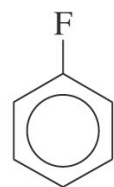


Bentzeno eta konposatu aromatiko ordezkapen elektrozalea

(I) Bentzenoa eta konposatu aromatikoak

◆ Bentzeno-Deribatuen Nomenklatura

➔ Zenbait deribatu mono-ordezkatuetan *bentzeno* atzikia erabiltzen da



Fluorobenzene



Chlorobenzene

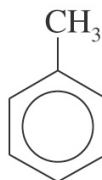


Bromobenzene

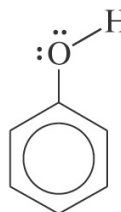


Nitrobenzene

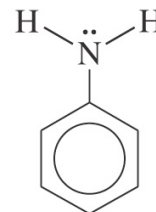
➔ Beste batzuetan izen berri bat hartzen da



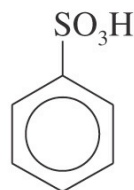
Toluene



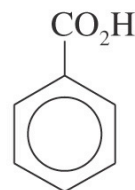
Phenol



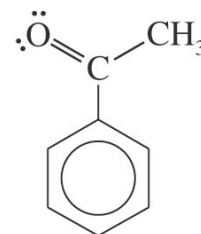
Aniline



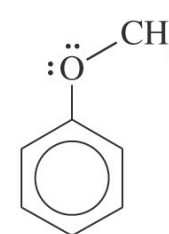
Benzenesulfonic acid



Benzoic acid

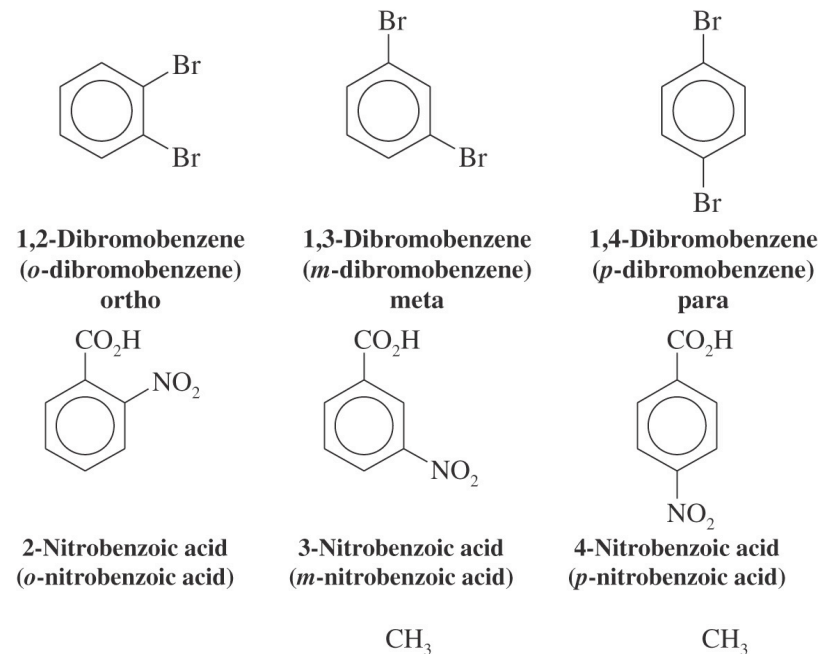


Acetophenone

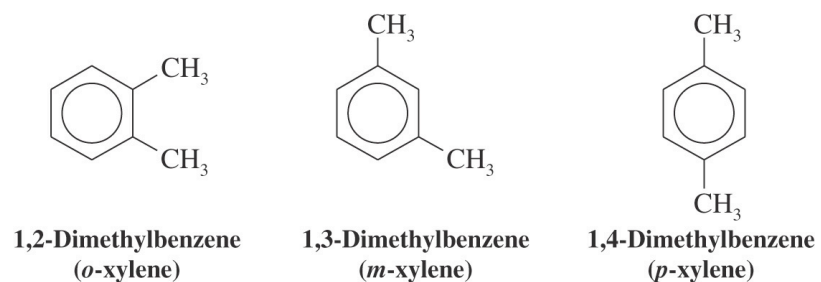


Anisole

➔ Bi ordezkataile daudenean beraien kokapena *orto*, *meta* eta *para* (*o*, *m*, *p*) aurrizkiekin adieraz daiteke, edo-ta dagozkien zenbakien bidez

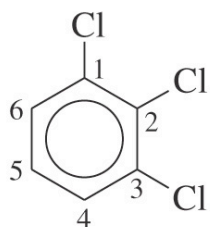


➔ Dimetil ordezkatuak *xileno* izenez ezagutzen dira

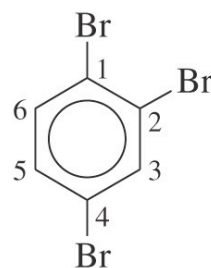


➔ **Bi ordezkataile baino gehiago dagoenean zenbaki kokatzaileak erabiltzen dira**

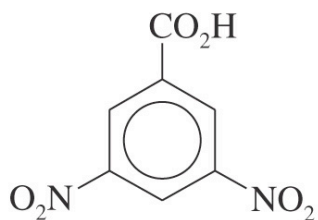
- ★ Zenbaki txikienak ematen dituen aukera erabiliko da
- ★ Ordezkataileak alfabetoaren arabera izendatuko dira ordenean
- ★ Ordezkataileetako batek izena aldatzen badio eraztunari, orduan bere kokapenari 1 zenbakia dagokio



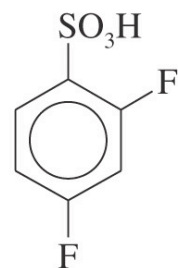
1,2,3-Trichlorobenzene



1,2,4-Tribromobenzene
(not 1,3,4-tribromobenzene)



