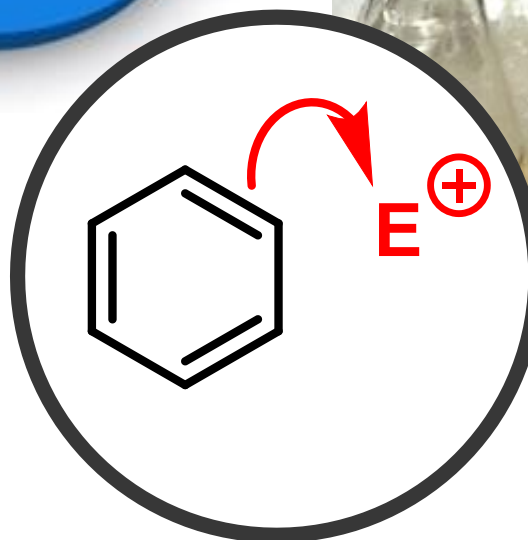


Classe: 2.08: Substitució electròfila aromàtica

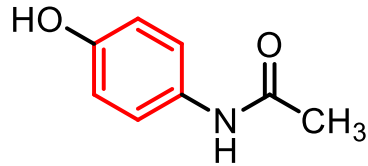


Classe 2.08: Objectius d'aprenentatge

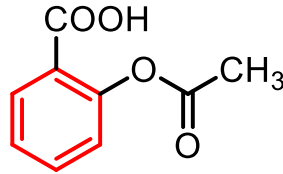
- 1. Entendre per què no podem afegir Br_2 a l'alquè d'un anell aromàtic com vam fer per als alquens simples.*
- 2. Saber quina és la diferència clau entre els productes que obtenim mitjançant aquesta reacció en comparació amb l'addició d'halògens als alquens i quin és el nom d'aquest procés.*
- 3. Com afegim el grup nitro a un anell aromàtic*

Compostos medicinals importants que contenen un anell de benzè

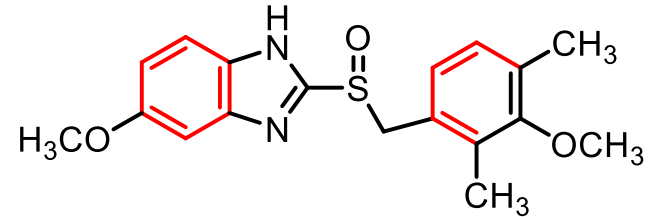
És important que entenem la química de l'anell de benzè per poder sintetitzar molts compostos farmacèutics i entendre la seva reactivitat.



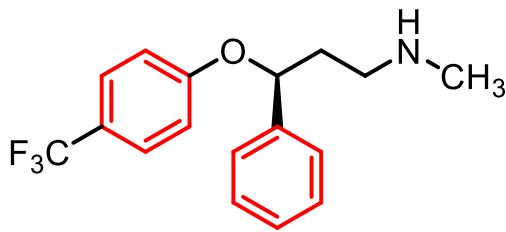
Paracetamol
analgèsic i antipirètic



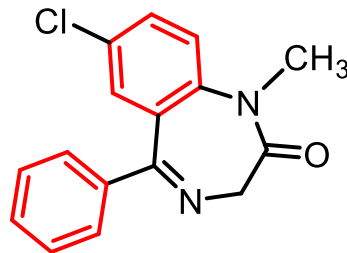
Aspirina
*analgèsic, antipirètic
antiinflamatori, anticoagulant*



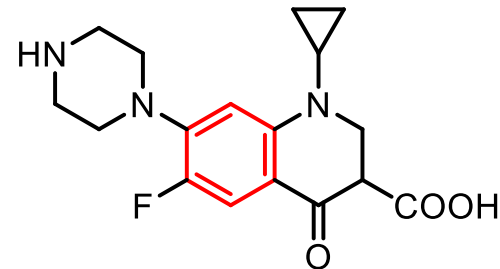
Omeprazol
inhibidor de la secreció gàstrica



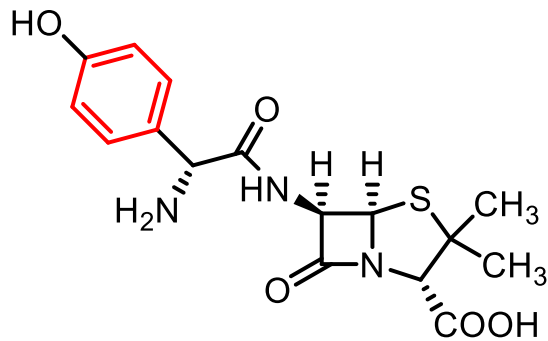
Prozac (Fluoxetina)
antidepressiu



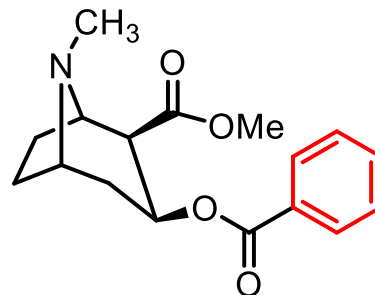
Valium (Diazepam)
tranquil·litzant i relaxant muscular



