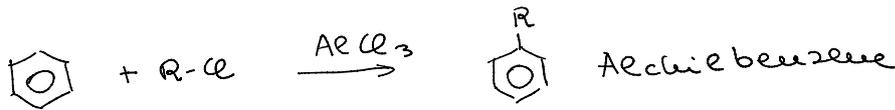
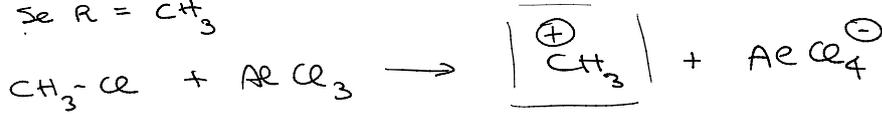


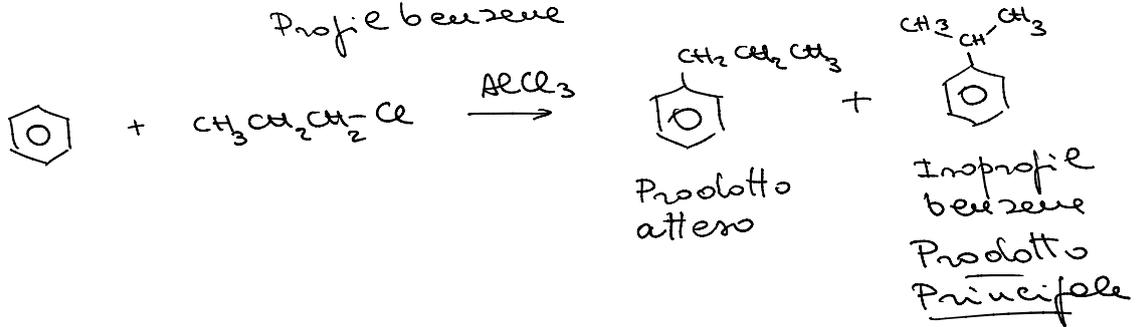
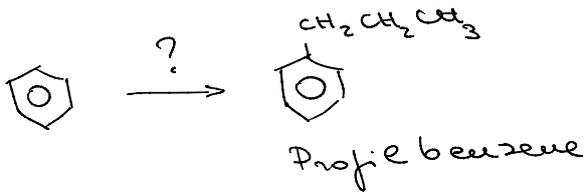
LIMITI DELL'ALCHILAZIONE DI FRIEDEL-CRAFTS



Se $\text{R} = \text{CH}_3$

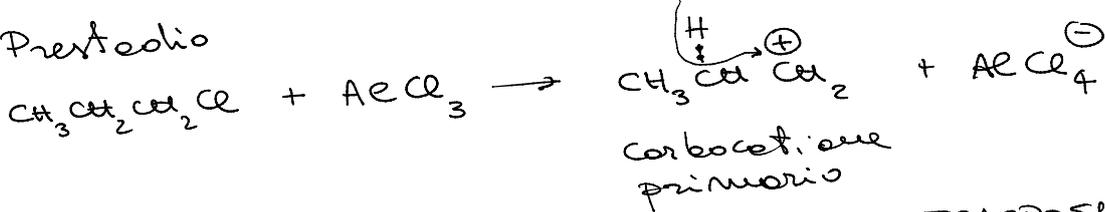


1. RIARRANGIAMENTI DEL SOSTITUENTE

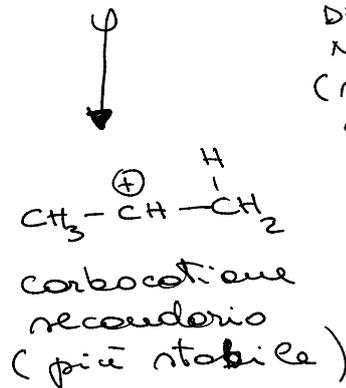


Mechanism

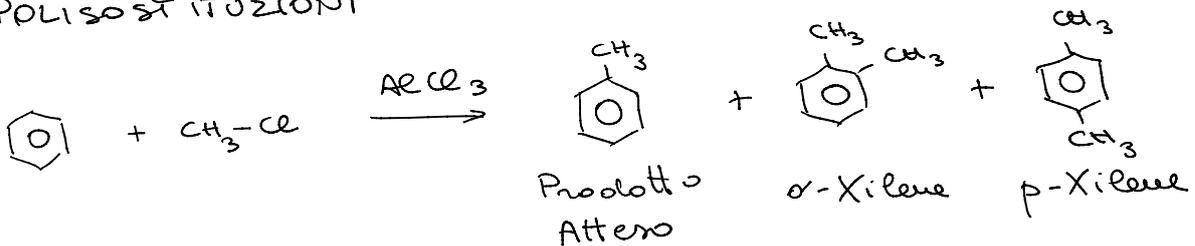
Pretesto



TRASPOSIZIONE DEL CARBOCATIONE
(migrazione 1,2 di H^\ominus)