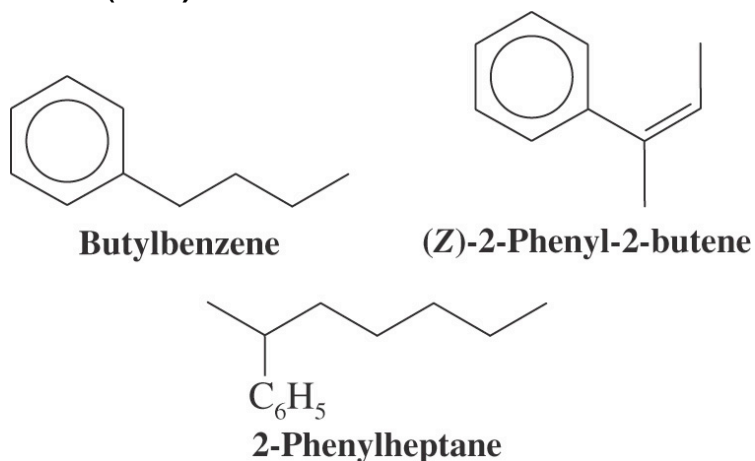
3,5-Dinitrobenzoic acid



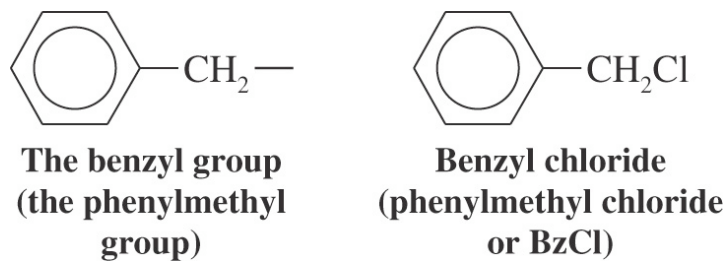
2,4-Difluorobenzenesulfonic acid

➔ C_6H_5 - taldea *fenilo* izendatzen da ordezkatzaille moduan aurkitzean

- ★ Labur daiteke ondorengo ikurrez: Ph or Φ
- ★ Kate alifatiko ase eta bentzeno eraztuna molekula berean aurkitzen direnean, bietatik karbono kopuru gehien duenak emango dio izen nagusia (bestea talde ordezkatzaille bezela izendatuz)
- ★ Kate alifatikoa asegabea bada orduan bentzeno eraztuna ordezkatzaille bezela izendatuko da (*fenil*)

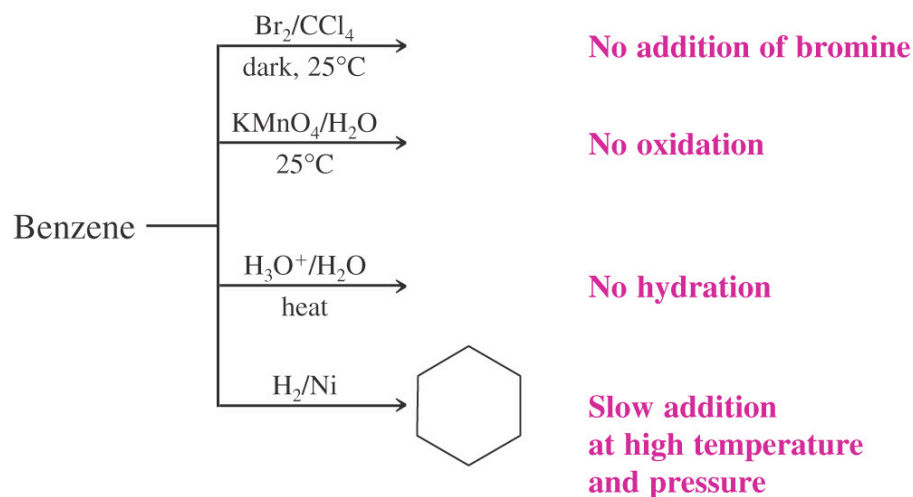


➔ *Fenilmetil* taldea *bentzil* izendatzen da (laburki *Bz*)



◆ Bentzenoren erreakzioak

- ➔ Nahiz asegabetasun handia izan ($\Omega=4$) ez ditu ematen alkenoek ohiko dituzten erreakzioak: adizioa eta oxidazioa



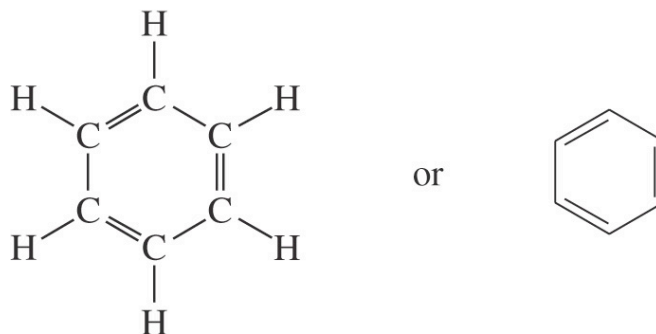
- ➔ Bentzenoak bromoarekin erreakzionatzen du *Lewis-en azido* batek eraginda, baina *ordezkapena* ematen du eta ez adizioa

★ Bentzenoak produktu monobromatu bakarra ematen du, zera adieraziz: dauzkan 6 C-H loturak baliokideak (bereiz-ezinak) direla



◆ Kekule-ren egiturak

➔ Kekule-k azaldu zuen bentzenoaren lehen egitura arrazoizkoa



The Kekulé formula for benzene

➔ Proposamenak karbono-karbono lotura bakunak eta bikoitzak tartekatuak erakusten ditu

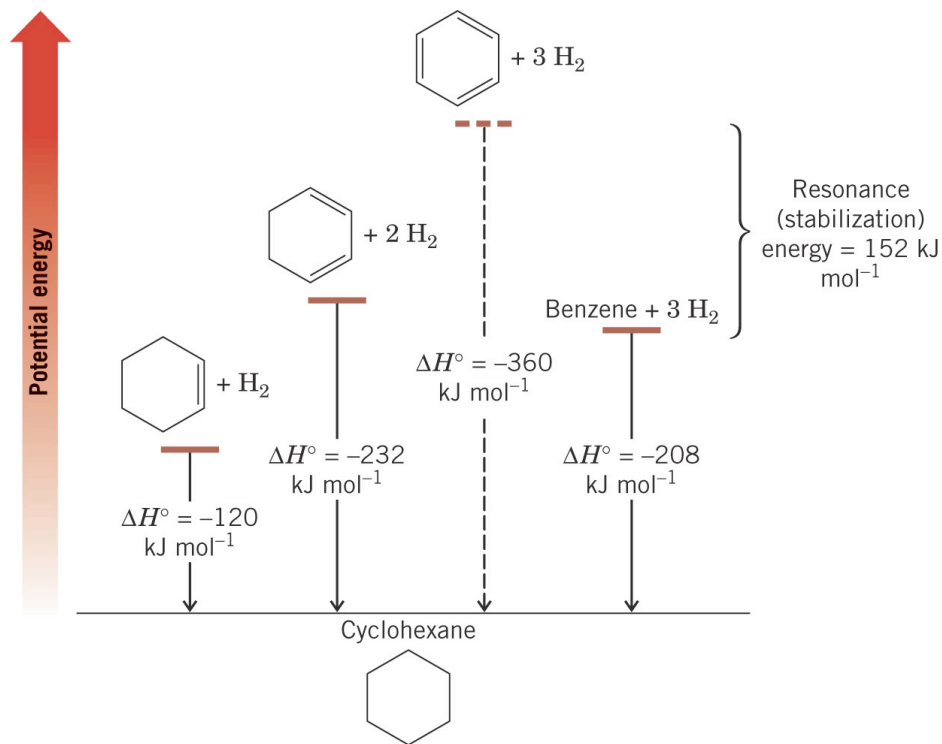
- ★ Horrela balitz, bi 1,2-dibromobentzeno bereiztu beharko genituzke, baina bakarra dago
- ★ Kekule-ren ustez bakarra “ikusten” da zeren bien arteko oreka azkarra dago. Gaur badakigu hori ez dela horrela



