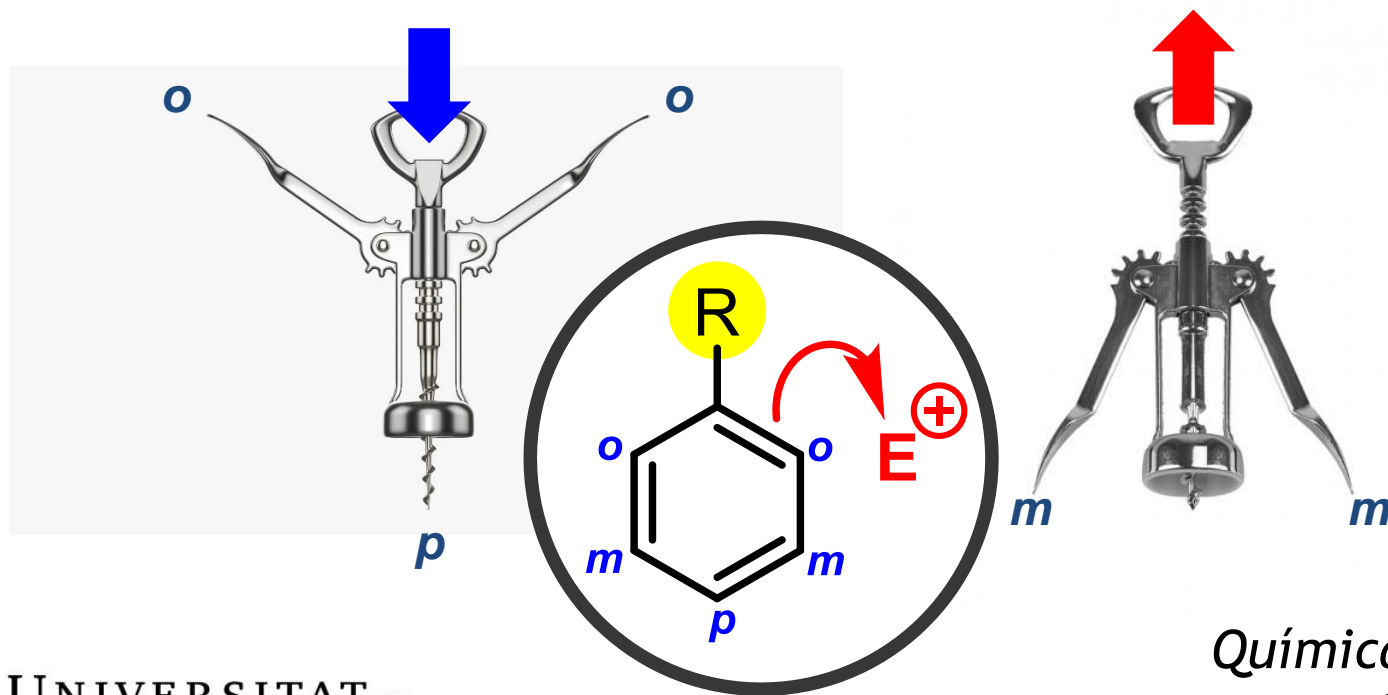


Classe: 2.10: Substitució Electròfila Aromàtica en benzens mono substituïts:

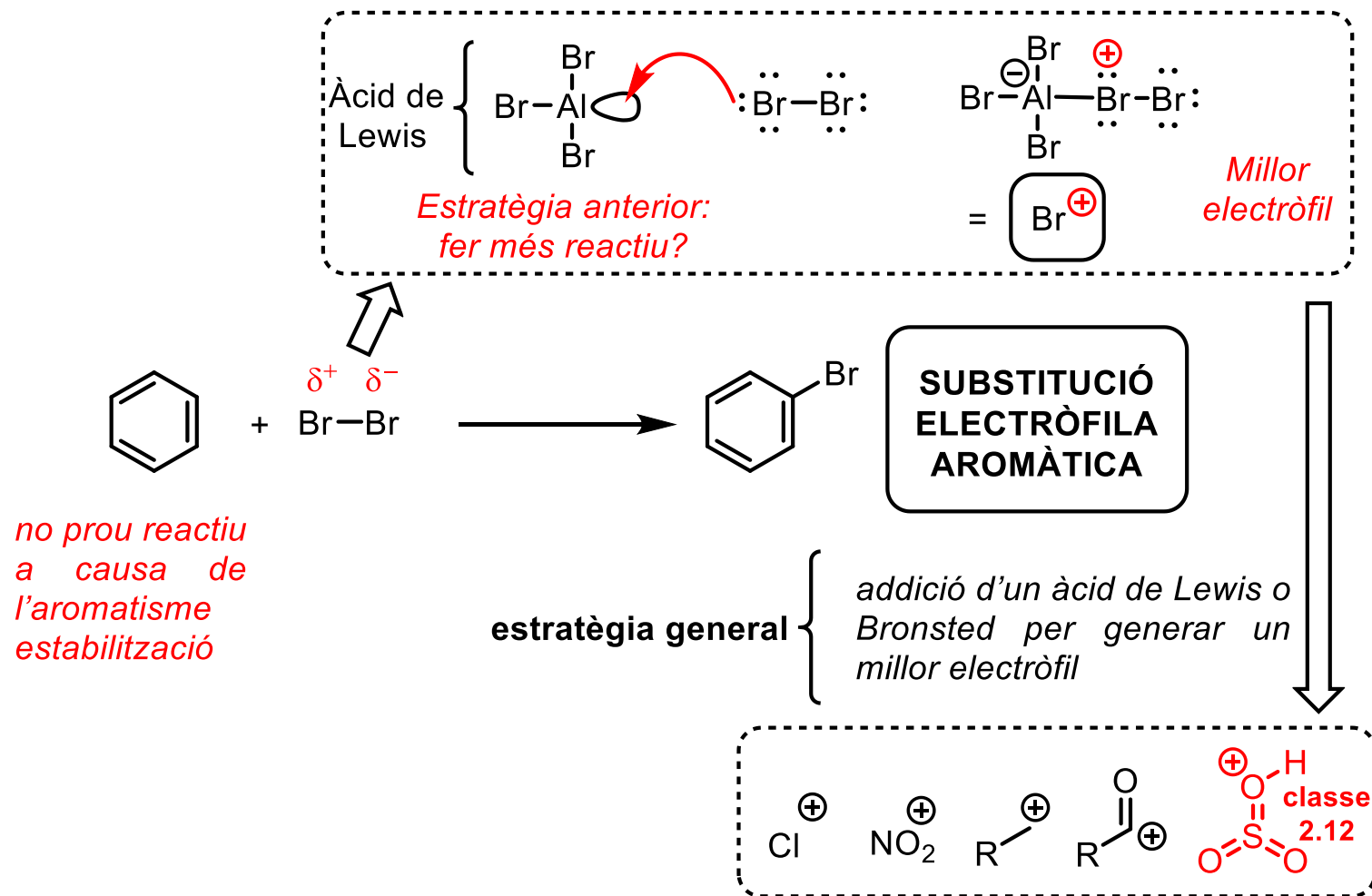


Classe 2.10: Objectius d'aprenentatge

- 1. Entendre com podem fer que els anells aromàtics siguin més reactius.*
- 2. Comprendre com la presència de substituents a l'anell aromàtic influeix en la regioquímica d'una reacció de substitució aromàtica.*
- 3. Ser capaç de determinar la regioquímica d'una reacció de substitució aromàtica quan tenim 2 grups a l'anell aromàtic.*

