

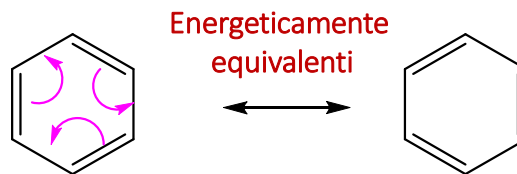
Argomenti trattati:

- ✓ Teoria della risonanza e stabilità dei composti
- ✓ Dieni isolati e coniugati: reazioni.
- ✓ Reazioni di sostituzione elettrofila all'anello aromatico (alogenazione, nitratura, solfonazione, alchilazione e acilazione di Friedel-Crafts)

Bruice: cap. 7 (par. 3-7; 10-11; 16-17)

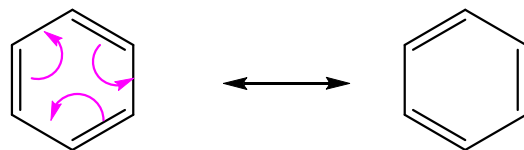
## TEORIA DELLA RISONANZA E STABILITÀ DEI COMPOSTI

- ✓ Le forme di risonanza sono immaginarie
- ✓ Le forme di risonanza NON sono in equilibrio tra loro
- ✓ Le forme di risonanza si differenziano l'una dall'altra soltanto per la distribuzione degli elettroni non impegnati in legami  $\sigma$
- ✓ Ciascuna forma di risonanza deve essere una valida struttura di Lewis e rispettare le regole della valenza
- ✓ Se le diverse forme di risonanza sono energeticamente equivalenti contribuiscono equamente all'ibrido di risonanza

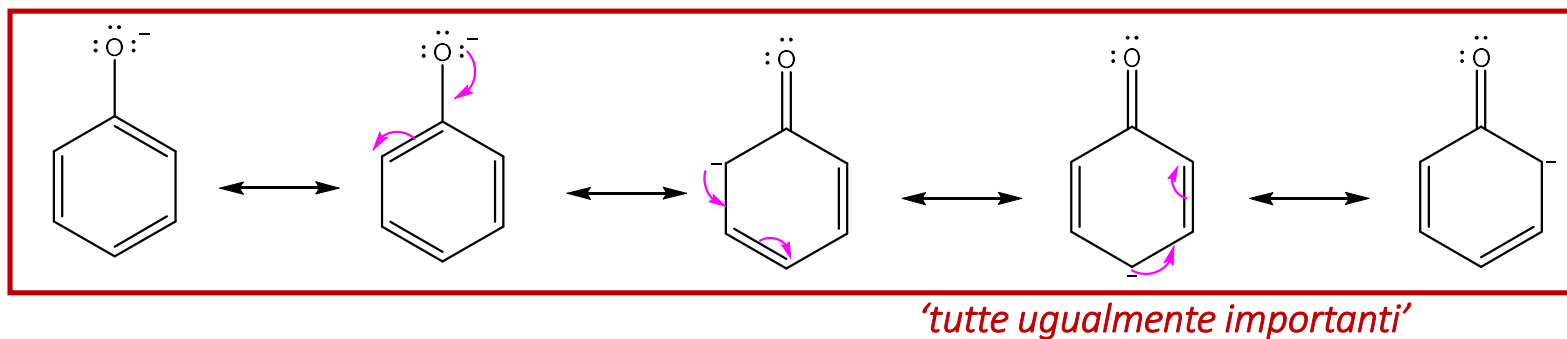
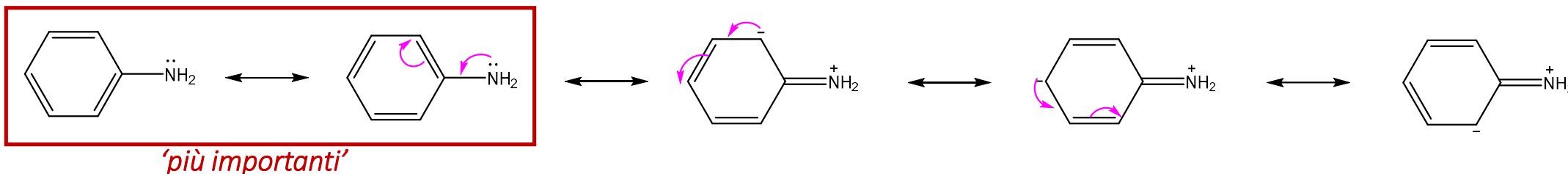


Un IBRIDO DI RISONANZA è PIÙ STABILE di qualsiasi altra singola struttura di risonanza, perché DELOCALIZZA LA NUVOLA ELETTRONICA IN UN VOLUME PIÙ AMPIO

Nelle strutture di risonanza si muovono COPPIE DI ELETTRONI  $\pi$ , gli atomi mantengono la loro posizione



Lo spostamento di coppie di elettroni può coinvolgere anche ELETTRONI DI NON LEGAME

