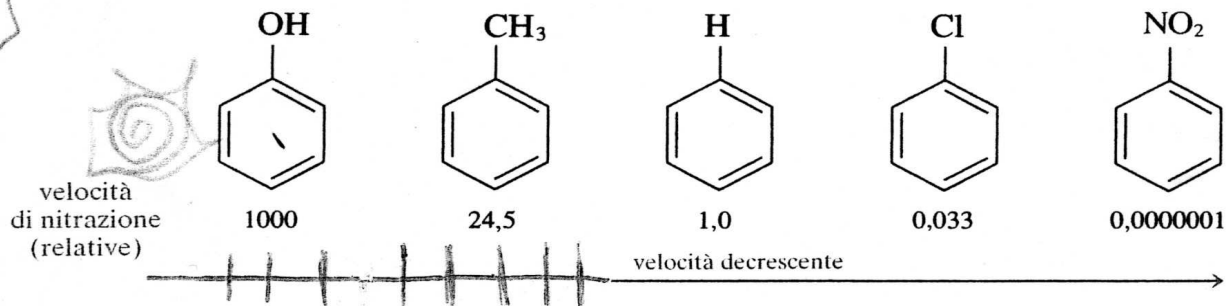


SOSTITUENTI ATTIVANTI E DISATTIVANTI

In questo paragrafo e in quello successivo presenteremo alcuni dati sperimentali a conferma del meccanismo della sostituzione elettrofila aromatica appena descritto. In particolare esamineremo gli effetti di sostituenti, già presenti nell'anello aromatico, su ulteriori reazioni di sostituzione.

Confrontiamo, ad esempio, le velocità relative di nitratura dei composti che seguono, posti a reagire nelle stesse condizioni di reazione:



Se prendiamo il benzene come termine di paragone, possiamo notare come alcuni sostituenti (per esempio OH e CH₃) accelerino la reazione, mentre altri sostituenti (Cl e NO₂) la rallentino. È noto, da evidenze sperimentali indipendenti, che i gruppi ossidrilici e metile sono elettron-donatori rispetto all'idrogeno, mentre cloro e nitrogruppo sono elettron-attrattori.

Queste osservazioni sono completamente in accordo con il meccanismo di sostituzione elettrofila. Infatti, se la velocità della reazione dipende dall'attacco di un elettrofilo (alla ricerca di elettroni) sull'anello, i sostituenti che cedono elettroni all'anello stesso devono accelerare la reazione; mentre i sostituenti che attirano elettroni fanno diminuire la disponibilità degli elettroni nell'anello e perciò devono rallentare la reazione. Proprio questo è l'andamento di reattività che si osserva, non soltanto nel caso della nitratura, ma anche in tutte le altre reazioni di sostituzione elettrofila aromatica.

GRUPPI ORTO, PARA-ORIENTANTI E GRUPPI META-ORIENTANTI

I sostituenti già presenti sull'anello aromatico determinano la posizione che andrà ad assumere un nuovo sostituente. Troviamo, ad esempio, che nitrando il toluene si ottiene in massima parte una miscela di *o*- e *p*-nitrotolueni.

