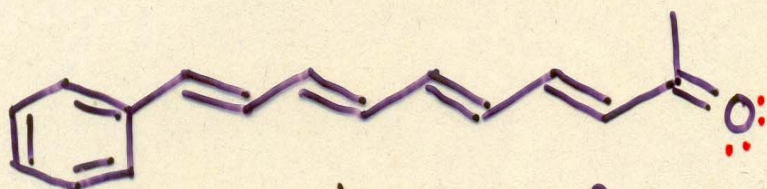


Tema 5.- Compuestos aromáticos.

Reacciones de sustitución electrófila aromática S_EA



Navenona B

FEROMONA de ALARMA
de "Nautanax inermis"
(molusco marino)

Un poco de historia

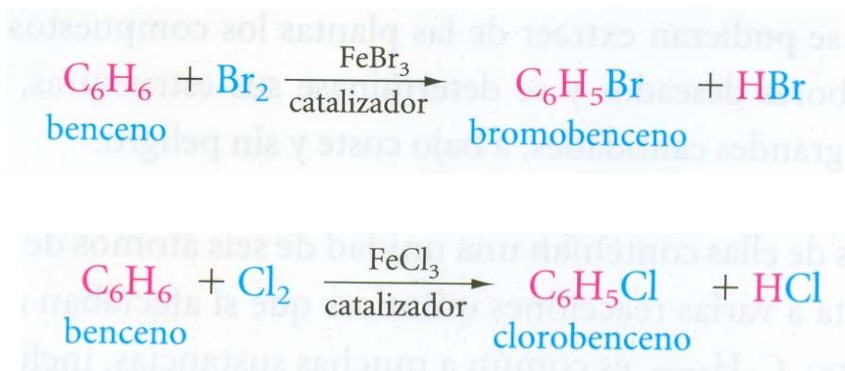
- A principios del siglo XIX, el aceite de ballena era el combustible empleado en la iluminación de las calles de Londres y otras ciudades importantes.
- Interesado en conocer su composición, en 1825 el científico inglés Michael Faraday logró, al calentar sebo de ballena, aislar un líquido incoloro (p. eb. 80.1°C , p.f. 5.5°C) de fórmula empírica CH.
- La molécula, cuya fórmula molecular real es C_6H_6 , se denominó benceno.

Algunos aspectos acerca del benceno

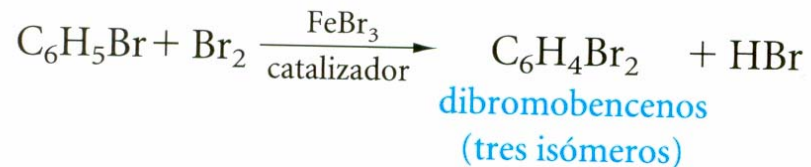
- El benceno, C_6H_6 , es el hidrocarburo de referencia de unos compuestos especialmente estables conocidos como compuestos aromáticos (volátiles y con un olor característico).
- La relación de carbono e hidrógeno en el benceno, C_6H_6 , sugiere una estructura altamente insaturada (4 insaturaciones).
- El benceno no da reacciones de adición típicas de alquenos y alquinos. En lugar de eso, las reacciones del benceno son principalmente de sustitución.

- Reacciones de monosustitución del benceno:

No se obtienen isómeros en ninguna de estas reacciones. Esto indica que todos los hidrógenos son equivalentes

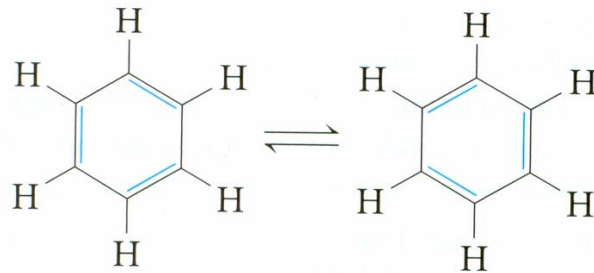


- Reacciones de disustitución del benceno:

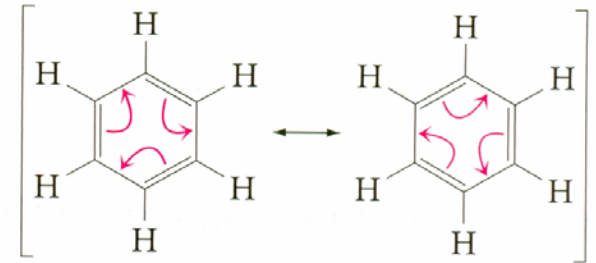


Cualquier estructura propuesta para el benceno debe explicar estos hechos.

Estructura del benceno



estructuras de Kekulé para el benceno



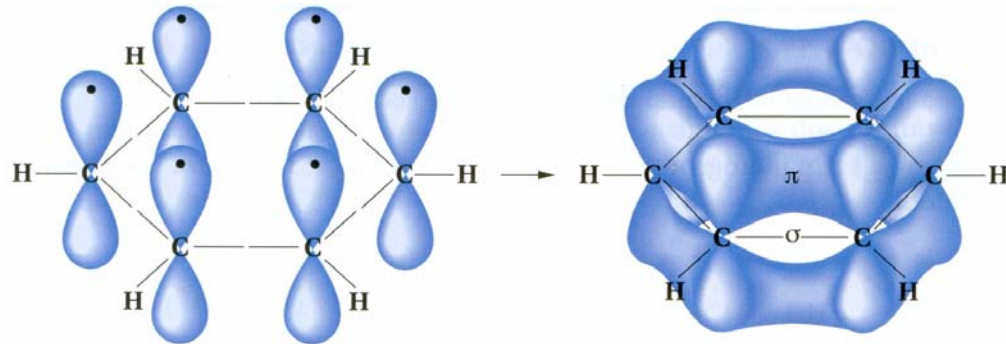
El benceno es un híbrido de resonancia entre estas dos estructuras que contribuyen por igual a la estructura final.



Kekulé



nube pi deslocalizada



Modelo orbital para el benceno

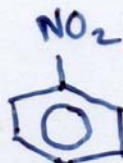
Nomenclatura:



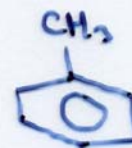
Benceno



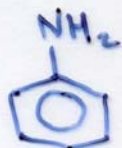
Clorobenceno



Nitrobenceno



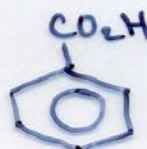
Tolueno



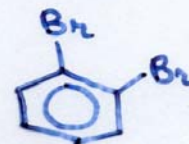
Anilina



Fenol



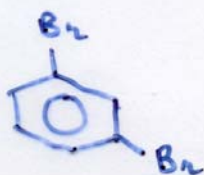
Acido benzoico



orto



o-Dibromobenceno



meta



m-Dibromobenceno



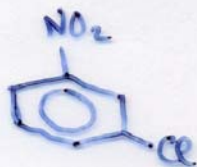
para



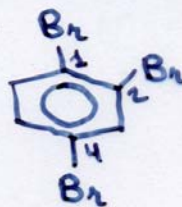
p-Dibromobenceno



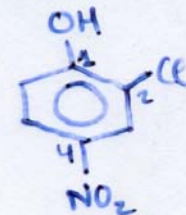
p-Bromiodobenceno



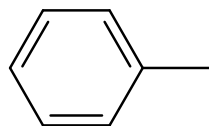
m-Cloro-nitrobenceno



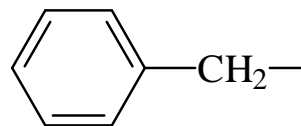
1,2,4-Tribromobenceno



2-Cloro-4-nitro-fenol



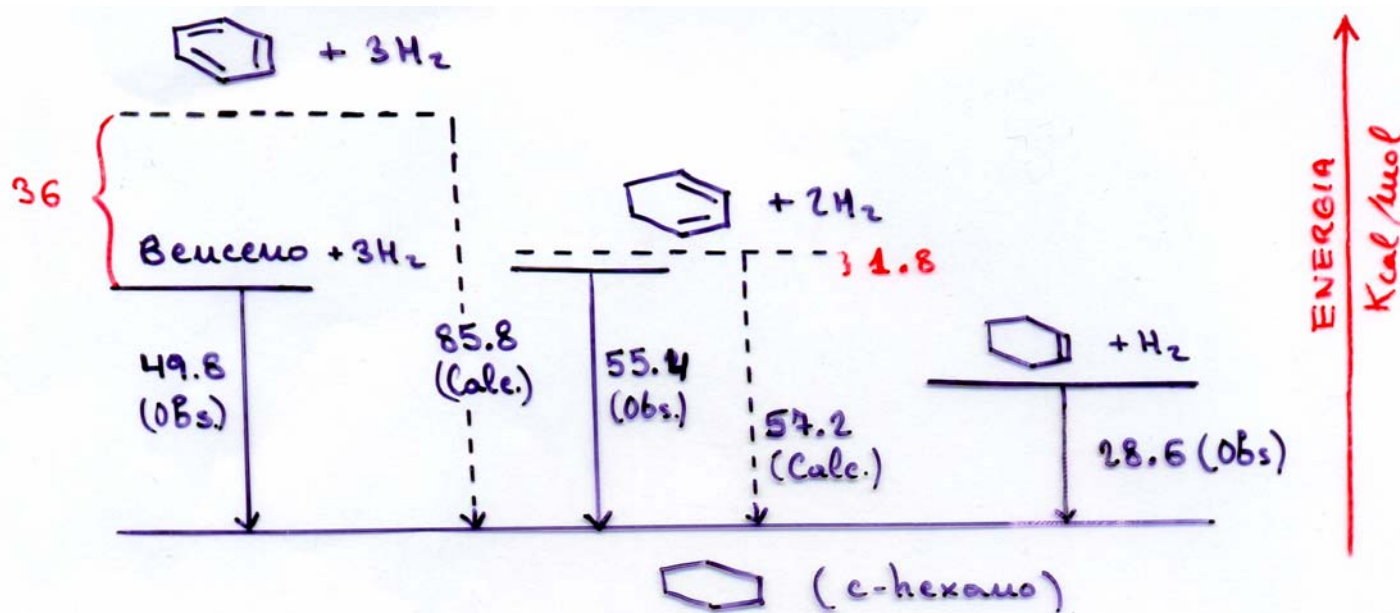
(grupo fenilo)



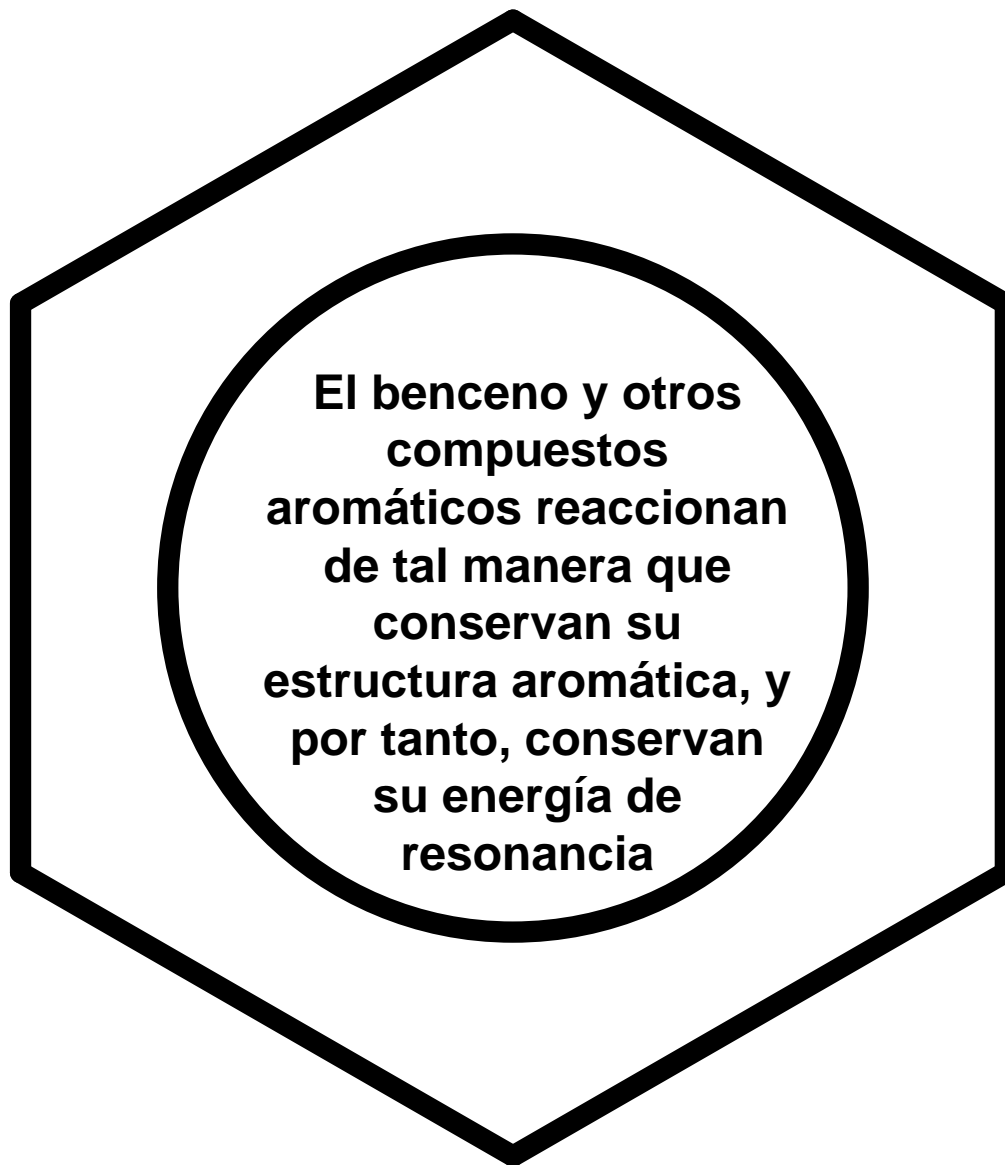
(grupo bencilo)

La energía de resonancia en el benceno

Esta energía de resonancia se denomina también estabilización aromática o simplemente aromaticidad del benceno. La palabra aromaticidad adquiere pues un nuevo significado, no tan sólo referido al olor, sino como definición de una propiedad termodinámica.

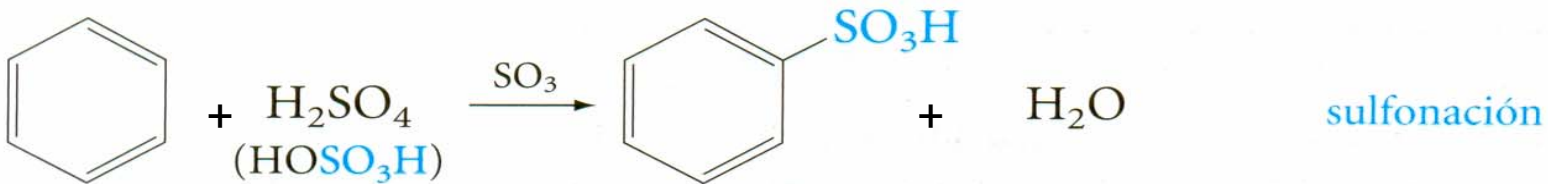
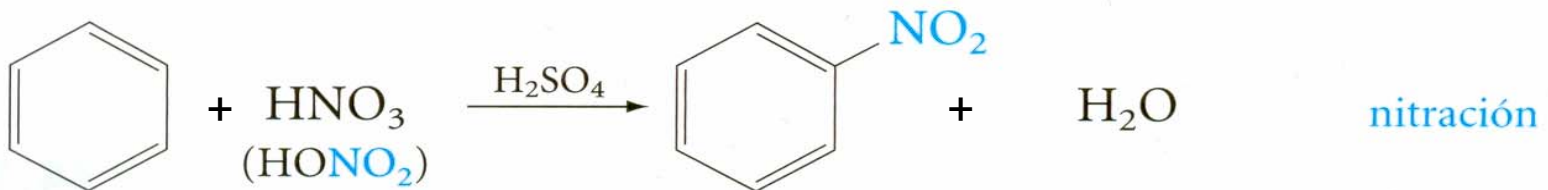
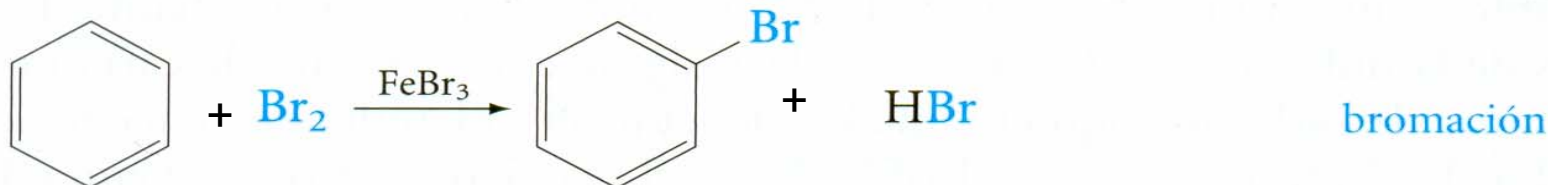
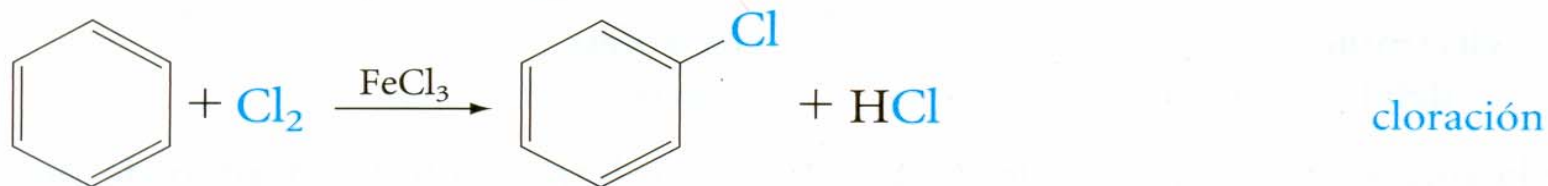