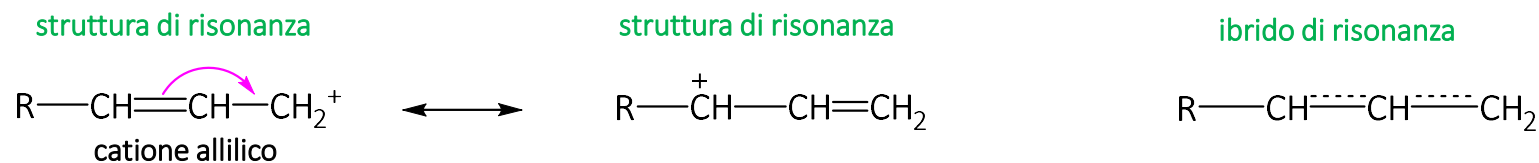


Una struttura di risonanza è *'più importante'* se ha **PIÙ LEGAMI COVALENTI** e **MENO SEPARAZIONE DI CARICHE**



## Esempio

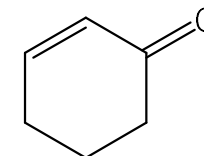
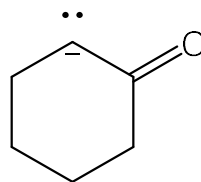
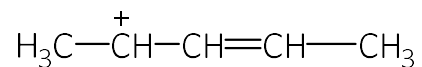
un C  $sp^2$  può accettare elettroni  $\pi$ , un C  $sp^3$  no



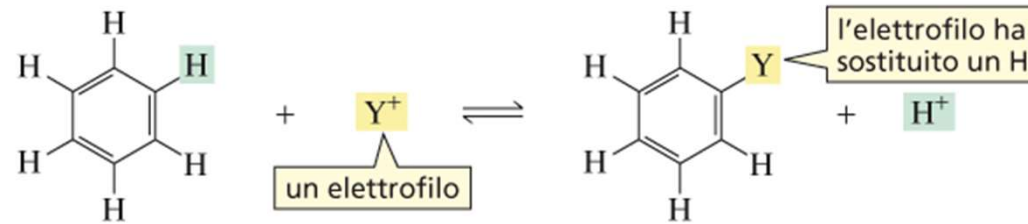
## stabilità relativa dei carbocationi



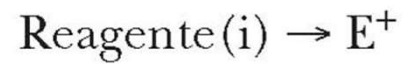
Scrivere le strutture di risonanza dei seguenti composti



