

Hoja de ruta

UNIDAD VI: MECANISMOS DE REACCIÓN

Compuestos aromáticos

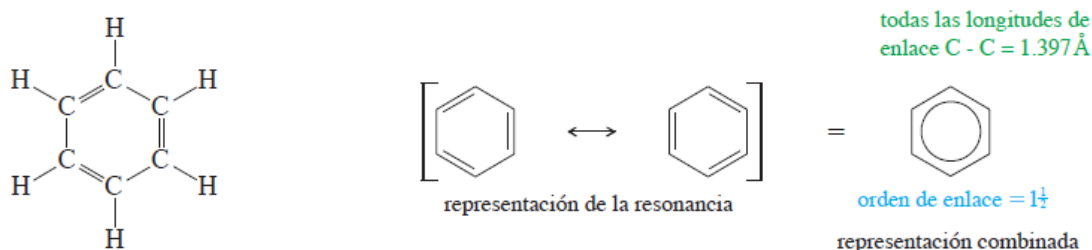
Los químicos han considerado útil dividir todos los compuestos orgánicos en dos grandes clases: compuestos alifáticos y compuestos aromáticos. Los significados originales de las palabras “alifático” (graso) y “aromático” (fragante) han dejado de tener sentido.

Los compuestos alifáticos son los de cadena abierta y los cíclicos que se les asemejan. Los compuestos aromáticos son el benceno y los compuestos de comportamiento químico similar. Las propiedades aromáticas son las que distinguen al benceno de los hidrocarburos alifáticos. La molécula bencénica es un anillo de un tipo muy especial. Hay ciertos compuestos también anulares que parecen diferir estructuralmente del benceno y sin embargo se comportan de forma similar. Resulta que estos otros compuestos se parecen estructuralmente al benceno -en su estructura electrónica básica-, por lo que también son aromáticos.

Estructura bencénica

El benceno tiene la fórmula molecular C_6H_6 . En 1865, August Kekulé propuso la estructura del benceno, donde los átomos de carbono se unen en un anillo, con tres dobles enlaces. Posteriormente, se observó que los enlaces no se encuentran fijos, sino se encuentran resonando, por lo que la estructura resultante es un híbrido entre las dos estructuras propuestas. Por ello, las seis longitudes de enlace son iguales porque las seis uniones son idénticas: de hecho, un enlace y medio cada uno, y su longitud es 0,139 nm es intermedia entre la longitud de un enlace simple y la de uno doble.

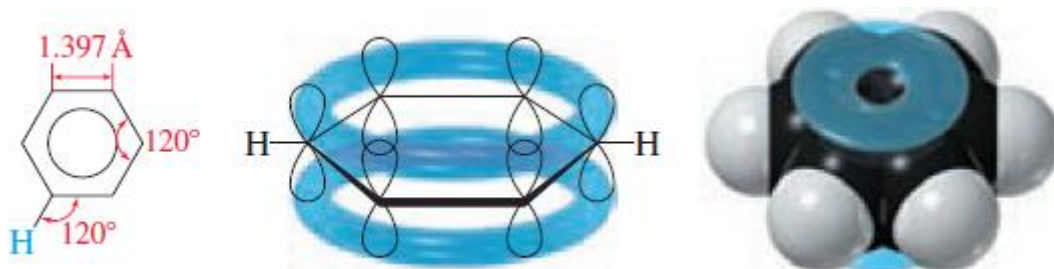
Cada carbono que está enlazado utiliza orbitales sp^2 que se encuentran en el mismo plano. Cada ángulo de enlace mide 120° .



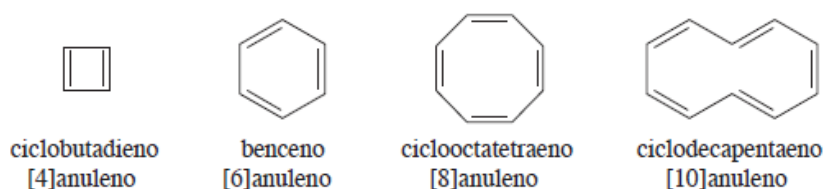
Podemos definir a un compuesto aromático como un compuesto cíclico que contiene cierta cantidad de enlaces dobles conjugados y que tiene una energía de resonancia demasiado

grande. Molécula del benceno. a) Enlaces σ . b) orbitales p se solapan formando orbitales π
 c) Nubes π por encima y por debajo del plano del anillo

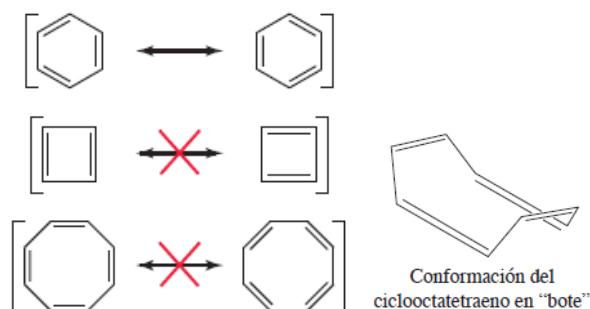
Para representar el híbrido de resonancia, la molécula de benceno se representa por medio de un hexágono con un círculo inscrito.



Durante muchos años los químicos supusieron que la gran energía de resonancia del benceno se debía a que tiene dos estructuras de resonancia idénticas y estables. Se creía que otros hidrocarburos, con sistemas conjugados análogos de enlaces sencillos y dobles alternados tendrían una estabilidad similar. A esos hidrocarburos cíclicos, con enlaces sencillos y dobles alternados, se les llama anulenos. Por ejemplo, el benceno es un anuleno de seis miembros, por lo que se puede llamar [6]anuleno. El ciclobutadieno es [4]anuleno, el ciclooctatetraeno es [8]anuleno, y los anulenos más grandes tienen nombres similares. Para que los enlaces dobles sean totalmente conjugados, el anuleno debe ser plano para que los orbitales p de los enlaces pi se puedan traslapar. Siempre y cuando un anuleno sea plano, podemos dibujar dos estructuras parecidas a las de Kekulé que parezcan mostrar una resonancia similar a la del benceno.



Aunque esas estructuras de resonancia parecen indicar que los anulenos [4] y [8] deberían ser excepcionalmente estables (como el benceno), se ha demostrado con experimentos que el ciclobutadieno y el ciclooctatetraeno no son tan estables. Estos resultados implican que la representación sencilla de la resonancia es incorrecta. Nunca se ha aislado y purificado el ciclobutadieno y el ciclooctatetraeno no es plano, por ende ninguno de ellos es aromático. Los compuestos aromáticos son extremadamente estables y no reaccionan como los alquenos.



Carácter aromático

Desde el punto de vista experimental, los compuestos aromáticos son sustancias cuyas formulas moleculares hacen suponer un alto grado de insaturación. A pesar del cual son resistentes a las reacciones de adición tan características de los compuestos no saturados. En cambio, estos compuestos aromáticos a menudo sufren reacciones de sustitución electrofílica similares a las del benceno. Junto con esta resistencia a la adición —y probablemente a causa de ella— encontramos pruebas de una estabilidad inusual, como bajos calores de hidrogenación y combustión. Las sustancias aromáticas son cíclicas —por lo general presentan anillos de cinco, seis y siete átomos - y su examen físico demuestra que tienen moléculas planas (o casi planas). Sus protones tienen el mismo tipo de desplazamiento químico en los espectros de RMN que en los del benceno y sus derivados. Desde un punto de vista teórico, para que una **sustancia** sea **aromática** debe der cumplir con los siguientes criterios:

1. La estructura debe ser cíclica, cada átomo del anillo debe de ser sp^2 y por ende tener un orbital p sin hibridar.
3. Los orbitales p atómicos sin hibridar se deben traslapar para formar un anillo continuo de orbitales paralelos, que permita la deslocalización por arriba y por debajo de los electrones. Esto solo es posible si la estructura es plana para que haya un traslape efectivo.
4. La deslocalización de los electrones pi en el anillo debe disminuir la energía electrónica.

Una vez cumplido con esos criterios, se aplica la **regla de Hückel** que dice que el número de electrones pi (en cada enlace pi hay dos electrones, uno de cada átomo) en un sistema cíclico debe de ser: $4n + 2$, siendo n cualquier número entero natural: 0, 1,2,3, etc

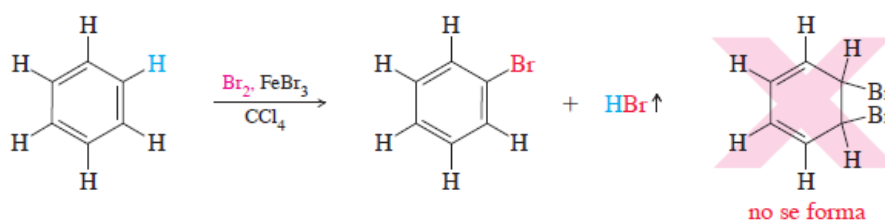
$(4N+2)$, el sistema es aromático.

$(4N)$, el sistema es antiaromático.

El benceno es [6]anuleno, cíclico, con un anillo continuo de orbitales p traslapados. Hay seis electrones pi en el benceno (tres enlaces dobles, en la estructura clásica), por lo que es

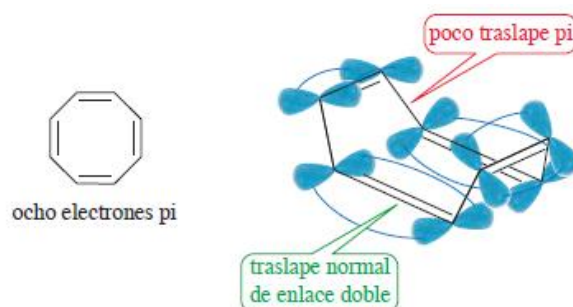
un sistema de $(4N+2)$ en el que $N=1$. La regla de Hückel indica que el benceno es aromático.

La aromaticidad le otorga a estas sustancias alta estabilidad, por eso cuando se observa la reacción de un catalizador como el bromuro férrico, a la mezcla de bromo y benceno, el color del bromo desaparece lentamente y se desprende HBr gaseoso. Pero la adición esperada del Br_2 cómo reaccionaría un alqueno no se produce. En su lugar, el producto orgánico se produce por la sustitución de un átomo de hidrógeno por uno de bromo, y los tres enlaces dobles se conservan, la aromaticidad NO se pierde.



