto risonanza

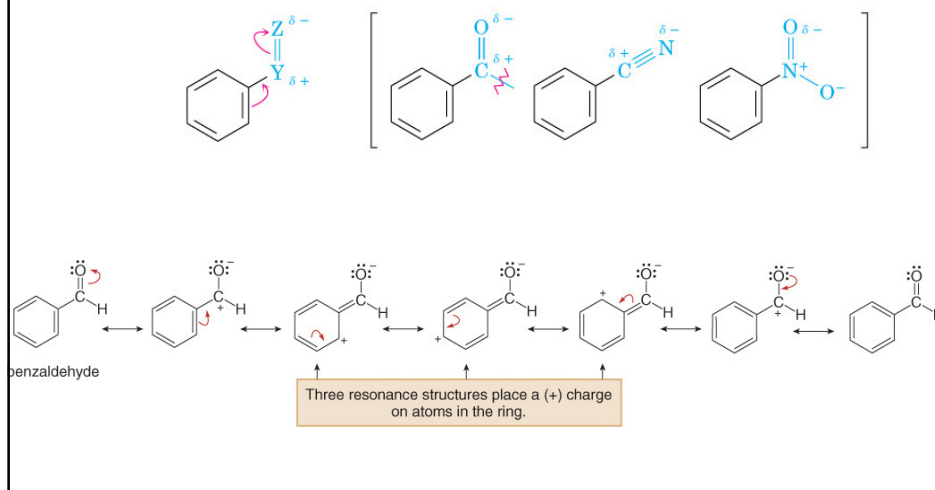
Gli effetti di risonanza (donazione o attrazione) sono osservati solo con sostituenti che hanno doppietti elettronici o legami π .

L'effetto di risonanza di donazione di elettroni si osserva quando un atomo Y, con un doppietto elettronico, è direttamente legato all'anello benzenico.

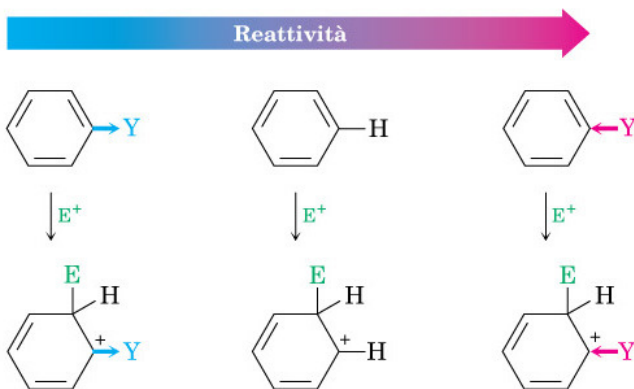


Effetto risonanza

Si osserva un effetto di risonanza di attrazione di elettroni nei benzeni sostituiti di struttura generale $C_6H_5-Y=Z$, dove Z è più elettronegativo di Y.



Attivazione o disattivazione dell'anello



Y attrae elettroni;
l'intermedio carbocationico
è meno stabile e l'anello è
meno reattivo.

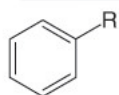
Y dona elettroni;
l'intermedio carbocationico
è più stabile e l'anello è
più reattivo.

Bilancio totale dell'effetto induttivo e dell'effetto di risonanza.

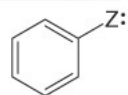
Attivazione o disattivazione dell'anello

Caratteristiche strutturali generali dei sostituenti elettron-donatori e elettron-attrattori.

Electron-donating groups



R = alkyl

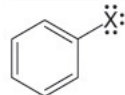


Z = N or O

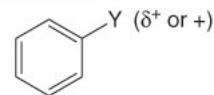
Common electron-donating groups:

- Alkyl groups
- Groups with an N or O atom bonded to the benzene ring; N or O must have a lone pair.

Electron-withdrawing groups



X = halogen

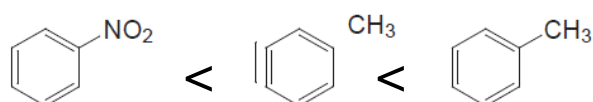
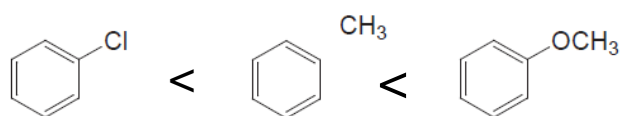


Common electron-withdrawing groups:

- Halogens
- Groups with an atom Y bearing a positive charge (δ^+ or $+$) bonded to the benzene ring.