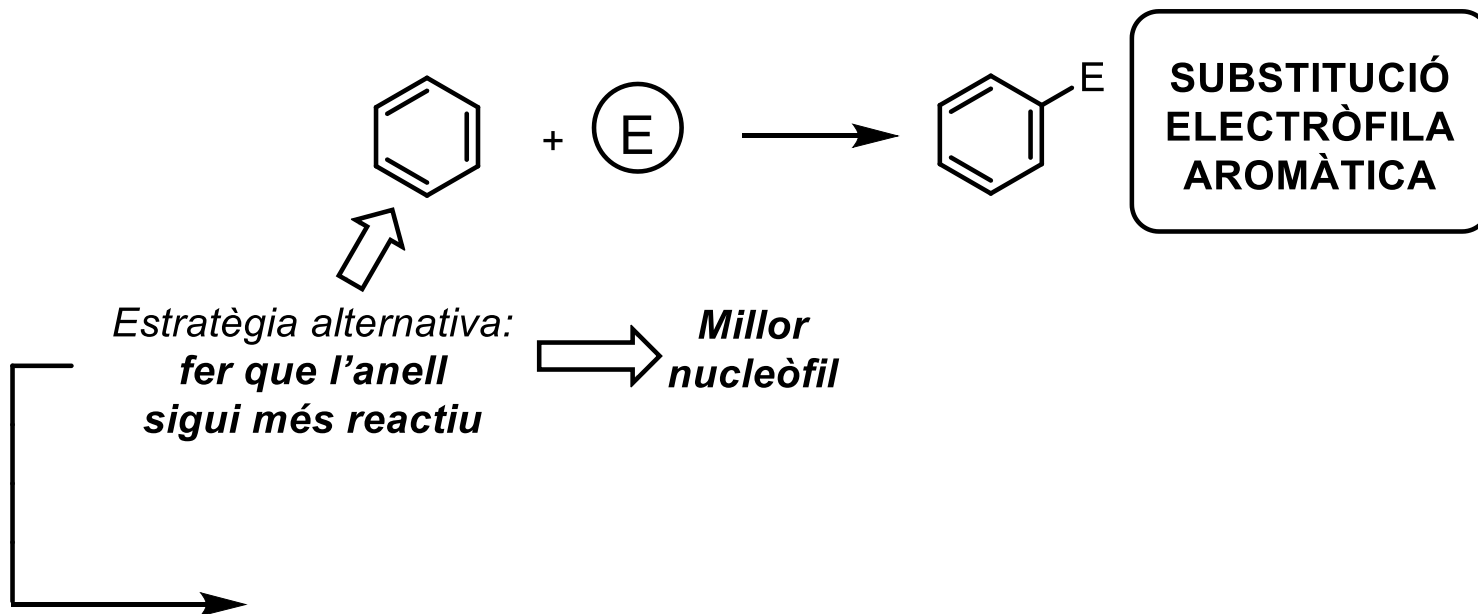
Introducció

- Anteriorment, vam veure que el benzè no reaccionava cap al brom:
- Per tal de forçar una reacció, vam introduir un àcid de Lewis o Bronsted a la barreja de reacció, que va generar un millor electròfil (Br^+).
- Aquesta és una estratègia que hem utilitzat diverses vegades per fer electròfils més potents (Cl^+ , NO_2^+ , alquil^+ , acil^+ i SO_3).



Una estratègia alternativa: fer l'anell aromàtic un nucleòfil millor

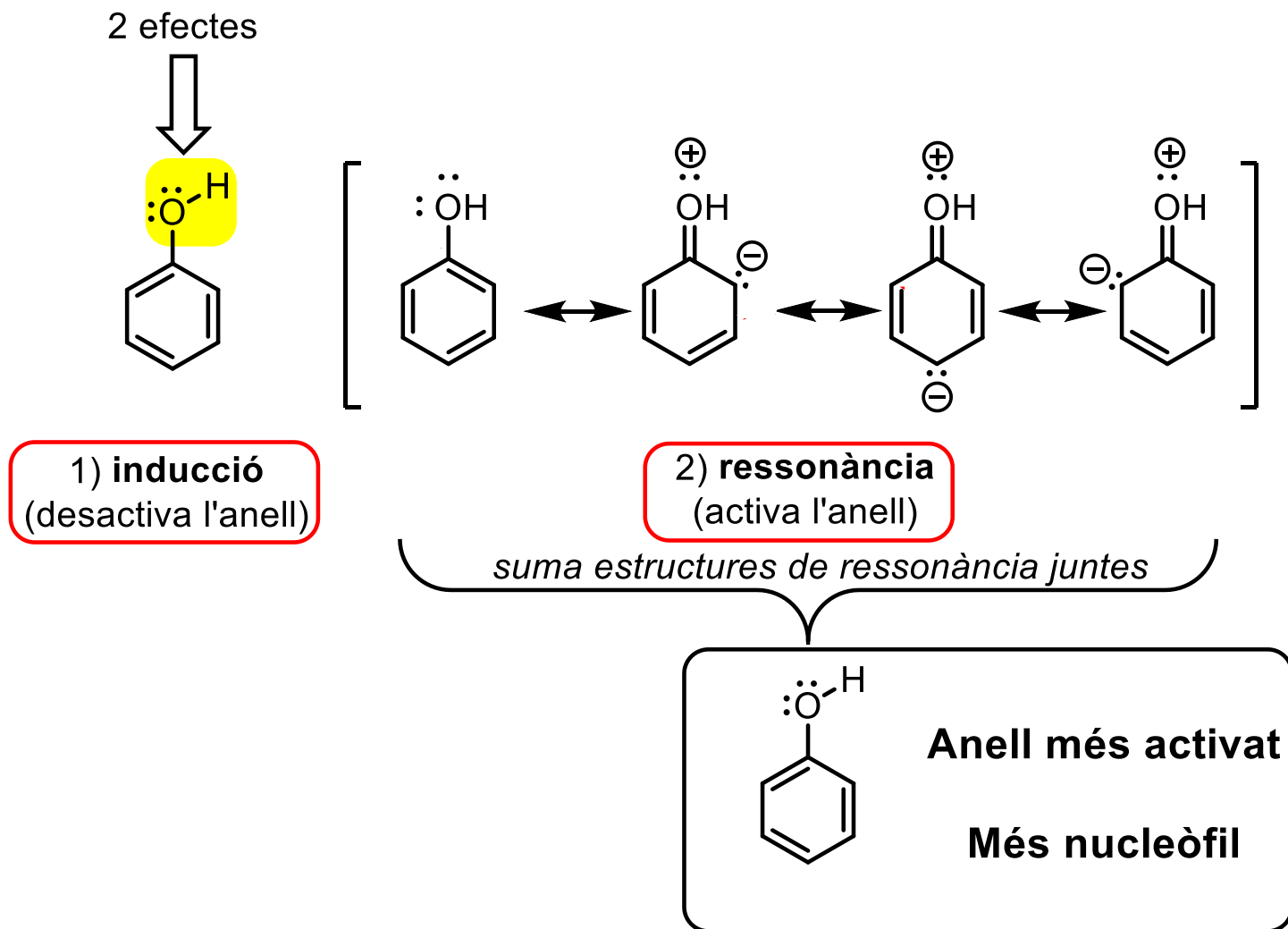
- En les reaccions anteriors vam solucionar la manca de reactivitat entre el nucleòfil (l'anell benzè) i l'electròfil afegint un àcid per activar l'electròfil (fer-lo més electròfil)
- Ara, centrarem la nostra atenció en el nucleòfil: com podem modificar la reactivitat de l'anell aromàtic?



Activació de l'anell aromàtic mitjançant substituents: el grup OH

En aquest compost, l'anell aromàtic té un substituent: un grup OH. Quin efecte té aquest substituent sobre la nucleofilicitat de l'anell aromàtic?

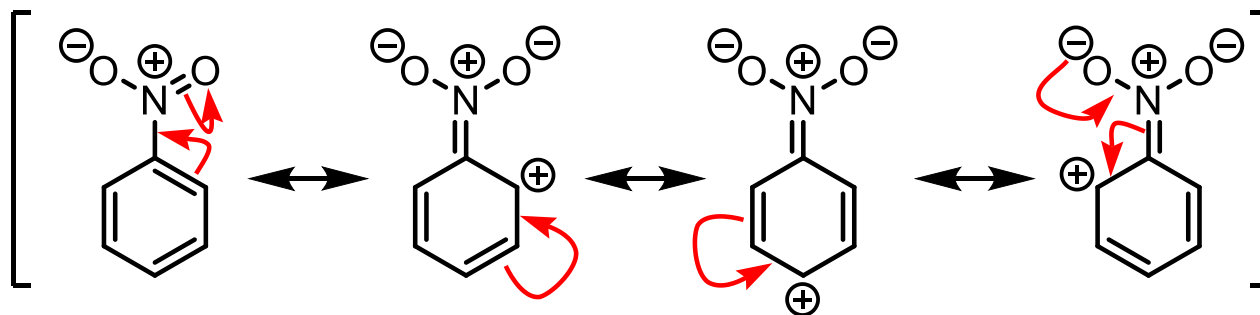
Hi ha dos factors a tenir en compte: **la inducció i la ressonància**.



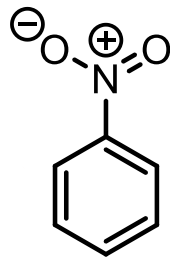
Desactivació de l'anell aromàtic mitjançant substituents

No obstant això, hi ha alguns grups que realment retiren la densitat d'electrons de l'anell, i anomenem aquests **grups desactivadors**, perquè desactiven l'anell (fan que l'anell sigui menys nucleòfil). Un excel·lent exemple és el grup nitro.