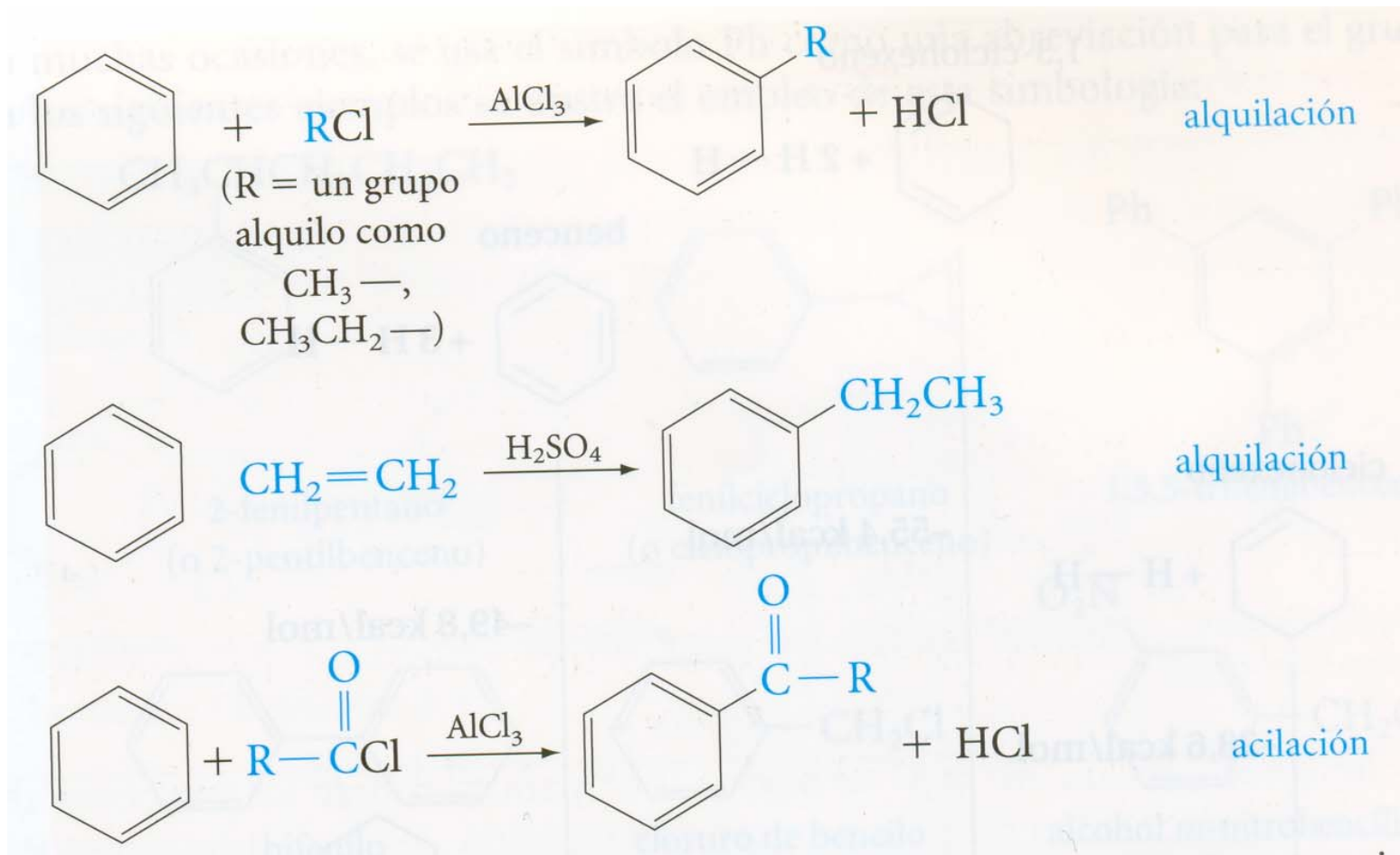
La **energía de estabilización**, o **energía de resonancia**, de una sustancia es la diferencia entre la energía de la molécula real y la energía calculada para la estructura de resonancia contribuyente más estable.



- **Es por esto que no dan reacciones de adición, sino de sustitución.**

Sustitución electrófila aromática S_EA



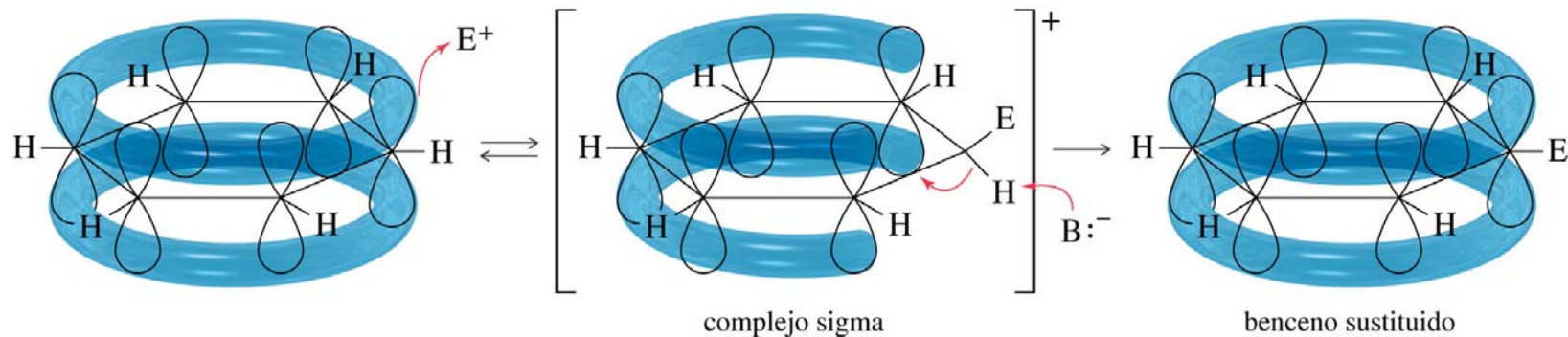


¿Cómo ocurren estas reacciones?

¿Qué papel juega el catalizador?

Sustitución electrofílica aromática.

A pesar de que los electrones pi del benceno se encuentran en un sistema aromático estable, están disponibles para atacar a un electrófilo fuerte y dar lugar a un carbocatión. Este carbocatión estabilizado por resonancia se denomina complejo sigma debido a que el electrófilo se une al anillo del benceno mediante un nuevo enlace sigma.

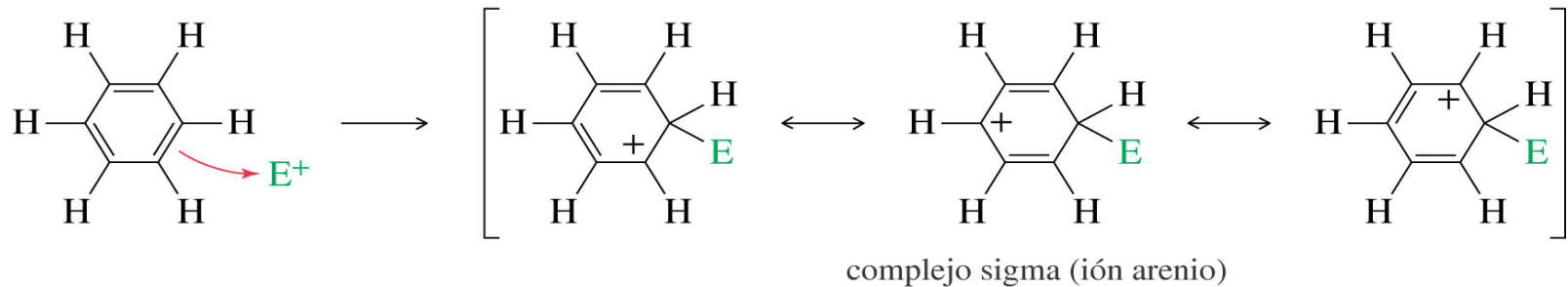


La reacción es endotérmica porque el benceno pierde aromaticidad cuando ataca a un electrófilo. La aromaticidad se vuelve a recuperar mediante la pérdida de un protón. La reacción global es la sustitución electrofílica aromática.

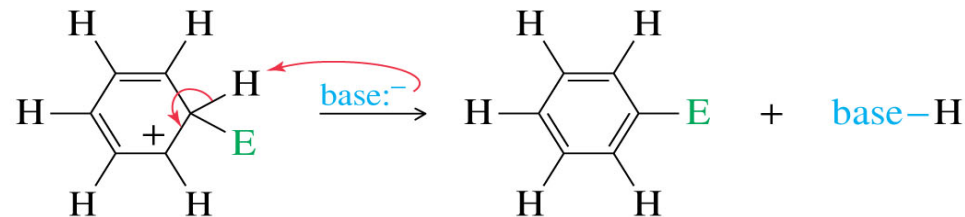
Sustitución electrofílica aromática.

La reacción global es la sustitución de un protón (H^+) del anillo aromático por un electrófilo (E^+): sustitución electrofílica aromática.

Paso 1: el ataque del electrófilo da lugar al complejo sigma.



Paso 2: la pérdida de un protón da lugar al producto de sustitución.



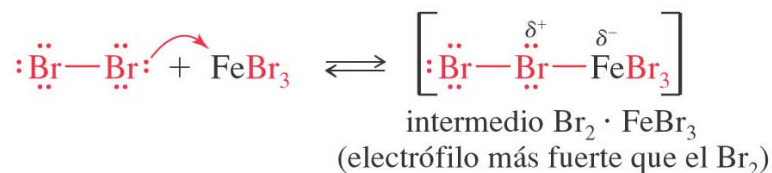
El primer paso del mecanismo es el ataque en el electrófilo para formar el complejo sigma. La formación del complejo va seguida de la pérdida de un protón para dar el producto de sustitución.

Bromación del benceno.

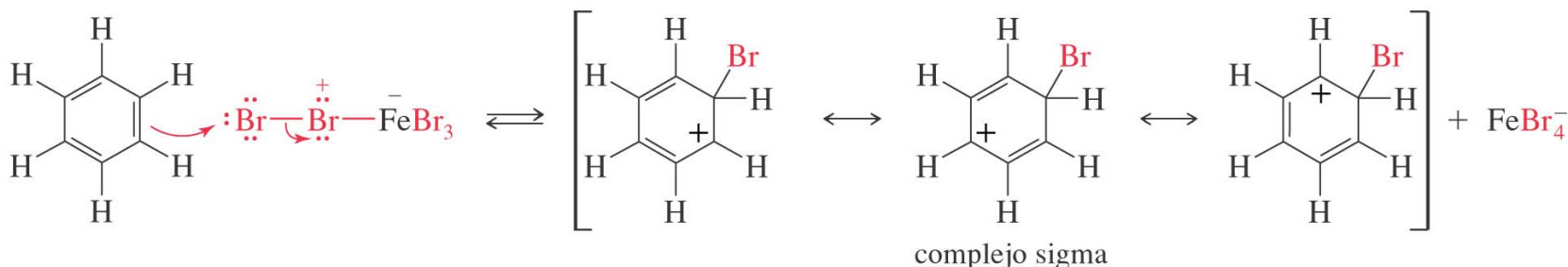
- La bromación sigue el mecanismo general de la sustitución aromática electrofílica. El bromo no es suficientemente electrofílico para reaccionar con el benceno, pero un ácido de Lewis fuerte, como el FeBr_3 , cataliza la reacción.
- El primer paso del mecanismo es la formación de un electrófilo más fuerte. El catalizador reacciona con el Br_2 para formar un electrófilo fuerte. El ataque del benceno en el electrófilo y la pérdida de protones da bromobenceno como producto mayoritario.

Bromación del benceno.

Paso 1: formación de un electrófilo más fuerte.



Paso 2: ataque electrófilico y formación del complejo sigma.



Paso 3: la pérdida de un protón da lugar a los productos.

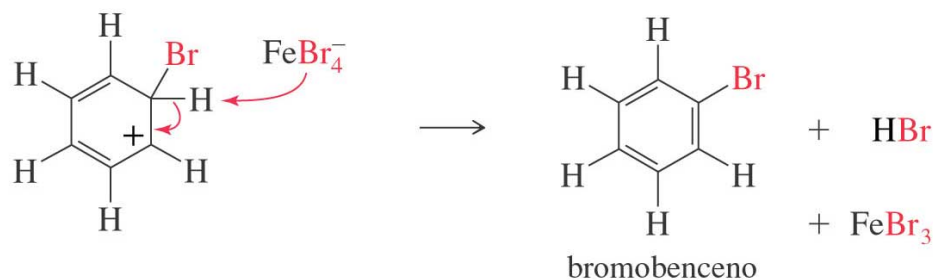
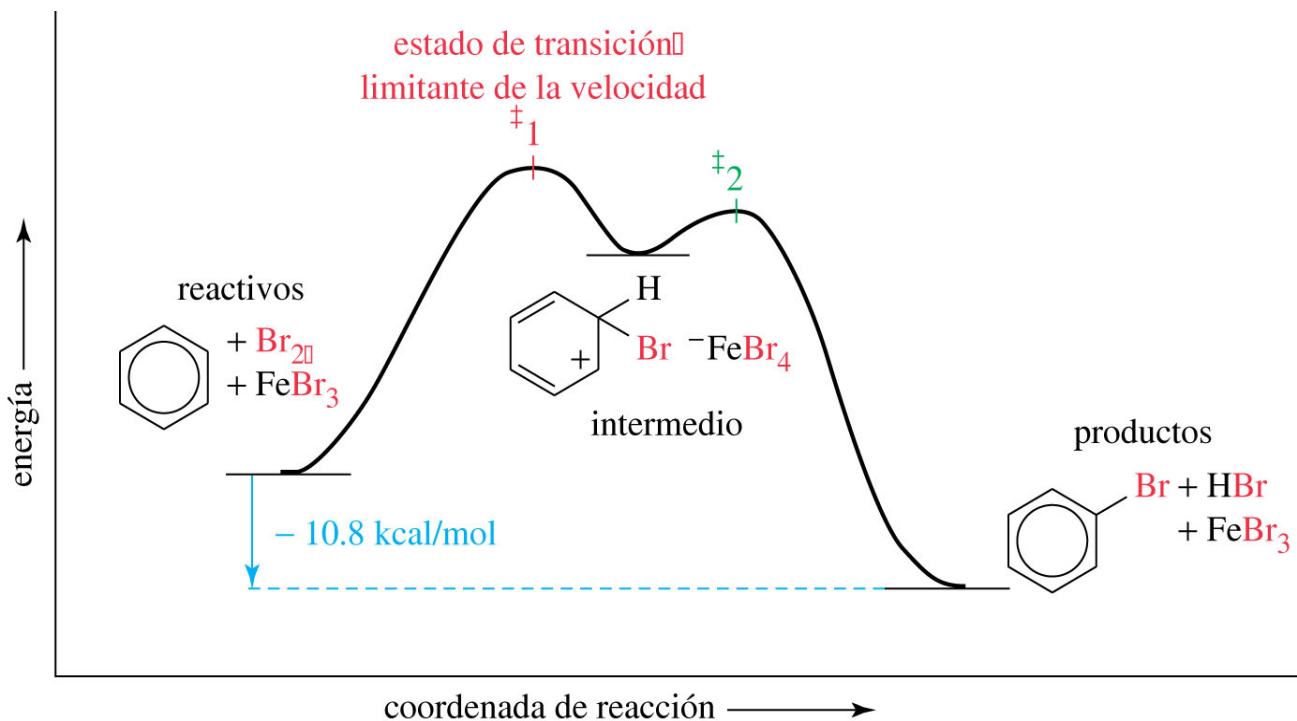


Diagrama de energía de la bromación del benceno

El diagrama de energía de la bromación del benceno muestra que el primer paso es endotérmico y el segundo paso es fuertemente exotérmico.

La reacción global es exotérmica, pero el ataque del electrófilo es el paso limitante de la velocidad porque el anillo pierde su aromaticidad.

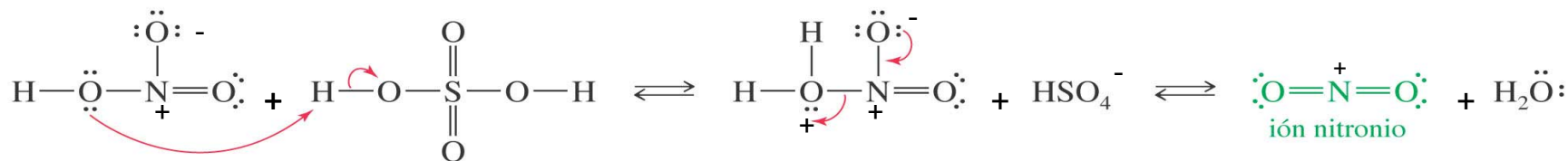


Nitración del benceno.

El mecanismo es similar a las deshidrataciones catalizadas por ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico protona el grupo hidroxilo del ácido nítrico, haciendo que se desprenda una molécula de agua y formando un ión nitronio.

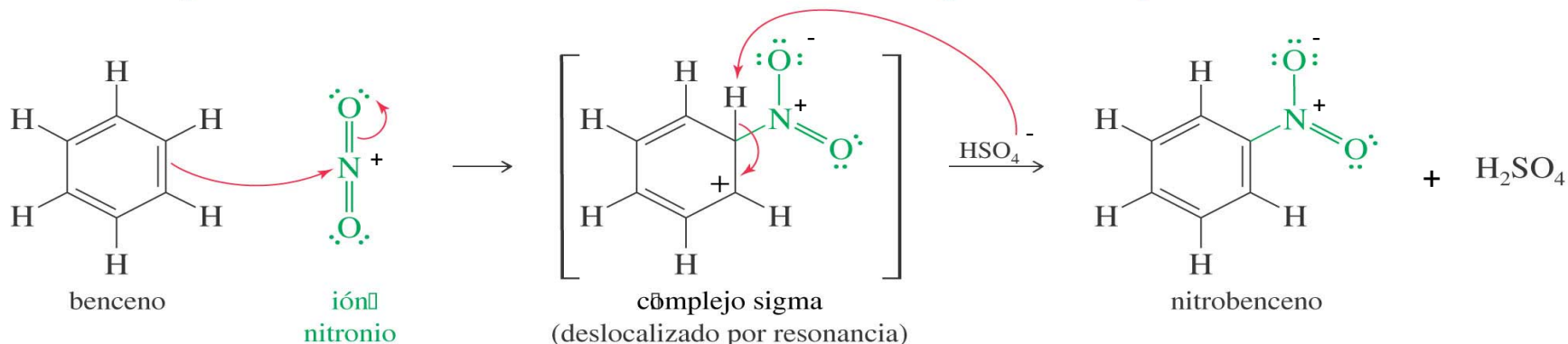
El ácido nítrico no es el electrófilo, es un ión nitronio formado por la protonación y la deshidratación de HNO_3 por H_2SO_4 . La especie atacada por el benceno es el ión nitronio. La pérdida de un protón por parte del complejo sigma produce nitrobenceno.

