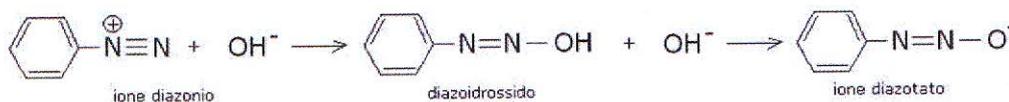
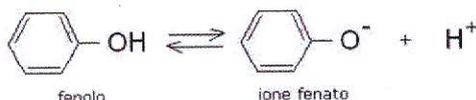


E' da notare che la copulazione tra lo ione diazonio e le arilammine deve avvenire in soluzioni il cui il pH è uguale o maggiore di 5. Infatti per valori più piccoli di 5, le ammine si trasformano in ioni ammonio, perdendo la caratteristica di forti attivanti dell'anello benzenico, non più avendo l'azoto il suo doppietto elettronico disponibile per l'anello aromatico. Il pH altresì non deve superare il valore di 9, poiché a valori molto alcalini si verifica la seguente reazione che interessa lo ione benzendiazonio:



Né il diazoidrossido, né lo ione di azotato mostrano carattere elettrofila, per cui non sono più capaci di attaccare un anello aromatico, per quanto forte sia la sua attivazione. La necessità di mantenere il pH al disotto o uguale a 9 è fondamentale quando la copulazione avviene col fenolo.

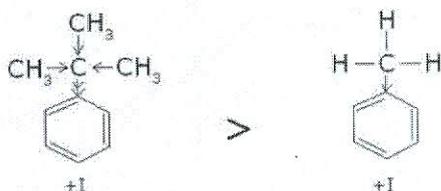
Quest'ultimo è un acido debole ($K_a = 10^{-10}$):



Il gruppo OH del fenolo è un attivante di media forza quando è associato. Diventa un forte attivante, e quindi può copulare con lo ione diazonio, quando è dissociato (ione fenato). La dissociazione però diventa significativa solo a valori di pH uguali o superiori a 8. La copulazione col fenolo perciò deve avvenire a pH compreso tra 7 e 8. Al di là di 9 avvengono le trasformazioni su descritte dello ione diazonio che ne annullano il carattere elettrofilo, impedendo la copulazione. La velocità della reazione di diazocopulazione è perciò molto sensibile al pH dell'ambiente in cui avviene la reazione.

NOTA(1) di pag 6:

Riguardo agli alchilbenzeni, è importante sottolineare che il metilbenzene presenta una reattività superiore agli altri gruppi alchilici. Mettiamo, ad esempio, a confronto la reattività del metilbenzene con quella del terzbutilbenzene. In quest'ultimo, essendoci il radicale terzbutile, dovremmo aspettarci una maggiore attivazione dell'anello benzenico, poiché l'effetto induttivo del terzbutile è maggiore di quello relativo al metile, essendo il terzbutile un radicale terziario:



In realtà risulta più attivato il metilbenzene, che, in particolare, orienta l'elettrofilo entrante preferibilmente nella posizione para. Questa apparente anomalia viene spiegata col fenomeno dell'**iperconiugazione** che coinvolge i legami C-H del metile. Nella figura sottostante, oltre all'ibrido di risonanza che si riferisce alle tre formule limiti con la carica positiva situata nelle posizioni orto e para, vengono riportate anche le tre formule limiti relative alla **iperconiugazione** che coinvolge il gruppo metile.