

Clase Auxiliar N° 4

Anillo Bencénico

Sustitución Electrofílica Aromática

Ejercicios

Profesores: Raúl Quijada, Teresa Velilla
Profesor Auxiliar: Moisés Gómez

Sustituyentes en Anillo:

- Ciertos nombres IUPAC cambian con los sustituyentes.



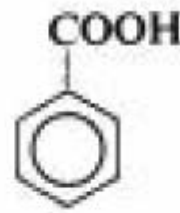
Tolueno



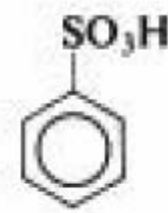
Anilina



Fenol



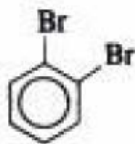
Acido benzoico



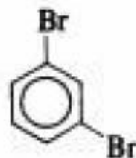
Acido
bencenosulfónico

Di-Sustituciones:

- Sumado a lo que solíamos hacer antes, ahora no sólo identificaremos los sustituyentes.
- La posición relativa también variará el nombre del compuesto final.
- De este modo se obtienen las configuraciones orto-meta-para:
- Se abrevian con los sufijos o-; m-; p-.



o-Dibromobenceno
orto

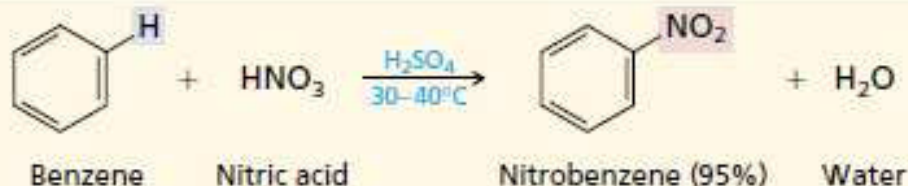


m-Dibromobenceno
meta

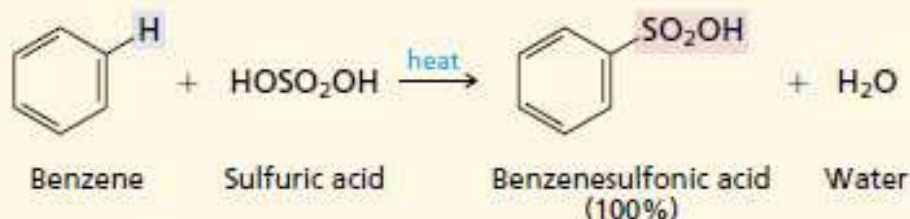


p-Dibromobenceno
para

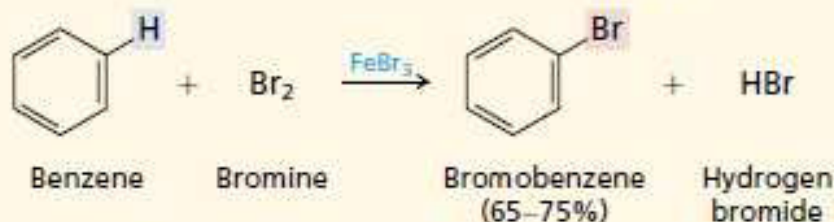
1. Nitration Warming benzene with a mixture of nitric acid and sulfuric acid gives nitrobenzene. A nitro group ($-\text{NO}_2$) replaces one of the ring hydrogens.



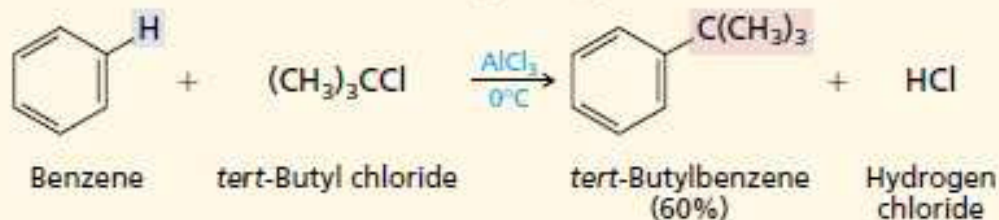
2. Sulfonation Treatment of benzene with hot concentrated sulfuric acid gives benzenesulfonic acid. A sulfonic acid group ($-\text{SO}_2\text{OH}$) replaces one of the ring hydrogens.