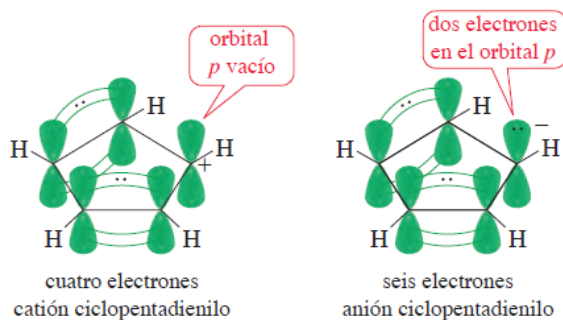
Analizando otro casos, veamos que sucede con el ciclobutadieno ([4]anuleno) tiene un anillo continuo de orbitales p traslapados. Pero tiene cuatro electrones pi (dos enlaces dobles en la estructura clásica) lo cual es un sistema $(4N)$ con $N=1$. La regla de Hückel indica que el ciclobutadieno es antiaromático.

El ciclooctatetraeno es [8]anuleno, con ocho electrones pi (cuatro enlaces dobles en la estructura clásica). Es un sistema $(4N)$, con $N=2$. Si se aplicara la regla de Hückel al ciclooctatetraeno, indicaría antiaromaticidad. Sin embargo, el ciclooctatetraeno es un hidrocarburo estable con punto de ebullición de $153\text{ }^\circ C$. No muestra la alta actividad asociada a la antiaromaticidad, pero tampoco es aromático. Sus reacciones son típicas de los alquenos. Además como puede observa en la siguiente figura, esta molécula no es plana dado que hay poco traslape pi. Esto sucede con anulenos más grandes, ya dejan de ser planos y adoptan otras conformaciones espaciales.

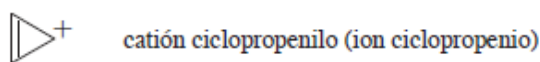


Otras moléculas interesantes para analizar, son los iones ciclopentadienilo. Podemos dibujar un anillo de cinco miembros, con átomos de carbono con hibridación sp^2 , y con todos los orbitales p atómicos sin hibridarse y alineados para formar un anillo continuo. Con cinco electrones pi, este sistema sería neutro, pero sería un radical porque los electrones no se pueden aparear si están en un número impar. Con cuatro electrones pi

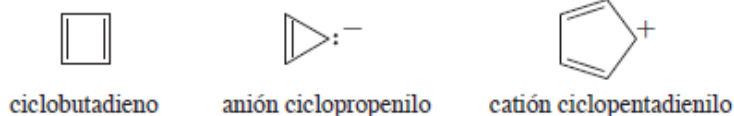
(un catión), la regla de Hückel indica que este sistema es antiarómico. Con seis electrones pi (un anión), esa regla indica que hay aromaticidad. Cuando se dice que el anión ciclopentadienilo es aromático, no necesariamente implica que sea tan estable como el benceno. Como carbanión, el anión ciclopentadienilo reacciona con facilidad con los electrófilos. Sin embargo, como este ion es aromático, es más estable que su ion correspondiente de cadena abierta



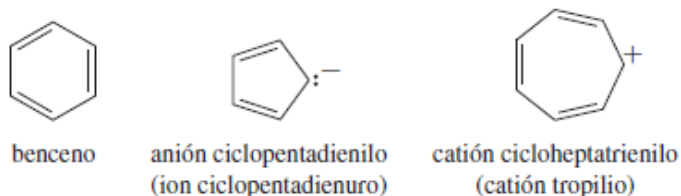
Sistemas con dos electrones pi (aromáticos)



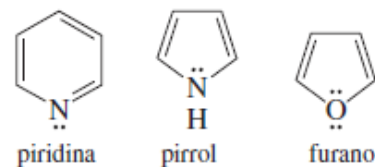
Sistemas con cuatro electrones pi (antiaromáticos)



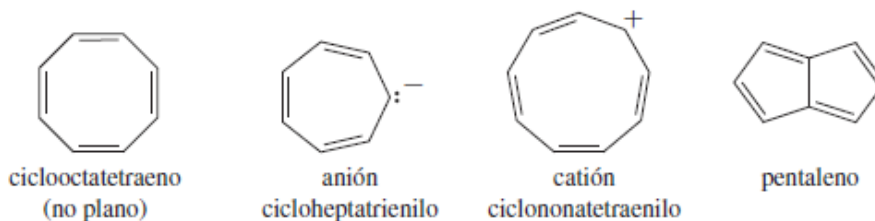
Sistemas con seis electrones pi (aromáticos)



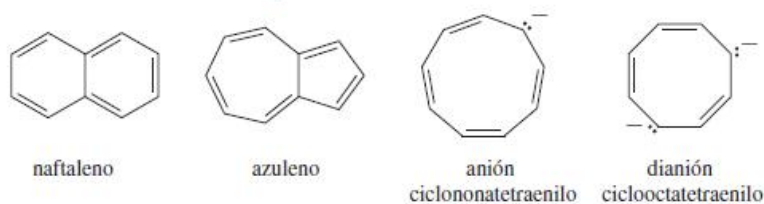
Sistemas heterocíclicos 6π (aromáticos)



Sistemas con ocho electrones pi (antiaromáticos si son planos)

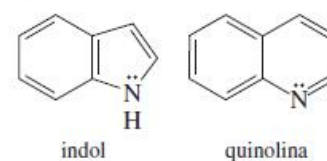


Sistemas con diez electrones pi (aromáticos)

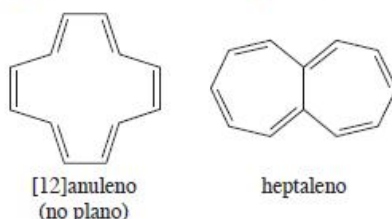


(El naftaleno también se puede considerar como dos bencenos fusionados).

Sistemas heterocíclicos 10π (aromáticos)

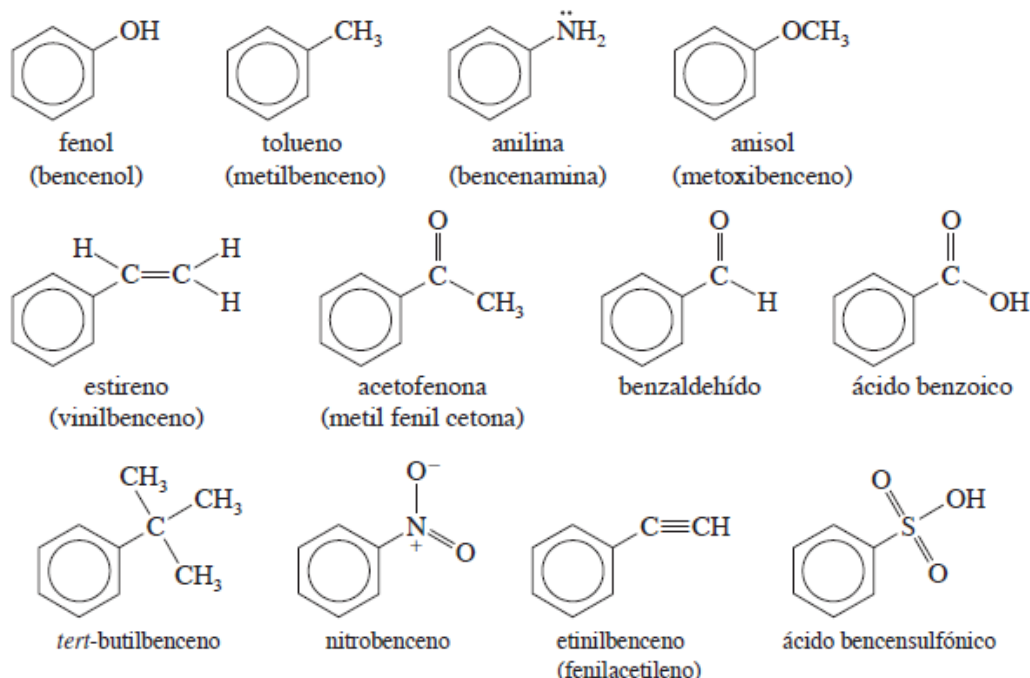


Sistemas con doce electrones pi (antiaromáticos si son planos)

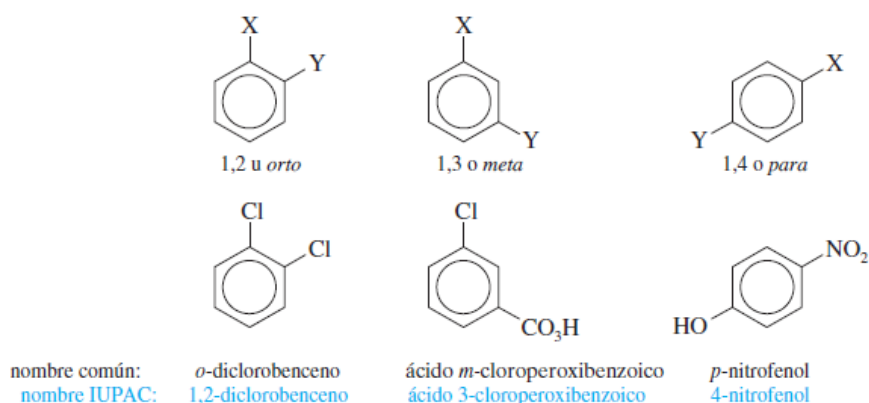


Nomenclatura de los derivados del benceno

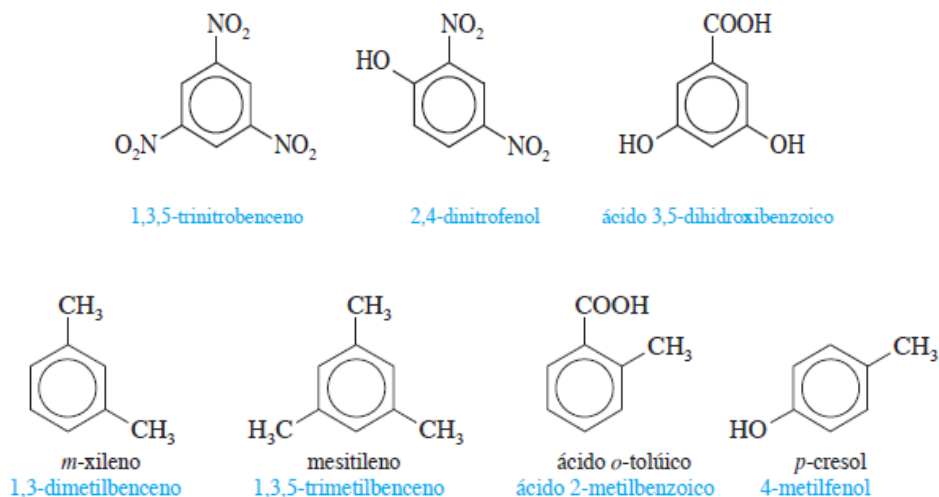
Los derivados del benceno fueron aislados y usados como reactivos industriales desde hace ya más de 100 años. Muchos de sus nombres tienen sus raíces en la tradición histórica de la química. Los siguientes compuestos se suelen llamar por sus nombres comunes históricos, y casi nunca por los nombres sistemáticos de la IUPAC:



El nombre de los bencenos disustituídos se forma usando los prefijos orto, meta y para con el fin de especificar los patrones de sustitución. Esos términos se abrevian con o-, m- y p-. También se pueden usar números para especificar la sustitución en los bencenos disustituídos



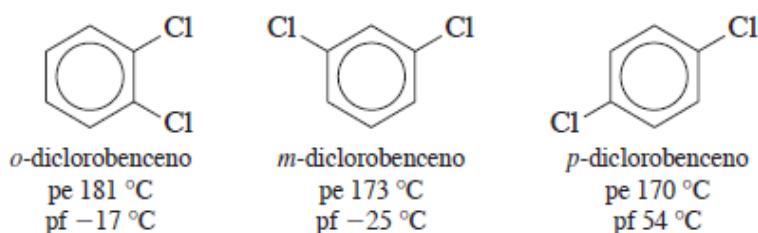
Con tres o más sustituyentes en el anillo de benceno, se usan números para indicar sus posiciones. Se asignan los números como se haría con un ciclohexano sustituido, para dar los números más bajos posibles a los sustituyentes. El átomo de carbono que tiene el grupo funcional que define al nombre básico (como fenol o ácido benzoico) se supone que es C1.



Propiedades físicas del benceno y sus derivados

Los derivados del benceno tienden a ser más simétricos que los compuestos alifáticos similares, por lo que se empaquetan mejor y forman cristales que tienen mayores puntos de fusión. Por ejemplo, el benceno funde a 6 °C, mientras que el hexano funde a -95 °C. De igual manera, los bencenos disustituídos en posición *para* son más simétricos que sus isómeros en las posiciones *orto* y *meta*, y también se empaquetan mejor para formar cristales que tienen mayores puntos de fusión. Los puntos de ebullición relativos de muchos derivados del benceno se relacionan con sus momentos dipolares. Por ejemplo, los diclorobencenos tienen puntos de ebullición que siguen sus momentos dipolares. El *p*-diclorobenceno simétrico tiene un momento dipolar cero, y el punto de ebullición más bajo. El *m*-diclorobenceno tiene un pequeño momento dipolar, y un punto de ebullición que es un poco mayor. El *o*-diclorobenceno tiene el mayor momento dipolar y el mayor

punto de ebullición. Aun cuando el *p*-diclorobenceno tiene el punto de ebullición mínimo, tiene el punto de fusión máximo entre los diclorobencenos, porque se empaqueta mejor al formar un cristal.



El benceno y otros hidrocarburos aromáticos son un poco más densos que sus análogos no aromáticos, pero siguen siendo menos densos que el agua. Los bencenos halogenados son más densos que el agua. Los hidrocarburos aromáticos y los compuestos aromáticos halogenados son, en general, insolubles en agua, aunque algunos derivados con grupos funcionales fuertemente polares (fenol, ácido benzoico, etcétera) son moderadamente solubles en agua.

Compuesto	pf (°C)	pe (°C)	Densidad (g/mL)
benceno	6	80	0.88
tolueno	-95	111	0.87
etilbenceno	-95	136	0.87
estireno	-31	146	0.91
etnilbenceno	-45	142	0.93
fluorobenceno	-41	85	1.02
clorobenceno	-46	132	1.11
bromobenceno	-31	156	1.49
yodobenceno	-31	188	1.83
nitrobenceno	6	211	1.20
fenol	43	182	1.07
anisol	37	156	0.98
ácido benzoico	122	249	1.31
alcohol bencílico	-15	205	1.04
anilina	-6	186	1.02
<i>o</i> -xileno	-26	144	0.88
<i>m</i> -xileno	-48	139	0.86
<i>p</i> -xileno	13	138	0.86
<i>o</i> -diclorobenceno	-17	181	1.31
<i>m</i> -diclorobenceno	-25	173	1.29
<i>p</i> -diclorobenceno	54	170	1.46

Sustitución electrofílica aromática

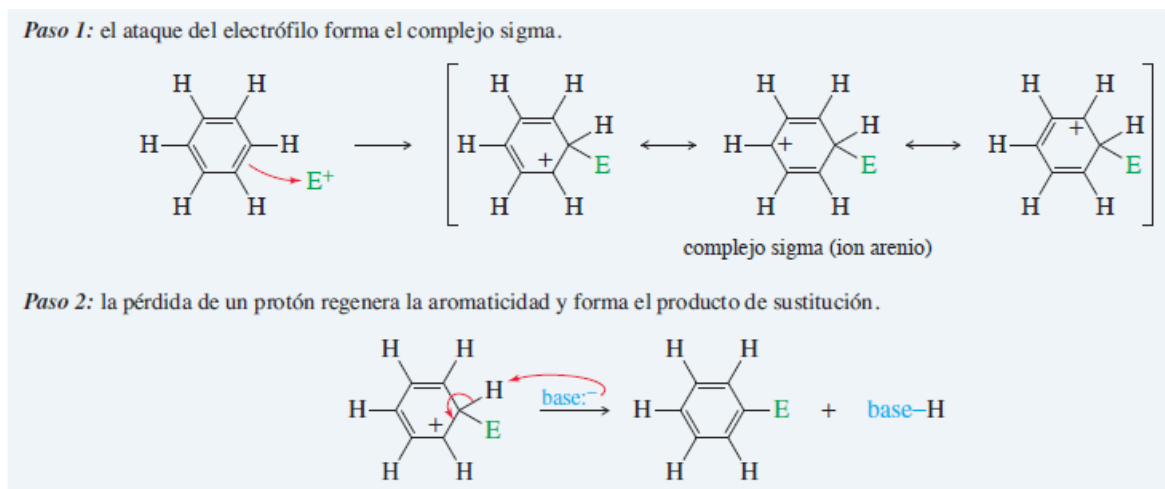
Vea los siguientes videos:

Mecanismo para la sustitución electrofílica aromática:
<https://www.youtube.com/watch?v=J0ELjyK-yfs>

Al igual que un alqueno, el benceno tiene densidades de electrones pi que se encuentran por arriba y por abajo de la estructura plana formada por los enlaces sigma. Aunque los electrones pi del benceno se encuentran dentro de un sistema aromático estable, están disponibles para atacar a un electrófilo fuerte para formar un carbocatión. Este carbocatión, estabilizado por resonancia, se llama complejo sigma, porque el electrófilo está unido con el anillo de benceno mediante un nuevo enlace sigma. El complejo sigma (que también se llama ion arenio) no es aromático, porque el carbono que presenta una hibridación sp^3 interrumpe el anillo de orbitales p. La pérdida de la aromaticidad contribuye a la naturaleza altamente endotérmica de este primer paso. El complejo sigma se vuelve a convertir en un compuesto aromático, ya sea por un paso inverso al primero (y regresando a los reactivos), o bien perdiendo el protón que está en el átomo de carbono tetraédrico sp^3 , formándose el producto de la sustitución aromática.

La reacción global es la sustitución de un protón (H^+) por un electrófilo (E^+) en el anillo aromático; es la sustitución electrofílica aromática. Este tipo de reacciones incluye sustituciones por una gran variedad de reactivos electrofílicos. Como permite introducir grupos funcionales en forma directa al anillo aromático, la sustitución electrofílica aromática es el método más importante para llevar a cabo la síntesis de los compuestos aromáticos sustituidos.

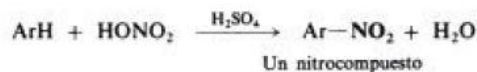
Lo único que va a ser diferente en las diferentes reacciones, es la forma en la que se forma el electrófilo, que para nuestro estudio no es importante conocer en detalle. En todos los casos lo aclararé, pero no es necesario que ustedes lo sepan. Solo es necesario que pueden formular cuáles son los productos que se forman.



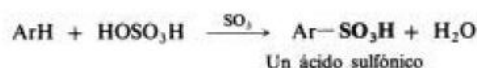
SUSTITUCION ELECTROFILICA AROMATICA

Ar = arilo, cualquier grupo aromático con unión directa a carbono anular

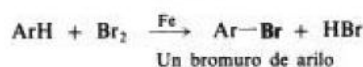
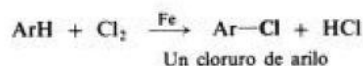
1. Nitración.



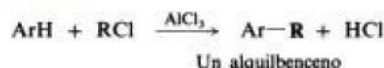
2. Sulfonación.



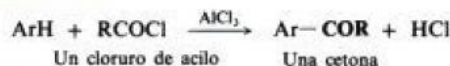
3. Halogenación.



4. Alquilación de Friedel-Crafts.



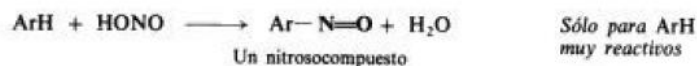
5. Acilación de Friedel-Crafts.