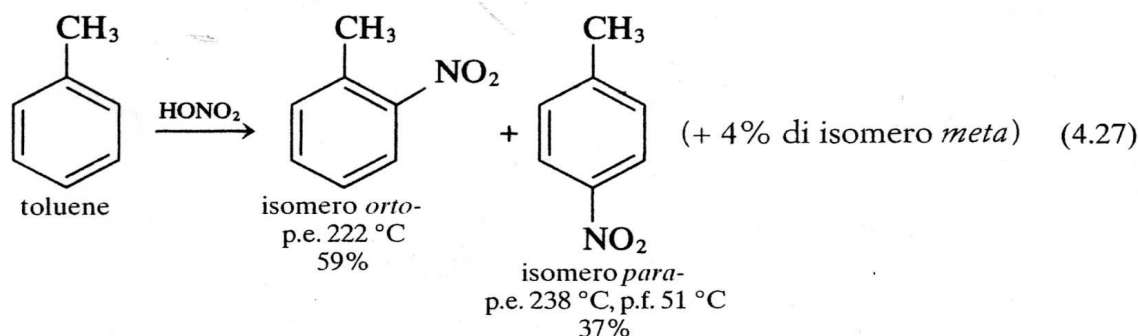
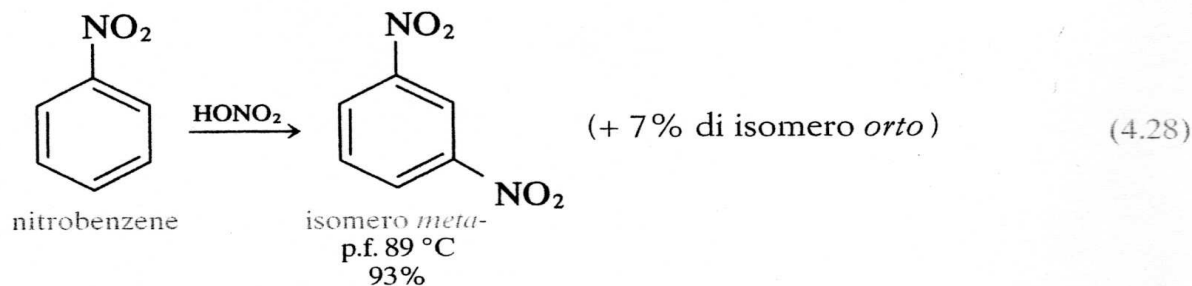


Tabella 4.1

Effetti di orientamento e di attivazione o disattivazione dei gruppi funzionali più comuni (elencati in ordine di attivazione decrescente)

| | Sostituente | Nome del sostituente | |
|-----------------------|--|------------------------------|--|
| Orto, Para-orientanti | $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2, -\ddot{\text{N}}\text{HR}, -\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ | ammino | A T T I V A N T I |
| | $-\ddot{\text{O}}\text{H}, -\ddot{\text{O}}\text{CH}_3, -\ddot{\text{O}}\text{R}$ | idrossi, alcossi | |
| | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\ddot{\text{N}}\text{HC}-\text{R} \end{array}$ | acilammino | |
| | $-\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{R}$ | alchil | |
| | $-\ddot{\text{F}}:, -\ddot{\text{Cl}}:, -\ddot{\text{Br}}:, -\ddot{\text{I}}:$ | alo | |
| Meta-orientanti | $\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$ | acil, carbossi | D I S A T T I V A N T I |
| | $\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ -\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H} \end{array}$ | | |
| | $\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ -\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{R} \end{array}$ | carbrossammido, carboalcossi | |
| | $\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ -\text{C}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \end{array}$ | | |
| | $\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ -\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{H} \\ \parallel \\ \text{:O:} \end{array}$ | solfonico | |
| | $-\text{C}\equiv\text{N:}$ | ciano | |
| | $\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ -\text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{:O:}^- \end{array}$ | nitro | |

Dalla nitrazione del nitrobenzene, invece, si ottiene in prevalenza l'isomero *meta*.

