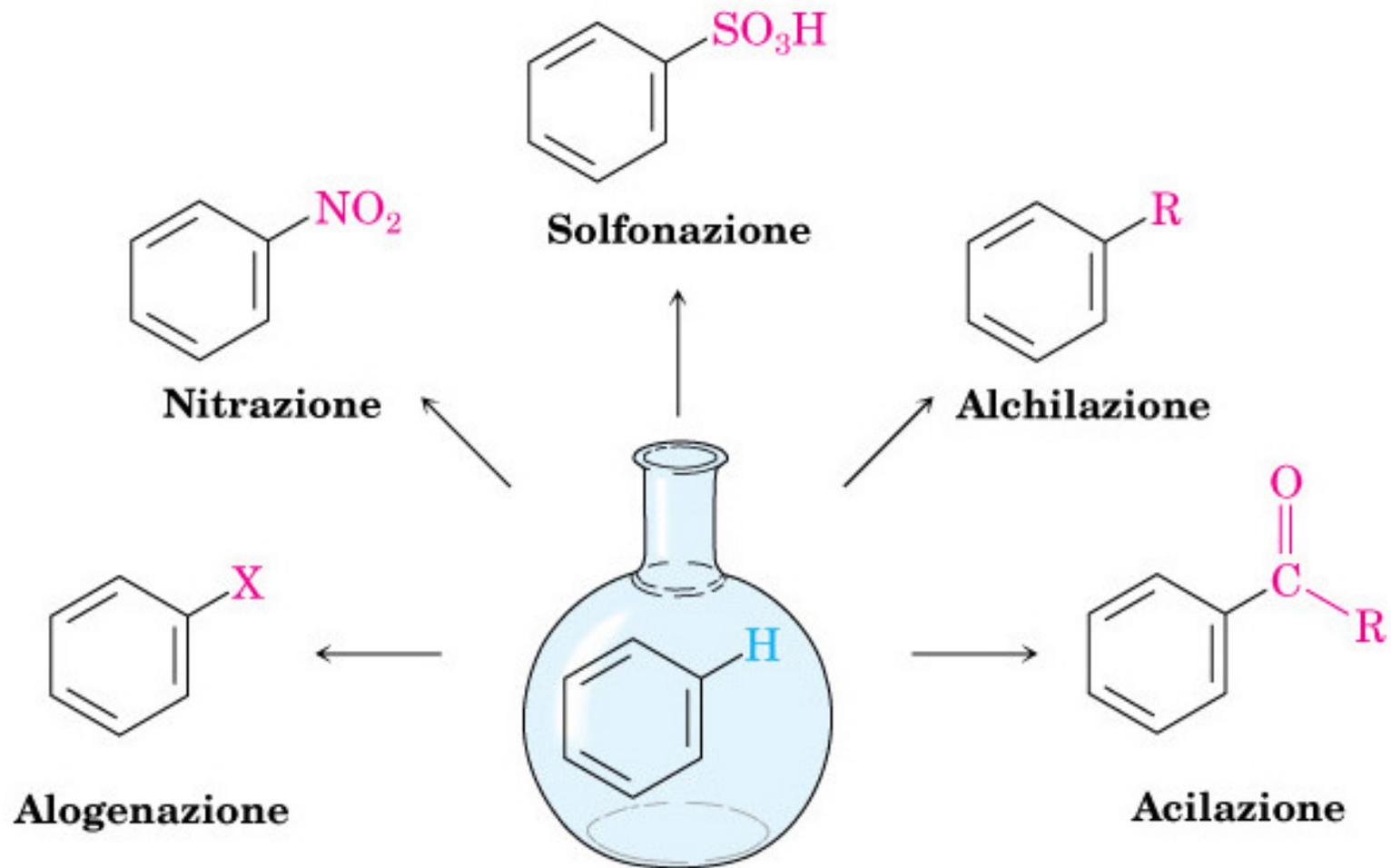


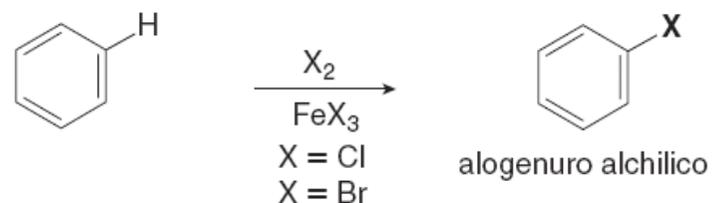
Reazioni di sostituzione elettrofila aromatica



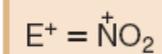
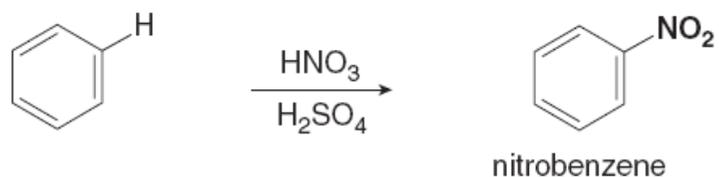
Reazione

Elettrofilo

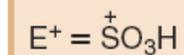
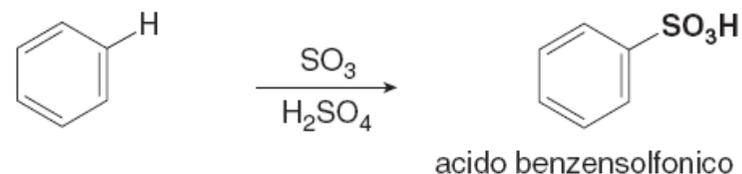
[1] Alogenazione - Sostituzione di H con X (Cl o Br)



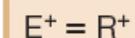
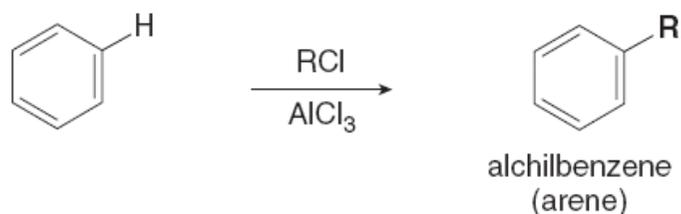
[2] Nitrazione - Sostituzione di H con NO₂



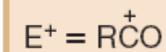
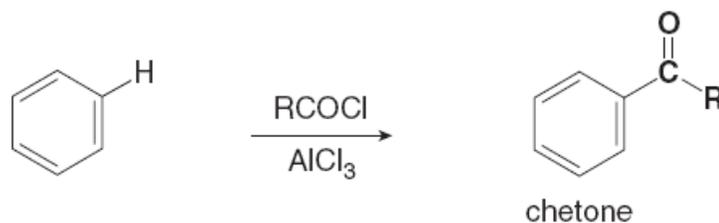
[3] Solfonazione - Sostituzione di H con SO₃H



[4] Alchilazione di Friedel-Crafts - Sostituzione di H con R

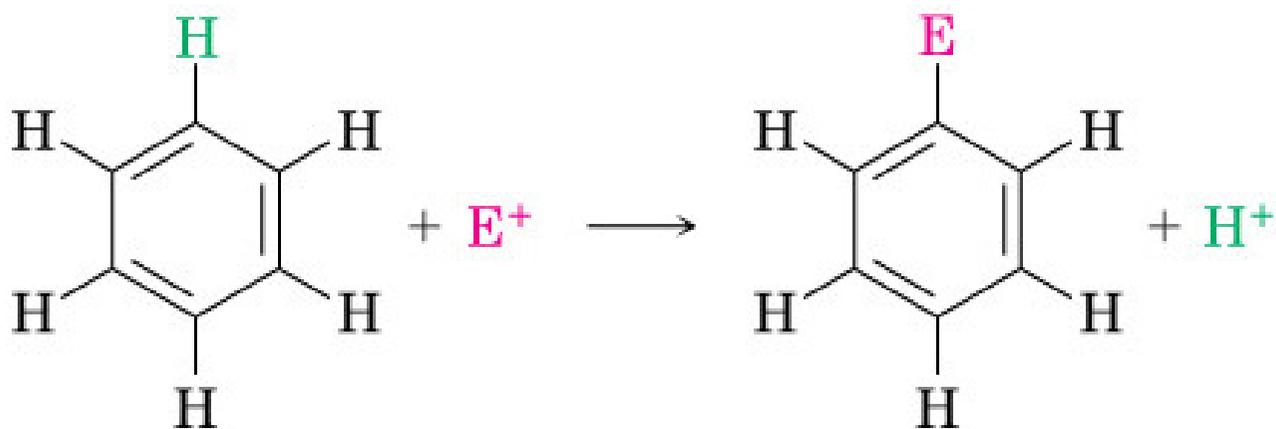


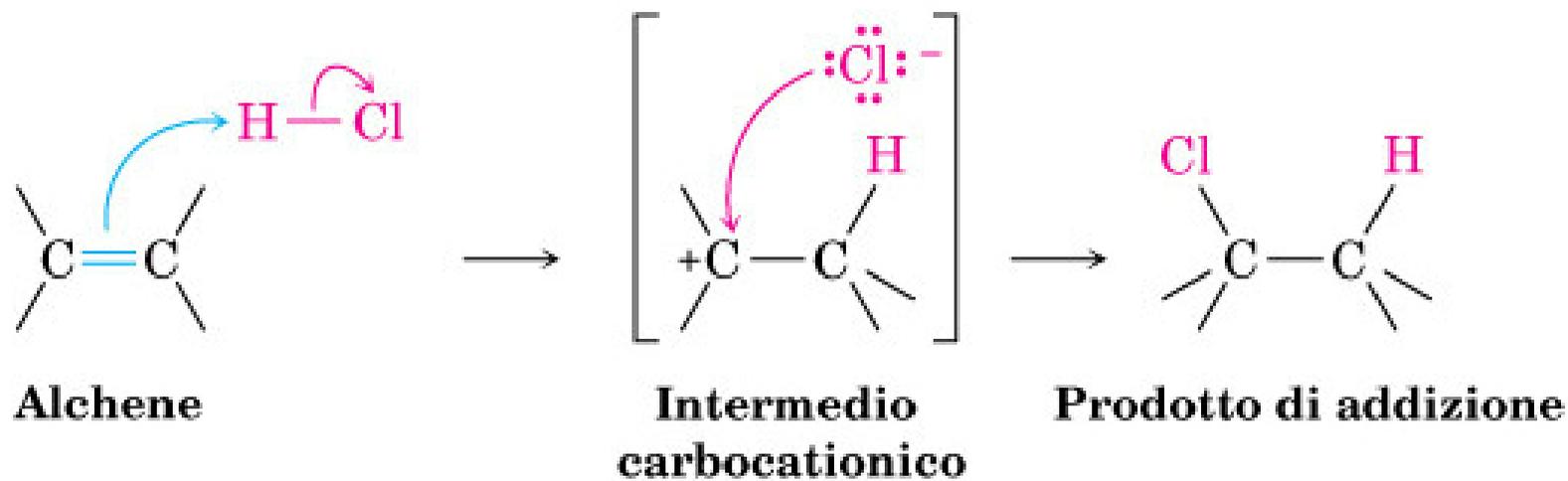
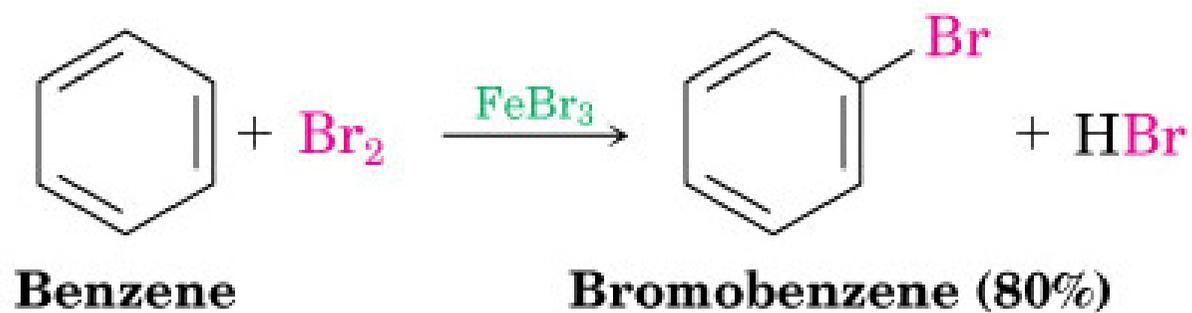
[5] Acilazione di Friedel-Crafts-Sostituzione di H con RCO