6. Protonación.



7. Nitrosación.



8. Acoplamiento diazoico.



9. Reacción de Kolbe.

Sólo para fenoles

10. Reacción de Reimer-Tiemann.

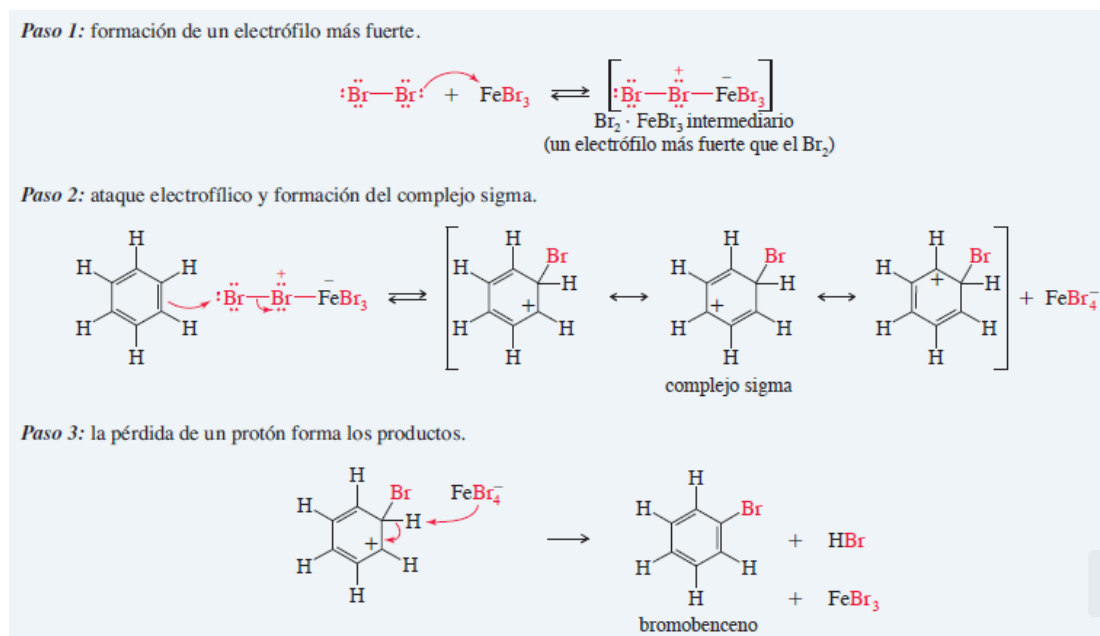
Sólo para fenoles

Halogenación del benceno

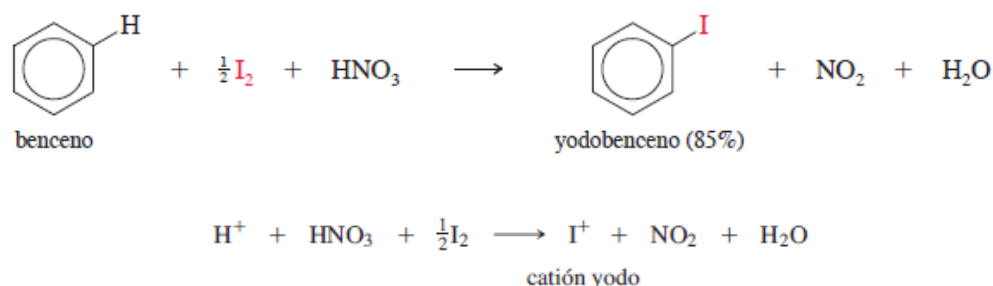
Video: https://www.youtube.com/watch?v=LzY99WbUp_w

La bromación y la cloración siguen el mecanismo general de sustitución electrofílica aromática, lo que varía es el ácido de Lewis. Tomando como ejemplo al bromo, este halógeno por si mismo no es lo suficientemente electrofílico para reaccionar con el benceno, y es difícil la formación del Br⁺. Sin embargo, un ácido de Lewis fuerte, como el FeBr₃ (o ClBr₃) cataliza la reacción formando un complejo con el Br₂, el cual reacciona como el Br⁺. El bromo dona un par de electrones al FeBr₃, con lo cual se forma un

electrófilo más fuerte en el que se encuentra un enlace Br-Br debilitado, y con una carga parcial positiva en uno de los átomos de bromo. El ataque mediante el benceno forma el complejo sigma. El ion bromuro del FeBr_4^+ actúa como una base débil para abstraer un protón del complejo sigma, y forma el producto aromático y HBr regenerando el catalizador



La yodación del benceno requiere de un oxidante ácido, como el ácido nítrico, porque el yodo siempre es menos reactivo que el bromo o cloro. En la reacción se consume ácido nítrico, por lo que es un reactivo (un oxidante) y no un catalizador. Es probable que la yodación consista en una sustitución electrofílica aromática en la que el catión yodo (I^+) reaccione como un electrófilo. El catión yodo se forma como resultado de la oxidación del yodo por el ácido nítrico.



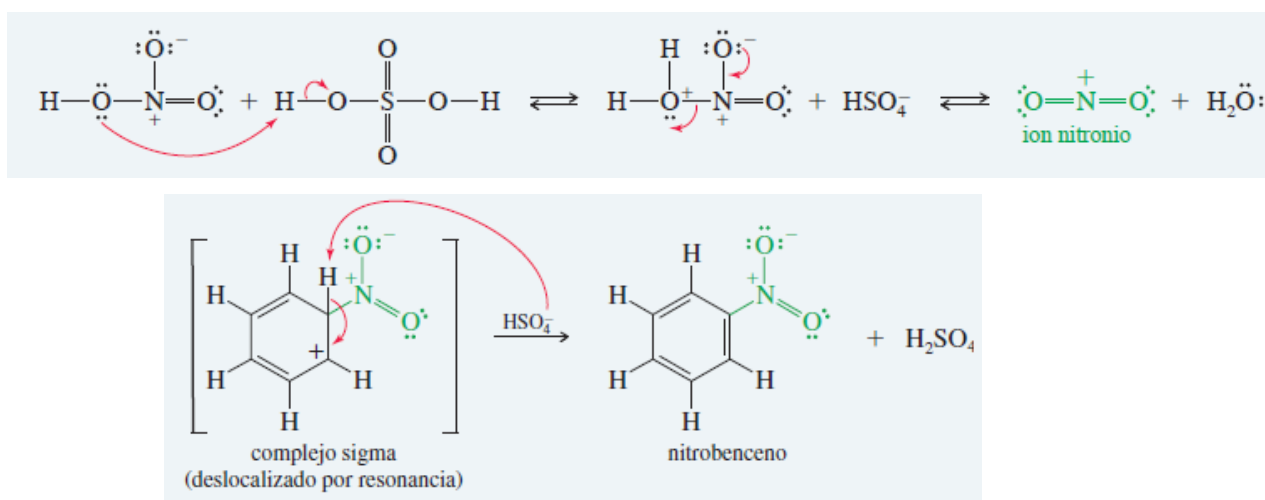
Nitración del benceno

Video: <https://www.youtube.com/watch?v=hhPfeiK4oS0>

El benceno reacciona con ácido nítrico concentrado y caliente para formar el nitrobenceno. Esta reacción lenta es peligrosa, porque una mezcla caliente de ácido nítrico concentrado en presencia de un material oxidable podría explotar. Un procedimiento más seguro y conveniente es usar una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico. El ácido

sulfúrico es un catalizador, y permite que la nitración se efectúe más rápidamente y a menores temperaturas.

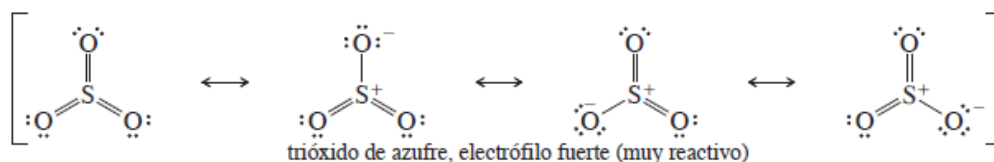
A continuación se muestra el mecanismo. El ácido sulfúrico reacciona con el ácido nítrico para formar el ion nitronio (+NO₂), el cual es un electrófilo poderoso (muy reactivo). El ácido sulfúrico protona al grupo hidroxilo del ácido nítrico, y permite que este grupo salga en forma de agua formándose un ion nitronio. El ion nitronio reacciona con el benceno y forma un complejo sigma. La pérdida de un protón del complejo sigma permite que se forme el nitrobenzono. Luego se aproxima la base HSO₄ y se lleva el protón, regenerándose el catalizador.



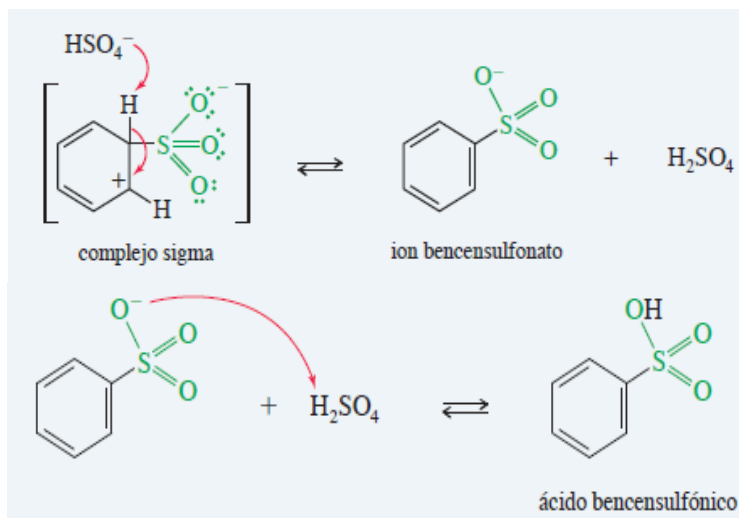
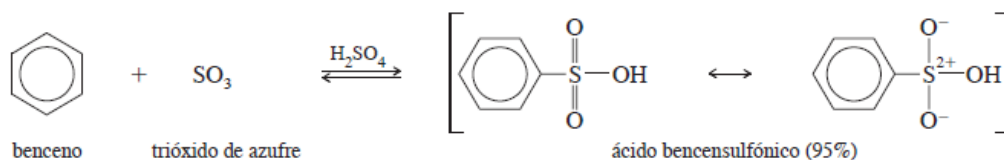
Sulfonación del benceno

Video: <https://www.youtube.com/watch?v=rXBV6xejR0I>

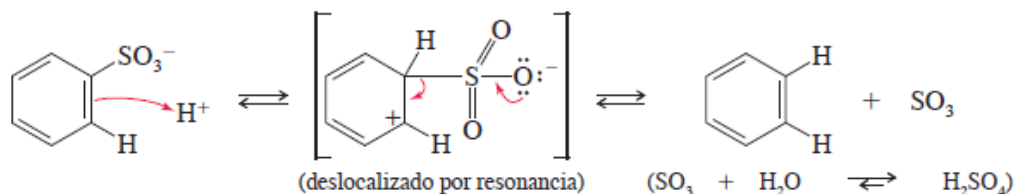
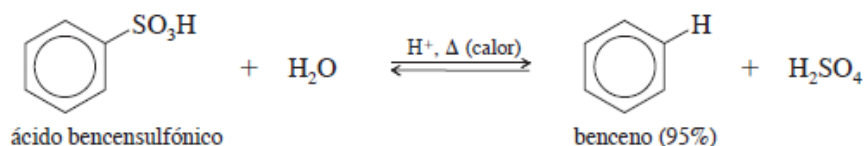
Los ácidos arilsulfónicos se sintetizan con facilidad por medio de la sulfonación de derivados del benceno, la cual es una reacción de sustitución electrofílica aromática que usa trióxido de azufre (SO₃) como electrófilo. “Ácido sulfúrico fumante” es el nombre común de una disolución de SO₃ en H₂SO₄ al 7%. El trióxido de azufre es el anhídrido del ácido sulfúrico, lo que quiere decir que cuando se adiciona agua al SO₃ se forma el H₂SO₄. Aunque no tiene carga, el trióxido de azufre es un electrófilo fuerte, con tres enlaces sulfonilo (S=O) que retiran densidad electrónica del átomo de azufre.