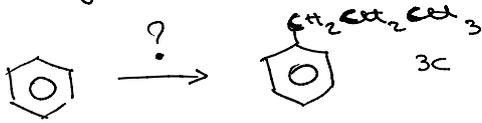
② POLISOSTITUZIONI



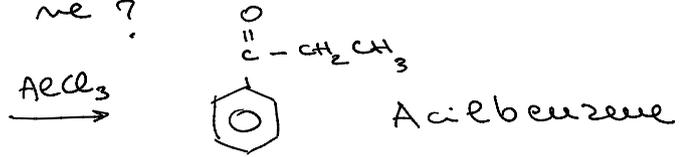
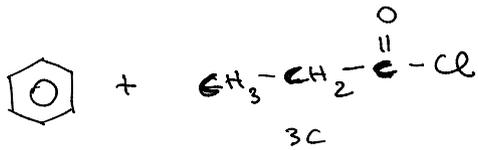
Il toluene è più reattivo del benzene verso questo

Il toluene è più reattivo del benzene verso queste reazioni

Puo' essere utile impiegare l'acilazione di F.-C. al posto dell'alchilazione di F.-C.

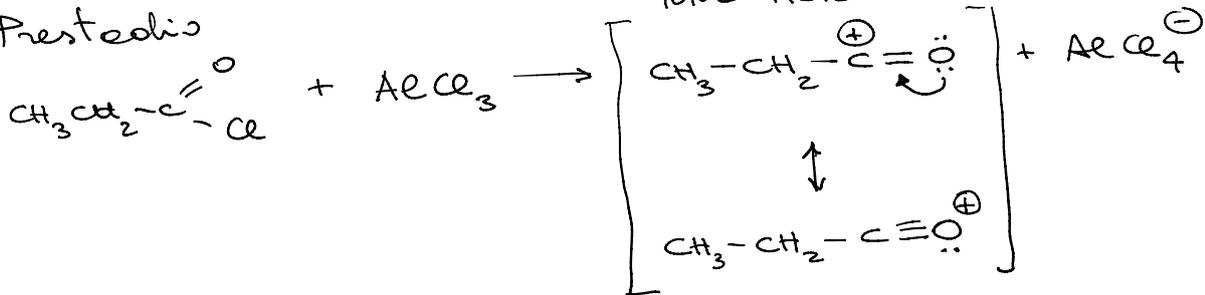


Senza soffrire delle limitazioni dell'alchilazione?



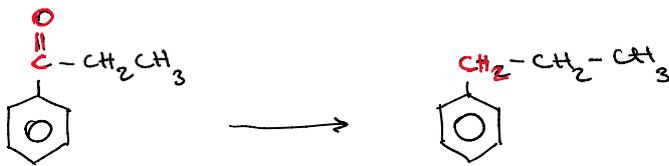
Nessuna trasposizione

Meccanismo
Prestedici



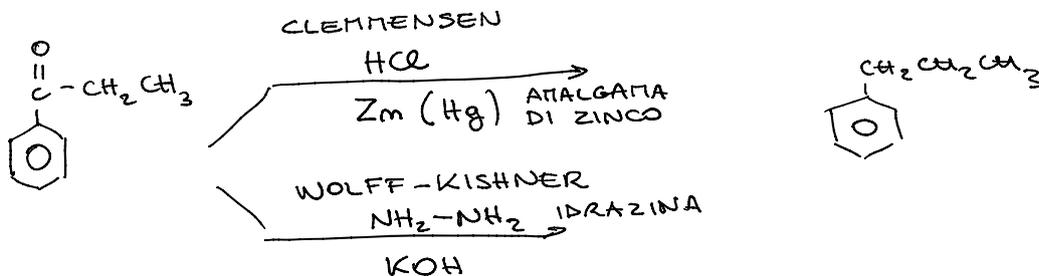
Stabilizzato per risonanza non trasposizione

L'acilbenzene CCC(=O)c1ccccc1 è meno reattivo del benzene verso l'acilazione di F.-C.