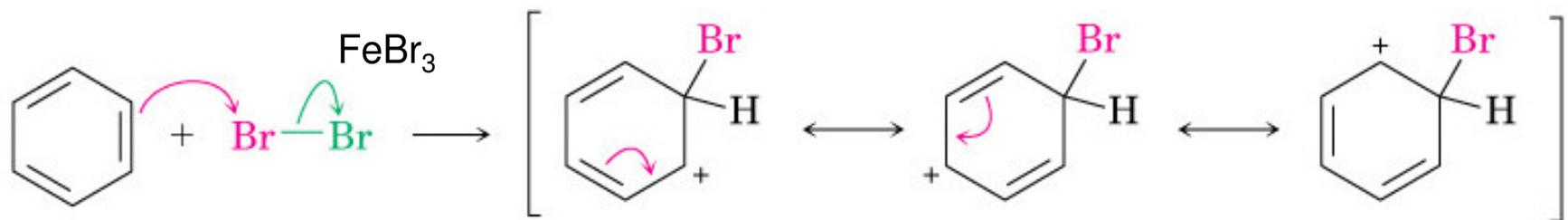
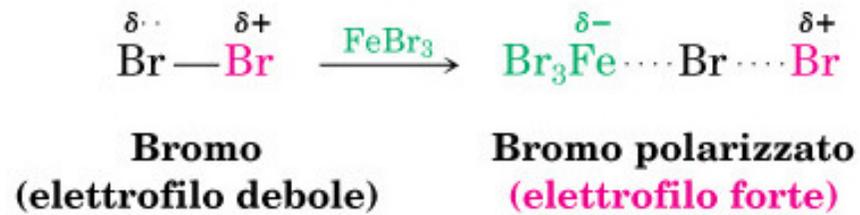
Reazioni di sostituzione elettrofila aromatica

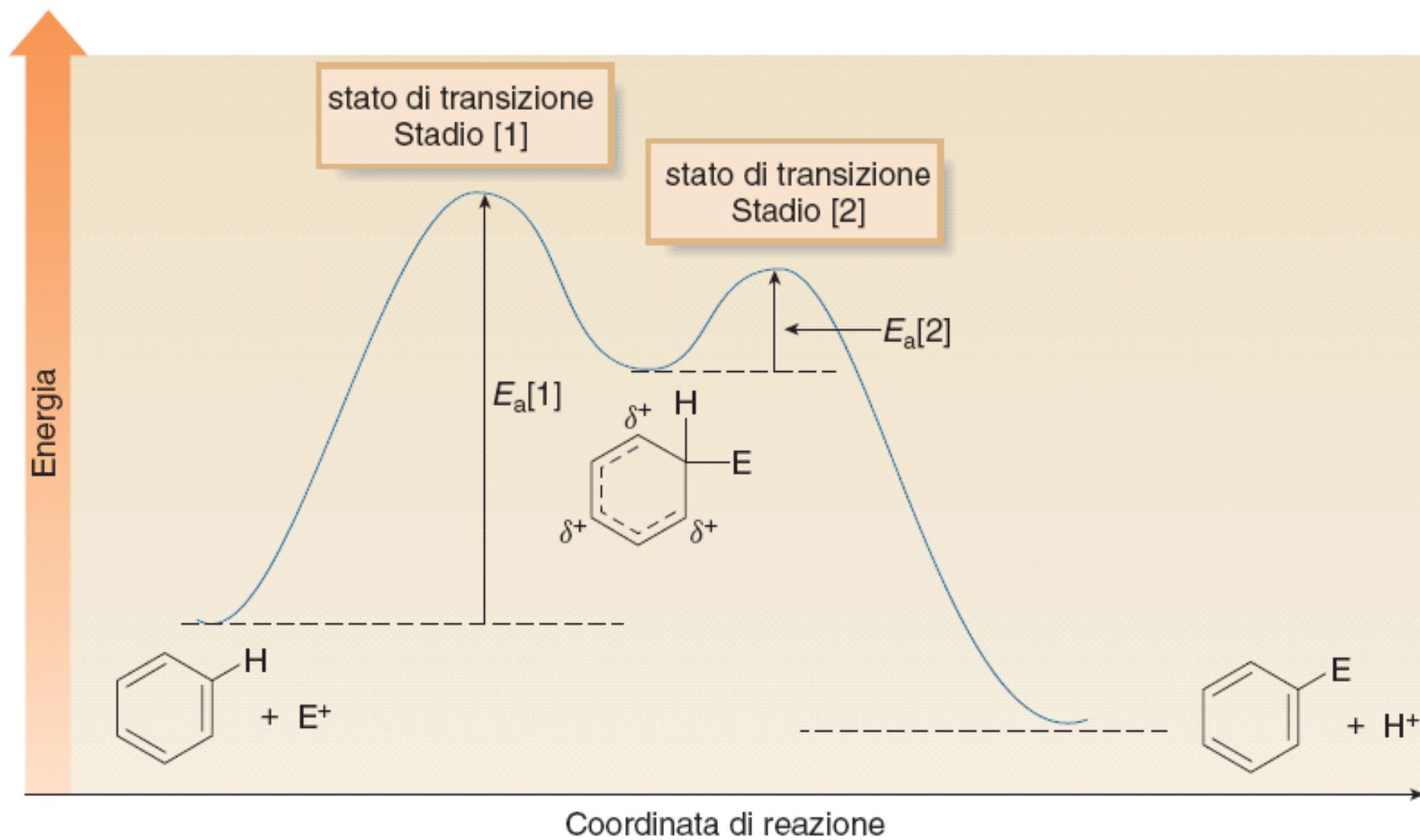
Il benzene agisce come donatore di elettroni, cioè come una base di Lewis o come un nucleofilo





