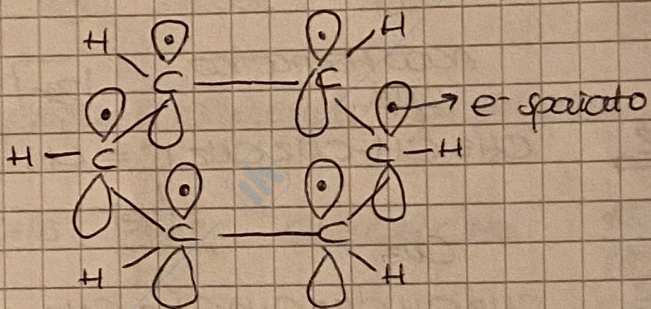


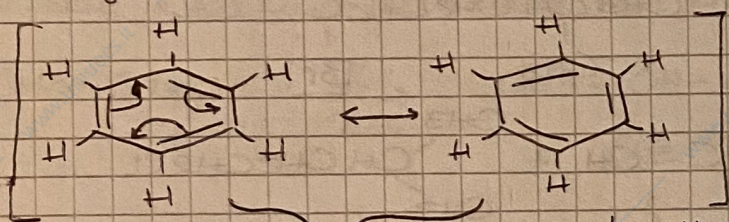
IDROCARBURI AROMATICI:

Composti ciclici; ogni atomo di C ha un H, ibridizzato sp^2 : scheletro con un anello a 6C, ciascuno con 1H.



Non hanno comportamento degli alcheni per emendo di doppi legami.

Composti profumati, scoperti in natura; orbitale mol. π formato da 6C in cui ognuno contribuisce con un e^-

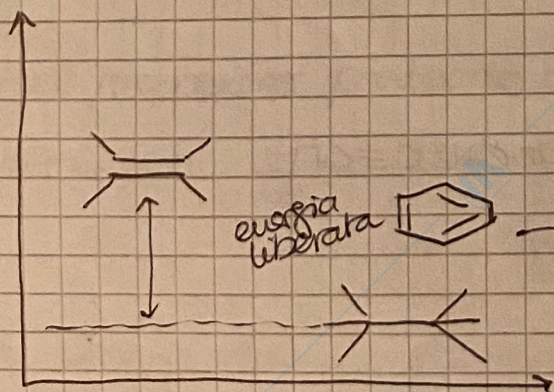
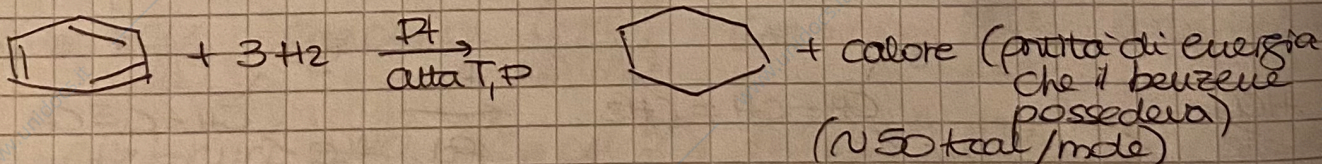


non è localizzato, ma uniformemente distribuito in tutta la mol.

BENZENE: contenuto di energia $<$ rispetto gli alcheni
FORMULE DI KEKULE: 2 formule limite di risonanza

SIGNIFICATO TERMODINAMICO DELL'AROMATICITÀ:

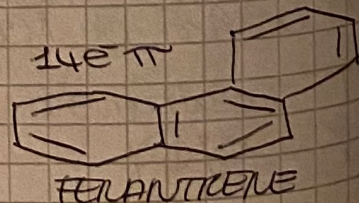
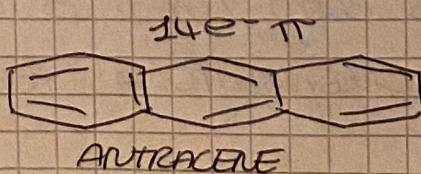
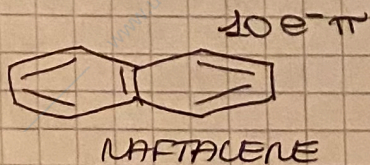
Benzene può dare effetti cancerogeni, da usare sottocoppa: attaceca il tessuto empietico.

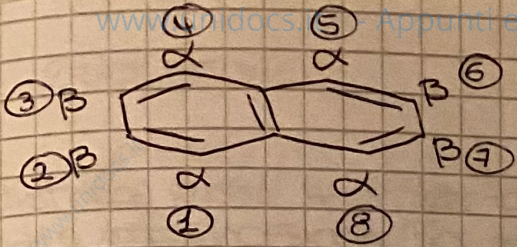


3 doppi legami nel benzene: idrogenazione del benzene non può avvenire in condizioni blande ma solo drastiche.

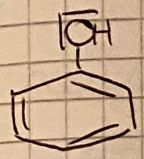
Non libera energia come l'alchene anche se ha doppi legami (che) più stabile, ha una protita $<$ di energia.