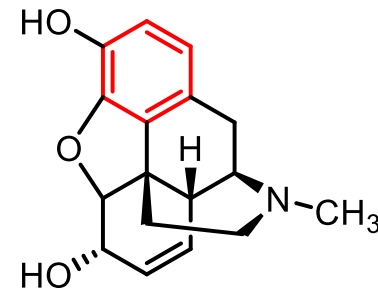
Ciprofloxacin
antibiòtic



Amoxicil·lina
antibiòtic



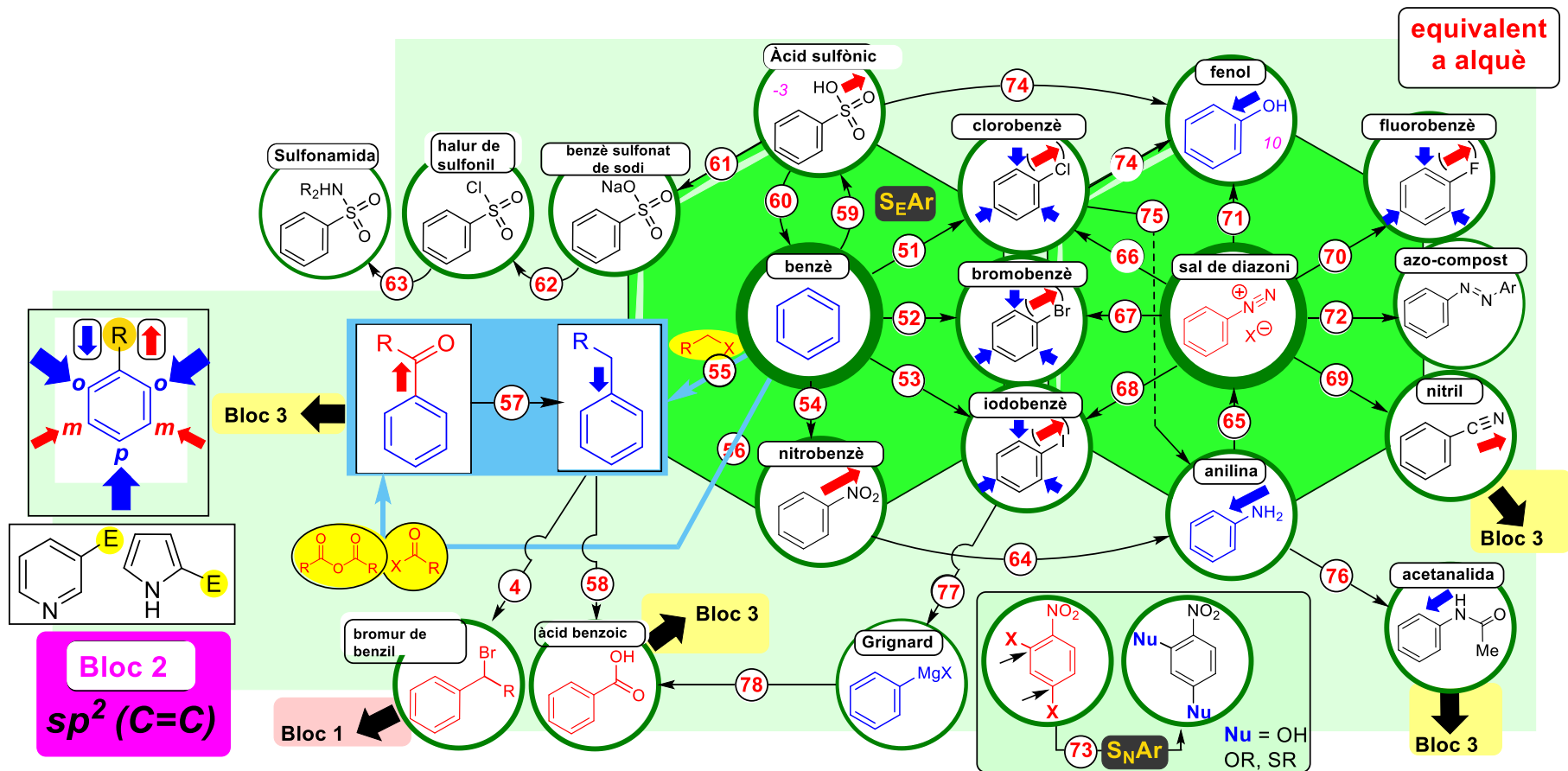
Cocaïna
Estimulant(!)



Morfina
Analgèsic

Visió general de les reaccions del benzè

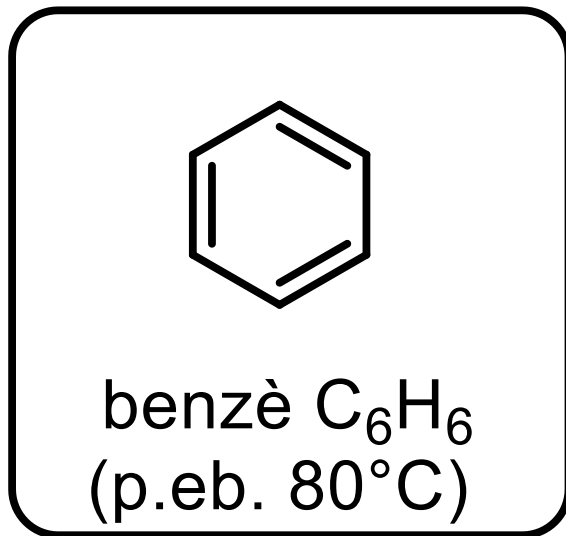
La química del benzè constitueix una gran part del mapa sintètic i és objectiu de les 6 classes següents (2.08→2.13).