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

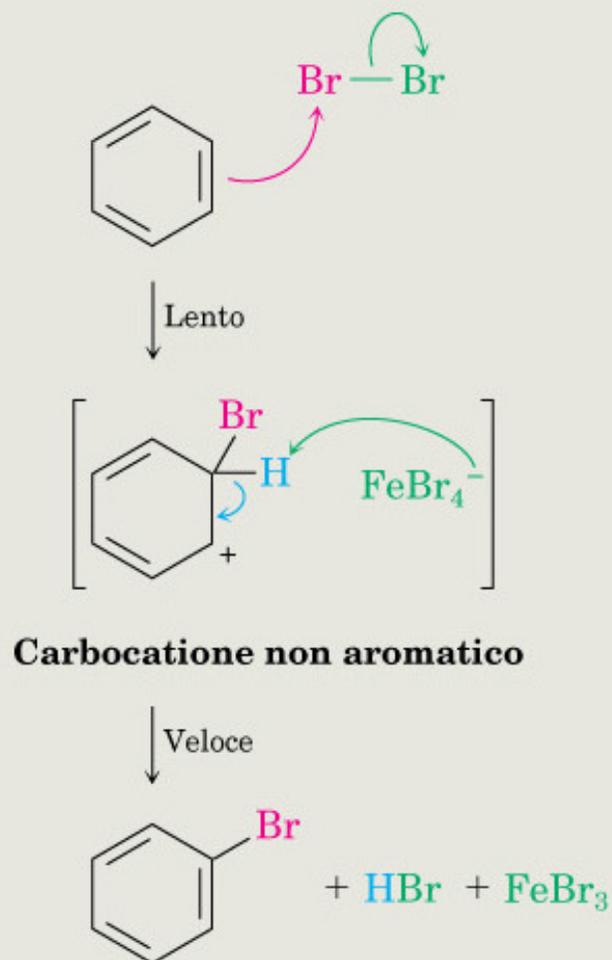




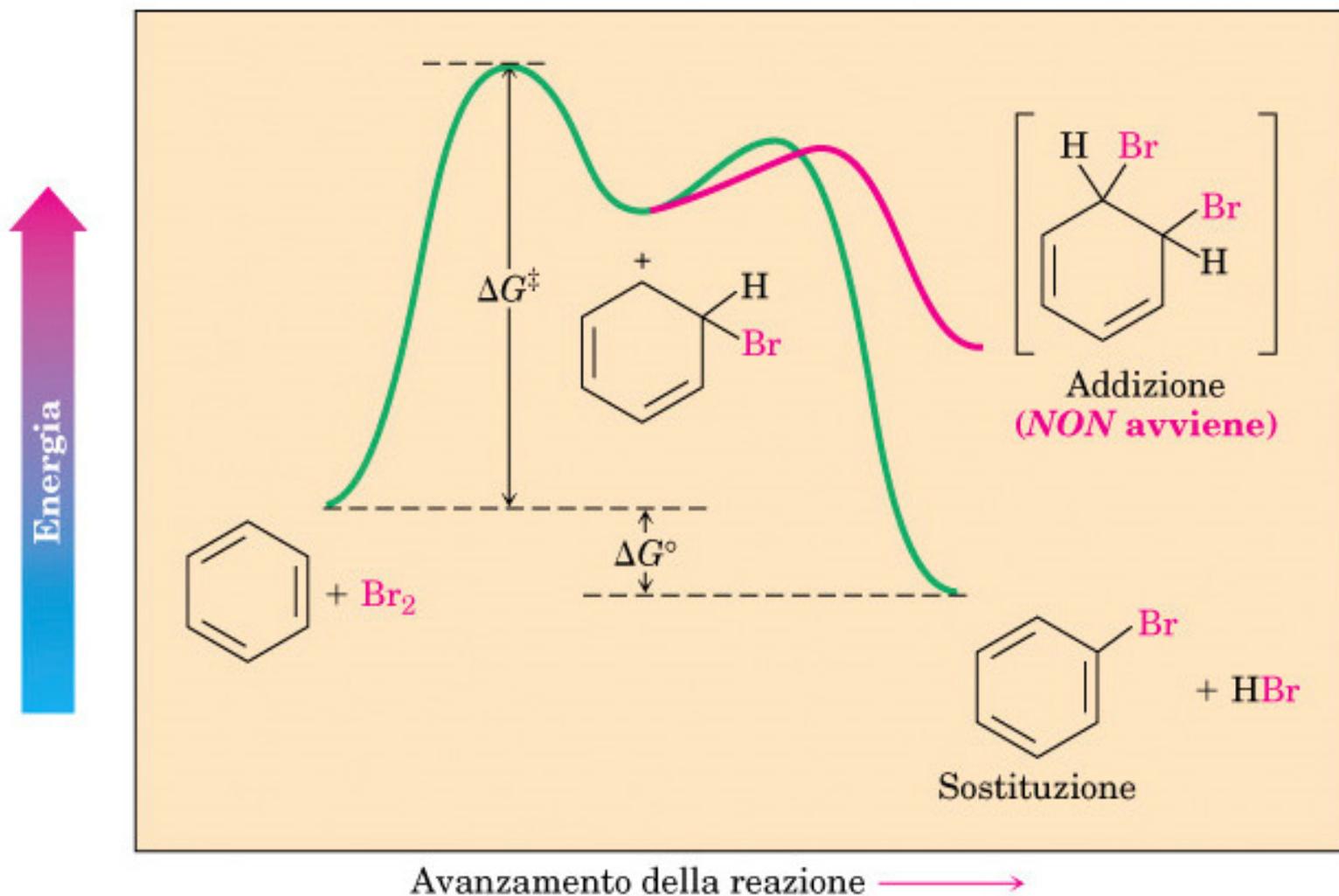
Bromurazione elettrofila del benzene. La reazione avviene in due stadi e coinvolge un intermedio carbocationico stabilizzato per risonanza.

Una coppia di elettroni dell'anello benzenico attacca Br_2 formando un nuovo legame $\text{C}-\text{Br}$ e lasciando un intermedio carbocationico non aromatico.

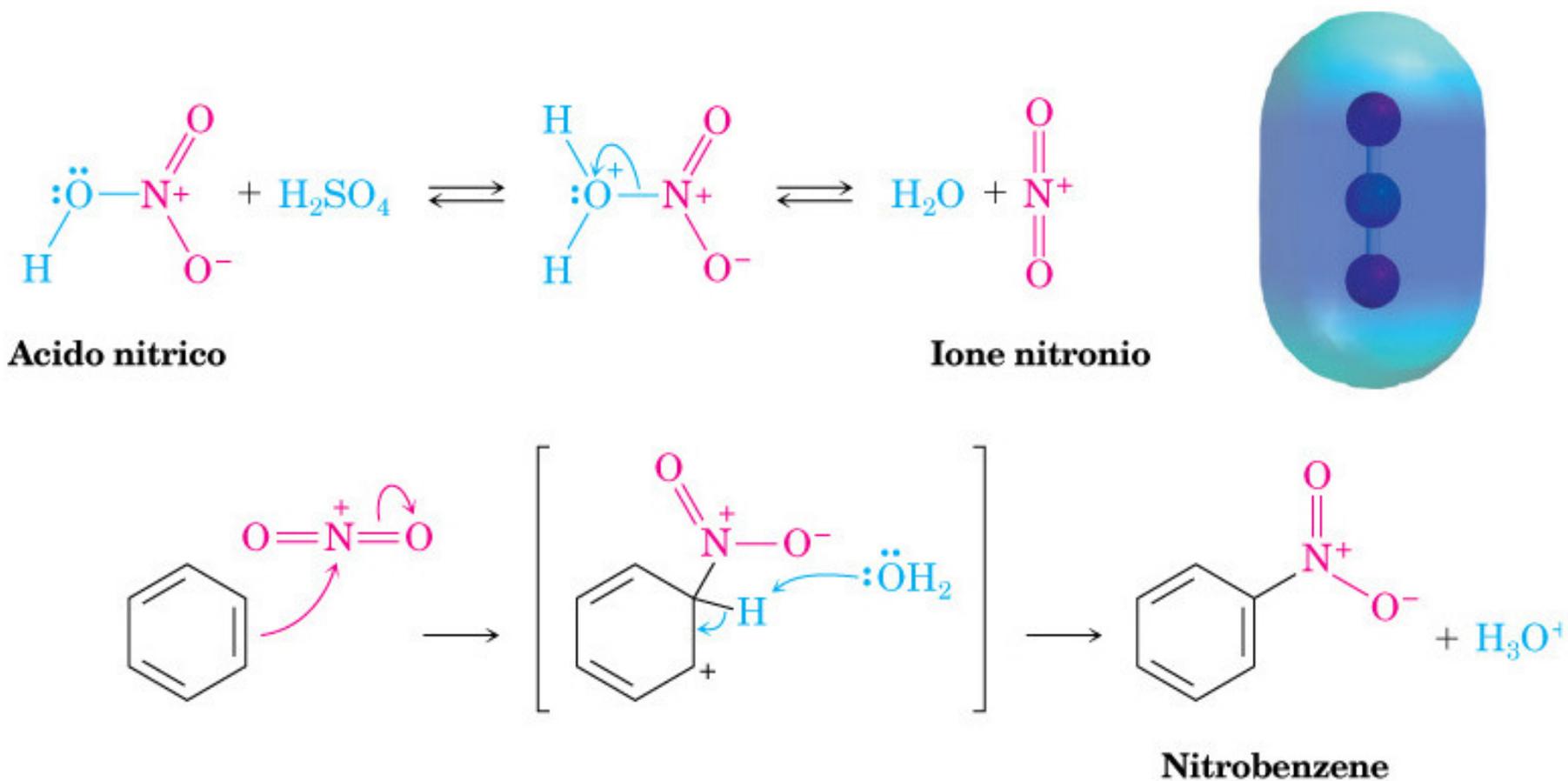
L'intermedio carbocationico perde H^+ , e si forma il prodotto di sostituzione neutro, mentre i due elettroni del legame si spostano per rigenerare l'anello aromatico.



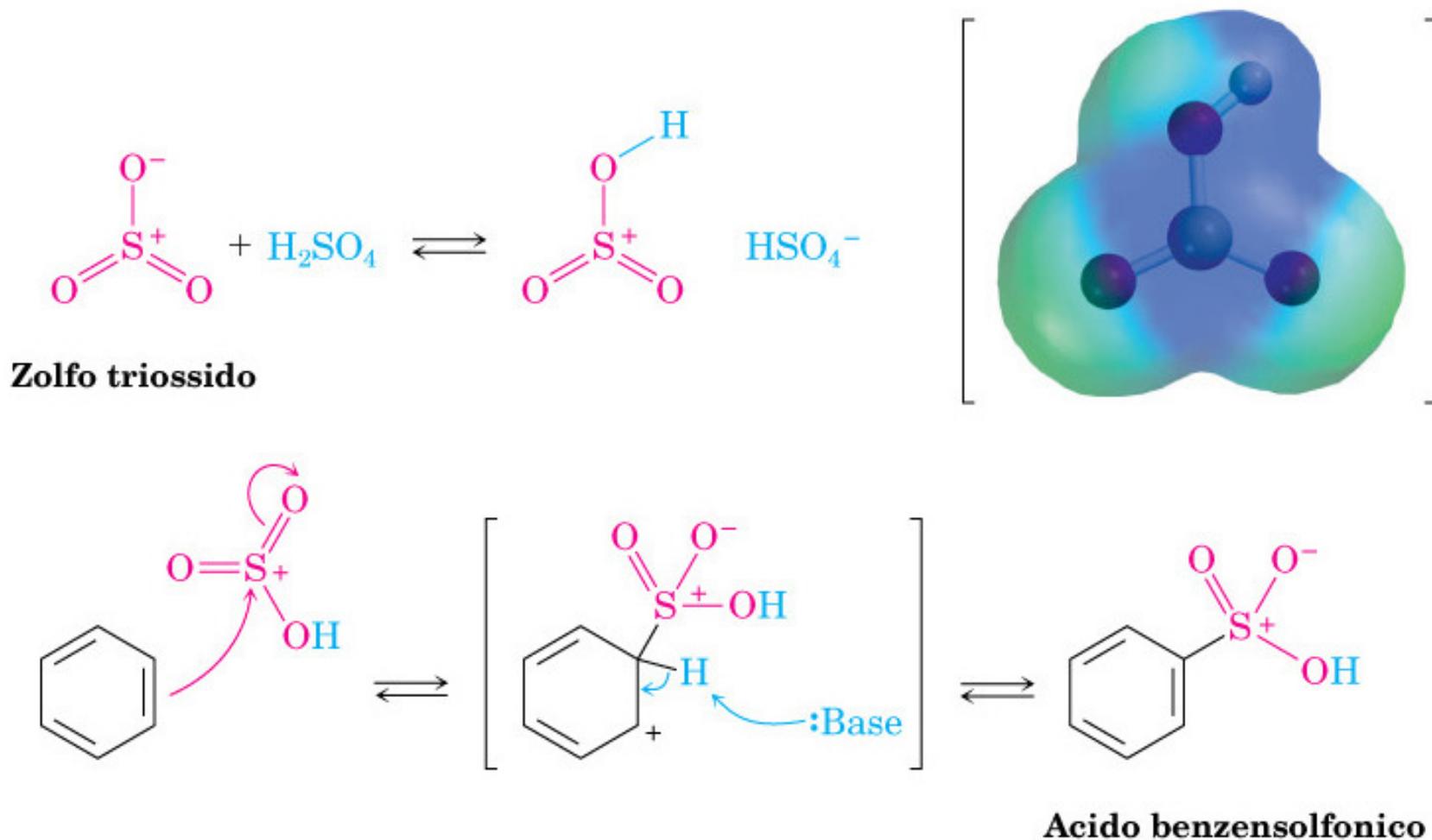
Profilo energetico della reazione di bromurazione del benzene. Il processo globale è esotermico.



Meccanismo della nitrazione elettrofila di un anello aromatico. Una mappa di potenziale elettrostatico del reagente elettrofilo NO_2^+ mostra che l'atomo di azoto è il più positivo (blu).



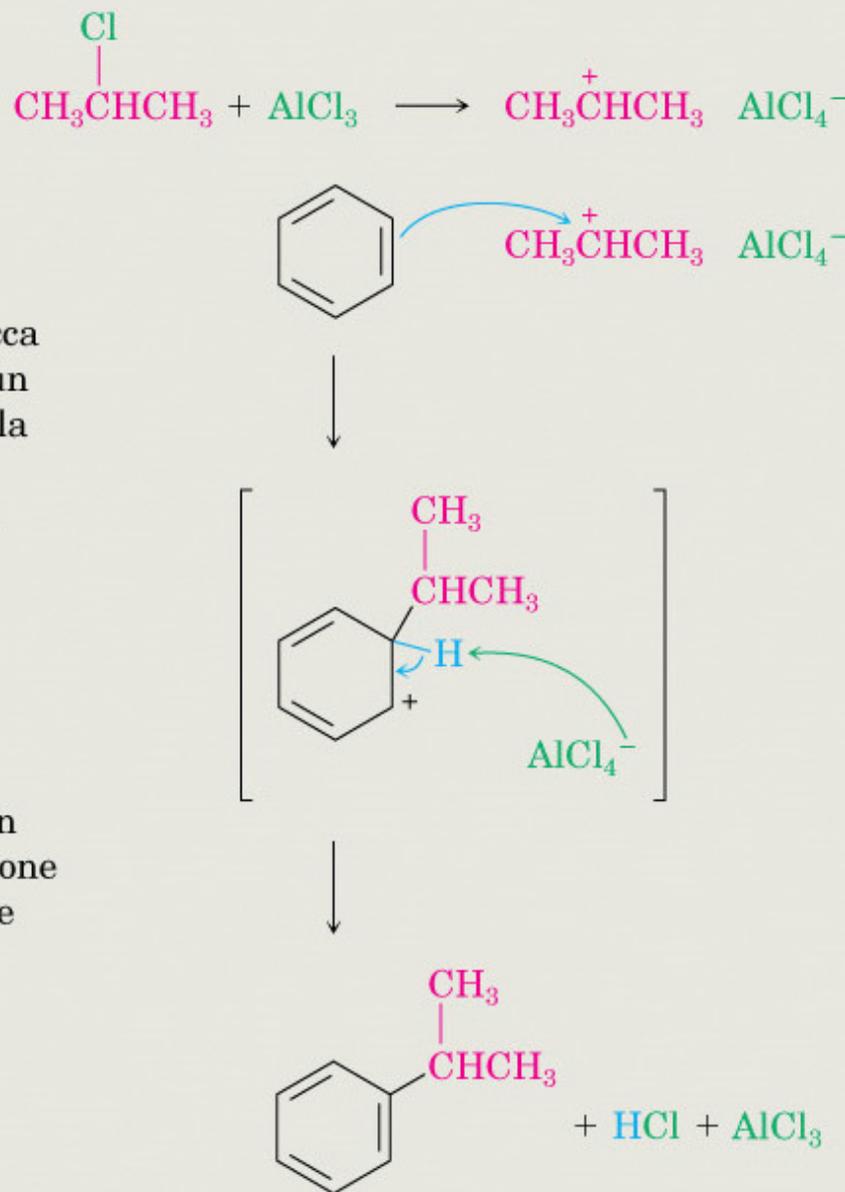
Meccanismo della solfonazione elettrofila di un anello aromatico. Una mappa di potenziale elettrostatico del reagente elettrofilo HOSO_2^+ mostra che zolfo e idrogeno sono gli atomi più positivi (blu).



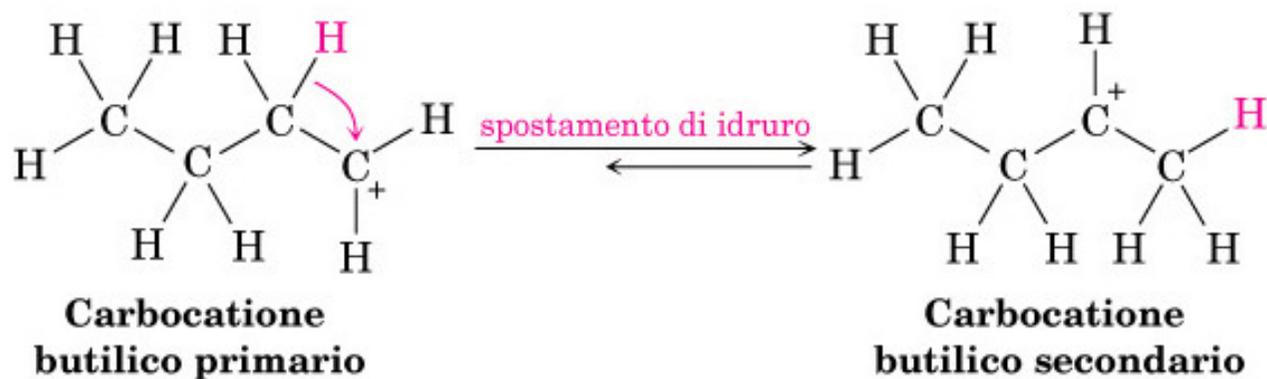
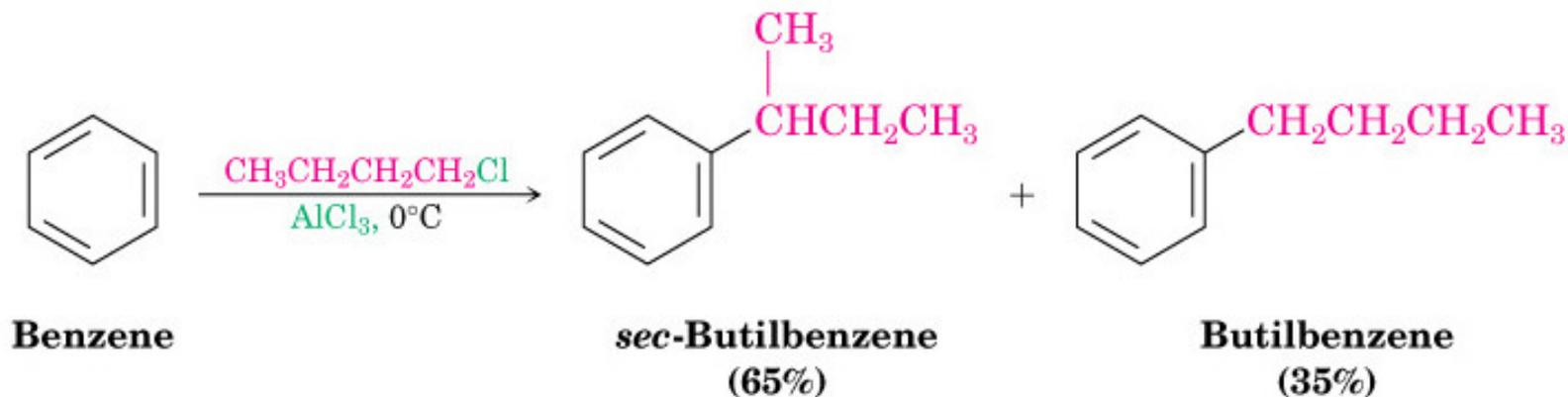
La reazione di alchilazione di Friedel-Crafts. L'elettrofilo è un carbocatione generato dalla dissociazione di un alogenuro alchilico assistita da AlCl_3 .

Una coppia di elettroni dell'anello aromatico attacca il carbocatione formando un legame C-C e portando alla formazione di un nuovo intermedio carbocationico.

La successiva perdita di un protone porta alla formazione del prodotto di sostituzione alchilato e neutro.



- Le alchilazioni di Friedel-Crafts danno luogo a reazioni ulteriori di alchilazione
- I carbocationi che si formano possono trasporre e quindi generare miscele di prodotti



Si ricorre quindi a reazioni dette Acilazioni di Friedel-Crafts



L'elettrofilo è un catione acilico stabilizzato per risonanza, la cui mappa di potenziale elettrostatico indica che il carbonio è l'atomo più positivo (blu).