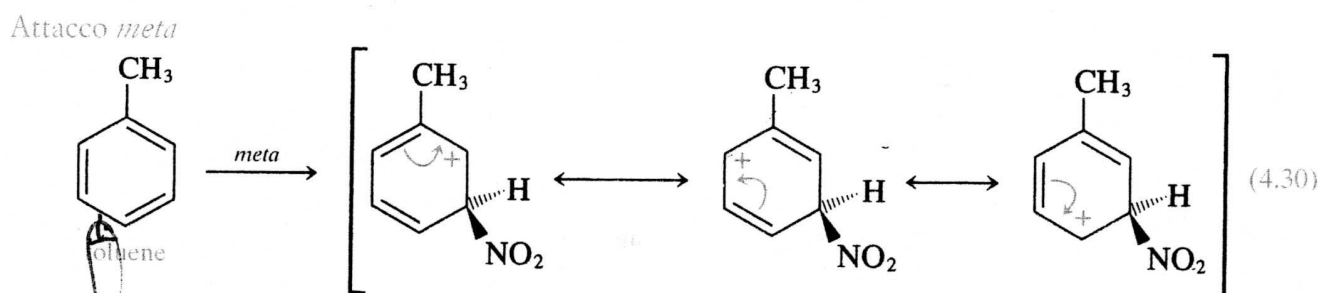
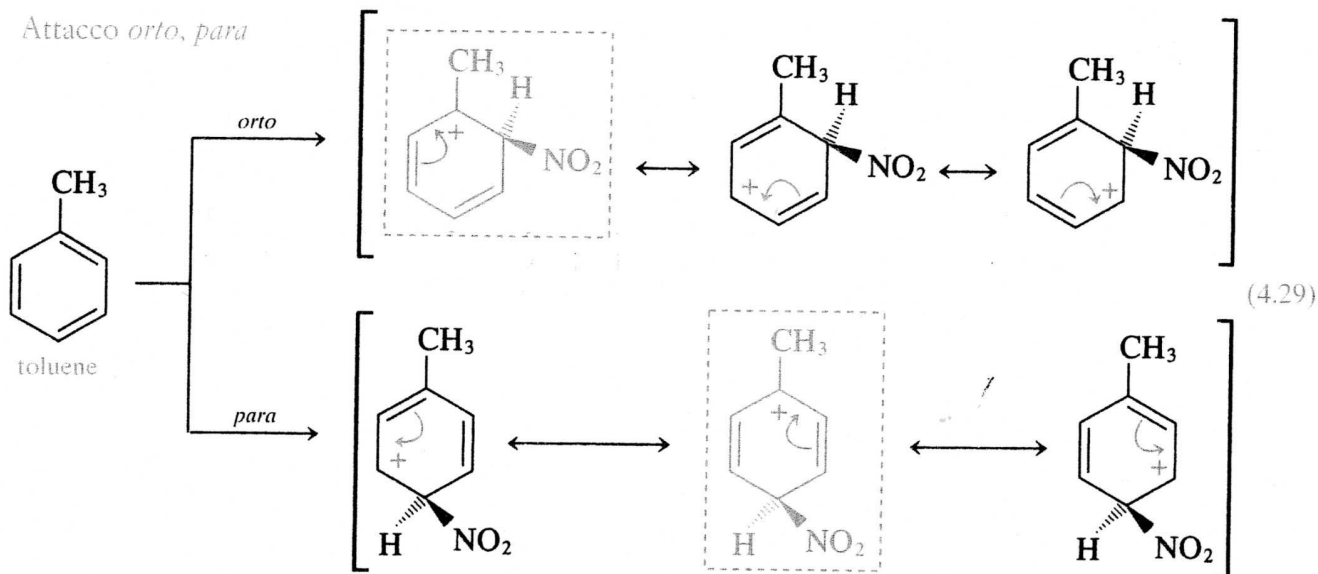


Questo comportamento è seguito anche dalle altre reazioni di sostituzione elettrofila aromatica, come la clorurazione, la bromurazione, la solfonazione e così via. Il toluene dà in prevalenza la sostituzione in *orto*, *para*, mentre il nitrobenzene dà la sostituzione in *meta*.

Si osserva che i sostituenti sono di due tipi: alcuni sono *orto*, *para*-orientanti, mentre altri sono *meta*-orientanti. La tabella 4.1 elenca i sostituenti più comuni di ciascun tipo.

4.12a Gruppi *orto*, *para*-orientanti

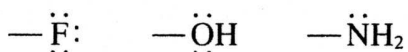
Consideriamo la nitratura del toluene. Nel primo stadio della reazione lo ione nitronio può attaccare un atomo di carbonio dell'anello in posizione *orto*, *meta* o *para* rispetto a quello che porta il gruppo metilico.



