

QUÍMICA ORGÁNICA I: COMPUESTOS AROMÁTICOS:

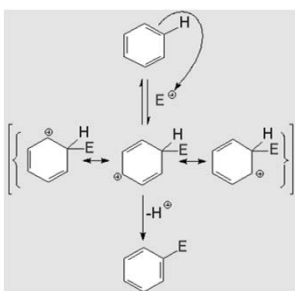
S_EAr

Teoría de la sustitución electrofílica aromática S_EAr

En este tipo de reacciones se produce la sustitución de una especie electrofílica unida al anillo aromático por otra especie similar.

El electrófilo que se desplaza (electrófugo) comúnmente es H^+ .

Se ocupan varios electrófilos reactivos como Br^+ ; SO_3 ; NO_2^+ y constituye una ruta importante para la síntesis de muchos derivados aromáticos.

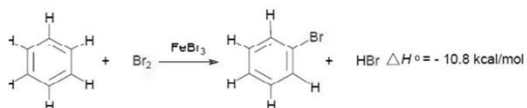


El carbono del benceno se rehibrida de sp^2 inicial a sp^3 en el intermedio. Este, aunque de mayor contenido energético que reactantes y productos, tiene una cierta estabilidad porque la carga positiva se deslocaliza. La pérdida de un protón regenera el anillo aromático. El protón es captado por el contraión negativo de E^+ .

• Halogenación

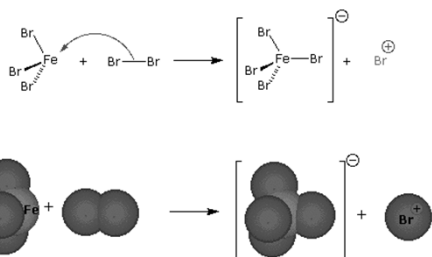
Bromación

El Br_2 reacciona con el benceno mediante un proceso $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$

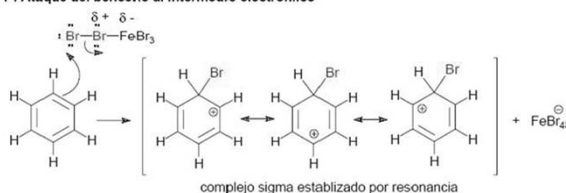


Se puede reemplazar un H del anillo por Br o Cl por reacción con Br_2 o Cl_2 , pero debe hacerse en presencia de un ácido de Lewis (generalmente FeBr_3 o FeCl_3 , respectivamente).

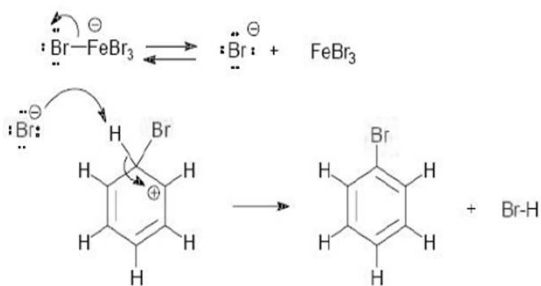
Para producir una $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ hay que perder transitoriamente la aromaticidad. Esto tiene un costo energético que hay que compensar aumentando la electrofilia del atacante. Es necesario activar el Br_2 con FeBr_3 .



1°. Ataque del benceno al intermedio electrofílico

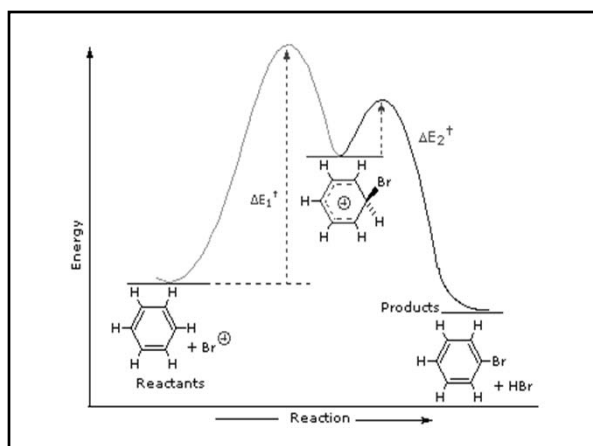


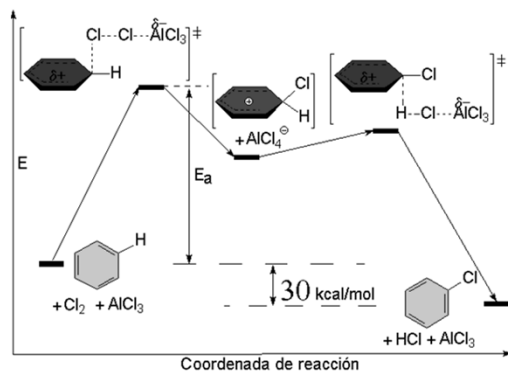
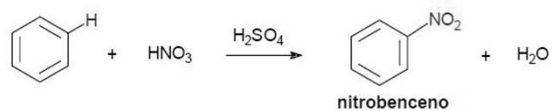
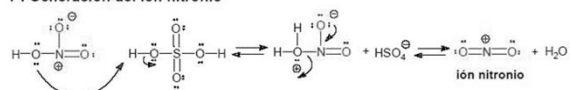
2º. Ataque de la base y recuperación de la aromaticidad

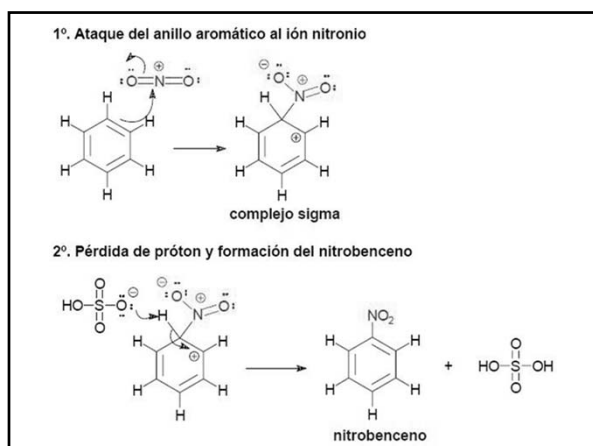


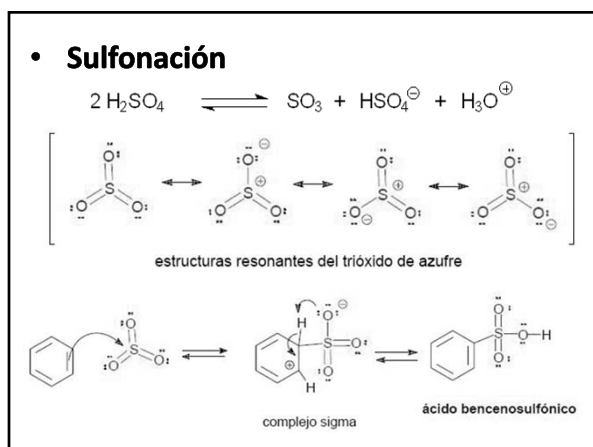
El balance termodinámico de la reacción depende del halógeno que se emplee:

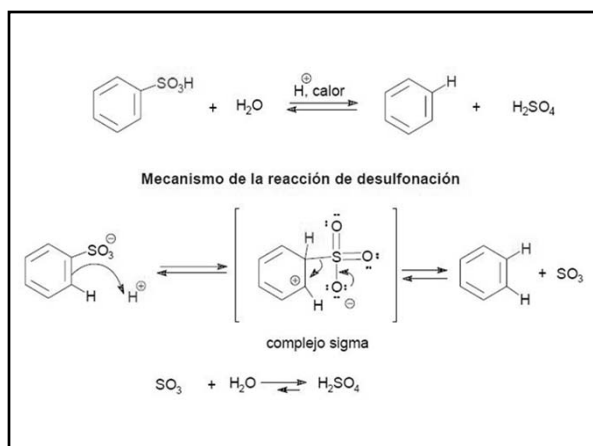
Halógeno	ΔH° (kcal)	
F_2	- 114	Sin catalizador. ¡Explosiva!
Cl_2	- 30	No transcurre sin catálisis (AlCl_3).
Br_2	- 12	No transcurre sin catálisis (FeBr_3).
I_2	+ 11	No tiene lugar normalmente. Se necesita un oxidante (HNO_3) que transforme el I_2 en 2I^+ .



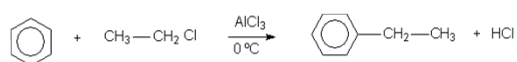
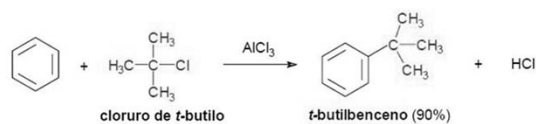
Yodación**Cloración****Diagrama energético de la cloración del benceno:****• Nitración****1º. Generación del ión nitronio**





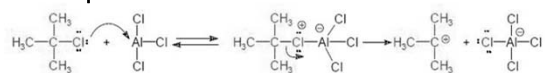


• Alquilación de Friedel-Crafts

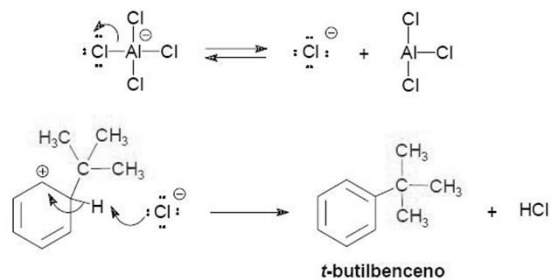
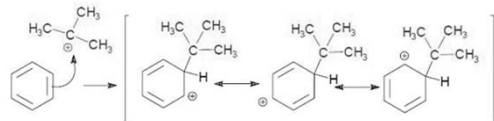


Mecanismo:

1ª Etapa: Formación del carbocatión

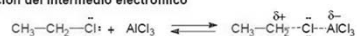


2ª Etapa: Reacción S_EAr

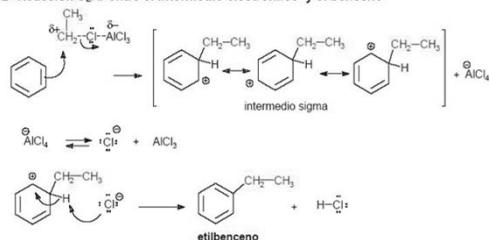


Mecanismo con halogenuro 1º:

1º. Formación del intermedio electrofílico



2º Reacción S_EAr entre el intermedio electrofílico y el benceno

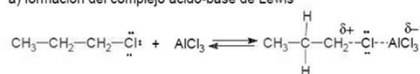


Limitaciones de la reacción de alquilación de Friedel y Crafts

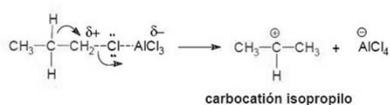
- Como transcurre a través de un carbocatión intermediario, se producen **reordenamientos** si el carbocatión formado inicialmente es de baja estabilidad.

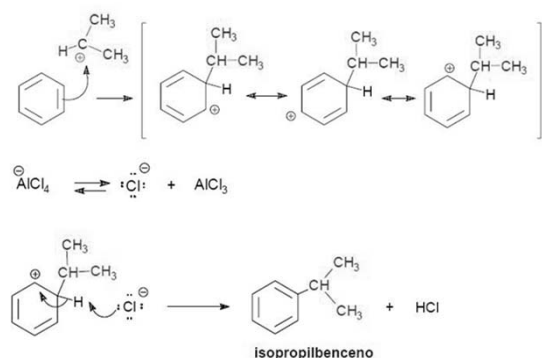
1º. Formación del intermedio electrofílico mediante un proceso de transposición 1,2 de hidruro

a) formación del complejo ácido-base de Lewis

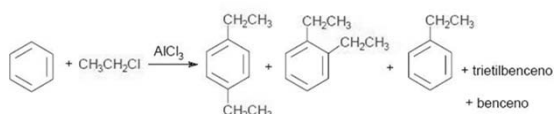


b) transposición por migración 1,2 de hidruro

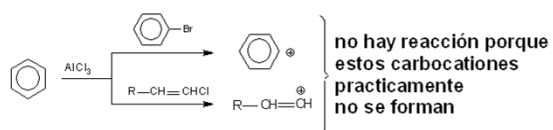


2º Reacción S_EAr entre el carbocatión secundario y el benceno

- Se pueden producir **polialquilaciones**, ya que al introducir un radical alquilo (dador de electrones) el producto se hace **más reactivo** que el compuesto inicial, ya que la densidad electrónica en el anillo aromático del producto es mayor que la del benceno.



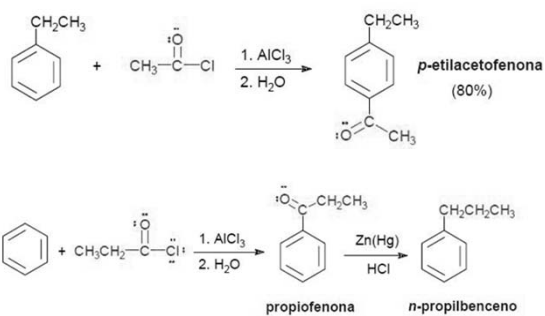
- Los halogenuros de arilo (por ej. clorobenceno) y de vinilo (por ej. cloroetileno) no dan esta reacción porque **no forman carbocationes estables**.



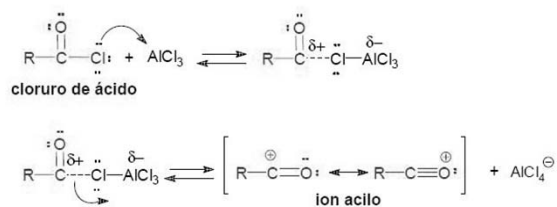
- Cuando el anillo aromático tiene sustituyentes muy atractores de electrones como NO_2 , CN , C=O , no se produce la reacción porque el anillo no posee la densidad electrónica apropiada.

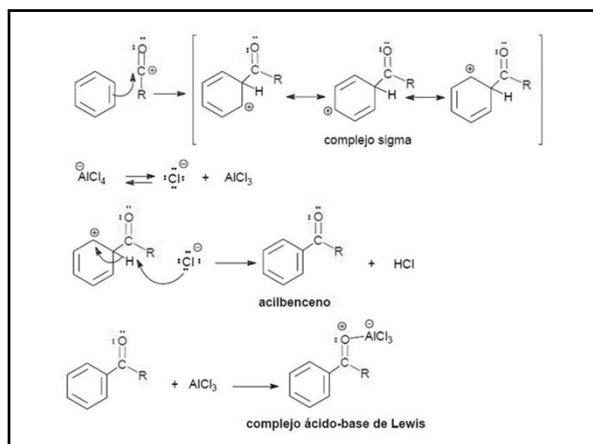
Tampoco hay reacción si en anillo hay sustituyentes como NH_2 , NHR o NR_2 porque forman complejos con AlCl_3 inactivándolo.

• Acilación de Friedel-Crafts

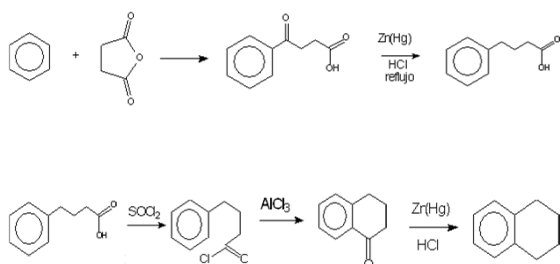


Mecanismo:





Además de los halogenuros de acilo, se pueden usar **anhídridos** de cadena abierta o cíclicos.

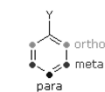


SUSTITUCIÓN AROMÁTICA ELECTROFÍLICA DE LOS DERIVADOS DEL BENCENO

ASPECTOS A TENER EN CUENTA EN LA SUSTITUCIÓN DE DERIVADOS DEL BENCENO

REACTIVIDAD

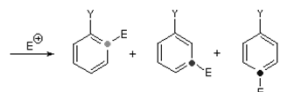
¿Cómo es de rápida la reacción comparada con el benceno?



A monosubstituted benzene compound

ORIENTACIÓN

¿En qué posición entra el grupo sustituyente?



ortho isomer

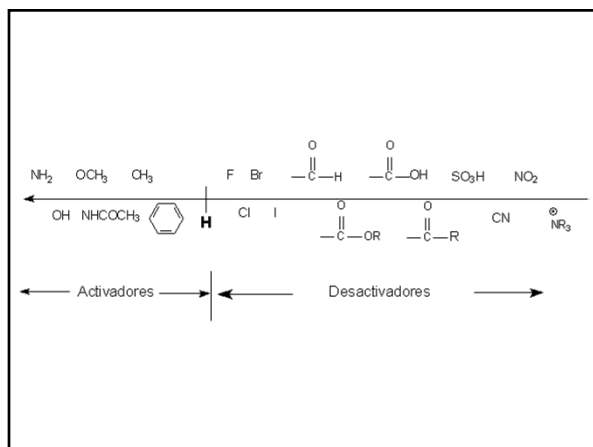
meta isomer

para isomer

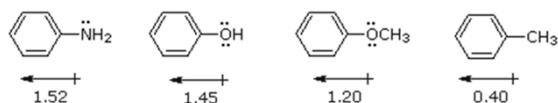
Resultado dependerá de la capacidad del grupo unido al benceno para estabilizar la carga positiva que se forma en el ión bencenonio.

Efecto inductivo

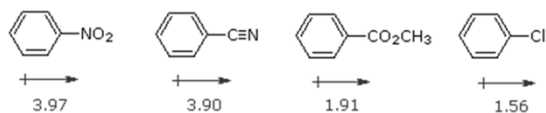
Efecto resonante

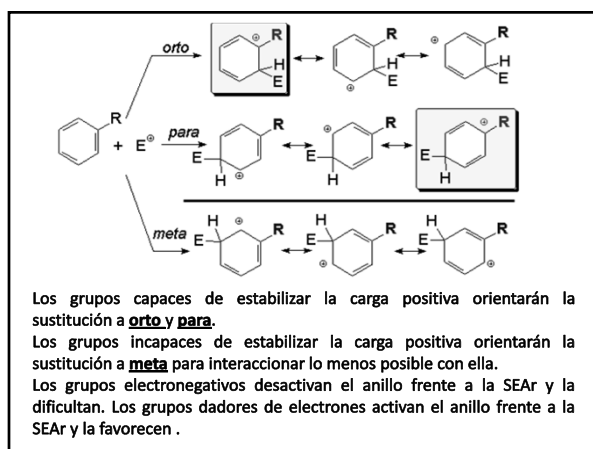
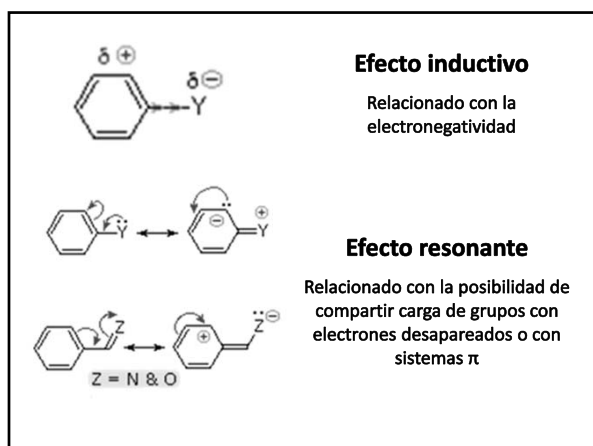


Sustituyentes Activadores



Sustituyentes Desactivadores





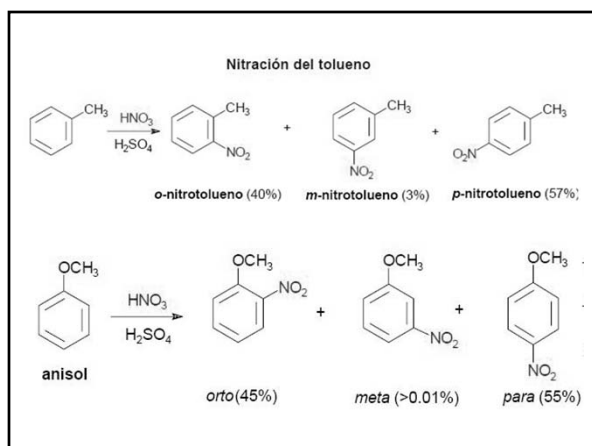
Orientan orto y para	Orientan meta
Activadores fuertes $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{HR}$ $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ Anilinas $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{H—C(=O)—R}$ Anilidas $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{R}$ $\text{R} = \text{H}$ Fenoles $\text{R} = \text{Alquil}$ Éteres fenílicos Activadores débiles Alquil Aril Desactivadores débiles $\text{—}\ddot{\text{F}}:$ $\text{—}\ddot{\text{Cl}}:$ $\text{—}\ddot{\text{Br}}:$ $\text{—}\ddot{\text{I}}:$ Haluros	—NO_2 Nitrocompuestos $\text{—N}^+\text{R}_3$ Sales de amonio —CF_3 Haloalquilderivados —COOR $\text{R} = \text{H}$ Ácidos carboxílicos $\text{R} = \text{Alquil}$ Ésteres $\text{—SO}_3\text{H}$ Ácidos sulfónicos —COR $\text{R} = \text{H}$ Aldehídos $\text{R} = \text{Alquil, Aromático}$ Cetonas $\text{—C}\equiv\text{N}$ Nitrilos

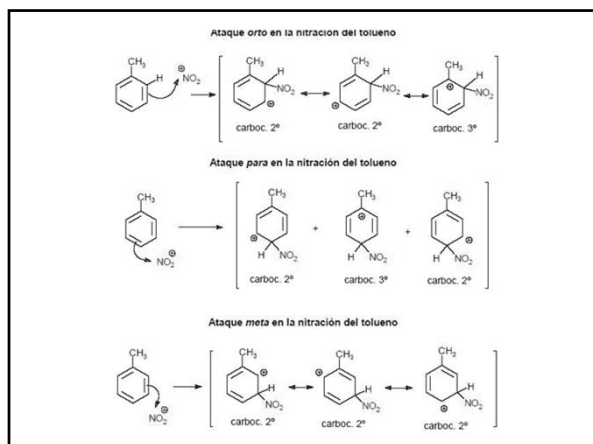
Y en C ₆ H ₅ -Y	Reacción	% Orto-Producto	% Meta-Producto	% Para-Producto
-O-CH ₃	Nitración	30-40	0-2	60-70
-O-CH ₃	F-C Aclación	5-10	0-5	90-95
-NO ₂	Nitración	5-8	90-95	0-5
-CH ₃	Nitración	55-65	1-5	35-45
-CH ₃	Sulfonación	30-35	5-10	60-65
-CH ₃	F-C Aclación	10-15	2-8	85-90
-Br	Nitración	35-45	0-4	55-65
-Br	Cloración	40-45	5-10	50-60

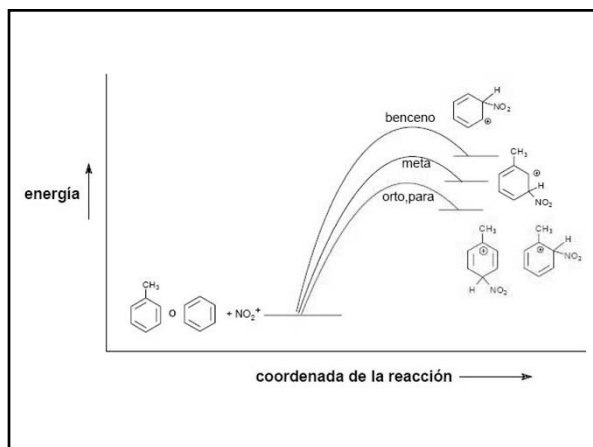
Sustituyentes Activadores orto y para-Orientación	Sustituyentes Desactivadores meta-Orientación	Sustituyentes Desactivadores orto y para-Orientación
-O ⁽⁻⁾ -OH -OR -OC ₂ H ₅ -OCOCH ₃	-NH ₂ -NR ₂ ⁽⁺⁾ -PR ₂ ⁽⁺⁾ -SR ₂ ⁽⁺⁾ -SO ₂ H -SO ₂ R	-CO ₂ H -CO ₂ R -CONH ₂ -CHO -COR -CN
-F -Cl -Br -I -CH ₂ Cl -CH=CHNO ₂		

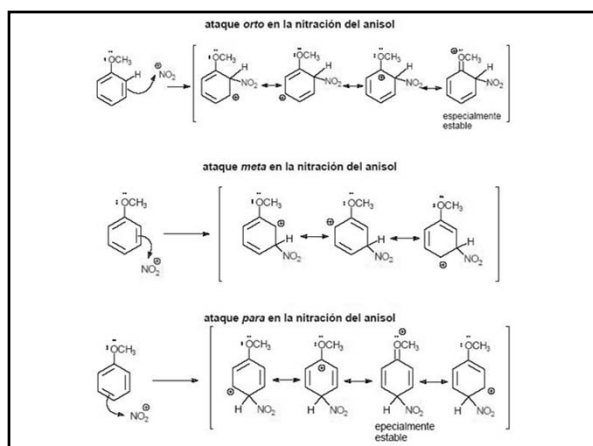
VELOCIDAD DE NITRACIÓN EN DISTINTOS LUGARES DEL ANILLO BENCENO

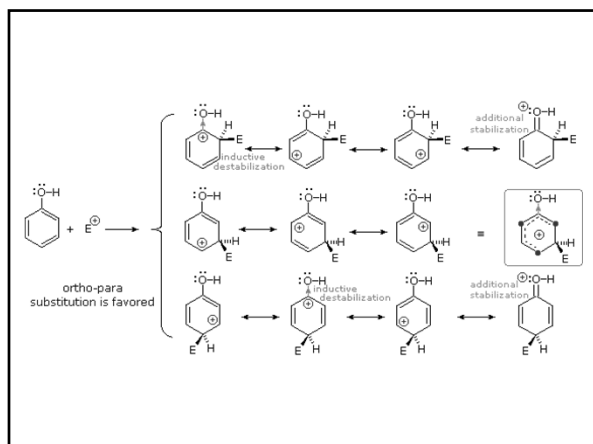
					
Velocidad Total	6.0	147	99	0.20	0.022
Velocidad Relativa	1.0	24.5	16.5	0.033	0.004

