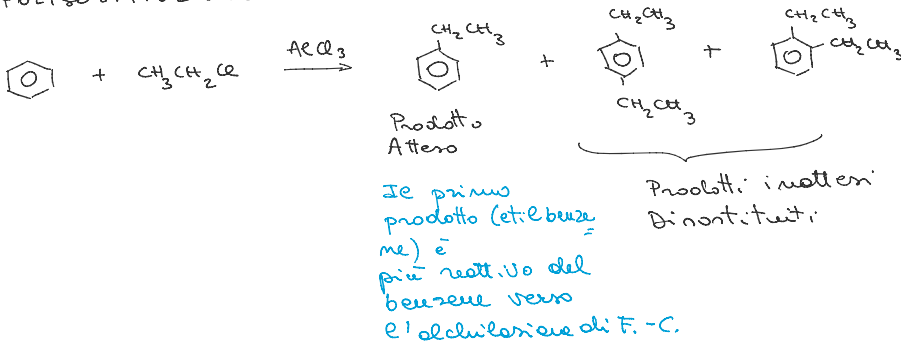
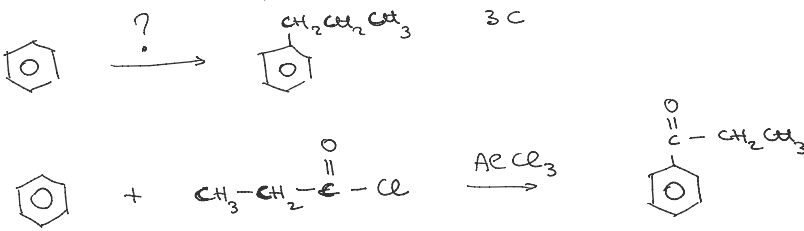


LIMITI DELL'ALCHILAZIONE DI FRIEDEL-CRAFTS

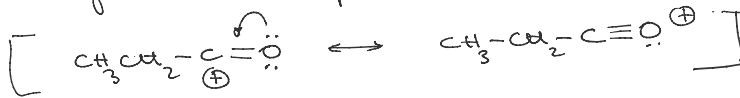
- ① Trasposizione del carbocatione nel prentedio con conseguente ramificazione del gruppo alchilico
- ② POLISOSTITUZIONE



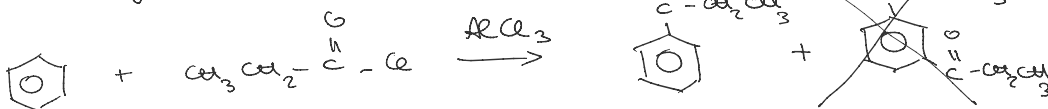
Per ovviare a questi limiti: si può utilizzare l'acilazione



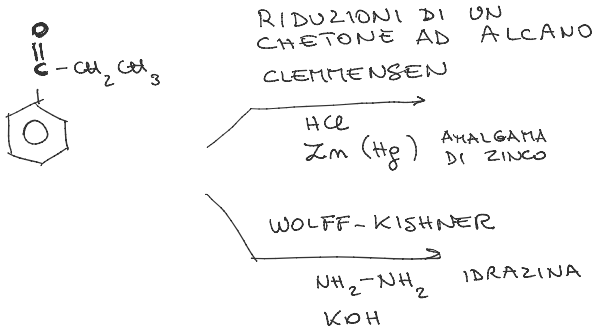
- ① Nessuna trasposizione perché il carbocatione acilico che si forma nel prentedio è stabilizzato per risonanza



- ② Nessuna polisostituzione

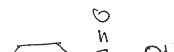


Il primo prodotto della reazione è meno reattivo del benzene verso l'acilazione



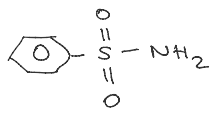
Solfonazione

- ① Sintesi dei detergenti
- ② Sintesi dei coloranti
- ③ Chemioterapici

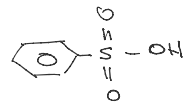


(2) ammine o cochenili.

(3) Chemioterapici

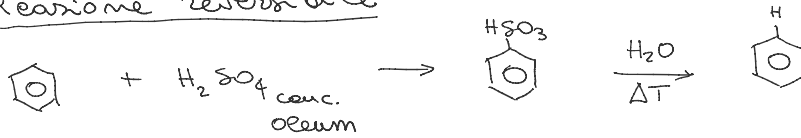


Solfonammidi



Ac. benzenosolfonico

Reazione reversibile



Il costituente HSO_3 può essere un gruppo protettore

Nitrosazione

Reazione irreversibile

Le alchilazioni e le acilazioni di F.-C. NON avvengono su anelli benzenici disattivati come ad esempio il nitrobenzene.