Penseu en l'estructura del nitrobenzè:



suma estructures de ressonància juntes



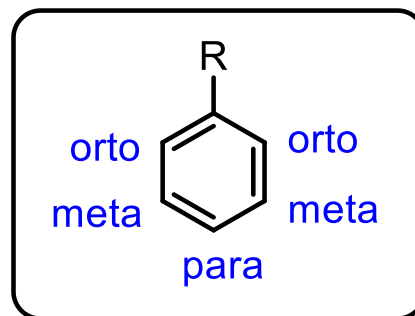
Anell desactivat

nucleòfil dolent

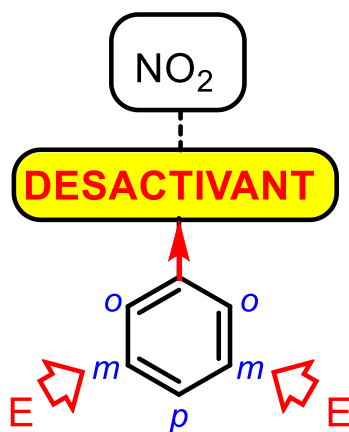
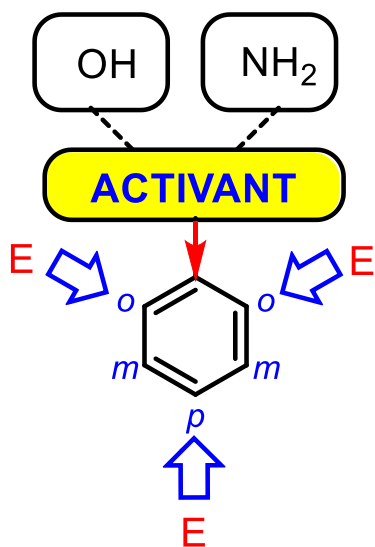
Efectes dirigents

Considerem ara les reaccions de substitució aromàtica electròfila amb anells de benzè substituïts. Per explorar aquest tema, primer hem de revisar la terminologia important que utilitzarem amb freqüència

Per identificar diverses posicions de l'anell benzè, utilitzem la següent nomenclatura:



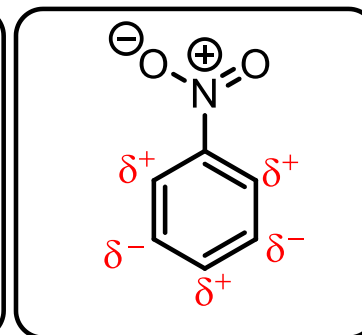
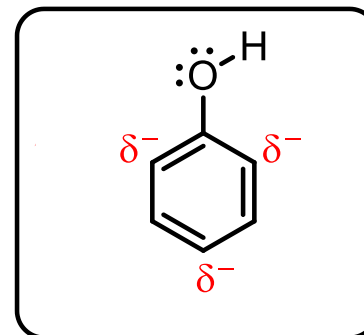
Dependent del substituent de l'anell quan es realitzi la reacció de substitució, el substituent es dirigirà a certes ubicacions de l'anell:



Els activadors són directors **orto** o **para**

Els desactivadors són directors **meta**

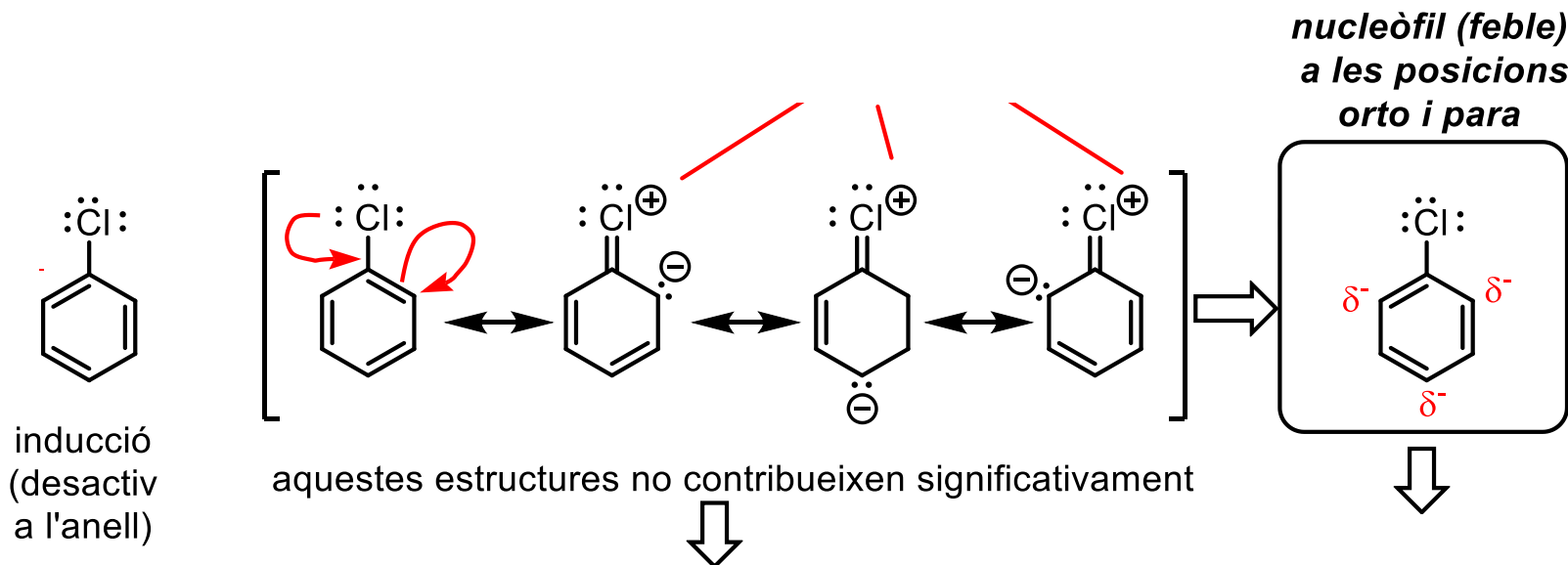
Recordeu que això es deu a la ubicació de la càrrega negativa a causa de les estructures de ressonància comentades anteriorment



Substituents halògens: una excepció - un desactivador que dirigeix orto-para

Els halògens (F, Br, Cl o I) són desactivadors, de manera que podríem esperar que siguin meta directors. Però en realitat són directors orto - para.

- Amb un halogen, **la ressonància NO supera la inducció**. Per tant, l'efecte net d'un substituent halogen és retirar la densitat d'electrons de l'anell aromàtic, fent que l'anell sigui menys nucleòfil (desactivació).
- No obstant això, tot i ser pobres en electrons, les estructures de ressonància mostren que l'anell és **nucleòfil a les posicions orto i para**