POLINUCLEARI:

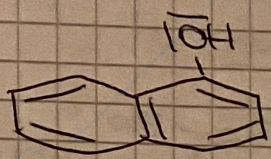




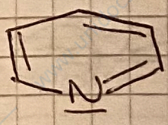
Per numerare i composti aromatici con + di un anello, devo utilizzare da un C α (mai da β)



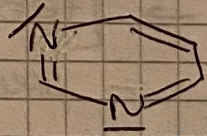
FEENOLO
(cuoi dico 1-Feenolo, xke tutte le pos. sono uguali)



1-NAFTOLO o α -NAFTOLO
(devo dire la posizione xke ho C \neq)



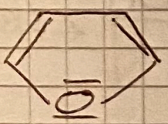
PIRIDINA
(l'atomo n $^{\circ}$ 1 e' quello diverso cioe' N)



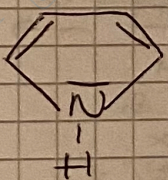
PIRIMIDINA o 1,3-DIAZINA
(la troveremo nelle basi degli acidi nucleici)

significa che ho un anello a 6

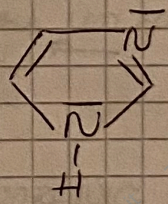
AZINA



FURANO



PIREOLO

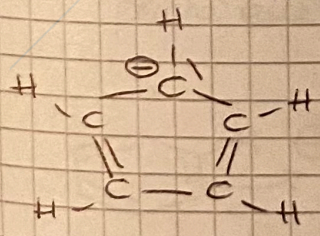


IMIDAZOLO
(mol. TANFONE)

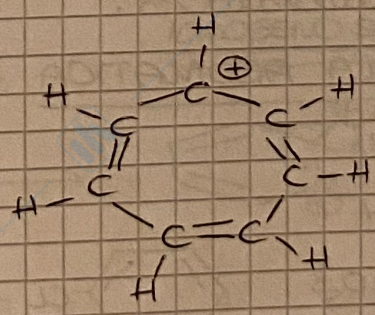
(i 2 N qui sono + tra loro: 1 e' basico con doppietto 1,3-DIAZOLO (u zero))

significa che ho un anello a 5

L'eteroatomo, negli anelli a 5, con i suoi doppietti, contribuisce all'aromaticita': infatti negli anelli a 6 i doppietti dell'N li scrivo fuori xke sono doppietti disponibili mentre li plei a 5 li scrivo dentro.

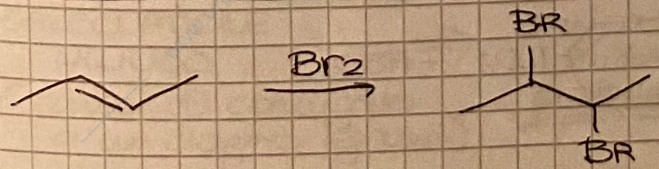


CARBANIONE CICLOPENTADIENILE
(e' aromatico)



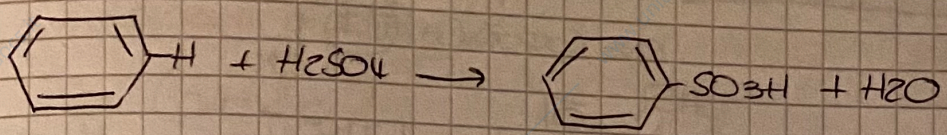
CATIONE CICLOEPTADIENILE
(aromatico: 6 p e- preesisti, 1 p vuoto)

STABILITA' del BENZENE:



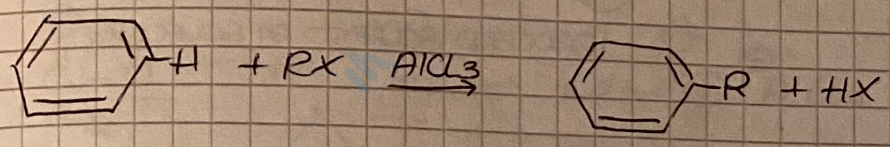
ADDIZIONE

③ SOLFORAZIONE :

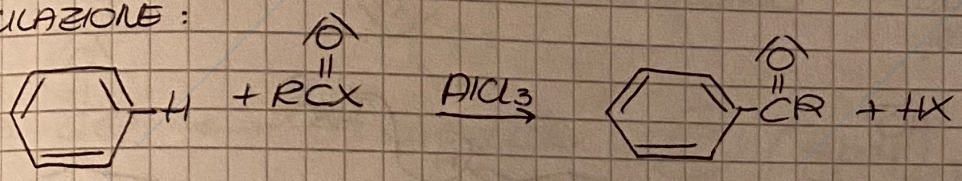


ACIDO BENZENSOLFONICO

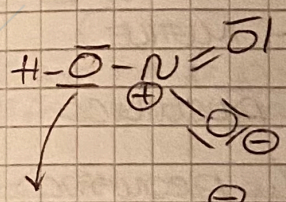
④ ALCHILAZIONE :



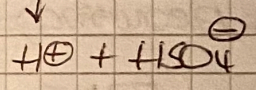
⑤ ACILAZIONE :



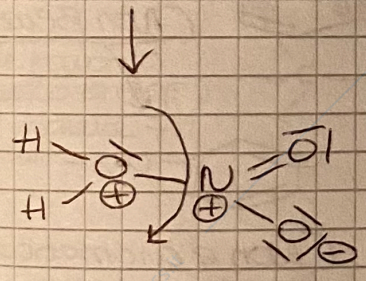
MECCANISMO NITRAZIONE :



va scritto così xché l'N non può avere 10e⁻ utilizza a se' (solo S e P)

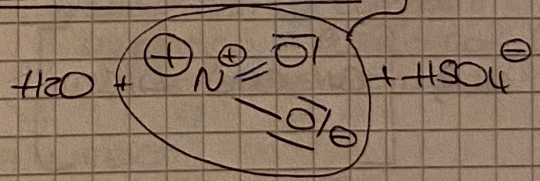


in presenza di un 'acido un po' più debole lo protona x formare un sale.