Attivazione o disattivazione dell'anello

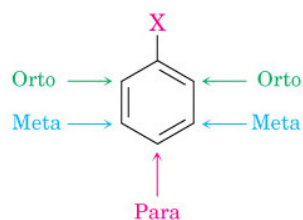
Ordinate per reattività crescente



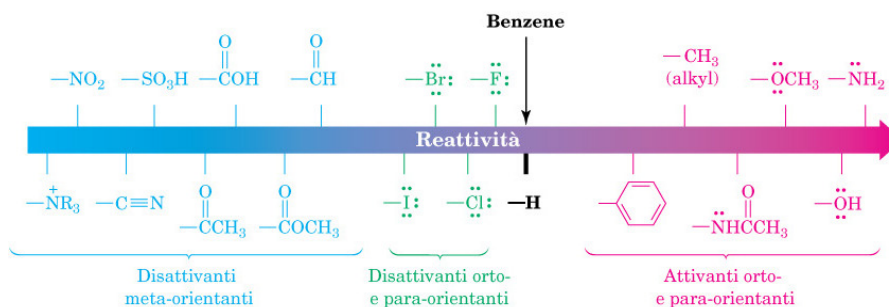
Sostituzione elettrofila dei benzeni sostituiti

Un sostituito influenza due aspetti della sostituzione elettrofila aromatica :

1. La velocità di reazione: un benzene sostituito reagisce più velocemente o più lentamente del benzene stesso.
2. L'orientazione: il nuovo gruppo è collocato in orto, meta, o para rispetto al sostituito preesistente. L'identità del sostituito preesistente determina la posizione del sostituito introdotto.