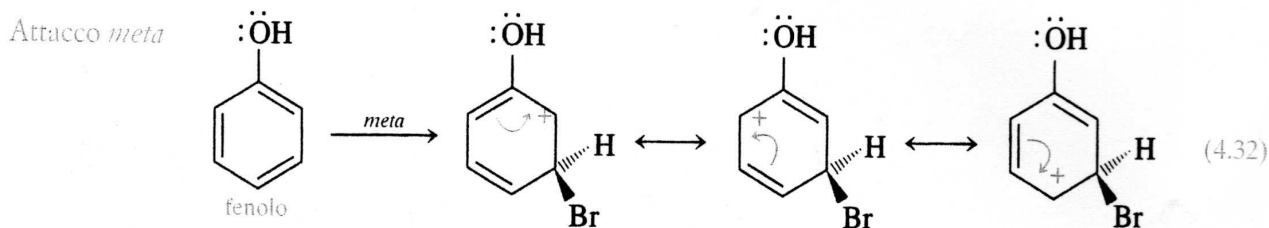
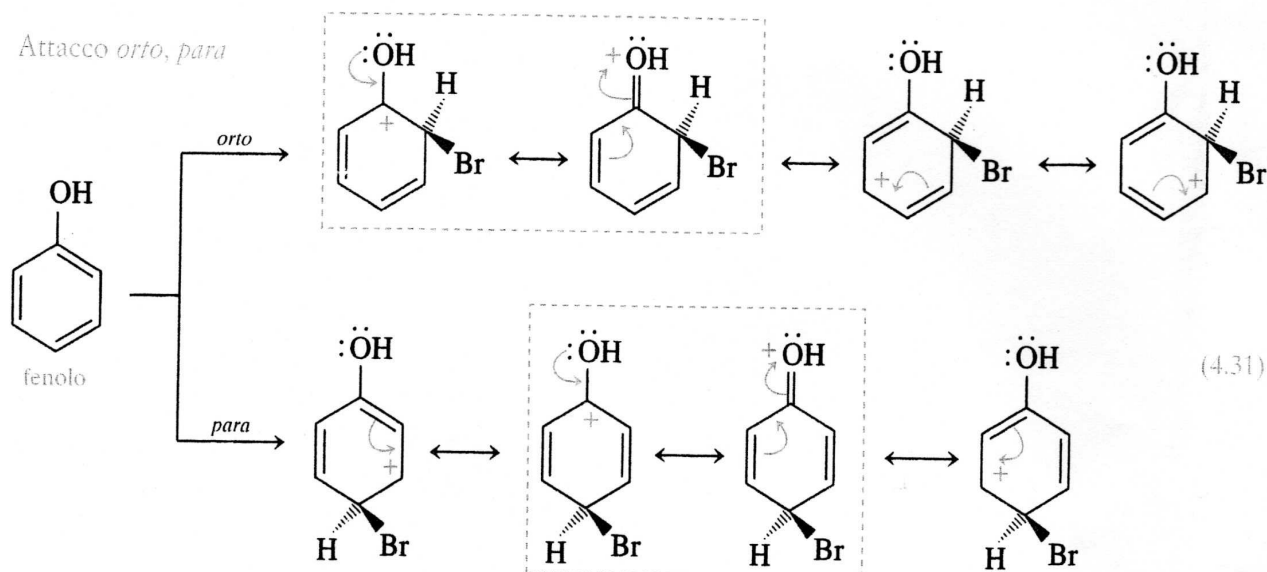
In una delle tre forme limite che descrivono lo ione benzenonio intermedio della sostituzione in *orto* o *para* (nei riquadri tratteggiati), la carica positiva si trova sul carbonio direttamente legato al sostituito metile. Questa è la forma di un carbocatione *terziario*, più stabile delle altre forme che sono di carbocationi *secondari*. Nell'attacco in *meta*, invece, tutte le forme limite sono carbocationi *secondari*, perché la carica positiva dello ione benzenonio intermedio non si trova mai in posizione adiacente al metile. Sicché il gruppo metile è *orto*, *para*-orientante e la reazione procede attraverso l'intermedio carbocationico più stabile.

Tutti gli altri gruppi alchilici sono *orto*, *para*-orientanti per lo stesso motivo.

Consideriamo ora i restanti gruppi *orto*, *para*-orientanti della tabella 4.1. In tutti l'atomo direttamente legato all'anello aromatico possiede una coppia di elettroni non condivisa.



Tale coppia è capace di stabilizzare una carica positiva che si trovi in posizione adiacente. Come esempio, prendiamo la bromurazione del fenolo.