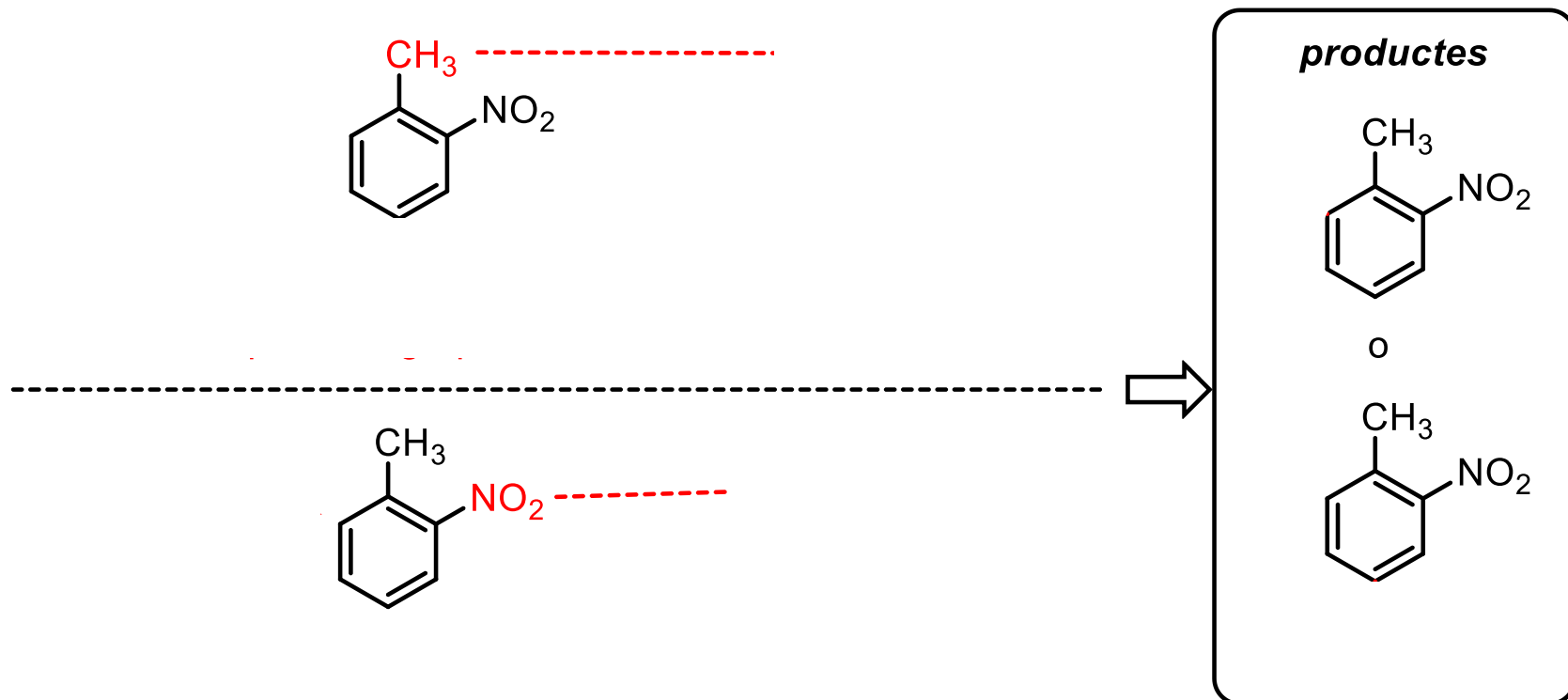


Direcció d'efectes quan hi ha més d'un grup en un anell

Què passa si utilitzem aquest compost en una reacció de substitució aromàtica electròfila?

Per exemple, suposem que intentem bromar aquest compost. On s'instal·larà l'àtom de brom?

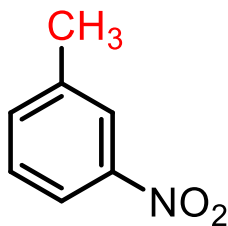
Considerem primer l'efecte del grup metil i després l'efecte del grup nitro:



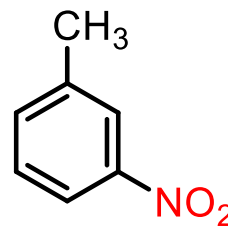
Veiem que el grup nitro i el grup metil **es dirigeixen cap als mateixos dos punts**. Per tant, en aquest cas no hi ha cap conflicte entre els efectes directius del grup nitro i el grup metil.

Però considerem aquest cas:

El grup metil i el grup nitro ara es dirigeixen cap a diferents posicions:



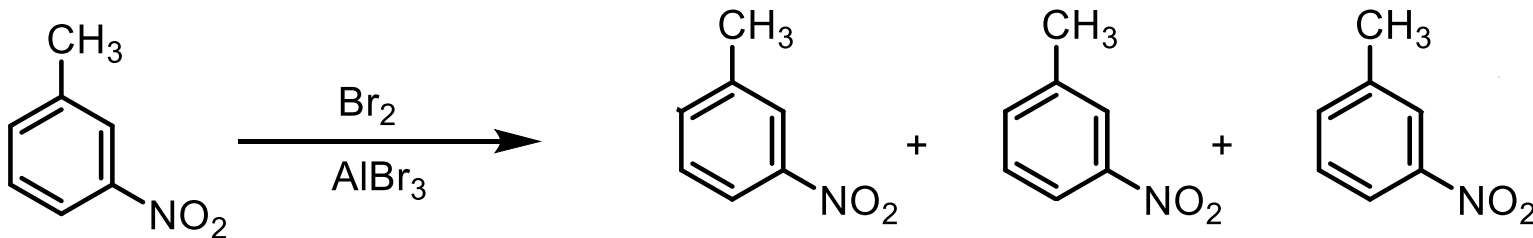
el grup metil
dirigeix



el nitro
dirigeix

Per tant, la gran pregunta és: quin grup guanya?

- Resulta que els efectes directius del grup metil superen els efectes directius del grup nitro. Per tant, si bromem aquest anell, obtindrem els productes següents (on el Br està instal·lat orto o para al grup metil):



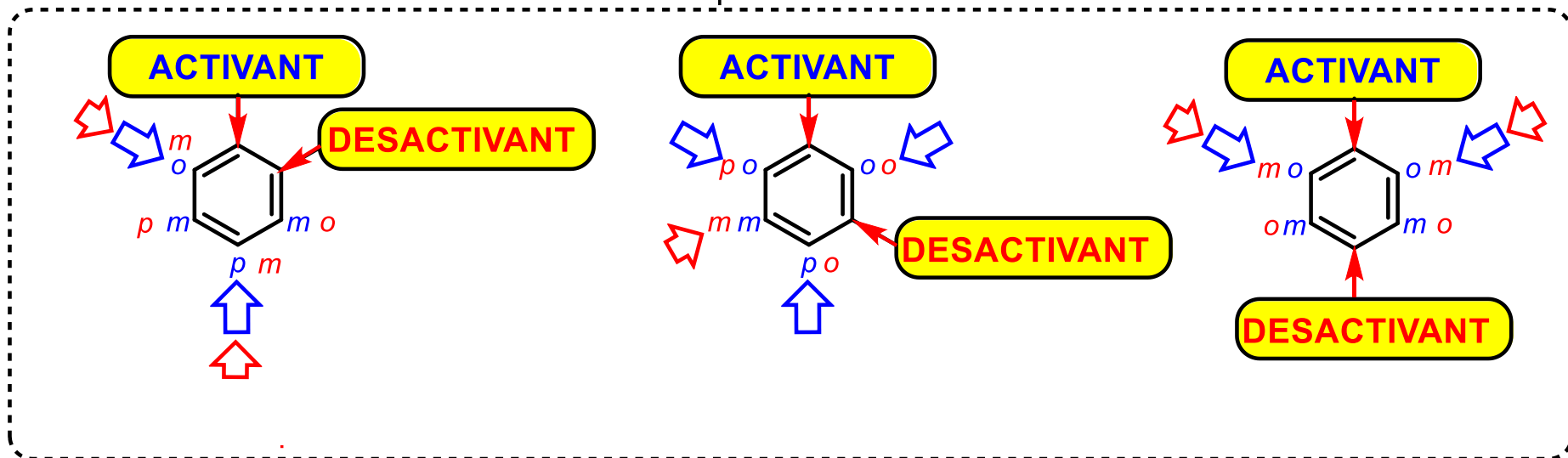
*aquest producte no
es veu amb un
rendiment significatiu*

Normes per determinar quin grup és el director principal

1. ***Els directors d'orto-para sempre superen els meta directors.*** L'exemple que acabem de veure és una il·lustració perfecta d'aquesta regla. El grup metil és un activador (un director orto/para) i el grup nitro és un desactivador (un meta director), de manera que el grup metil guanya.

2. ***Els activadors forts sempre superen els activadors febles.***

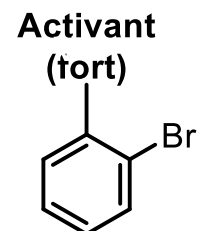
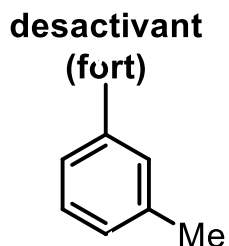
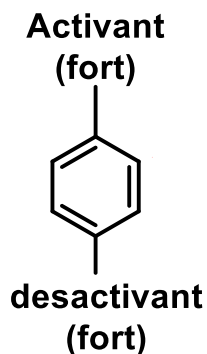
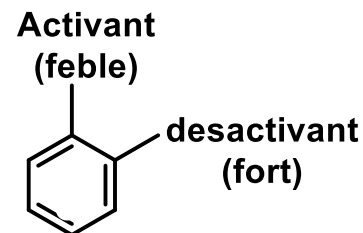
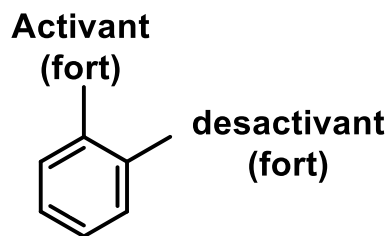
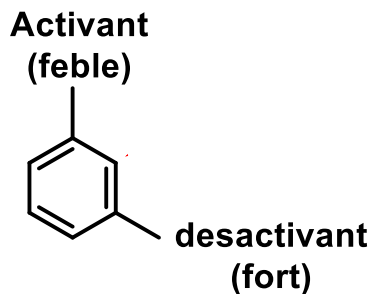
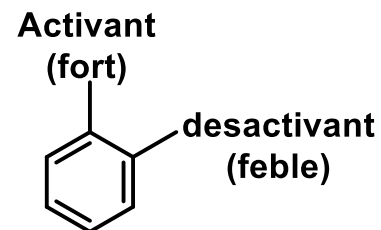
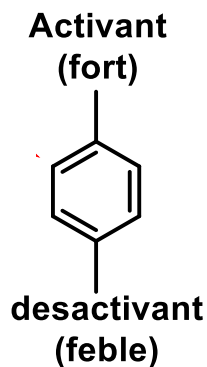
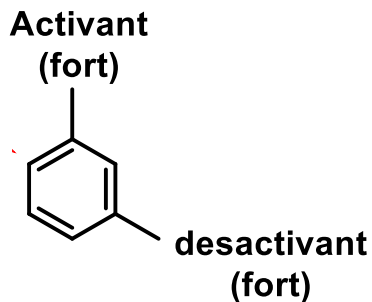
orto / para directors
vèncer sempre als meta directors



Tingueu en compte que la primera regla sempre supera la segona.

Per exemple: un activador feble contra un desactivador fort, guanyarà l'activador feble.

Prediu els efectes de direcció en cadascun dels escenaris següents. Tret que s'indiqui el contrari, suposem que qualsevol cosa etiquetada com a desactivador no és un halogen (tret que s'indiqui específicament com a halogen).

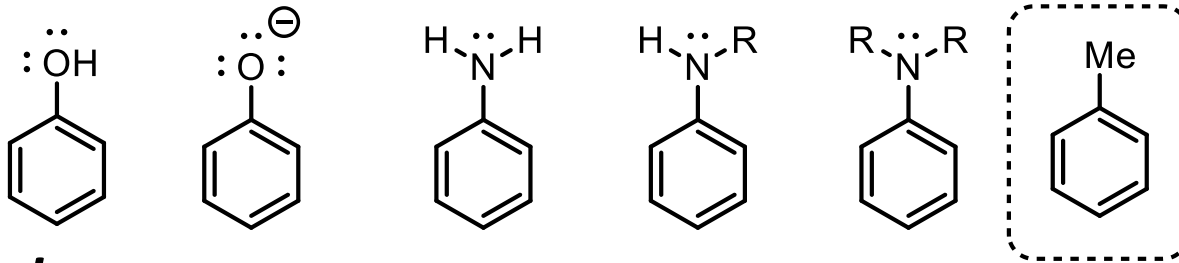


Grup activant o desactivant? - una regla senzilla per decidir

Activadors

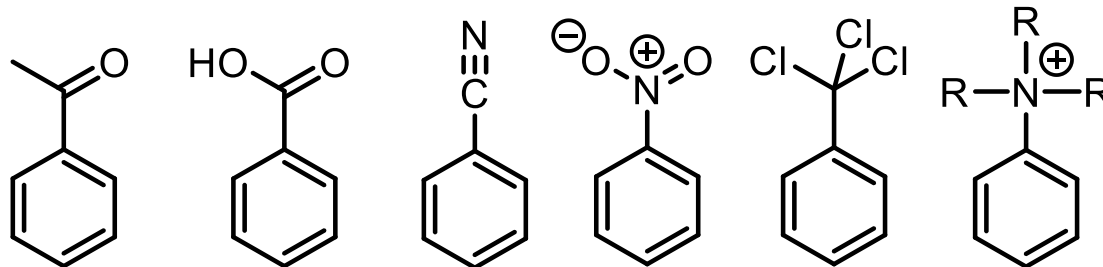
Els activadors donen càrrega negativa a l'anell per fer-lo més negatiu (ric en electrons = millor nucleòfil).

Per tant, hem de buscar un parell d'electrons solitari a l'àtom connectat directament a l'anell (nota: l'excepció són les cadenes alquils)



Desactivadors

Els desactivadors treuen els electrons de l'anell aromàtic fent-lo més pobre en electrons (menys nucleòfil). Hem de buscar qualsevol àtom unit directament a l'anell aromàtic sense un parell d'electrons. Si l'àtom també té una càrrega positiva o àtoms fortament electronegatius units, serà encara més pobre en electrons.



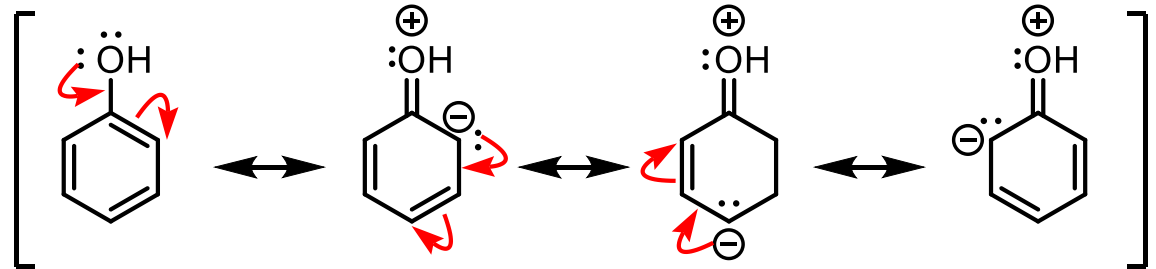
Identificació d'activadors i desactivadors

En aquesta secció, aprendrem a predir-ho, de manera que no haureu de memoritzar les característiques de tots els grups possibles. Passarem per això de manera metòdica:

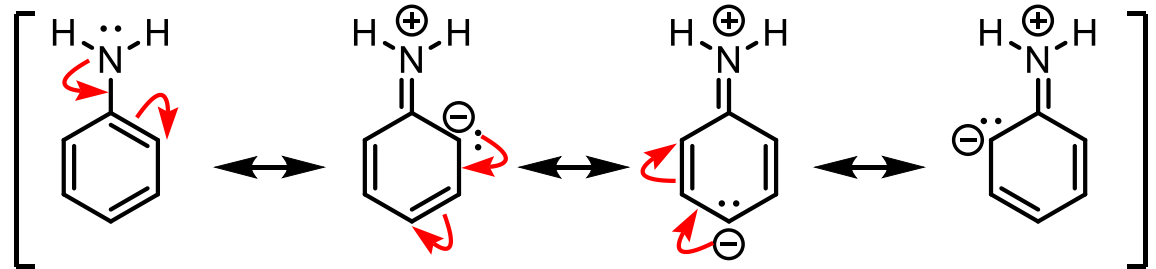
Activadors forts

Els activadors forts són grups que tenen un parell solitari al costat de l'anell aromàtic.

Per exemple quan un grup OH està connectat a l'anell, hi ha un parell solitari al costat de l'anell, que dóna lloc a les següents estructures de ressonància:



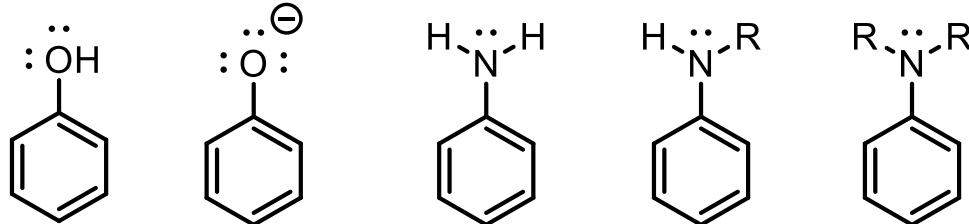
quan el grup = NH₂ dóna lloc a les següents estructures de ressonància:



ACTIVATORS Forts

Característica comuna:

Parell solitari al costat de l'anell

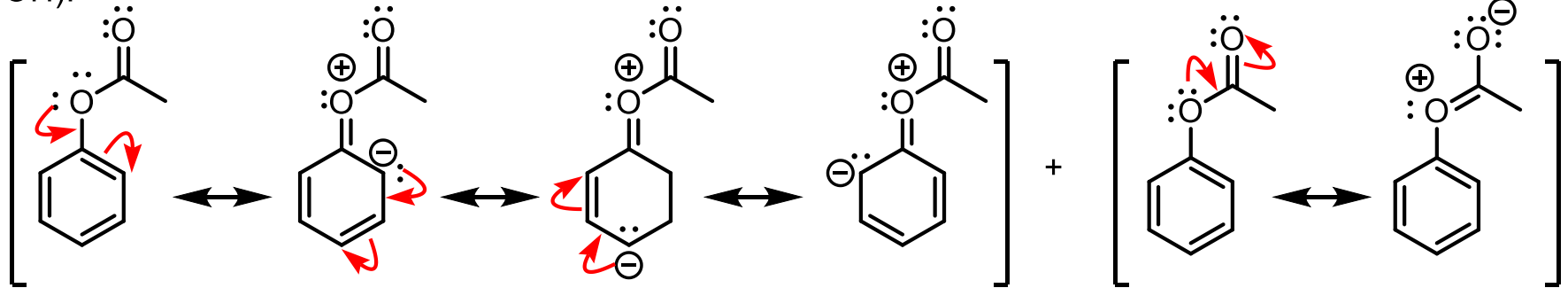


Activadors moderats

Els activadors moderats són grups que tenen un parell solitari al costat de l'anell, PERÒ aquest parell solitari ja està parcialment lligat en ressonància.