RIDUZIONE DI UN CHETONE AD ALCANO

CHETONE



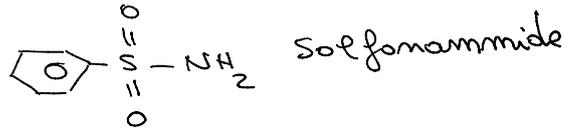
Le alchilazioni e le acilazioni di F.-C. NON avvengono su benzene fortemente disattivati (es: Nitrobenzene)

SOLFONAZIONE

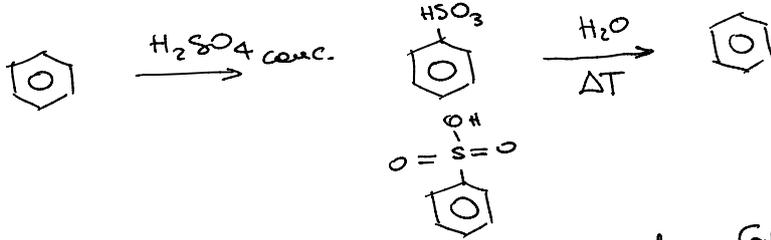
1 . . . 1-toluene

SOLFONAZIONE

- Sintesi dei detergenti
- Sintesi dei coloranti
- Sintesi di farmaci



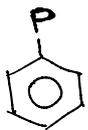
È una reazione reversibile



Il gruppo HSO_3 può fungere da GRUPPO PROTETTORE

La NITRAZIONE è una reazione IRREVERSIBILE

REATTIVITÀ DI UN BENZENE CHE PRESENTA UN SOSTITUENTE



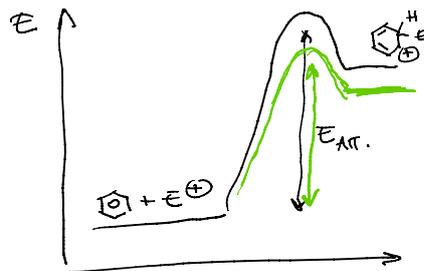
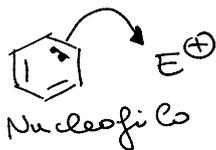
1. P influenza la reattività del benzene
2. P influenza l'orientamento delle sost. elett. arom. ovvero guida l'entrata di nuovi E^+ in particolari posizioni

1. P influenza la reattività

I CASO: P è un gruppo ELETTRON-DONATORE
 P è un gruppo ATTIVANTE ovvero rende il benzene più reattivo verso le sost. elett. arom.



P dona elettroni e aumenta la densità elettronica nell'anello (carica negativa)



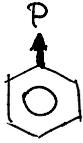
P è un gruppo elettron-donatore che stabilizza l'intermedio

VIA PIÙ VELOCE

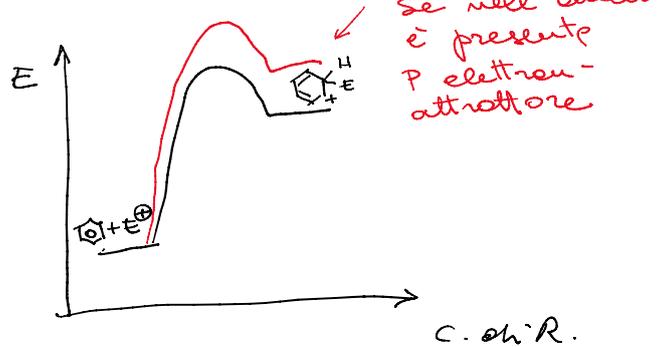
c. di R.

II CASO: P è un GRUPPO ELETTRON-ATTRATTORE
 P è detto GRUPPO DISATTIVANTE:

II CASO : P è un GRUPPO ELETTROFILICO
 P è detto GRUPPO DISATTIVANTE :
 rende il composto meno reattivo
 del benzene verso le sost. elettr. arom.