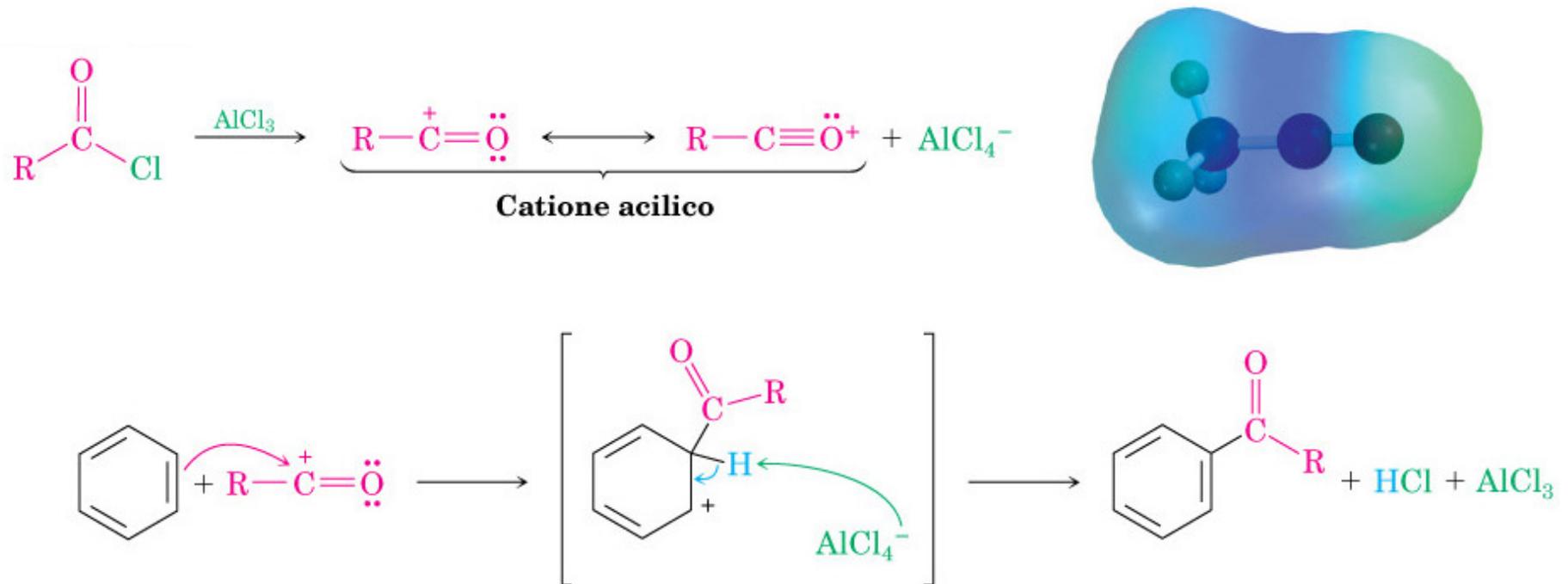
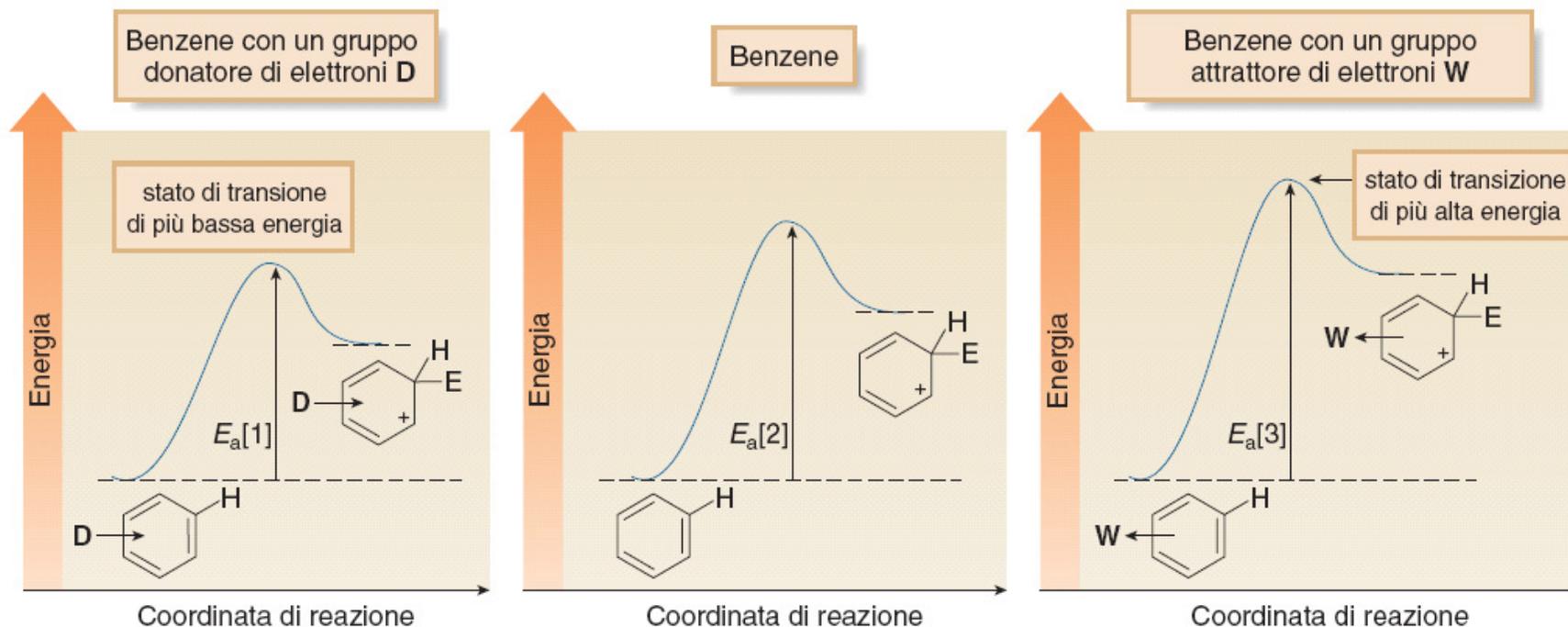


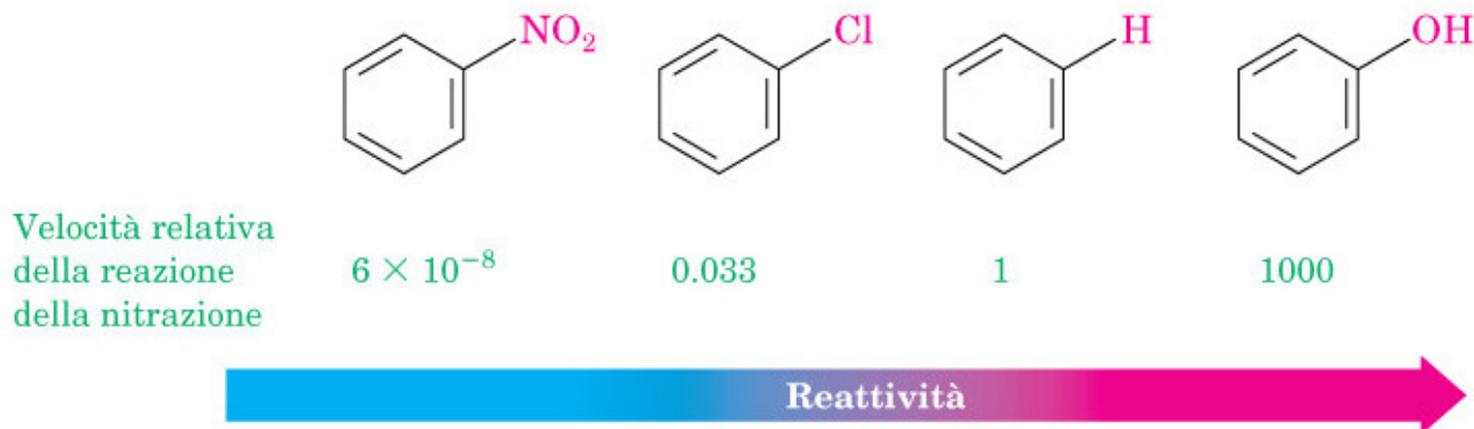
Figura 18.6

Diagrammi di energia effettuati paragonando le velocità della sostituzione elettrofila aromatica su benzeni sostituiti



- 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.

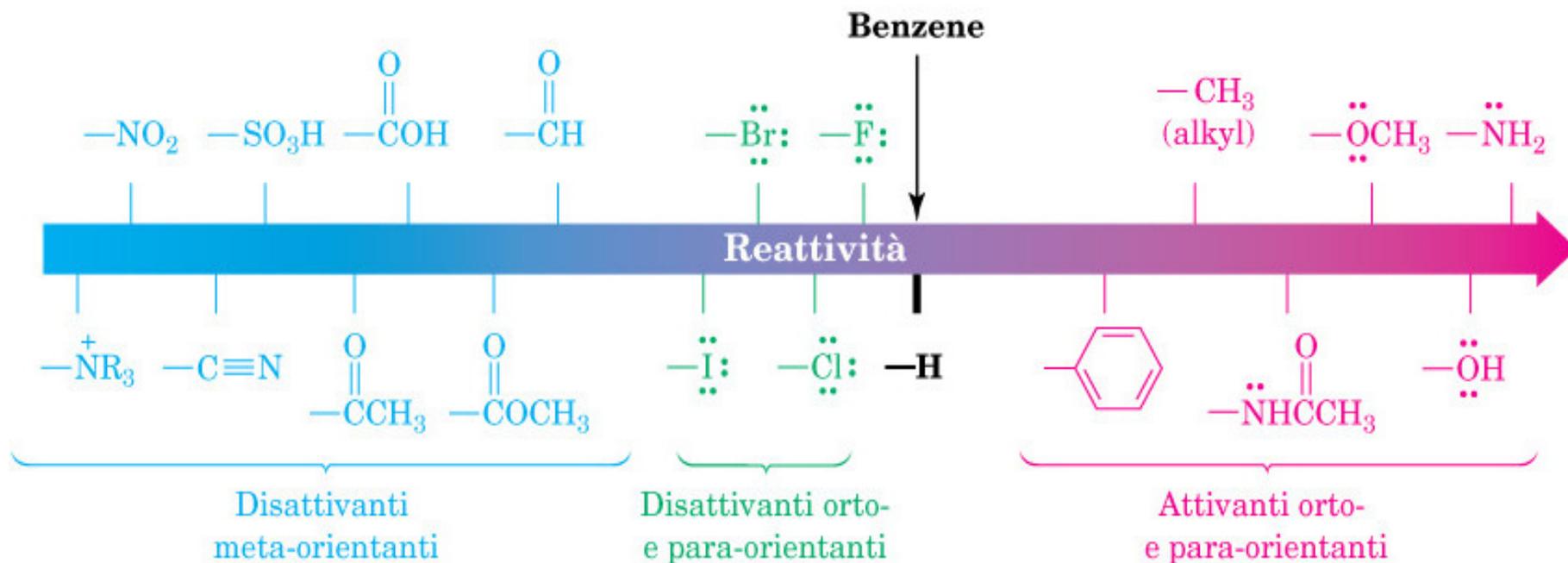
Effetto dei sostituenti negli anelli aromatici sostituiti

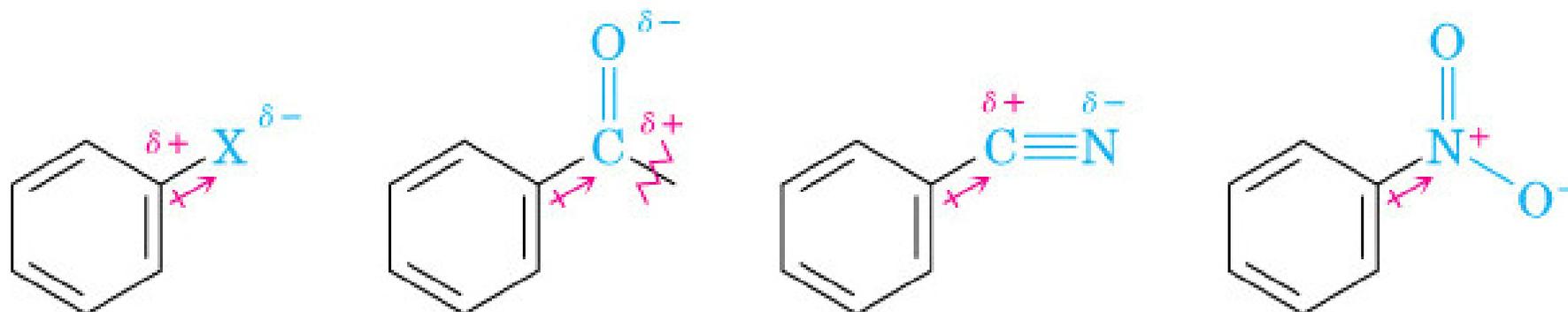


I sostituenti influenzano non solo la velocità ma anche l'orientazione della reazione

Classificazione degli effetti dei sostituenti nella sostituzione elettrofila aromatica.