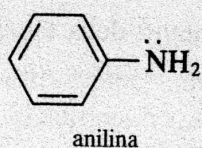


Nel caso dell'attacco in *orto* o *para*, in una delle forme limite che descrivono lo ione benzenonio la carica positiva si colloca sul carbonio che porta l'ossidrilico. Lo spostamento di una coppia di elettroni non condivisa, dall'ossigeno al carbonio carico positivamente, delocalizza la carica positiva sull'ossigeno stesso (come si può vedere dalle strutture poste nei riquadri tratteggiati). Strutture di questo tipo non sono possibili nel caso dell'attacco in *meta*. Sicché il gruppo ossidrilico è *orto, para*-orientante.

Generalizzando possiamo concludere che *tutti i sostituenti che posseggono elettroni non condivisi sull'atomo direttamente legato all'anello sono orto, para-orientanti*.

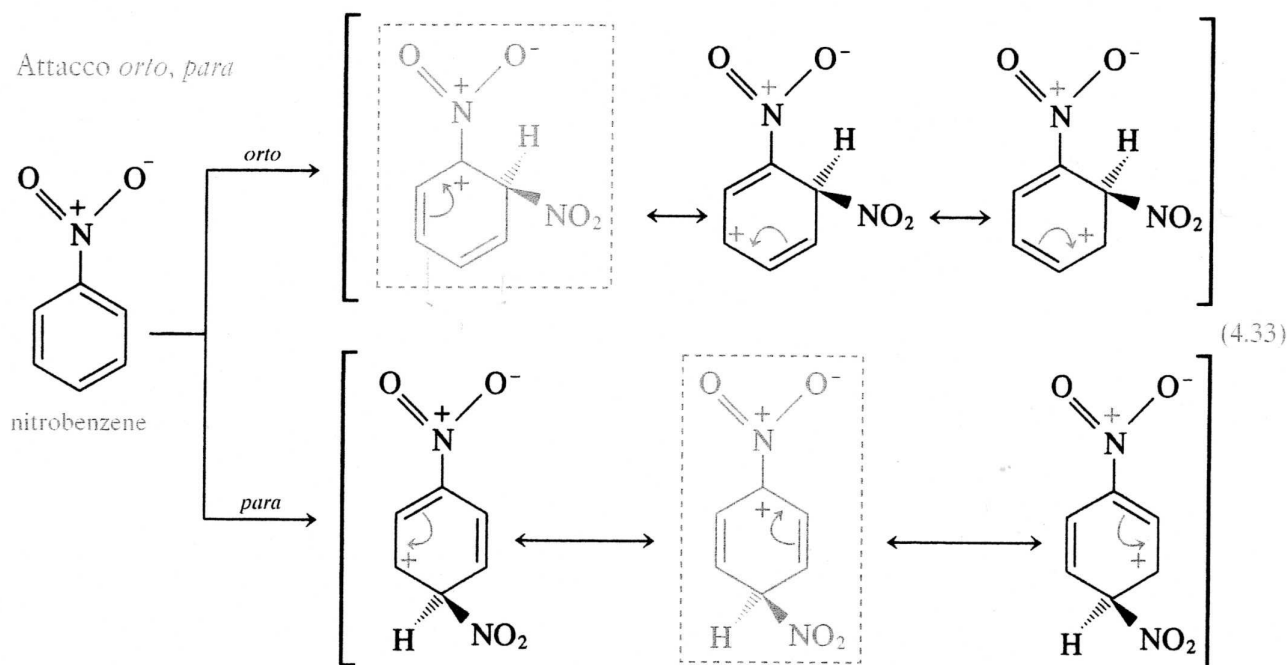
PROBLEMA 4.12

Scrivete le forme limite di risonanza dei tre intermedi nella bromurazione dell'anilina e spiegate perché la sostituzione avviene prevalentemente in *orto, para*.