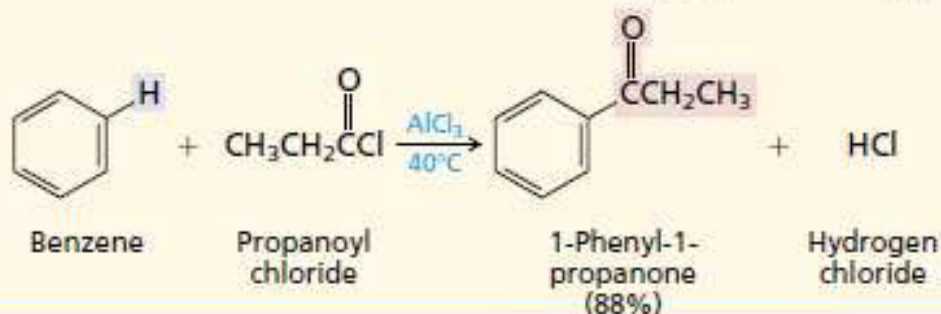
3. Halogenation Bromine reacts with benzene in the presence of iron(III) bromide as a catalyst to give bromobenzene. Chlorine reacts similarly in the presence of iron(III) chloride to give chlorobenzene.



4. Friedel-Crafts alkylation Alkyl halides react with benzene in the presence of aluminum chloride to yield alkylbenzenes.



5. Friedel-Crafts acylation An analogous reaction occurs when acyl halides react with benzene in the presence of aluminum chloride. The products are acylbenzenes.