El benceno ataca al trióxido de azufre y forma un complejo sigma. La pérdida de un protón en el carbono tetraédrico y la reprotonación del oxígeno permiten obtener el ácido bencensulfónico.



La sulfonación es reversible y un grupo ácido sulfónico puede eliminarse de un anillo aromático, calentando el ácido sulfónico en presencia de ácido sulfúrico diluido. En la práctica se usa con frecuencia vapor de agua como fuente de agua y de calor para llevar a cabo la reacción de desulfonación. Un protón se adiciona a un carbono del anillo para formar un complejo sigma; a continuación la pérdida de trióxido de azufre forma el anillo aromático no sustituido. Un exceso de agua elimina al SO_3 del equilibrio, hidratándolo para formar ácido sulfúrico.

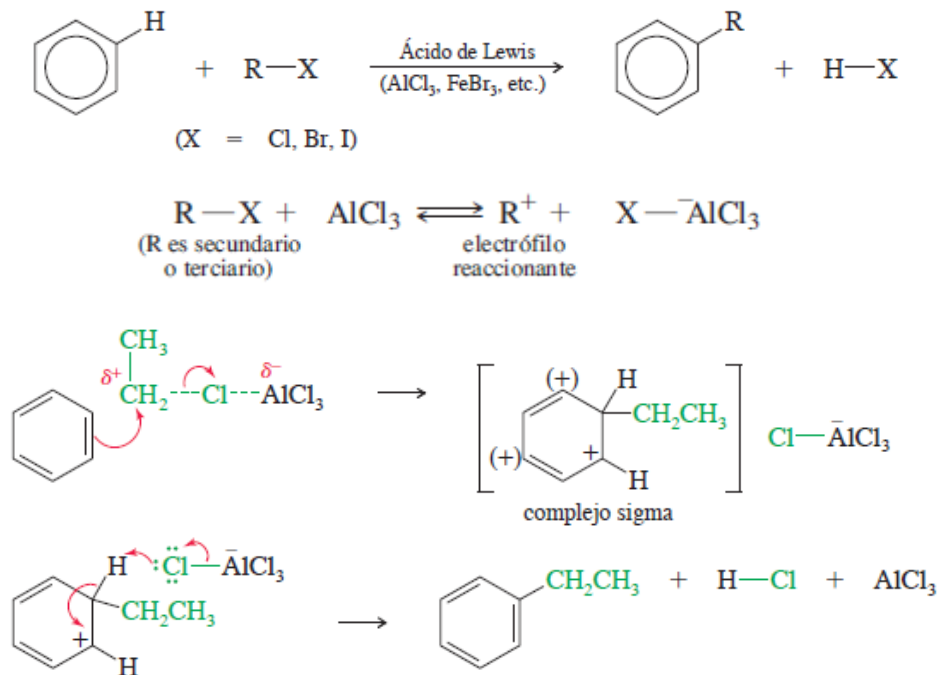


Alquilación de Friedel-Crafts

Video: <https://www.youtube.com/watch?v=PmT9-8L11tk>

Los carbocationes son quizá los electrófilos más importantes capaces de entrar como sustituyentes en los anillos aromáticos. En presencia de ácidos de Lewis como catalizadores, como el cloruro de aluminio ($AlCl_3$) o cloruro férrico ($FeCl_3$), los haluros de

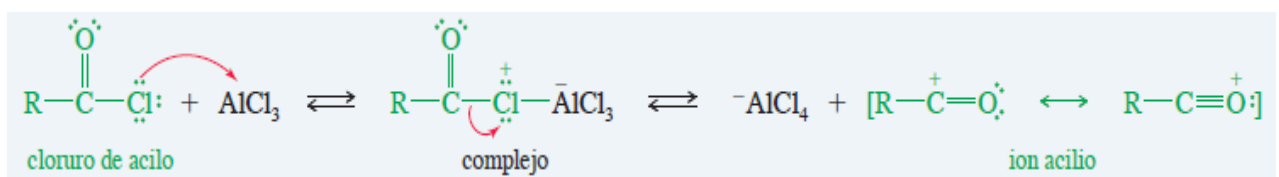
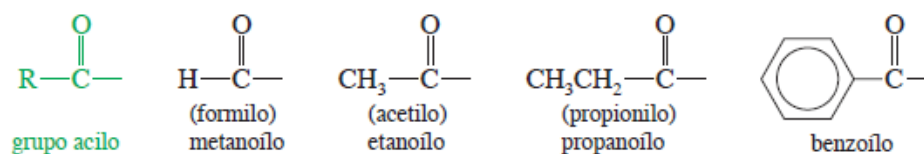
alquilo alquilan al benceno y forman alquilbencenos. A esta útil reacción se le llama alquilación de Friedel-Crafts.

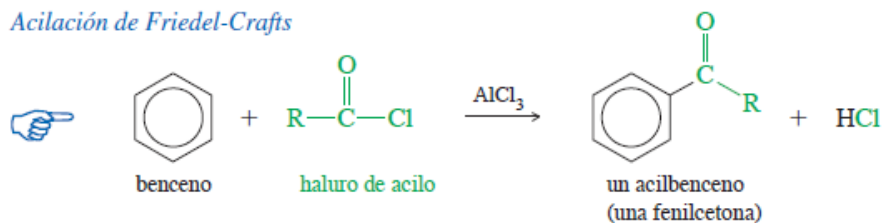
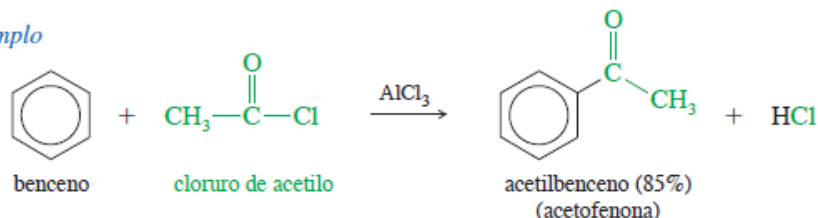


Acilación de Friedel-Crafts

Video: <https://www.youtube.com/watch?v=xDE8qABXMQA>

Un grupo acilo es un grupo carbonilo unido a un grupo alquilo. Los grupos acilo reciben su nombre sistemático eliminando la -o final del nombre de un alcano y agregando el sufijo -oílo. Con frecuencia se usan los nombres históricos en los casos del grupo formilo, grupo acetilo y grupo propionilo, y se los considera derivados de ácidos carboxílicos. El mecanismo de la acilación de Friedel-Crafts (que se muestra a continuación) se parece al de la alquilación, pero el electrófilo es un ion acilio estabilizado por resonancia. El ion acilio reacciona con el benceno o con un derivado activado del benceno a través de una sustitución electrofílica aromática para formar un acilbenceno.



Acilación de Friedel-Crafts*Ejemplo***Efectos de grupos sustituyentes en las sustituciones electrofílicas**

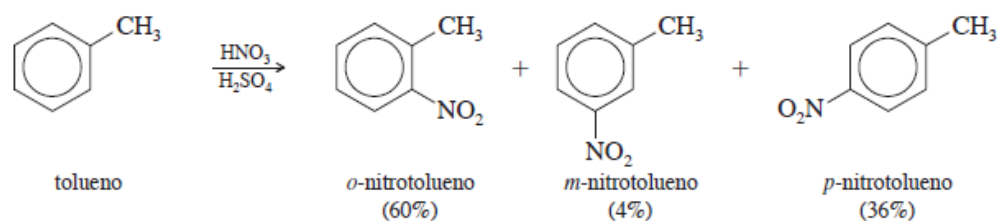
Videos:

Directores orto-para: <https://www.youtube.com/watch?v=tNFPPnQvwdQ>

Directores meta: <https://www.youtube.com/watch?v=VchXcY4Hst0>

Como el benceno, el tolueno experimenta sustitución electrofílica aromática: sulfonación o nitración, por ejemplo. Aunque son posibles tres productos monosulfonados: en realidad esta reacción solo da cantidades apreciables de dos de ellos: los isómeros orto y para.

El benceno y el tolueno son insolubles en ácido sulfúrico, mientras que los ácidos sulfónicos son muy solubles. La desaparición de la capa de hidrocarburo indica que se ha completado la reacción. Al ser agitado a temperatura ambiente con ácido sulfúrico fumante, el benceno reacciona completamente entre 20 y 30 minutos, mientras que el tolueno lo hace entre uno y dos minutos. El estudio de la nitración, halogenación y alquilación de Friedel-Crafts da resultados análogos.