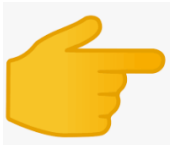
Tot i que la química del benzè comparteix algunes similituds amb els alquens (classes 2.01-2.07) en molts aspectes és força diferent.



Propietats del benzè

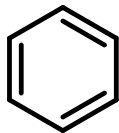


- Constituent natural del petroli cru i un dels productes petroquímics elementals.
- Líquid incolor i altament inflamable amb una olor dolça, i és parcialment responsable de l'aroma al voltant de les benzineres.
- Precursor de la fabricació de substàncies químiques amb estructures més complexes, com l'etilbenzè i el cumè, dels quals es produeixen milers de milions de quilograms anualment.



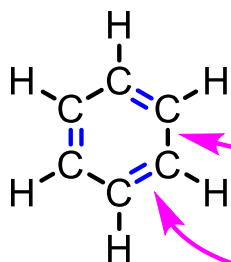
Tot i que és un producte químic industrial important, el benzè té un ús limitat en articles de consum a causa de la seva toxicitat.

Estructura del benzè



benzè C₆H₆
(p.eb. 80°C)

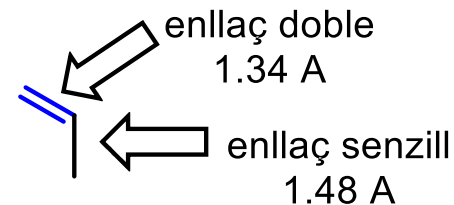
l'anell de benzè és pla i que tots els seus enllaços C – C tenen **la mateixa longitud** (1.397 Å). La longitud entre l'enllaç senzill (1.53 Å) i l'enllaç doble (1.34 Å).



L'estructura proposada inicialment suggereix que hi ha dos tipus d'enllaç que tenen diferents longituds

aquest enllaç hauria de ser més llarg que aquest

*en realitat tots són iguals
longitud de tots els enllaços C-C = 1.397
angles = 120°*



Estructures de Kekulé

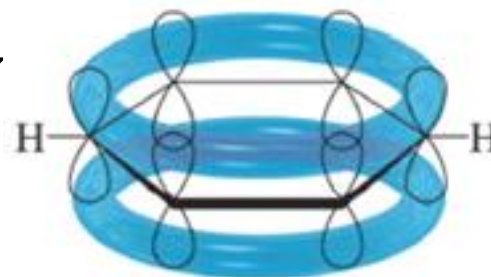


representació de resonància

(Pels mecanismes de reacció, aquestes formes són més convenientes que la representació combinada)