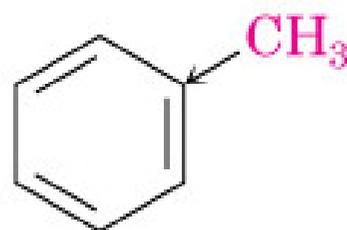
Tutti i gruppi attivanti sono orto-para orientanti e tutti i gruppi disattivanti, ad eccezione degli alogeni, sono meta-orientanti. Gli alogeni hanno un comportamento singolare, essendo disattivanti, ma orto-para orientanti.



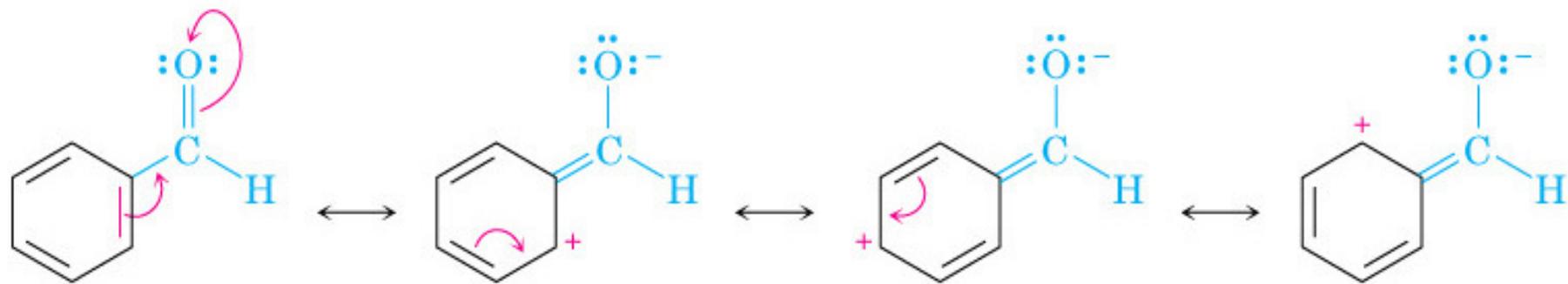


(X = F, Cl, Br, I)

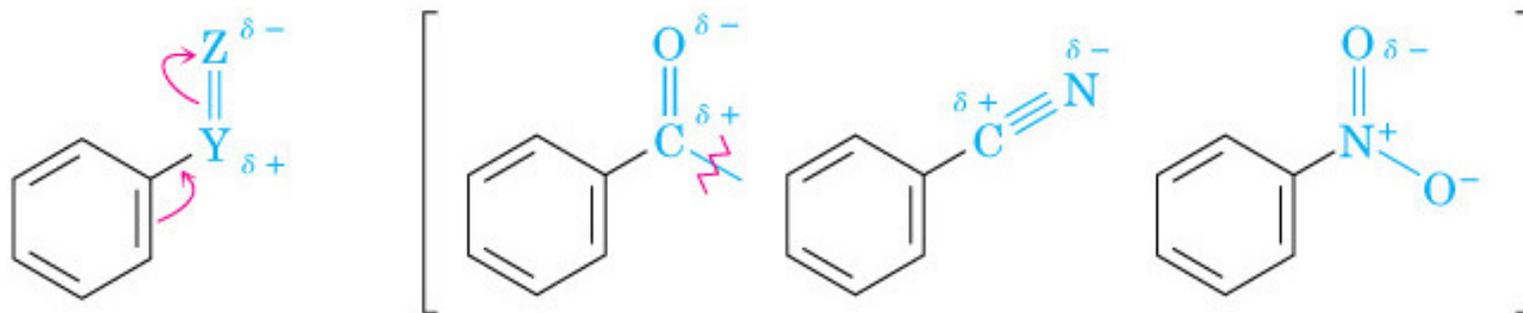
I sostituenti legati all'anello aromatico sono gruppi elettrone-attrattori per effetto induttivo, a causa della polarità dei loro legami.



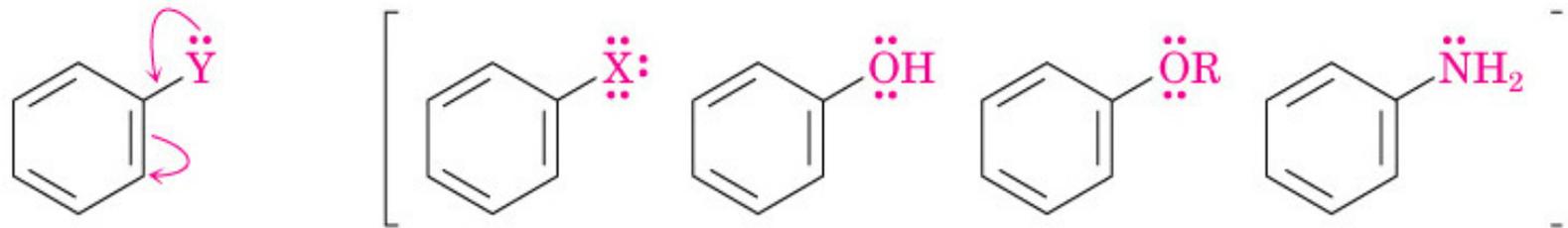
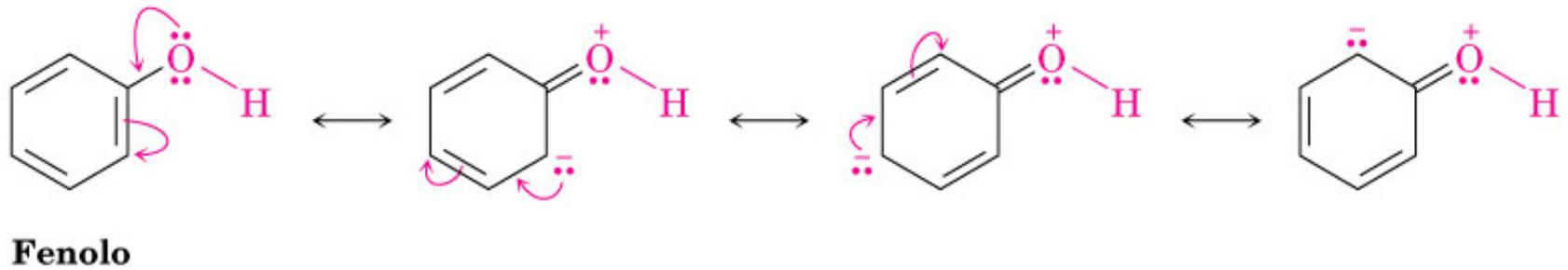
Gruppo alchilico; elettrone-donatore per effetto induttivo



Benzaldeide



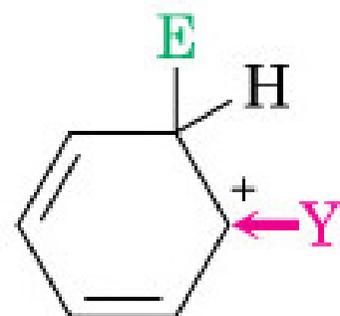
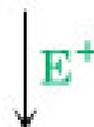
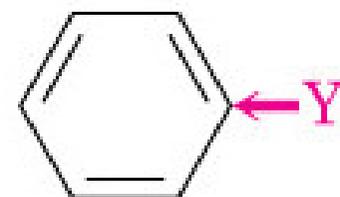
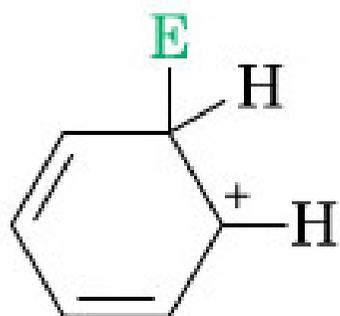
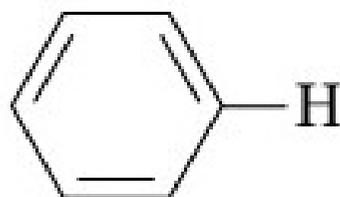
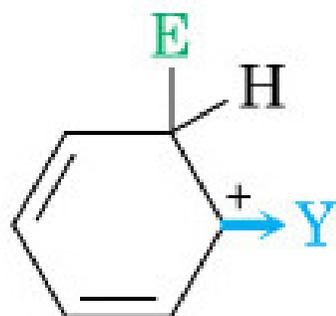
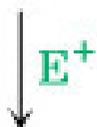
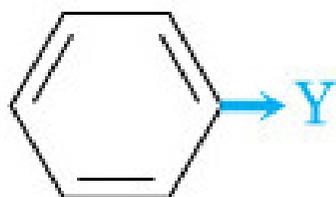
Gli anelli sostituiti con un gruppo elettron-attrattore per effetto di risonanza hanno questa struttura generale.



Gli anelli sostituiti con un gruppo $X = \text{Alogeno}$ elettron-donatore per effetto di risonanza hanno questa struttura generale.

Effetti induttivi e di risonanza non agiscono necessariamente nella stessa direzione: vale sempre comunque l'effetto più forte

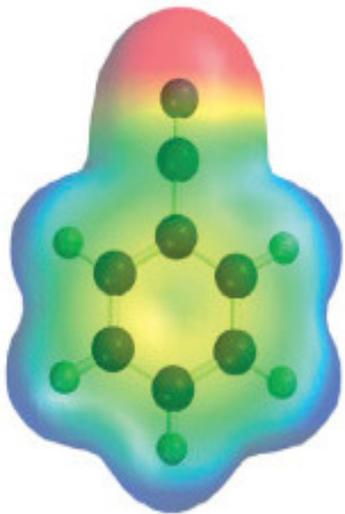
Reattività



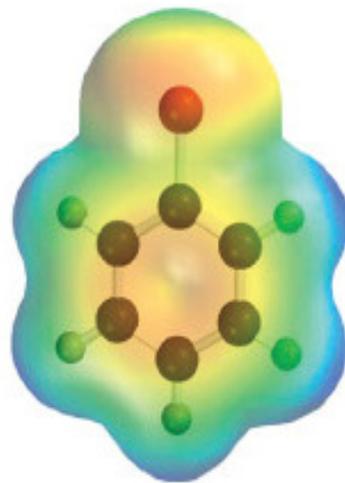
Y attrae elettroni;
l'intermedio carbocationico
è meno stabile e l'anello è
meno reattivo.

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

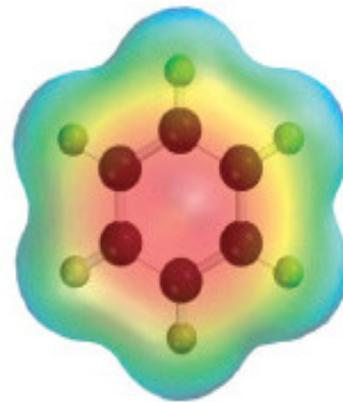
Le mappe di potenziale elettrostatico del benzene e di alcuni benzeni sostituiti mostrano che un gruppo elettron-attrattore (-CN o -Cl) rende l'anello più elettron-povero (giallo-verde), mentre un gruppo elettron-donatore (-CH₃ o -NH₂) rende l'anello più elettron-ricco (rosso).