REATTIVITA' E ORIENTAMENTO IN BENZENI MONOSOSTITUITI



(1) P influenza la reattività dell'anello benzenico verso le sost. elett. arom. Potrebbe essere un anello benzenico più reattivo o meno reattivo del benzene

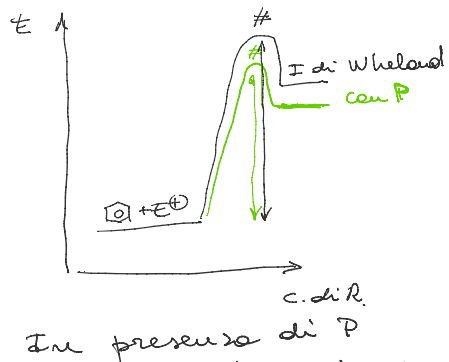
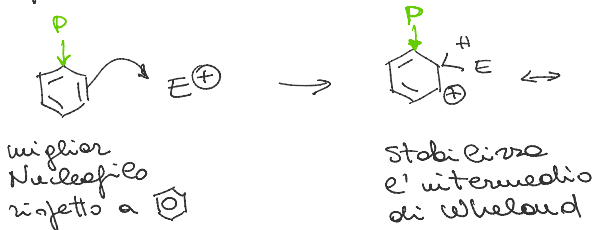
(2) P influenza l'orientamento delle sost. elettrofile aromatiche ovvero P dirige l'entrata di un nuovo elettrofilo (E^+) solo in posizioni specifiche.

(1)

si possono presentare 2 situazioni
P è un gruppo elettron-donatore



L'anello sotto l'effetto di donazione di elettroni da parte di P incrementa la sua densità elettronica quindi è un nucleofilo migliore



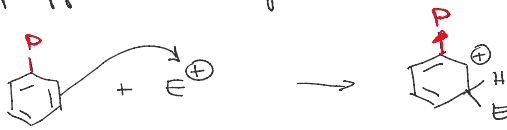
c.d.R.
 In presenza di P
 l'eu. di attivazione
 è più bassa \Rightarrow reazione
 più veloce

Se P è un gruppo elettron-attrattore

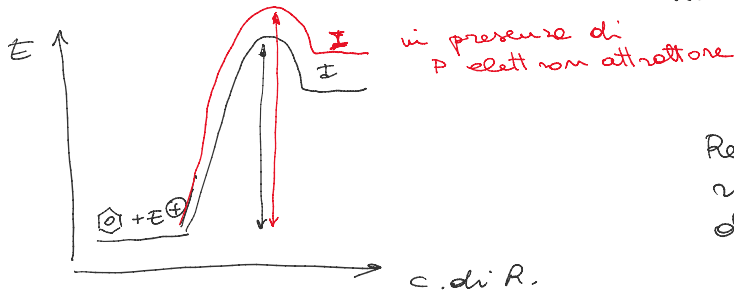


P tende a caricare
 negativa all'anello
 e quindi lo impoverisce

In presenza di P l'anello
 diventa un nucleofilo
 peggiore (rispetto al C_6H_6)



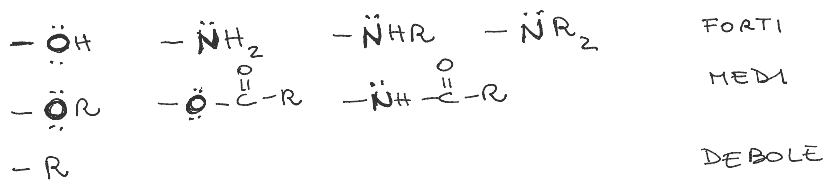
P incrementa la costante
 elettronica dell'intermedio
 rendendo l'intermedio
 MENO stabile