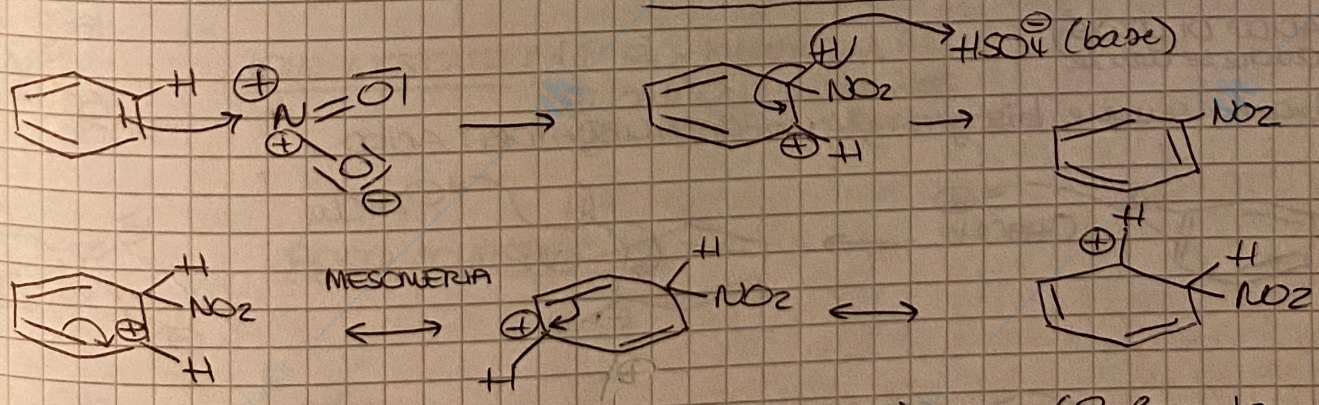


(H₂SO₄ praticamente disidrata il nitrico perché esce H₂O)

NO₂⁺ IONE NITRONIO

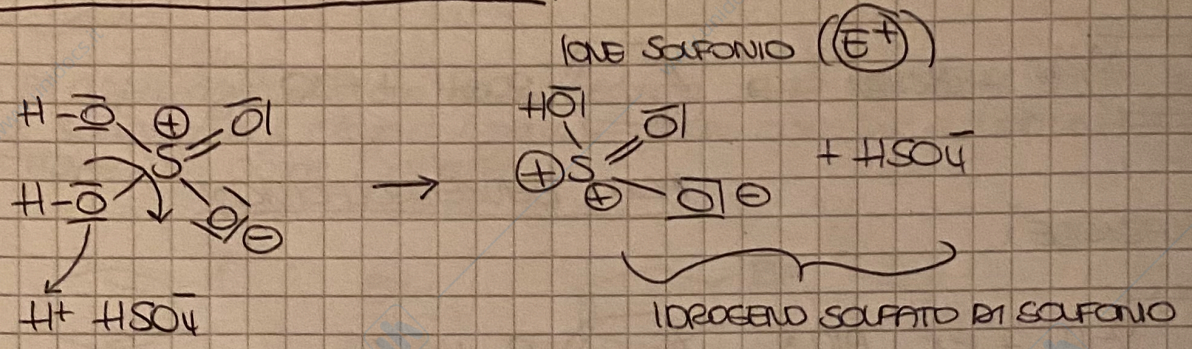


IDROGENO SOLFATO DI NITRONIO (sale)

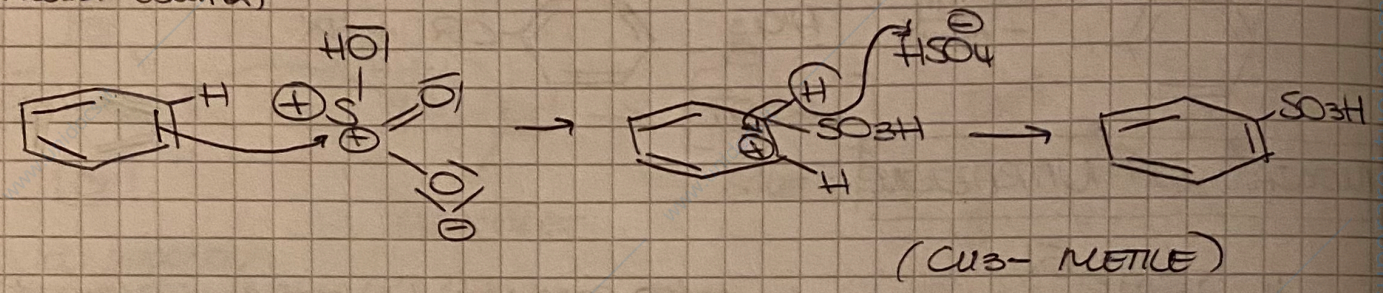


CARBOCATIONE ALILICO (carica ⊕ coniugata a un doppio legame) ⇒ carica ⊕ delocalizzata (3 formule limite), frazionata su 3C; carbocat. stabile.

MECCANISMO SOLFORAZIONE



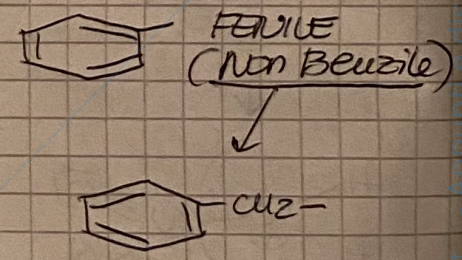
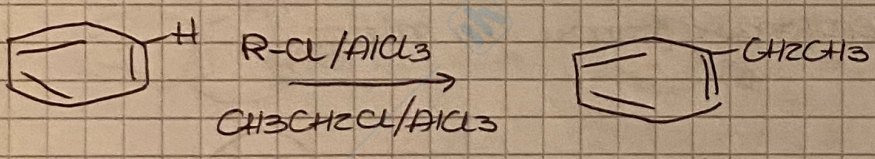
(Acido forte: auto protonazione dell'ac. Solfonico; 1 mol. di si. chiosa l'altra)