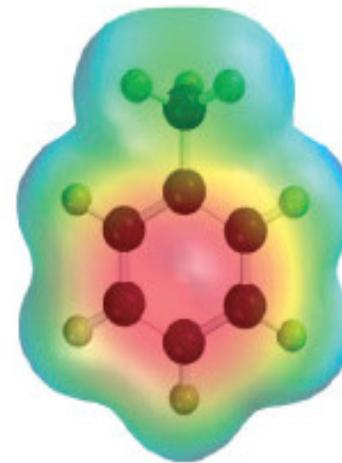
Benzonitrile
(C₆H₅C≡N)



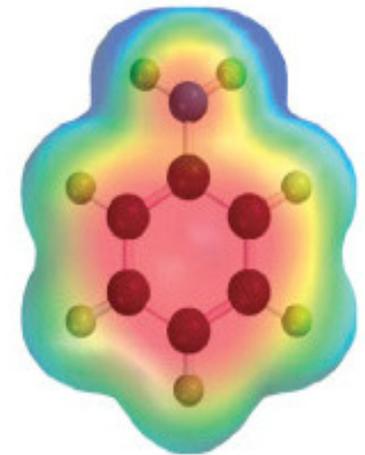
Clorobenzene
(C₆H₅Cl)



Benzene
(C₆H₆)

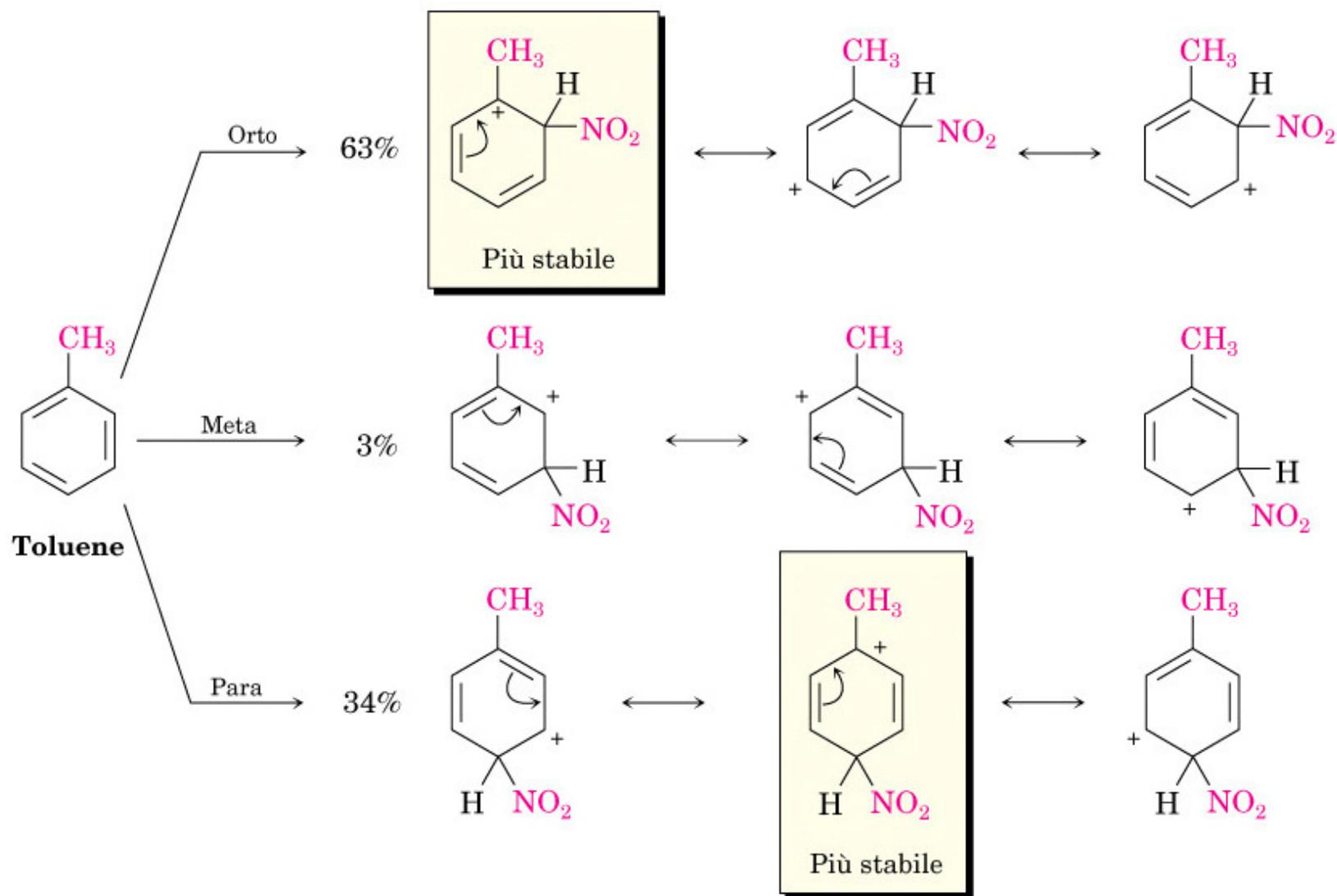


Toluene
(C₆H₅CH₃)

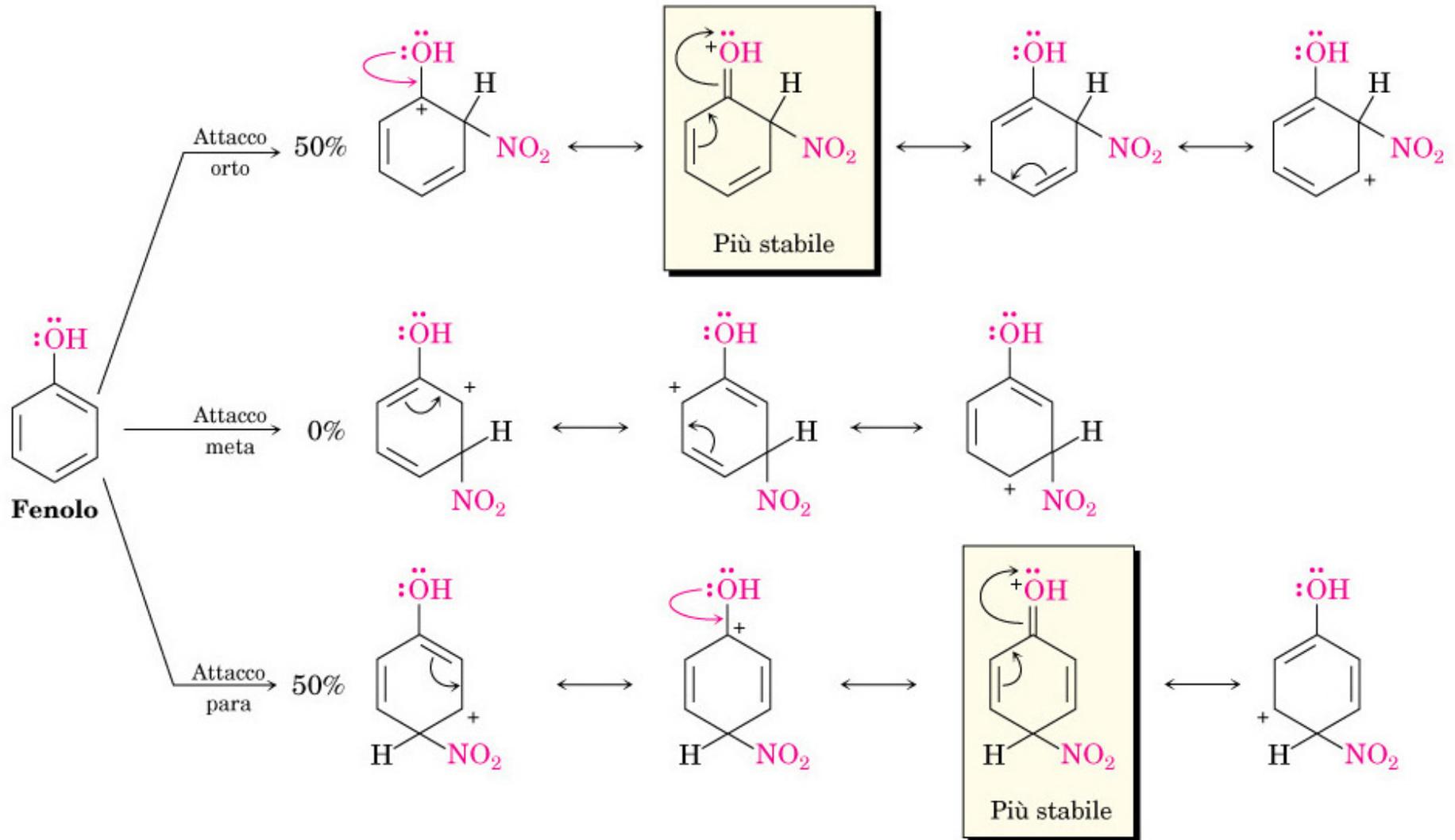


Anilina
(C₆H₅NH₂)

Intermedi carbocationici nella nitratura del toluene. Gli intermedi orto e para sono più stabili dell'intermedio meta perché la carica positiva è su un carbonio terziario piuttosto che secondario.