Per exemple, tingueu en compte el grup següent:

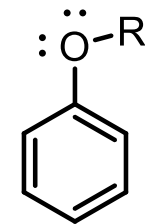
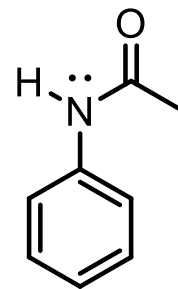
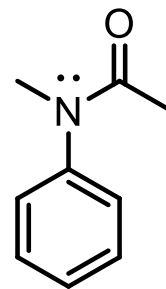
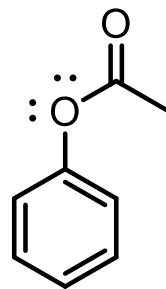
Aquest compost té totes les estructures de ressonància que col·loquen la densitat d'electrons a l'anell (igual que ho fa un grup OH):



PERÒ hi ha una estructura de ressonància addicional, que té la densitat d'electrons fora de l'anell:

Característica comuna:

Parell solitari al costat de l'anell. Però lligat en la ressonància fora de l'anell també

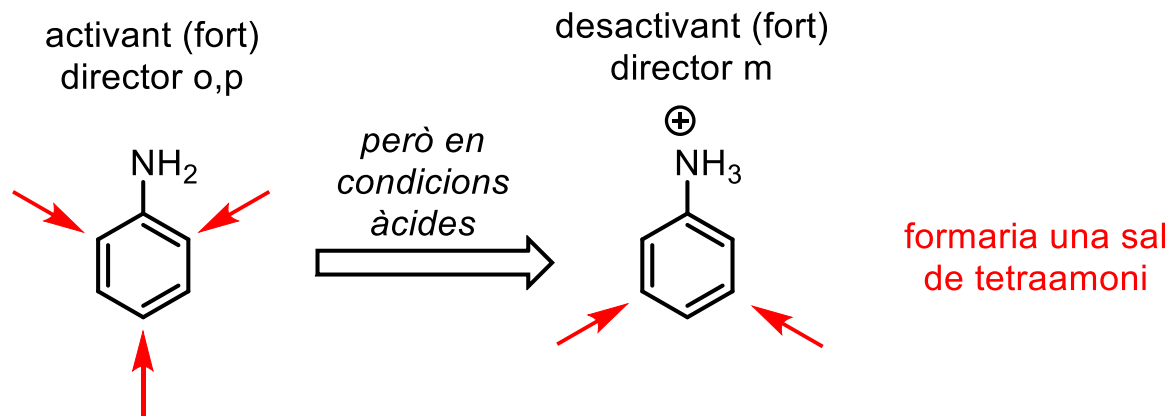


No s'adapta a aquest patró

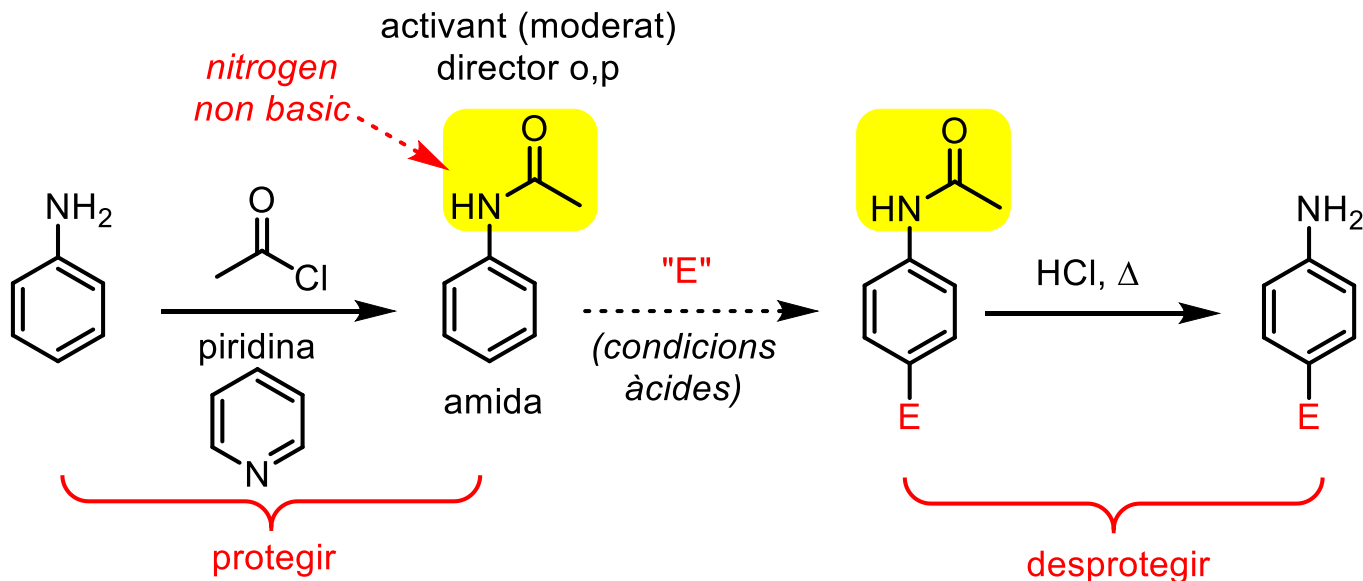
ACTIVATORS Moderats

Protecció i desprotecció d'anilines

Com que moltes reaccions de substitució es duen a terme en condicions àcides necessitem protegir l'amina (fer-la no bàsica) per no canviar la seva reactivitat



Podem protegir l'anilina temporalment i després realitzar altres reaccions i després recuperar l'anilina per hidròlisi àcida



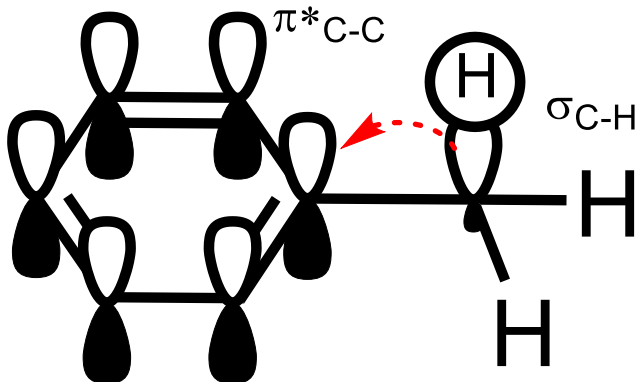
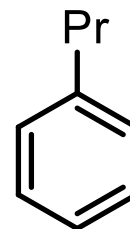
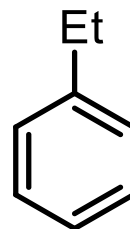
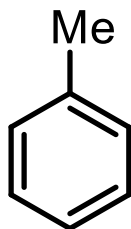
Activadors febles.

Els grups alquils (com ara metil, etil, propil, etc.) són activadors febles perquè donen densitat d'electrons a l'anell mitjançant hiperconjugació (un efecte feble).

Característica comuna:

*donen densitat d'electrons
a l'anell
mitjançant hiperconjugació*

Activadors febles



hiperconjugació:
*donació de densitat d'electrons a
partir del enllaç C-H del grup alquil*



*als orbitals del sistema pi
no enllaçants*

Desactivadors febles.

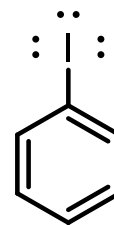
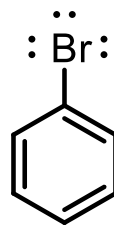
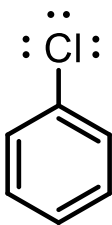
Els desactivadors febles són els halògens. Ja hem vist que els halògens són el cas en què la inducció supera la ressonància amb l'efecte que un halogen és retirar la densitat d'electrons de l'anell). Per tant, hem vist que els halògens són desactivadors.