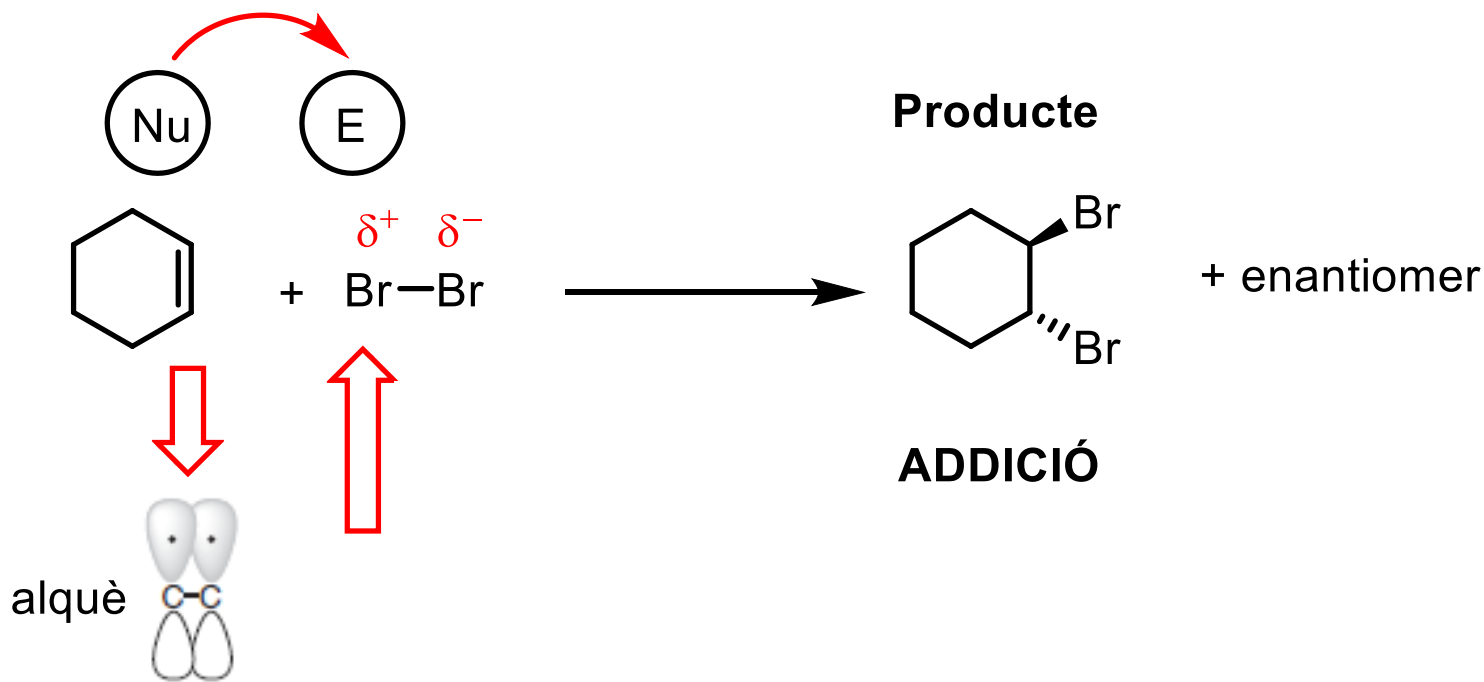
representació combinada



aquesta forma ens ajuda recordar que els enllaços dobles i senzills no estan localitzats (no hi ha dos isòmers en equilibri)

Els dobles enllaços del benzè són diferents dels alquens

Recordem l'addició de brom (Br_2) a través d'un doble enllaç: vam veure que aquesta reacció implica un nucleòfil que ataca un electròfil.

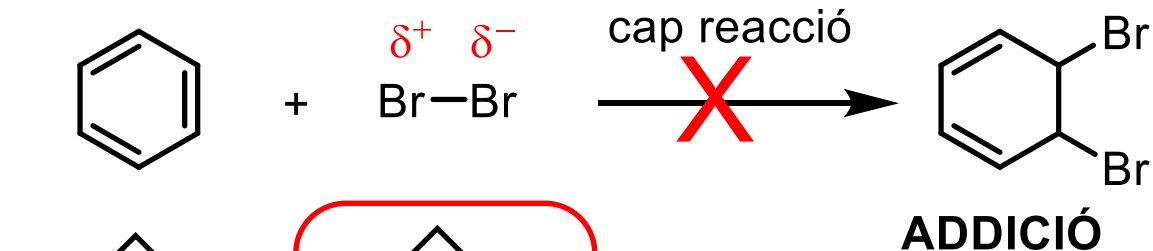


- *El doble enllaç resulta de la superposició de dos orbitals p veïns, cadascun amb un electró = regió d'alta densitat d'electrons.*
- *A mesura que el Br_2 s'acosta a l'alquè, la densitat d'electrons de l'enllaç pi comença a repel·lir el núvol d'electrons al voltant de Br_2 induint el moment dipolar.*

No podem afegir brom a l'enllaç pi del benzè

Ara considerem què passa si intentem fer aquesta mateixa reacció exacta amb el benzè que el nostre nucleòfil: en aquest cas, quan s'escalfa el benzè en presència de Br₂, **no s'observa cap reacció**.

*no prou reactiu
a causa de
l'estabilització aromàtica*



↑
podem fer
més ric
en electrons
=
millor

↑
podem fer
més pobre
en electrons
=
millor

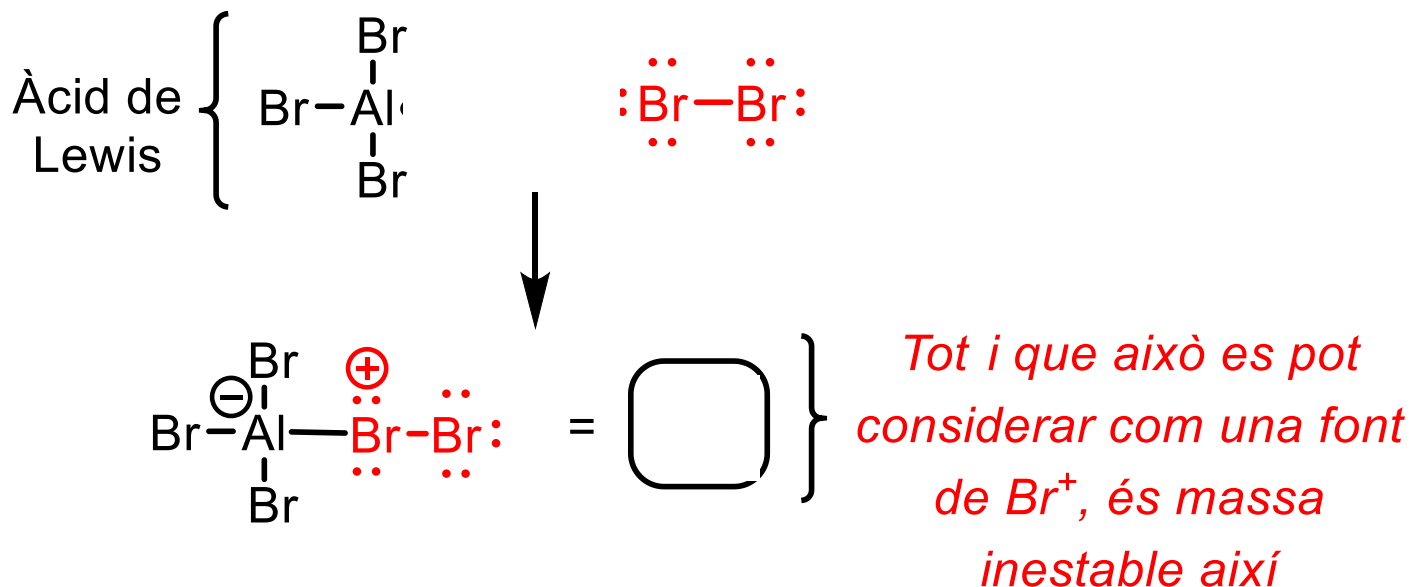
Com podem augmentar
l'atracció entre les 2
espècies