Formación del ión nitronio.



Paso 1: ataque electrofílico.

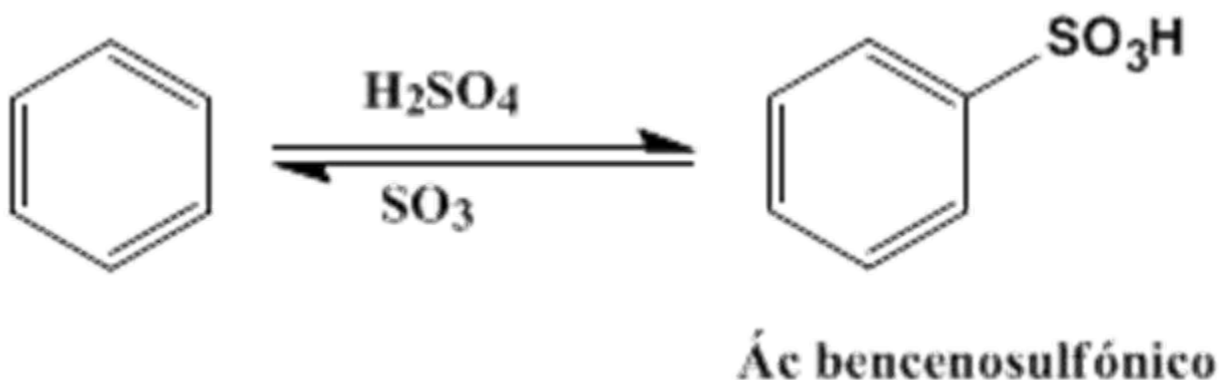
Paso 2: pérdida de un protón.



Sulfonación Benceno

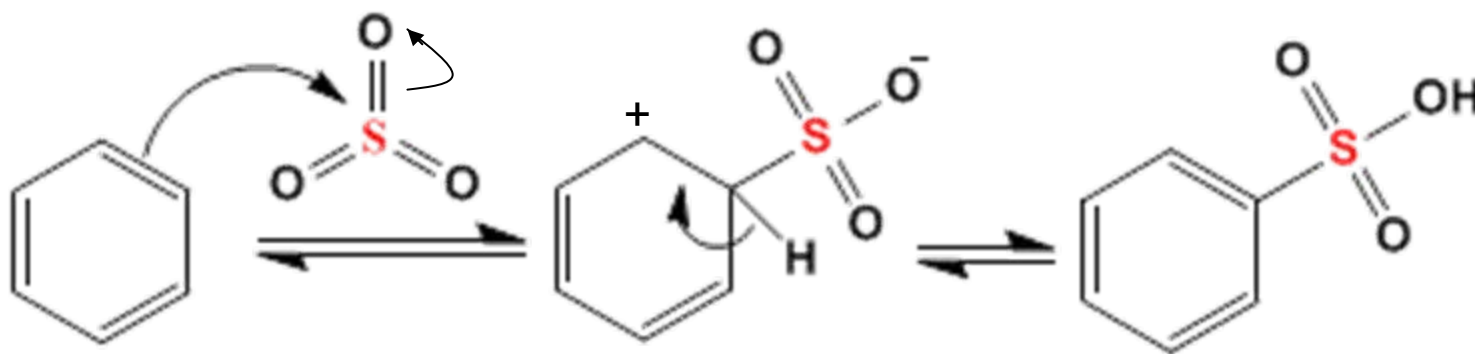
Formación de lo ácidos bencenosulfónicos

La sulfonación utiliza como reactivo ácido sulfúrico fumante, (disolución al 8% de SO_3 en ácido sulfúrico concentrado). **El SO_3 es un electrófilo bueno debido a la importante polaridad positiva del azufre.**



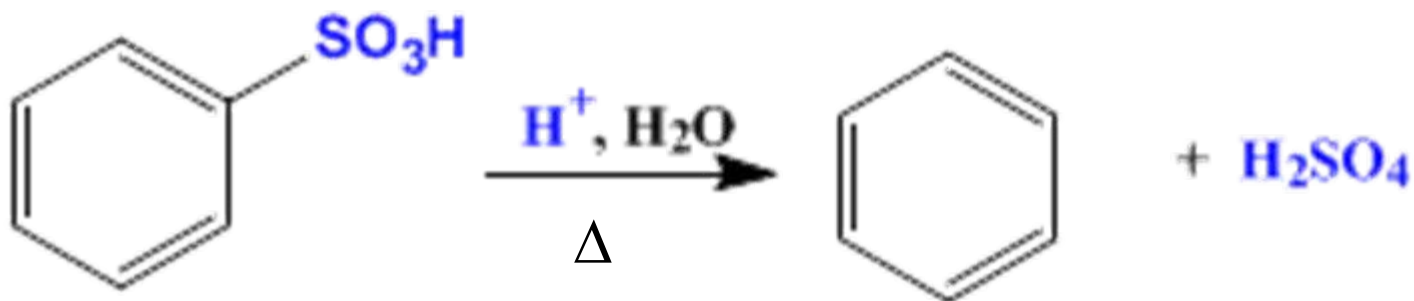
Mecanismo de la sulfonación

El SO_3 , buen electrófilo, es atacado por el anillo aromático produciéndose la **adición electrófila**, una etapa final de recuperación de la aromaticidad por pérdida de un protón nos da el ácido bencenosulfónico



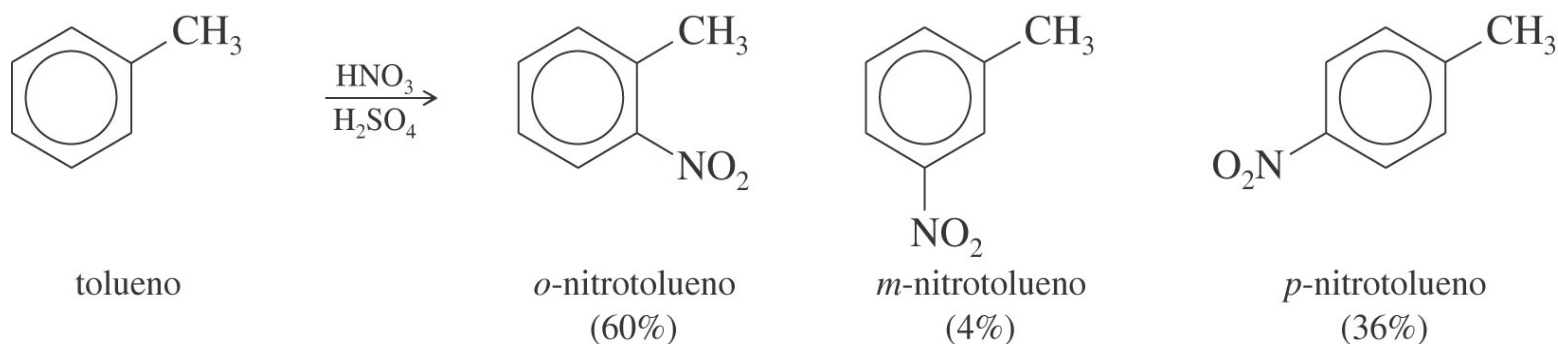
Reversibilidad de la sulfonación

La sulfonación es una reacción reversible y el ácido bencenosulfónico se descompone al calentarlo en presencia de ácido acuoso diluido. La reversibilidad de la sulfonación puede tener utilidad sintética para controlar otros procesos de sustitución aromática. El carbono del anillo unido al grupo sulfonilo está bloqueado, por lo que los electrófilos reaccionan en otras posiciones. Así, el grupo sulfonilo puede actuar como un **grupo bloqueante dirigente**, que puede ser eliminado mediante la reversión de la sulfonación.



Nitración del tolueno.

El tolueno reacciona unas 25 veces más deprisa que el benceno en las mismas condiciones. Se dice que el tolueno está activado para la sustitución electrofílica aromática y que el grupo metilo es un grupo activante.



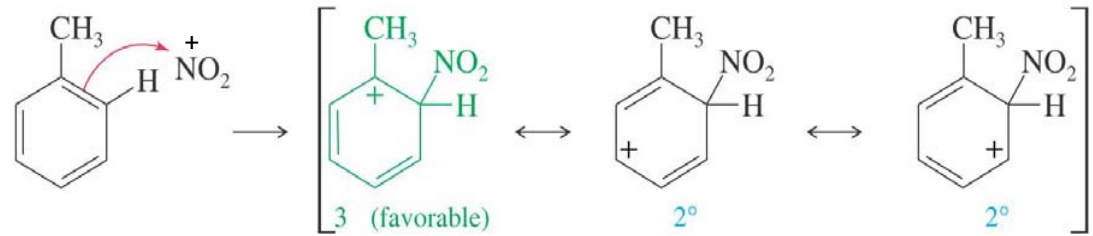
La nitración del tolueno da tres productos: *o*-nitrotolueno (60 por ciento), *m*-nitrotolueno (4 por ciento) y *p*-nitrotolueno (36 por ciento).

Ataques orto, para y meta del tolueno.

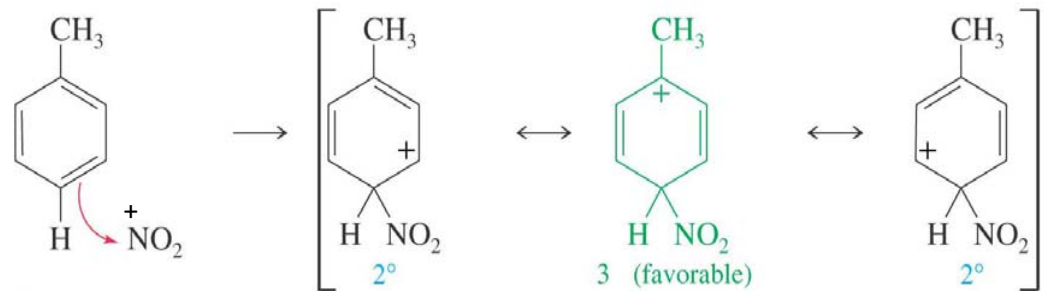
En la sustitución *orto* o *para* del tolueno, la carga positiva se reparte entre dos átomos de carbono secundarios y un átomo de carbono terciario (3°) (el que soporta el grupo CH₃). El complejo sigma para la sustitución *meta* tiene la carga positiva repartida entre tres carbonos secundarios.

Los ataques *orto* y *para* son los preferidos ya que sus estructuras de resonancia incluyen un carbocatión terciario, mientras que todas las estructuras de resonancia del ataque *meta* sólo tienen carbocationes secundarios.

Ataque orto



Ataque para



Ataque meta

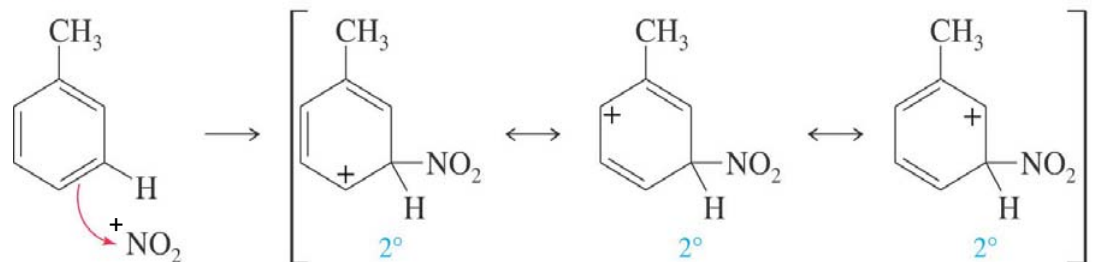
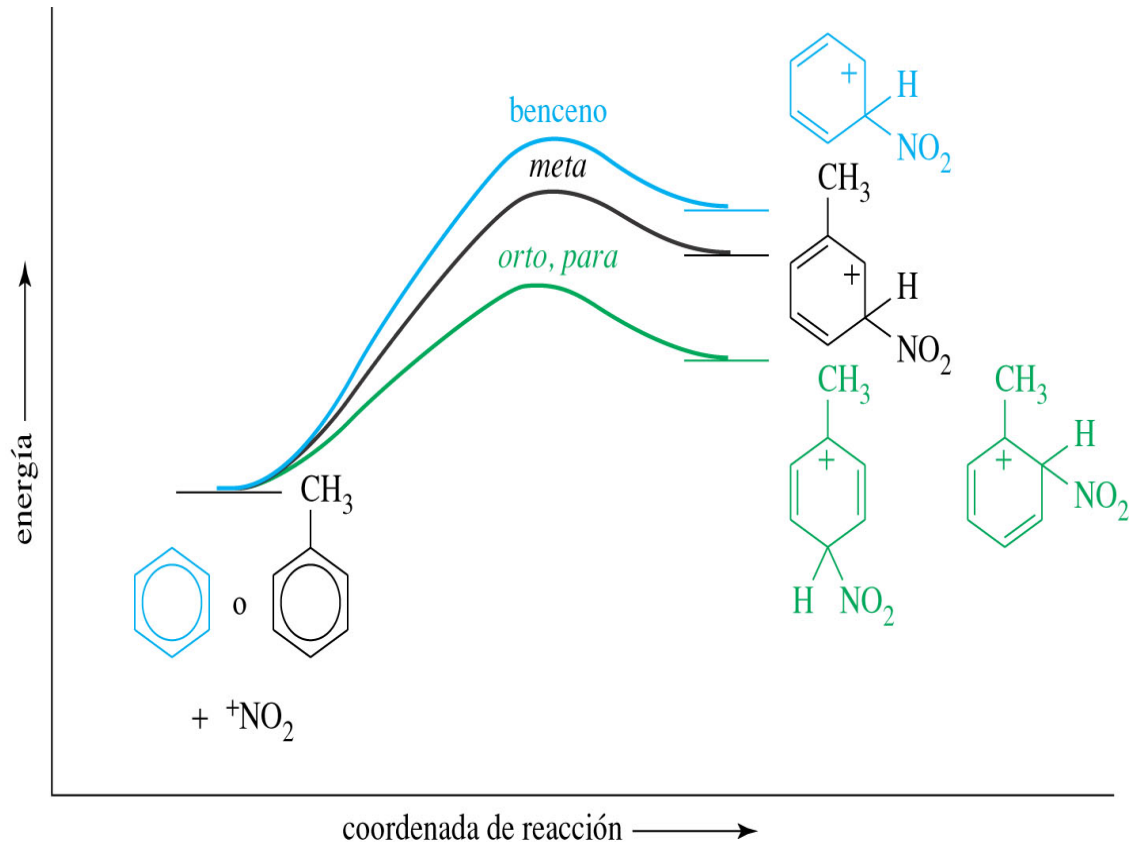


Diagrama de energía de la nitración del benceno y del tolueno.

El grupo metilo del tolueno es donador de electrones y estabiliza el complejo sigma intermedio, así como el estado de transición limitante de velocidad que conduce a su formación. Este efecto estabilizante es grande cuando está situado en posición *orto* o *para* respecto a la sustitución

Los carbocationes estabilizados tienen menor energía que los no estabilizados, por lo que el ataque *orto* y *para* del tolueno es inferior en energía que el ataque *meta*. El complejo sigma para la nitración del benceno es superior en energía que para el tolueno.

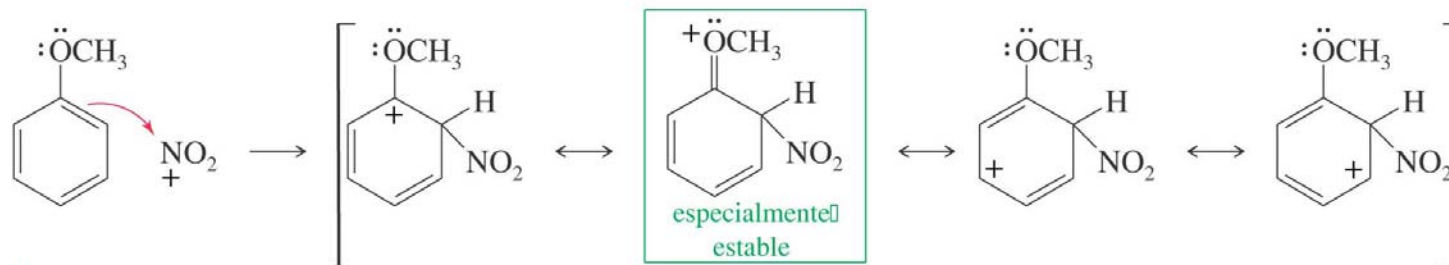


Sustitución aromática electrofílica del metoxibenceno.

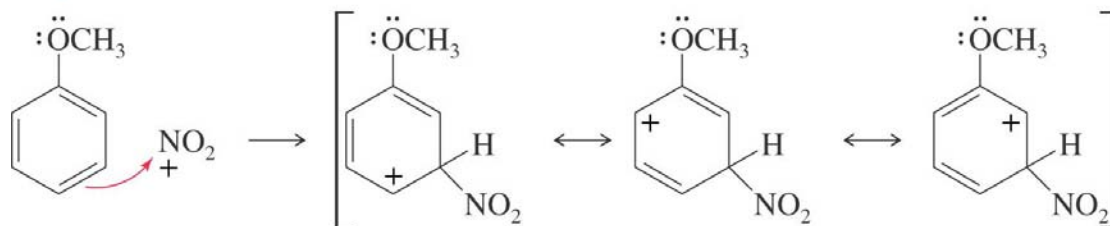
- Las formas de resonancia indican que el grupo metoxilo estabiliza de forma efectiva el complejo sigma si la posición de sustitución es *orto* o *para*, pero no en el caso de que la posición sea *meta*. La estabilización por resonancia se debe al enlace pi entre el sustituyente -OCH₃ y el anillo.
- El par no enlazante de electrones en el heteroátomo puede deslocalizar más adelante la carga positiva del carbocatión, haciendo que las sustituciones *orto* y *para* sean especialmente estables.