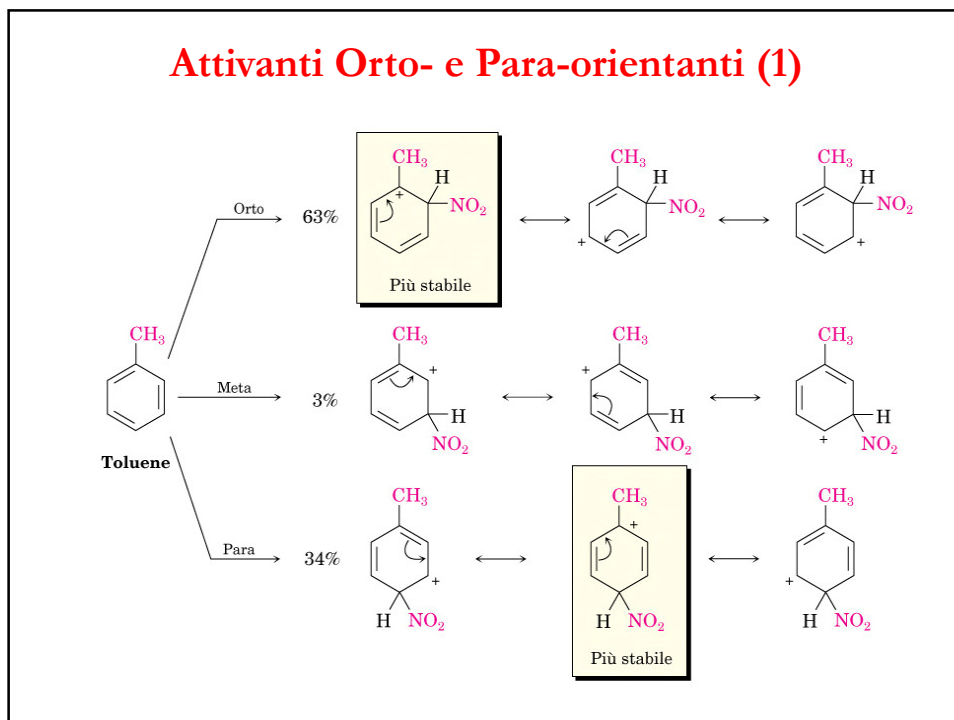


Classificazione degli effetti dei sostituenti

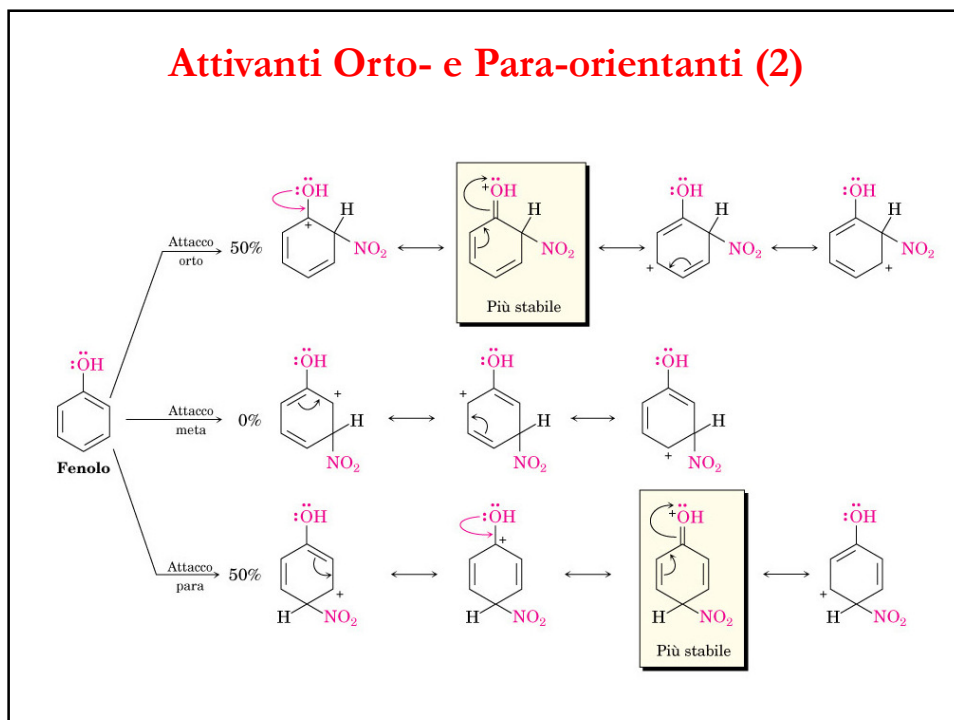


?

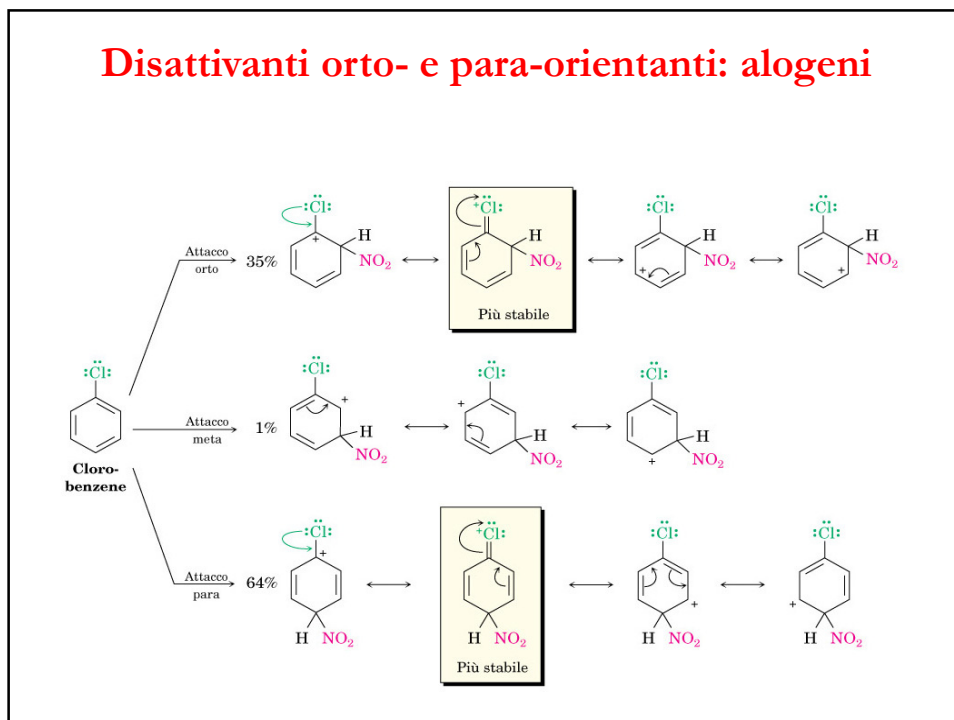
Attivanti Orto- e Para-orientanti (1)



Attivanti Orto- e Para-orientanti (2)



Disattivanti orto- e para-orientanti: alogeni



Disattivanti e meta-orientanti