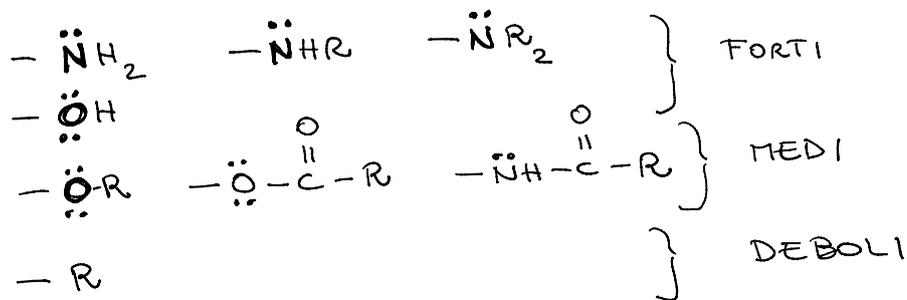


P drena carica negativa dall'anello
 quindi diminuisce le proprietà
 nucleofile

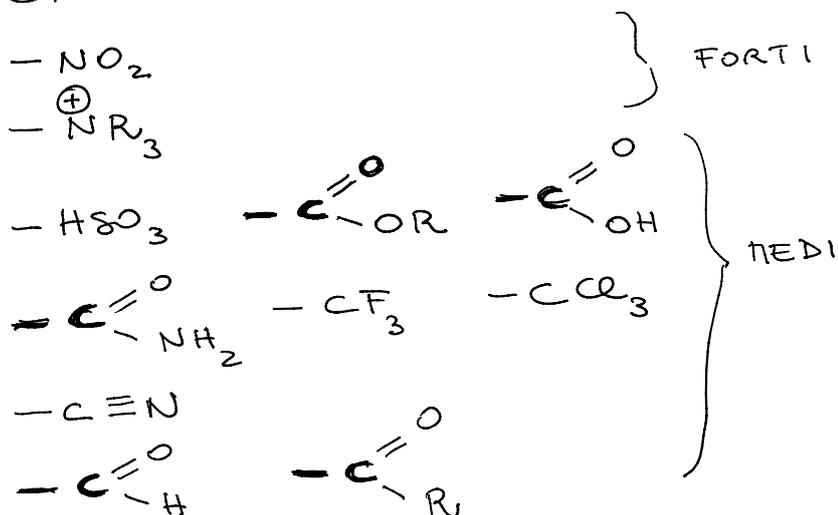


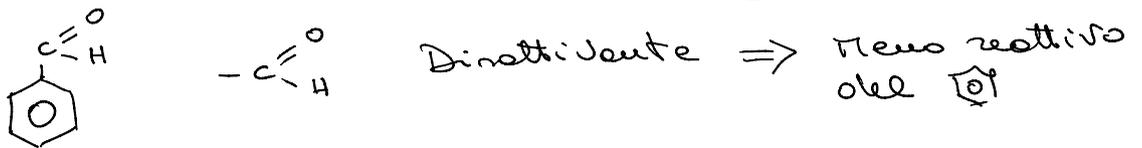
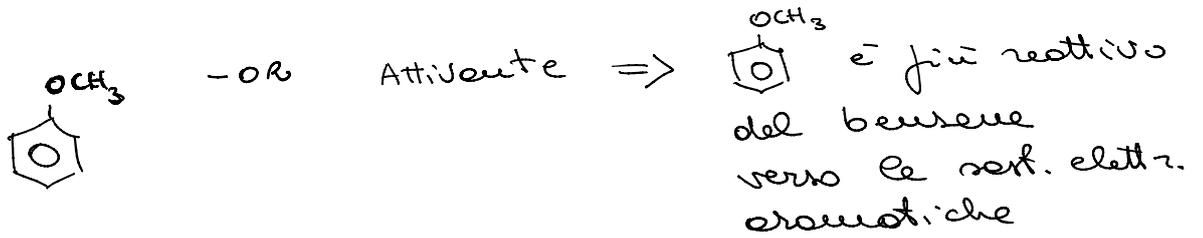
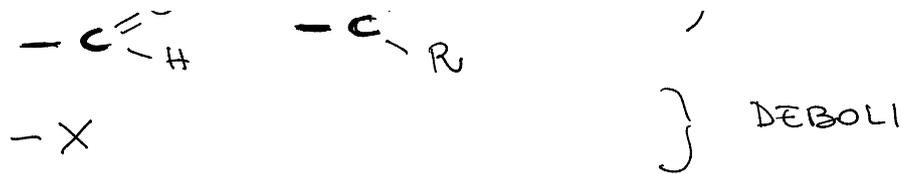
I carbocationi vengono
 stabilizzati da gr.
 elettr. donatori ma
 vengono destabilizzati
 da gruppi elettr. attrattori