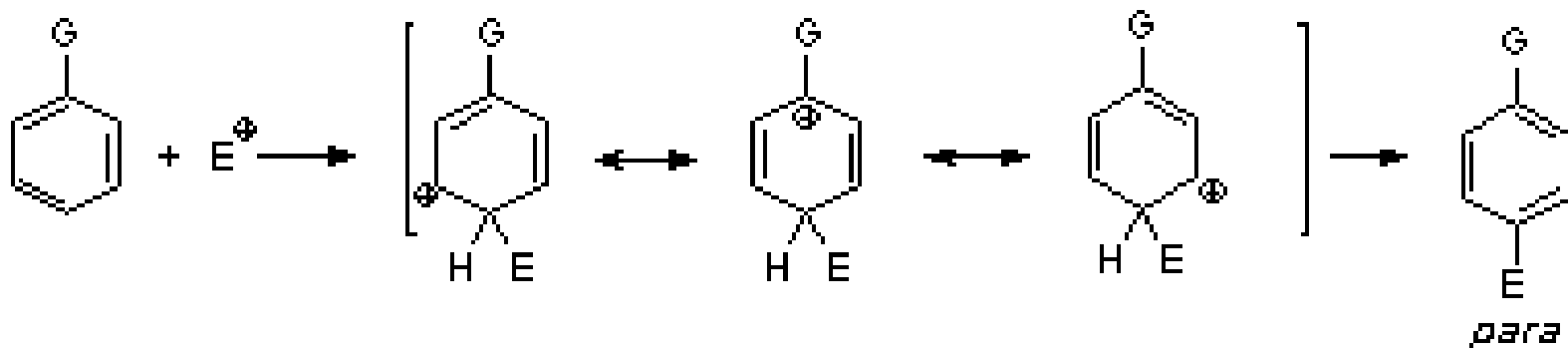
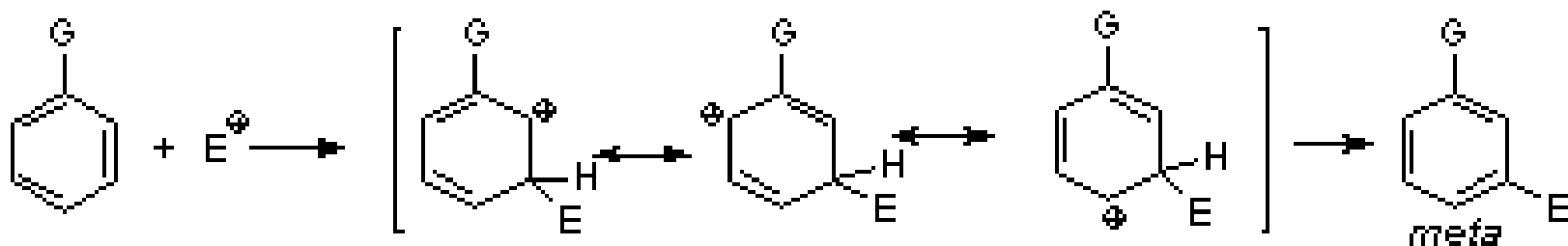
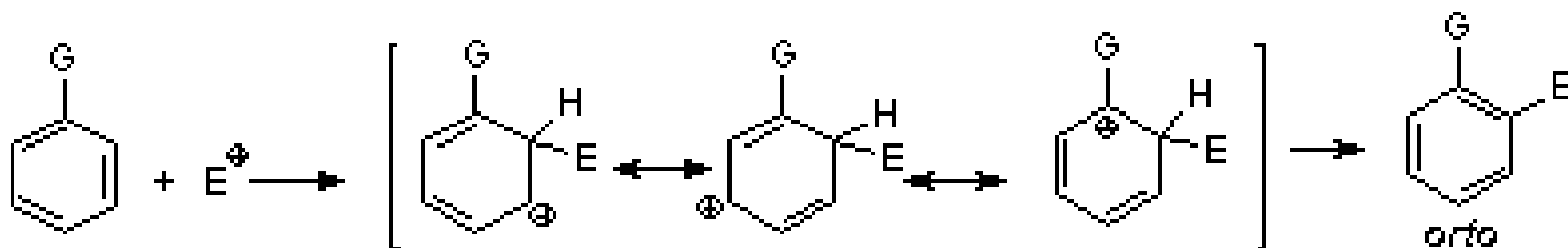
Efectos de los Grupos Sustituyentes:

- Cualquier grupo unido al anillo, afectará la orientación y reactividad del complejo.
- Grupos que vuelven la estructura grupo-anillo más reactiva son “ grupos activantes”. Efecto contrario “desactivante” (rapidez de rxn.).
- Un grupo ya unido al anillo determina la orientación de la siguiente sustitución:
 - Directores orto-para.
 - Directores meta.

Reactividad y Orientación:

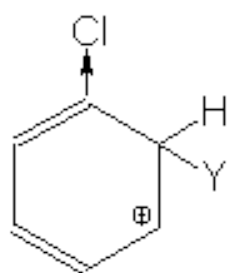
- Esto incumbe únicamente con velocidades relativas de reacción.
- La etapa lenta, determina rapidez de reacción (ataque).
- El carbocatión de formación más rápida es el más estable. Su estabilidad viene dada por la dispersión de carga (+).
- Un grupo afecta la estabilidad del carbocatión por su naturaleza electrónica.
 - Entregar electrones.
 - Recibir electrones.
- Grupos que liberan electrones, activan el anillo.
- Grupos que reciben electrones, lo desactivan.

Reactividad y Orientación:

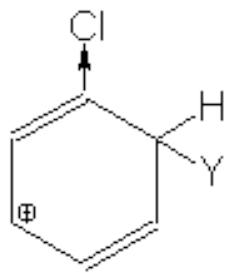


Reactividad y Orientación:

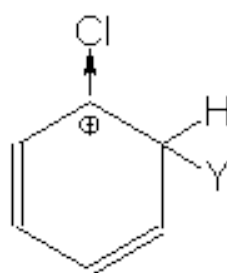
- Caso particular:
 - Desactivadores directores orto-para
 - Halógenos, ya que crean una cuarta estructura resonante.