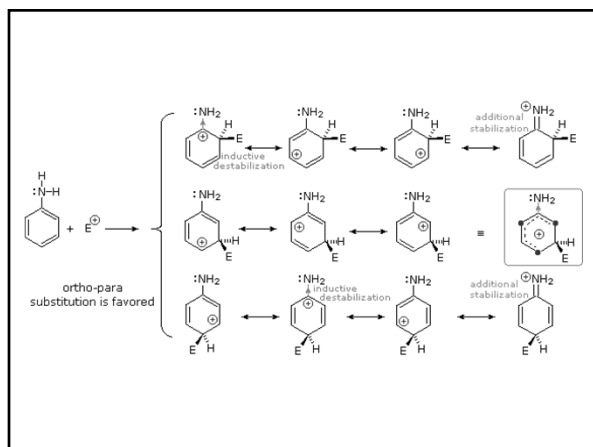






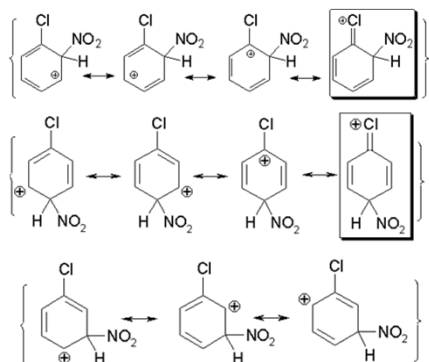


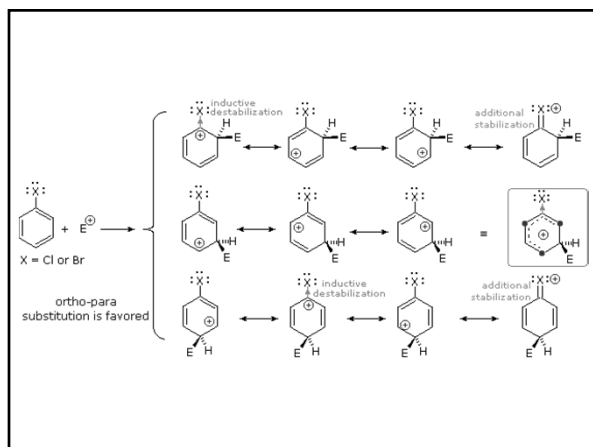


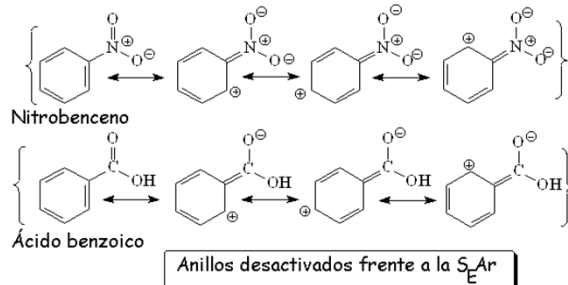


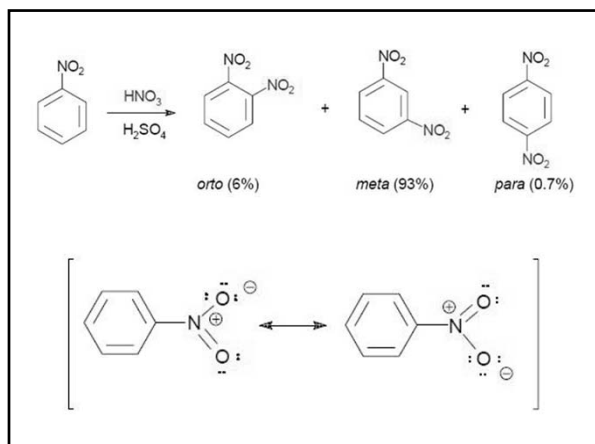
Grupos Activadores y que dirigen a las posiciones *orto* y *para*

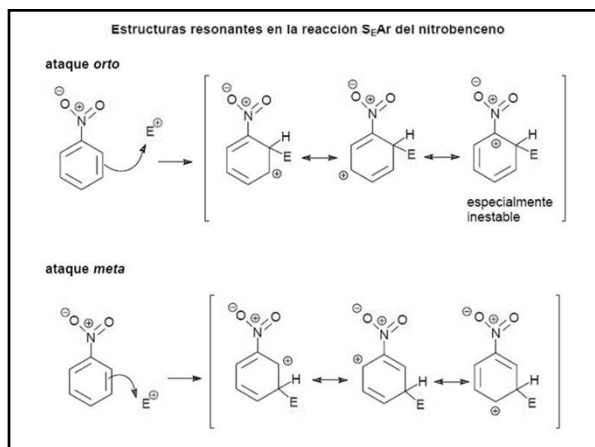
O^-	$\text{R}-\text{N}^+(\text{R})_2$	O^-	O^-	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}^+(\text{R})_2$	R
fenóxidos	anilinas	fenoles	éteres de fenilo	anilidas	alquilbencenos

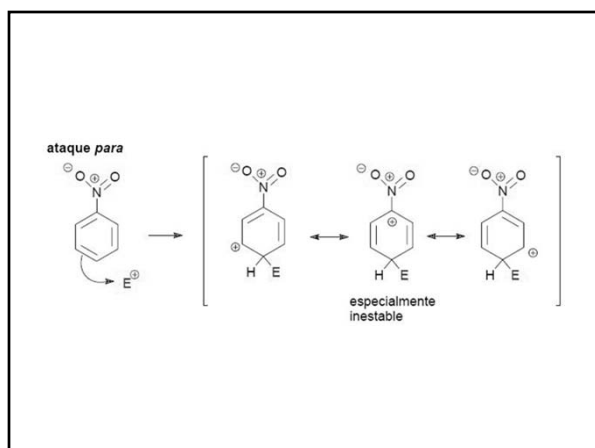
Desactivadores débiles que orientan a orto y para

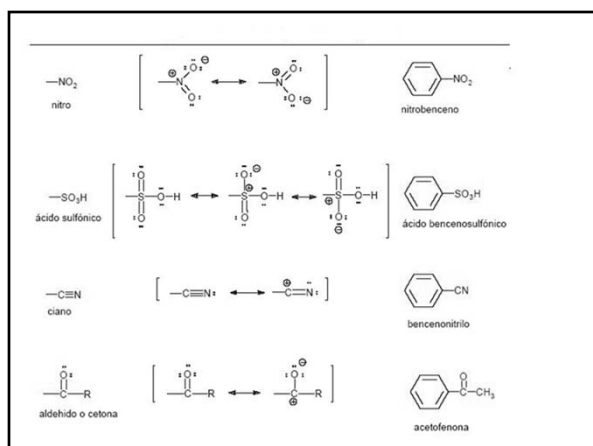
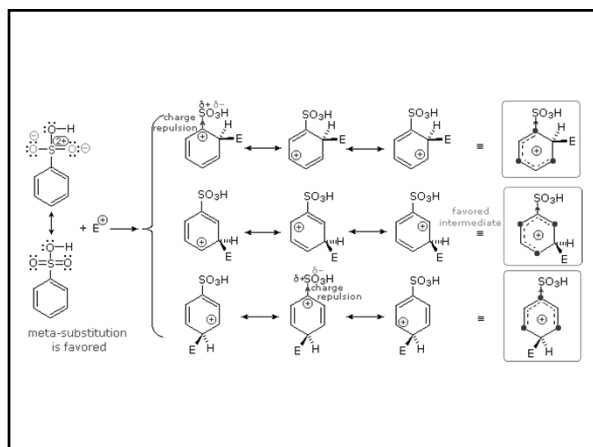
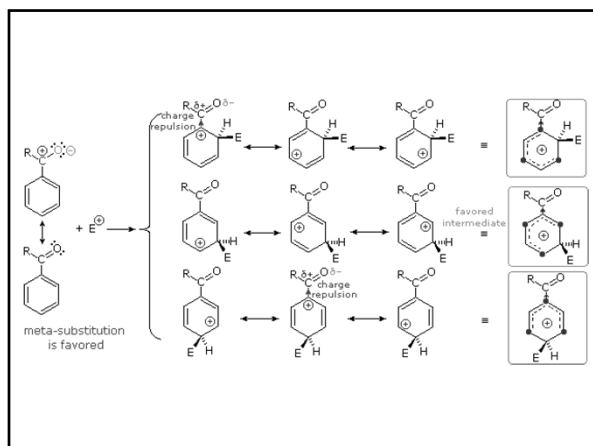


Desactivadores que orientan a meta



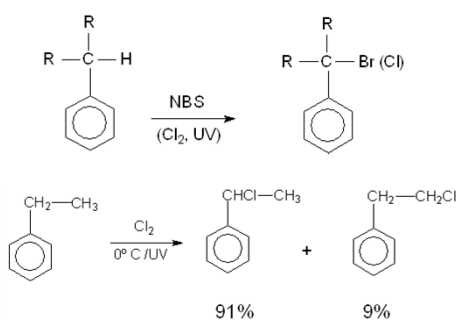




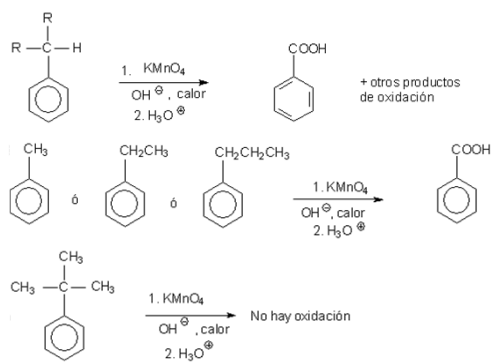


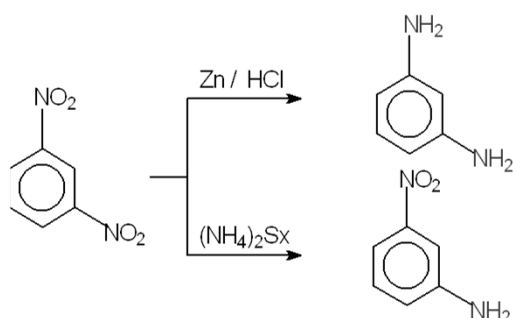
Reacciones de cadenas laterales

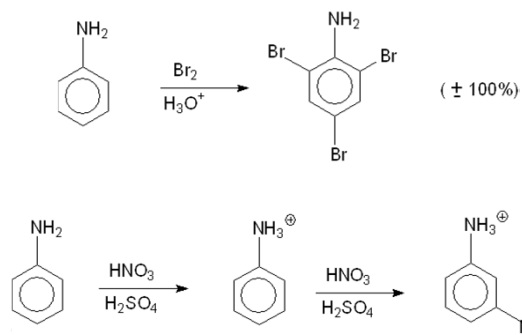
Halogenación

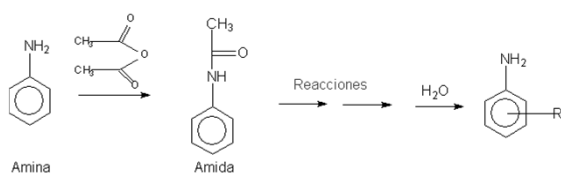


Oxidación



Reducción Selectiva

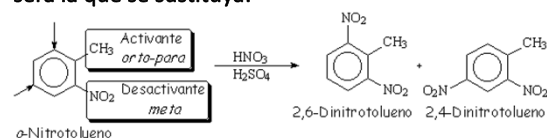
Protección del Grupo Amino



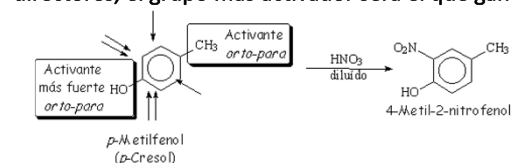
La amida formada orienta la $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ a las mismas posiciones que el grupo amino pero es un activador más moderado debido a la presencia del grupo carbonilo.

SUSTITUCIÓN AROMÁTICA ELECTROFÍLICA DE LOS POLIDERIVADOS DEL BENCENO

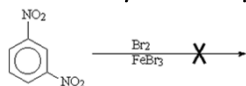
Si dos sustituyentes orientan a la misma posición, esa será la que se sustituya:



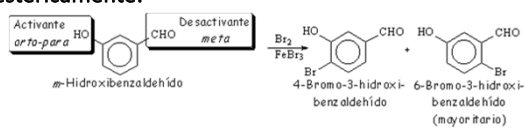
Si dos sustituyentes tienen en conflicto sus efectos directores, el grupo más activador será el que gane:

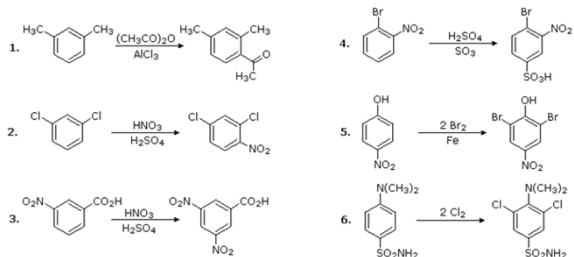


Si existen dos sustituyentes desactivadores, independientemente de su posición, la tercera sustitución puede ser muy difícil o imposible:



Si dos grupos están en disposición relativa *meta*, la tercera sustitución no tiene lugar en la posición que queda entre ellos puesto que es la más impedida estéricamente:

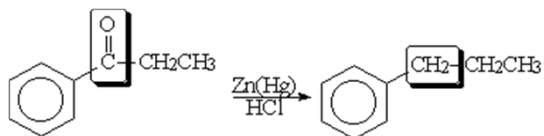


Ejemplos**SÍNTESIS DE DERIVADOS DEL BENCENO**

TRUCO 1: Unos grupos funcionales pueden transformarse en otros, con lo que sus propiedades de orientación y activación pueden cambiarse:



Conversión de un grupo NO_2 , orientador *meta*, en NH_2 orientador *orto-para* y viceversa.



Orientador *meta*

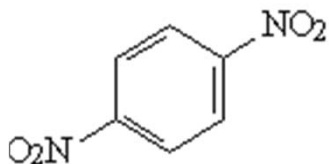
Orientador *orto-para*

Conversión de un grupo cetona, orientador *meta*, en grupo alquilo orientador *orto-para*.

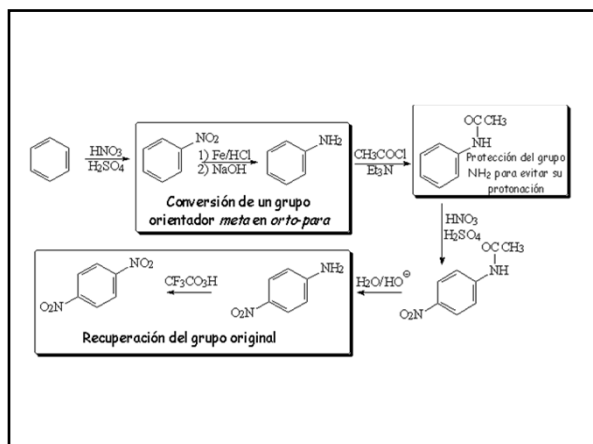
TRUCO 2: La sulfonación reversible permite el bloqueo de la posición *para* y, por tanto, la síntesis eficiente de bencenos *orto*-sustituídos.

TRUCO 3: Transformación del grupo NH_2 en sal de diazonio.

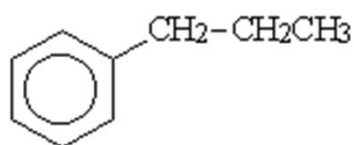
¿Cómo se puede sintetizar el 1,4-dinitrobenceno?



Dos nitraciones consecutivas dan lugar al isómero 1,3 porque el grupo NO_2 orienta *meta*.



¿Cómo se puede alquilar un benceno sin que se produzcan reordenamientos?



La introducción de un grupo alquilo lineal no puede realizarse por alquilación directa.