GRUPPI ATTIVANTI



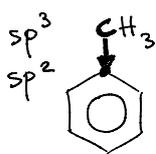
GRUPPI DISATTIVANTI





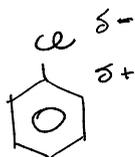
- Un gruppo è attivante (o disattivante) per
1. EFFETTO INDUTTIVO
 2. EFFETTO MESOMERICO (RISONANZA)

EFFETTO INDUTTIVO



Penso alla polarizzazione di questo legame

$-CH_3$ cede elettroni \Rightarrow è un gruppo elettron-donatore \Rightarrow ANELLO ATTIVATO PIÙ REATTIVO



\equiv

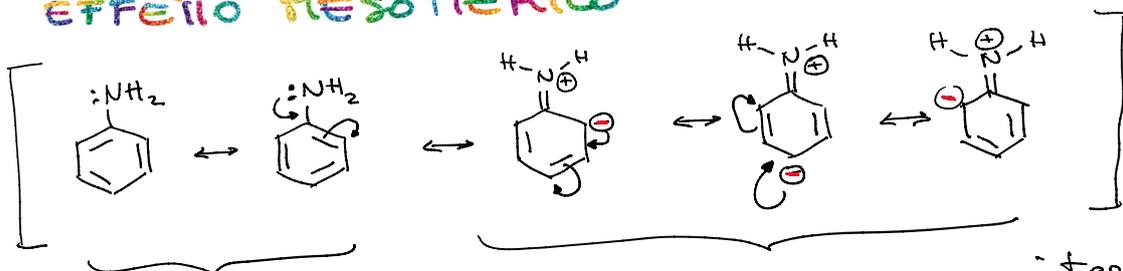


ettore Momento di dipolo

Cl è un gruppo elettron-attrattore per effetto induttivo

\Downarrow
 ANELLO DISATTIVATO MENO REATTIVO

EFFETTO MESOMERICO



Neutre Kekulé

con separazione interna di carica

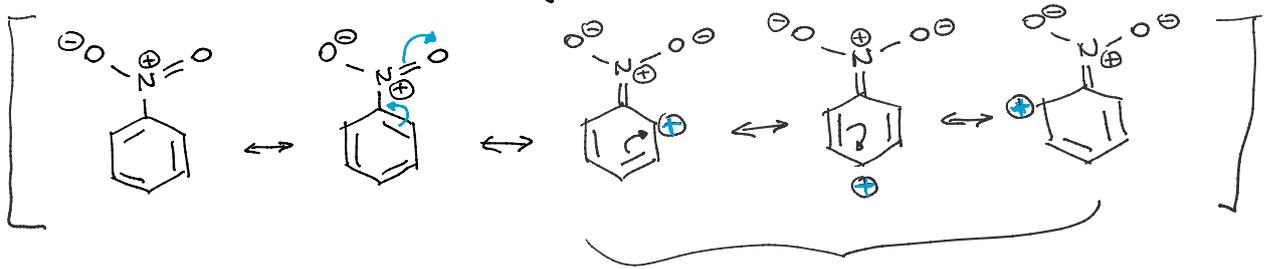
carica negativa in quello

\Downarrow
 Gruppo attivante per effetto mesomerico

IE pr. amminico

effetto mesomerico

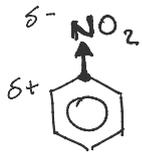
Il gr. amminico permette di scrivere più forme e limite di risonanza anche per l'intermedio di Wheland.



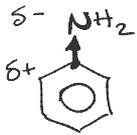
con separazione interne di carica

Si forma una carica \oplus in quello

gruppo disattivante per effetto mesomerico



Il nitro gruppo è disattivante per effetto sia mesomerico sia induttivo



L'amminico è un gruppo attivato per effetto mesomerico. L'effetto induttivo è di segno opposto.

Se il con E^+ reagisce in 1 ora,
il con E^+ reagisce in 100 anni.

2. INFLUENZA L'ORIENTAMENTO

SE P È ATTIVANTE ORIENTA IN ORTO e PARA

SE P È DISATTIVANTE ORIENTA IN META

L'unica eccezione sono gli alogeni (-X) che risultano debolmente disattivanti MA orto-para orientanti:

