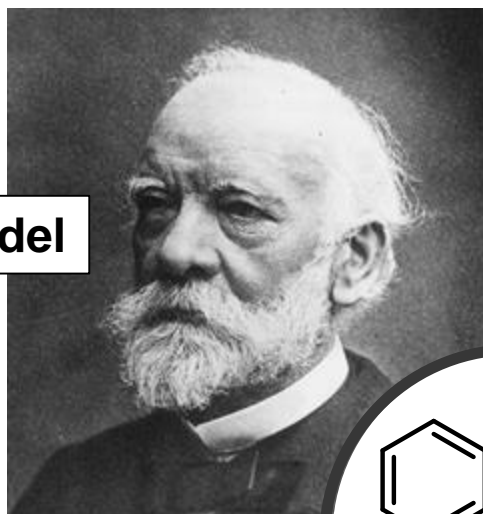


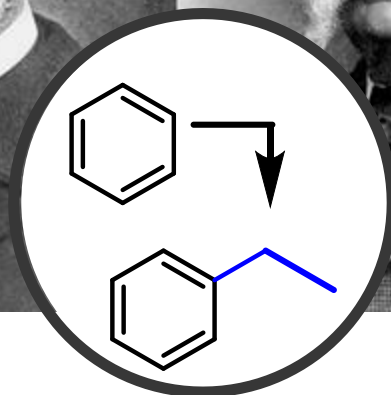
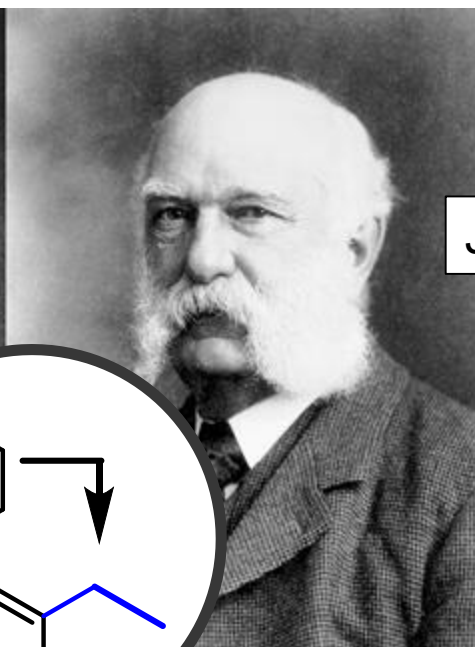
Classe: 2.09:

Substitució electròfila aromàtica – Reacció de Friedel Crafts alquilació i acilació

Charles Friedel



James Crafts



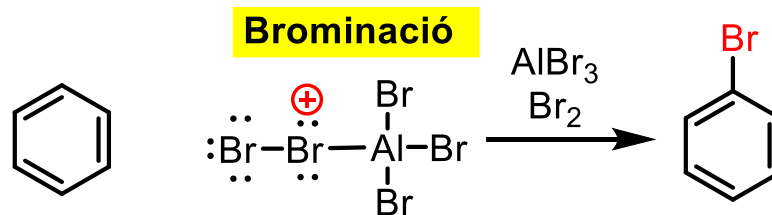
Classe 2.09: Objectius d'aprenentatge

- 1. Entendre com afegim cadenes alquils als anells aromàtics (benzè).*
- 2. Saber per què ens trobem amb problemes per a les cadenes alquils amb més de 2 carbonis.*
- 3. Ser capaç d'aplicar una estratègia alternativa per resoldre aquest problema.*

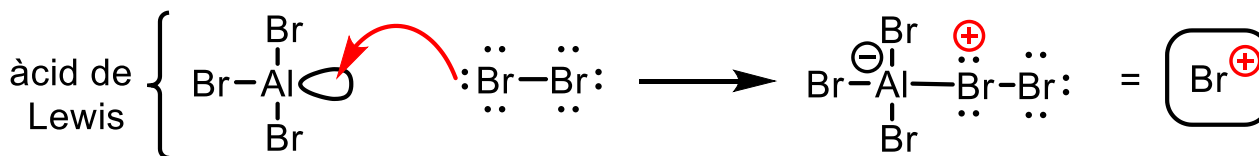
Introducció

A la classe anterior vam veure com instal·lar diversos grups diferents (Br, Cl, o NO₂) en un anell de benzè, mitjançant una substitució aromàtica electròfila.

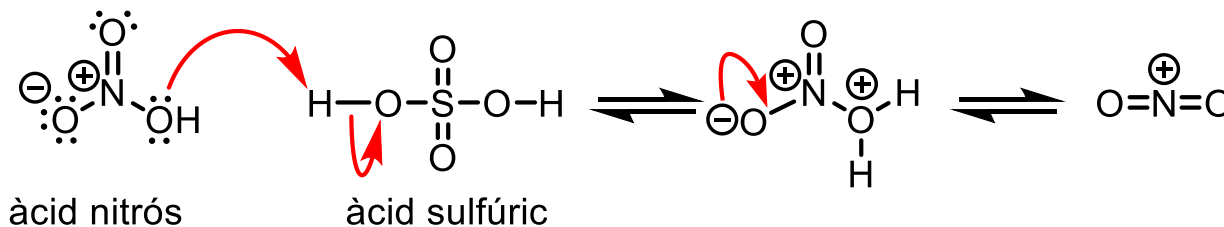
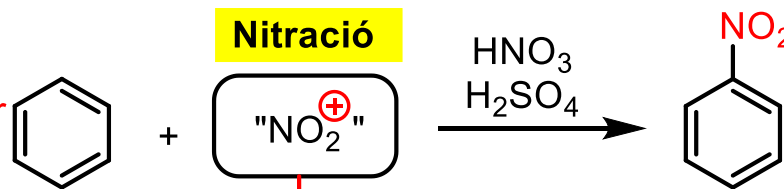
L'estratègia general que vam utilitzar era activar un reactiu amb un àcid de Lewis o de Bronsted



Feu que el Br₂ sigui més positiu (electròfil)



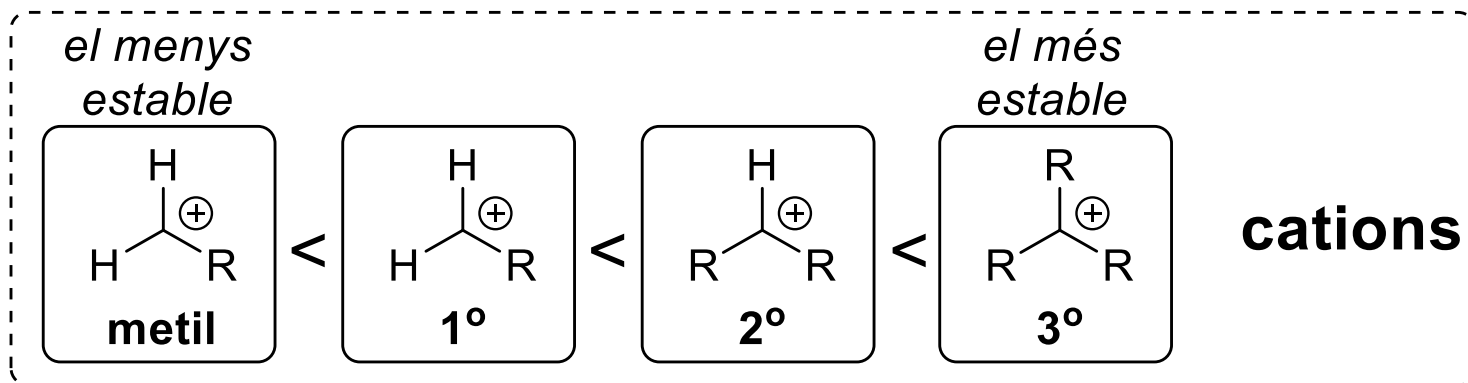
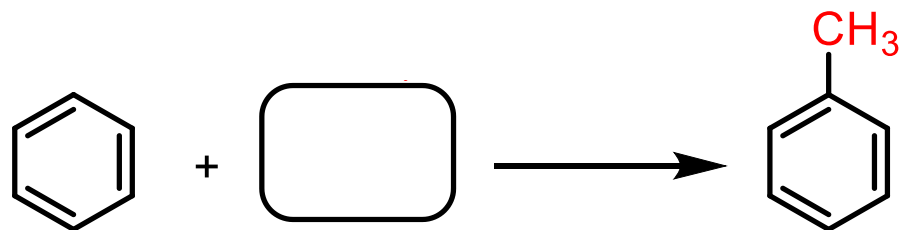
mateix procés que l'anterior per a la bromació



Alquilació d'anells aromatics

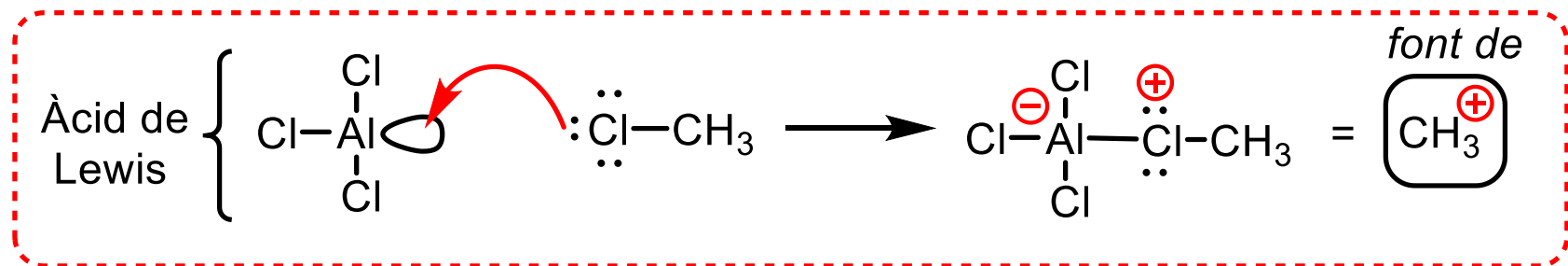
Com afegim un grup alquil a un anell aromàtic?

- Comencem pel grup alquil més senzill: un grup metil.
- Utilitzant la lògica que hem desenvolupat fins ara, voldríem utilitzar CH_3^+ com a electròfil.

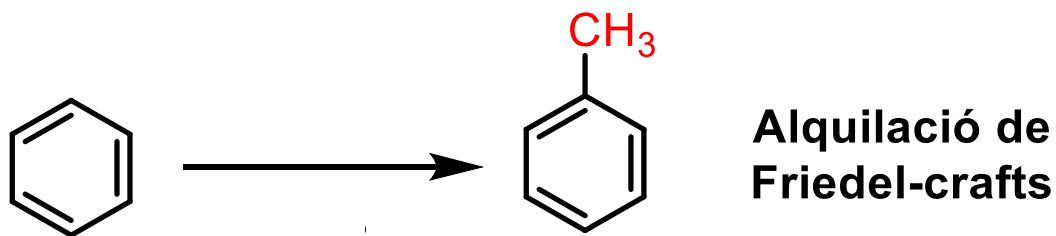


La reacció d'alquilació de Friedel-crafts

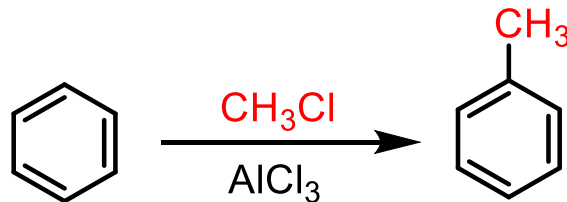
Malgrat això, si prenem clorur de metil i el barregem amb una mica d' AlCl_3 , tindrem una font de CH_3^+



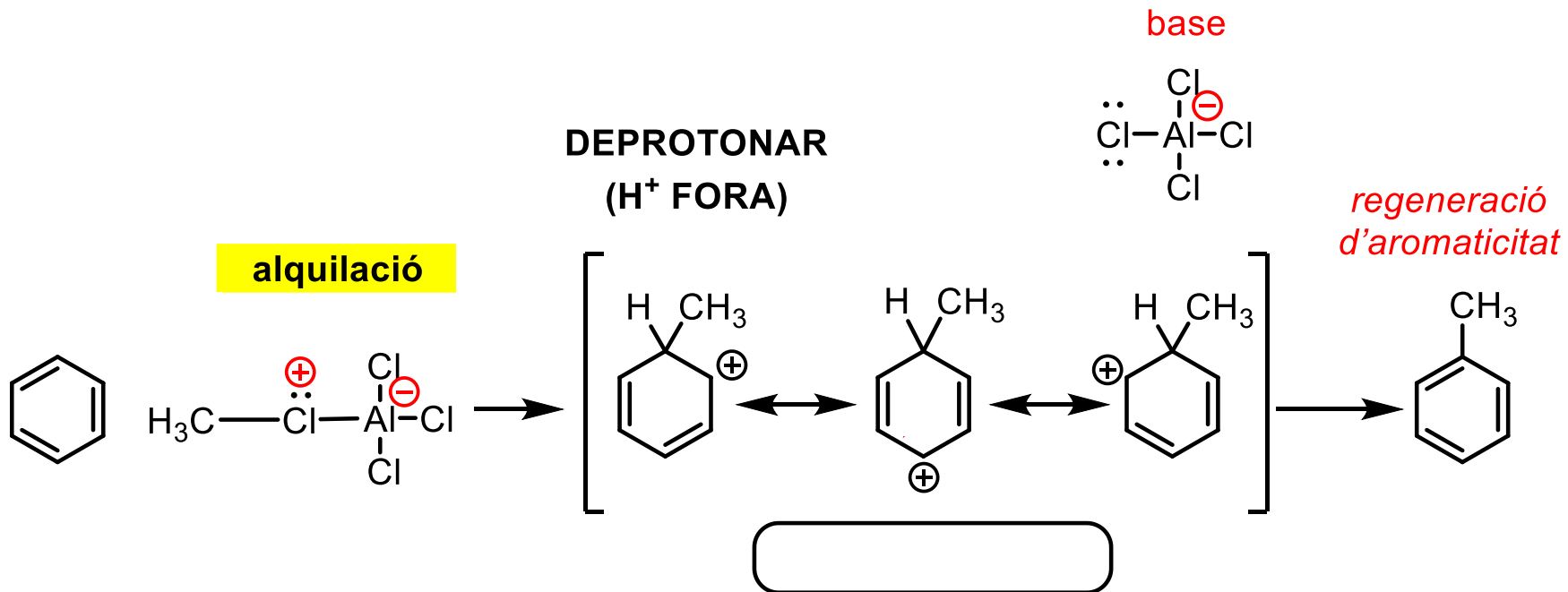
Això ens proporciona un mètode per metilar un anell de benzè:



Mecanisme de la reacció d'alquilació de Friedel-Crafts

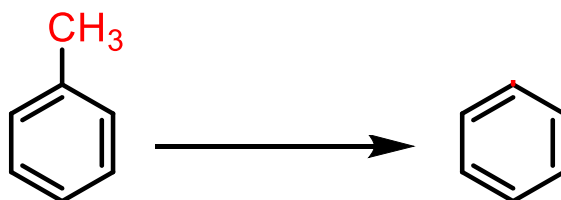


Mecanisme: substitució aromàtica electròfila: CH_3^+ a l'anell i després H^+ fora:



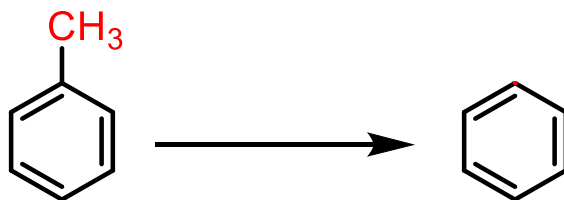
Oxidació del metilbenzè (toluè): Accés als àcids benzoics

Podem convertir els productes de la reacció en àcid benzoic per oxidació



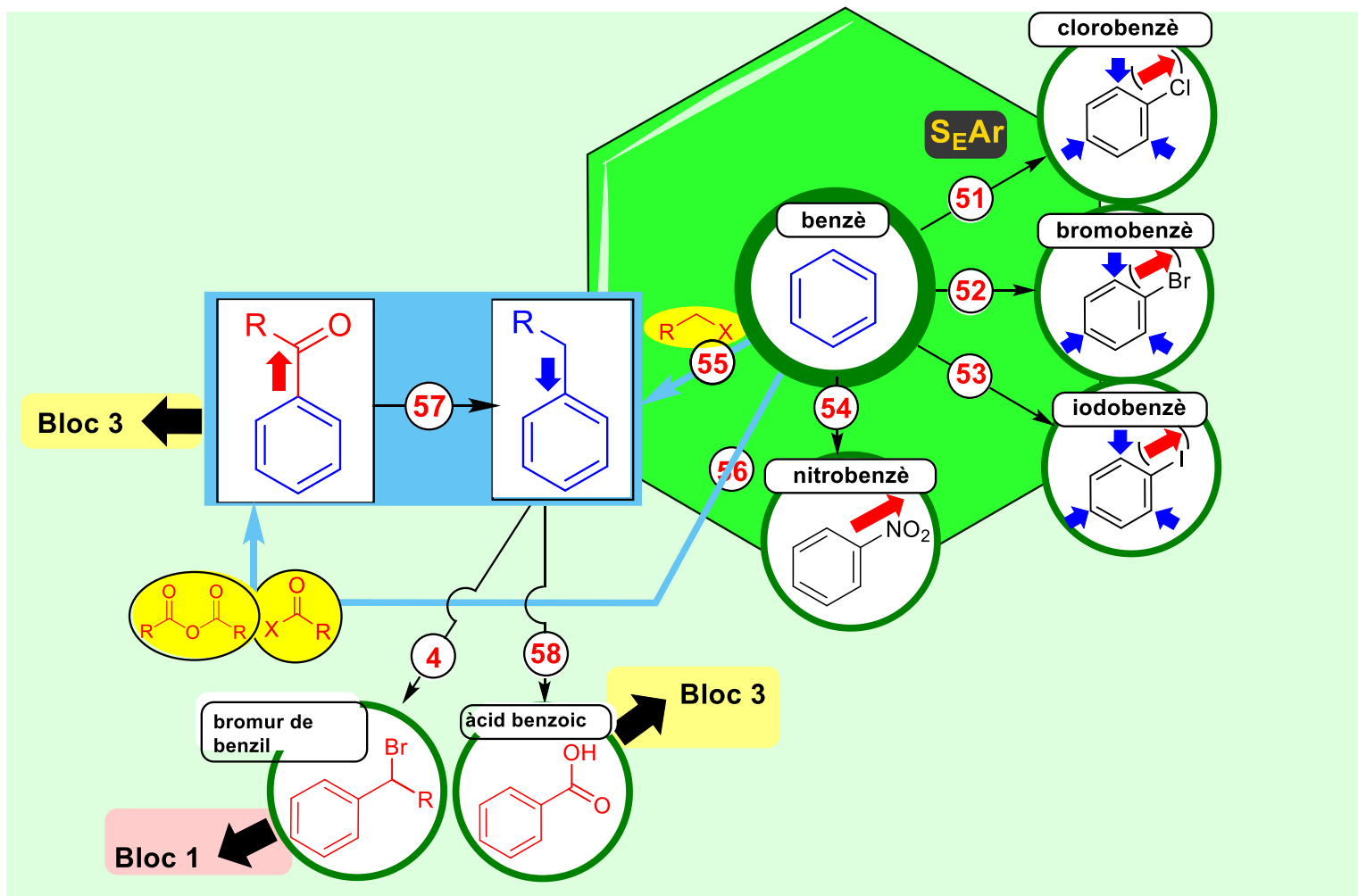
Bromació del metilbenzè Accés als bromurs de benzil

També podem convertir els productes de la reacció als bromurs de benzil. Aquesta és una reacció que hem comentat a la classe 1.08



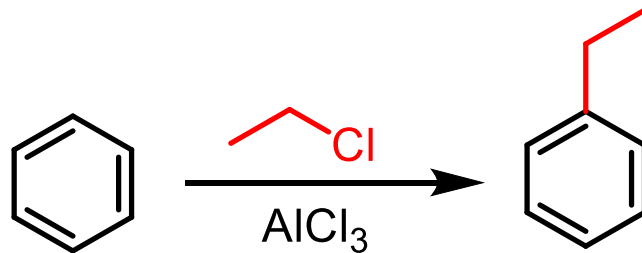
Addició de cadenes alquils als anells aromàtics

La reacció de Friedel-Crafts és una de les més importants de la química orgànica ja que ens permet formar enllaços carboni-carboni units a anells aromàtics.



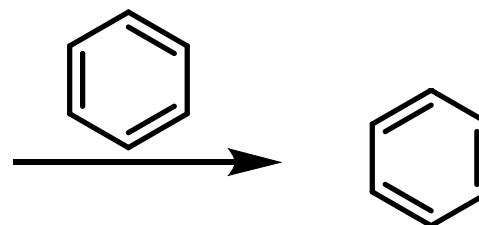
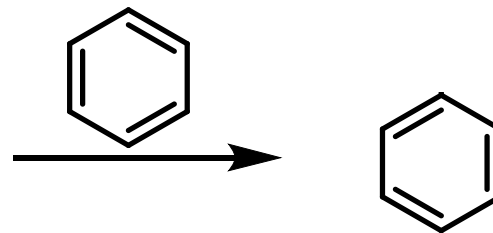
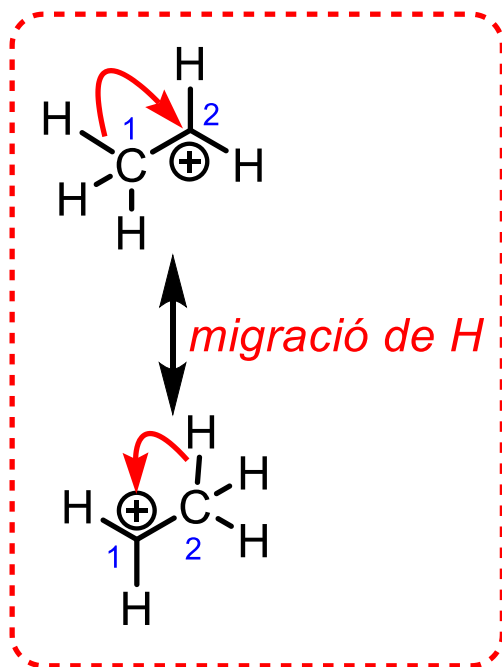
Un altre exemple: Friedel-Crafts etilació

Podem utilitzar exactament el mateix procés per instal·lar un grup etil en un anell aromàtic:



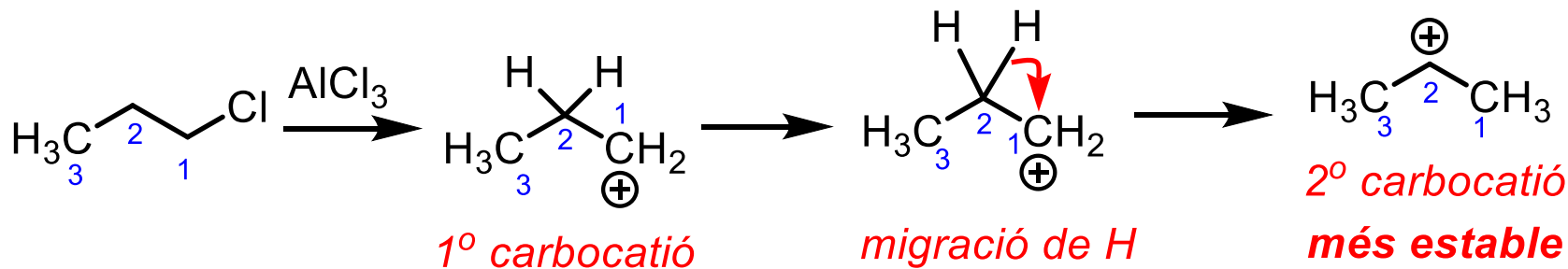
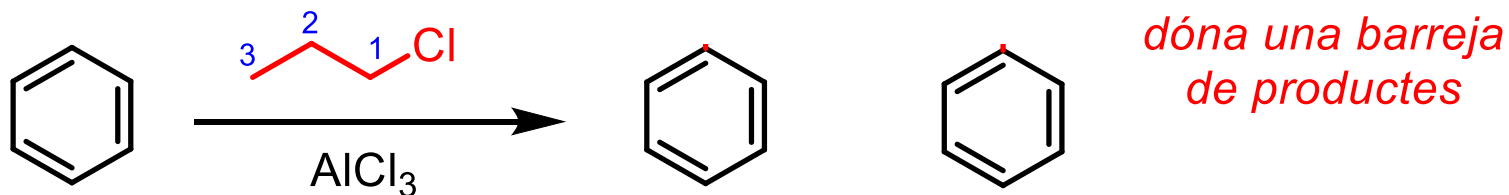
*però es forma
el mateix és producte*

*Pot passar una
migració d'H*



Limitacions de la reacció d'alquilació de Friedel-Crafts

No obstant això, ens trobem amb problemes quan intentem instal·lar un grup propil a l'anell, ja que s'obté una barreja de productes:



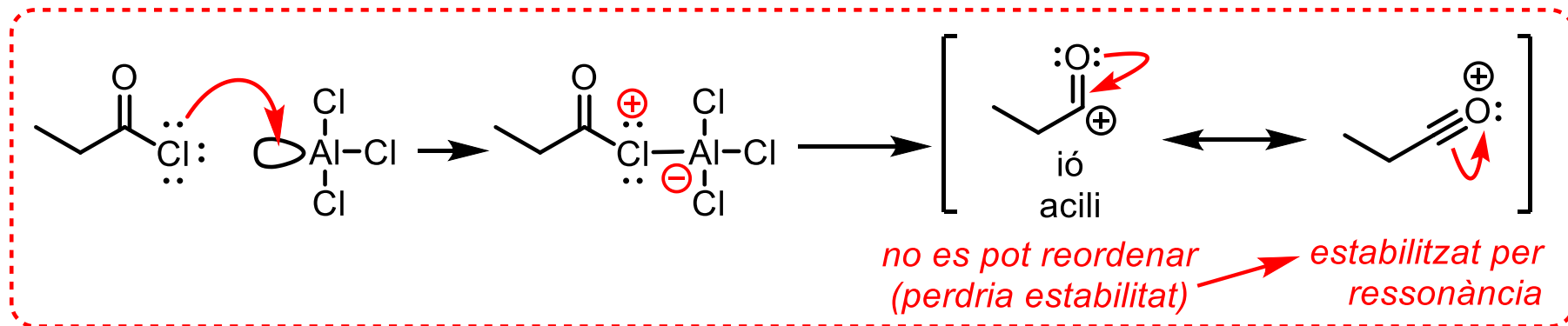
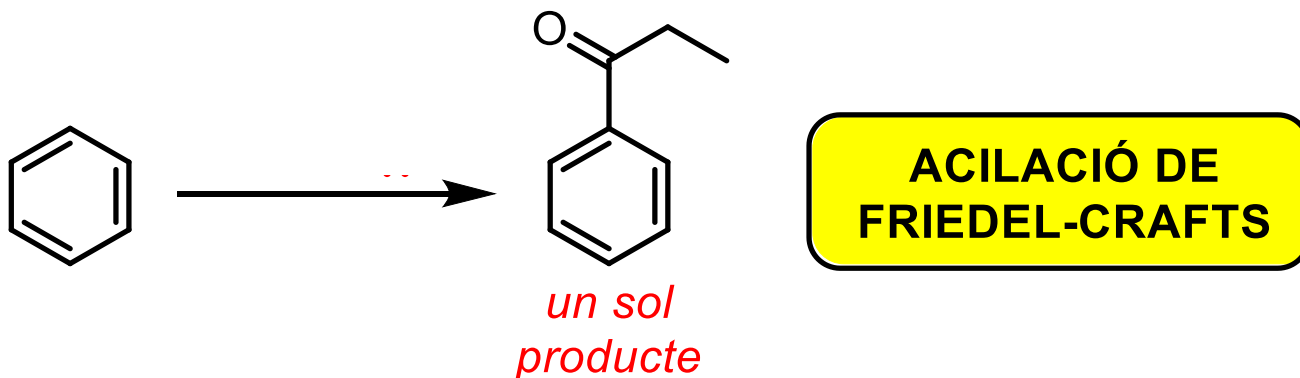
REORDENACIÓ DE CARBOCATIÓ

