

Bentzeno eta konposatu aromatiko ordezkapen elektrozalea

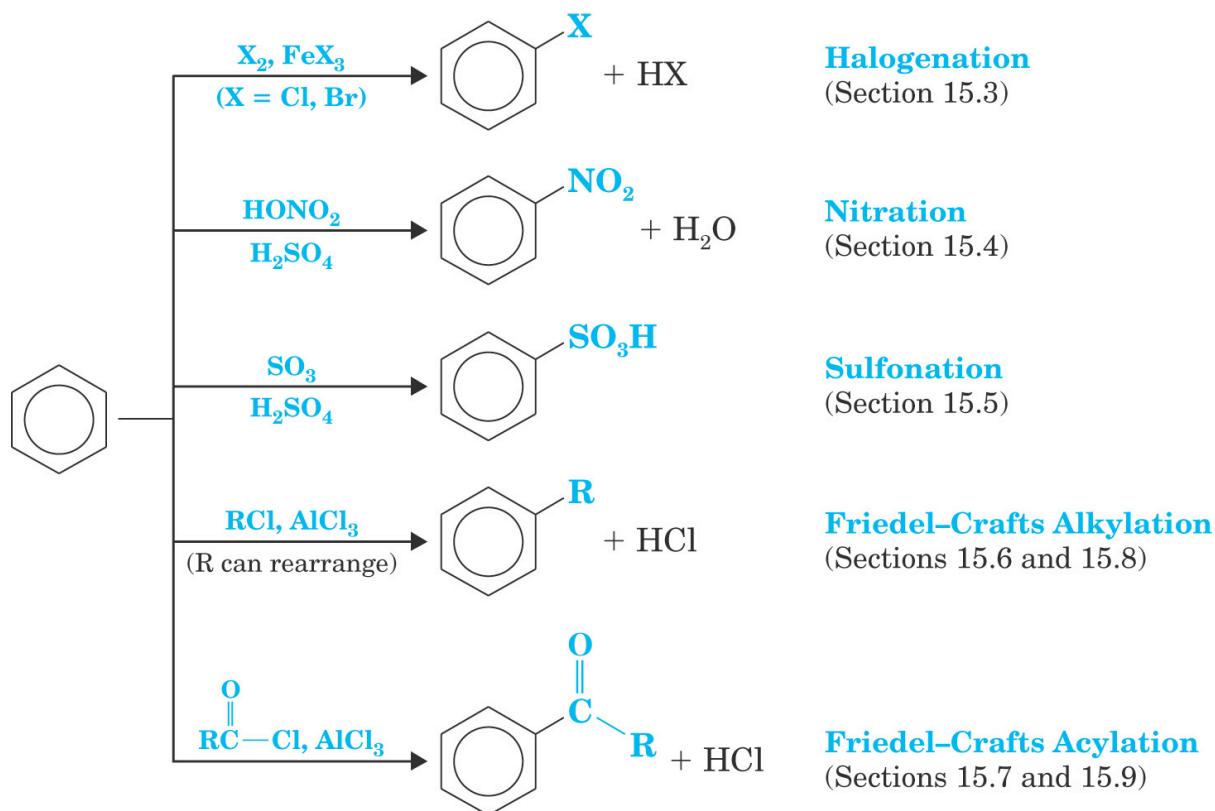
◆ Ordezkapen Elektrozale Aromatikoa

➔ **Areno (Ar-H) hidrokarburu aromatiko**en izen orokorra da

★ Aril taldea (Ar) arenoak hidrogenoa galdu ondoren sortzen dena da

➔ **Konposatu aromatikoek ordezkapen elektrozale aromatiko**a ematen dute (OEA)

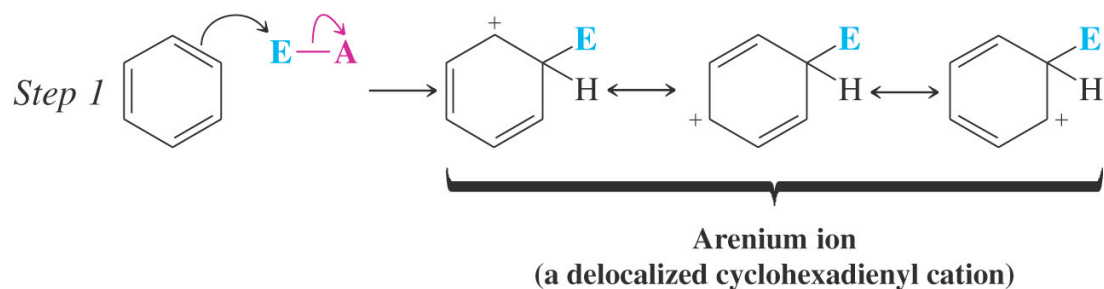
★ Elektrozaleak karga elektriko positibo osoa edo partziala du



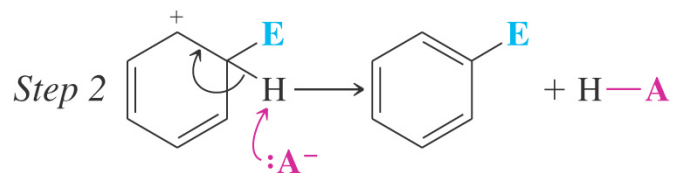
10. Gaia

◆ Ordezkapen Elektrozale Aromatikoaren Erreakziobide Orokorra: Arenio Ioi Artekariak

- ➔ Bentzenoaren bi π elektroiek erreakzionatzen dute elektrozaleekin
 - ★ Urrats hau lotura bikoitzetara adizio arruntaren antzekoa da
- ➔ Adizio arruntetan ez bezala, bentzenoak haratago erreakzionatzen du, aromatizitatea berreskuratuz
- ➔ 1 Urratsean, elektrozaleak eraztun aromatikoarekin erreakzionatzen du arenio ioi bat sortuz
 - ★ Arenio ioia egonkortua dago erresonantzizko karga-deslokalizazioa dela-eta



- ➔ 2 Urratsean, protoi bat galtzen da aromatizitatea berreskuratuz

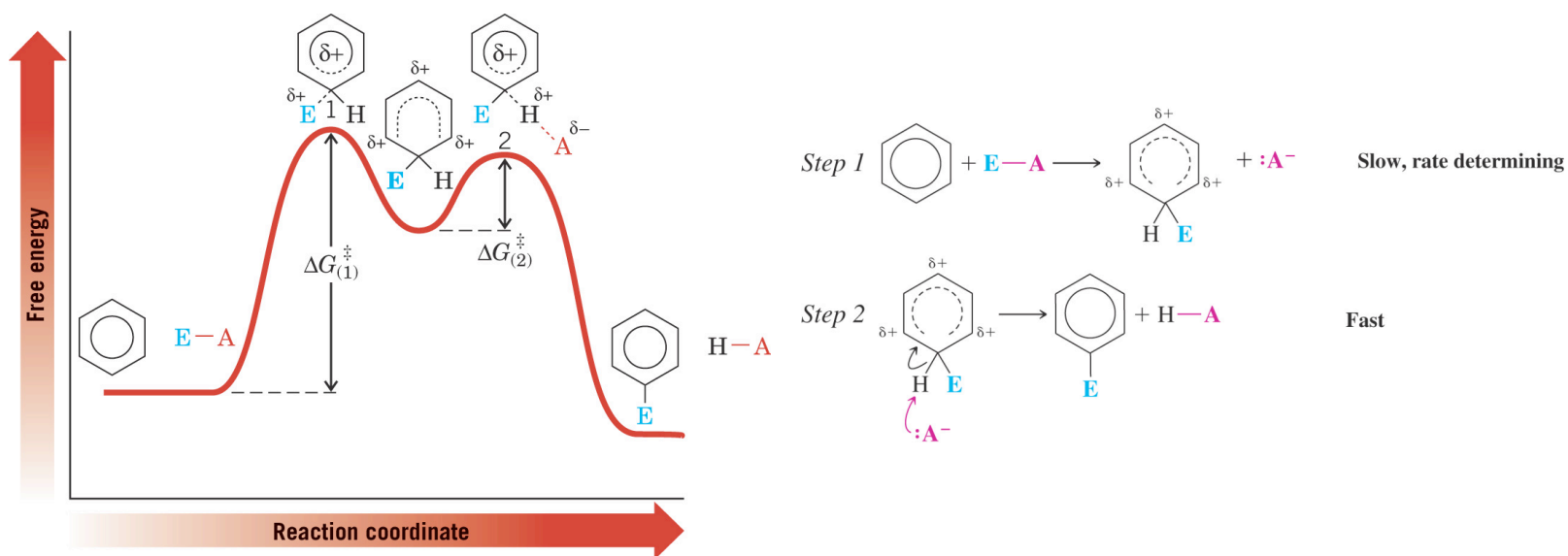


➔ Erreakzioaren energia-diagramak azaltzen digu 1 urratsa oso endotermikoa dela, $\Delta G^\ddagger_{(1)}$ handia duelarik

- ★ Arrazoia da aromatizitatea galdu egiten dela (desegonkortze nabarmena, beraz)
- ★ Lehen urratsa da abiadura-mugatzaila

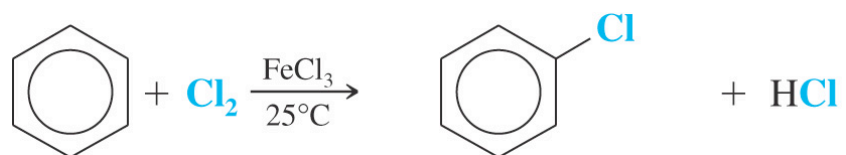
➔ Bigarren urratsa oso exotermikoa da eta $\Delta G^\ddagger_{(2)}$ txikia du

- ★ Eratzunak aromatizitatea berreskuratzen duelako

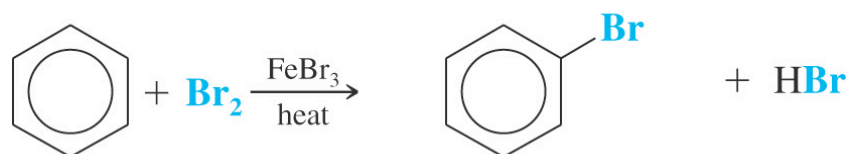


◆ Bentzenoren Halogenazioa

➔ Bentzenoren halogenazioak Lewis-en azido baten beharra du



Chlorobenzene (90%)

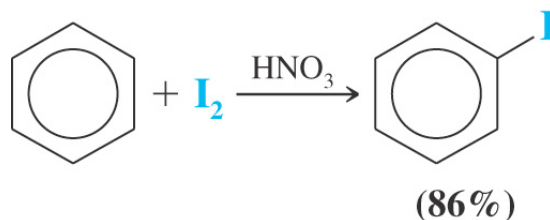


Bromobenzene (75%)

➔ Fluorinazioa hain da azkarra ezinezkoa dela monofluorinazioan gelditzea

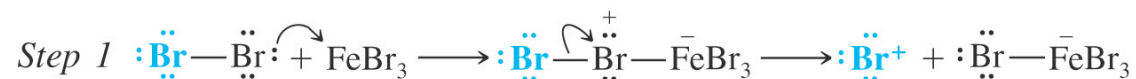
★ Erreakzio honetarako gailu berezia erabili beharra dago

➔ Iodoa hain da ahula, bide alternatiboa erabili beharra dagoela

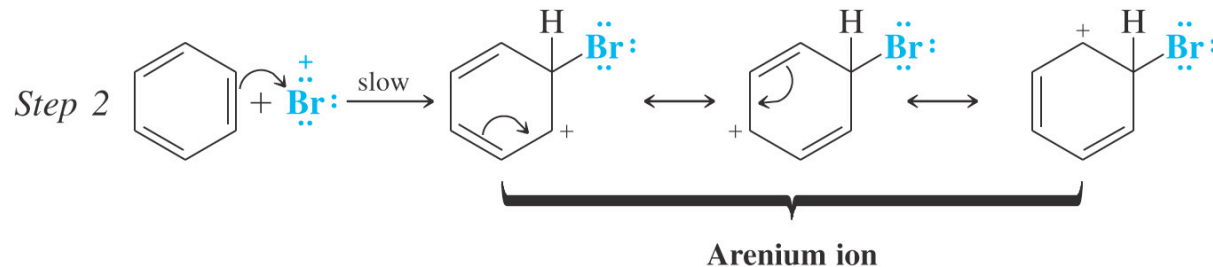


- ➔ 1. urratsean bromoak burdin bromuroarekin erreakzionatzen du bromo elektrozalea sortuz
- ➔ 2. urratsean bromo elektrozale sortuberriak bentzenoaren π elektroiekin erreakzionatzen du, arenio ioia emanez
- ➔ 3. urratsean arenioi protoi bat galtzen du aromatizitatea berreskuratuz

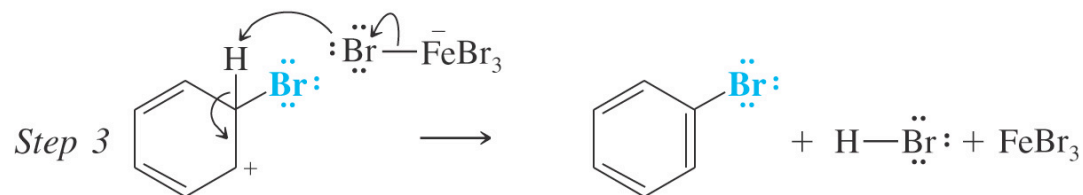
★ FeBr_3 katalizatzailea ere berreskuratu egiten da



Bromine combines with FeBr_3 to form a complex that dissociates to form a positive bromine ion and FeBr_4^- .



The positive bromine ion attacks benzene to form an arenium ion.

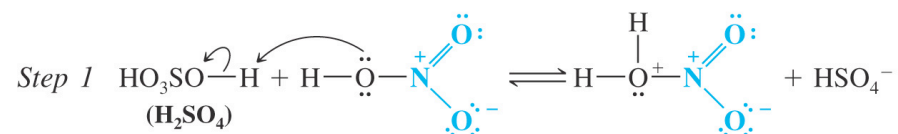


A proton is removed from the arenium ion to become bromobenzene.

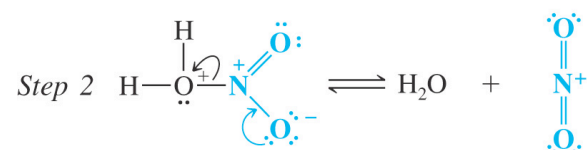
◆ Bentzenoren Nitrazioa

➔ Azido nitriko eta sulfuriko kontzentratuen nahastea erabiltzen da

★ Erreakzioko benetako elektrozailea bertan sortzen den nitronio ioia da (NO_2^+)

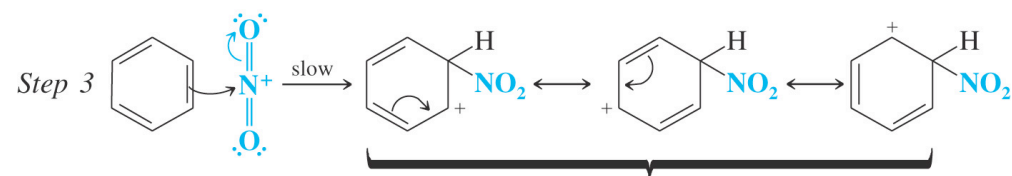


In this step nitric acid accepts a proton from the stronger acid, sulfuric acid.



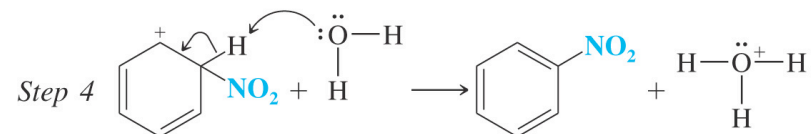
Nitronium ion

Now that it is protonated, nitric acid can dissociate to form a nitronium ion.



Arenium ion

The nitronium ion is the actual electrophile in nitration; it reacts with benzene to form a resonance-stabilized arenium ion.

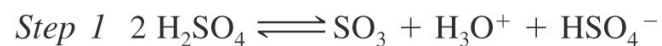


The arenium ion then loses a proton to a Lewis base and becomes nitrobenzene.

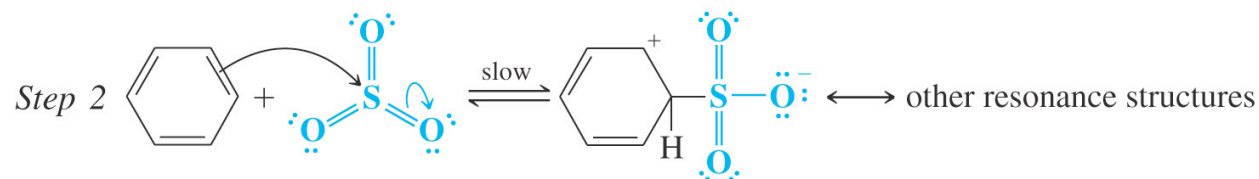
◆ Bentzenoren Sulfonazioa

➔ Sulfonazioa azkar eman dadin azido sulfuriko fumantea erabiltzen da (azido sulfuriko kontzentratua SO_3 duena)

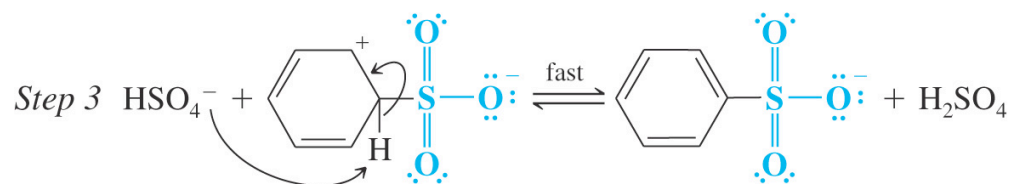
★ Azido sulfuriko kontzentratuan SO_3 kantitate txikiak sortzen dira berez, 1. urratsean ageri den legez



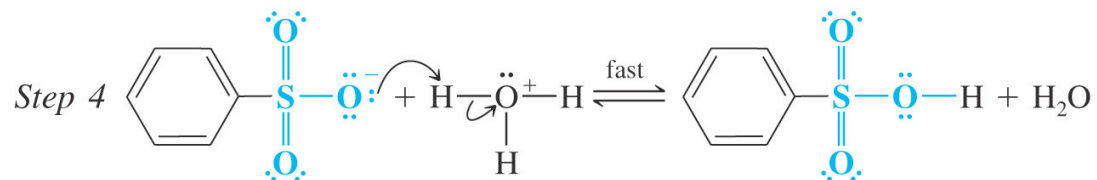
This equilibrium produces SO_3 in concentrated H_2SO_4 .



SO_3 is the actual electrophile that reacts with benzene to form an arenium ion.



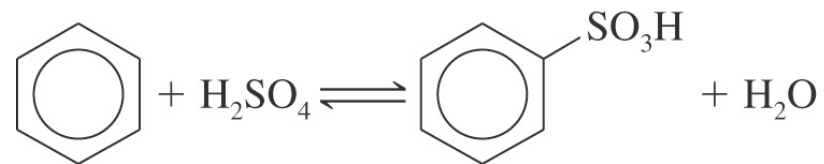
A proton is removed from the arenium ion to form the benzenesulfonate ion.



The benzenesulfonate ion accepts a proton to become benzenesulfonic acid.

➔ **Sulfonazioa erreakzio itzulkorra da; urrats guztiak orekan daude**

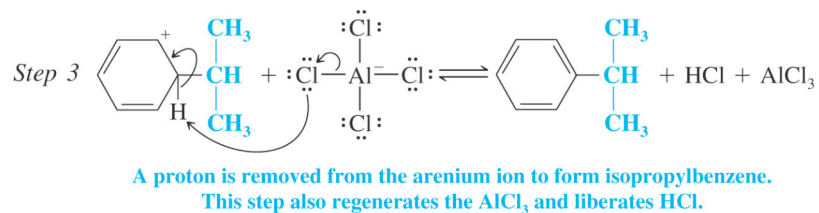
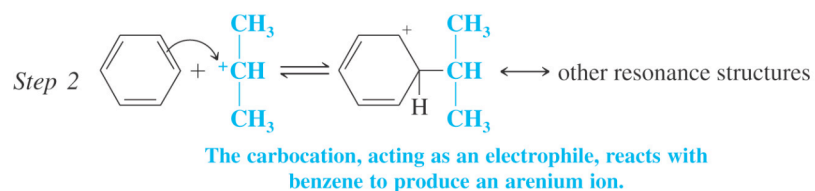
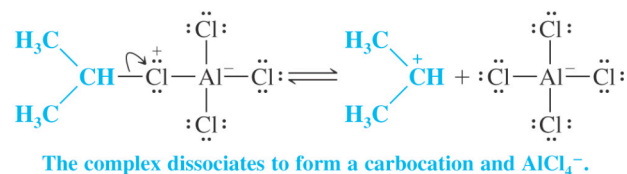
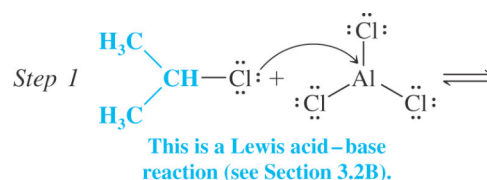
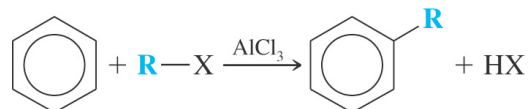
- ★ Sulfonazio produktoaren etekina hobetzeko azido sulfuriko kontzentratua edo fumantea erabiltzen da
- ★ Desulfonazioa eman daiteke azido sulfuriko diluitua erabiliz (ur asko erabiliz) edota lurrina erreakzioaren barna pasa araziz. Desulfonazio produktoa distilazioz jaso daiteke lurrinarekin batera



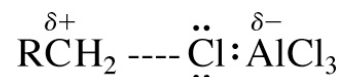
◆ Friedel-Crafts-en Alkilazioa

➔ Eratzun aromatiko bat alkila daiteke alkil haluro batez, Lewis-en azido baten laguntzaz

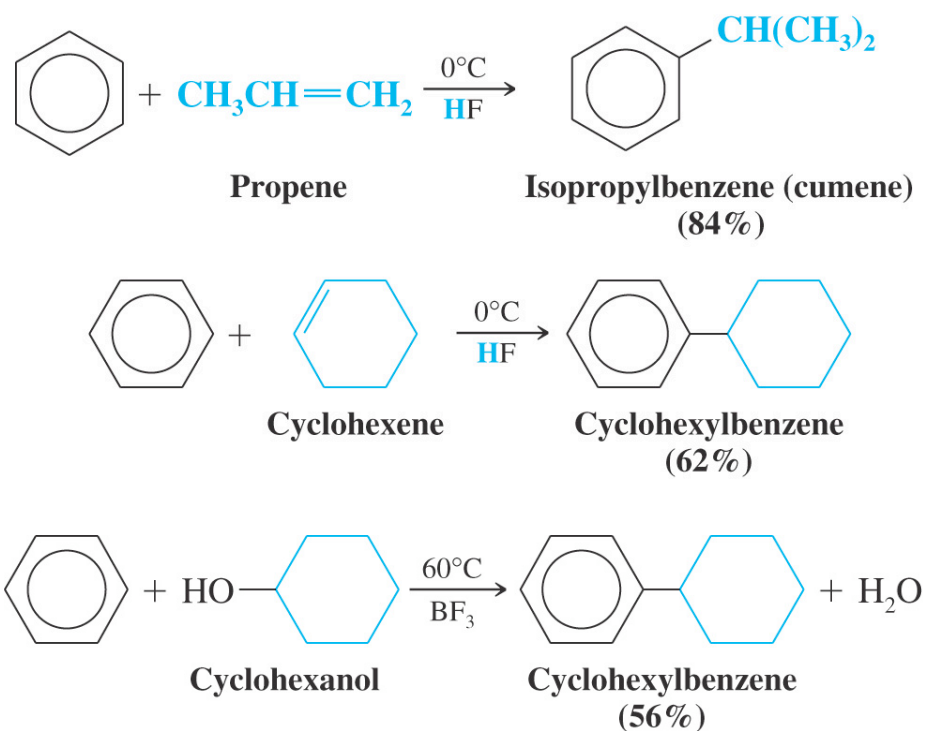
★ Lewis-en azidoaren betebeharra karbokatioi elektrozaile bat sortzea da



- ➔ Badirudi alkil haluro primarioek ez dutela karbokatioi garbirik ematen, karga positibo dexente duen konplexu bat baizik

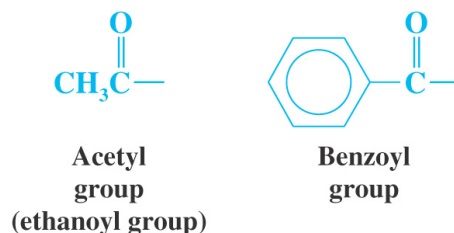


- ➔ Karbokatioi bat eman dezaken edozein erreaktibo erabil daiteke eraztun aromatikoaren alkilazioan (ez bakarrik alkil haluroak)

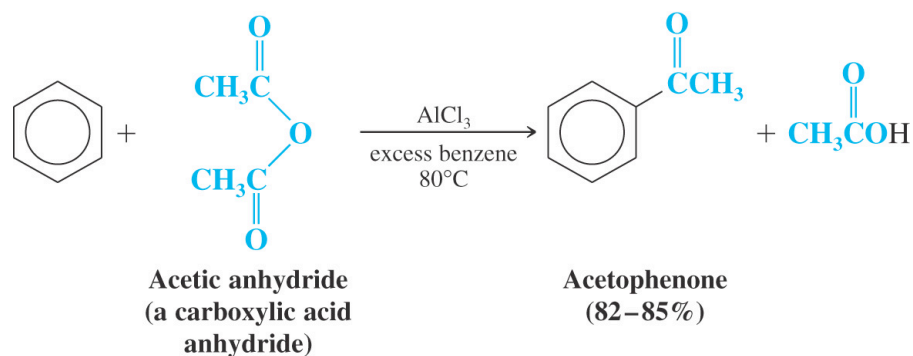
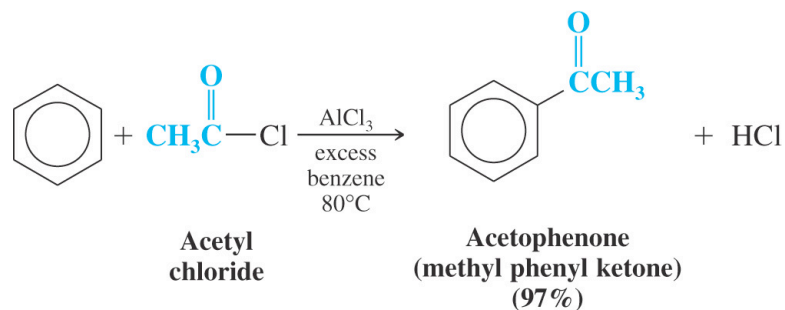


◆ Friedel-Crafts-en Azilazioa

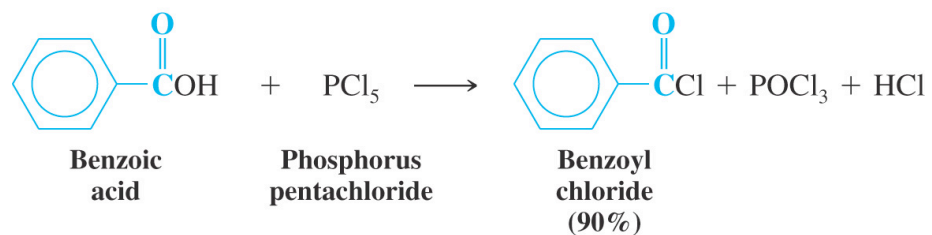
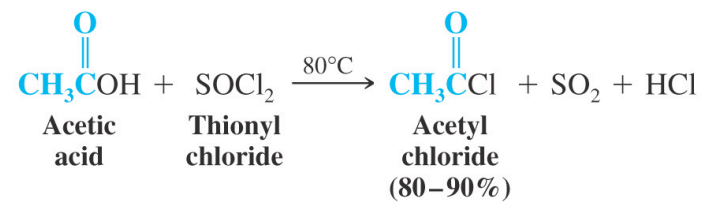
➔ Azilo taldea R taldea karbonilo taldeari lotuta da



➔ Friedel-Crafts-en azilazioan azido kloruroak edo azido anhidridoak erabiltzen dira, Lewis-en azido baten laguntzaz (adibidez, AlCl_3)

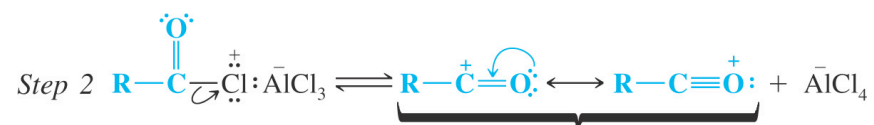
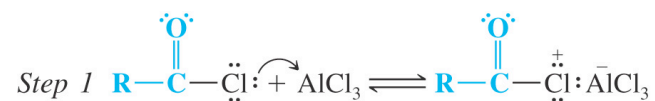


➔ Azido koruroak azido karboxilikoetatik abiatuz presta daitezke

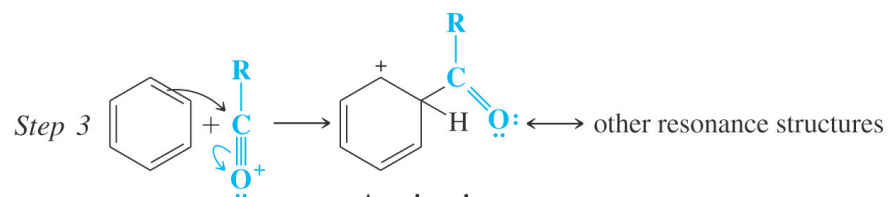


➔ Benetako elektrozalea Friedel-Crafts-en azilazioan azilio ioia da

★ Azilio ioia erresonantziz egonkortua dago

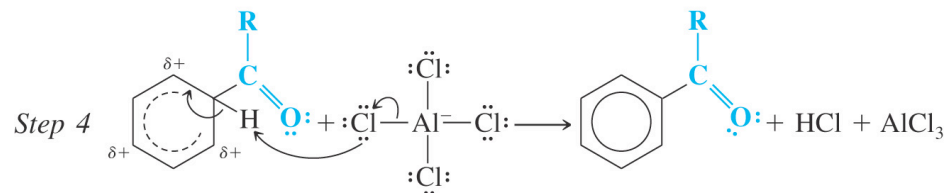


An acylium ion
(a resonance hybrid)

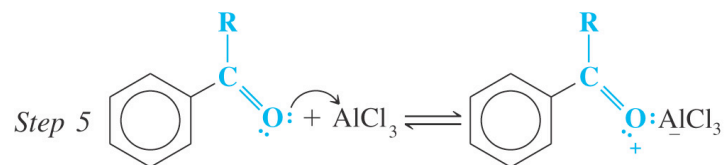


Arenium ion

The acylium ion, acting as an electrophile, reacts with benzene to form the arenium ion.



A proton is removed from the arenium ion, forming the aryl ketone.

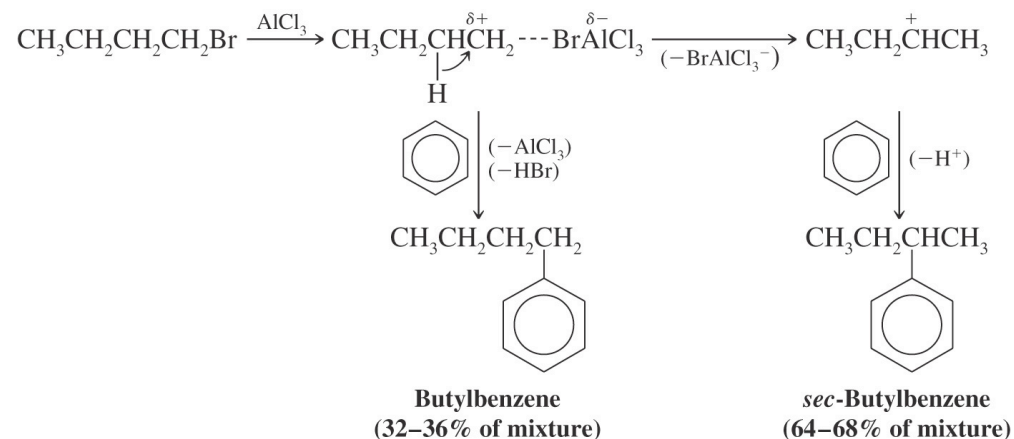


The ketone, acting as a Lewis base, reacts with aluminum chloride (a Lewis acid) to form a complex.

◆ Friedel-Crafts-en Erreakzioen Mugak

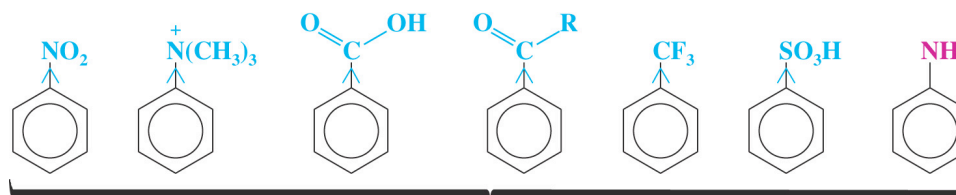
➔ Friedel-Crafts-en alkilazioan, alkilo karbokatioia birmolda daiteke katioi egonkorrago batetara erreakzioa eman baino lehen

★ N-Butil bromuroa erabiliz alkilazio nahaste bat lortzen da, karbokatioi primarioaren eta sekundarioaren produktoena



➔ Talde elektroierakarle sendoek eraztunaren erreaktibotasuna murrizten dute

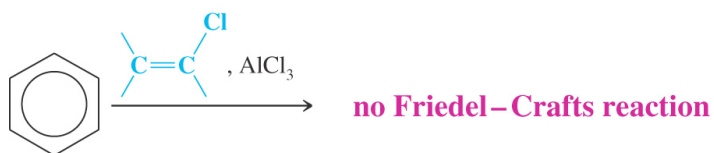
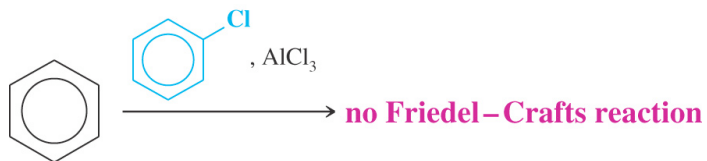
★ Baita amino taldeek ere, Lewis-en azido katalizatzailearekin koordinatuz elektroierakarle bihurtzen direlako



These usually give poor yields in Friedel–Crafts reactions.

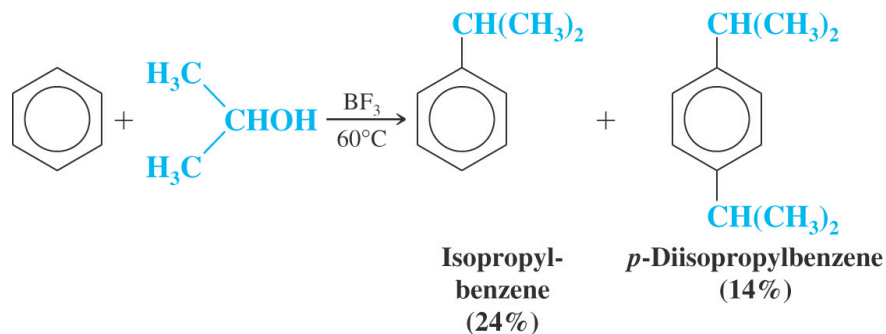
10. Gaia

- ➔ Aril eta binil halogenuroak alkitzaile txarrak dira Friedel-Craftsen erreakzioan, karbokatioia oso nekez osa dezaketelako



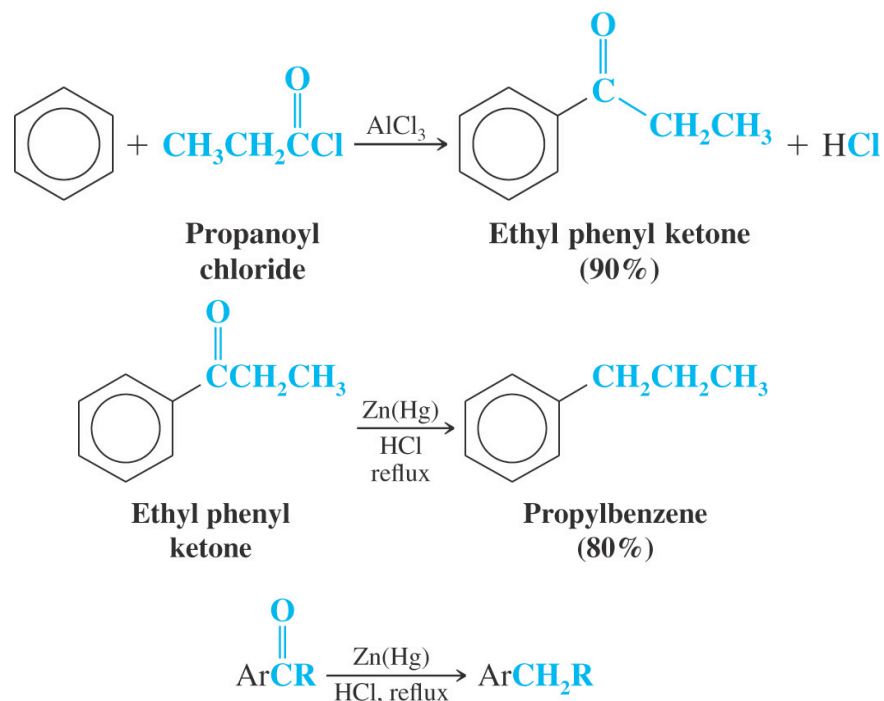
- ➔ Polialkilazioa sarritan eman ohi da, eraztun aromatikoa behin alkitatua aktiboagoa bihurtzen baita bigarren Friedel-Crafts alkilazioa emateko

- ★ Pareko poliazilazioa ez da ohikoa, eraztun azilatua inerteagoa baita azilatugabea baino



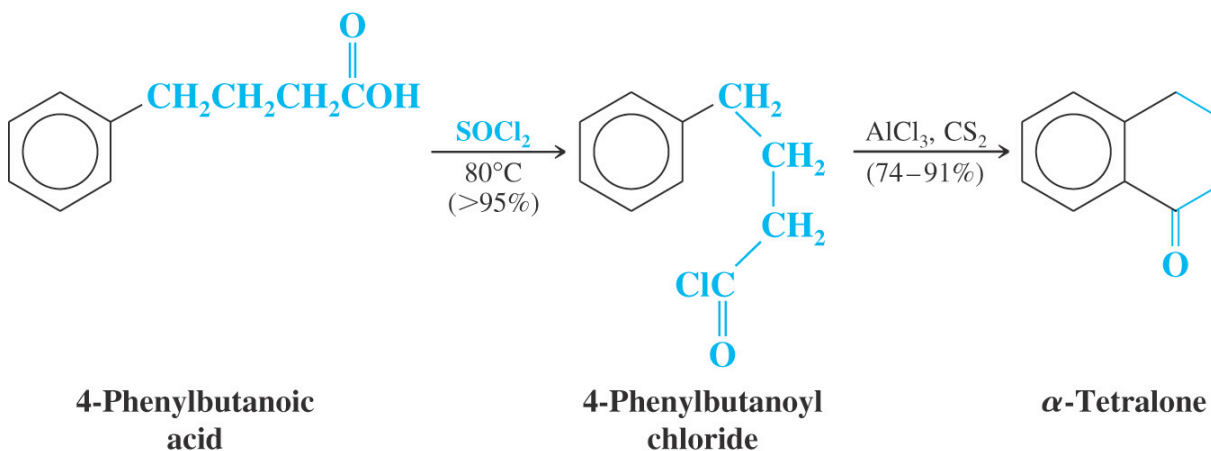
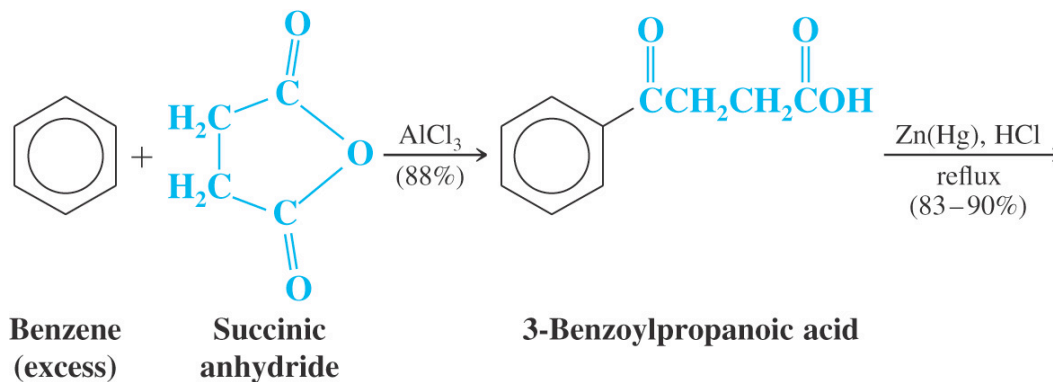
◆ Friedel-Crafts-en Azilazioaren Sintetisian: Clemmensen-en Erredukzioa

- ➔ Friedel-Crafts-en alkilazioaren arazoak: (a) polialkilazioa (b) alkilo karbokatioiaren egitur-birmoldaketa primarioetan
- ➔ Adarkatugabeko alkilbentzenoak egoki lor daitezke bi urratsetan: (1) F-C azilazioa (2) Clemmensen-en erredukzioa
 - ★ Clemmensen-en erredukzioan fenilzetonak metileno taldean (CH₂) bihurtzen dira



➔ Bide hori jarraikiz eraztun bat gehi diezaiokegu eraztun aromatiko bati azido anhidrido zizlikoak erabiliz

★ Adi!: Clemmensen-en errektiboak ez du azido karboxilikoa erreduzitzen



◆ Ordezkatzaileen Eragina Erreaktibotasunean eta Orientazioan

➔ Eraztun aromatikoaren ordezkatzaileek mugatzen dute eraztunaren erreaktibotasuna zein orientazioa ordezkapenean

- ★ Talde aktibatzaileek erreaktiboa egiten dute bentzenoa bera baino
- ★ Talde de-aktibatzaileek inerteagoa egiten dute bentzenoa bera baino
- ★ Orto-para zuzentzaileak: ordezkapena o- eta p-ra bideratzen dute
- ★ Meta zuzentzaileak: ordezkapena m-ra bideratzen dute

● Talde aktibatzaileak: Orto- eta Para-zuzentzaileak

➔ Talde aktibatzaile guztiak dira o- eta p-zuzentzaileak

- ★ Haluroak ere o- eta p-zuzentzaileak dira, nahiz de-aktibatzaile ahulak izan

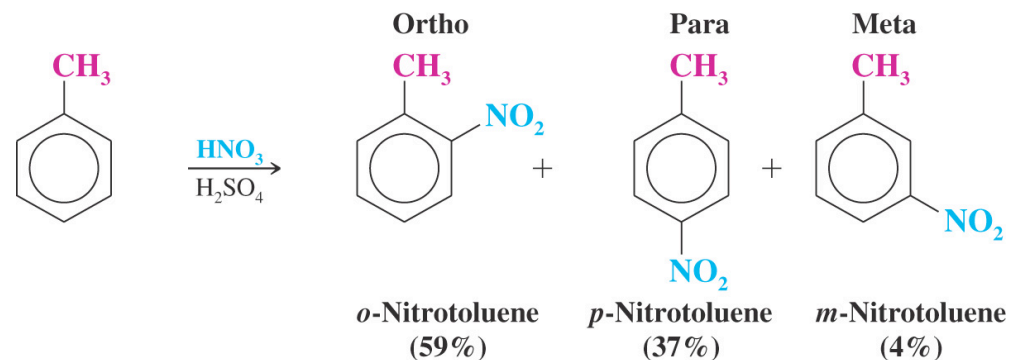
➔ Toluenon, metilo taldea o- eta p-zuzentzailea da

- ★ Toluenok bentzenok baino azkarrago erreakzionatzen du, hau da, temperatura baxuagoetara



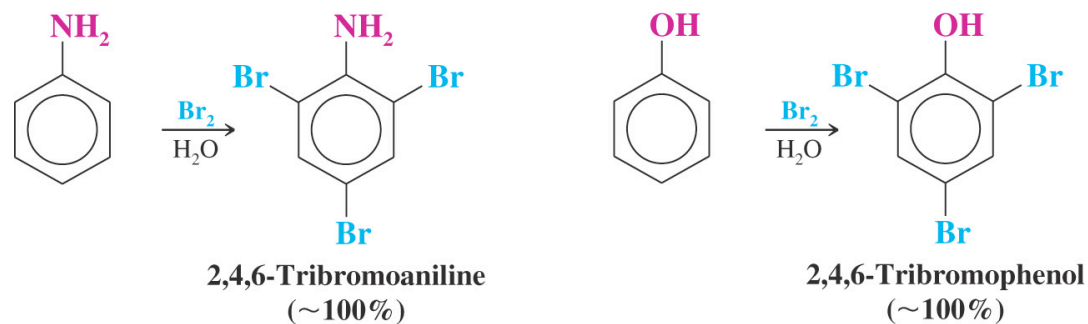
More reactive than benzene
toward electrophilic substitution

➔ Toluenoren metilo taldea o- eta p-zuzentzailea da



➔ Amino eta hidroxilo taldeak ere aktibatzaileak dira eta o- eta p-zuzentzaileak

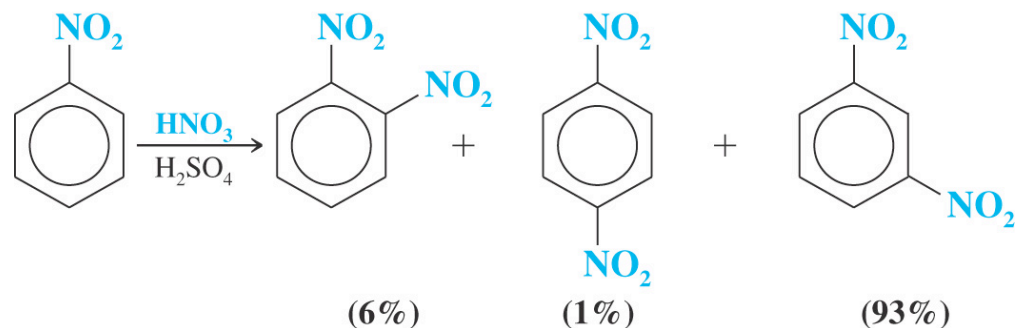
★ Hain dira aktibatzaileak, sarritan katalitzaile beharrik ez dagoela erreakzioan



➔ Alkilo taldeak eta bikote elektroniko lekutua duten heteroatomoak eraztunera zuzenki lotuak daudenean o- eta p-zuzentzaileak dira (ikus 22 orr.)

- **Talde De-Aktibatzaileak: Meta-Zuzentzaileak**

- ➔ Talde elektro-erakarle sendoak (nitro, carboxilo, sulfonato) deaktibatzaileak eta m-zuzentzaileak dira



- **Halo- Ordezkatzaileak: De-Aktibatzaileak Baina Orto- eta Para-Zuzentzaileak**

- ➔ Cl eta Br: talde deaktibatzaile ahulak, o- eta p- zuzentzaileak

- ★ Clorobentzenoren ordezkapen elektrozalean o- eta p-produktuak dira nagusi

Reaction	Ortho Product (%)	Para Product (%)	Total Ortho and Para (%)	Meta Product (%)
Chlorination	39	55	94	6
Bromination	11	87	98	2
Nitration	30	70	100	
Sulfonation		100	100	

◆ Ordezkatzaileen Sailkapena

Ortho–Para Directors	Meta Directors
Strongly Activating $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2, -\ddot{\text{N}}\text{HR}, -\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ $-\ddot{\text{O}}\text{H}, -\ddot{\text{O}}:^-$	Moderately Deactivating $-\text{C}\equiv\text{N}$ $-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{CO}_2\text{H}, -\text{CO}_2\text{R}$ $-\text{CHO}, -\text{COR}$
Moderately Activating $-\ddot{\text{N}}\text{HCOCH}_3, -\ddot{\text{N}}\text{HCOR}$ $-\ddot{\text{O}}\text{CH}_3, -\ddot{\text{O}}\text{R}$	Strongly Deactivating $-\text{NO}_2$ $-\text{NR}_3^+$ $-\text{CF}_3, -\text{CCl}_3$
Weakly Activating $-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{R}$ $-\text{C}_6\text{H}_5$	
Weakly Deactivating $-\ddot{\text{F}}:, -\ddot{\text{Cl}}:, -\ddot{\text{Br}}:, -\ddot{\text{I}}:$	

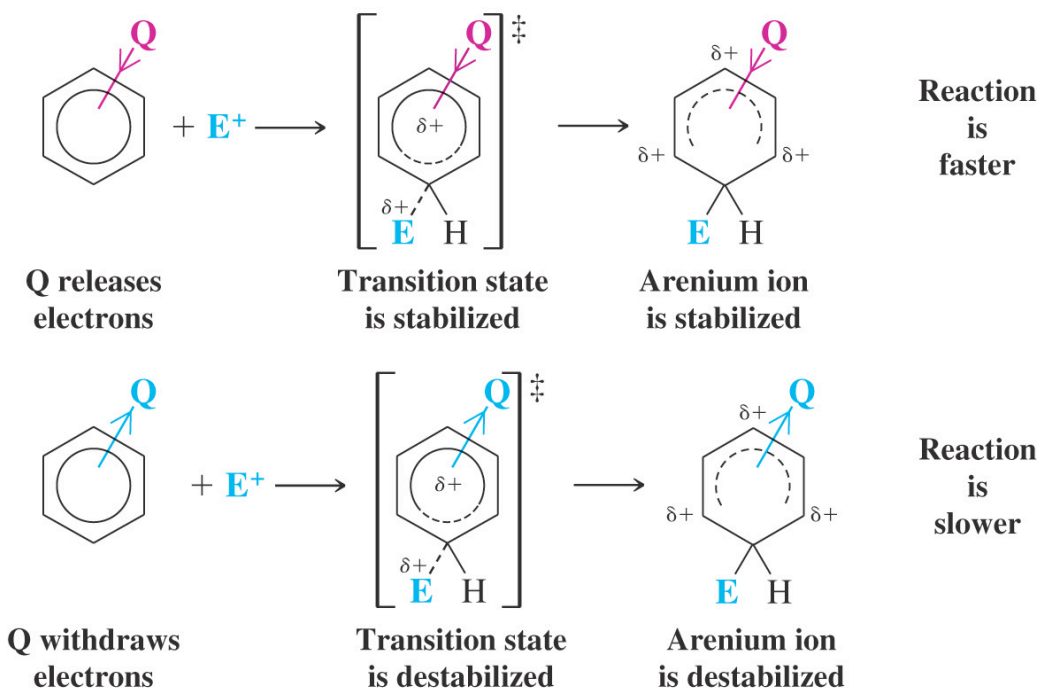
◆ Erreaktibotasuna: Talde Elektroi-Erakarleak eta Elektroi-Emaleak

➔ Elektroi-emaleek eraztuna aktibatzen dute

- ★ Talde elektroi-emaleek ordezkapenaren lehen urratseko trantsizio egoera egonkortzen dute, erreakzioaren ΔG^\ddagger txikiagotuz eta abiadura handituz

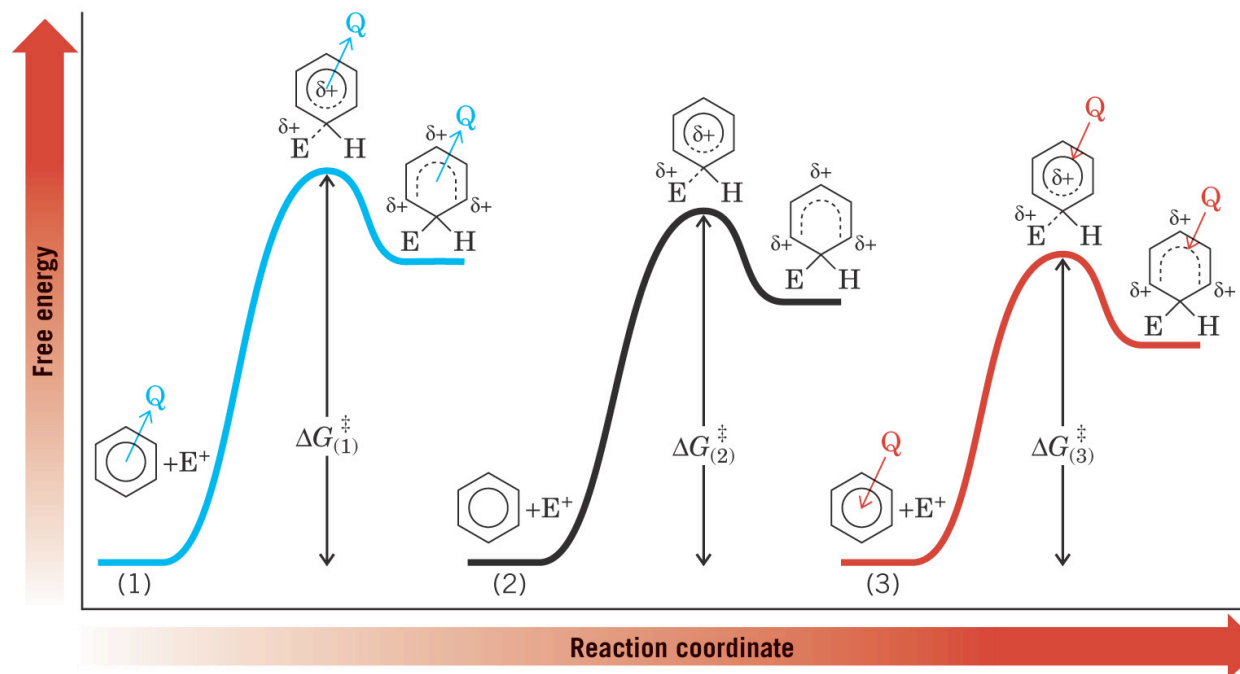
➔ Elektroi-erakarleek eraztuna de-aktibatzen dute

- ★ Talde elektroi-erakarleek ordezkapenaren lehen urratseko trantsizio egoera desegonkortzen dute, erreakzioaren ΔG^\ddagger handituz eta abiadura txikituz



➔ Energia askearen profil hauetan alderatu daitezke, eraztuneko ordezkatzailaren izaeraren arabera, ordezkapen elektrozalearen lehen trantsizio egoeraren egonkortasun erlatiboak

★ Ordezkatzailak izan daitezke elektroi-erakarle, neutro (H), edo emaleak



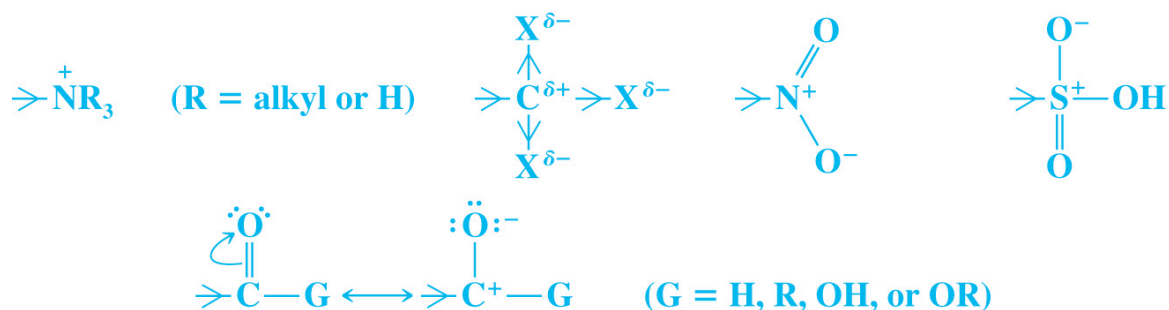
- **Indukzio eta Erresonantzia-Efektuak:**

- ➔ Indukzio-efektuan erreakzioan sortzen ari den karga positiboaren eta Q-runtz doan lotura polarizatuaren arteko eragina hartzen da kontuan

- ★ Q elektroierakarlea bada eraztunaren eraso elektrozalearengan moteldu egiten da, eraztunean karga positiboaren gehikuntza bat ematen delako



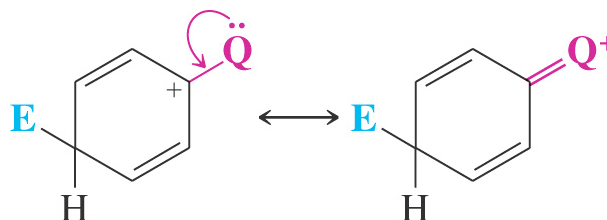
- ➔ Zenbait talde elektroierakarle eraztunari zuzenenan lotutako atomoa hein batean positiboa dutenak:



Electron-withdrawing groups with a full or partial charge on the atom attached to the ring

➔ **Erresonantzia-efektua honetan datza: ordezkatzailerak duen gaitasuna arenio katioiaren karga erresonantziaz egonkortu edo desegonkortzeko**

★ Eratzunari zuzenki lotutako atomoak elektroibikote lekutua duenean lugarren erresonantzia-egitura eman dezake, artekaria egonkortuz



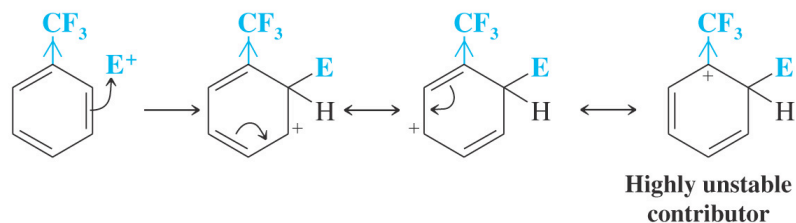
➔ **Erresonantziako elektroimaletasuna:**



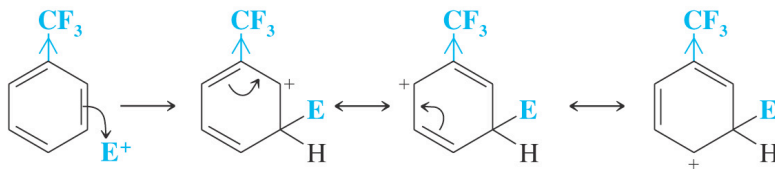
● Talde meta-zuzentzaileak

- ➔ Talde meta-zuzentzaile guztiek karga positibo osoa edo partziala dute eraztun aromatikoa zuzenki lotutako atomoarengan
- ➔ Trifluorometil taldeak o- eta p-ordezkapena emateko bideetan sorturiko arenio ioia desegonkortuko luke, beraz m-ordezkapena zuzentzen du

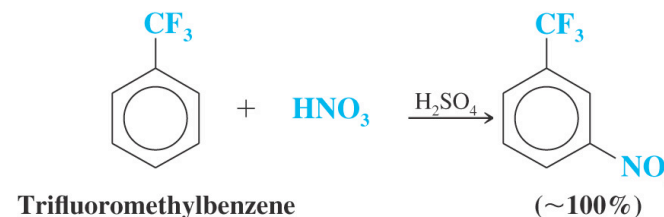
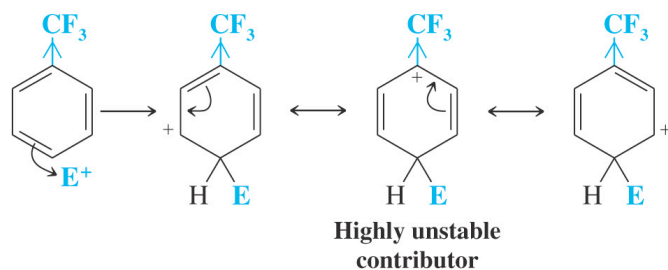
Ortho Attack



Meta Attack

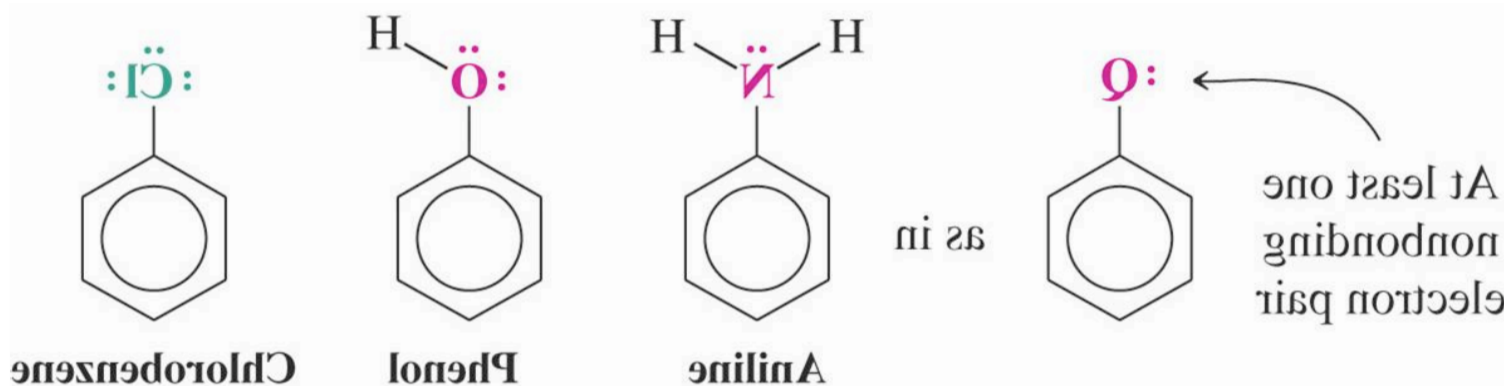


Para Attack



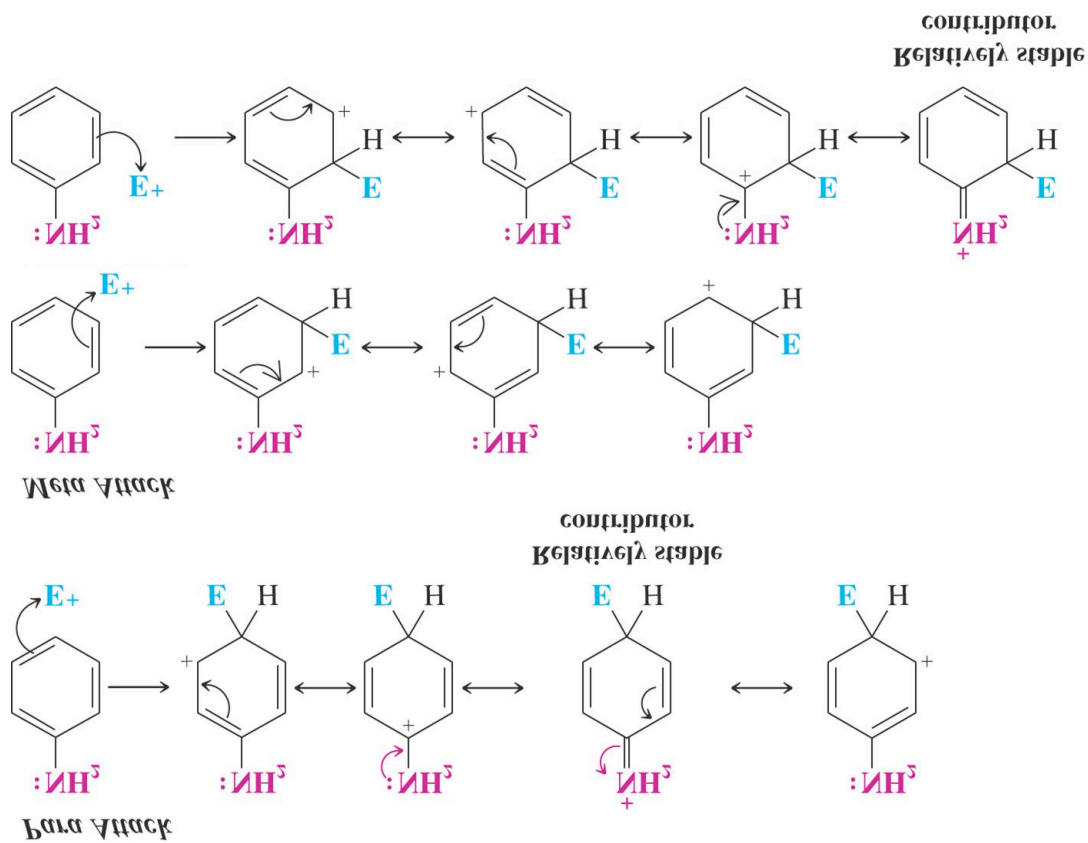
- **Talde Orto- eta Para-Zuzentzaileak**

- ➔ Hainbat o- eta p-zuzentzaileek eraztunari zuzenki loturiko atomoarengan elektroibikote lekutua dute



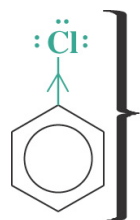
➔ **Eraztunari loturiko atomoak elektroi konpartitugabeak dituenean, bere eragin aktibatzailea erresonantzia-efektuan datza gehienbat**

- ★ Orto eta para-zuzentzaileak dira gehien egonkortzen dituzten arenio katioiak o- eta p-ordezkepenetik datozenak direlako
- ★ Eman dezaketen laugarren arenio erresonantzia-egitura bereziki garrantzitsua da atomo guztiek zortzikotearen araua betetzen bait dute bertan



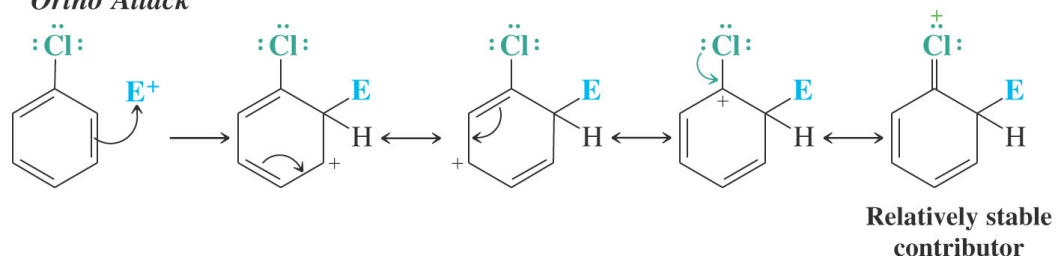
➔ Halo taldeak nahiz o- eta p-zuzentzaileak izan, deaktibatzaileak dira

- ★ Hemen, halo taldearen indukzio-efektua (e-erakarlea) nagusitzen zaio erresonantzia-efektuari (e-emalea), arenioa desegonkortuz
- ★ Aldiz, o- eta p-zuzentzaileak dira eragin horretan erresonantzia-efektua nagusitzen delako

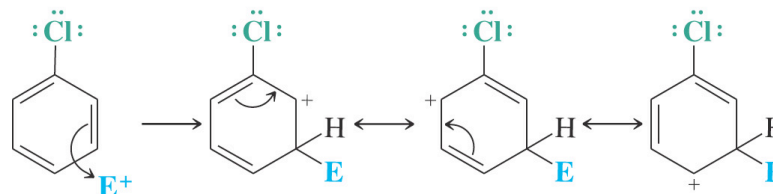


Inductive effect of chlorine atom deactivates ring.

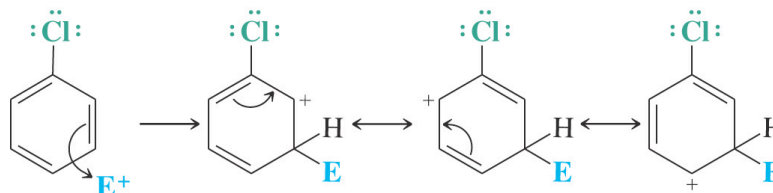
Ortho Attack



Meta attack

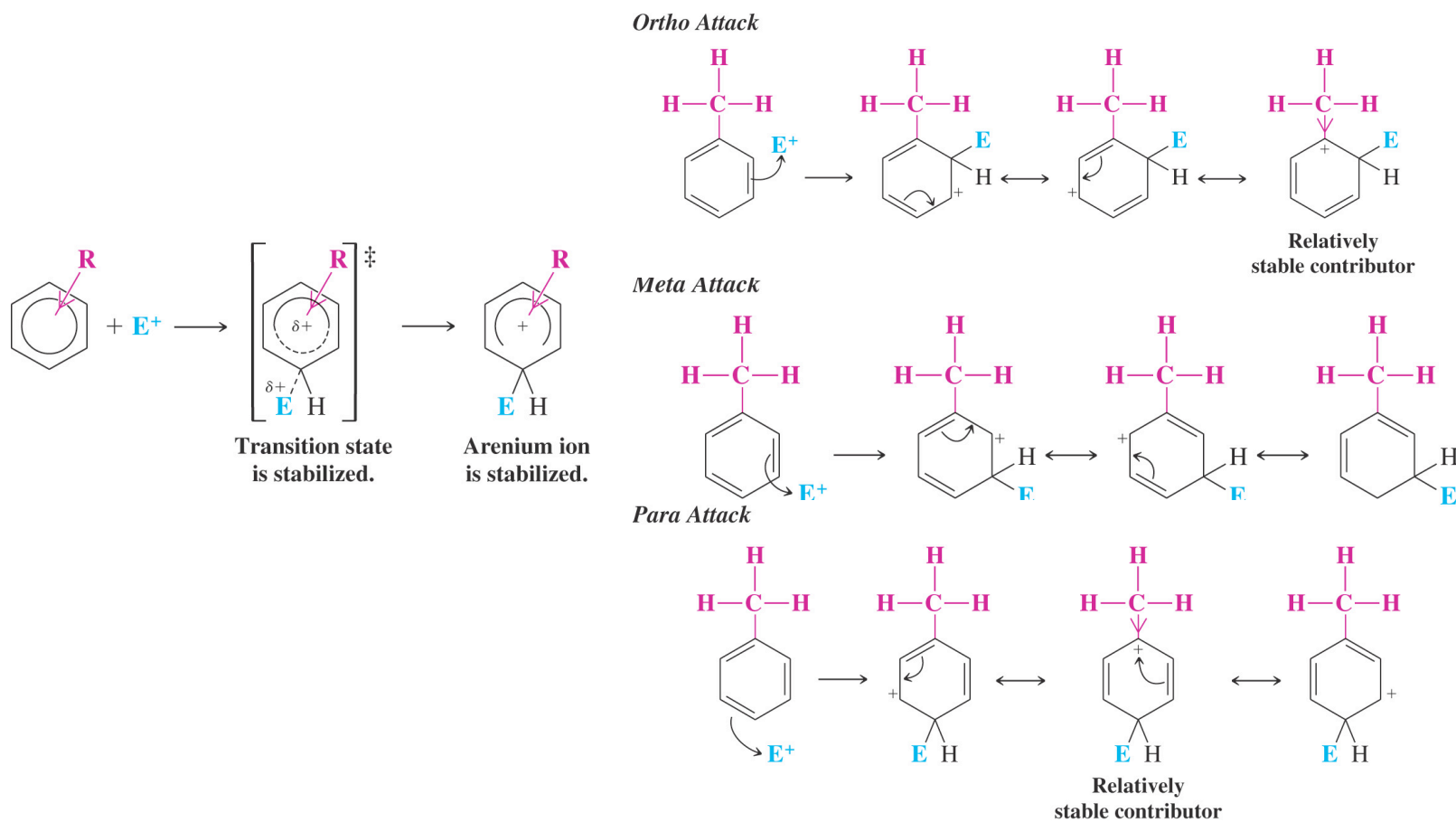


Para attack



● Alkil Bentzenok: Erreaktibotasuna

- ➔ Alkilo taldeak eraztuna aktibatu egiten du arenio ioirunzko trantsio egoera egonkortuz
- ➔ Alkilo taldeak o- eta p-zuzentzaileak dira indukziozko efektuz ordezkapen mota horiek egonkortzen dituztelako gehien

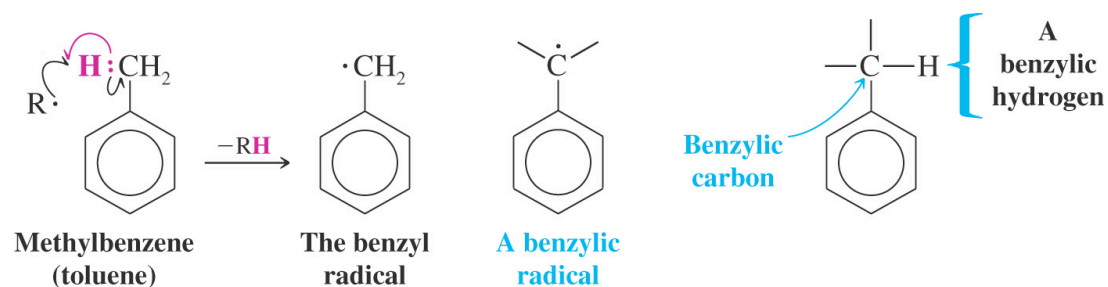


◆ Alkil Bentzenoen Albo-Katearen Erreakzioak

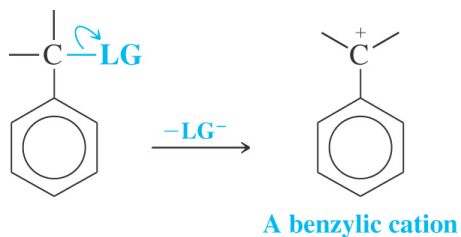
● Bentzilo Erradikal eta Katioiak

➔ Toluenoren metilo taldeak hidrogenoa galtzen duenean bentzilo erradikala sortzen da

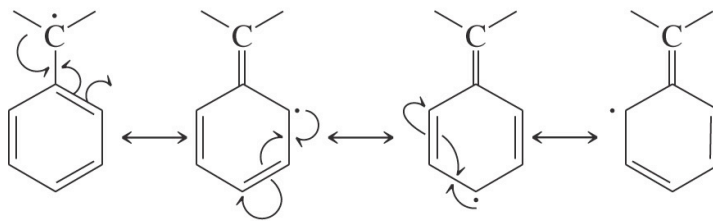
★ Bentzilo erradikalak parekatugabeko elektroia duen atomoa zuzenki eraztun aromatikoa lotuta dutenak dira



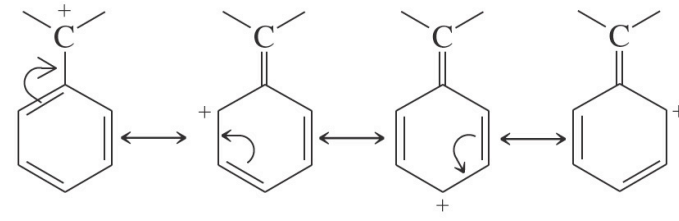
➔ Bentzilo kokapenean dagoen talde aterakor bat S_N1 baten bidez ordezkatzeraoan lehenik bentzilo katioi bat osatzen da



➔ **Bentzilo erradikal zein katioiak eraztun aromatikoak egonkortzen ditu erradikalaren edo karga positiboaren deslokalizazioaren bidez erresonantzia dela-eta**



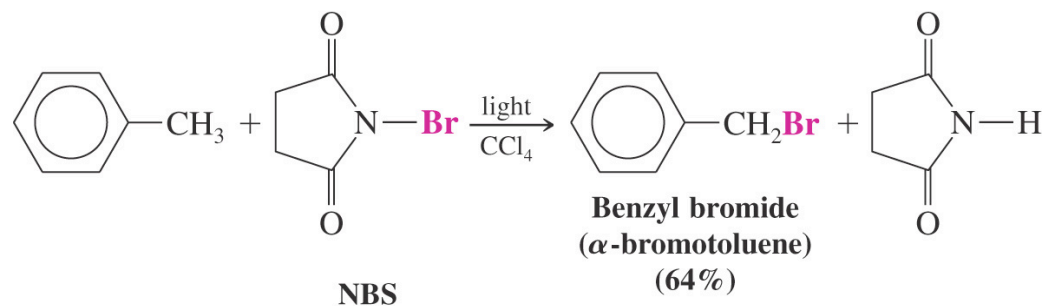
Benzylic radicals are stabilized by resonance.



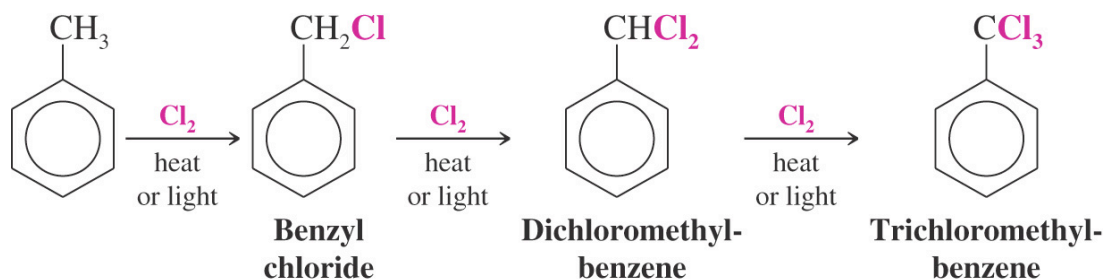
Benzylic cations are stabilized by resonance.

● Albo-Katearen Halogenazioa: Bentzilo Erradikalak

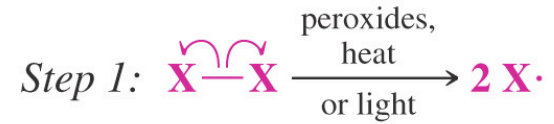
- ➔ Halogenazio bentzilikoa erradikalak sortzea errazten dituzten baldintzetan ematen da
- ➔ Toluenok *N*-bromosukzinamidarekin erreakzionatzen du argipean bromazio bentzilikoa emanez
 - ★ Gogoratu *N*-bromosukzinamidak bromo apur bat askatzen duela, zeinek erradikalen-bidezko erreakzioa errazten duen



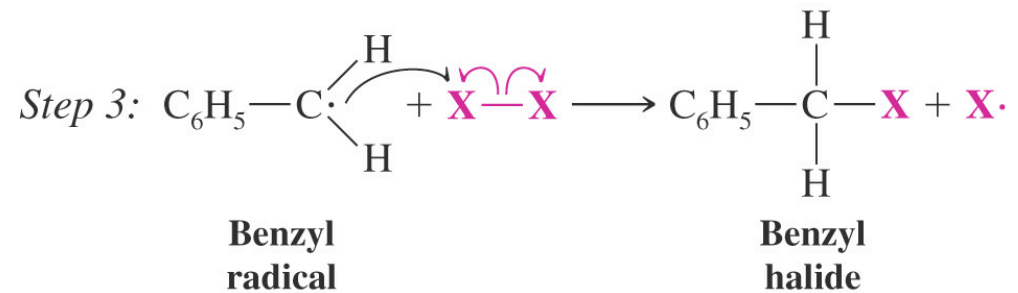
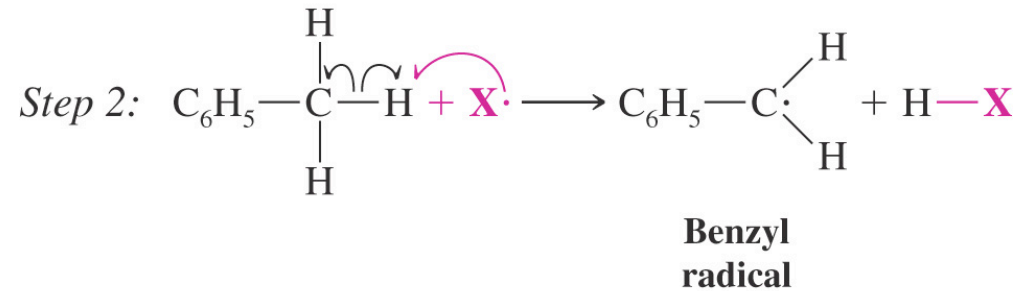
- ➔ Tolueno eta kloroaren arteko erreakzioak klorazio bentziliko anikoitza eman dezake



Chain Initiation



Chain Propagation



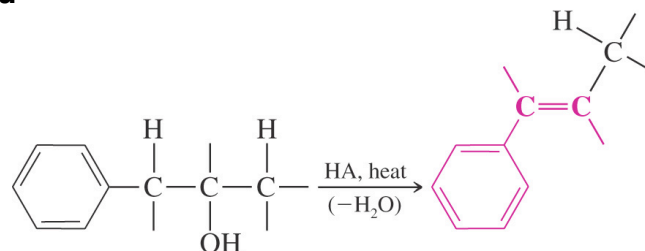
➡ Etilbentzenok edo propilbentzenok baldintza erradikalariopean erreakzionatzean, halogenazioa bentzilikioa da nagusiki

◆ Alkenilbentzenok

● Alkenilbentzeno Konjokatuen Egonkortasuna

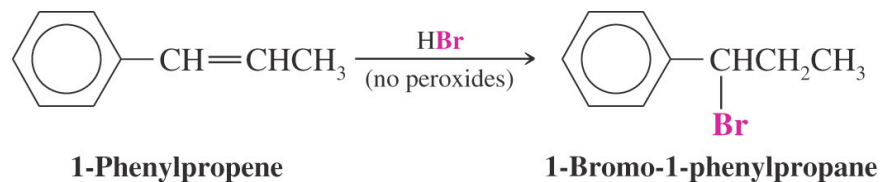
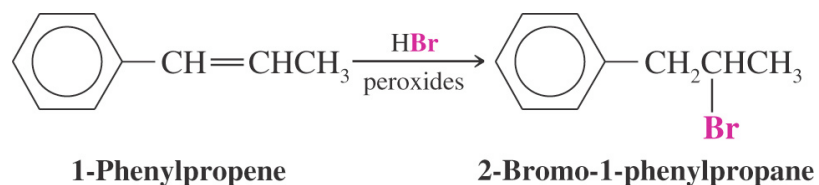
➔ Alkenilbentzeno konjokatuak egonkorragoak dira ez-konjokatuak baino

★ Beheko alkoholaren dehidratazioak alkeno konjokatua (egonkorrena) soilik ematen du

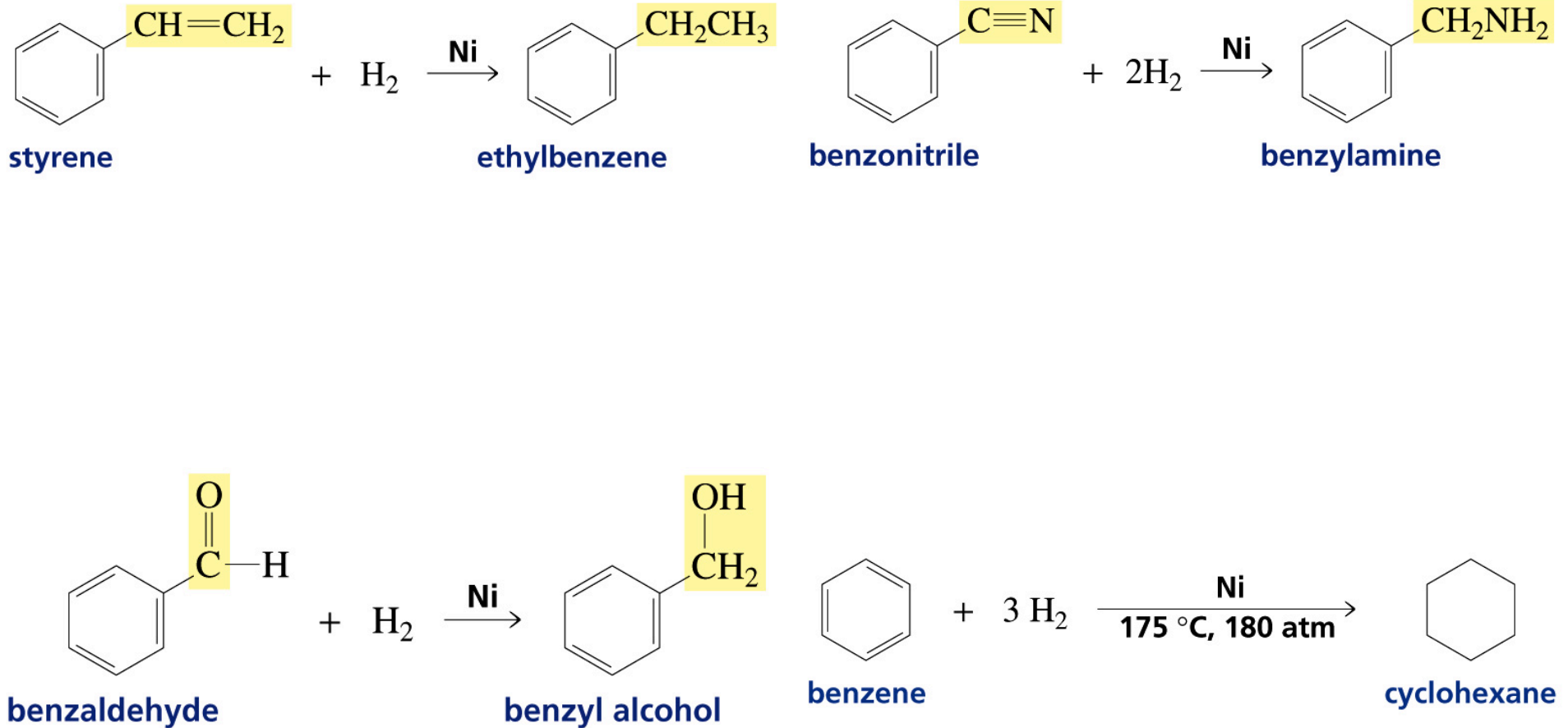


● Alkenilbentzenoetan Adizio-Erreakzioak

➔ Adizio-erreakzioak erradikal edo katioi bentziliko artekarien (egonkorrenen) bidez soilik ematen dira

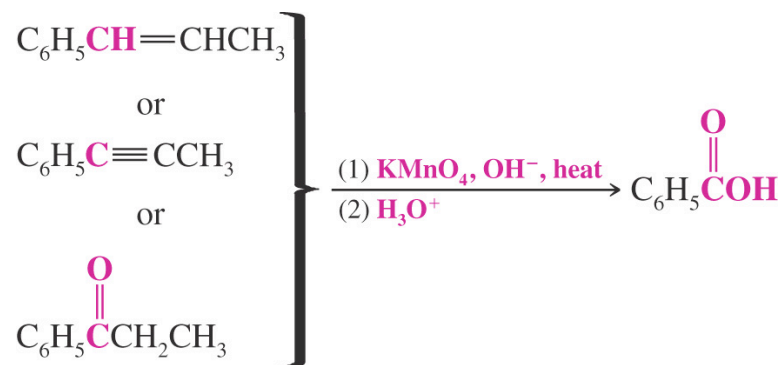
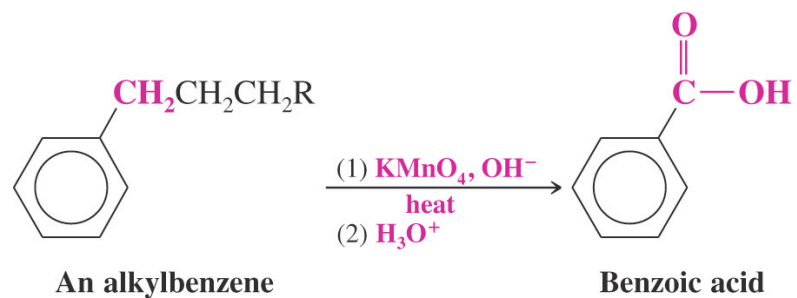
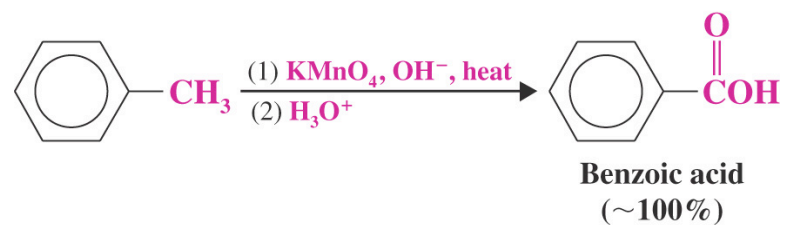


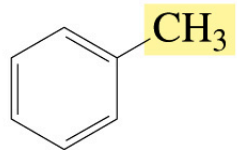
Ordezkatzaile Asegabeen Erredukzioa



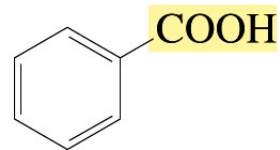
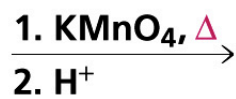
● Albo-Katearen Oxidazioa

➔ Alkilo eta asegabeko albo-kateen oxidazioak azido karboxilikoa ematen du KMnO_4 beroa erabiliz

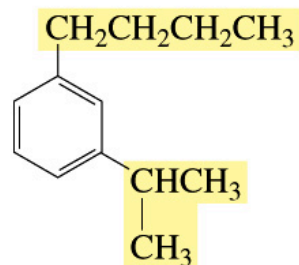




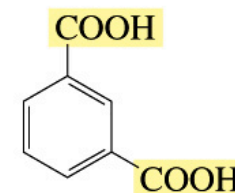
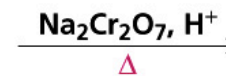
toluene



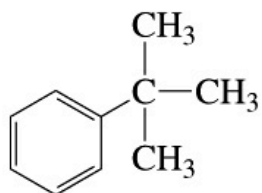
benzoic acid



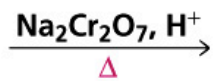
m-butylisopropylbenzene



m-benzenedicarboxylic acid

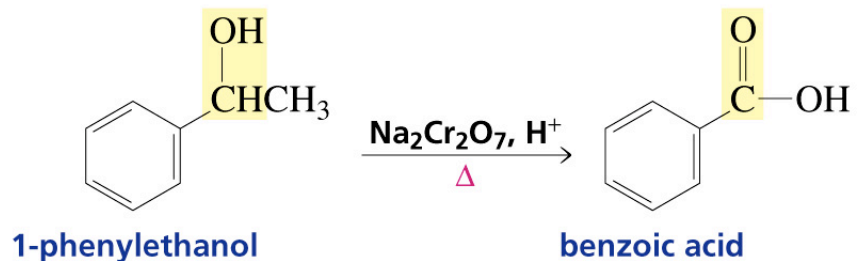


tert-butylbenzene

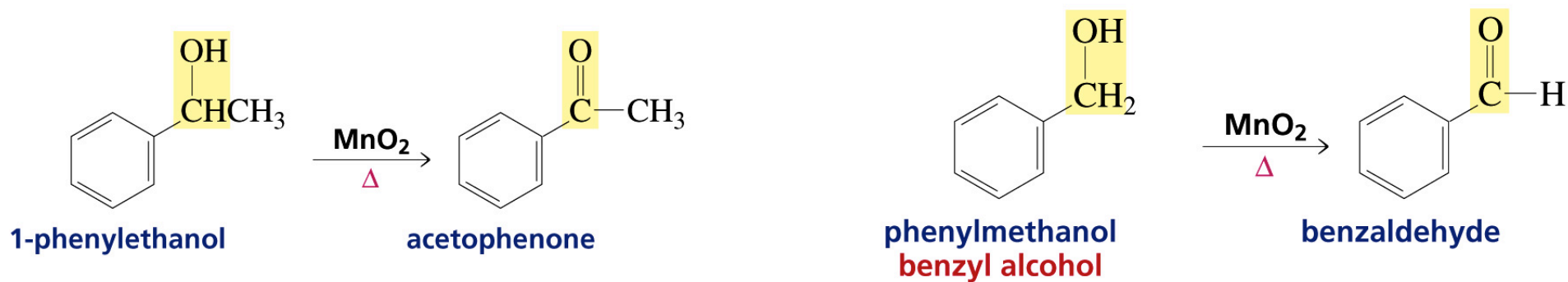


no reaction; *tert*-butylbenzene has no benzylic hydrogen

Alkilo taldea oxidatzen duen oxidatzaileak alkohola ere oxidatuko du

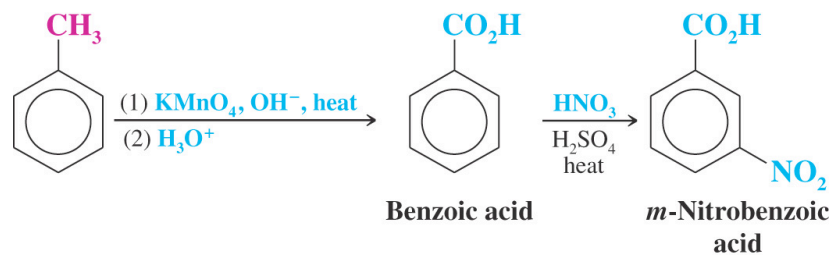
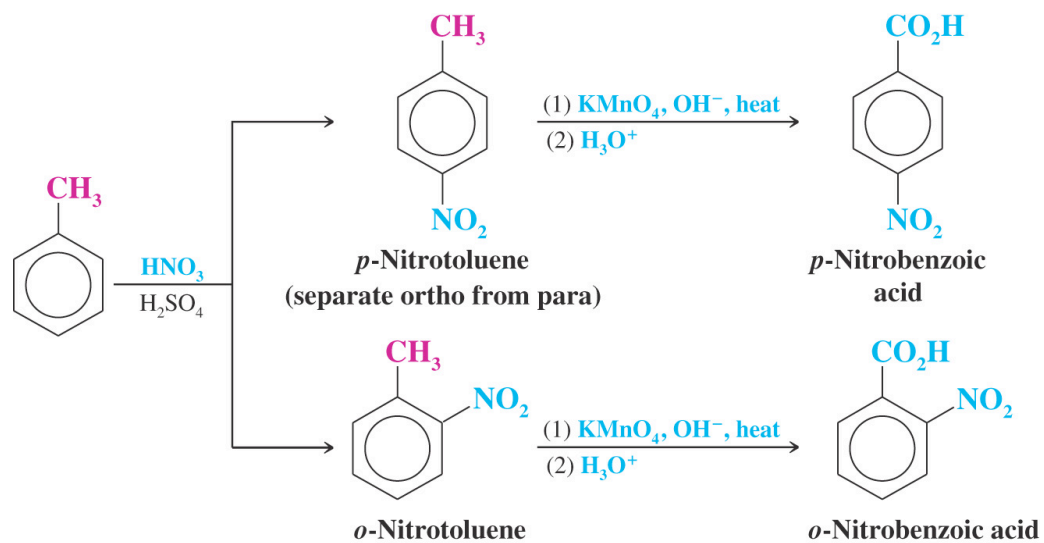


Oxidazio-maila kontrolatuz: oxidatzaile ahulagoekin



◆ Erabilpena Sintesian

- ➔ Garrantzitsua da eraztunean sartu beharreko taldeak zein ordenetan sartzan diren
- ➔ Azido orto-, meta- eta para-nitrobentzoikoaren sintesia toluenotik



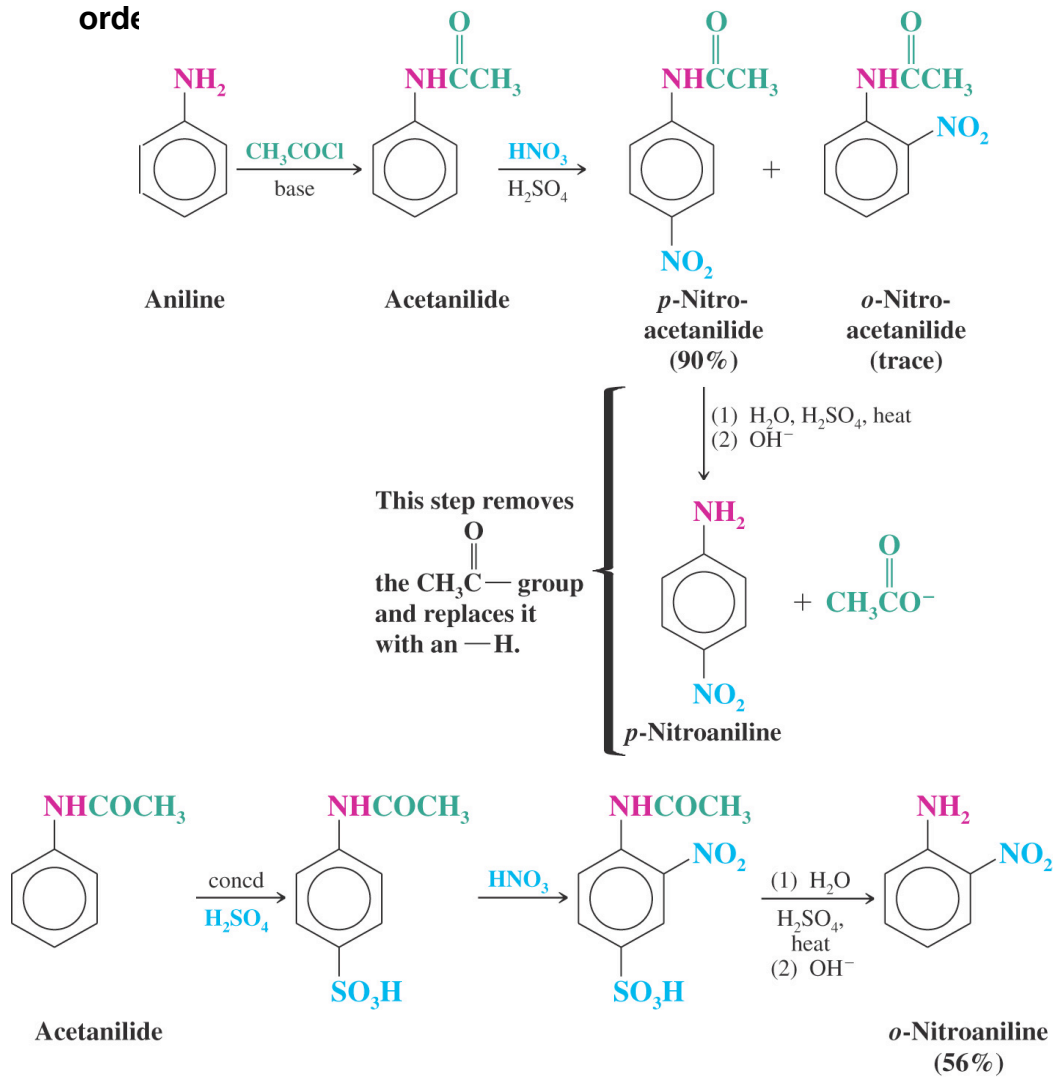
- **Talde Babestzaile eta Blokeatzaileen Erabilpena**

- ➔ **Talde aktibatzaile sendoegiak ditugunean (amino, hidroxilo) nahi ez ditugun albo-erreakzioak eman daitezke**

- ★ Talde hauek hainbeste altibatzen dute eraztuna, beraz oxidatu eta ireki egiten dela azido nitrikoarekin eraztunaren nitrazioa saiatu ezker
- ★ Amino taldea azetilatz babestu daiteke (eta talde aktibatzaile ertaina bihurtu)

➔ p- eta o-Nitroanilinaren sintesia anilinatik abiatuz

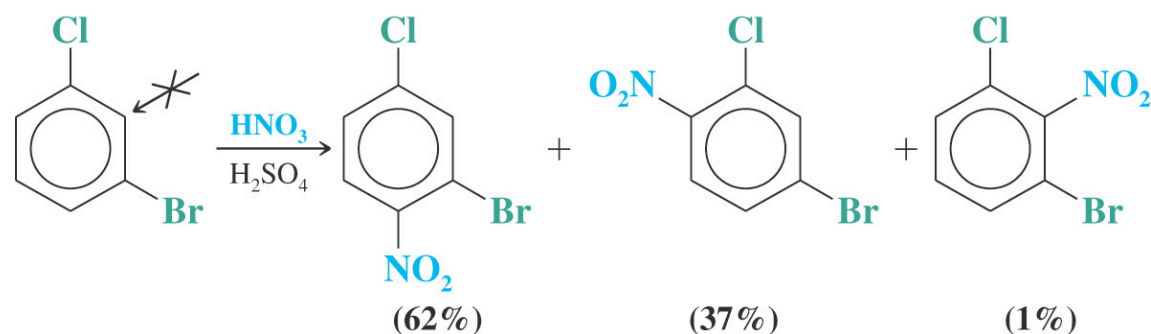
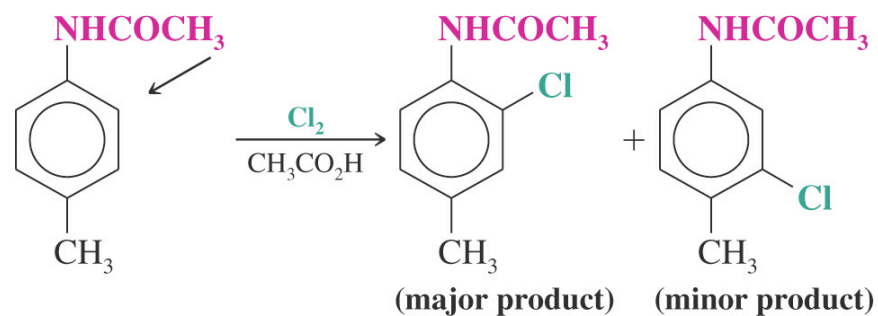
★ Sulfonilo taldea erabil daiteke p-posizioaren blokeatzaile moduan, orto-ordet



● Orientazioa eta Bentzeno Diordezkatuak

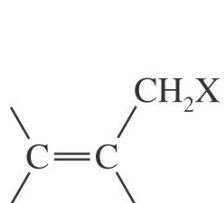
➔ Eraztunak bi ordezkataile dituenean, taldeetatik aktibatzaile sendoena danak zuzenduko du nagusiki hurrengo ordezkapena

- ★ Orto- eta para-zuzentzaileak meta-zuzentzaileei gailenduko zaizkie
- ★ Ordezkapena bi meta ordezkataileen artean galerazia dago eragozpen esterikoarengatik

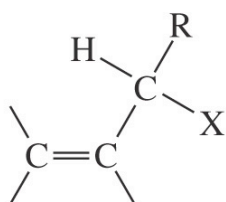


◆ Halogenuro Aliliko eta Bentzilikoak Ordezkapen Erreakzioetan

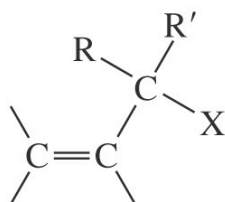
➔ Sailkapena



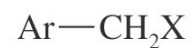
1° Allylic



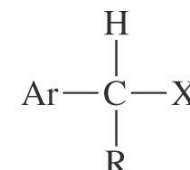
2° Allylic



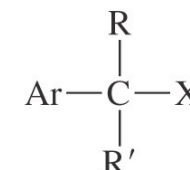
3° Allylic



1° Benzylic



2° Benzylic



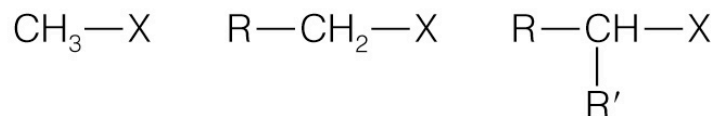
3° Benzylic

➔ Halogenuro aliliko eta bentziliko primario eta sekundarioak jasan ditzakete S_N1 edo S_N2 ordezkapen erreakzioak

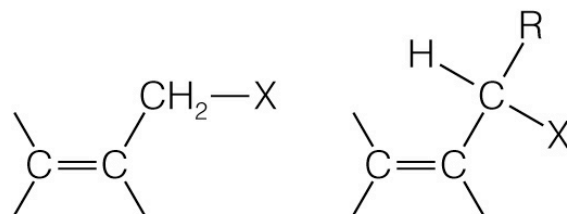
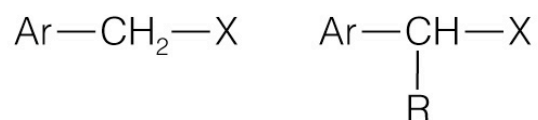
★ S_N1 erreakzioa erraztuta dago sortuko den katioi aliliko edo bentzilikoaren egonkortasun erantsiagaitik

➔ Halogenuro aliliko eta bentziliko tertziarioek S_N1 erreakzioa soilik eman dezakete

These halides give mainly S_N2 reactions.



These halides may give either S_N1 or S_N2 reactions.



These halides give mainly S_N1 reactions.