Sustitución aromática electrofílica del metoxibenceno.

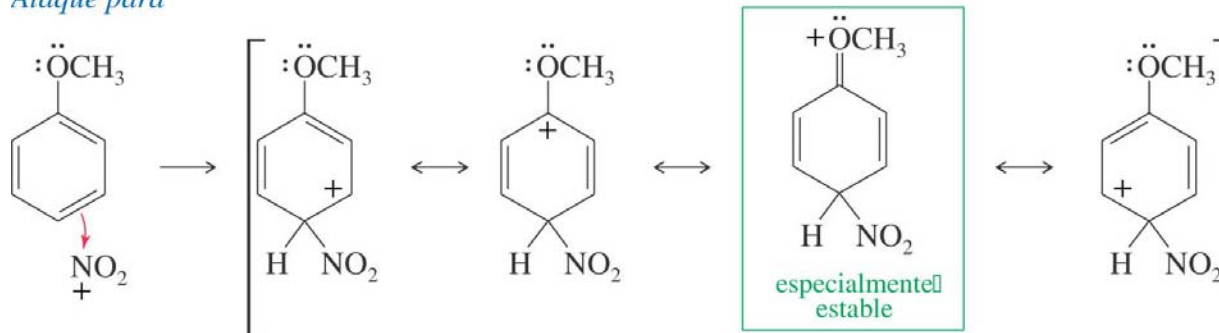
Ataque orto



Ataque meta



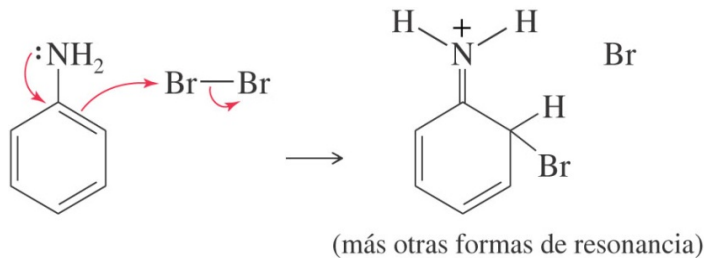
Ataque para



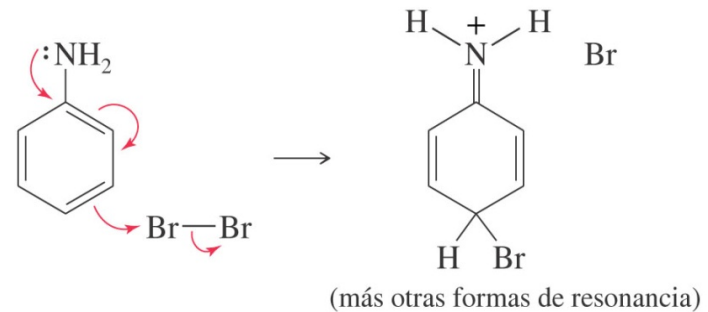
Bromación de la anilina.

Igual que el grupo alcoxilo, un átomo de nitrógeno con un par de electrones no enlazantes es un grupo activante poderoso. Por ejemplo, la anilina experimenta una bromación rápida (sin catalizador) con agua de bromo para dar lugar al tribromuro. Los electrones no enlazantes del nitrógeno proporcionan estabilización por resonancia al complejo sigma si el ataque se produce en la posición *orto* o *para* del átomo de nitrógeno.

Ataque *orto*



Ataque *para*

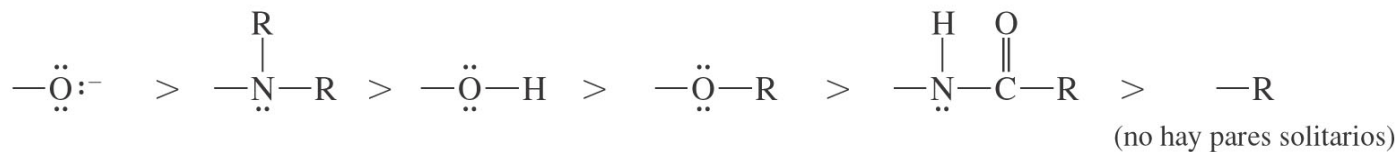


Cuanto más activado esté el anillo, más sencillas resultan las sustituciones aromáticas electrofílicas. Sin embargo, las polisustituciones también aumentarán con la sustitución

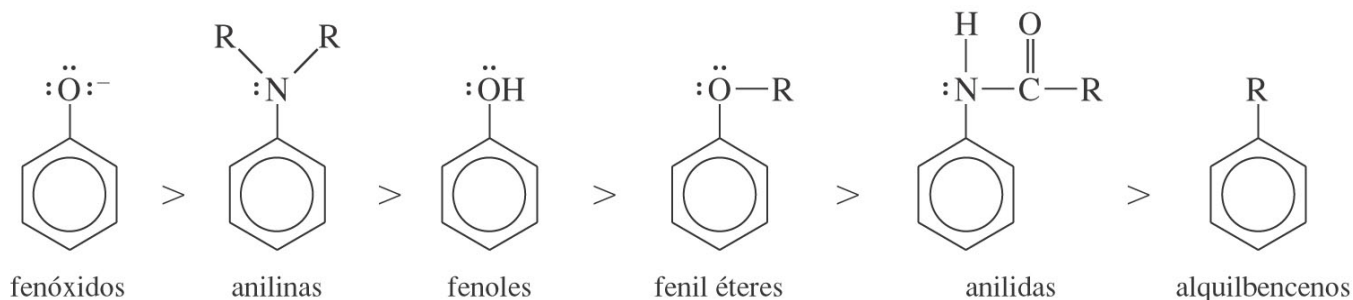
Activadores *orto* y *para*-orientadores.

Cualquier sustituyente con un par de electrones solitario en el átomo enlazado al anillo puede proporcionar estabilización por resonancia al complejo sigma

Grupos



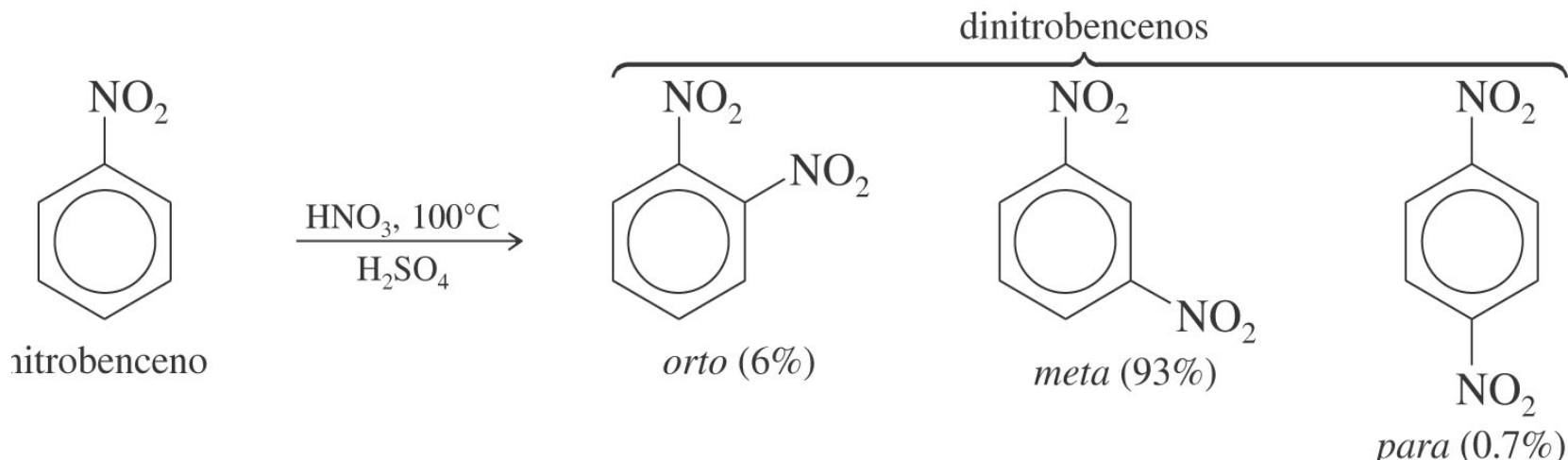
Compuestos



Los sustituyentes activadores son aquellos que pueden proporcionar un par solitario de electrones para estabilizar el carbocatión en el anillo. Las sustituciones electrofílicas con estos tipos de sustituyentes tienden a ser *orto* y *para* por lo que reciben el nombre de orientadores *orto/para*

Sustituyentes *meta*-orientadores.

El nitrobenceno es unas 100.000 veces menos reactivo que el benceno respecto a la sustitución electrofílica aromática. Por ejemplo, la nitración del nitrobenceno requiere ácidos nítrico y sulfúrico concentrados, y una temperatura superior a 100°C; la nitración es lenta, dando lugar al isómero *meta* como producto mayoritario.



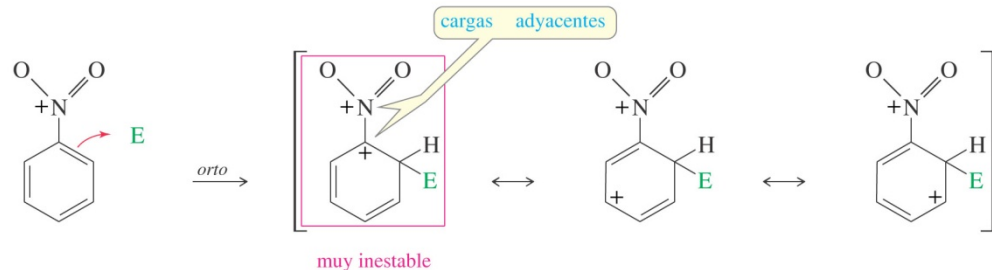
Los grupos sustractores de electrones desactivan el anillo y orientan cualquier grupo entrante hacia la posición *meta*.

Ataque *orto*, *meta* y *para* del nitrobeneno.

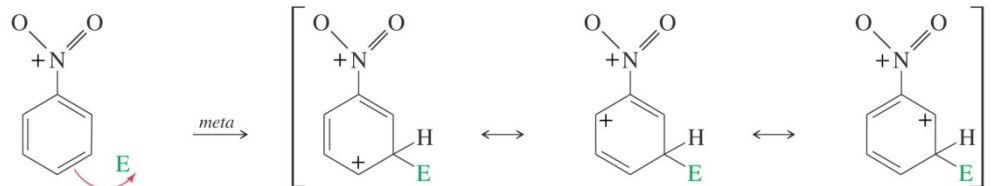
En la sustitución *orto* y *para*, uno de los átomos de carbono que soporta esta carga positiva es el carbono que va enlazado al átomo de nitrógeno cargado positivamente del grupo nitro. Como las cargas del mismo signo se repelen, esta proximidad de las dos cargas es una situación muy inestable.

Las estructuras de resonancia *meta* no tienen las dos cargas positivas juntas, por lo que es un complejo sigma más estable

Ataque *orto*



Ataque *meta*



Ataque *para*

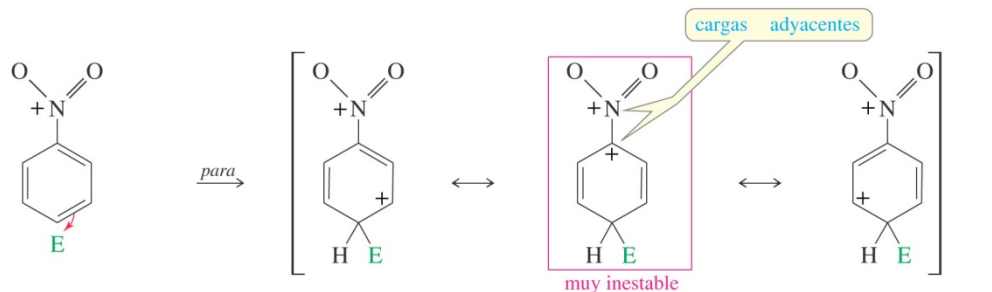


Diagrama de energía para la sustitución del nitrobenceno.

- El nitrobenceno está desactivado respecto a la sustitución electrofílica aromática en cualquier posición, pero la desactivación es más fuerte en las posiciones *orto* y *para*. La reacción se produce en posición *meta*, pero es más lenta que la reacción del benceno.
- El grupo nitro desactiva el anillo hacia la sustitución, de manera que las reacciones tardan más incluso bajo condiciones fuertes

Desactivadores *meta*-orientadores.

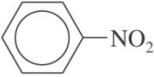
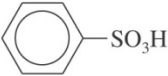
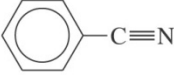
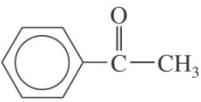
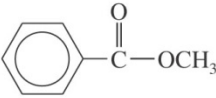
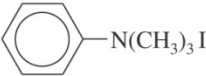
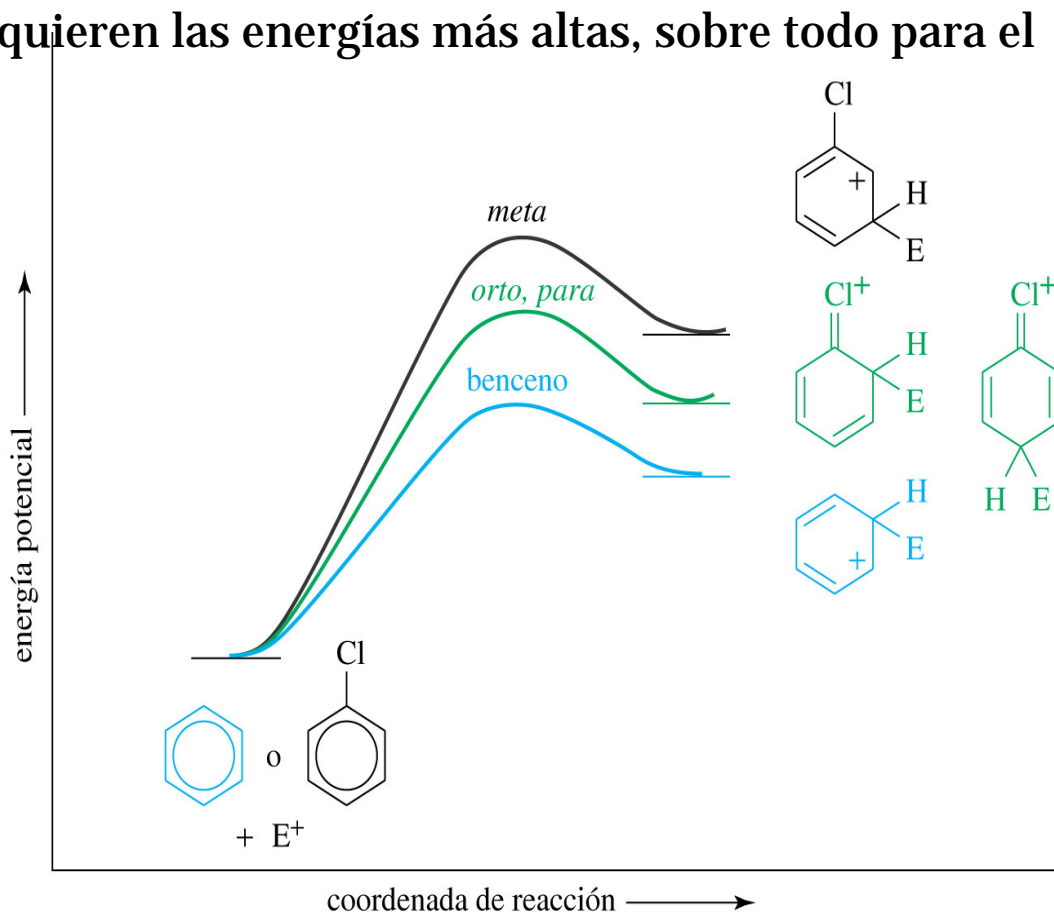
Grupo	Formas de resonancia	Ejemplo
$-\text{NO}_2$ nitro	$\left[\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{+} \\ \text{O}^- \\ \parallel \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right]$	 nitrobenzeno
$-\text{SO}_3\text{H}$ ácido sulfónico	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{---} \ddot{\text{O}}\text{---H} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ \text{+S} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{---} \ddot{\text{O}}\text{---H} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{+S} \\ \diagdown \\ \text{O}^- \end{array} \text{---} \ddot{\text{O}}\text{---H} \right]$	 ácido bencenosulfónico
$-\text{C}\equiv\text{N}:$ ciano	$\left[-\text{C}\equiv\text{N} \longleftrightarrow -\text{C}=\text{N}^+ \right]$	 benzonitrilo
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$ cetona o aldehído	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ -\text{C}^+-\text{R} \end{array} \right]$	 acetofenona
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$ éster	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ -\text{C}^+-\ddot{\text{O}}-\text{R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ -\text{C}=\ddot{\text{O}}-\text{R} \end{array} \right]$	 benzoato de metilo
$\begin{array}{c} \text{+} \\ -\text{NR}_3 \\ \text{amoniol} \\ \text{cuaternario} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{R} \\ \diagup \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \\ \text{R} \end{array}$	 yoduro del trimetilaniinio

Diagrama de energía de las sustituciones electrofílicas en el clorobenceno.

Las reacciones del clorobenceno requieren las energías más altas, sobre todo para el ataque en la posición *meta*.