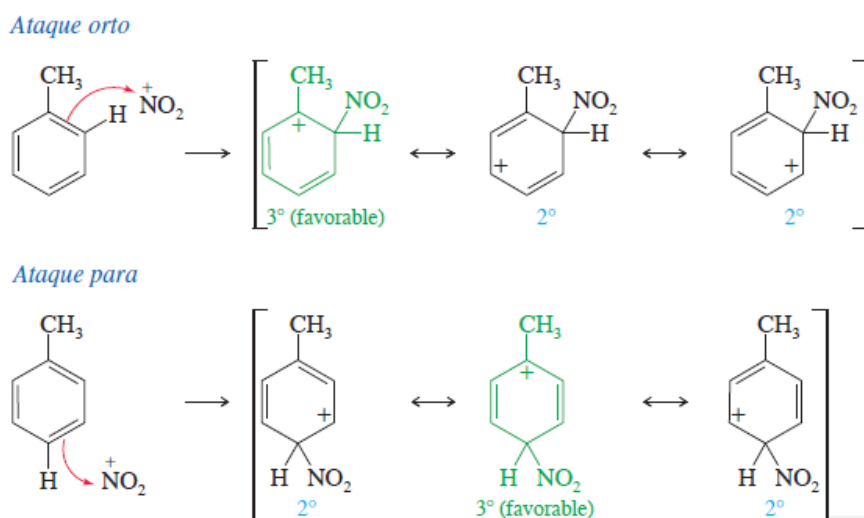
De alguna manera, el grupo alquilo hace más reactivo al anillo bencénico que el benceno no sustituido, y dirige el reactivo atacante a las posiciones anulares orto y para. Por otra parte, y para considerar un ejemplo diferente, se ha encontrado que el nitrobenceno se sustituye de forma más lenta que el benceno, y que produce principalmente el isómero meta. Como el metilo o el nitro, cualquier grupo unido a un anillo bencénico lo afecta en su reactividad y determina la orientación de la sustitución. Cuando un reactivo electrolito

ataca un anillo aromático, el grupo ya enlazado determina lo fácil que será el ataque, y donde sucederá.

Cuando un grupo hace que un anillo sea más reactivo que el benceno se llama *grupo activante*; si produce el resultado contrario, se conoce como *grupo desactivante*.

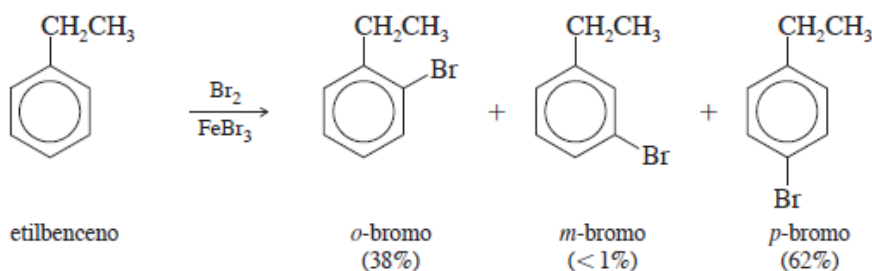
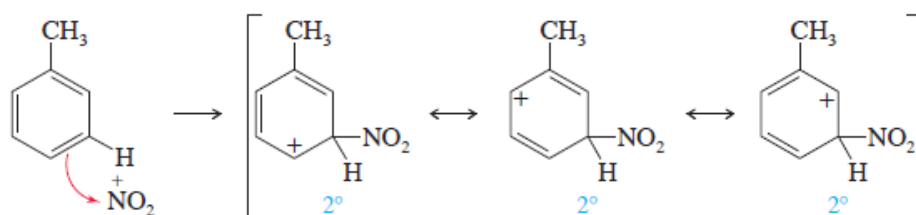
Un grupo que motiva un ataque en las posiciones orto y para es un director orto-para; uno que ocasiona lo mismo en las posiciones meta, se denomina director meta.

El mecanismo comprende dos pasos esenciales, el ataque de un reactivo electrofílico al anillo, para formar un carbocatión. En la sustitución electrofílica aromática, el carbonatión intermediario es un híbrido de estructuras I, II y III, donde la carga positiva se distribuye alrededor del anillo, siendo más fuerte en las posiciones *orto* y *para* con respecto al átomo de carbono atacado. En la sustitución *orto* o *para* del tolueno, la carga positiva se reparte sobre dos carbonos secundarios y un carbono terciario (3°) (el que tiene el grupo CH₃). Este último estabiliza la carga positiva, ya que es donador de densidad electrónica. Esto sucede con todos los grupos activantes. Un grupo alquilo es un sustituyente activador y es un orientador *orto-para*. A este efecto se le llama estabilización por efecto inductivo, porque el grupo alquilo dona densidad electrónica a través del enlace sigma que lo une con el anillo de benceno.



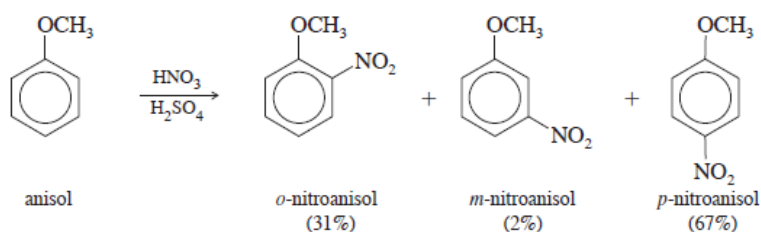
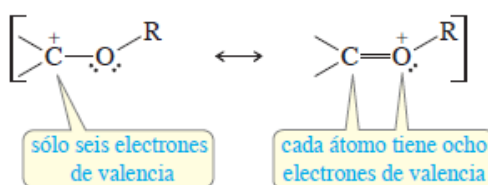
El complejo sigma para la sustitución meta tiene su carga positiva repartida sobre tres carbonos 2°; este compuesto intermediario tiene una energía similar al producto intermediario en la sustitución del benceno. Por ello, la sustitución meta del tolueno no tiene la gran rapidez que se observa en las sustituciones orto y para.

Ataque meta

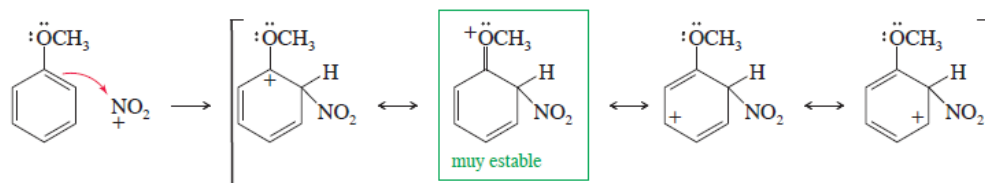


Sustituyentes con electrones no enlazados

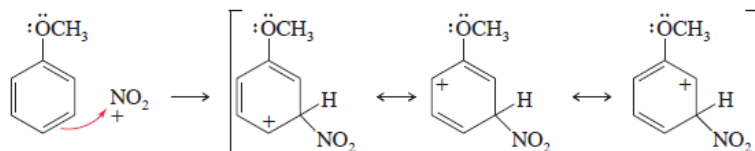
El anisol (metoxibenceno) se nitra unas 10,000 veces más rápido que el benceno. Este resultado parece curioso, porque el oxígeno es un elemento muy electronegativo, pero dona densidad electrónica para estabilizar al estado de transición y al complejo sigma. Recuerde que los electrones no enlazados de un átomo de oxígeno que están adyacentes a un carbocatión estabilizan la carga positiva por resonancia.



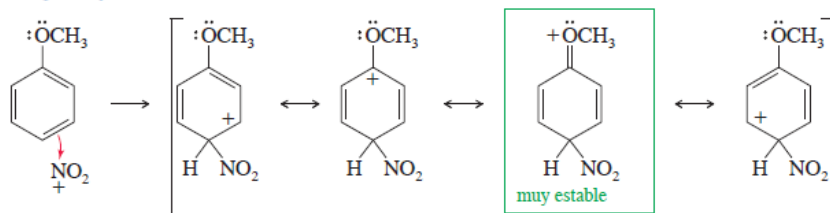
Ataque en orto



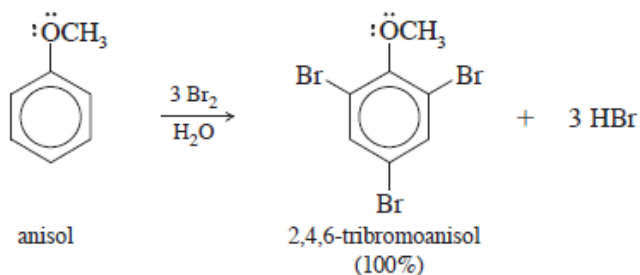
Ataque en meta



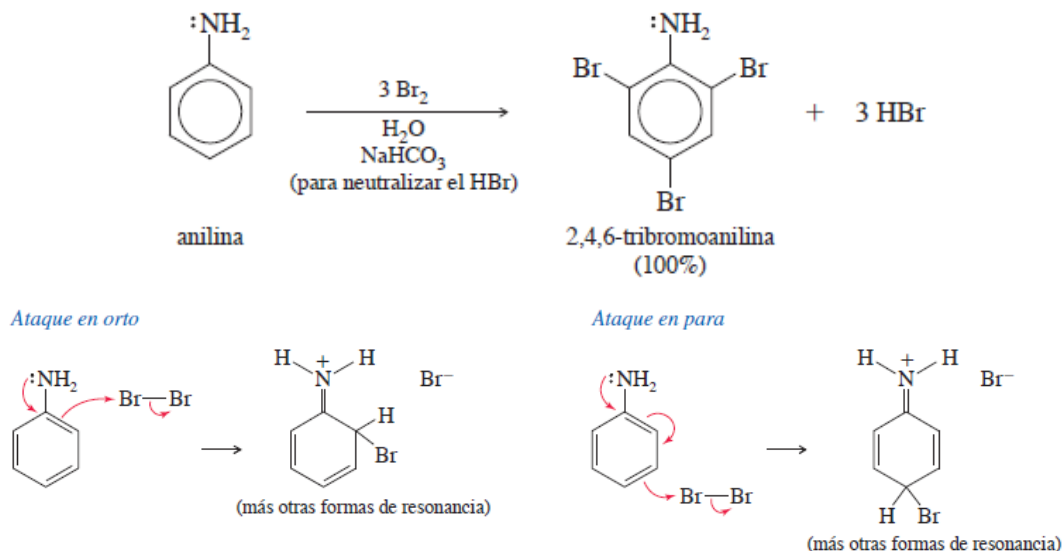
Ataque en para



Un grupo metoxilo es un activador tan fuerte, que el anisol se broma con rapidez en agua y sin catalizador. En presencia de un exceso de bromo, esta reacción prosigue hasta la formación del compuesto tribromado como producto final.

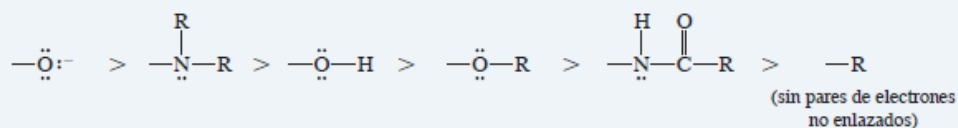


Grupos amino al igual que un grupo alcoxilo, un átomo de nitrógeno con un par de electrones no enlazado actúa como un grupo activador poderoso. Por ejemplo, la anilina tiene una primera bromación (sin catalizador) en agua de bromo y forma el tribromuro.