Evitar els isòmers: la reacció d'acilació de Friedel-Crafts

Com evitem aquest problema?

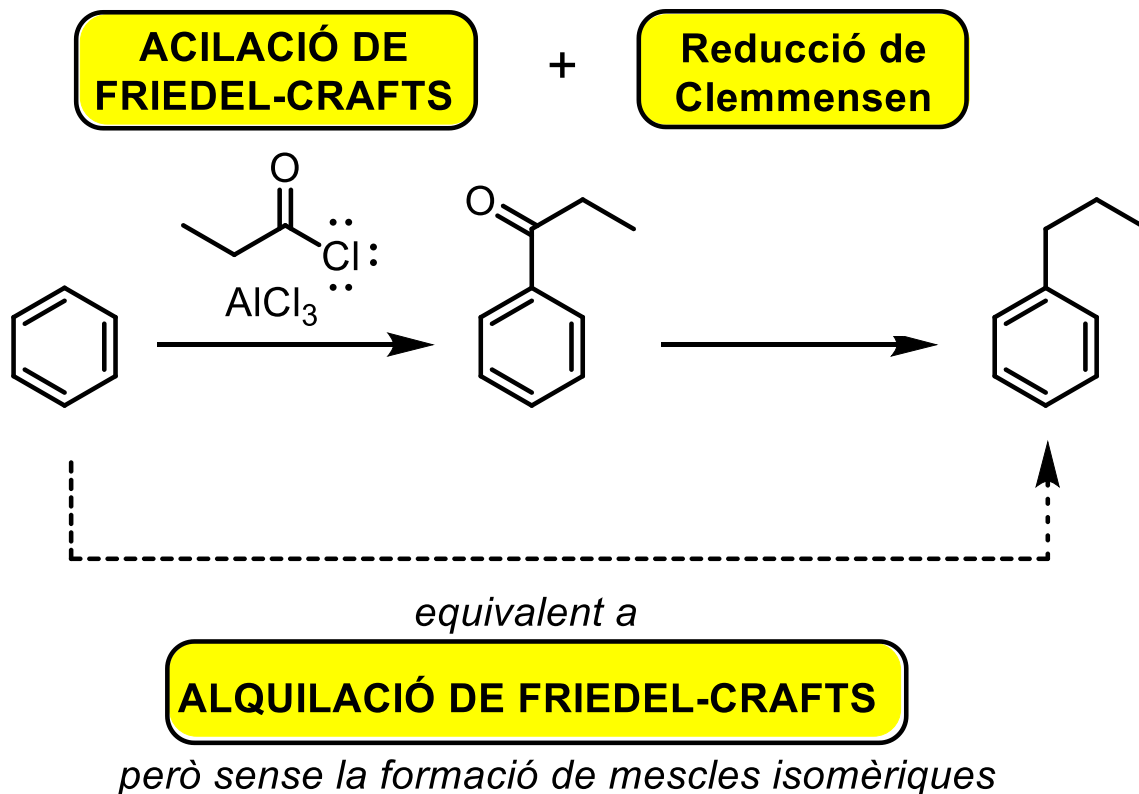
Utilitzem una altra reacció relacionada anomenada **Acilació de Friedel-Crafts**.

Podem instal·lar un grup **acil** en un anell de benzè exactament de la mateixa manera que vam instal·lar un grup alquil a l'anell. Simplement fem servir els reactius següents:



Eliminació de grups carbonils no desitjats: la reducció de Clemmensen

- Ara necessitem una manera d'eliminar l'oxigen per donar una síntesi en dos passos per instal·lar un grup propil en un anell de benzè: la reacció que fem servir és la **reducció de Clemmensen**
- En presència d'**HCl i zinc amalgamat** (zinc que s'ha tractat de manera que la seva superfície sigui un aliatge o barreja de zinc i mercuri), l'enllaç C=O es redueix completament i es substitueix per dos enllaços C-H.