## REAZIONI DEL BENZENE

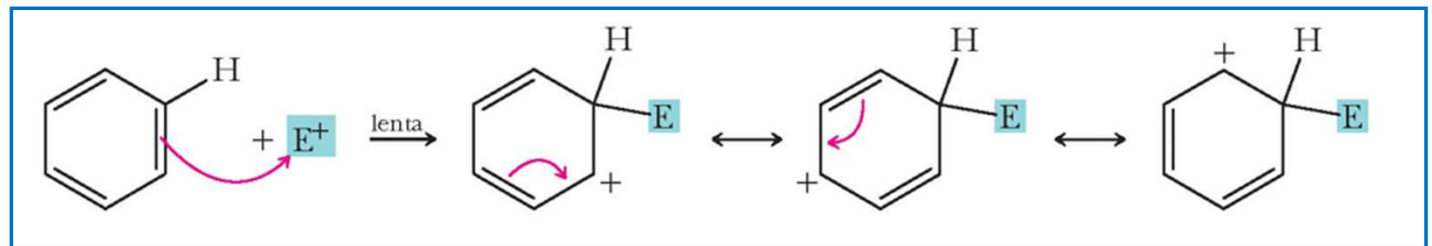


**Stadio 1:** generazione dell'elettrofilo

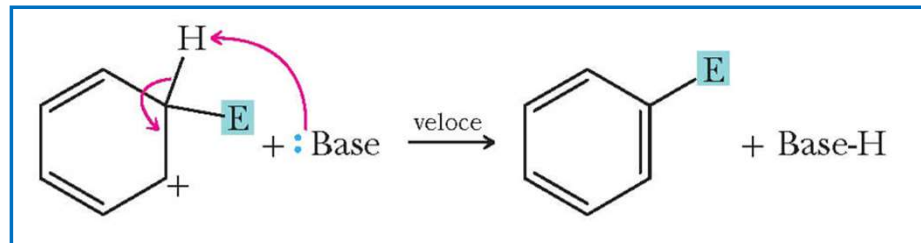


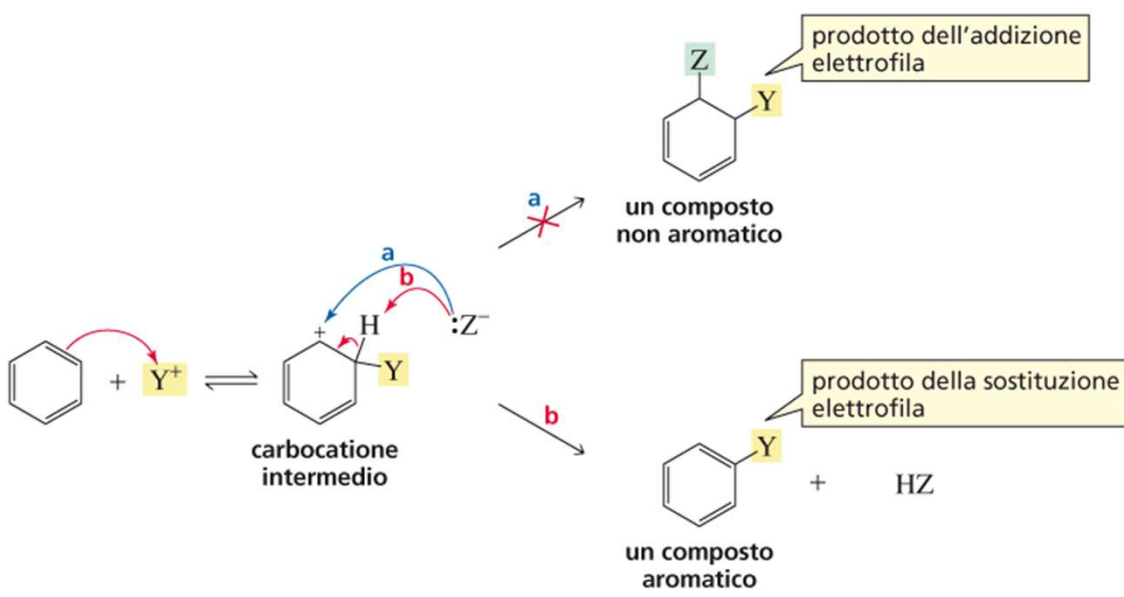
*stadio specifico di ogni reazione*

**Stadio 2:** reazione nucleofilo-elettrofilo con formazione di un nuovo legame covalente

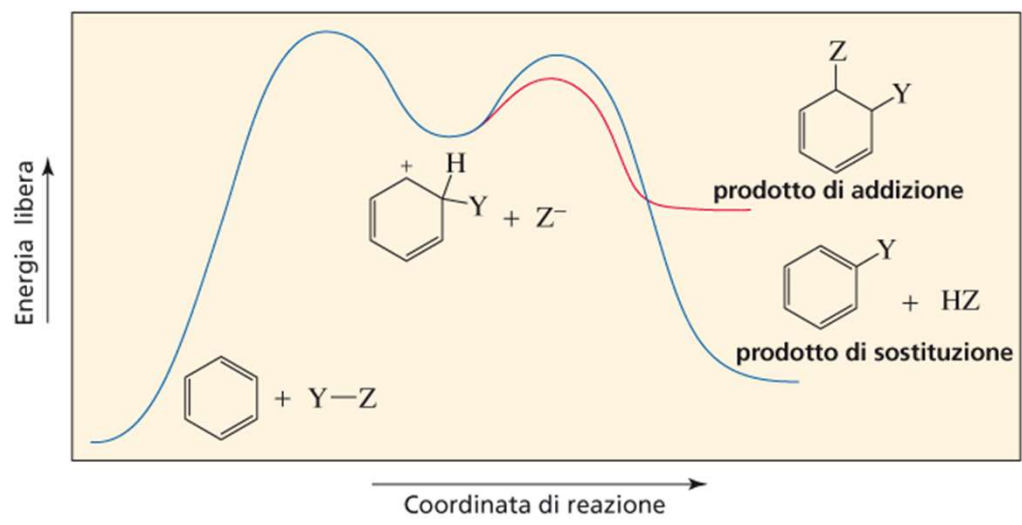


**Stadio 3:** rimozione di un  $H^+$  e rigenerazione aromaticità



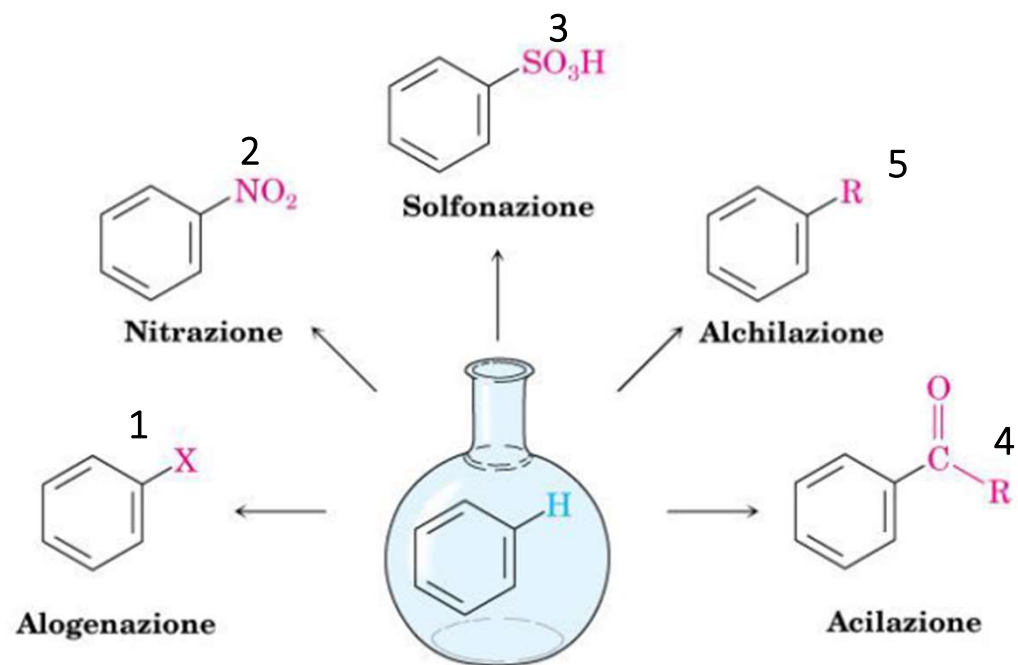
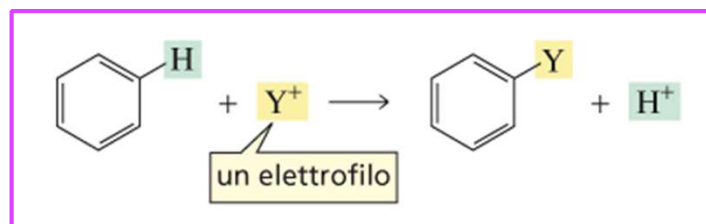


Il prodotto di addizione avrebbe energia più alta



IL PRODOTTO DI SOSTITUZIONE È MOLTO PIÙ STABILE e MANTIENE AROMATICITÀ

Per tutte le reazioni il passaggio chiave è la generazione dell'elettrofilo





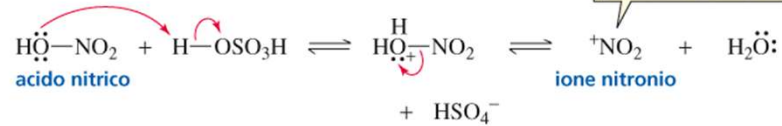
## FORMAZIONE DELL'ELETTROFILO

### 1. Alogenazione:



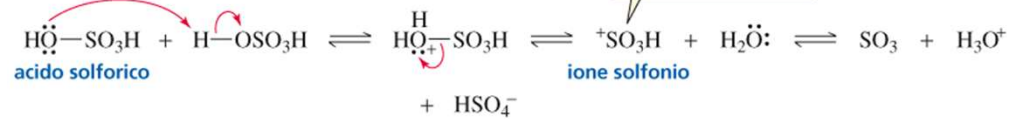
l'elettrofilo richiesto per la bromurazione

### 2. Nitrazione:



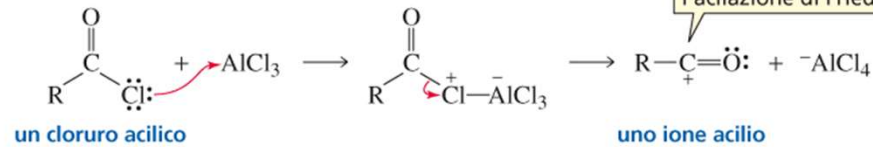
l'elettrofilo richiesto per la nitrazione

### 3. Solfonazione:



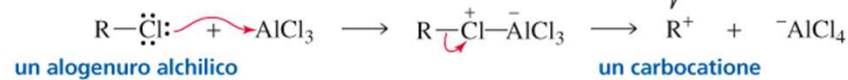
l'elettrofilo richiesto per la solfonazione

### 4. Acilazione di Friedel-Crafts:



l'elettrofilo richiesto per l'acilazione di Friedel-Crafts

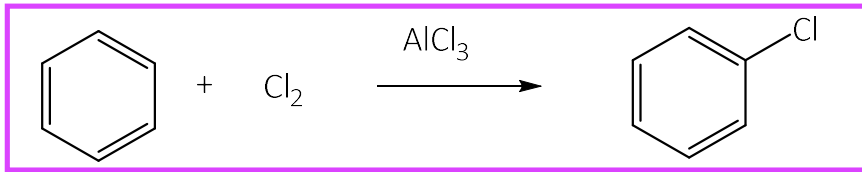
### 5. Alchilazione di Friedel-Crafts:



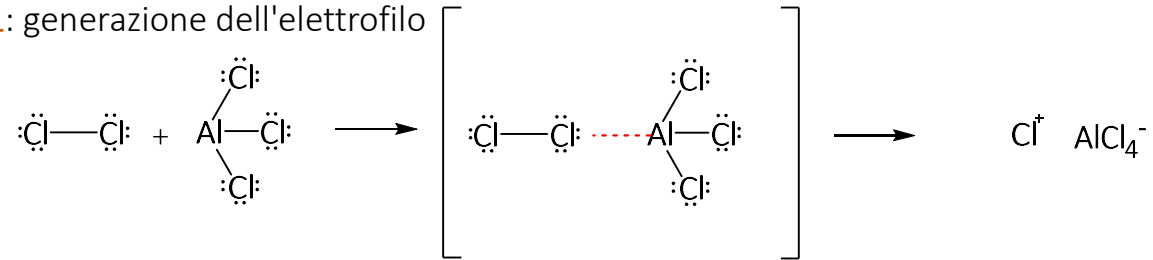
l'elettrofilo richiesto per l'alchilazione di Friedel-Crafts

La formazione dell'elettrofilo richiede un CATALIZZATORE

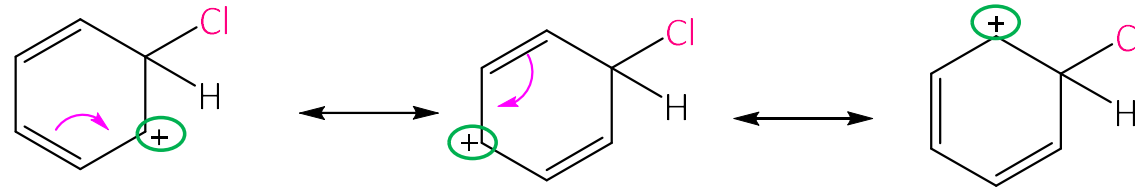
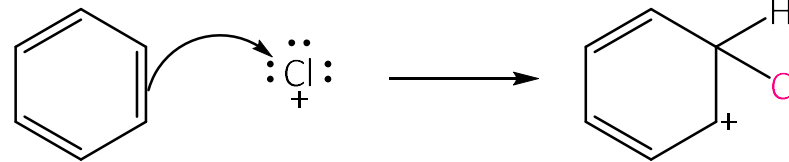
## Alogenazione



**Stadio 1:** generazione dell'elettrofilo

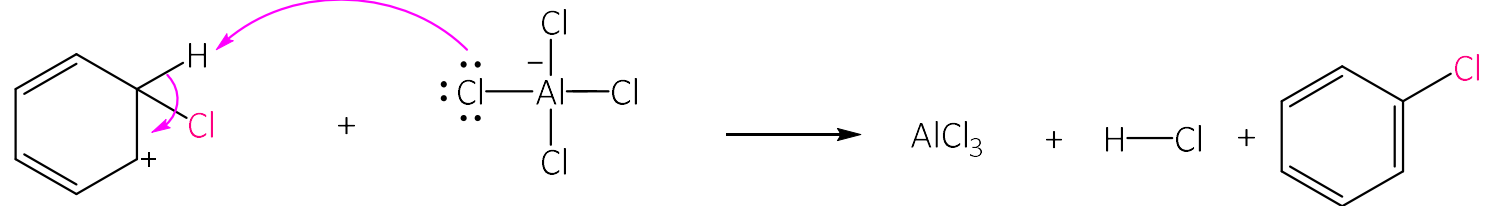


**Stadio 2:** reazione nucleofilo-elettrofilo con formazione di un nuovo legame covalente

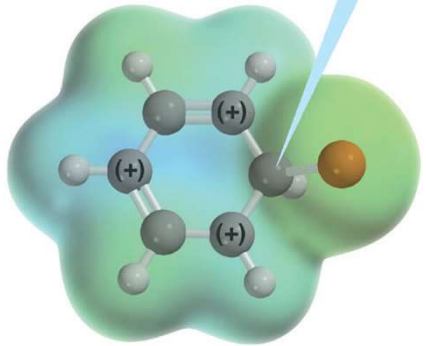


intermedio cationico stabilizzato per risonanza

**Stadio 3:** rimozione di un H<sup>+</sup> e rigenerazione aromaticità

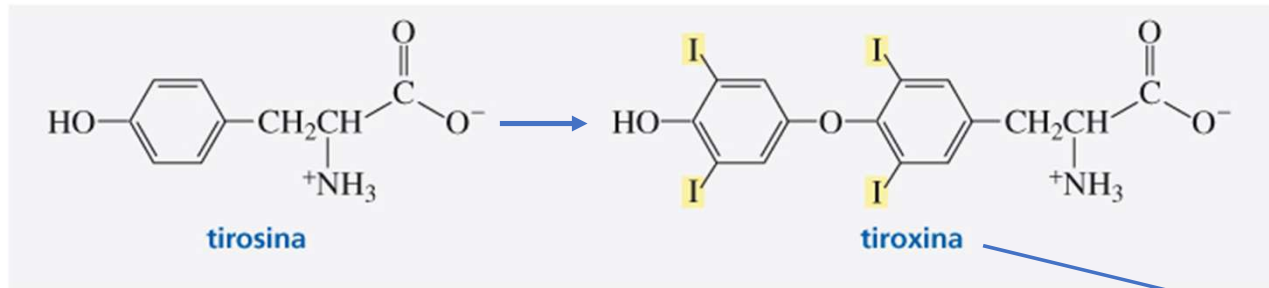


questo carbonio è il sito di sostituzione



La carica positiva è distribuita più o meno equamente tra i carboni in posizione 2, 4 e 6 dell'anello

## Sostituzione elettrofila aromatica nei sistemi biologici



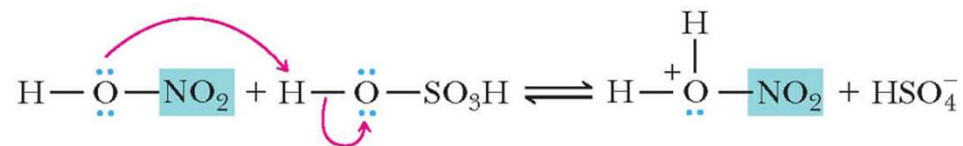
Tiroide perossidasi è l'enzima che converte la tirosina (AA) a tiroxina

ormone tiroideo (regolano metabolismo)

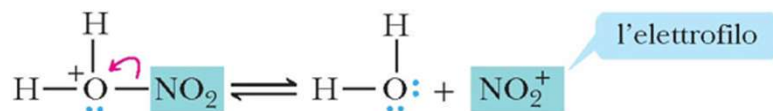
## Nitrazione e solfonazione

È necessario formare l'elettrofilo  
 $\text{NO}_2^+$  nel caso della nitrazione e  $\text{HSO}_3^+$  nel caso della solfonazione

**Stadio 1:** trasferimento di  $\text{H}^+$  da  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a gruppo OH di  $\text{HNO}_3$  con formazione dell'acido coniugato

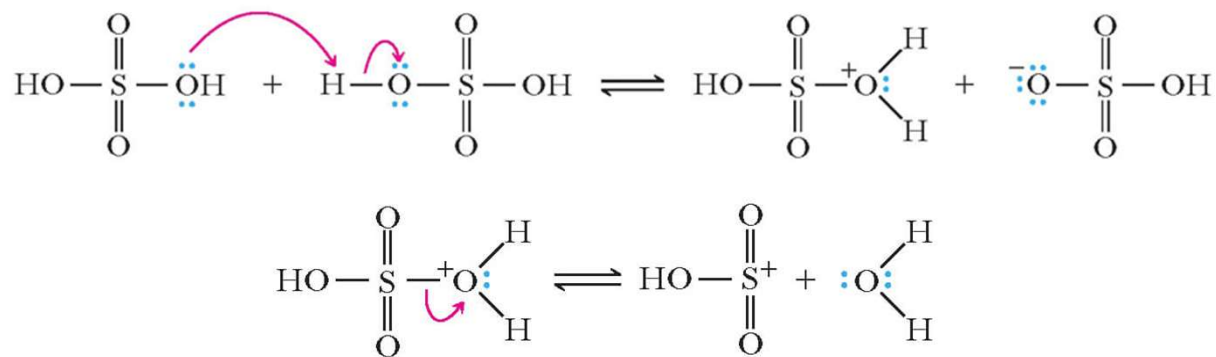


**Stadio 2:** perdita di  $\text{H}_2\text{O}$  dall'acido coniugato e formazione dell'elettrofilo

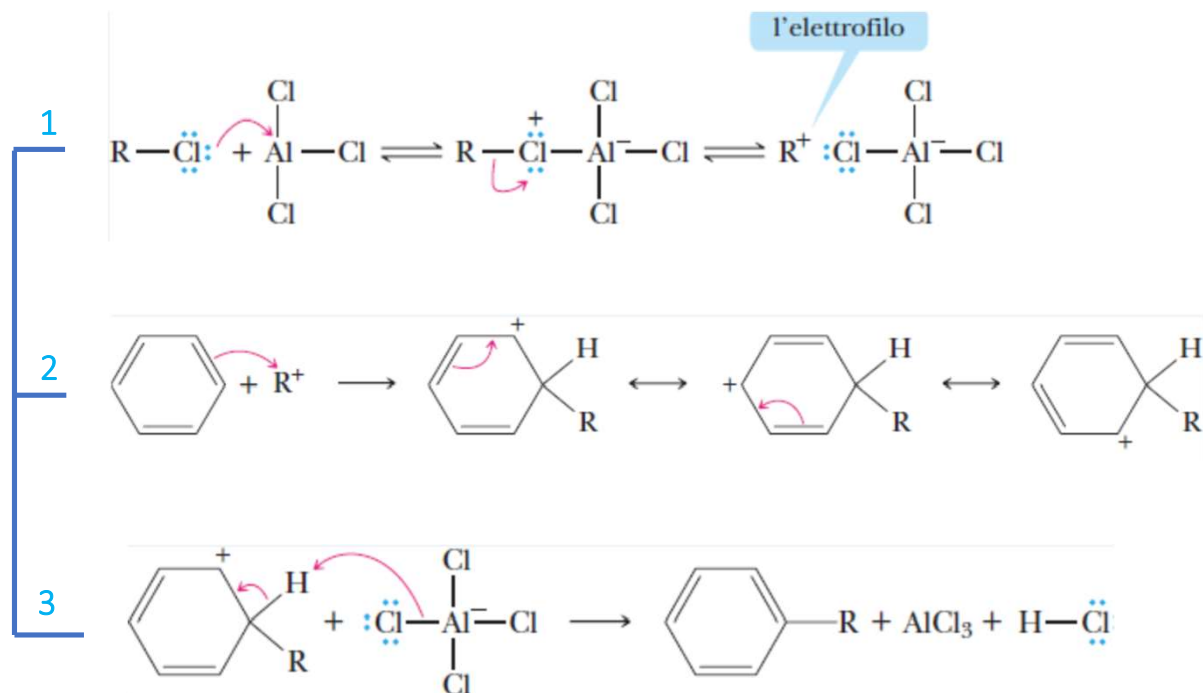
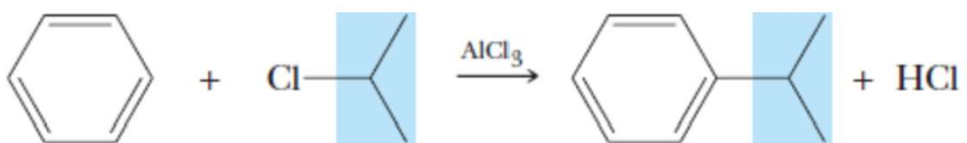


*Come possiamo descrivere la reazione di formazione del nitrobenzene?*

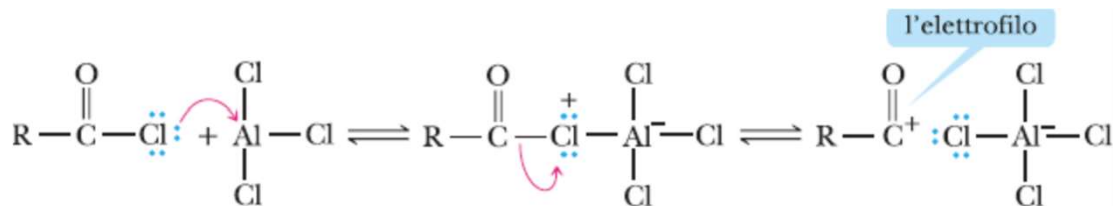
Nel caso dell'  $\text{H}_2\text{SO}_4$  l'elettrofilo è  $\text{SO}_3$  se si lavora con acido concentrato a caldo, in alternativa  $\text{HSO}_3^+$  ottenuto in modo analogo a quanto descritto per  $\text{HNO}_3$



## Alchilazione e acilazione di Friedel-Crafts



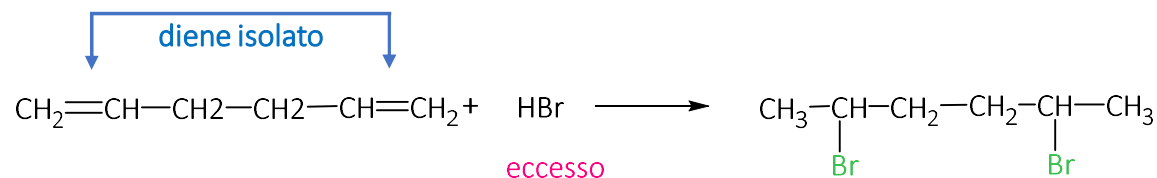
Solo lo stadio 1 differenzia l'acilazione dall'alchilazione di Friedel-Crafts



## Esempi

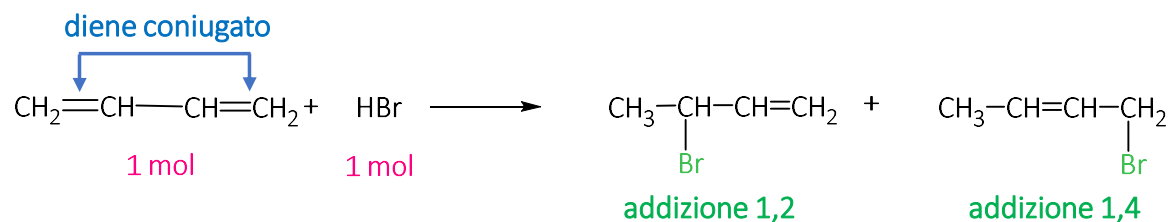
Consideriamo le seguenti reazioni:

La presenza di un eccesso di elettrofilo permette che si verifichino due reazioni di addizione indipendenti

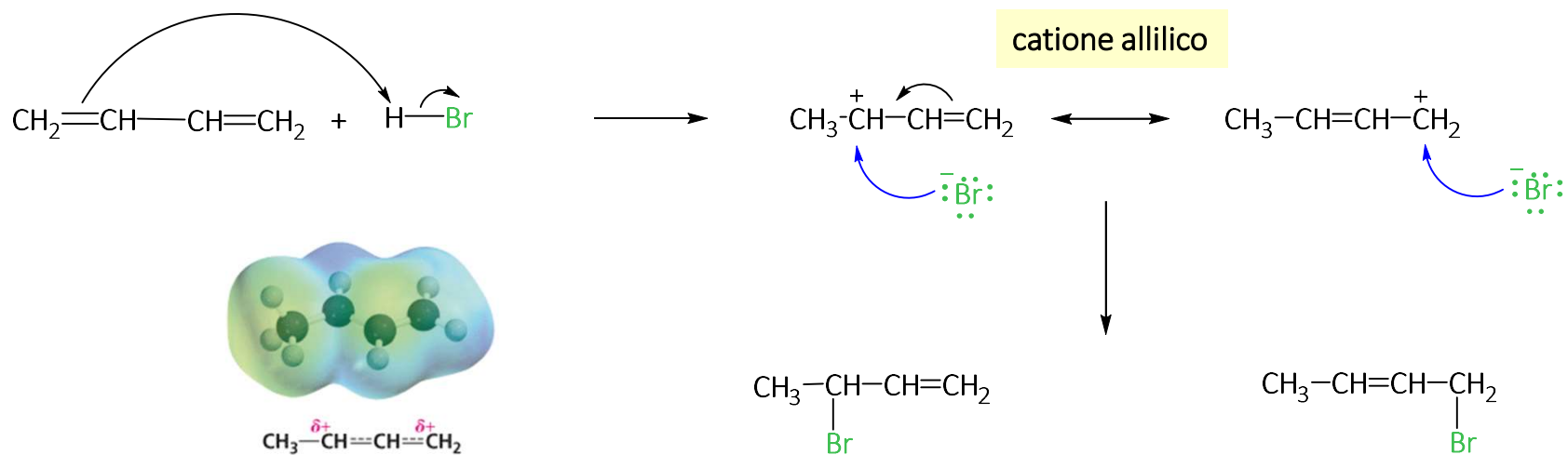


Se la quantità di elettrofilo non è sufficiente per poter reagire con entrambi i doppi legami, l'attacco avviene sul doppio legame più reattivo