Igualment, la competència entre inducció i ressonància (en el cas dels halògens) és una competència estreta, de manera que els halògens només es desactiven dèbilment.

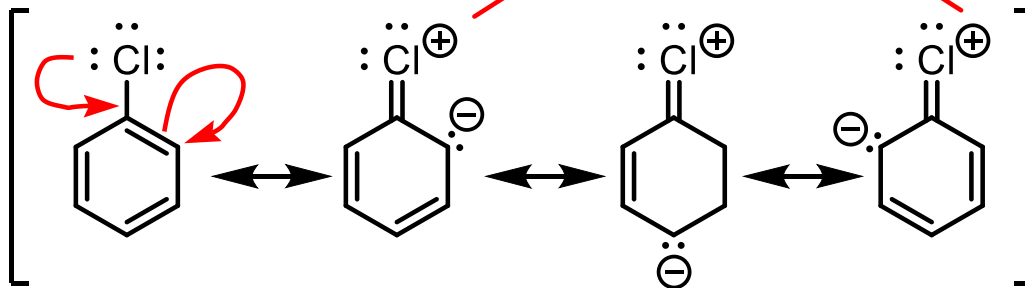
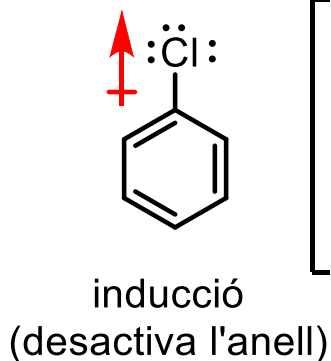
DEACTIVATORS *Febles*

Característica comuna:

Halogen



*àtom electronegatiu
no li agrada càrrega positiva*



aquestes estructures
no contribueixen
significativament



*llavors ressonància
NO supera la inducció*

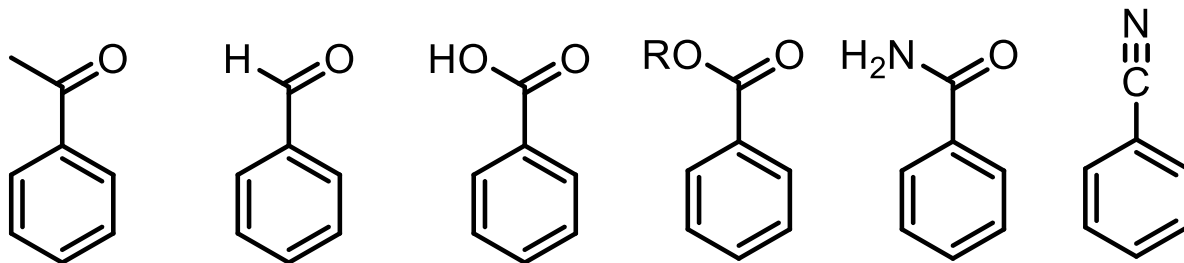
Desactivadors moderats.

Els grups que retiren la densitat d'electrons de l'anell mitjançant ressonància són desactivadors moderats.

DESACTIVADORS Moderats

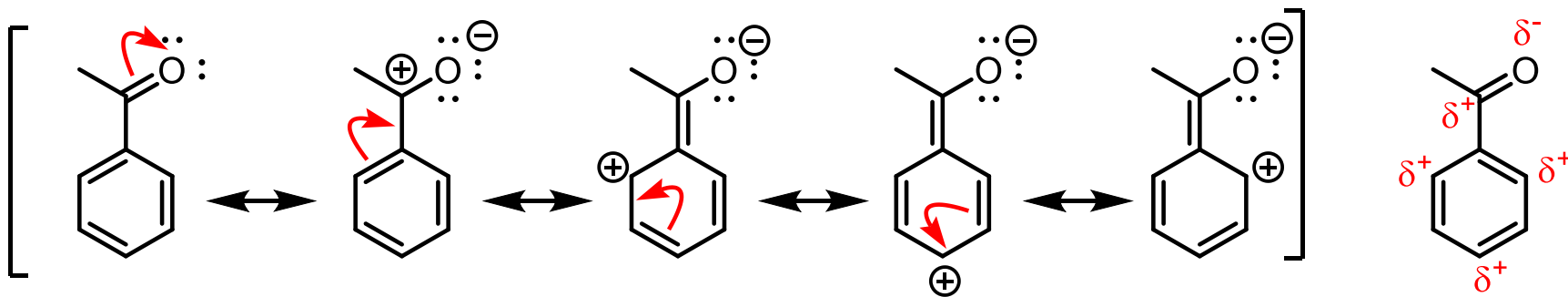
Característica comuna:

Enllaç Pi a un àtom
electronegatiu
(al costat de l'anell)



Per exemple: Aquest grup no té un parell solitari al costat de l'anell (per tant, no és un activador). Però sí que té un enllaç pi al costat de l'anell, donant lloc a les següents estructures de ressonància:

:



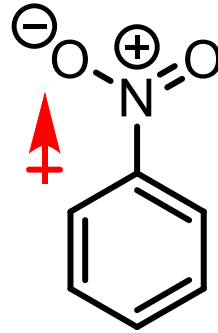
Desactivadors forts

I ara per a la darrera categoria: desactivadors forts. Hi ha alguns grups funcionals comuns que entren en aquesta categoria

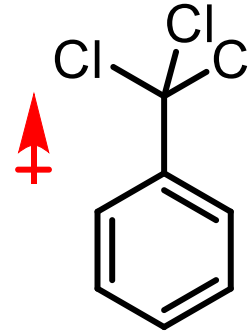
Característica comuna:

càrrega positiva o àtoms electronegatius múltiples sobre l'àtom unit a l'anell

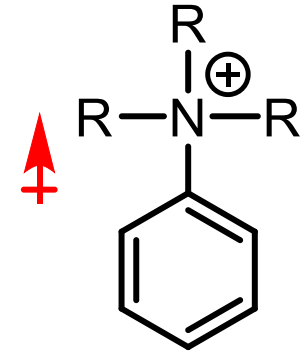
DESTACTIVADORS forts



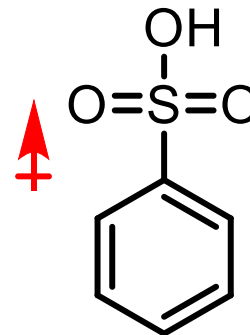
nitro



triclorometil

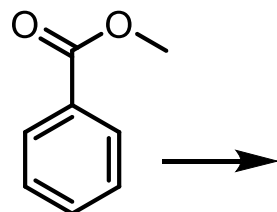
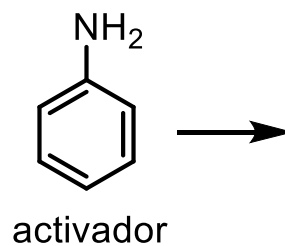
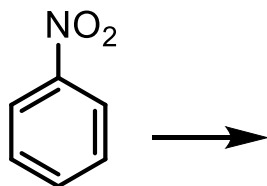
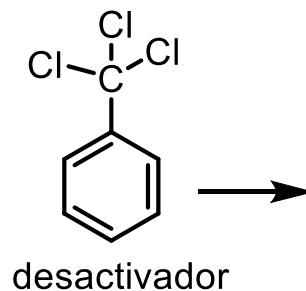
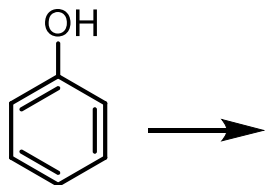
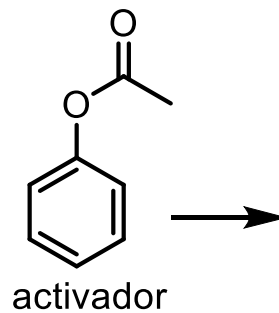
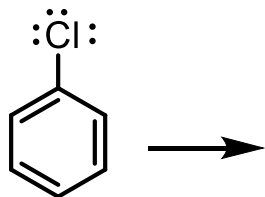


sal d'amoni



sulfonil

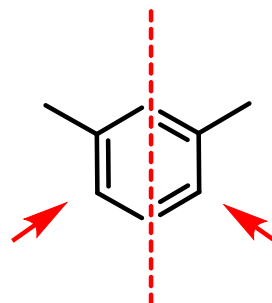
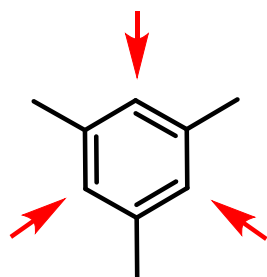
Prediu on s'afegirà l'electròfil amb els següents substituents a l'anell