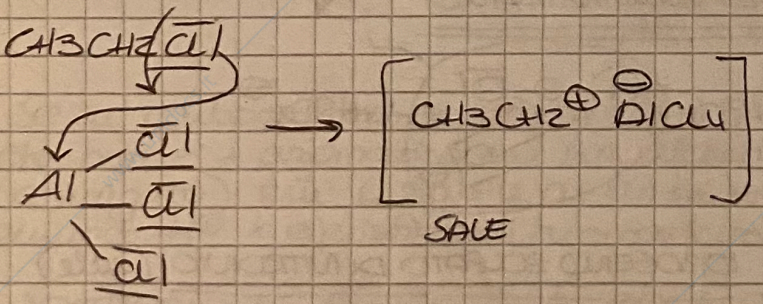
R - residuo ALCHILICO

Ar - residuo AROMATICO

MECCANISMO ALCHILAZIONE:

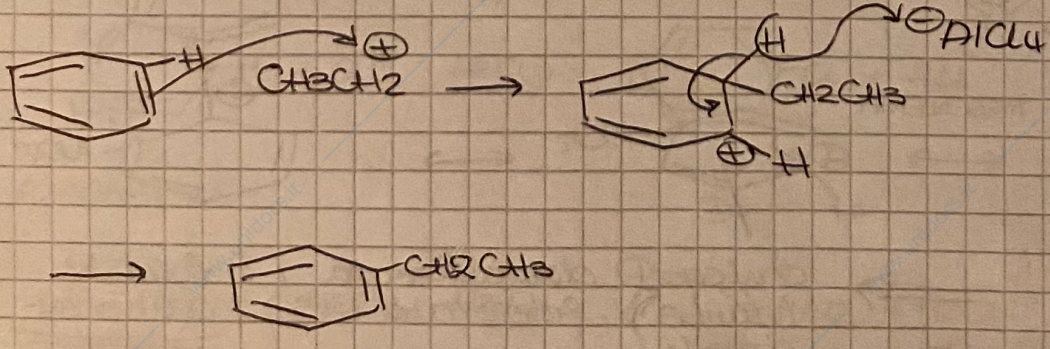


(Non è aromatico anche se legato al benzene: C ALIFATICO)

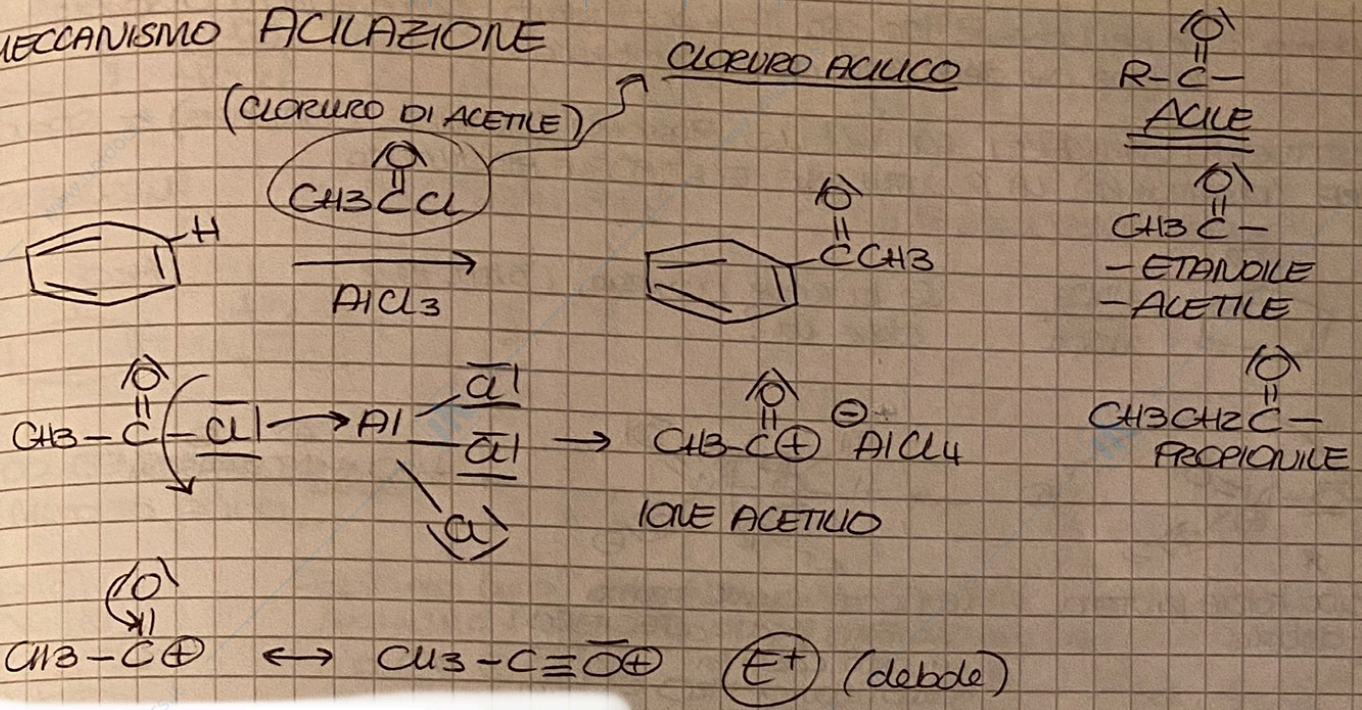


(ACIDO DI LEWIS anche se debole)

Abbiamo sempre bisogno di un CATALIZZATORE ACIDO



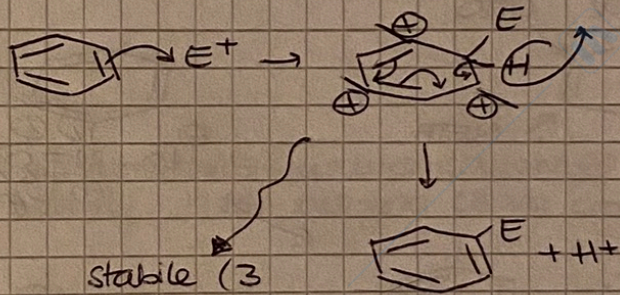
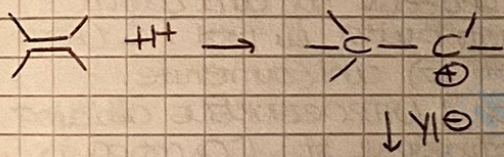
MECCANISMO ACILAZIONE



(SOSTITUZIONE)

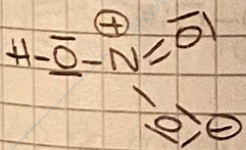
Differenza tra la somma agli alcheni e alla al benzene è il CARBOCAT.