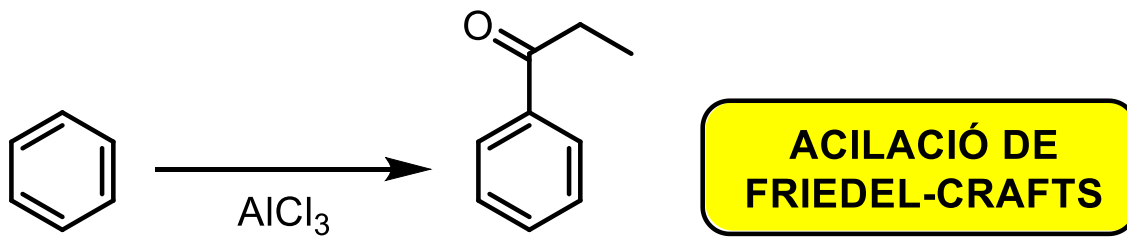


Pregunta pràctica: Mostreu els reactius que faríeu servir per aconseguir la següent síntesi:

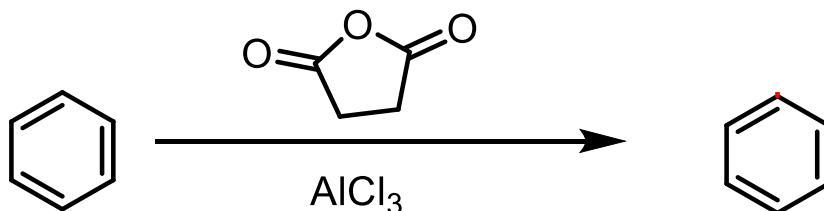


Utilitzar l'anhídrid com a alternativa als clorurs d'acil

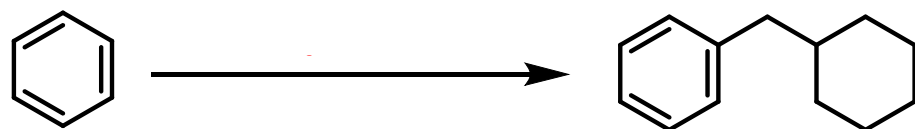
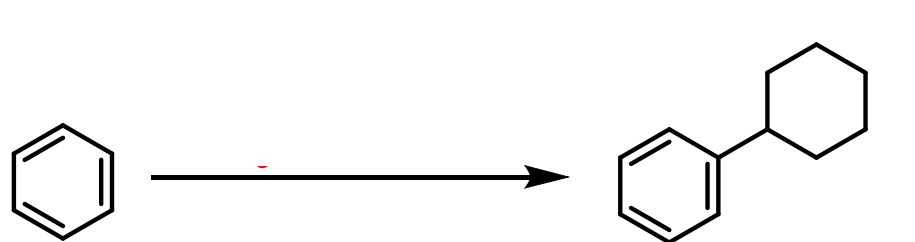
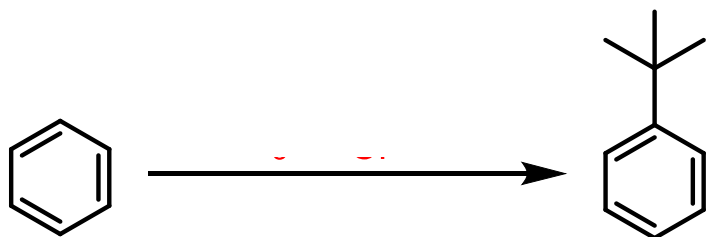
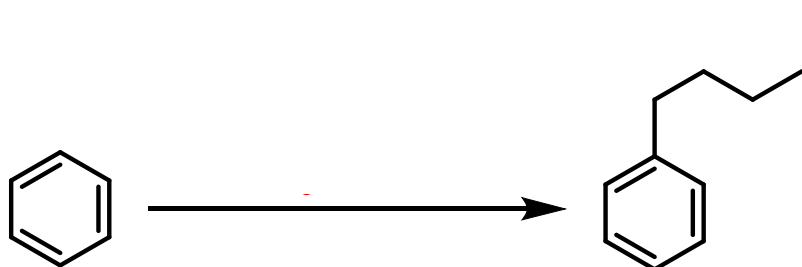
Podem utilitzar un anhídrid com a clorur d'acil alternatiu en aquesta reacció



L'anhídrid també pot ser cíclic donant-nos un àcid carboxílic al final de la cadena de carbonis



Per a cadascun dels problemes següents, mostreu els reactius que faríeu servir per dur a terme la transformació. En algunes situacions, voldreu utilitzar una alquilació de Friedel-Crafts, mentre que en altres situacions, voldreu utilitzar una acilació de Friedel-Crafts.



Resum de Classe: 2.09: Substitució electròfila aromàtica – Reacció de Friedel Crafts - alquilació i acilació