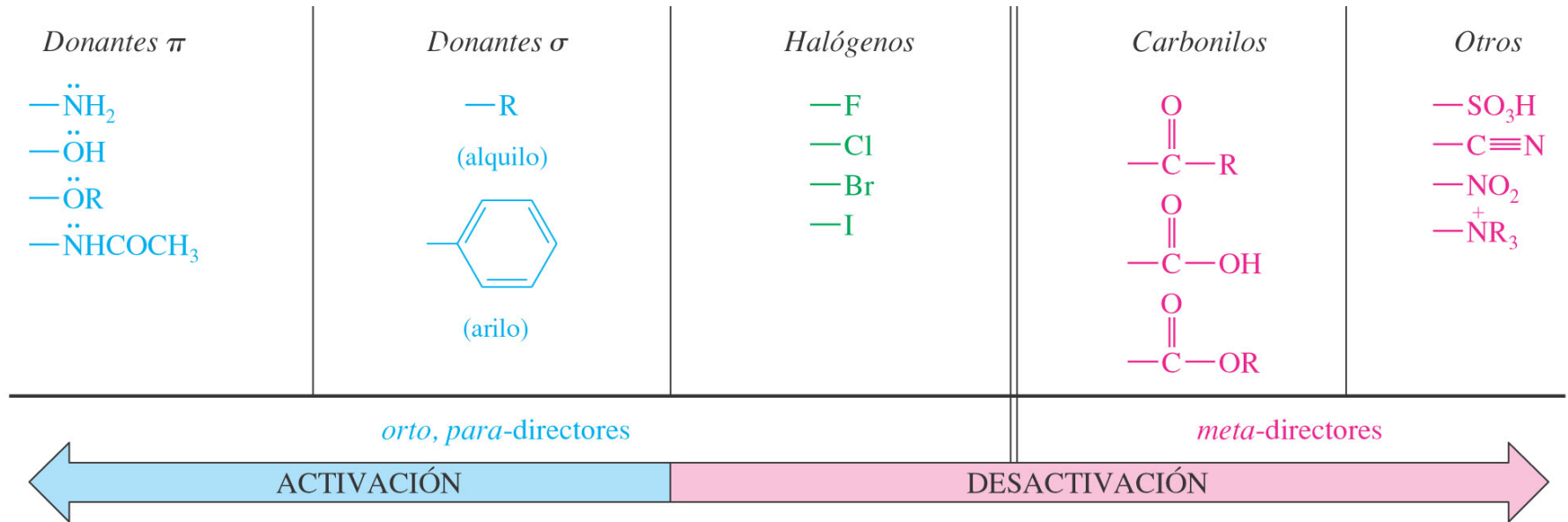
A pesar de que los halógenos son grupos desactivantes, el diagrama de energía del clorobenceno muestra que son *orto/para* orientadores. La electronegatividad de los halógenos desactivará el anillo, pero los pares no enlazantes de electrones estabilizarán los carbocationes producidos durante los ataques *orto* y *para*.



Problema 5.1.- Hacer un esquema de la nitración del clorobenceno en o-, m- y p-, similar al que se expuso anteriormente para el tolueno y metoxibenceno.

Efectos orientadores de los sustituyentes.

Los activadores son *orto*, *para*-directores y los desactivadores son *meta*-directores, excepto en el caso de los halógenos.



Los grupos más activantes son aquellos con electrones no enlazantes como -OH, -NH₂, y -OR. Los desactivadores son grupos sustractores de electrones que tienen un átomo cargado positivamente directamente adherido al anillo. Los halógenos son la excepción porque a pesar de que desactivan el anillo, son *orto*, *para*-directores.

	<i>Grupo sustituyente</i>	<i>Nombre del grupo</i>		
Directores <i>orto-para</i>	$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2, -\ddot{\text{N}}\text{HR}, -\ddot{\text{N}}\text{R}_2$	amino	ACTIVADORES	
	$-\ddot{\text{O}}\text{H}, -\ddot{\text{O}}\text{CH}_3, -\ddot{\text{O}}\text{R}$	hidroxi, alcoxi		
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\ddot{\text{N}}\text{HC}-\text{R} \end{array}$	acilamino		
	$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{R}$	alquilo		
	$-\ddot{\text{F}}:, -\ddot{\text{Cl}}:, -\ddot{\text{Br}}:, -\ddot{\text{I}}:$	halo		
Directores <i>meta</i>	$\begin{array}{cc} \text{:O:} & \text{:O:} \\ & \\ -\text{C}-\text{R} & -\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H} \\ \text{:O:} & \text{:O:} \\ & \\ -\text{C}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 & -\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{R} \end{array}$	acilo, carboxi carboxamido, carboalcoxi	DESACTIVADORES	
	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \\ -\text{S}-\ddot{\text{O}}\text{H} \\ \\ \text{:O:} \end{array}$	ácido sulfónico		
	$-\text{C}\equiv\text{N:}$	ciano		
	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \\ -\text{N}^+ \\ \\ \text{:O:}^- \end{array}$	nitro		

Grupos con pares electrónicos sin compartir

Enlace múltiple con un elemento más electronegativo

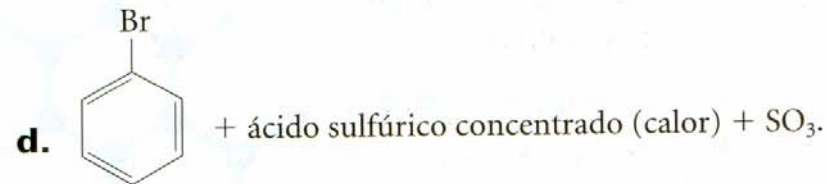
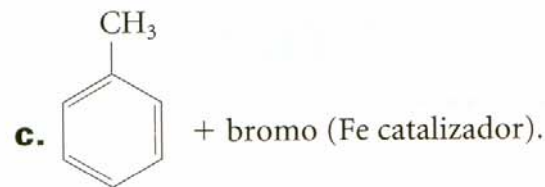
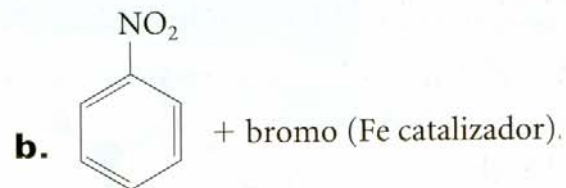
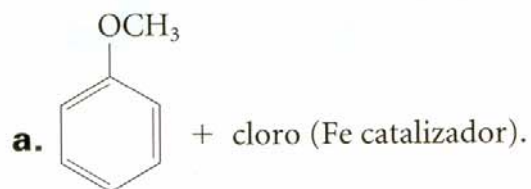
5.4 Prediga si los siguientes sustituyentes del anillo de benceno son *orto*, *para* dirigentes o *meta* dirigentes y si son activantes o desactivantes del anillo:



5.5 Para cada uno de los bencenos monosustituídos mostrados a continuación:

(1) Indique si el sustituyente es *orto*, *para* dirigente o *meta* dirigente.

(2) Dibuje la estructura del producto de *monosustitución* principal para cada una de las reacciones indicadas.



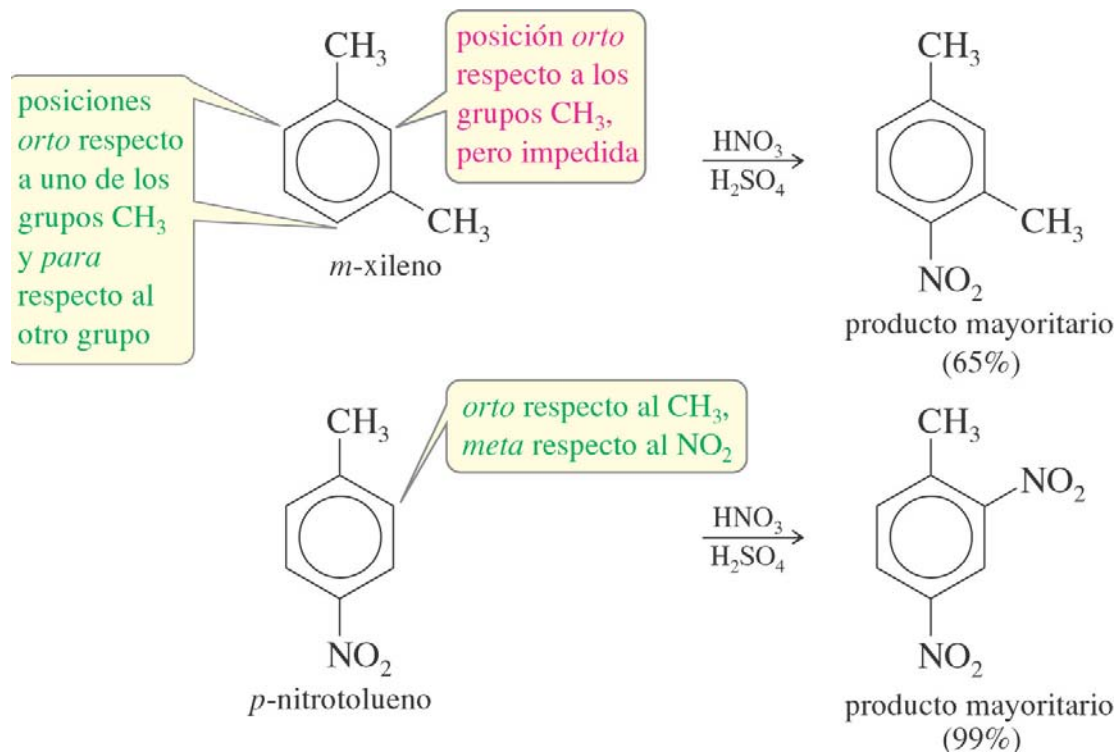
5.6 ¿Qué compuesto es más reactivo frente a la sustitución electrófila (por ejemplo, en la nitración)?



Efecto de múltiples sustituyentes sobre la sustitución electrofílica aromática.

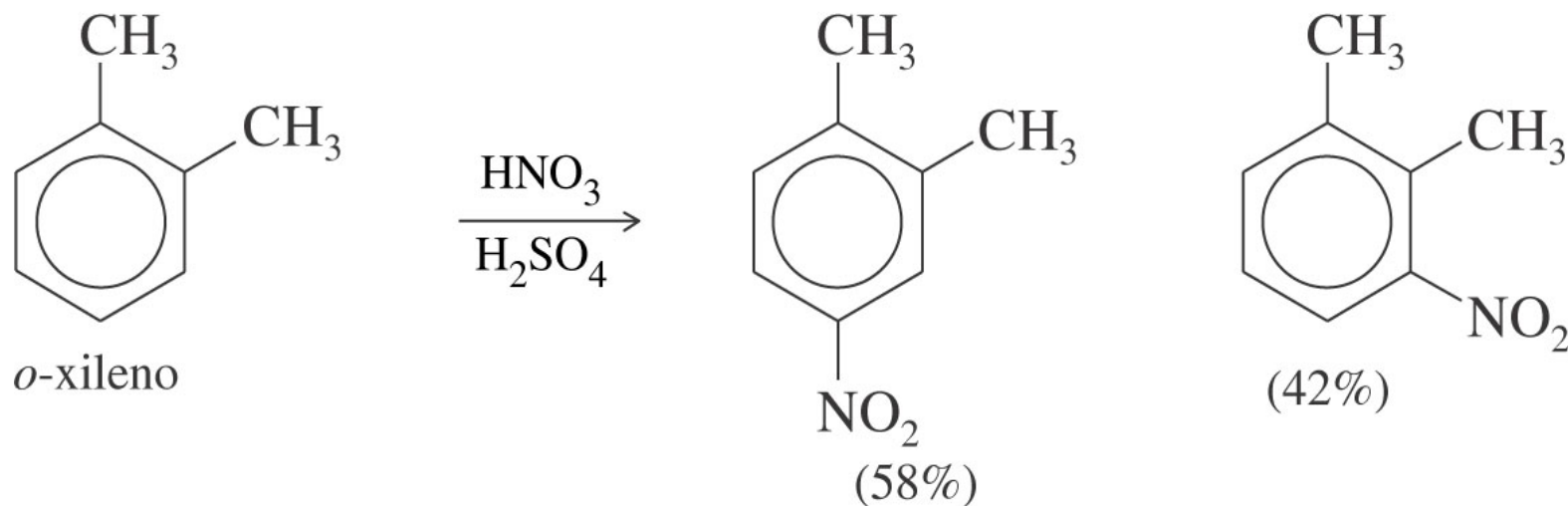
Cuando hay dos o más sustituyentes, éstos ejercen un efecto combinado en la reactividad del anillo aromático. Si los grupos se refuerzan entre sí, el resultado es fácil de predecir

En el caso del *m*-xileno, ambos grupos metilo son *orto*, *para*-directores, por lo que ambos dirigirán los grupos entrantes a los mismos carbonos. Las posiciones estéricamente impedidas no reaccionarán. En el caso del *p*-nitrotolueno, el metilo dirigirá el *orto* mientras que el nitro dirigirá el *meta*. En estos compuestos ambos grupos se dirigen a las mismas posiciones, por lo que sólo se obtendrá un producto.



Efectos contrarios de los sustituyentes.

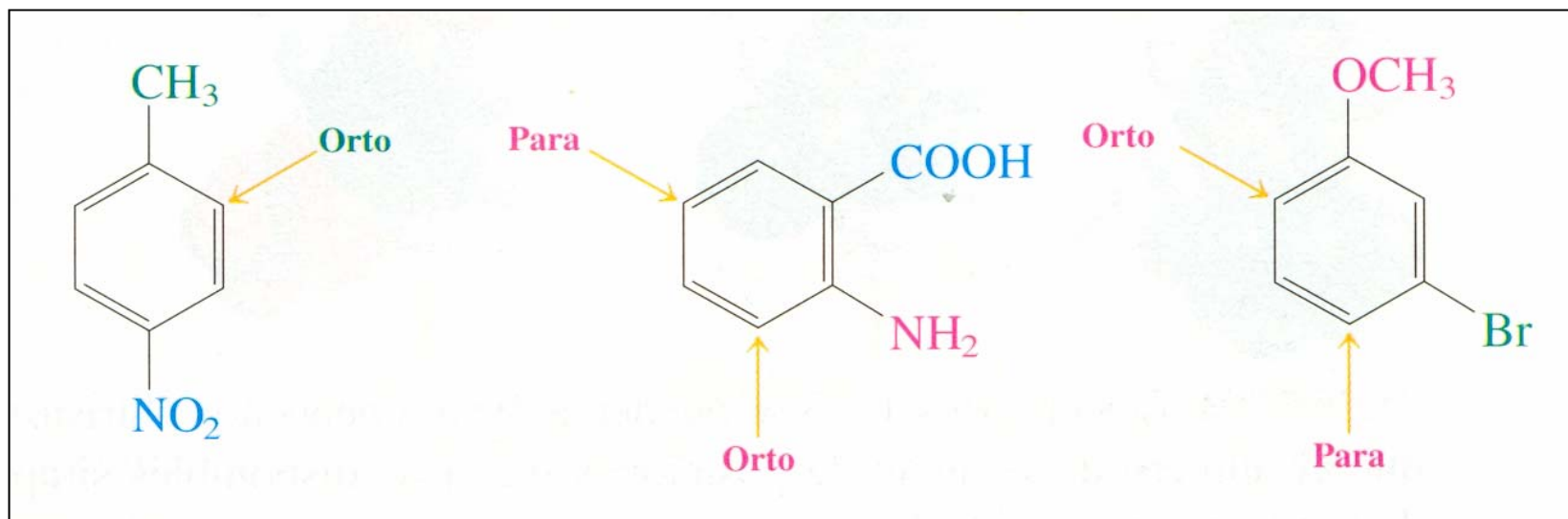
Cuando los efectos directores de dos o más sustituyentes son contrarios, es más difícil predecir dónde reaccionará el electrófilo. En muchos casos, se obtienen mezclas de productos; por ejemplo, el *o*-xileno está activado en todas las posiciones, por lo que da lugar a mezclas de productos de sustitución



En la nitración del *o*-xileno, los grupos metilo dirigen a distintas posiciones *orto* y *para*. Hay dos posiciones diferentes en el compuesto con las que puede reaccionar el electrófilo. Se obtendrá una mezcla de sustituciones en ambos lados.

Sustitución electrófila sobre bencenos disustituídos

- El activante más fuerte es el determinante.



REGLAS PARA PREDECIR LA ORIENTACIÓN EN LOS BENCENOS DISUSTITUIDOS:

- 1.- Si todos los grupos se refuerzan entre sí, no hay problema.
- 2.- Si un orientador $-o,-p$ y uno $-m$ no se están reforzando, el orientador $-o,-p$ controla la orientación. (El grupo entrante se dirige principalmente orto hacia el orientador $-m$).
- 3.- Un grupo fuertemente activador, que compite con un grupo débilmente activador, controla la orientación.
- 4.- Cuando compiten dos grupos débilmente activadores o desactivadores o dos grupos fuertemente activadores o desactivadores, se obtienen cantidades considerables de ambos isómeros; hay muy poca preferencia.
- 5.- En la posición de impedimento estérico entre los sustituyentes meta hay muy poca sustitución.

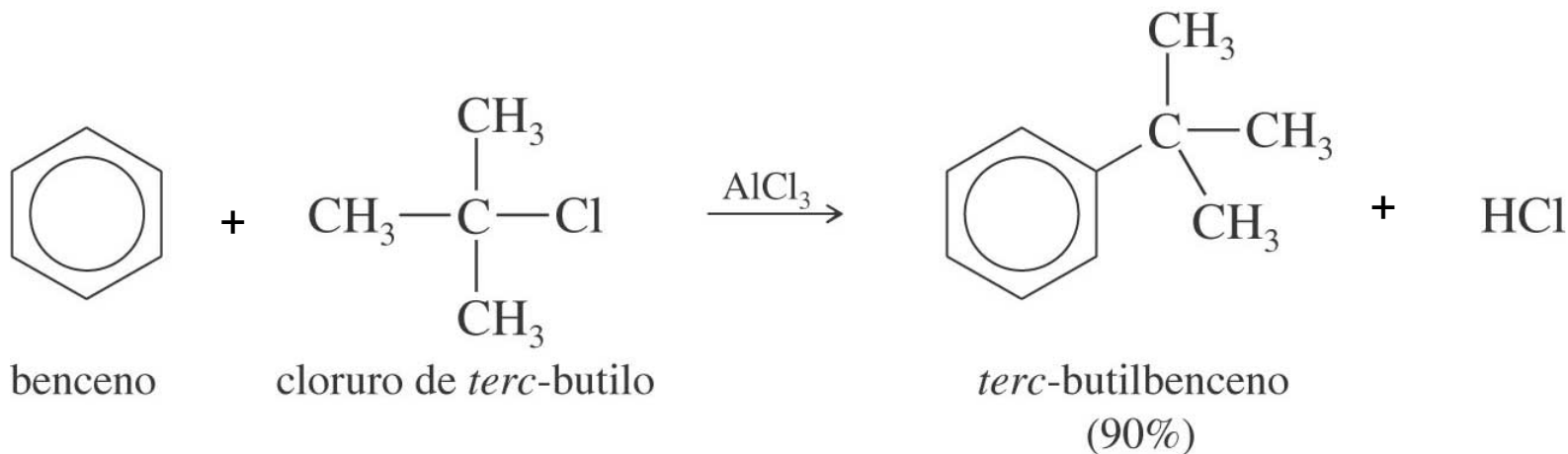
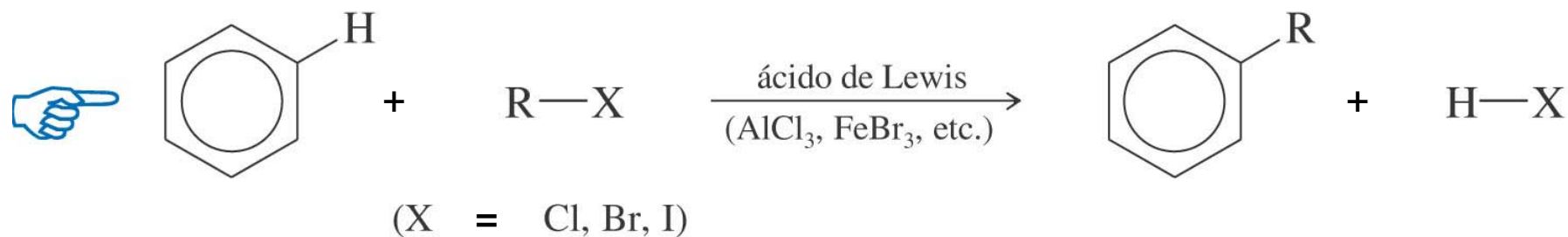
Problema 5.7.- Indique con una flecha, la o las posiciones que experimentarían sustitución electrofílica en cada uno de los siguientes compuestos. Enumere la regla o reglas dadas anteriormente que se utilicen en su predicción: a) m-dimetilbenceno (m-xileno), b) p-nitrotolueno, c) m-cloronitrobenceno, d) p-metoxitolueno, e) p-clorotolueno, f) m-nitrotolueno, g) o-metilfenol (o-cresol).

Alquilación de Friedel-Crafts.

- Los carbocationes quizás son los electrófilos más importantes para las sustituciones en los anillos aromáticos, debido a que estas sustituciones forman un nuevo enlace carbono-carbono.
- La adición de grupos alquilo a un anillo de benceno se llama alquilación Friedel-Craft. Un ácido de Lewis se utiliza como un catalizador para generar el carbocatión a partir del haluro de alquilo (2° o 3°) o para activar el haluro de alquilo (1° o haluro de metilo) hacia el ataque nucleofílico.

Alquilación de Friedel-Crafts.

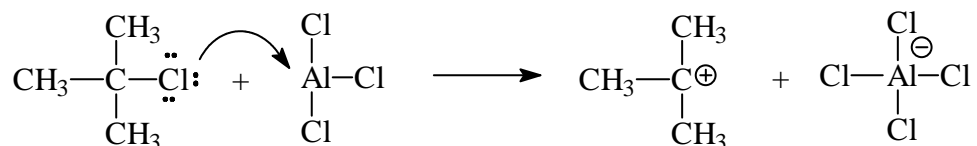
Alquilación de Friedel-Crafts



Alquilación de Friedel-Crafts.

Las alquilaciones de Friedel-Crafts se utilizan con una gran variedad de alquilo primarios, secundarios y terciarios. Con los haluros secundarios y terciarios, el electrófilo reaccionante probablemente es el carbocatión

Paso 1: formación de un carbocatión.

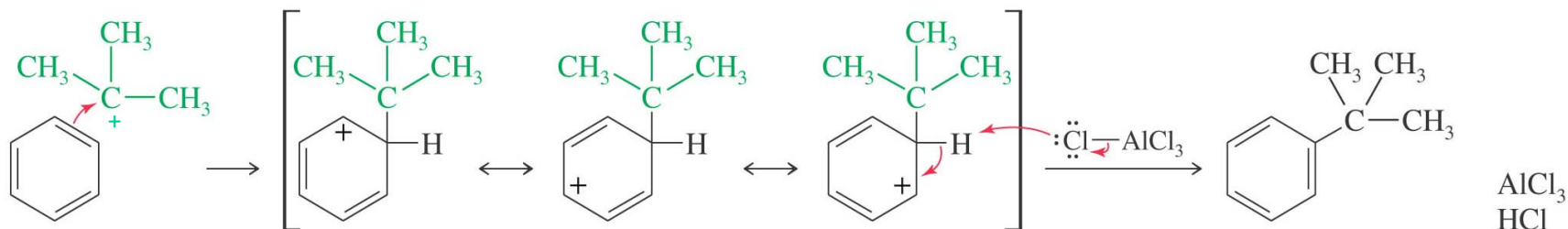


cloruro de *tert*-butilo

cación *tert*-butilo

Paso 2: ataque electrofílico.

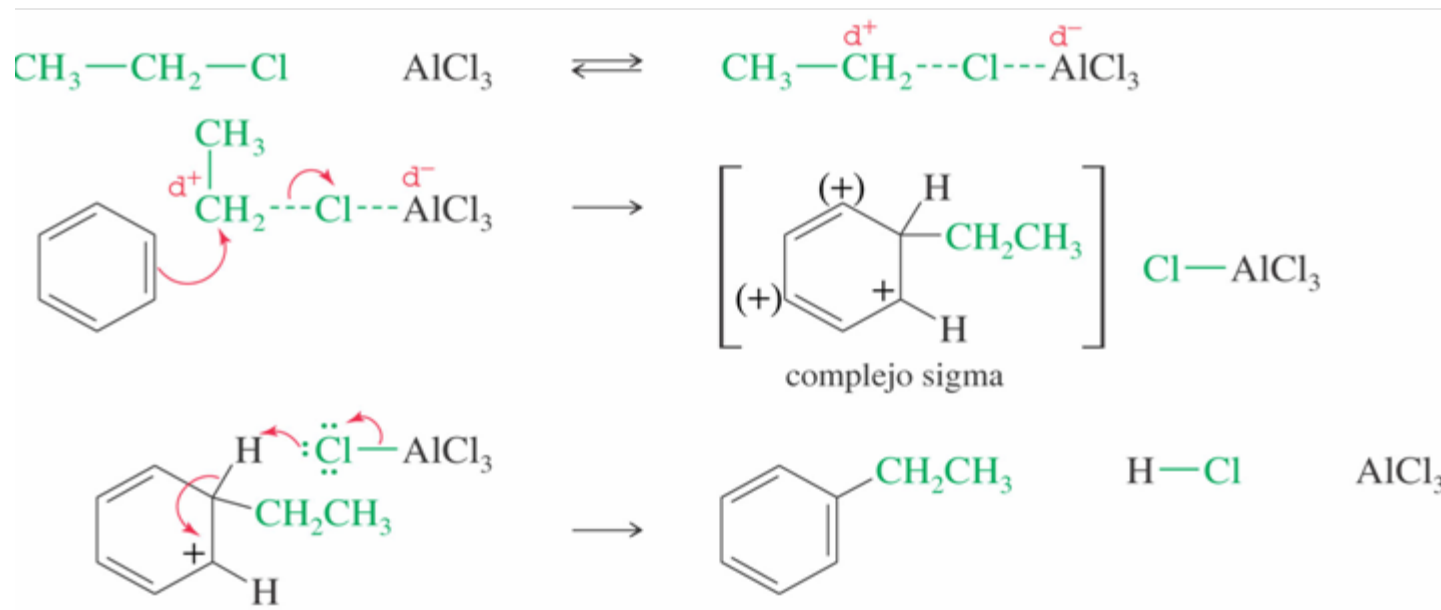
Paso 3: pérdida de un protón.



El tricloruro de aluminio reacciona con el haluro de alquilo para formar un carbocatión terciario. El catión reacciona con el benceno y, después de perder un protón, dará t-butilbenceno a un rendimiento del 90 por ciento

Alquilación de Friedel-Crafts con haluros de alquilo primarios.

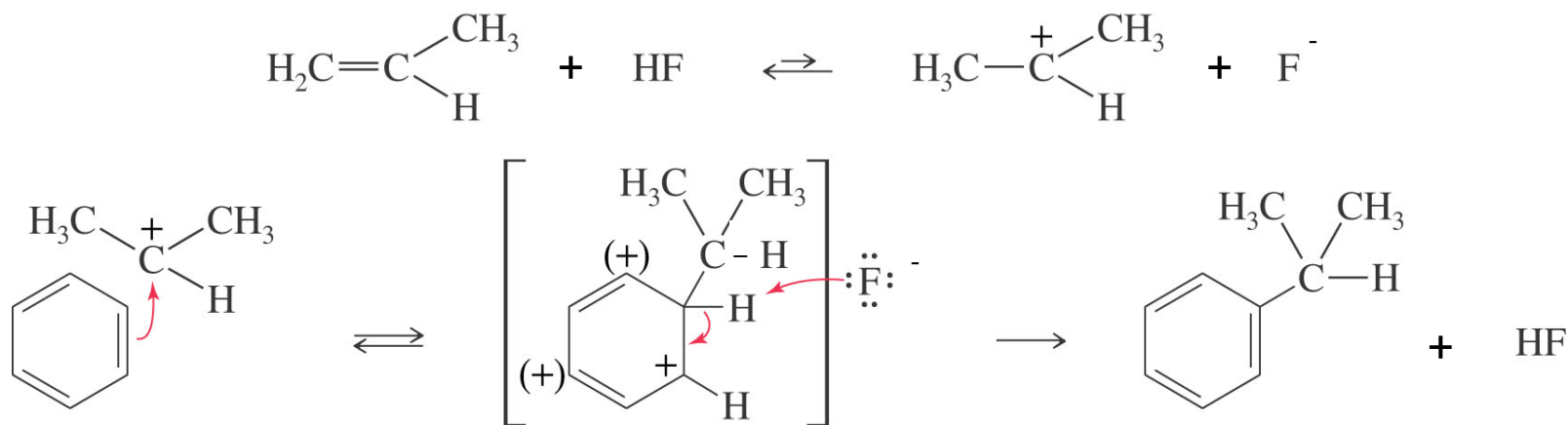
Con los haluros de alquilo primarios, el carbocatión primario es demasiado inestable. El electrófilo real es un complejo de cloruro de aluminio con haluro de alquilo. En este complejo, el enlace carbono-halógeno es débil (como indican las líneas de puntos) y hay una carga positiva considerable en el átomo de carbono



El anillo de benceno ataca el carbono activado del haluro de alquilo, desplazando una molécula de tetracloruro de aluminio. Uno de los cloruros del catalizador abstraerá un protón del complejo sigma, formando HCl y restaurando la aromaticidad.

Protonación de alquenos para alquilación Friedel-Crafts.

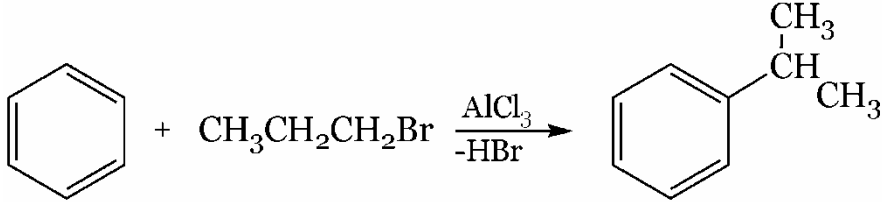
Los alquenos se protonan con HF para dar lugar a carbocationes. El ión fluoruro es un nucleófilo débil y no ataca inmediatamente al carbocatión. Si el benceno está presente, se produce sustitución electrofílica.



La protonación del alqueno sigue la regla de Markovnikov, por lo que se formará un catión t-butil a partir del propeno y se añadirá al anillo

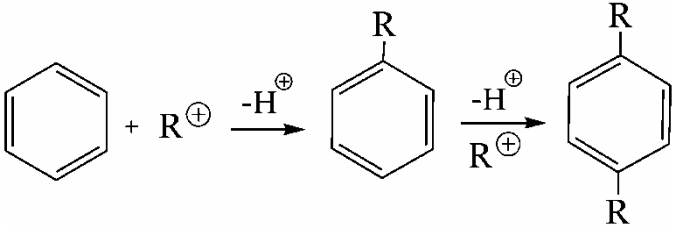
Problemas de la alquilación de Friedal-Crafts

→ Transposición de carbocationes:



- El 1-bromopropano reacciona con el tricloruro de aluminio para dar un carbocatión 1°, muy inestable, que sufre transposición hacia el 2°, menos inestable, que es el que finalmente reacciona, dando el 2-fenilpropano, en vez del 1-fenilpropano

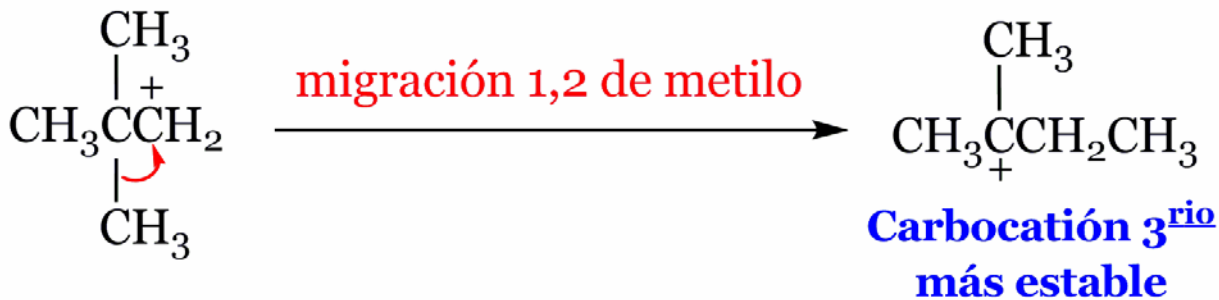
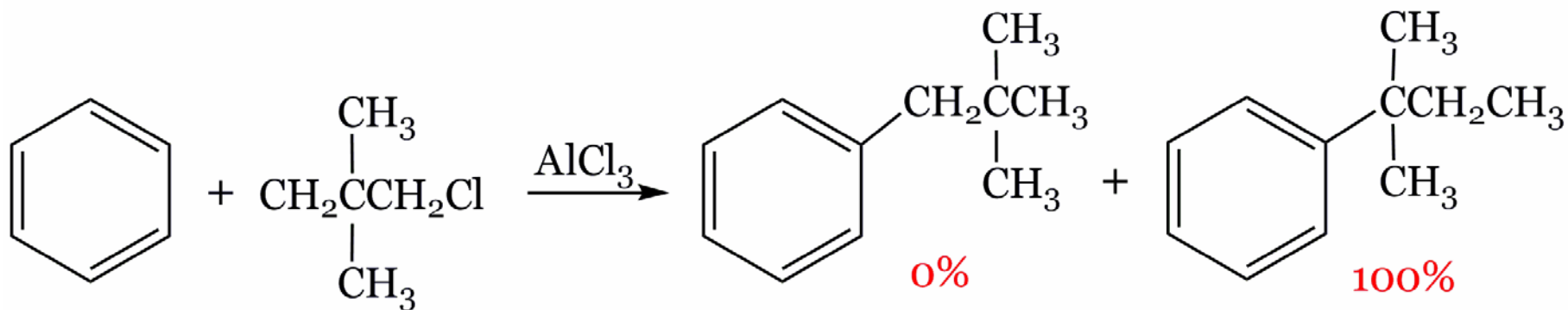
→ Polialquilación:



- La introducción de un grupo alquilo en un anillo aromático hace que la densidad electrónica de éste aumente, ya que el resto alquilo es dador de electrones. Esto hace que el derivado alquilado sea más reactivo que el benceno, suponiendo una seria competencia para él. Por tanto, a medida que la reacción progresa y aumenta la cantidad de alquilbenceno, la probabilidad de obtener compuestos polialquilados aumenta, siendo éstos un subproducto importante de la reacción.

Reacciones de Friedel-Crafts

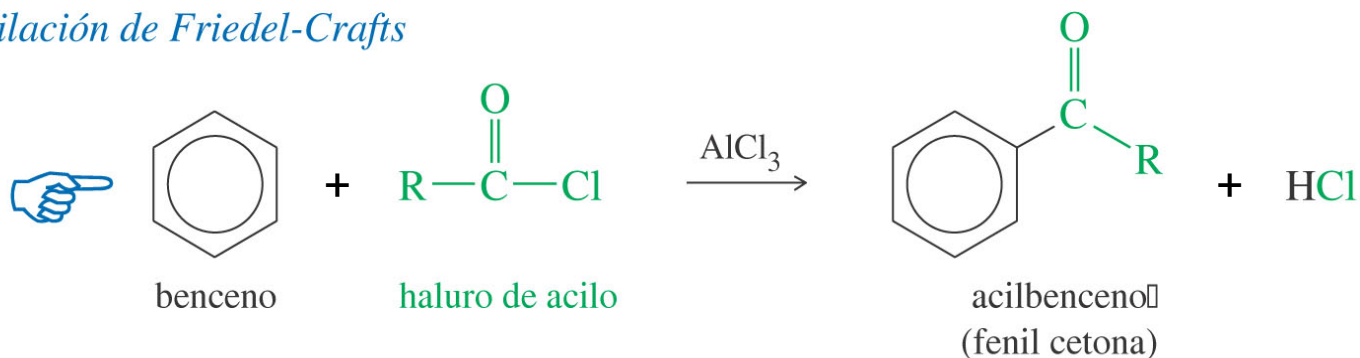
Transposición de carbocationes



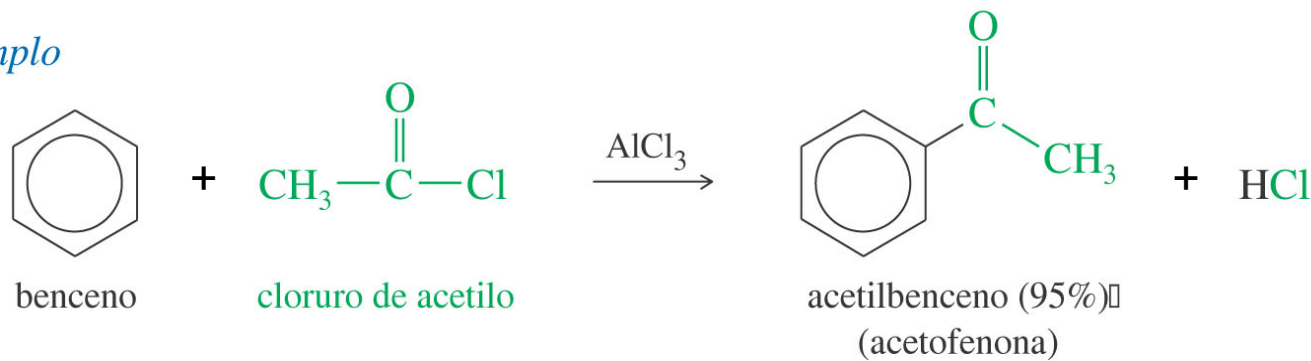
Acilación de Friedel-Crafts.