(1^a fase è la stessa)

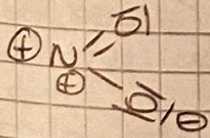


Reaz. Favonta a livello energe. +ico Alchene -> Alcano

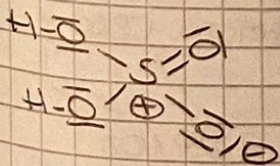
Mixio con un composto aromatico e fuisco con un composto aromatico



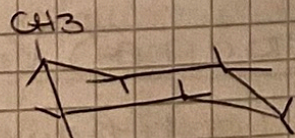
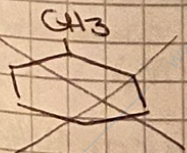
Formula GIUSTA dell'AC. NITRICO (Secondo Lewis)



IONE NITRONIO: 1 \oplus e $^-$ x bilancia il \ominus dell'O, l'altra xte $^-$ gli manca un legame



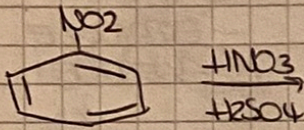
ACIDO SOLFORICO



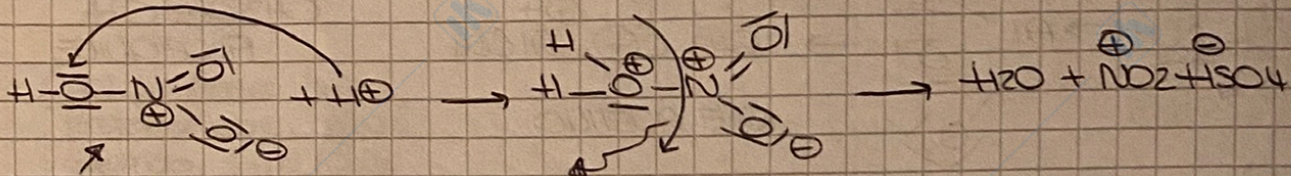
Modo giusto di scrivere il CICLOESANO

Problema: Se nel benzene ho già 1o+ sostituenti, come faccio a sapere la reaz. che devo fare, che sostituisco?

I SOSTITUENTI PRESENTI SUL BANELLO POSSONO FAVORIRE (ATTIVARE) O SFAVORIRE (DISATTIVARE) LA SOSTITUZIONE ELETTROFILA AROMATICA.



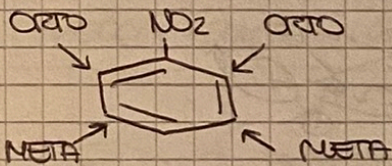
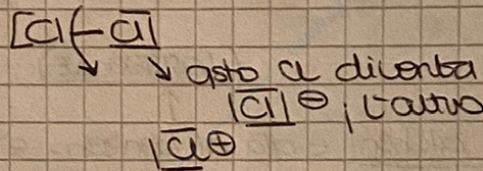
Se la reaz. avviene, l'altro NO₂ dove va?



L'ACIDO FORTE protona il + debole

Le frecce curve hanno un significato SPECIFICO: in psto caso si allontana H₂O e l'O si porta via il doppietto.

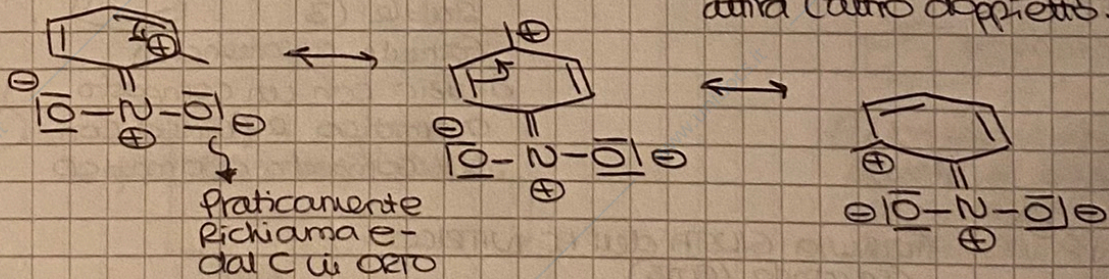
N.B



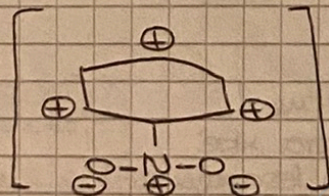
Il benzene ha una carica distribuita in tutti i C (sono tutti ⇒) uniformemente.

Con il NITROBENZENE abbiamo situazione ≠: l'O attrae il doppietto xkè elettroneg. (ELETTRONATTRATTORE) e poi l'N attrae l'altro doppietto.

CARBOCAT. ANILICO



RIASSUNTO:



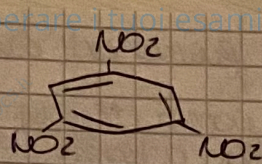
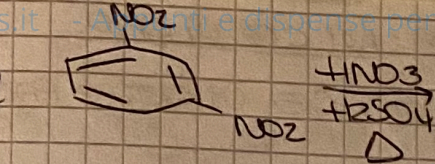
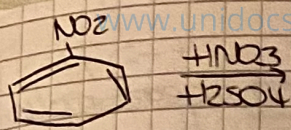
Tra parentesi c'è una cosa che realmente non esiste ma che noi pensiamo

Il NITROBENZO è un elettrone attrattore; impoverisce le posizioni ORTO e PARA (caricate +)

NO₂ non va certo dove abbiamo i C⁺ perché il 1° NO₂ induce il 2° NO₂ ad andare in META dove non c'è C⁺.

NO₂ ORIENTA IN META (DISATTIVA IN ORTO E PARA)

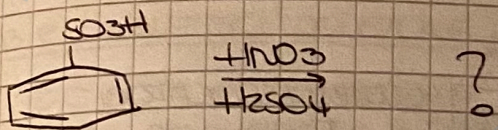
La 2^a nitrazione avviene in modo difficile; se la 1^a avviene in condizioni blande, la 2^a deve avvenire in condizioni drastiche.



NITROBENZENE

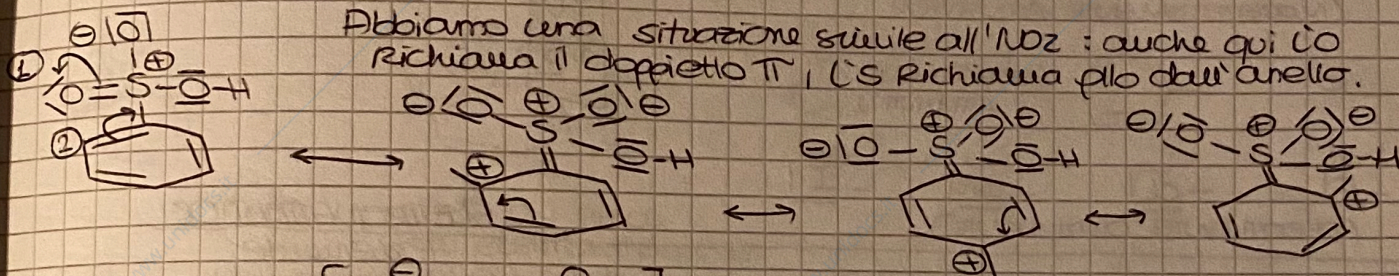
m-DINITROBENZENE

1,3,5-TRINITROBENZENE

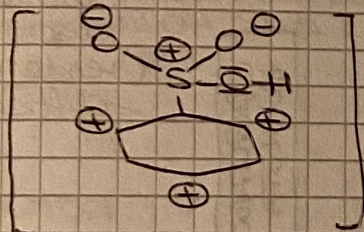


ACIDO BENZENSOLFONICO
(MOLTO ACIDO)

Abbiamo una situazione simile all'[N+](=O)[O-]: anche qui l'O richiama il doppietto π , l'S richiama ρ dall'anello.

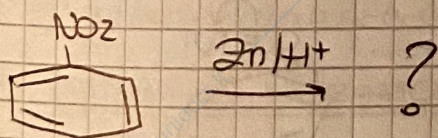


RISULTATO:

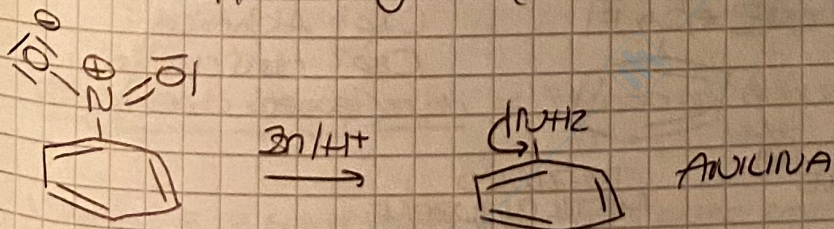


IL GRUPPO SOLFONICO è un ELETTRONATTRATTORE, induce cariche \oplus in ORTO e PARA; rende la 2^a reaz. difficile perché bisogna usare condizioni drastiche.

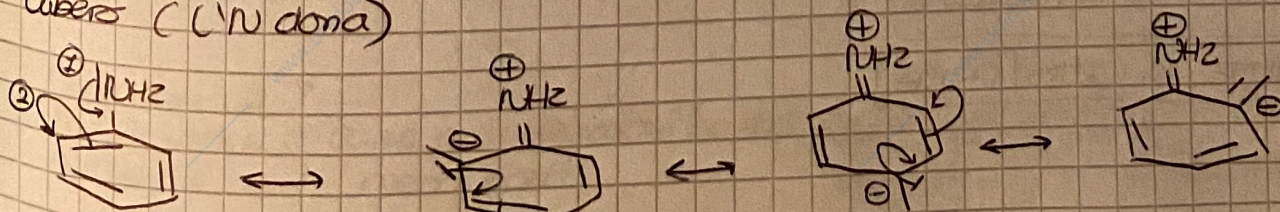
SO₃H ORIENTA IN META



Lo Zn metallico sposta l'H dai suoi composti e fa formare H_2 (da l'ORO GERAZIONE) → CONDIZIONE RIDUCENTE. Come ad es. NO/NH_3: anche qui si sviluppa idrogeno (→ Na^+ NH_2^-, H_2)



Il NITROBENZENE trattato con una spatolata di polvere di Zn e HCl diventa Anilina. Ora l'Anilina è ELETTRONDONATORE perché ha un doppietto libero (l'N dona)

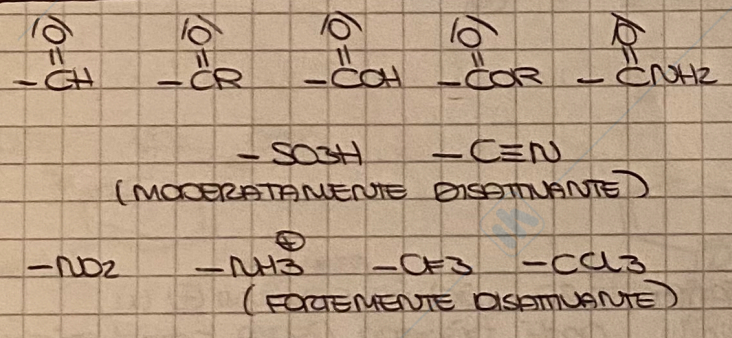
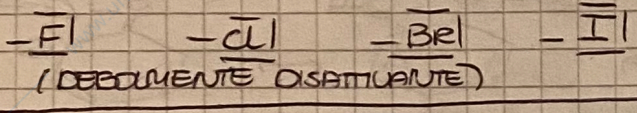
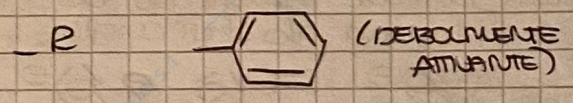
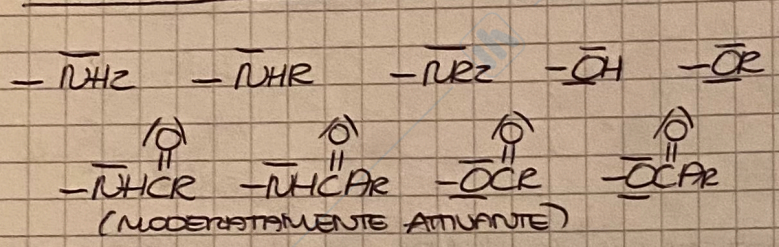


Il doppietto dell'N finisce nell'anello : nel C=O vi ORTO

Un E⁺ ha molta voglia di reagire con i C=O vi ORTO e PARA : reaz. molto facile (può avvenire a basse T°)

NH₂ è un ELETTRODONATORE ; induce cariche ⊖ vi ORTO e PARA.

NH₂ ORIENTA IN ORTO e PARA



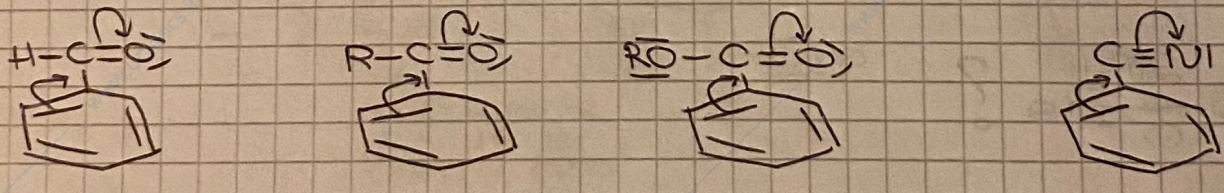
ORIENTANO IN ORTO - PARA

ELETTRODONATORI
Fortemente attivante (rende la reaz. facile)

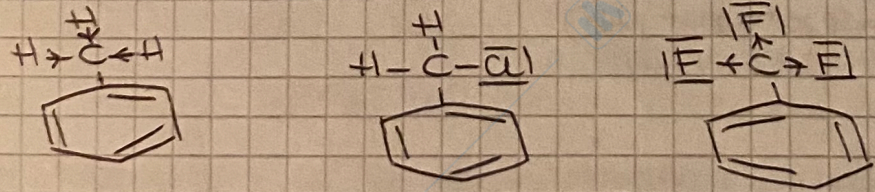
ORIENTANO IN META

ELETTROATTRATTORI
Fortemente disattivanti (rendono la reaz. difficile)

Quando abbiamo una reaz. con un gruppo che orienta vi ORTO e PARA, meglio preferire la posiz. PARA x la sostituzione poiché + stabile x b^e il wigombato sterico.



L'eteroatomo richiama il sistema π x mesomeria.



Csp³ Attiva
Csp² dell'anello (povero di e⁻)

Tra C e H c'è polarizzaz. del legame ; richiama carica elettronica.

CLORURO DI BENZILE

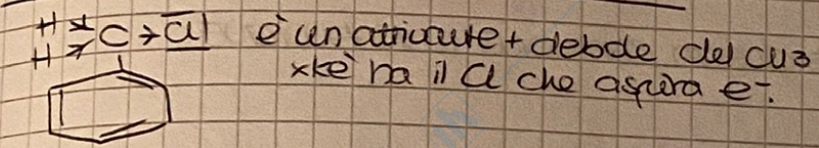
TRIFLUORO METILBENZENE

CH₃ dona e⁻ all'anello x EFFETTO INDUTTIVO prod. successiva reaz. sono facile.

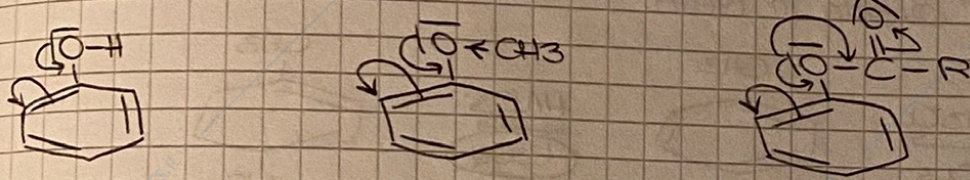
(è un META ORIENTANTE)

CH₃ ATTIVANTE IN ORTO / PARA

CH3 e' un ELETTRODONATORE DEBOL



L' NH_3^+ non ha il doppietto rispetto all'NH2 quindi non dona + ma richiama.



-O- e' + ricco di elettroni rispetto all'OH purcu e' + forte

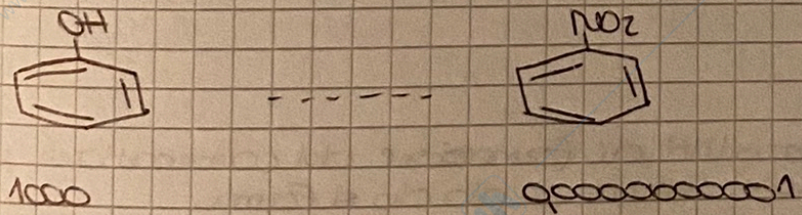
ORTO/PARA ORIENTANTI ELETTRODONATORI

Tutti e 3 posti gruppi sono ATTIVANTI ORTO/PARA ORIENTANTI xke' c'e' l'O che dona e-. L'OH e' il gruppo che rende + facile la reaz., i -OCH3 lo rende + difficile.