◆ Bentzenoren egonkortasuna

➔ “Ziklohexatrieno” egitura bati dagokion egonkortasuna baino askoz handiagoa dagokio bentzenori

- ★ Balitzko ziklohexatrieno batentzat aurrikusitako hidrogenazio-beroa -360 kJ mol^{-1} da (3 bider ziklohexenoarena, -120 kJ mol^{-1})
- ★ Bentzenoari esperimentalki neurtutako hidrogenazio-beroa -208 kJ mol^{-1} da, hau da, 152 kJ mol^{-1} egonkorragoa balitzko ziklohexatrienorena baino
- ★ Diferentzia horri erresonantzi energia deitzen zaio

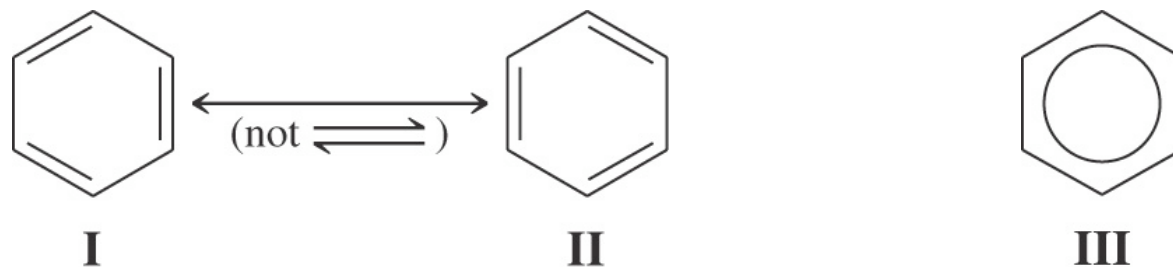


◆ Bentzenoren Egiturari Buruzko Gaurko Teoriak

● Erresonantzia eta Bentzenoren Egitura

➔ I eta II egiturak ekarpen bera dute benetazko bentzenoren egituren

- ★ Bi erresonantzi-egitura baliokide horiek ematen diote egonkortasuna
- ★ Karbono-karbono lotura-luzera 1.39 Å da, hau da bi sp^2 karbonoen arteko lotura bakunaren (1.47Å) eta bikoitzaren (1.33 Å) tartekoa
- ★ Erresonantzia-hibridoa sarritan zirkulu batez hexagono baten barruan adierazten da (III)

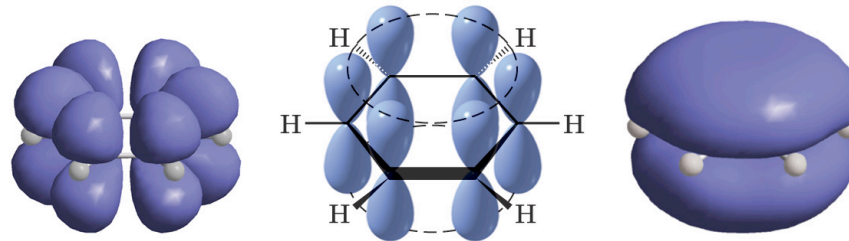


● Bentzenoren Egituraren Orbital Molekularren Azalpena

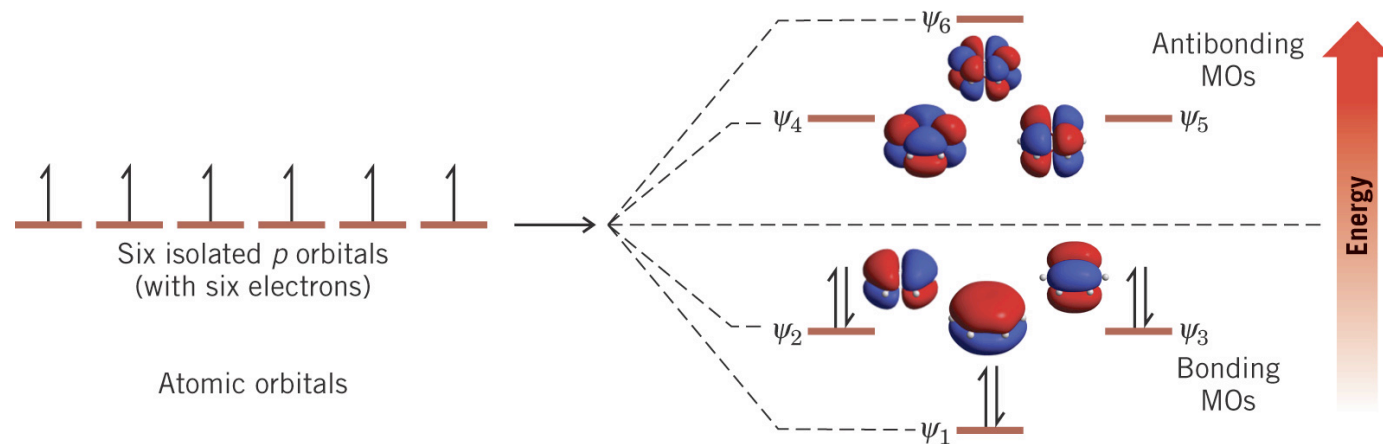
➔ Bentzenon 6 karbono sp^2 hibridazioa dutenak daude p orbitalekin

(a)

- ★ Orbital p horiek gainezartuta aurkitzen dira eraztunean zehar (b) orbital molekular lotzaile bat emanez zeinek elektroi dentsitatea eraztunaren planoaren goian eta behean azaltzen duen (c)