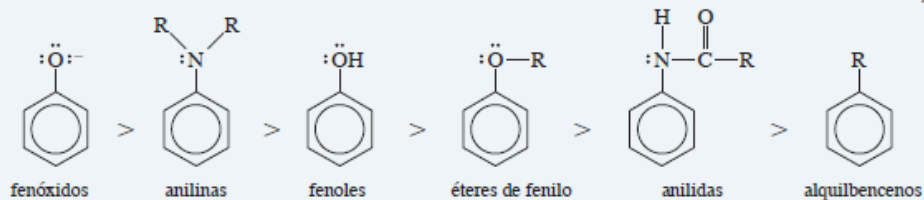


RESUMEN Grupos y compuestos activadores, orientadores *orto-para*

Grupos

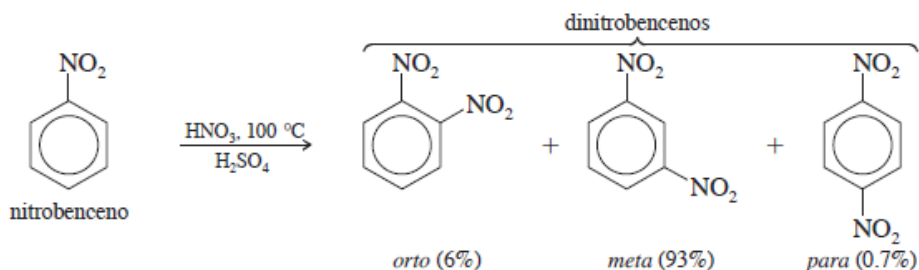


Compuestos



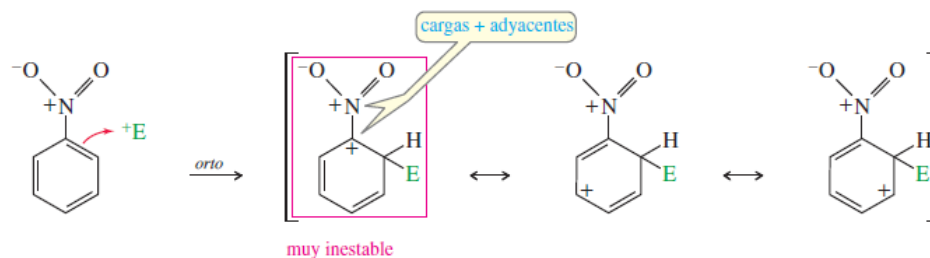
El nitrobenzono es unas 100.000 veces menos reactivo que el benceno frente a la sustitución electrofílica aromática. Por ejemplo, para nitrar el nitrobenzono se requieren ácidos sulfúrico y nítrico concentrados a temperaturas mayores de 100 °C. La nitración se lleva a cabo lentamente, y como producto principal se obtiene el isómero meta. Un sustituyente donador de densidad electrónica activa principalmente las posiciones orto y para, y un sustituyente atractor de densidad electrónica (como un grupo nitro) desactiva principalmente las posiciones orto y para.



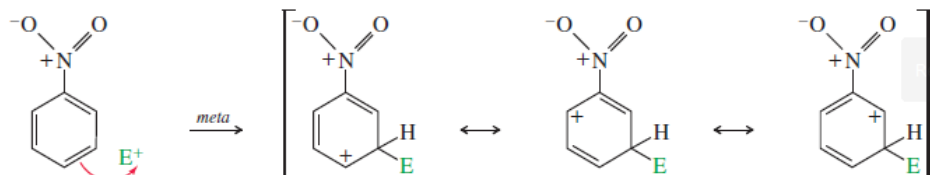


Las siguientes reacciones muestran por qué este efecto desactivador es más fuerte en las posiciones orto y para. Cada complejo sigma tiene su carga positiva repartida sobre tres átomos de carbono. En la sustitución en las posiciones orto y para, uno de los átomos de carbono que tiene esa carga positiva es el que está unido al átomo de nitrógeno, con carga positiva, en el grupo nitro. Como las cargas iguales se repelen, al estar muy cercanas entre sí las dos cargas positivas el intermediario es muy inestable.

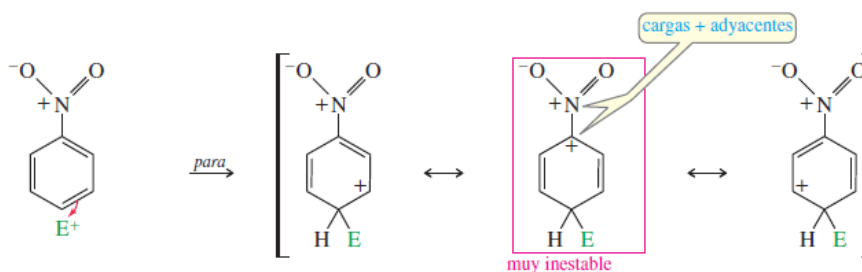
Ataque orto



Ataque meta

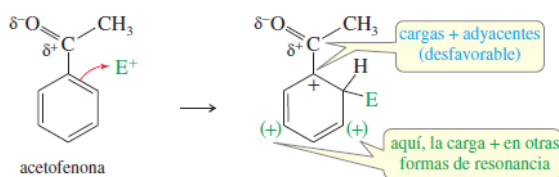


Ataque para

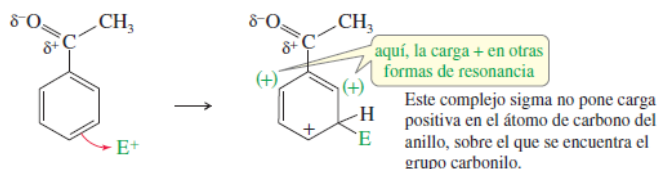


De la misma manera en que todos los sustituyentes activadores son orientadores orto-para, la mayor parte de los sustituyentes desactivadores son orientadores meta. En general, los sustituyentes desactivadores son grupos con una carga positiva (o una carga parcial positiva) en el átomo unido al anillo aromático.

Ataque en orto



Ataque en meta



Grupo	Formas de resonancia	Ejemplo
$-\text{NO}_2$ nitro		 nitrobeneno
$-\text{SO}_3\text{H}$ ácido sulfónico		 ácido benzensulfónico
$-\text{C}\equiv\text{N}$ ciano		 benzonitrilo
$-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ cetona o aldehído		 acetofenona
$-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}$ éster		 benzoato de metilo
$-\text{NR}_3^+$ amonio cuaternario		 yoduro de trimetilamolinio

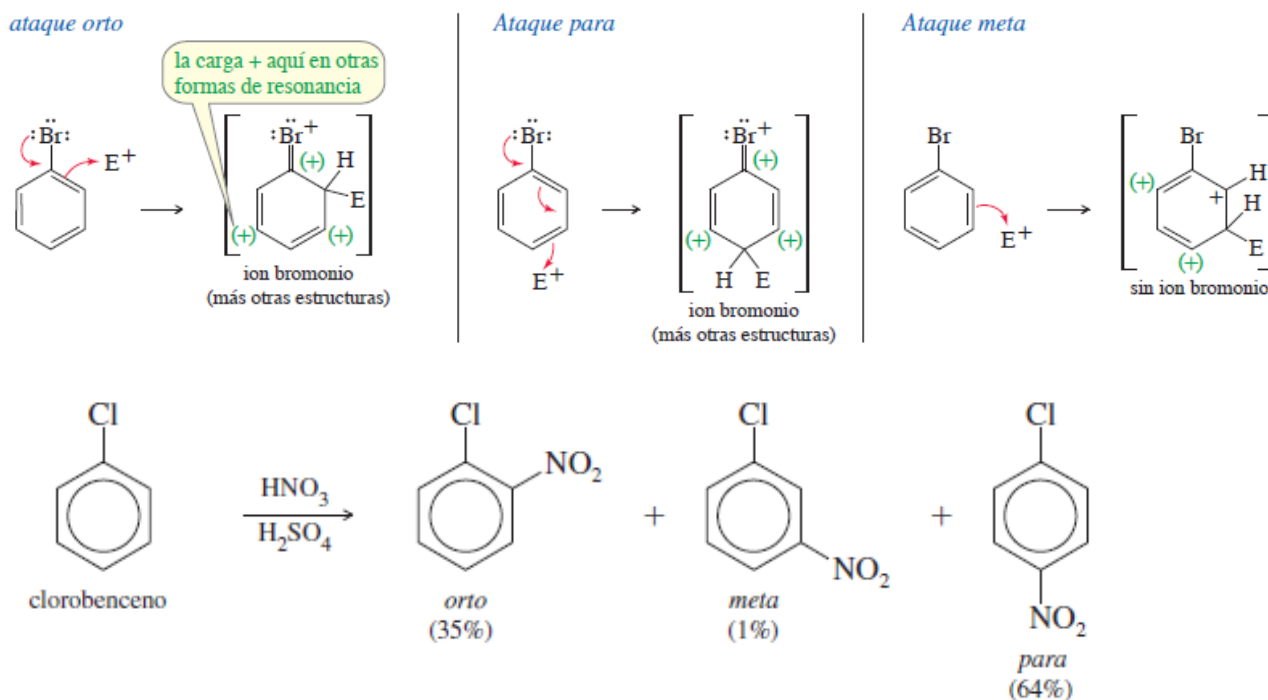
Sustituyentes halogenados: desactivadores, pero orientadores orto-para

Los halógenos son grupos desactivadores, sin embargo, son orientadores orto-para. Se puede explicar esta combinación extraña de propiedades si se tiene en cuenta que:

1. los halógenos son átomos muy electronegativos y retiran densidad electrónica de un átomo de carbono mediante el enlace sigma (atractores por inducción).
2. los halógenos tienen electrones no enlazados que pueden donar densidad electrónica por enlaces pi (donación por resonancia).

Estos efectos de inducción y resonancia se oponen entre sí. El enlace carbono-halógeno (que se ve a la derecha) está muy polarizado y tiene el átomo de carbono en el extremo positivo del dipolo. Esta polarización retira densidad electrónica del anillo de benceno y lo hace menos reactivo frente a la sustitución electrofílica.

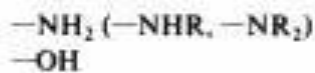
Sin embargo, si un electrófilo reacciona en la posición orto o para, la carga positiva del complejo sigma se comparte mediante el átomo de carbono unido al halógeno. Los electrones no enlazados del halógeno pueden seguir deslocalizando la carga al halógeno y forman una estructura de ion halonio. Esta estabilización por resonancia permite que un halógeno sea donador pi, aunque a la vez sea atractor sigma.