En presencia de cloruro de aluminio, un cloruro de acilo reacciona con benceno (o con un derivado activado del benceno) para dar lugar a una fenilcetona o acilbenceno

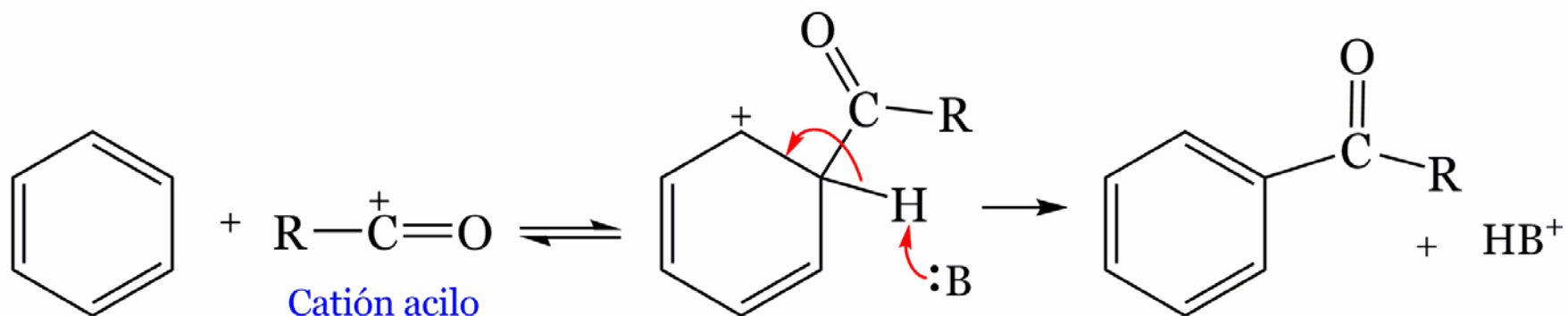
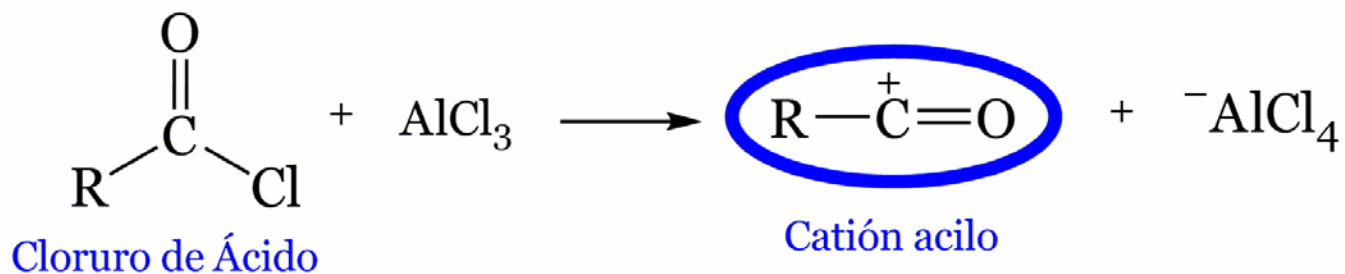
Acilación de Friedel-Crafts



Ejemplo

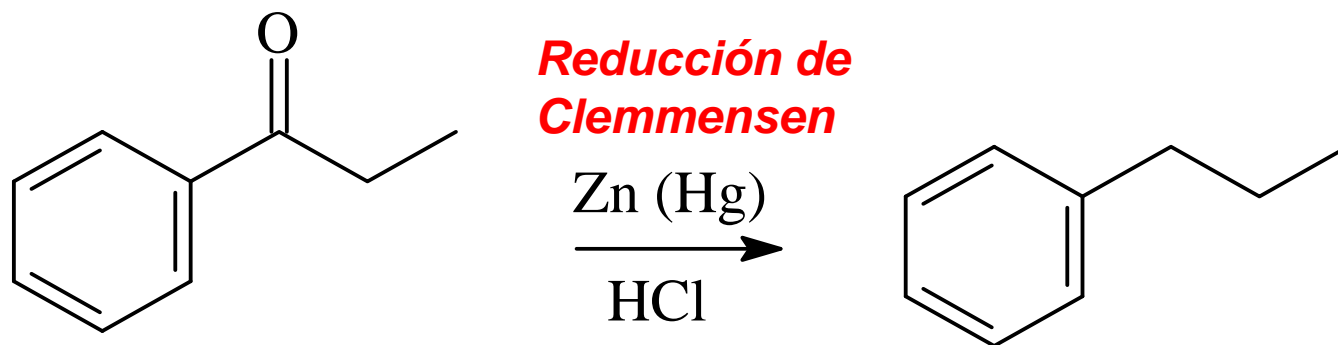
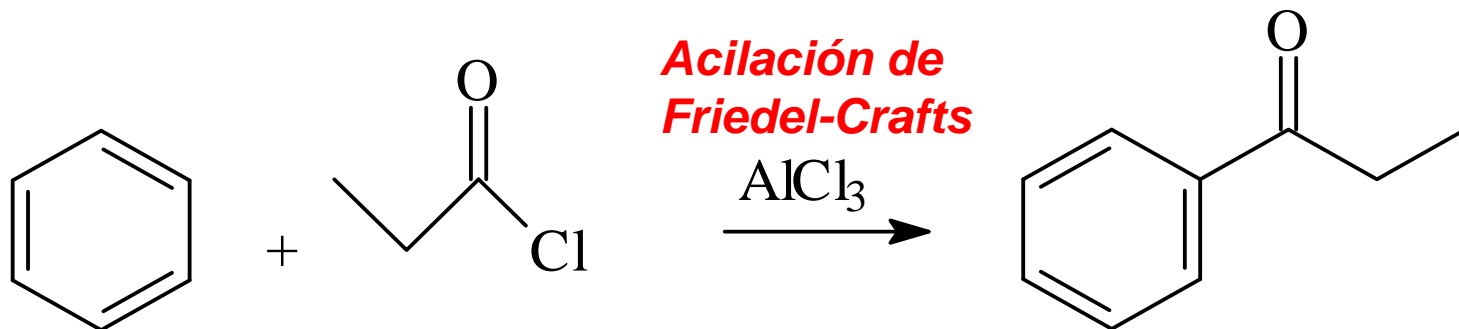


Esta reacción es análoga a la alquilación, pero el producto es la fenilcetona



Como el catión acilio no puede sufrir transposiciones, esta reacción es una buena alternativa a la alquilación de Friedel-Crafts, en aquellos casos en los que ocurren transposiciones.

Veamos cómo sintetizar propilbenceno



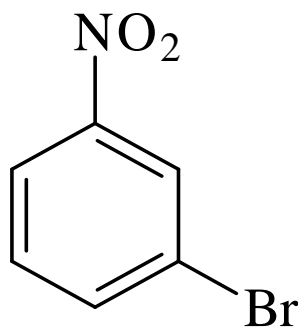
Propilbenceno

¡ojo! anillos desactivados no dan la reacción de Friedel Crafts.

Importancia de los efectos de orientación en la síntesis

- Al diseñar una síntesis en varios pasos en la que intervengan reacciones de sustitución electrófila aromática, es importante tener presente los efectos de orientación y de activación de los grupos implicados.

Objetivo sintético

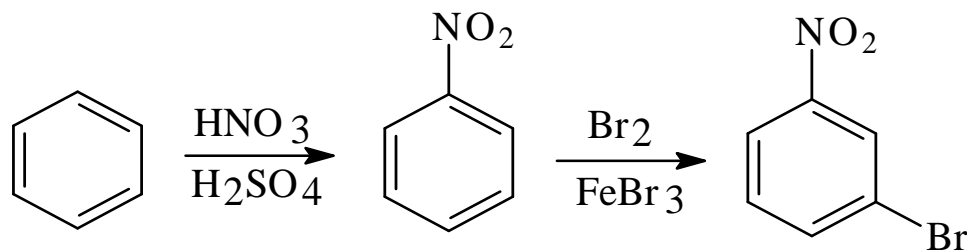


m-bromonitrobenceno

NO₂ → meta-director.

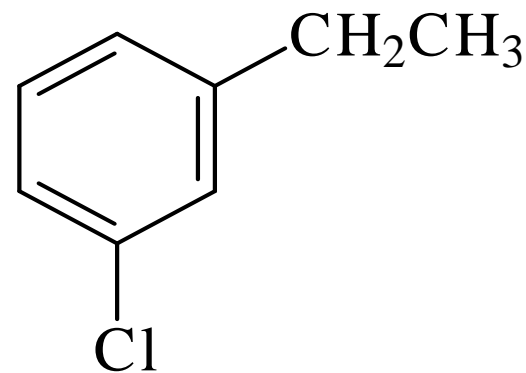
Br → orto, para-director

Me interesa introducir primero el grupo nitro para que dirija al bromo hacia la posición meta.



Estrategias para la síntesis de bencenos sustituidos

- ¿Cómo se aborda la síntesis de un producto cuyo tipo de sustitución parece incompatible con el esquema orientador de los sustituyentes?



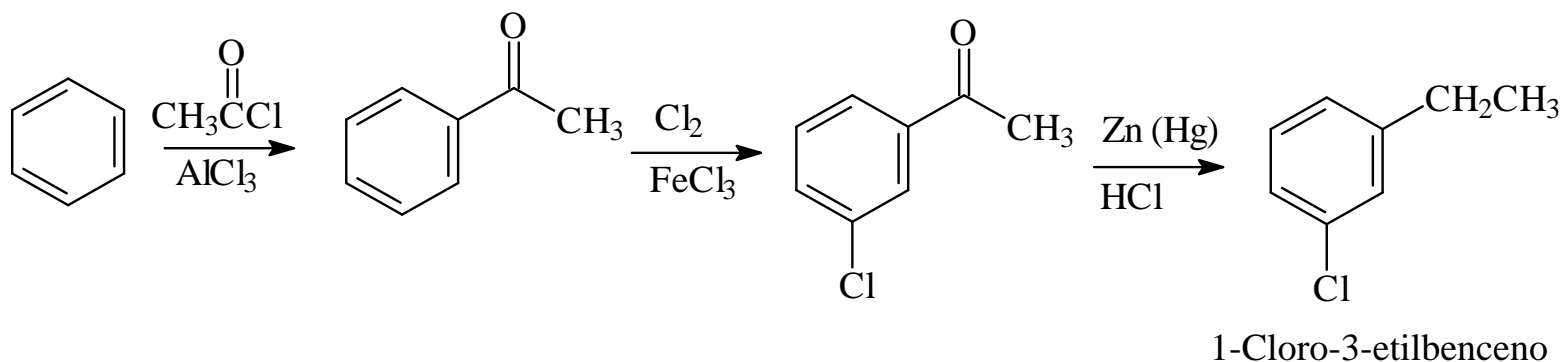
1-Cloro-3-etilbenceno

Ambos sustituyentes son orto,para-dirigentes pero están en disposición meta sobre el anillo de benceno.

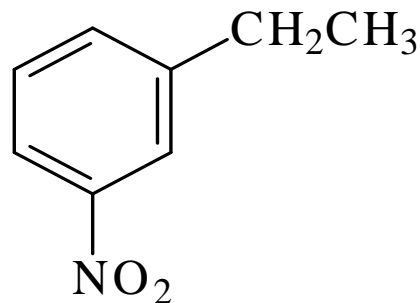
Primer truco sintético:

- Reacciones que interconvierten grupos meta-dirigentes en orto, para-dirigentes.

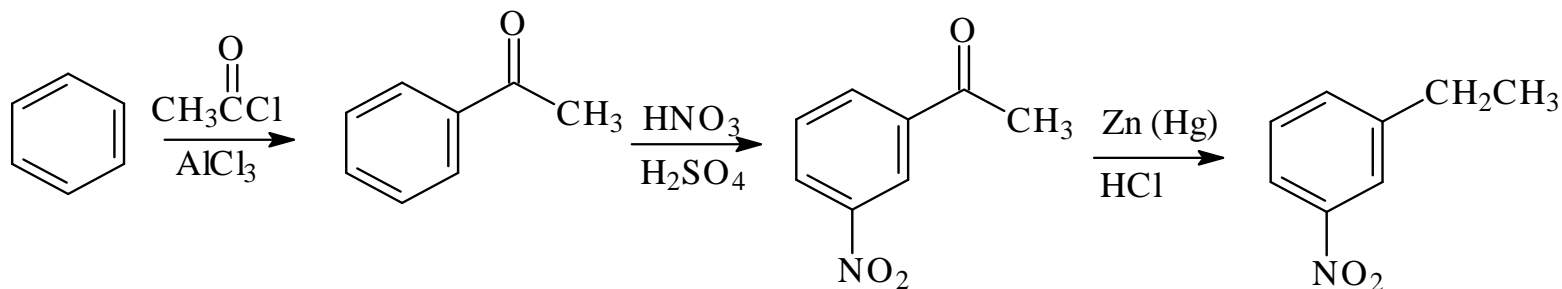
La reducción de Clemmensen, que comentamos anteriormente nos permite interconvertir un grupo meta-dirigente en otro orto-para dirigente. Y nos permite sintetizar 1-cloro-3-etilbenceno



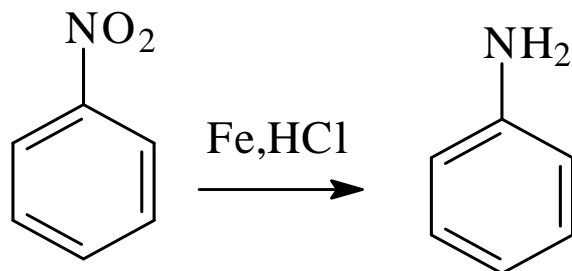
Proponer una síntesis para la siguiente sustancia:



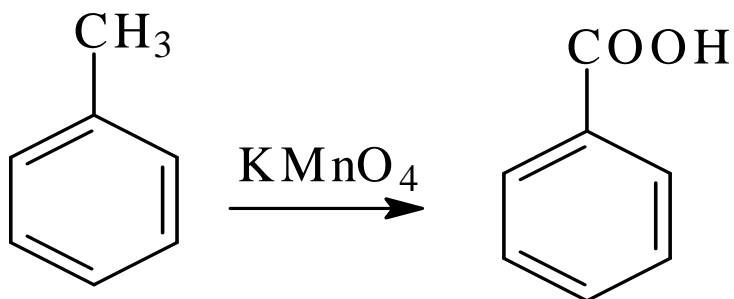
¡ojo!, en este caso no podemos aprovechar el hecho de que el grupo NO_2 sea meta-orientador, porque la reacción de Friedel-Crafts no funciona sobre anillos desactivados.



Otras interconversiones:



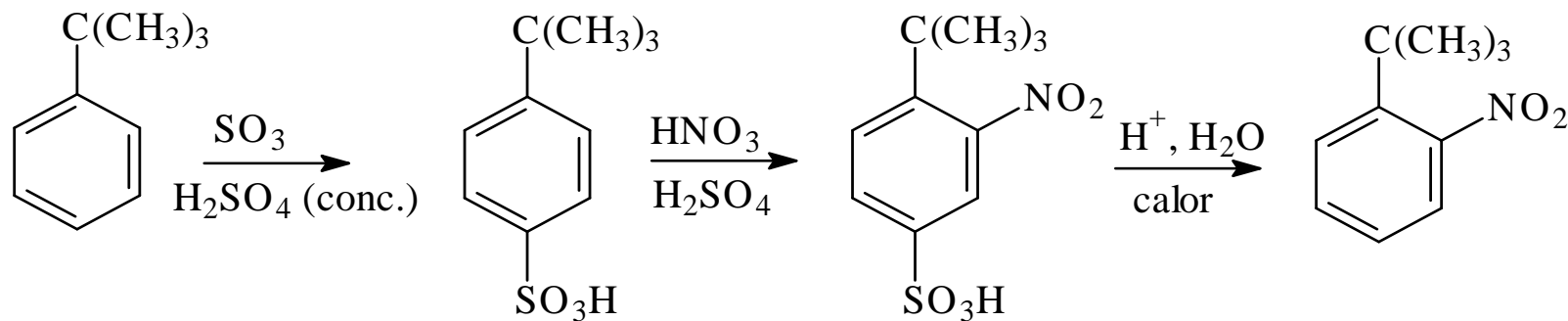
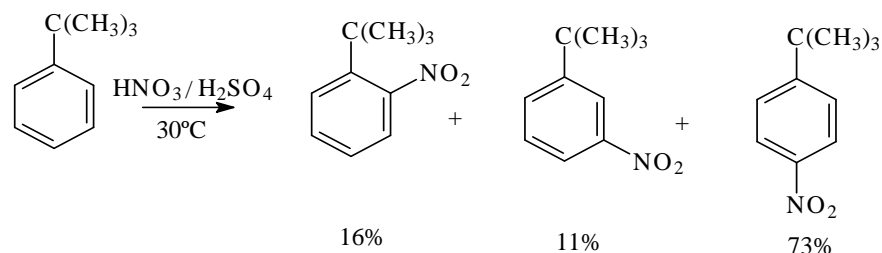
Problema 5.8.- Proponer una síntesis de m-bromoanilina a partir de benceno



Problema 5.9.- Proponer una síntesis del ácido m-clorobenzoico a partir del tolueno

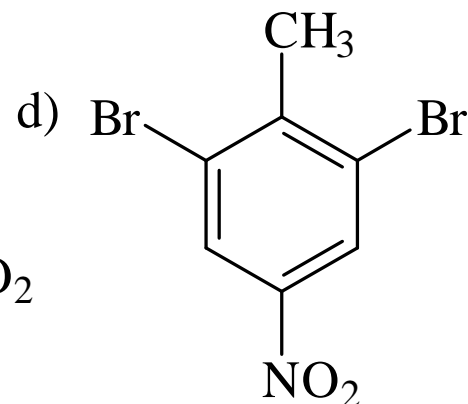
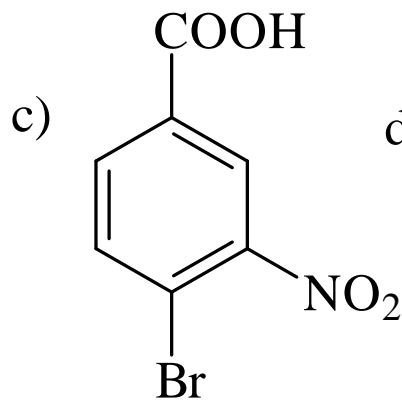
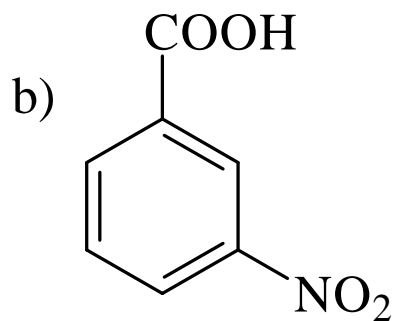
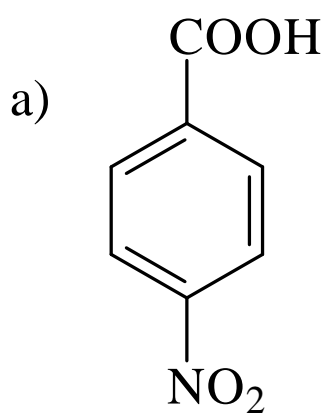
Segundo truco sintético

- La sulfonación reversible permite la síntesis eficaz de bencenos orto-disustituídos.