X

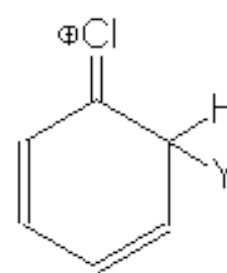


XI



XII

Especialmente inestable:
carga sobre carbono
con sustituyente



XIII

Relativamente estable:
cada átomo tiene
octeto

Ataque orto

Clasificación:

- Existen clasificaciones para los grupos sustituyentes.

Tabla 14.3 EFECTO DE GRUPOS EN LA SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA

Activantes: directores *orto-para*

Activantes poderosos

$-\text{NH}_2$ ($-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$)
 $-\text{OH}$

Activantes moderados

$-\text{OCH}_3$ ($-\text{OC}_2\text{H}_5$, etc.)
 $-\text{NHCOCH}_3$

Activantes débiles

$-\text{C}_6\text{H}_5$
 $-\text{CH}_3$ ($-\text{C}_2\text{H}_5$, etc.)

Desactivantes: directores *meta*

$-\text{NO}_2$
 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$
 $-\text{CN}$
 $-\text{COOH}$ ($-\text{COOR}$)
 $-\text{SO}_3\text{H}$
 $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$

Desactivantes: directores *orto-para*

$-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$

Teoría de la Orientación:

- En conocimiento de la tabla anterior es posible entender la siguiente teoría, con ejemplos.
- El grupo metilo es electrón donante.
- Este efecto lo siente el carbono más cercano.
- Analicemos los ataques:

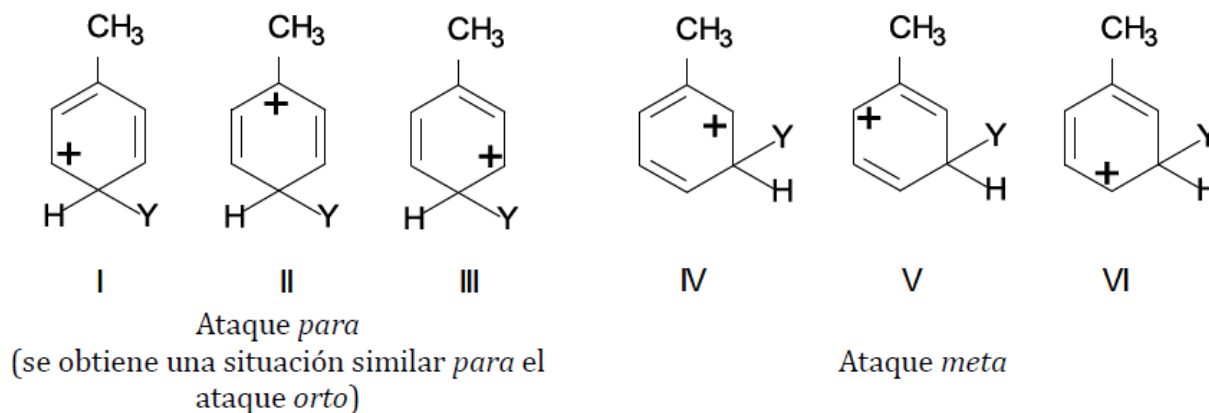
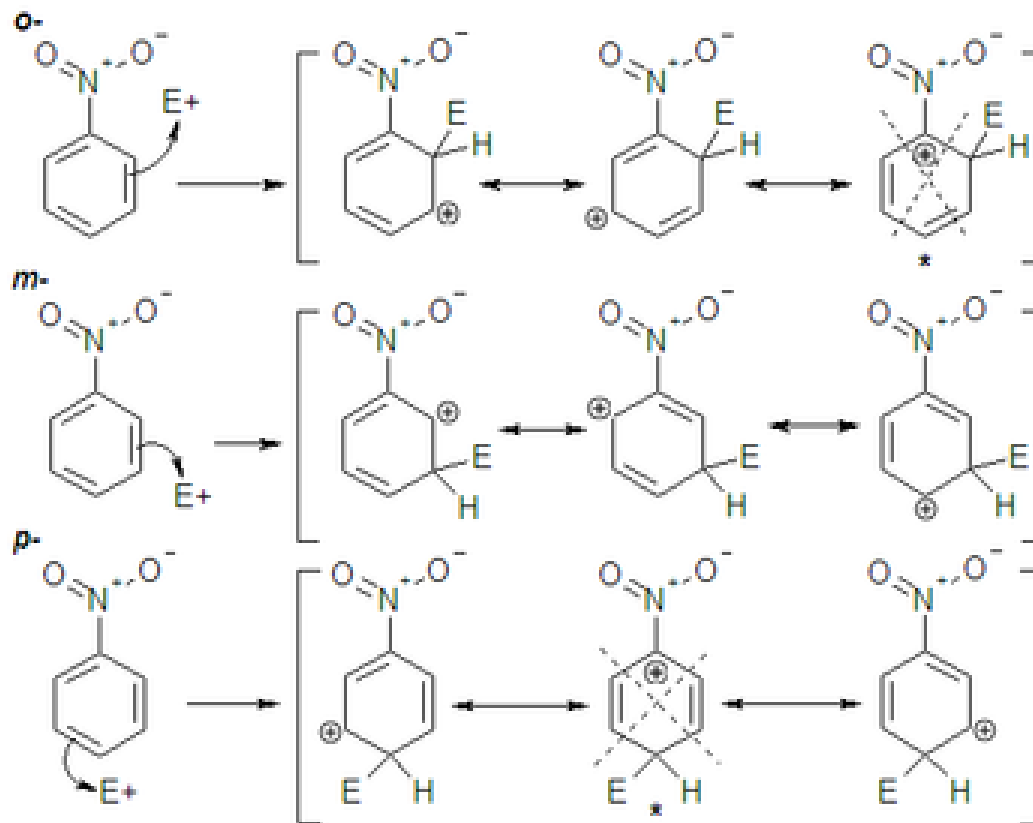


Figura 4. Ataque *para* y *meta* a Tolueno.

Teoría de la Orientación:

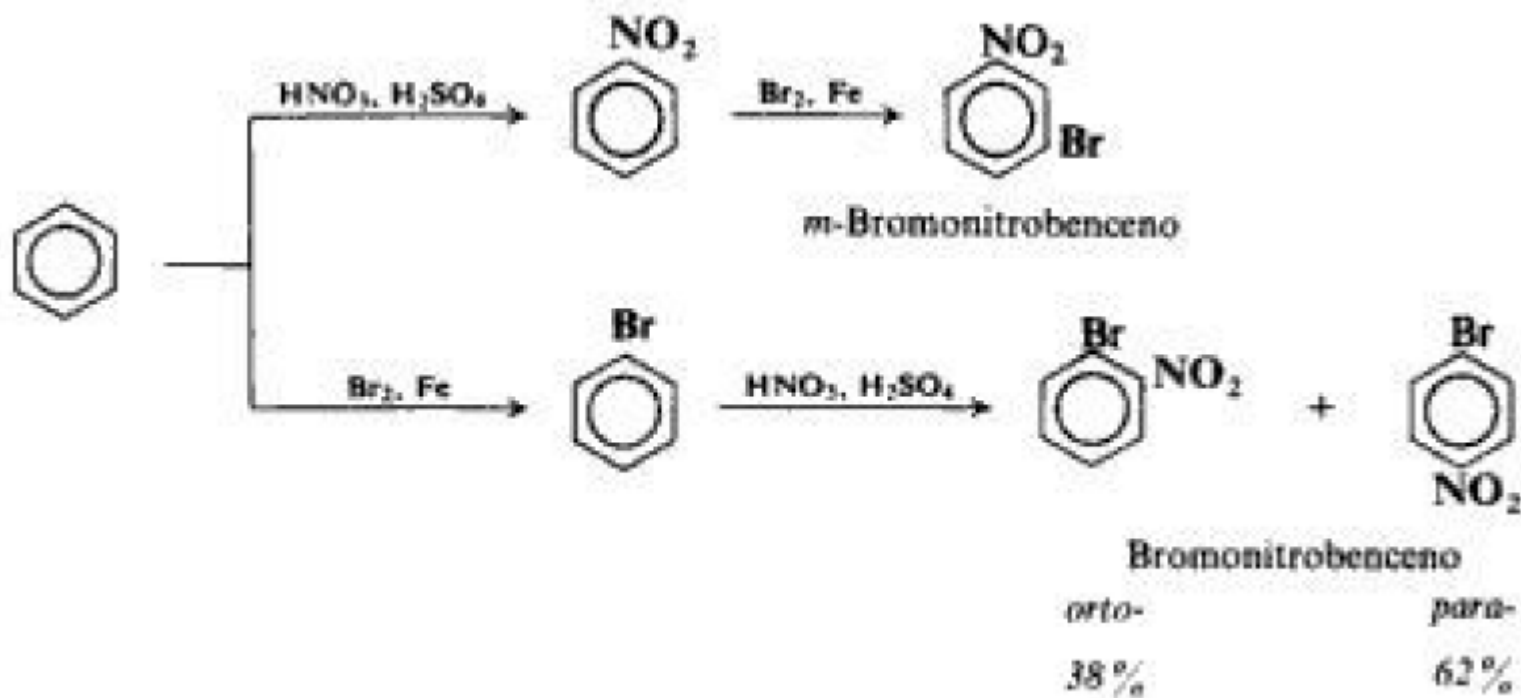
- En cambio, el grupo $-\text{NO}_2$ es electrón atrayente.
- A él no le gusta que haya una carga positiva cerca, por ende es orientador meta..



Ejemplos

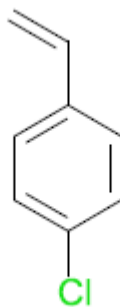
Orientación y Síntesis:

- Claramente, dado lo visto, importará el orden de las etapas para obtener un producto final.
- Sintetice m-Bromonitrobenceno, p-Bromonitrobenceno y m-Bromonitrobenceno.



Ejemplos:

- A partir de benceno, sintetice p-cloroestireno:

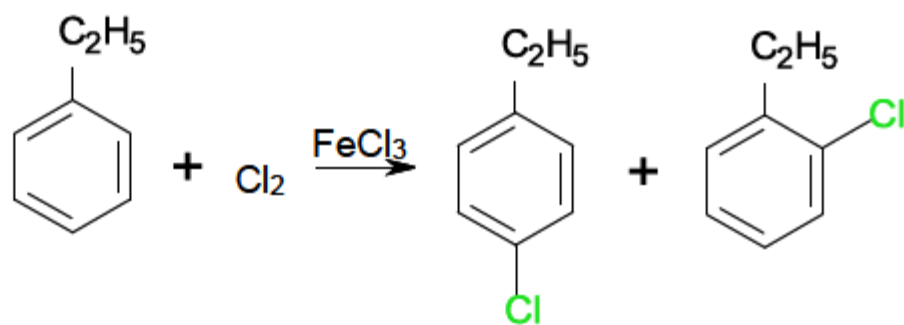


Paso 1: Alquilación de Friedel-Crafts



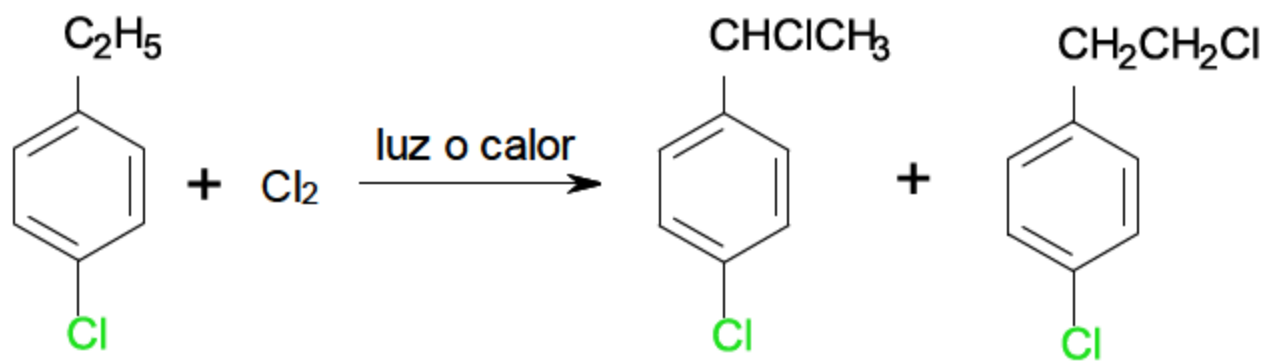
El R corresponde a C₂H₅

Paso 2: "Ingreso" de Cl al anillo

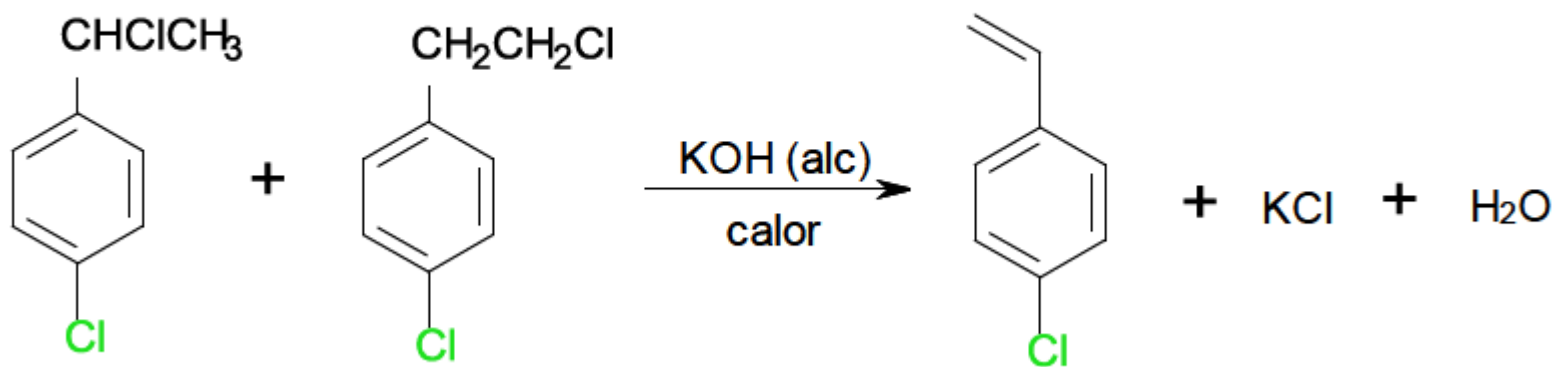


De alguna forma hay que elegir el compuesto *para*.

Paso 3: "Ingreso" de Cl a la cadena alifática



Paso 4: Deshidrohalogenación



Orientación de bencenos di-sustituidos.

- En caso de que hayan 2 grupos ya instalados en el anillo:
 - Ganan activantes poderosos, sobre desactivantes.

$-NH_2, -OH > -CH_3, -NHCOCH_3 > -C_6H_5, -CH_3 > \text{directores meta}$