Com fer un electròfil més potent amb un àcid de Lewis

- L'àtom d'alumini en AlBr_3 no té octet: només hi ha sis electrons, cosa que significa que l'alumini té un orbital buit.
- L'orbital buit mostrarà una tendència a acceptar electrons perquè l'alumini aconseguirà un octet d'electrons:

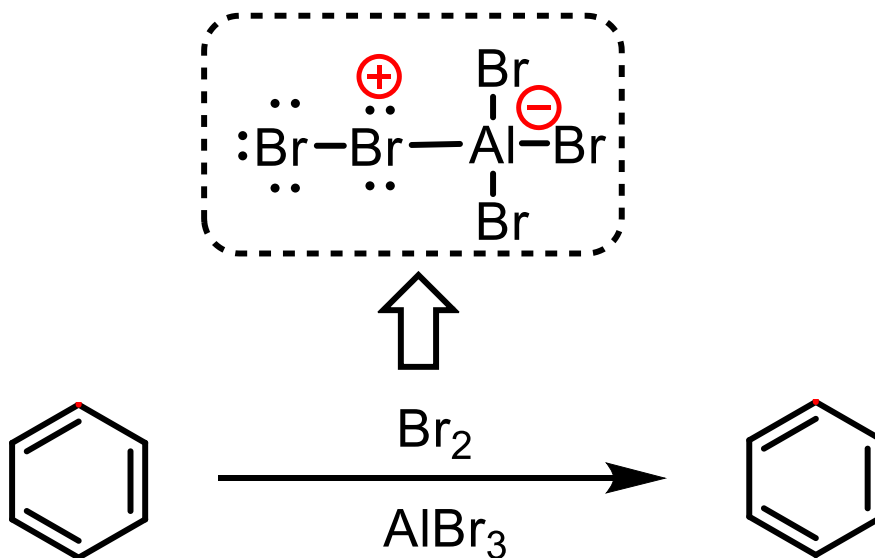
Fem que el Br_2 sigui més positiu (electròfil)



- Quan Br_2 es tracta amb un àcid de Lewis: L'àcid de Lewis pot acceptar electrons de Br_2 :
- El complex resultant pot servir com a font de Br^+

Substitució Electròfila Aromàtica - SEAr.

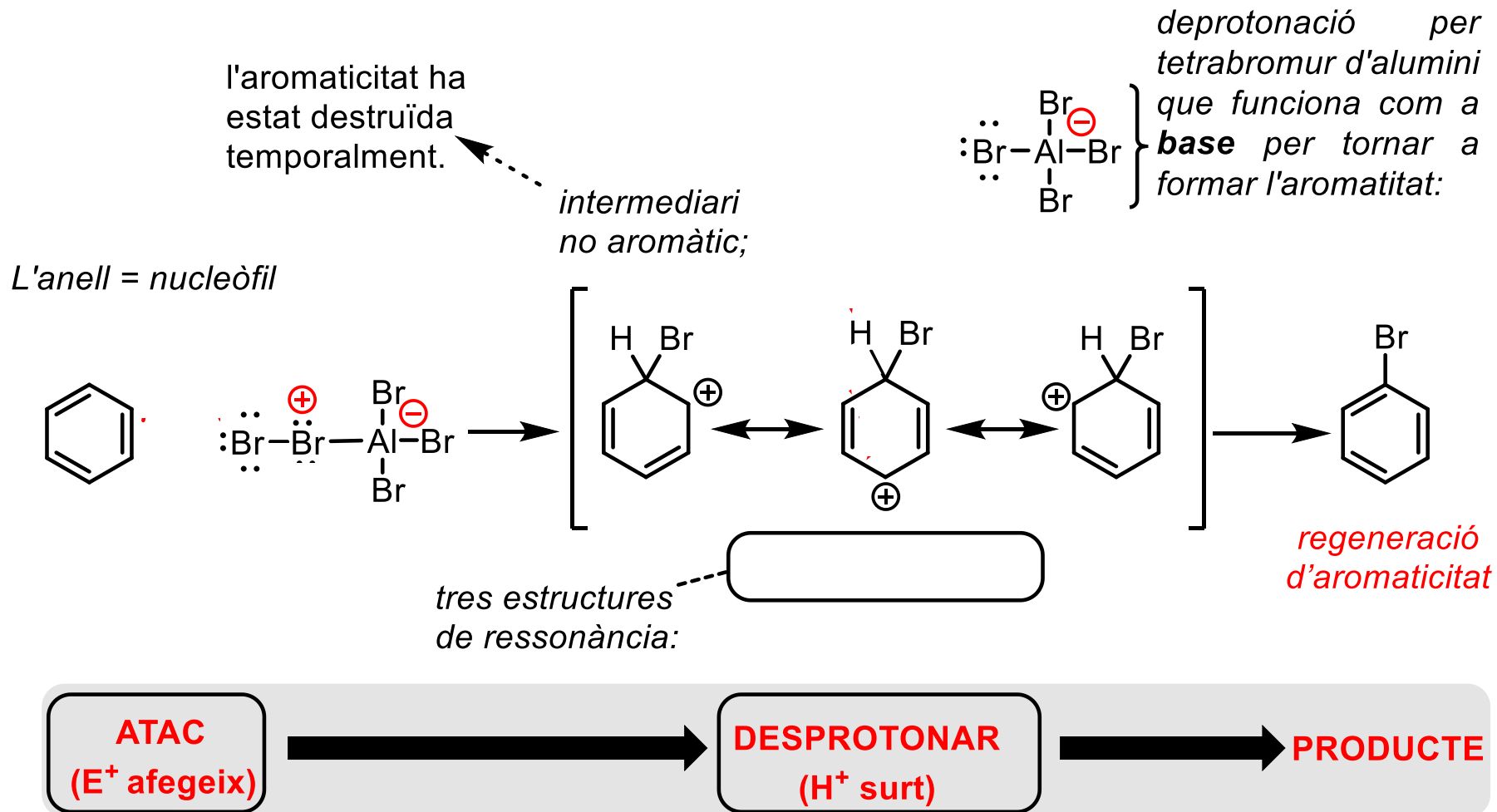
- Ara sí, s'observa una reacció però NO és una reacció d'addició *és una reacció de substitució*.
- Un dels protons aromàtics es va substituir per brom. Com que l'anell està sent tractat amb un electròfil (Br^+), anomenem aquesta reacció una **substitució electròfila aromàtica**.