Problema 5.10.- Proponer una ruta sintética para obtener o-bromotolueno a partir de tolueno.

Problema 5.11.- Utilizando tolueno como único reactivo aromático orgánico de partida, formule una síntesis para cada uno de los siguientes compuestos.



Problema 5.12.- Para la síntesis en un solo paso del ácido 3-bromo-5-nitrobenzoico, ¿cuál es el mejor reactivo de partida, el ácido 3-bromobenzoico o el ácido 3-nitrobenzoico? ¿Por qué?

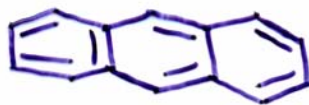
Hidrocarburos aromáticos policíclicos

- El concepto de aromaticidad –la inusual estabilidad que presentan ciertos sistemas cíclicos altamente conjugados– puede extenderse más allá del propio benceno.
- Como norma general, los sistemas cíclicos y planos que contienen $4n+2$ electrones pi ($n= 0, 1, 2, \dots$) en orbitales p adyacentes son aromáticos. Esto se conoce como Regla de Hückel.

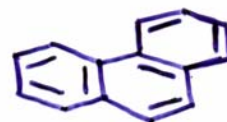
AROMÁTICOS
↓



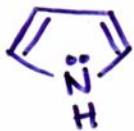
$10e^-n$



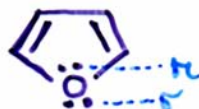
$14e^-n$



$14e^-n$



$6e^-n$



$6e^-n$



$6e^-n$

Hidrocarburos
aromáticos
policíclicos

Heterociclos
aromáticos

Problema 5.13.- Señale cuáles de los siguientes compuestos / intermedios tienen carácter aromático.



1



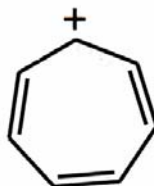
2



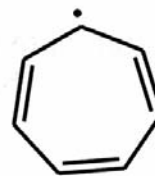
3



4



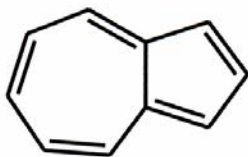
5



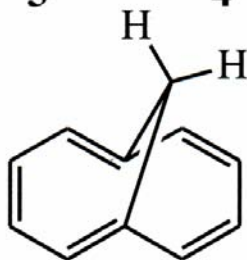
6



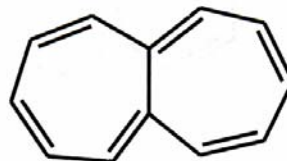
7



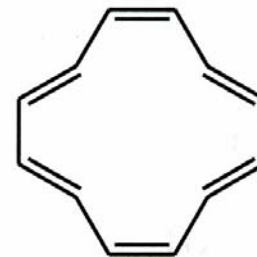
8



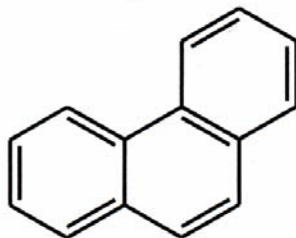
9



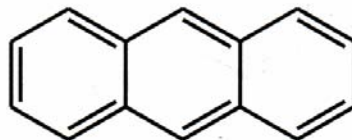
10



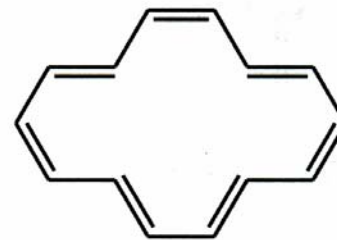
11



12



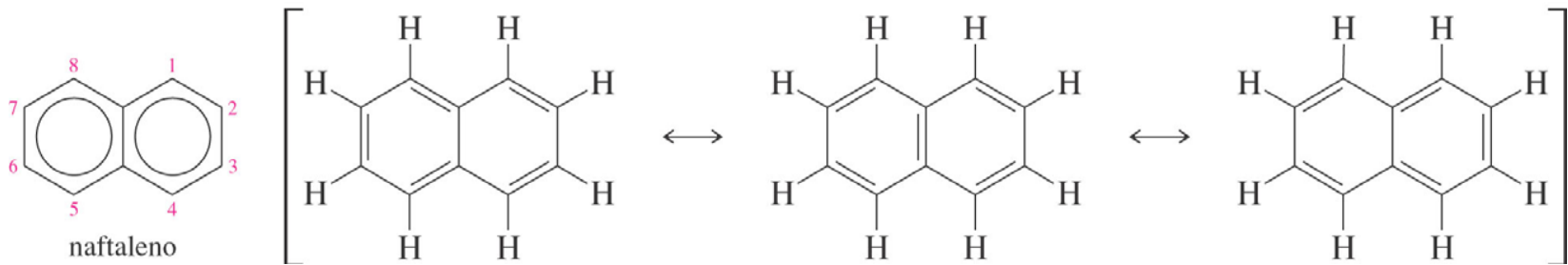
13



14

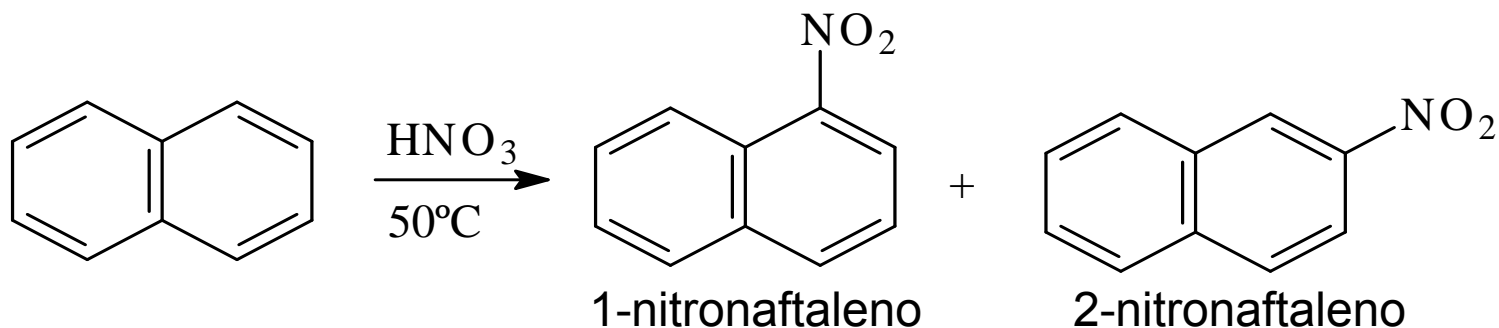
Naftaleno.

El naftaleno es el compuesto aromático fusionado más sencillo, que consta de dos anillos bencénicos fusionados



Hay un total de 10 electrones pi en el naftaleno proporcionándole una energía de resonancia de 60 kcal/mol.

Reacciones de S_EA en Hidrocarburos aromáticos policíclicos

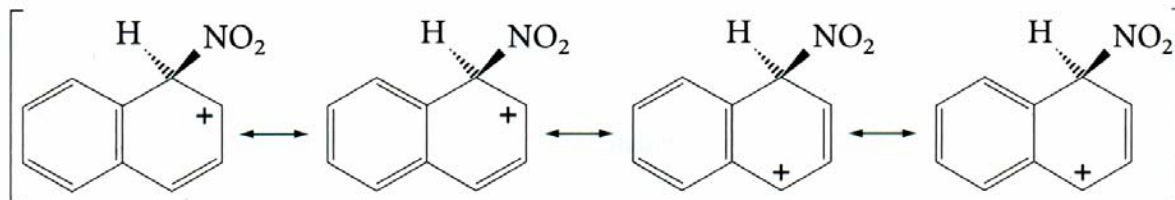


(Relación 10:1)

Problema de ejemplo.-

Dibuje las estructuras de resonancia contribuyentes para el carbocatión intermedio de la nitración del naftaleno en C-1; incluya sólo las estructuras que conservan la aromaticidad en el anillo no sustituido.

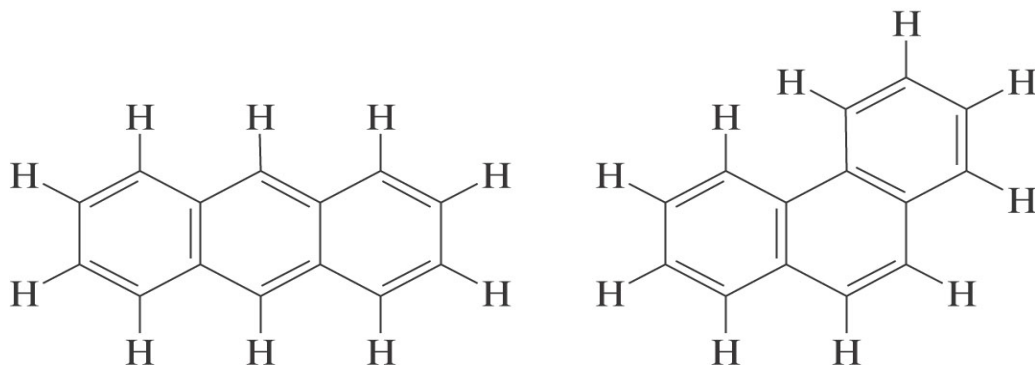
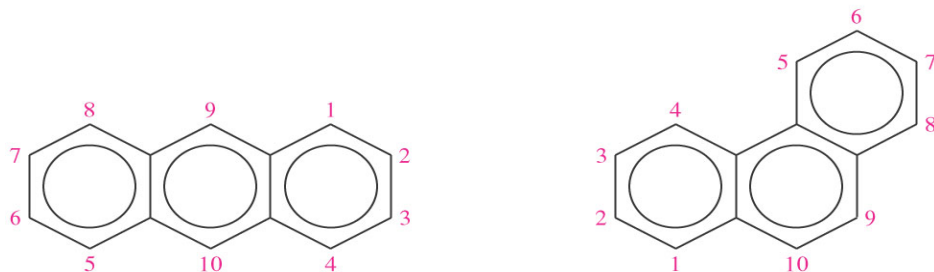
SOLUCIÓN Son posibles cuatro contribuciones.



Problema 5.14 Repita el Ejemplo para la nitración en C-2. ¿Puede sugerir por qué la sustitución en C-1 es mayoritaria?

Antraceno y fenantreno.

A medida que el número de anillos fusionados aumenta, la energía de resonancia por anillo decrece, por lo que los compuestos son más reactivos



antraceno

fenantreno

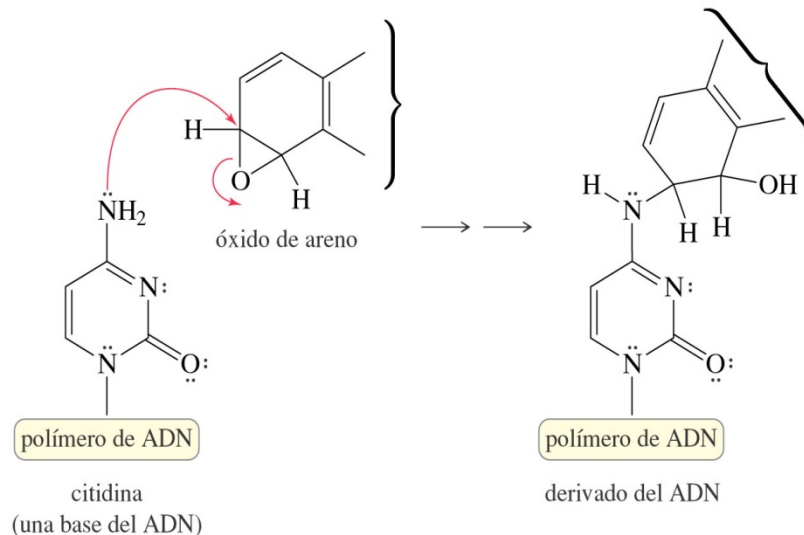
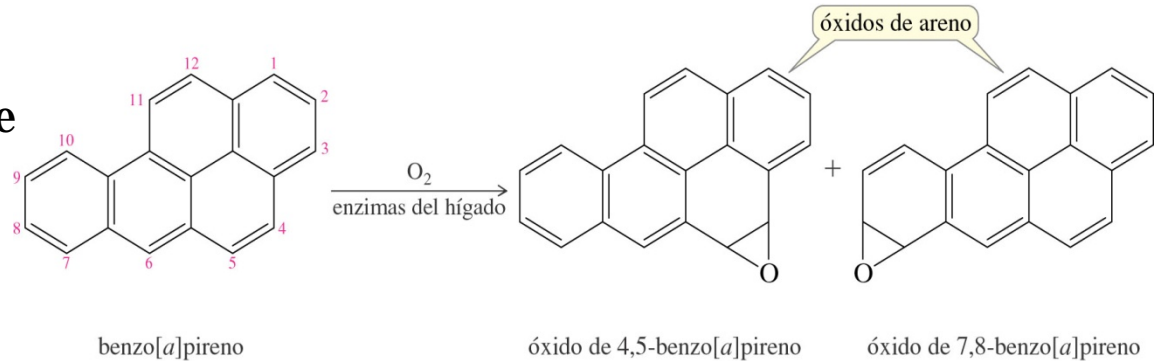
(Sólo se muestra una estructura de Kekulé para cada compuesto.)

El antraceno y el fenantreno pueden experimentar reacciones que son más características de unidades de polienos no aromáticos

Efecto cancerígeno del benzo[a]pireno.

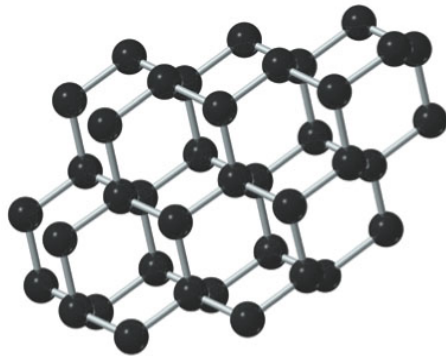
El benzo[a]pireno, uno de los carcinógenos más estudiados, se forma cuando los compuestos orgánicos experimentan una combustión incompleta.

Sus efectos cancerígenos se deben a su epoxidación a óxidos de areno, los cuales pueden ser atacados por las bases nucleofílicas del ADN. Las cadenas de ADN modificadas no pueden transcribirse de forma adecuada y en la replicación producen mutaciones.

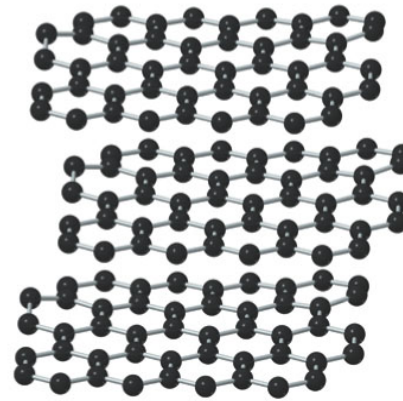


Diamante y grafito.

Estructura del diamante y del grafito. El diamante es un retículo de átomos de carbono tetraédricos formando una estructura tridimensional tetraédrica. El grafito está formado por capas planas de anillos aromáticos bencénicos fusionados.



diamante

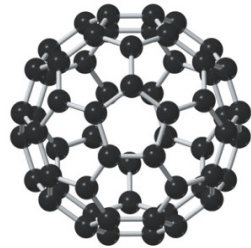


grafito

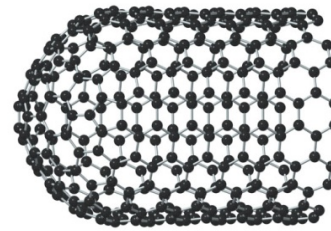
El diamante es la sustancia más dura que se conoce. El grafito es ligeramente más estable que el diamante

Fullerenos.

Estructura del C_{60} y de un nanotubo de carbono. Cada carbono del C_{60} es un carbono cabeza de puerco que pertenece a un anillo de cinco miembros y de dos anillos de seis miembros.



fullereno (C_{60})



nanotubo de carbono

Al C_{60} se le denomina habitualmente *buckyball*, una forma corta de su nombre completo buckminsterfullereno.