La presenza di un sostituito rende la successiva SEA facile, difficile o impossibile? L' E^+ entrante dove si colloca rispetto al primo?

Es. Velocita' di NITRAZIONE



Fortemente disattivanti = Rendono successiva Reaz. SEA molto difficile (-NO2, -NH3+, -CF3)

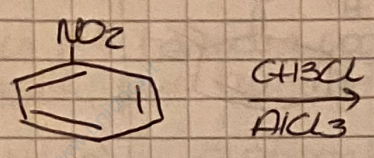
NITRAZIONE e SOLFORAZIONE avvengono con elettrofilu FORTI

avvengono SEMPRE anche con forti DISATTIVANTI

- * IONE NITRADIO (NO_2^+)
- * $H_2SO_4^+$

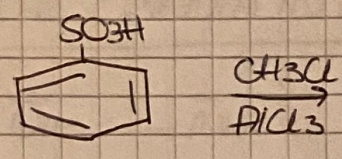
CLORAZIONE }
 ALCILAZIONE } come catalizzatore hanno acidi di Lewis forti
 AILAZIONE } meno forti
 ↳ intervengono x favorire la

formazione degli elettrofili ma + deboli.



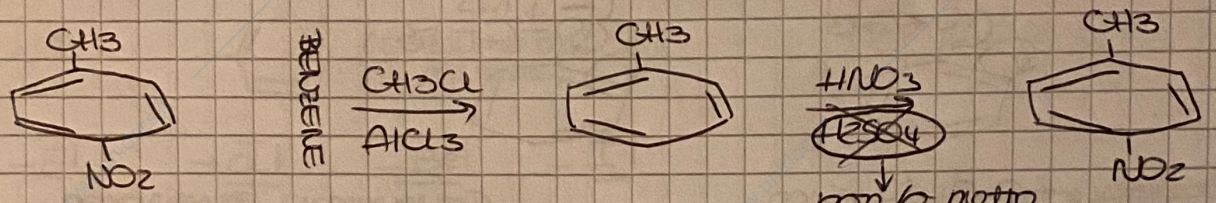
QUESTA REAZ. NON PUO' AVVENIRE PERCHE' DA' UN E⁺ DEBOLE E C'E' L'NO₂ FORTEMENTE DISATTIVANTE

ALCHILAZIONE



ANCHE QUESTA REAZIONE NON AVVIENE

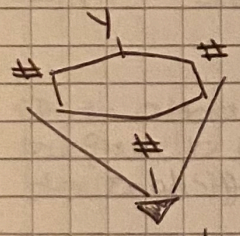
NO₂ Elettroattrattore, sottrae e- dal benzene e carica cariche (+) in ORTO/PARA quindi orienta in META.



p-NITROTOLUENE

non lo metto xke' lo uso solo x velocizzare e facilitare la reaz.

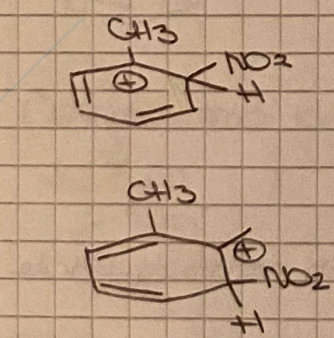
Faccio prima l'alchilazione xke' il CH₃ e' un debole attivante orto/para e poi faccio la nitratura: se facessi il contrario, dopo la nitratura non potrei fare l'alchilazione xke' NO₂ e' elettroattrattore fortemente disattivante e meta orientante.



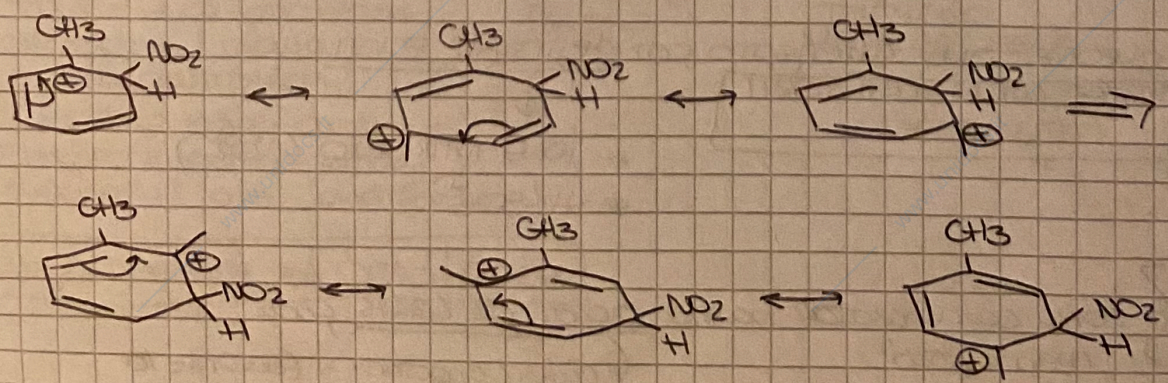
Dette POSIZIONI PROTAGONISTE: sono loro che hanno SEMPRE carica + o -

ORTO/PARA: sono identiche tra loro dal punto di vista elettronico

Quando il TOLUENE posso pensare:



Probabilità di formazione del carbocatione: più + STABILE e' più che si forma.



Questo CARBONAT. e' + stabile xke' il CH₃ x effetto INVIANTO soffia e al benzene