*Come possiamo spiegare il diverso comportamento dei 2 dieni?*



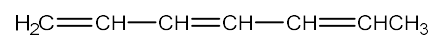
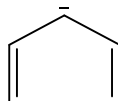
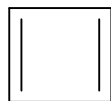
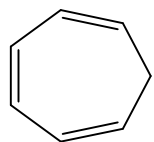
In presenza di una quantità equimolare di elettrofilo si osserva la formazione di due prodotti di addizione  
Il reagente non si addiziona su due C adiacenti e cambia la posizione del doppio legame



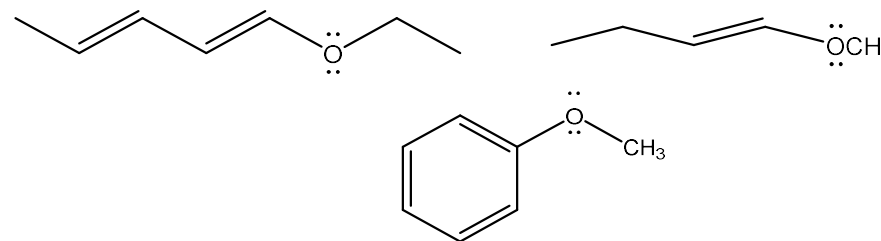
Nel 1° stadio l'elettrofilo si addiziona al C  $\text{sp}^2$  all'estremità del sistema coniugato, solo in questo modo è possibile la stabilizzazione per risonanza

## Esercizi

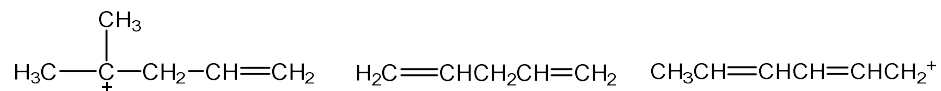
1. Quale tra i seguenti composti è aromatico?



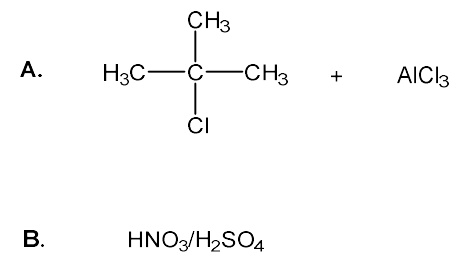
2. Scrivere le strutture di risonanza delle seguenti specie:



3. Quali tra i seguenti composti presentano elettroni delocalizzati?

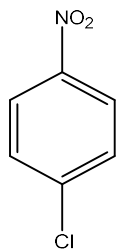


4. Quale composto si ottiene quando il benzene reagisce con

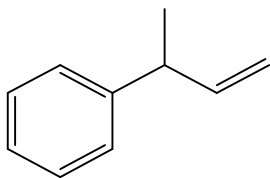




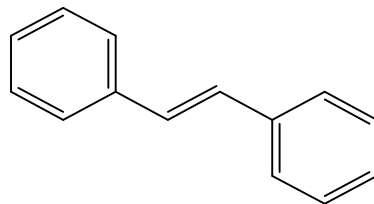
5. Assegna il nome IUPAC ai seguenti composti:



a.



b.

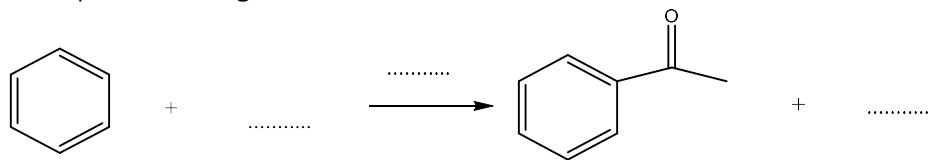


c.

6. Disegna le formule di struttura dei seguenti composti:

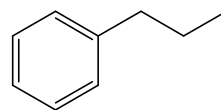
- a) 4-iodo-1,2-dimetilbenzene
- b) 1-cicloesil-3-etilbenzene
- c) 2,4,6-trinitrotoluene
- d) 1-cloro-2,4-dinitrobenzene

7. Completare la seguente reazione:

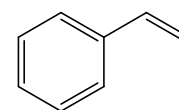


Descrivere nel dettaglio il meccanismo e discutere la termodinamica della reazione.

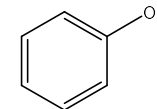
8. Quale dei seguenti composti può essere prodotto direttamente usando una reazione di sostituzione elettrofila aromatica?



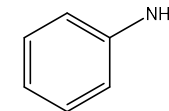
a.



b.



c.



d.