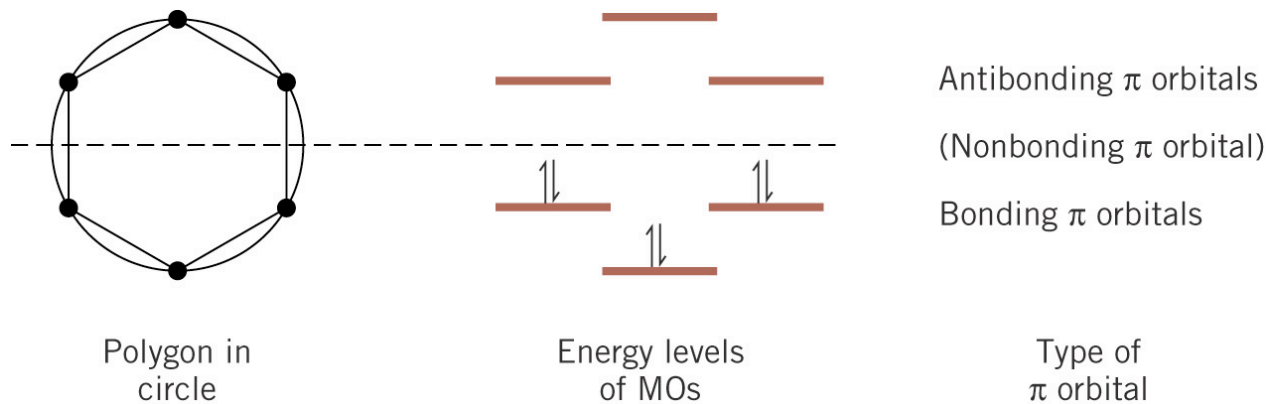


➔ Bentzenok σ ^(a) π ^(b) orbital molekular ditu



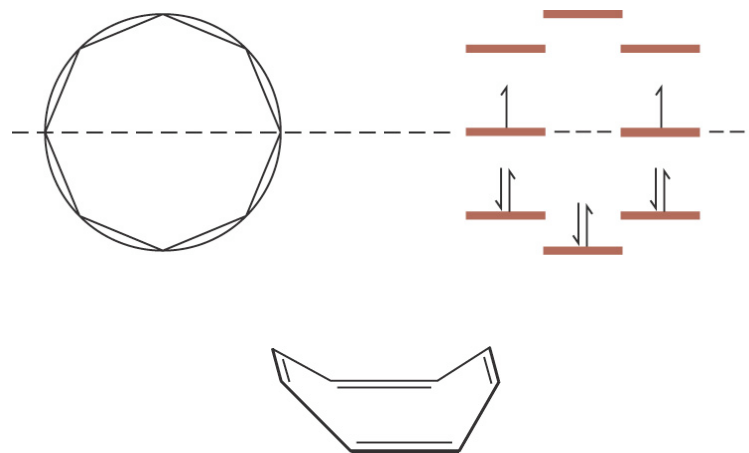
◆ Huckel-en Araua: $4n+2\pi$ Elektroi Araua

- ➔ Eratzun monozikliko lauak p orbitaleko sistema jarraia eta $4n + 2\pi$ elektroi dituztenak aromatikoak dira ($n = 0, 1, 2, 3$ etab)
 - ★ Konposatu aromatikoek erresonantzia-egonkortasun handia dute
 - ★ Bentzenoa aromatikoa da: laua da, ziklikoa, karbono bakoitzean p orbital bat du eta 6π elektroi ($n=1$)
- ➔ *Poligono-eta-zirkulua metodoa*-k p orbital jarraiek osaturiko eratzunetan orbitalen energia erlatiboa azaltzeko balio du
 - ★ Eratzunari dagokion poligonoa zirkuluan barneratzen da ertz bat beruntz zuzenduz
 - ★ Zeharkako zuzen bat pasa arazten da poligonoaren ertzek eta zirkuluak bat egiten duten bi puntuetatik; lerro horrek atomoen π orbital ez-lotzaileen energia-maila adieraziko luke
 - ★ Zirkuluaren erdiz-erdiko zeharkako lerro zuzen batek orbital lotzaileen eta anti-lotzaileen arteko muga azaltzen du
- ➔ Bentzenok 3 orbital lotzaile eta 3 anti-lotzaile ditu
 - ★ Orbital lotzaile guztiak beteak daude eta ez dago elektroirik anti-lotzaileetan; Bentzenok elektroi lekutugabekoen geruza itxi bat du eta oso egonkorra da



➔ **Ziklooktatetraenok bi orbital ez-lotzaile ditu, bakoitza elektroibanarekin**

★ Konfigurazio hau nahiko ezegonkorra da; egonkorragoa bihurtzeko, zizlooktatetraenok lau ez den egitura hartzen du π lotura lekutuekin



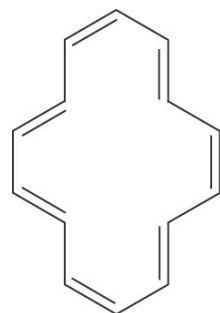
● Anulenok

➔ Anulenok konposatu monoziklikoak dira lotura bakunak eta bikoitzak tartekatuak azaltzen dituztenak

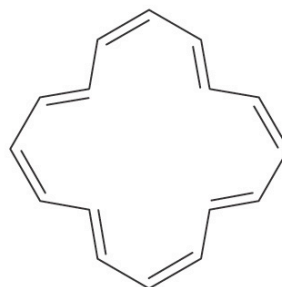
- ★ Anulenok izendatzeko zenbaki bat kortxete artean erabiltzen da, horrela eraztunaren atomo-kopurua adieraziz
- ★ Bentzenoa bera [6]anulenoa eta ziklooktatetraenoa [8]anulenoa izango lirateke
- ★ Anulenok aromatikoak dira baldin eta lauak badira eta $4n+2\pi$ elektroi dituzten

➔ [14] eta [18]anulenok aromatikoak dira ($4n+2$, non $n= 3,4$)

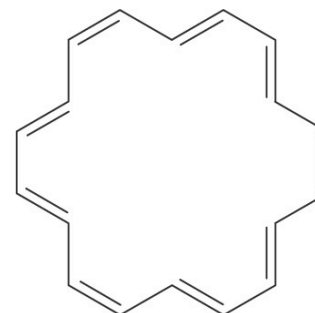
- ★ [16] anulenoa ez da aromatikoa



[14]Annulene
(aromatic)



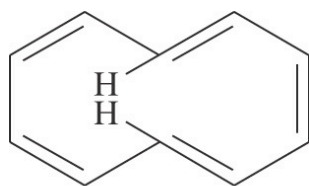
[16]Annulene
(not aromatic)



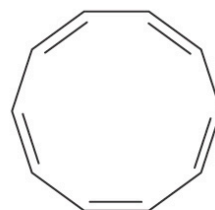
[18]Annulene
(aromatic)

➔ **Ondorengo hiru [10]anulenok aromatikoak izan beharko luteke, baina ezinezkoa dute egitura laua hartzea**

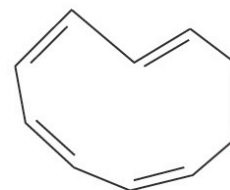
- ★ 4 molekula ezinezkoa du bi hidrogenoen arteko enbarazoarengaitik
- ★ 5 eta 6 molekulek ezinezkoa dute, horretarako loturen arteko angeluak asko behartu beharko liratekelako



4



5



6

[10]Annulenes

None is aromatic because none is planar.

➔ **Ziklobutadienoa [4]anulenoa da eta ez da aromatikoa**

- ★ Ez du $4n + 2$ araua betetzen eta oso ezegonkorra da

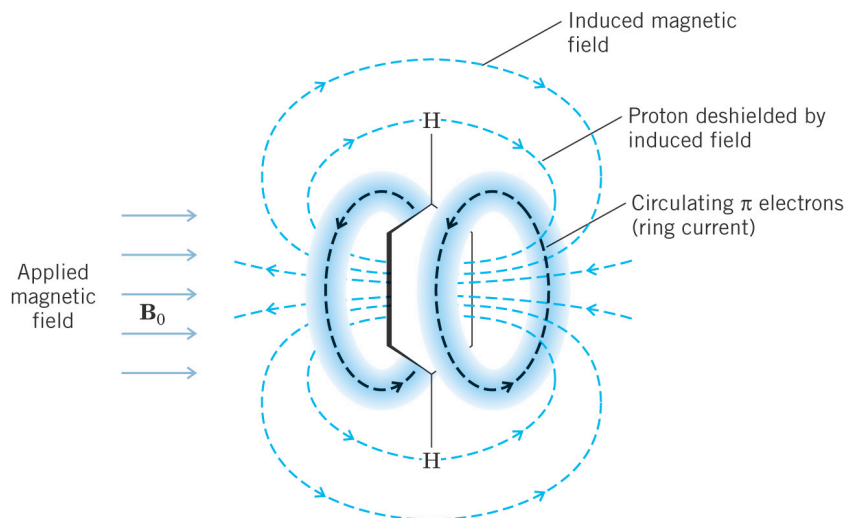


Cyclobutadiene
or [4]annulene
(*not aromatic*)

- **EMN espektroskopia: Konposatu Aromatikoetako Elektroi-Deslokalizazioaren Adierazle**

- ➔ **Bentzenoa eremu magnetikopean ipintzean bere π -elektroiek eragindako eraztun-korrontea sortzen dute, protoienganako eremu magnetikoa haundituz**

- ★ Ondorioz, bentzenoren protoiak magnetikoki desbabestuak daude (singletea ematen dute δ 7.27 ppm-tara)

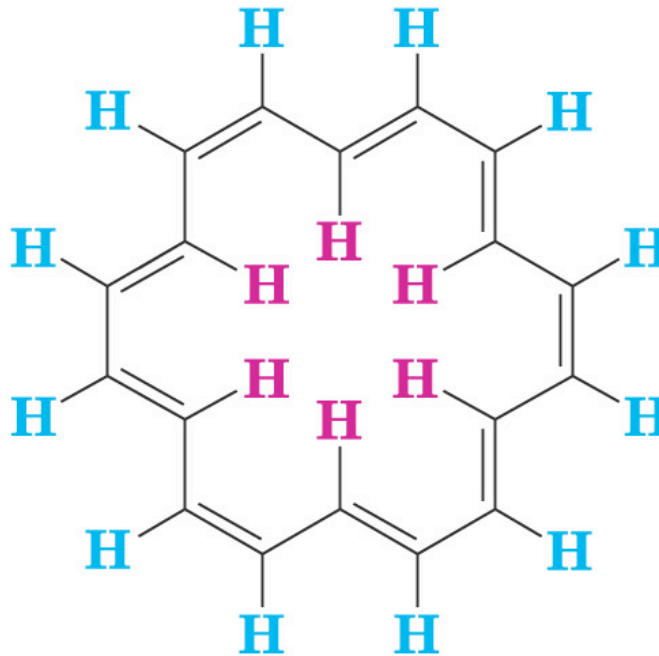


- ➔ **Eraztun aromatikoen kanpokaldeetan kokatzen diren protoiak orokorrean oso desbabestuak daude**

- ★ Desbabespena aromatizitatearen adierazgarri fisikoa da

➔ Sistema aromatikoa eraztun-korronteek babestutako espazio-guneak ere eragiten dituzte (kontrako efektua)

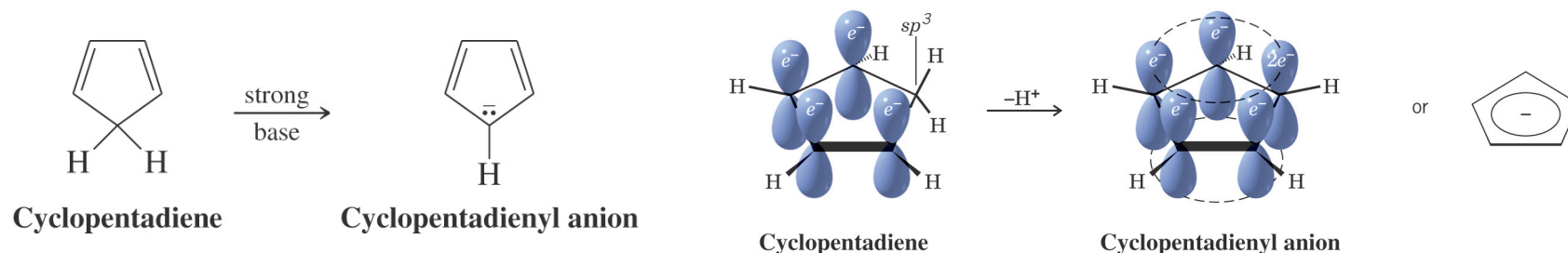
- ★ Anuleno handietan barne-protoiak babestuta egon ohi dute
- ★ [18]anulenoan kanpokaldeko protoiak δ 9.3 ppm-tan azaltzen dira, aldiz barnealdekoak δ -3.0 ppm-tan (oso-oso babestuta)



● Ioi Aromatikoak

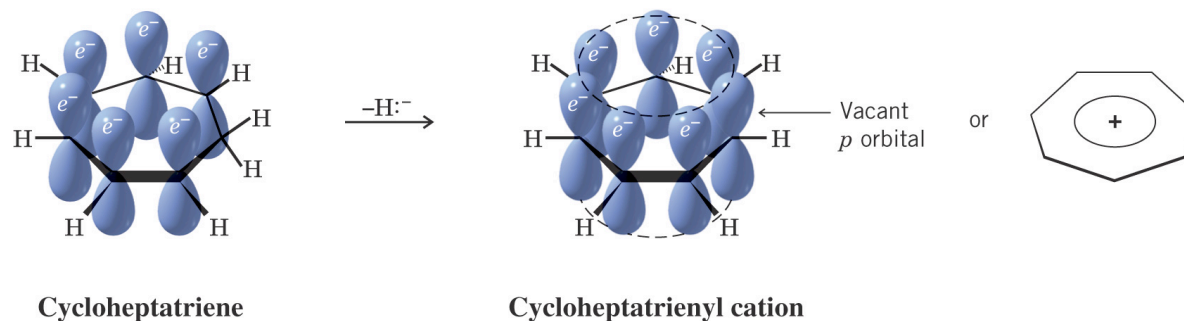
➔ Ziklopentadienoa arrats azidoa da ($pK_a = 16$), protoi bat askatzerakoan ematen duen ziklopentadienilo anioia aromatikoa delako

★ Baieztatu anioiak $4n + 2$ araua betetzen duela



➔ Zikloheptatrienoa ez da aromatikoa bere π elektroiak ez daudelako eraztunean barraiaturik (tarteko sp^3 -hibridazioa duen CH_2 taldeak galerazten du)

★ Hidruroa galduz, ordea, aromatikoa den zikloheptatrienilo (tropilio) katioia sortzen da



● Konposatu Aromatikoak, Antiaromatikoak eta Ez-Aromatikoak

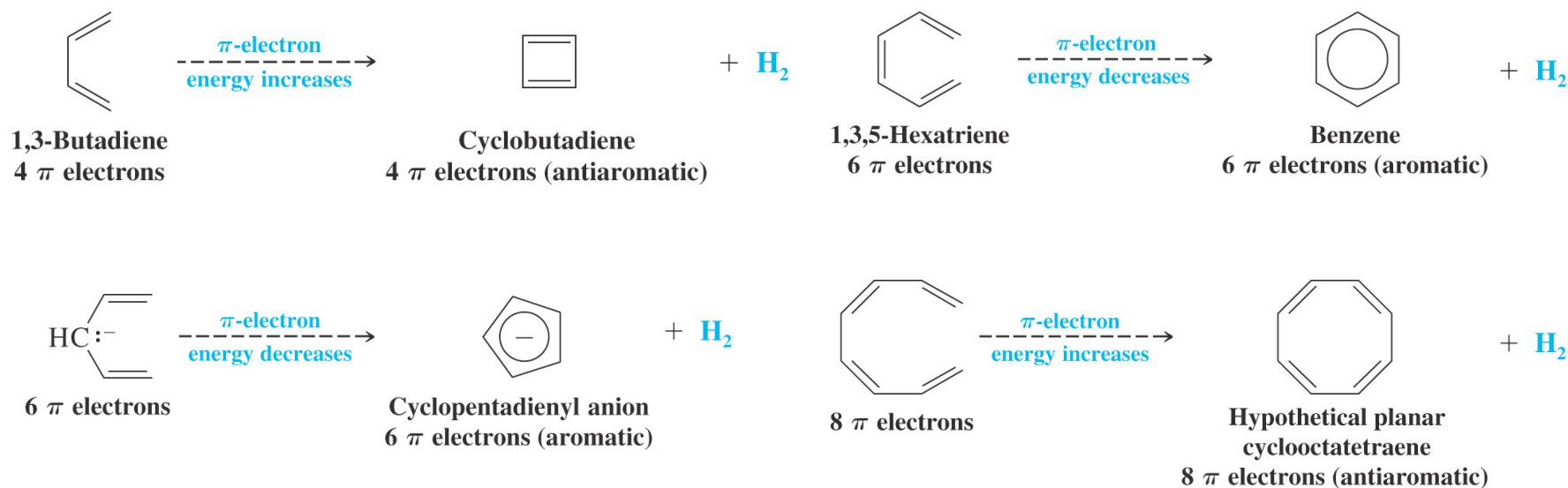
➔ Adibide neurgarri on bat anuleno ziklikoak dira; p -elektroi-energia alderatzen da anulenen eta dagokion kate irekian:

- ★ Eratzunarena txikiagoa bada: aromatikoa
- ★ Eratzunarena berdina bada: ez-aromatikoa
- ★ Eratzunarena handiagoa bada: anti-aromatikoa

➔ Bentzenoa eta ziklopentadienilo anioia aromatikoak dira

➔ Ziklobutadienoa anti-aromatikoa da

- ★ Ziklooktatetraenoa laua balitz, anti-aromatikoa izango litzateke

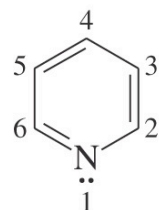


◆ Konposatu Aromatiko Heteroziklikoak

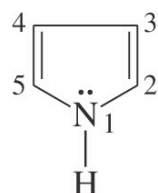
➔ Heterozikloek karbonoa ez den beste elementuren bat dute zikloan

➔ Adibide batzuk:

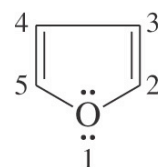
★ Atomoen zenbatzea beti heteroatomotik hasten da



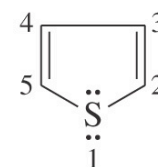
Pyridine



Pyrrole



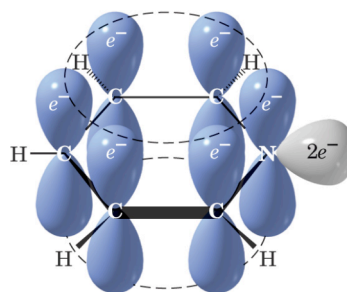
Furan



Thiophene

➔ Piridinak sp^2 hibridazioko nitrogenoa du

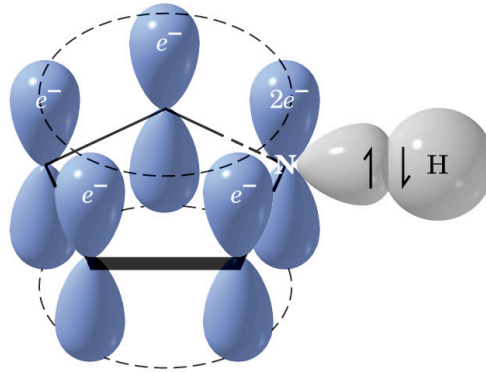
- ★ Nitrogenoaren p orbitala eraztun aromatikoa π sistemaren parte da
- ★ Nitrogenoaren elektroibikote ez-konpartitua eraztuneko p orbitalekiko perpendikularra den sp^2 orbitalean kokatzen da
- ★ Elektroibikote horrengatik, piridina basikoa da (protoiak har ditzake)



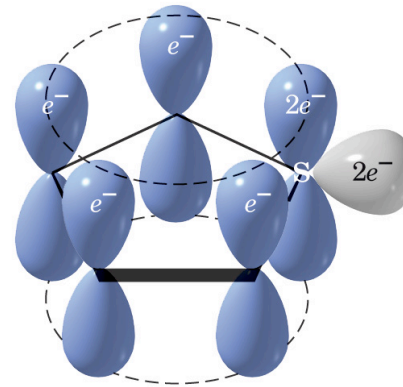
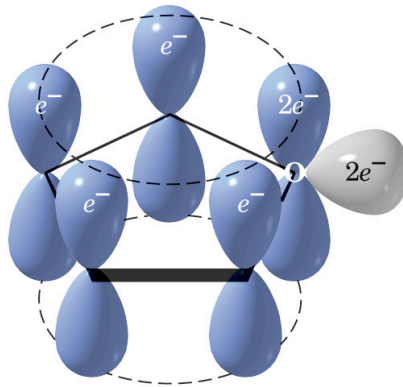
10. Gaia

➔ Pirrolean nitrogenoak sp^2 hibridazio du eta elektroi-bikotea p orbitalean dago

- ★ p Orbitalak bi elektroi ditu eta sistema aromatikoan parte hartzen du
- ★ Pirrolaren elektroi-bikotea sistema aromatikoaren parte da; beraz pirrola ez da basikoa



➔ Bai furanoan zein tiofenoan heteroatomoren elektroi-bikotea p orbitalean daude eta sistema aromatikoaren parte dira



◆ Konposatu Aromatikoaren Espektroskopia

● ^1H EMN Espektruak

➔ Bentzenoren protoiak oso desbabestuak daude eta δ 6.0/9.5 tartean agertzen dira

- ★ Eragindako eraztun-korrontearen eraginez kanpoko eremu magnetikoa handitu egiten da eta protoiak desbabestuagoak agertzen dira
- ★ Anuleno handietan barneruntz dauden protoiak oso babestuak daude eraztun-korrontearen eraginez

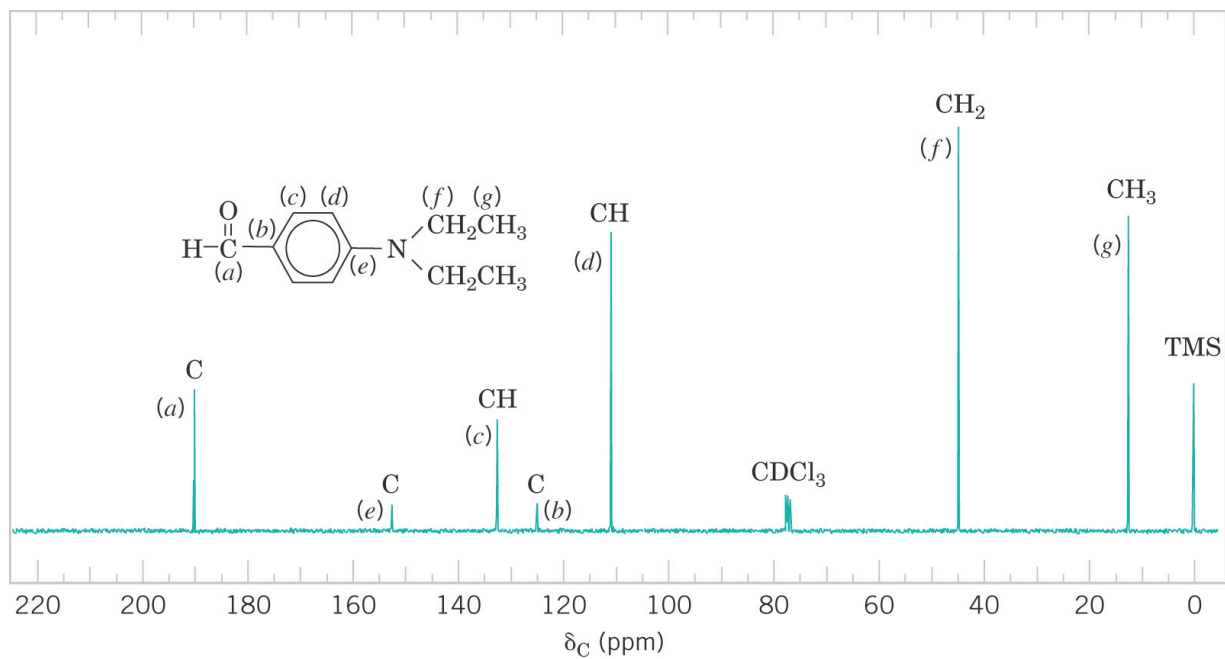
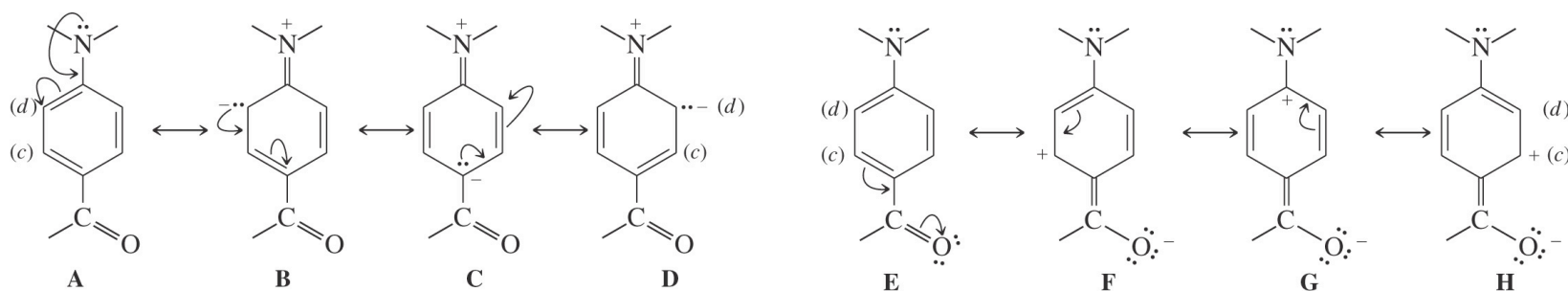
● ^{13}C EMN Espektruak

➔ Karbono aromatikoa δ 100-170 inguruan agertzen dira

- ★ DEPT espektruak adieraziko digu karbonoak protoi bati edo inori lotuak daudela

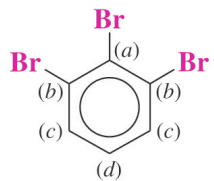
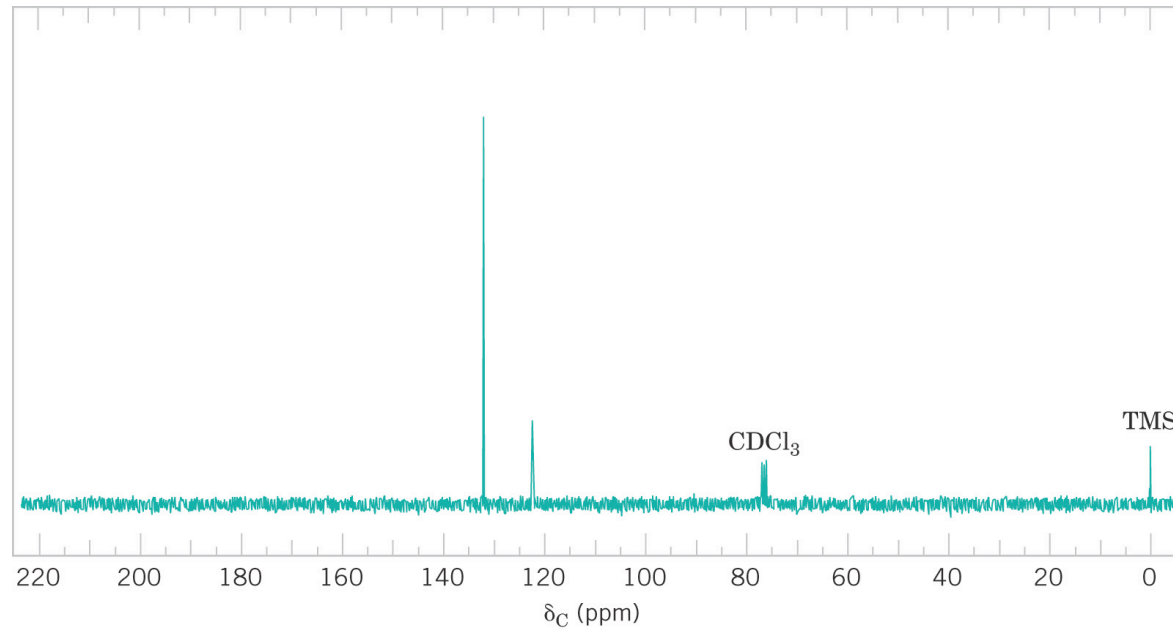
➔ Adibidea: 4-*N,N*-dietilaminobentzaldehida

- ★ Asignazioa egin daiteke kontutan izanik (d) karbonoek elektro-dentsitate handiago izango dutela (c) karbonoek baino, erresonantzi-egiturengaitik

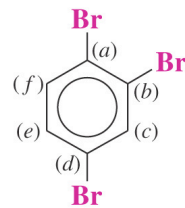


➔ **Formula molekularra edo masa-espektroskopiako datuak ezagutuz, ^{13}C EMN-k lagun diezakegu egitura asmatzen**

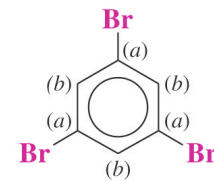
★ **Beheko espektrua azken isomeroari dagokio, zeinek bakarrik bi seinale azaldu behar dituen**



1,2,3-Tribromobenzene



1,2,4-Tribromobenzene



1,3,5-Tribromobenzene

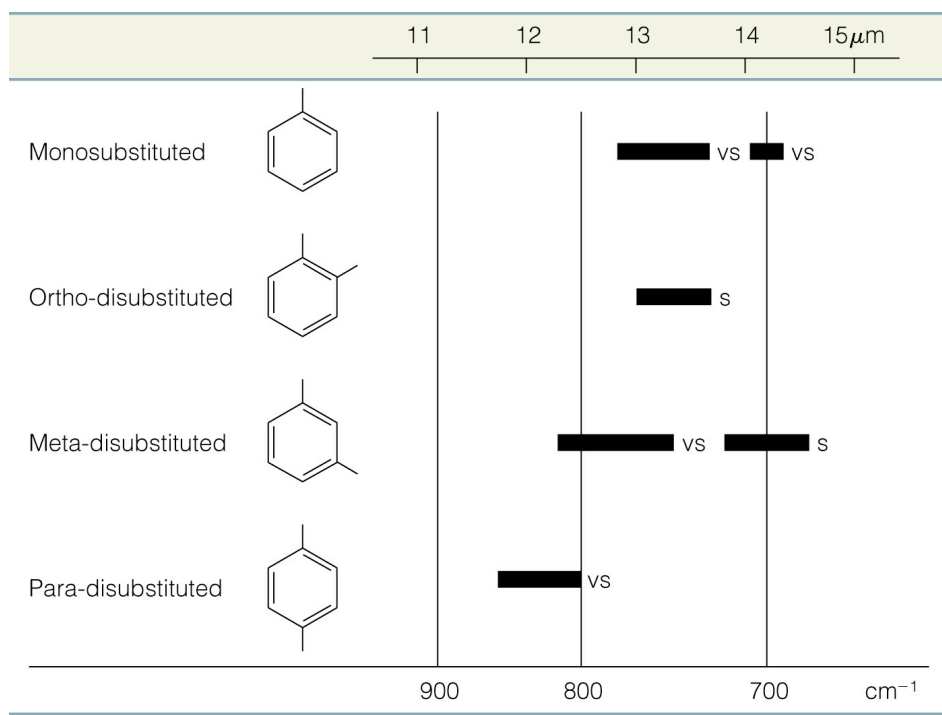
● Bentzeno Ordezkatuen Infragorri Espektrua

➔ Maiztasun ezaugarrienak

- ★ C-H Stretching (tentsioa) 3030 cm^{-1} inguruan
- ★ Eratzunaren stretching dardarketek $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ inguruan bat eta bi banda 1500 eta 1600 cm^{-1} inguruan eman behar dituzte

➔ Bentzeno mono-ordezkatuek bi absortzio sendo ematen dituzte $690\text{-}710\text{ cm}^{-1}$ eta $730\text{-}770\text{ cm}^{-1}$ inguruan

➔ Bentzeno di-ordezkatuek ondorengo absortzioak ematen dituzte



- **Konposatu Aromatikoen UM-I (UV-V) Espektruak**
 - ➔ Bentzeno deribatuek sendotasun ertaineko absortzio banda 205 nm inguruan eta ahulagoa 250-275 nm inguruan ematen dute
- **Konposatu Aromatikoen Masa Espektruak**
 - ➔ Alkil-bentzenoetan ioi nagusia m/z 91 da, hau da benzilo katioiarena ($C_6H_5CH_2^+$), zein tropilio ioira ($C_7H_7^+$) birmoldatzen den
 - ➔ Beste ioi garrantzitsua fenilo katioia da ($C_6H_5^+$)