desactivador

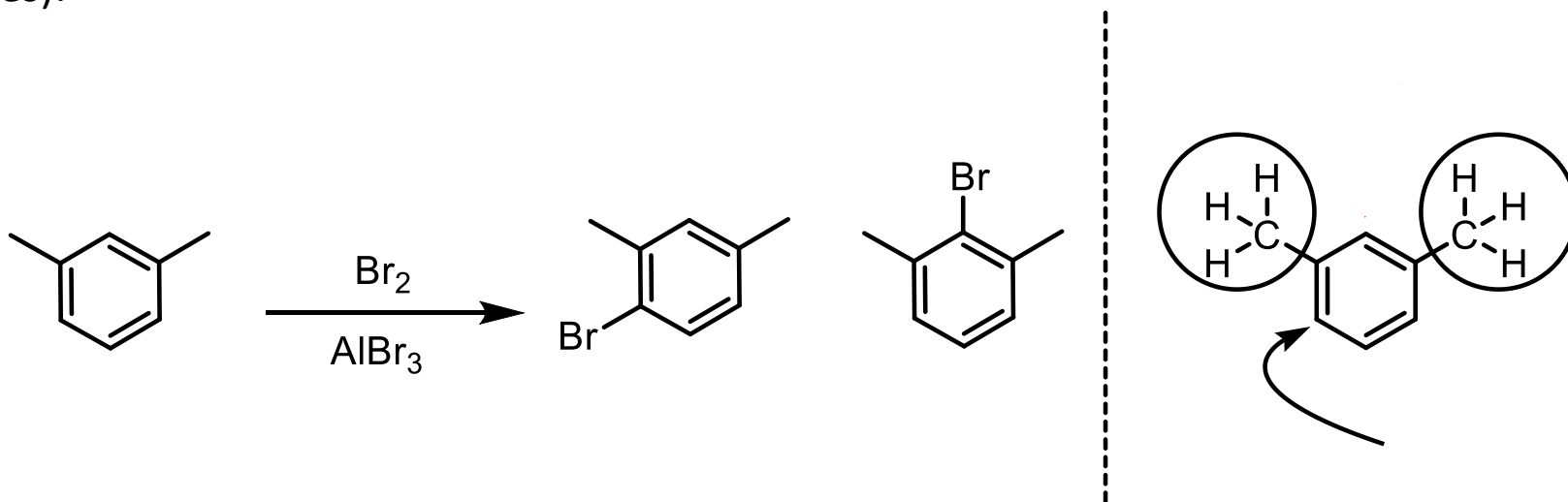
Efectes estèrics de 2 grups

Fins ara hem vist els efectes estèrics d'un grup sobre un anell. Però, què passa quan tenim dos grups en un anell. Per exemple, considerem els efectes directius d'aquest compost:



atacar qualsevol d'aquestes 2 posicions donaria el mateix producte

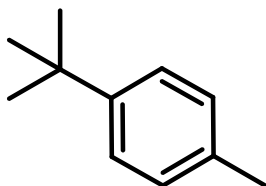
Per tant, si bromem aquest compost, esperarem obtenir només dos productes (en lloc de tres):



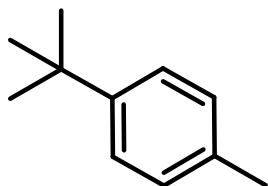
Efectes estèrics determinen el resultat quan els substituents resulta en un empat

Que passa quan tenim un anell de benzè disubstituint on els factors electronics dels dos grups no donen cap preferència entre els possibles llocs:

efectes directius
del grup terc-butil

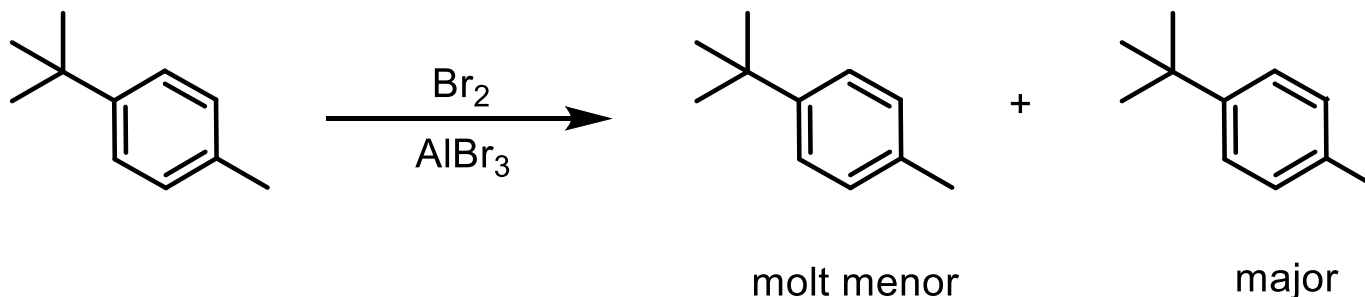


efectes directius
del grup metil

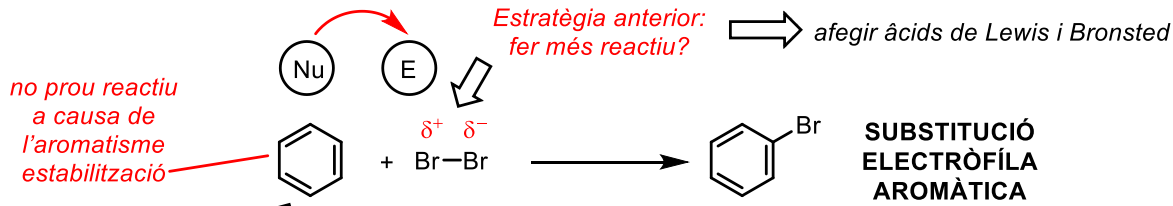


*Per tant, aquests dos grups
s'encaminen cap als quatre
punts potencials.*

- Quan considerem els factors electrònics, no veiem realment cap preferència entre els possibles espots.
- No obstant això, quan considerem **factors estèrics**, observem que el grup terc-butil és molt gran en comparació amb el grup metil. Com a resultat, observem els productes següents:

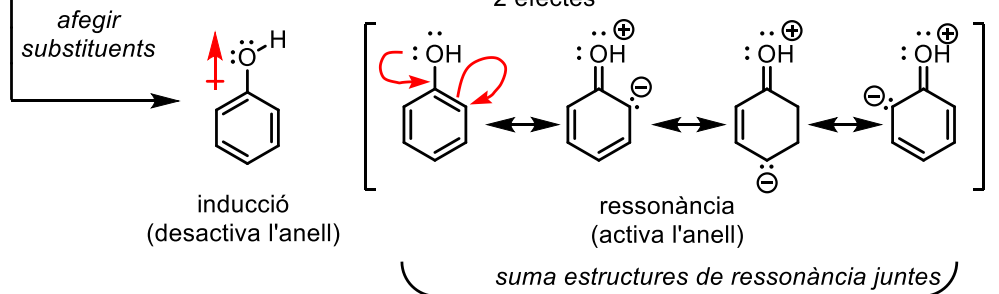


Resum de Classe 2.10: Substitució electròfila aromàtica en benzens monosubstituïts:

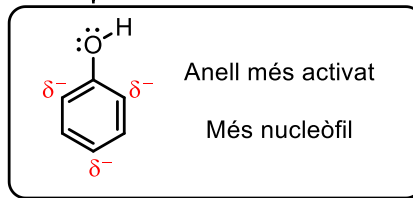


Estratègia alternativa: fer que l'anell sigui més reactiu

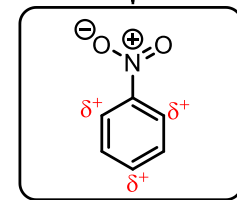
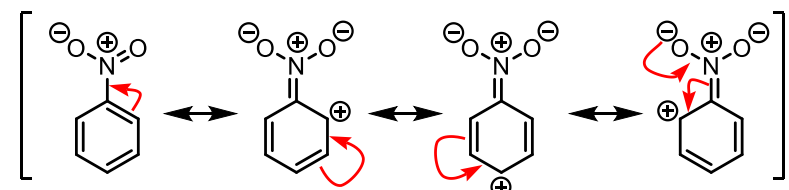
Millor nucleòfil



La ressonància sol ser més forta factor que la inducció



Ressonància i inducció treballar junts per desactivar l'anell



ACTIVANT

DESACTIVANT

àtom electronegatiu no li agrada càrrega positiva