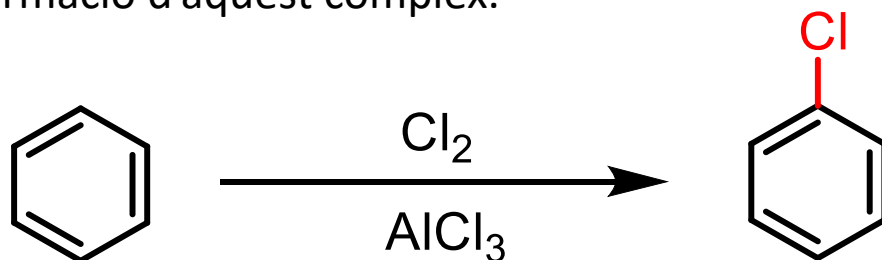
Substitució Electròfila Aromàtica
SEAr

El mecanisme de la substitució electròfila aromàtica.

És absolutament fonamental entendre plenament aquest mecanisme, perquè aviat veurem que TOTES les reaccions de substitució electròfila aromàtica segueixen un mecanisme similar.

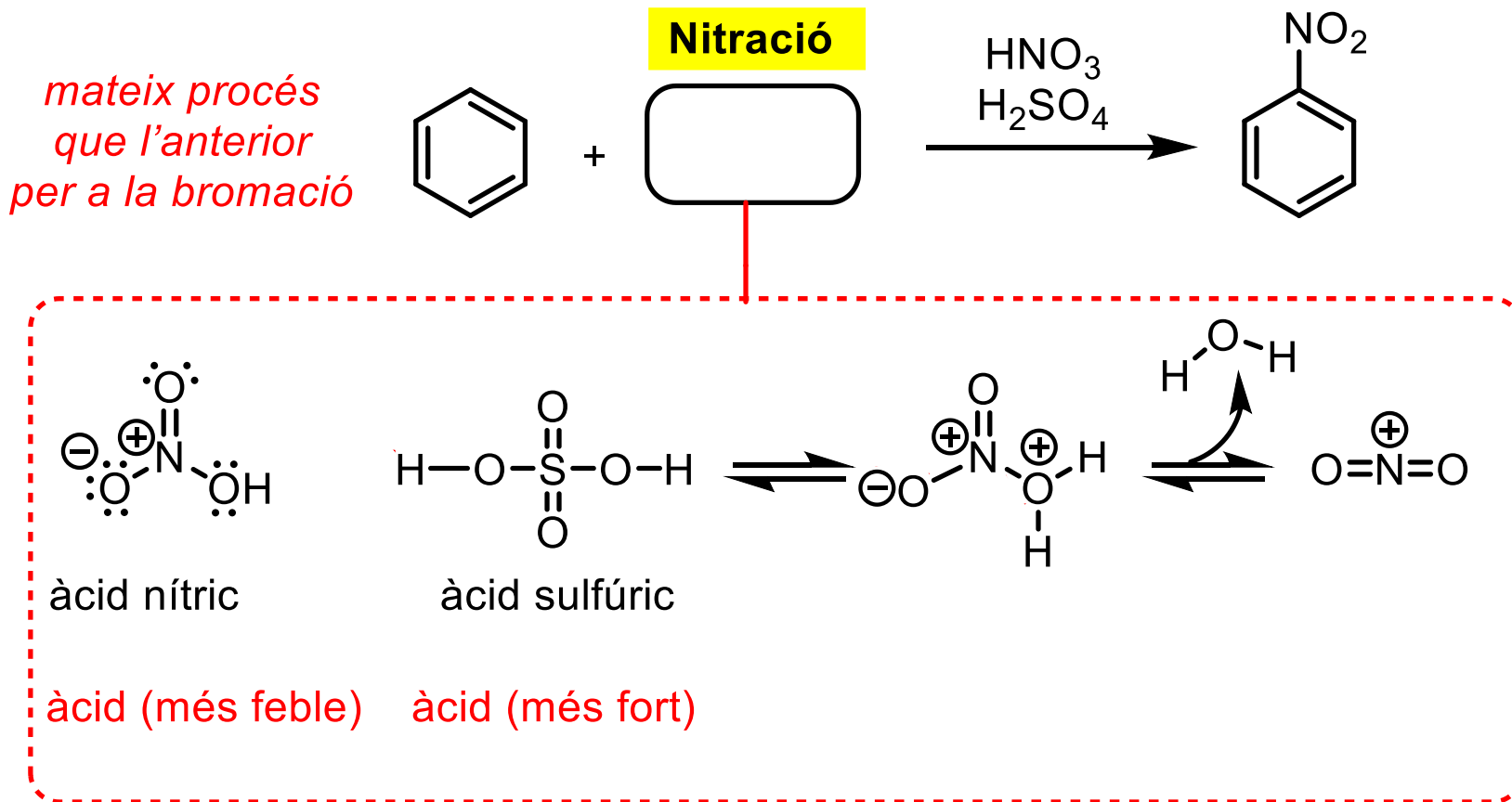


PROBLEMA Penseu en la reacció següent, en què un anell aromàtic experimenta cloració