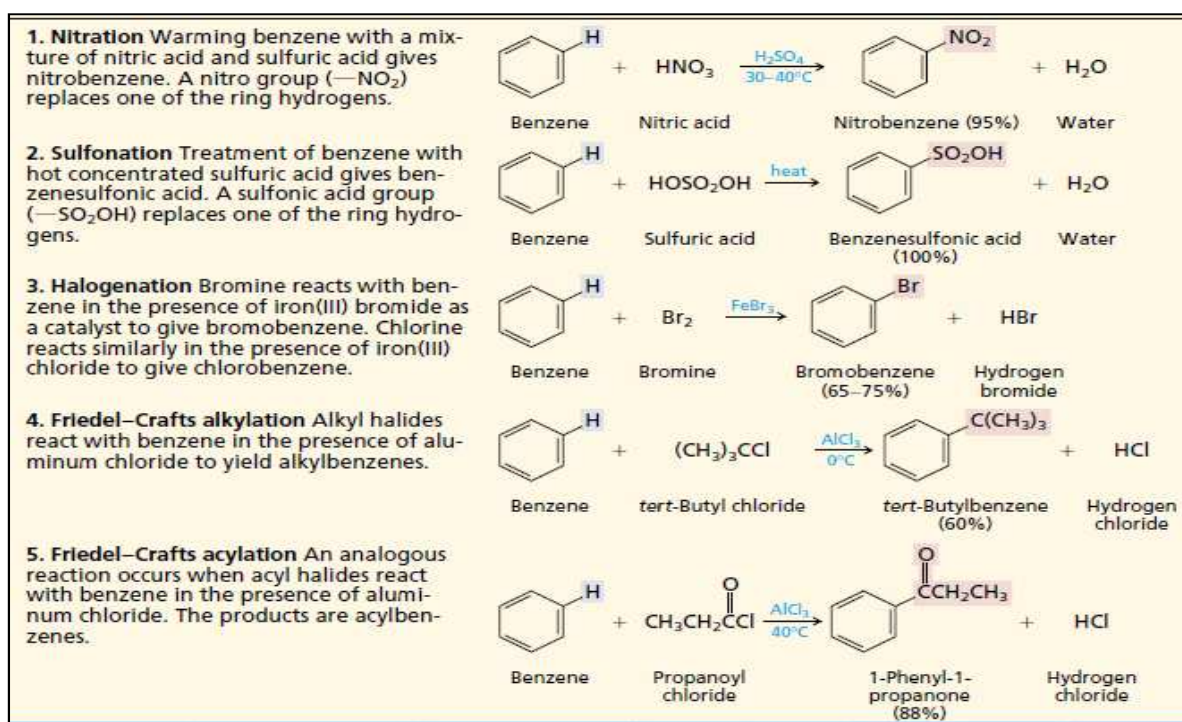


CLASE AUXILIAR N°4: AROMÁTICOS

El anillo bencénico actúa como una fuente de electrones, de manera que los compuestos con los que reacciona son electrónicamente deficientes. Las reacciones típicas del anillo bencénico son de SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA.

Las reacciones más comunes sobre el anillo bencénico son: nitración, sulfonación, cloración y alquilación, todas ellas constituyen ejemplos de sustitución electrofílica y se presentan a continuación.



EFFECTOS DE LOS GRUPOS SUSTITUYENTES

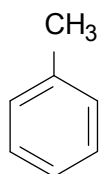
Cuando un reactivo electrofílico ataca un anillo aromático que contiene un sustituyente, es este grupo sustituyente el que determina *cuán fácil* será el ataque y *dónde* sucederá.

Un grupo que hace que un anillo sea más reactivo que el benceno se llama **grupo activante**; uno que produzca el resultado contrario se conoce como **grupo desactivante**.

Un grupo que motiva un ataque en las posiciones *orto* y *para* principalmente, es un **director orto-para**; uno que ocasiona lo mismo en las posiciones *meta* se denomina **director meta**.

DETERMINACIÓN DE LA ORIENTACIÓN

A modo de ejemplo, se presentan distintas reacciones al tolueno (en la figura). El grupo metilo presente en el anillo bencénico determinará la orientación de la Substitución en el tolueno (%):



Tolueno

	<i>Orto</i>	<i>Meta</i>	<i>Para</i>
Nitración	58	4	38
Sulfonación	32	6	62
Bromación	33	-	67

La posición “*orto*” hace referencia a los carbonos adyacentes al carbono que está enlazado al grupo metilo (es decir, en la posición 2), mientras que “*meta*” corresponde a la posición 3 y, “*para*”, a la posición 4 (frente al metilo). En este ejemplo, se observa que el grupo metilo determina que el grupo entrante (nitro, sulfón o bromo, respectivamente) tenga especial preferencia por las orientaciones orto y para.

De este modo, es posible establecer la siguiente clasificación de los grupos sustituyentes:

Activantes: directores <i>orto-para</i>	Desactivantes: directores <i>meta</i>
<i>Activantes poderosos</i> $-NH_2$ ($-NHR$, $-NR_2$) $-OH$	$-NO_2$ $-N(CH_3)_3^+$ $-CN$
<i>Activantes moderados</i> $-OCH_3$ ($-OC_2H_5$, etc.) $-NHCOCH_3$	$-COOH$ ($-COOR$) $-SO_3H$ $-CHO$, $-COR$
<i>Activantes débiles</i> $-C_6H_5$ $-CH_3$ ($-C_2H_5$, etc.)	Desactivantes: directores <i>orto-para</i>
	$-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$

Se dicen “activantes” cuando ayudan a que la reacción se lleve a cabo rápidamente, mientras que “desactivantes” son aquellos sustituyentes que retardan la reacción de sustitución electrofílica.