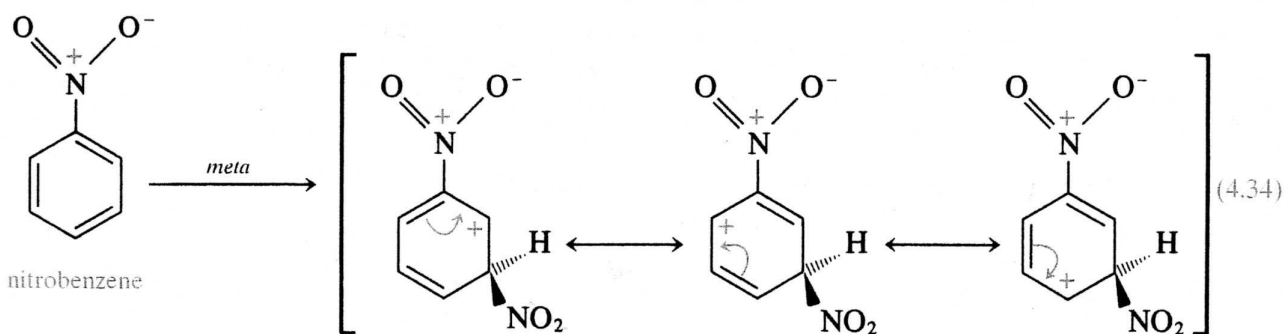


4.12b Gruppi *meta*-orientanti

Esaminiamo ora, allo stesso modo, la nitratura del nitrobenzene, per vedere se possiamo spiegare l'effetto *meta*-orientante del nitrogruppo. In questo composto, come si può notare dalle strutture seguenti, l'azoto ha carica formale +1. Le equazioni per la formazione degli intermedi ioni benzenonio sono:



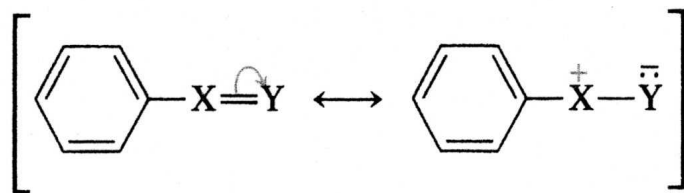
Attacco *meta*



Nell'equazione 4.33 una delle tre forme limite dell'ibrido di risonanza dell'intermedio relativo alla sostituzione nelle posizioni *orto* o *para* (nei riquadri tratteggiati) presenta *due cariche positive adiacenti*, e questa situazione è estremamente *sfavorevole* perché le cariche dello stesso segno si respingono. Tutto ciò non si verifica per l'intermedio della sostituzione in *meta* (equazione 4.34) e di conseguenza la sostituzione in *meta* è quella preferita (o meglio, quella meno sfavorita).

È possibile estendere questa interpretazione agli altri sostituenti *meta*-orientanti della tabella 4.1? Innanzi tutto dobbiamo notare che tutti i gruppi *meta*-orientanti sono legati all'anello aromatico con un atomo che, tramite

un doppio legame o un triplo legame, è anche legato ad un atomo più elettronegativo (quale, per esempio, l'ossigeno o l'azoto). In tutti questi casi, *sull'atomo direttamente legato all'anello, ci sarà una parziale carica positiva* (come quella dell'azoto del nitrogruppo), come conseguenza di forme di risonanza del tipo:

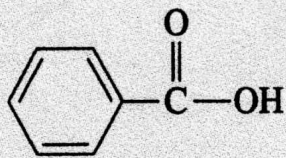


Y è un atomo elettron-attrattore, come ossigeno o azoto. L'atomo X porta una carica positiva in una delle forme limite di risonanza.

Tutti i sostituenti di questo tipo saranno perciò *meta*-orientanti, per lo stesso motivo per cui il nitrogruppo è *meta*-orientante, cioè per evitare la presenza di due cariche positive adiacenti sullo ione benzenonio.

La conclusione di carattere generale è che *tutti i sostituenti nei quali l'atomo direttamente legato all'anello aromatico è carico positivamente o è partecipe di un legame multiplo con un elemento più elettronegativo sono meta-orientanti.*

Confrontate gli ioni benzenonio intermedi nella bromurazione in *orto*, *meta* e *para* dell'acido benzoico e spiegate perché il prodotto prevalente della reazione è l'acido *m*-bromobenzoico.



acido benzoico