en lloc de bromar: el mecanisme és molt similar al mecanisme de bromació. En primer lloc, Cl_2 reacciona amb AlCl_3 per generar un complex que pot servir com a font de Cl^+ . Dibuixeu un mecanisme de formació d'aquest complex.



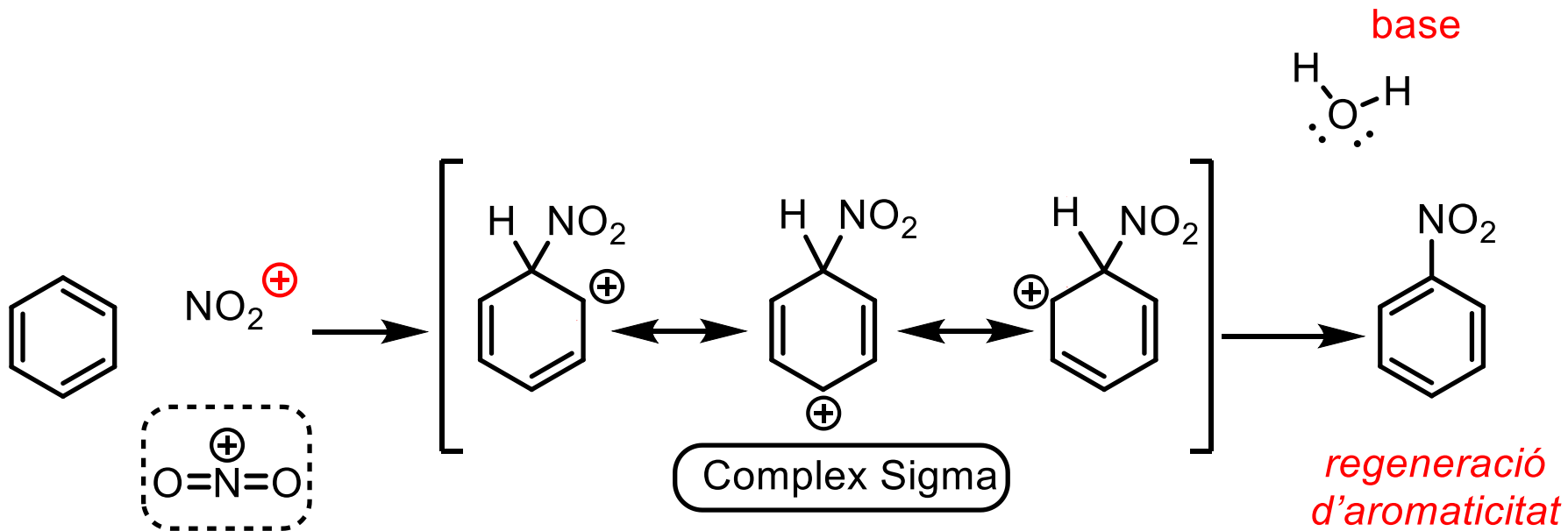
Nitració d'anells aromàtics

Si volem convertir el benzè en nitrobenzè, necessitarem NO_2^+ com a electròfil que podem formar barrejant àcid sulfúric amb àcid nítric:

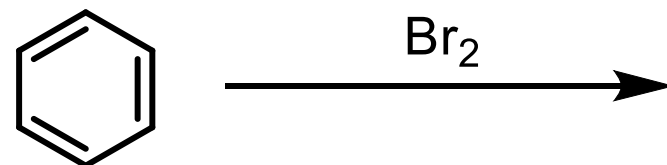
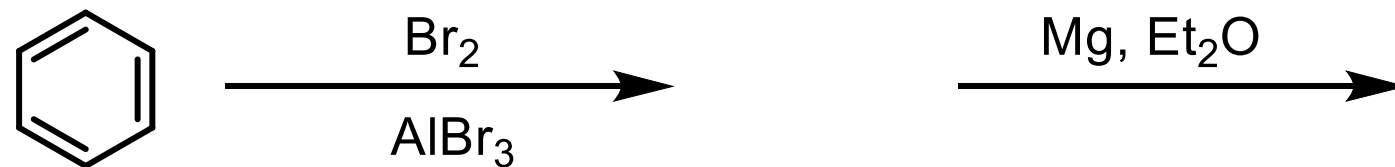
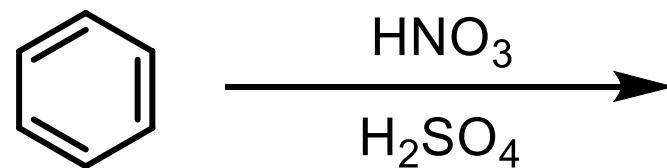
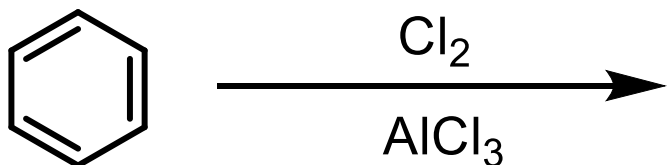


El mecanisme per a la nitració aromàtica

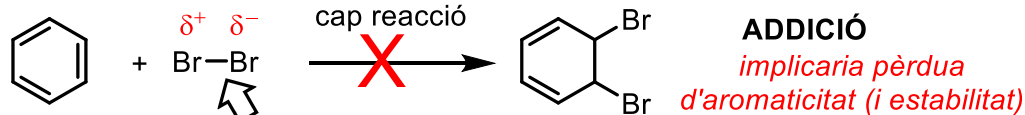
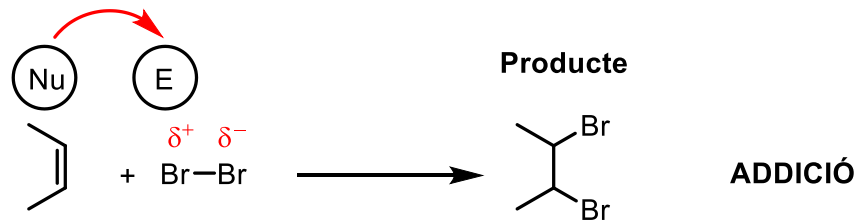
El mecanisme és essencialment el mateix que he vist a la secció anterior: NO_2^+ afegeix i després H^+ marxa.



PROBLEMA Quins són els productes per a les transformacions següents

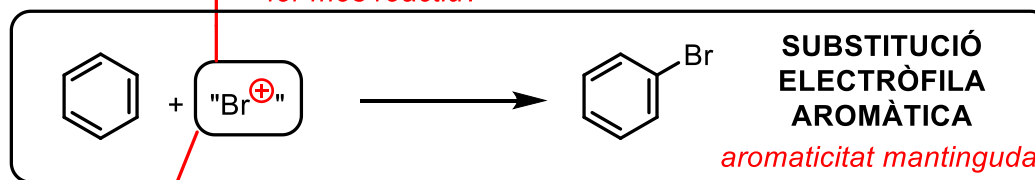


Resum de Classe 2.08: Substitució electròfila aromàtica

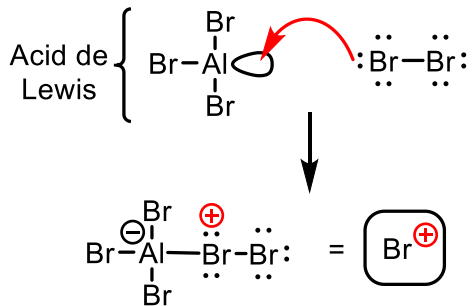


no prou reactiu a causa de l'aromaticisme estabilització

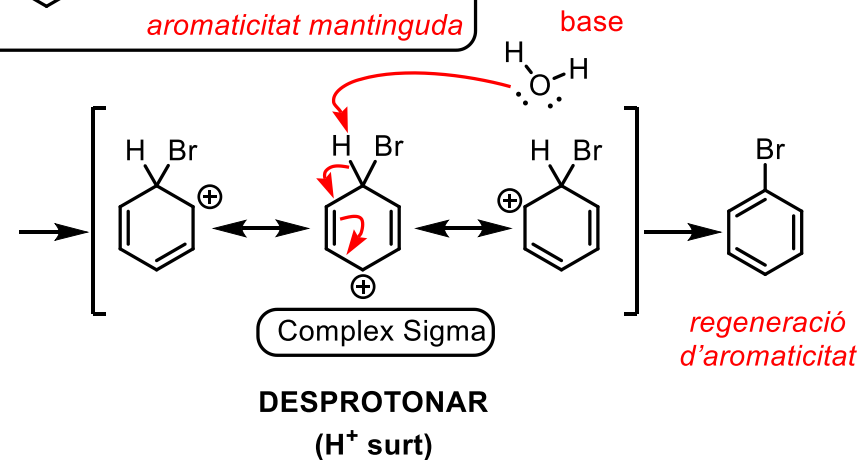
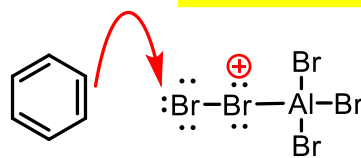
fer més reactiu?



Feu que el Br₂ sigui més positiu (electròfil)



Brominació aromàtica



mateix procés que l'anterior per a la bromació