REACTIVIDAD Y ORIENTACIÓN

La reactividad y la orientación son materia de la rapidez relativa de reacción. En la sustitución aromática electrofílica la etapa lenta (que determina la rapidez de la reacción) corresponde al ataque electrofílico sobre el anillo para generar un ión carbonio. El ión carbonio más estable se formará más rápidamente y su estabilización estará dada por la dispersión de la carga positiva.

En la sustitución electrofílica aromática el ión carbonio intermedio es un híbrido de las estructuras I, II y III, en que la carga positiva se distribuye alrededor del anillo, siendo más fuerte en las posiciones *orto* y *para* con respecto al átomo de carbono atacado.

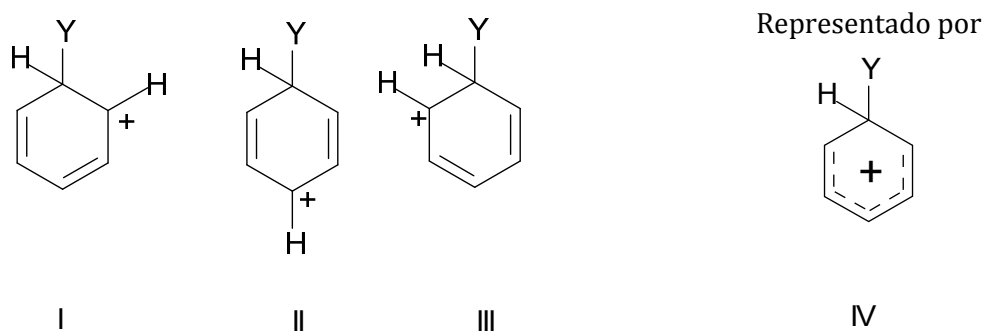


Figura 1. Ión carbonio Intermedio en SEA.

Un grupo ya unido al anillo bencénico debe afectar la estabilidad del ión carbonio, dispersando o intensificando la carga positiva, según su naturaleza atractora o rechazadora de electrones. El efecto estabilizador o desestabilizador debe ser más importante cuando el grupo se encuentra en posición *orto* o *para* con respecto del carbono atacado.

La reactividad en la sustitución electrofílica aromática depende de la tendencia de un grupo sustituyente a rechazar o atraer electrones. Un grupo que libera electrones activa el anillo; uno que lo atrae, lo desactiva.

Grupo metilo: electrón donante. Tiende a neutralizar la carga positiva del carbonio, liberando electrones, haciéndose más positivo a sí mismo. Esta dispersión estabiliza el ión.

Grupos electrón donantes: <i>Estabilizan el ión carbonio, activando la molécula</i>	Grupos electrón atrayentes: <i>Desestabilizan el ión carbonio, desactivando la molécula</i>
$-NH_2$ $-OH$ $-OCH_3$ $-NHCOCH_3$ $-C_6H_5$ $-CH_3$	$-NO_2$ $-N(CH_3)_3^+$ $-CN$ $-COOH$ ($-COOR$) $-SO_3H$ $-CHO$, $-COR$ $-X$

TEORÍA DE LA ORIENTACIÓN

Grupo metilo: electrón donante. Aunque libera electrones para todas las posiciones del anillo, lo hace más intensamente hacia el carbono más cercano. Por consiguiente, la estructura representada en II es particularmente estable. Debido a la contribución de la estructura II, el ataque a la posición *para* es más estable que el que resulta del ataque a la posición *meta*. Por lo tanto, es más rápida la sustitución en *para* que en *meta*.

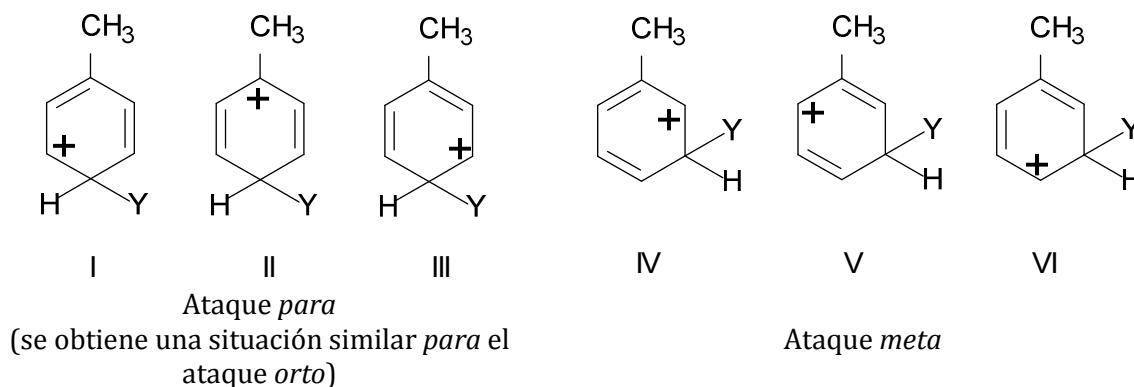


Figura 2. Ataque *para* y *meta* a Tolueno.

En el caso de $-\text{NO}_2$ (electrón atrayente), se tiene que el ataque en las posiciones *para* y *orto*, es especialmente inestable, puesto que el grupo atrae electrones desde todas las posiciones, pero lo hace más intensamente desde el carbono más cercano a éste, el que al ya estar positivo, demuestra poca tendencia a acomodar la carga positiva del ión carbonio (en una situación similar a II). De esta forma, la sustitución en *orto-para* es más lenta que en *meta*.