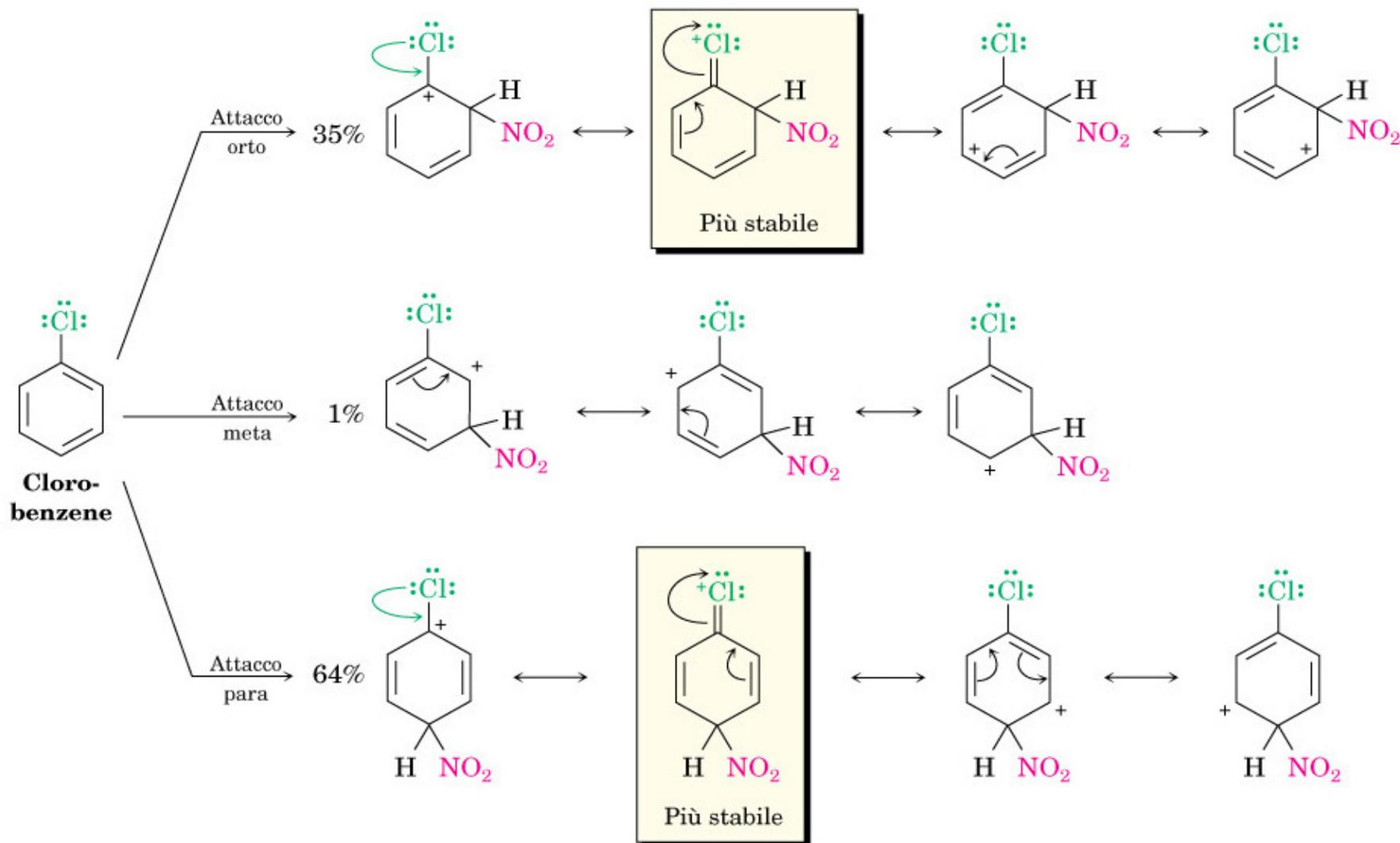


Intermedi carbocationici nella nitratura del fenolo. Gli intermedi orto e para sono più stabili dell'intermedio meta a causa della donazione per risonanza di una coppia di elettroni dall'ossigeno.



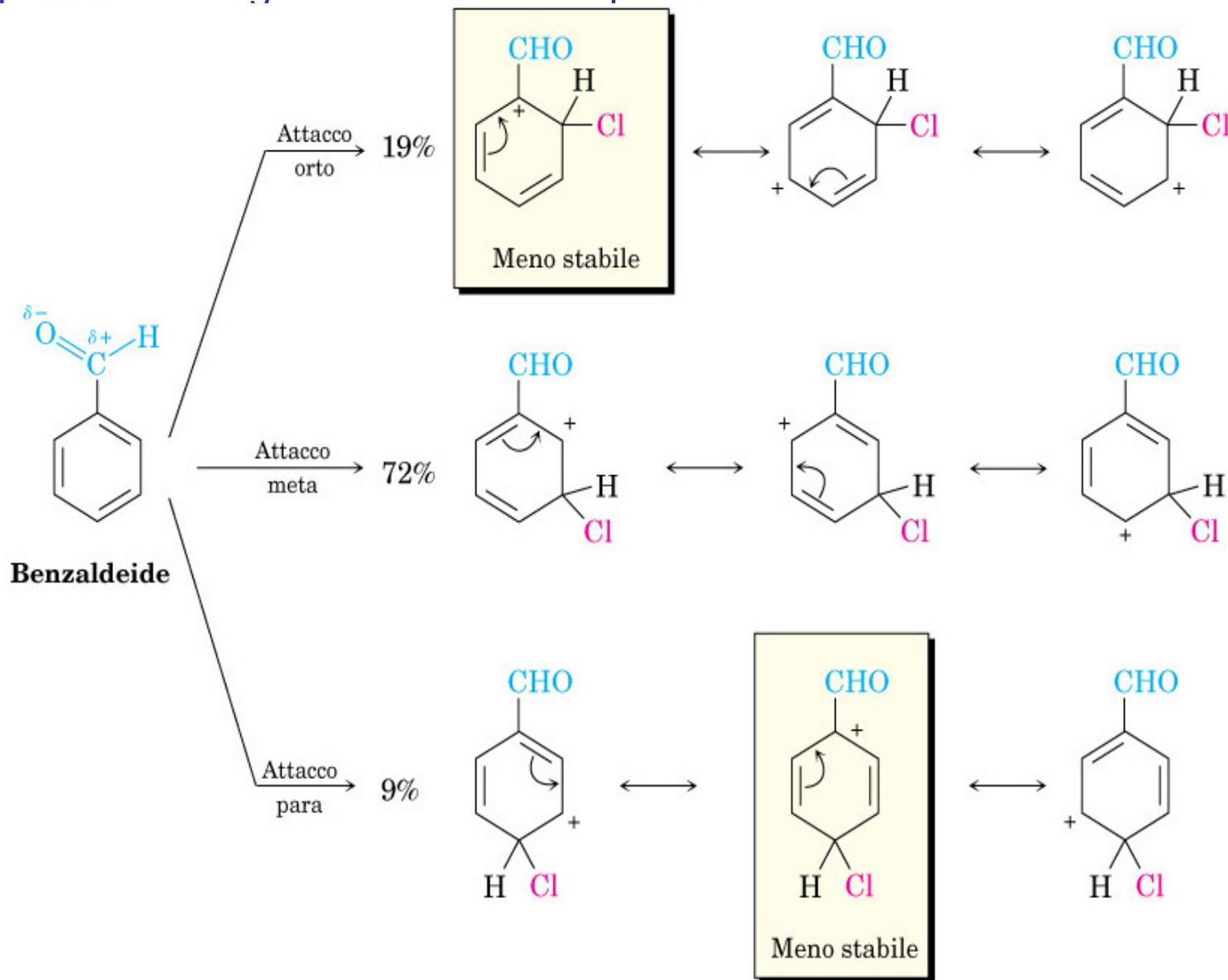
Disattivanti orto e para orientanti: alogeni

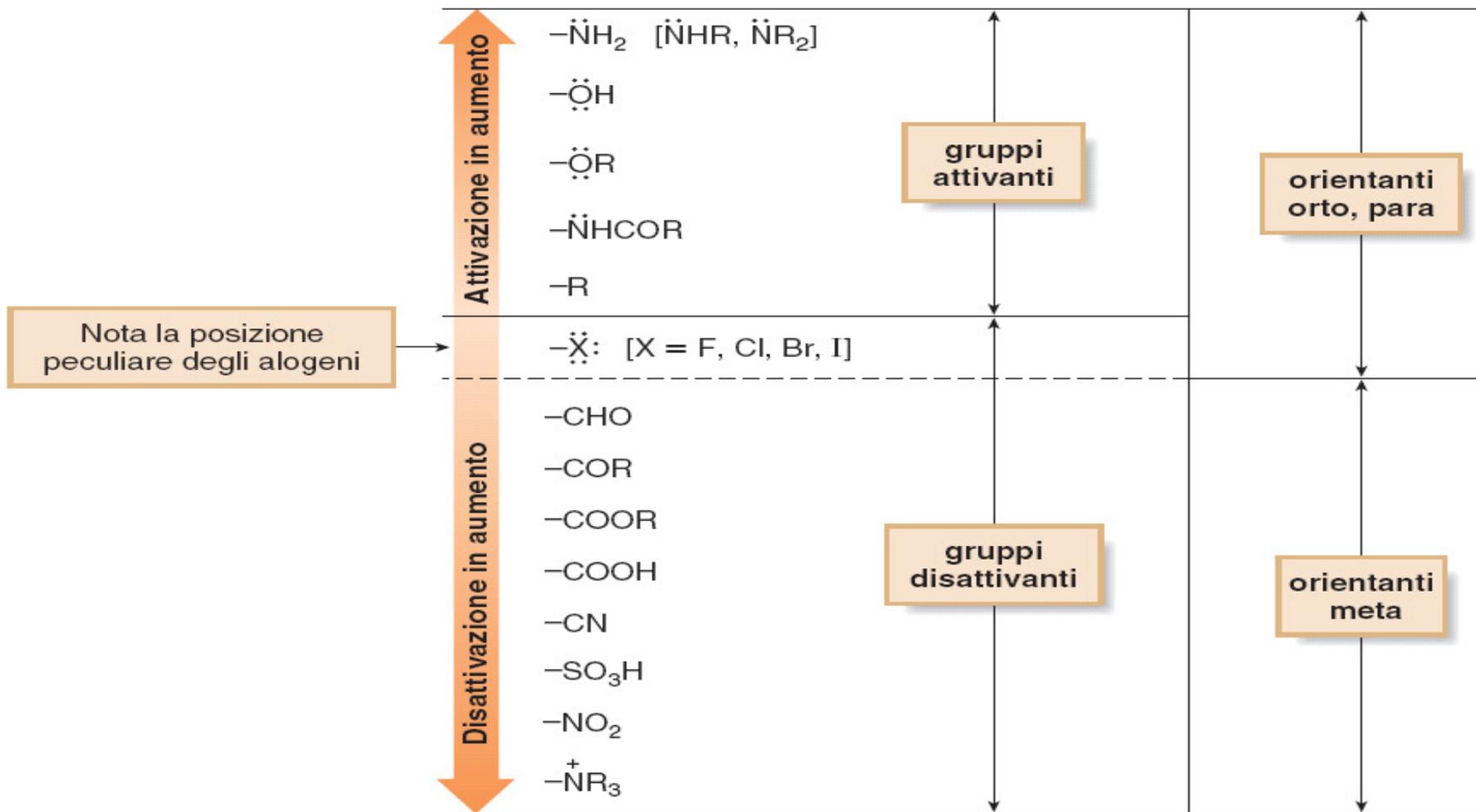
Intermedi carbocationici nella nitrazione del clorobenzene. Gli intermedi orto e para sono più stabili dell'intermedio meta a causa della donazione di una coppia di elettroni dell'alogeno.



Disattivanti meta-orientanti

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





Additività degli effetti