Reazione più lenta
 rispetto a quella
 del benzene

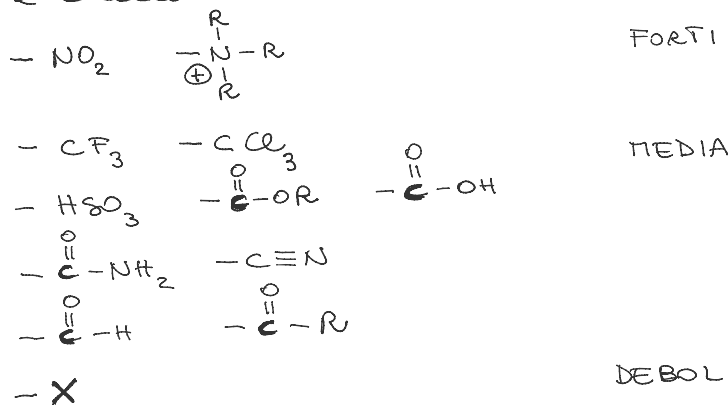
GRUPPI ATTIVANTI

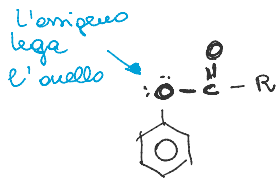
Gruppi elettron-donatori che attivano l'anello verso
 la sost. Elett. Arom.



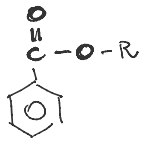
GRUPPI DISATTIVANTI

Gruppi elettron-attrattori che disattivano
 l'anello verso la sost. Elett. Arom.





Gruppo
Attivante

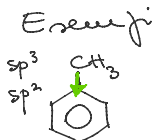


Gruppo
Disattivante

Se reagisce in 1 ora, nelle stesse condizioni il reagisce in 100 anni

Un gruppo può essere attivante/disattivante in base a 2 effetti:

① EFFETTO INDUTTIVO



elettron-donatore => gr. attivante



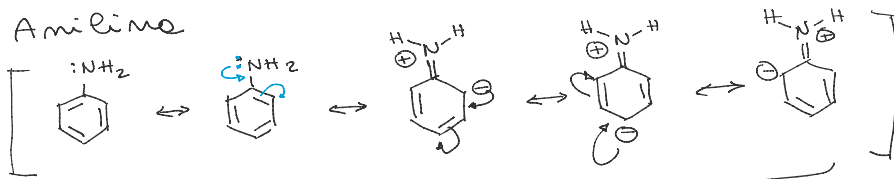
elettron-attrattore => gr. disattivante

Il Toluene è più reattivo del benzene
Il Clorobenzene è meno reattivo del benzene
verso le sost. Electr. Arom.

② EFFETTO MESOMERICO (dovuto a risonanza)

Esempi

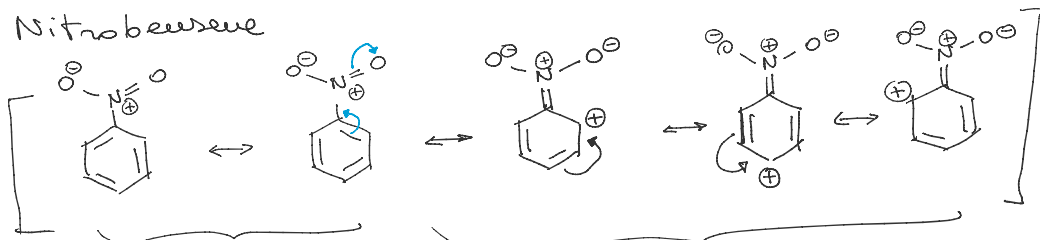
Anilina



Kekulé

con separazione interne
di carica
c'è una carica NEGATIVA
in quello

Nitrobenzene

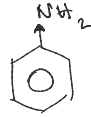
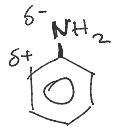


Kekulé

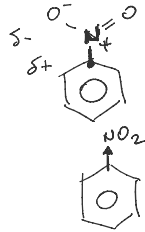
con separazione interne

Kekulé

con separazione interna
di carica
c'è una carica \oplus in
quello



Il gr. $-NH_2$ è tra gli attivanti forti e abbiamo motivato l'effetto elettron-donatore tramite risonanza. Ma se consideriamo l'effetto induttivo questo sarebbe di segno contrario. L'effetto mesomerico domina nell'effetto induttivo.



Il nitrogruppo è disattivante sia per effetto mesomerico che per effetto induttivo.

② ORIENTAMENTO

TUTTI I GRUPPI ATTIVANTI SONO ORTO-PARA ORIENTANTI

I GRUPPI DISATTIVANTI SONO META-ORIENTANTI

Gli alogeni sono l'unica eccezione in questo disattivanti ma orto-pare orientanti.