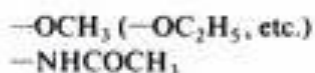
Resumen

Activantes: directores *orto-para*

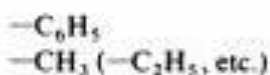
Activantes poderosos



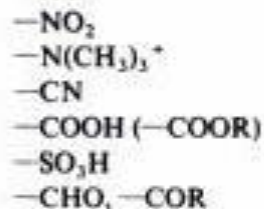
Activantes moderados



Activantes débiles



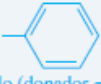



Desactivantes: directores *meta*



Desactivantes: directores *orto-para*



RESUMEN Efectos de orientación de los sustituyentes

Donadores π	Donadores σ	Halógenos	Carbonilos	Otros
$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ $-\ddot{\text{O}}\text{H}$ $-\ddot{\text{O}}\text{R}$ $-\ddot{\text{N}}\text{HCOCH}_3$	$-\text{R}$ alquilo  arilo (donador π débil)	$-\text{F}$ $-\text{Cl}$ $-\text{Br}$ $-\text{I}$	 $-\text{C}-\text{R}$  $-\text{C}-\text{OH}$  $-\text{C}-\text{OR}$	$-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{C}\equiv\text{N}$ $-\text{NO}_2$ $-\ddot{\text{N}}\text{R}_3$
orientadores <i>orto-para</i>			orientadores <i>meta</i>	
← ACTIVADORES			DESACTIVADORES →	

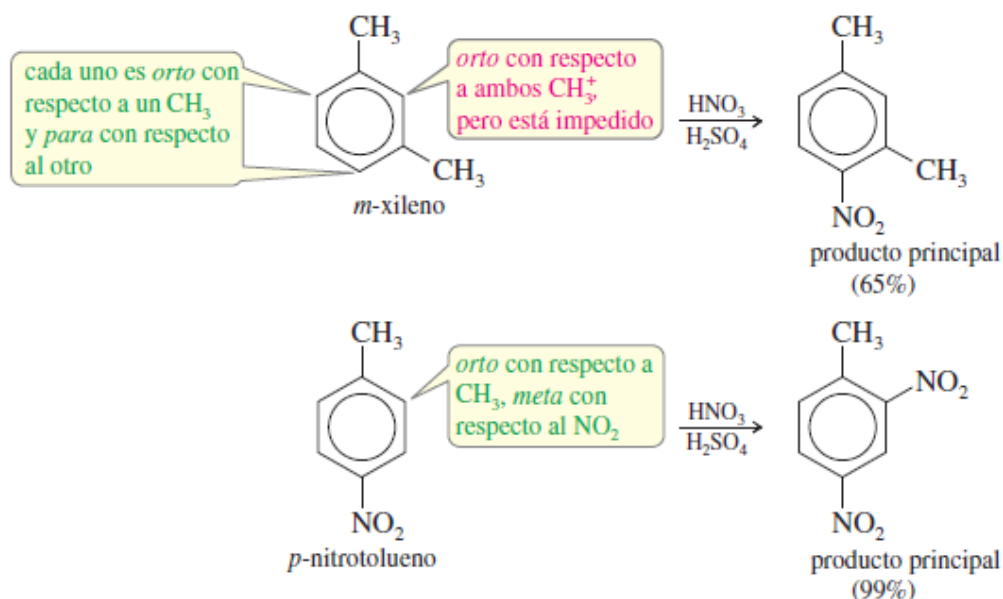
Efectos de múltiples sustituyentes sobre la sustitución electrofílica aromática

Dos o más sustituyentes ejercen un efecto combinado sobre la reactividad de un anillo aromático. Si los grupos se refuerzan entre sí, es fácil pronosticar el resultado. Por ejemplo, se puede predecir que todos los xilenos (dimetilbencenos) están activados frente a la sustitución electrofílica aromática, porque los dos grupos metilo son activadores. En el caso de un ácido nitrobenzoico, los dos sustituyentes son desactivadores y se puede pronosticar que un ácido nitrobenzoico está desactivado frente al ataque de un electrófilo.

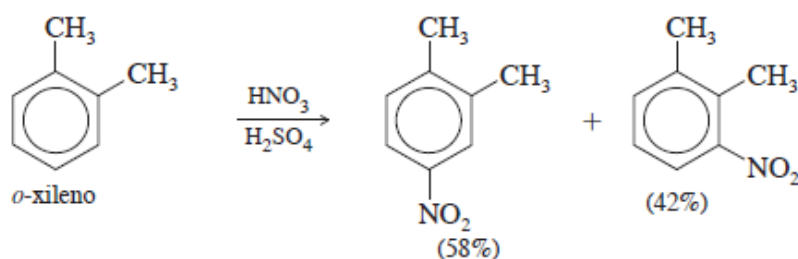


En muchos casos, es fácil predecir la orientación de la adición. Por ejemplo, en el *m*-xileno hay dos posiciones orto con respecto a uno de los grupos metilo, y para con respecto al otro. La sustitución electrofílica se hace principalmente en esas dos posiciones que son equivalentes. Podrá haber alguna sustitución entre los dos grupos metilo (orto con respecto a ambos), pero esta posición tiene impedimento estérico y es menos reactiva que las otras dos posiciones activadas.

En el *p*-nitrotolueno, el grupo metilo dirige a un electrófilo hacia sus posiciones orto. El grupo nitro dirige hacia los mismos lugares, ya que son sus posiciones meta.



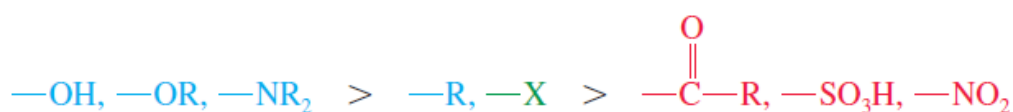
Cuando los efectos orientadores de dos o más sustituyentes se oponen, es más difícil indicar en dónde reaccionará un electrófilo. En muchos casos, se forman mezclas de productos. Por ejemplo, el *o*-xileno está activado en todas las posiciones y forma mezclas de sus productos de sustitución. Cuando hay conflicto entre un grupo activador y uno desactivador, en general el grupo activador es el que dirige la sustitución.



Podemos hacer una generalización importante:

Por lo regular, los grupos activadores son orientadores más fuertes que los grupos desactivadores. De hecho, es útil separar los sustituyentes en tres tipos, desde el más fuerte hasta el más débil.

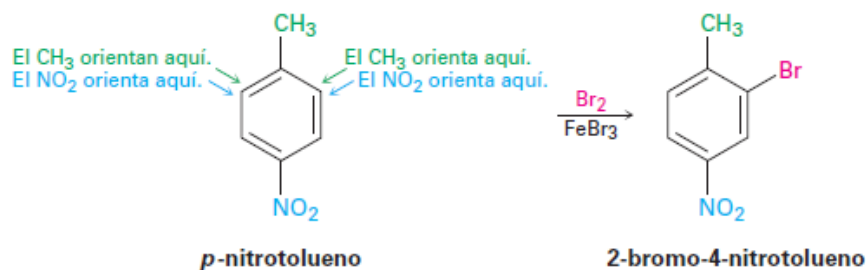
1. Orientadores orto-para fuertes, que estabilizan los complejos sigma por resonancia. Como ejemplos están los grupos $-\text{OH}$, $-\text{OR}$ y $-\text{NR}_2$.
2. Orientadores orto-para moderados, como los grupos alquilo y los halógenos.
3. Todos los orientadores meta.



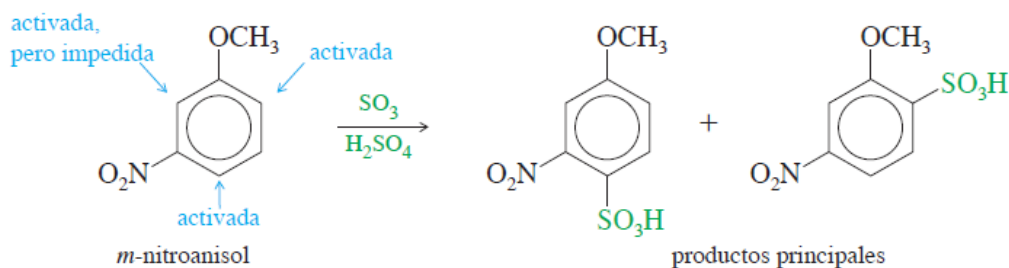
Bencenos trisustituídos

Video: Sustituyentes múltiples: <https://www.youtube.com/watch?v=Ke3c1IZT0IU>

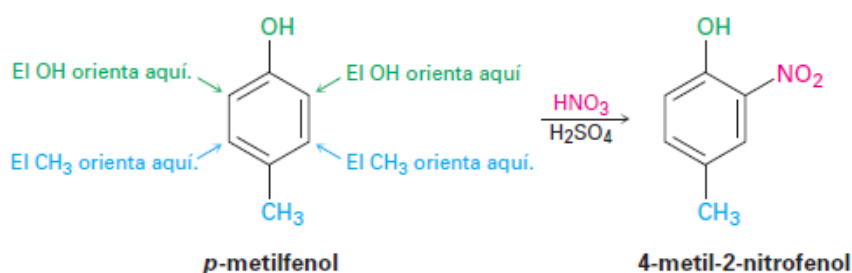
1. Si los efectos orientadores de los dos grupos se refuerzan entre sí, la situación es sencilla; por ejemplo, en el p-nitrotolueno el metilo y el grupo nitro orientan la sustitución posterior a la misma posición (orto al metilo=meta al nitro). Por tanto, se forma un solo producto en la sustitución electrofílica.



2. Si dos sustituyentes dirigen un electrófilo que llega hacia dos sitios diferentes de reacción, predomina el sustituyente del tipo fuerte. Si ambos son del mismo tipo, es probable que se produzcan mezclas. En la siguiente reacción predomina el grupo más fuerte y dirige al sustituyente entrante. El grupo metoxilo es un director más fuerte que el grupo nitro y la sustitución se lleva a cabo en orto y para con respecto al grupo metoxilo. Los efectos estéricos dificultan mucho la sustitución en la posición más impedida, que es la posición orto con respecto tanto al grupo metoxilo como al grupo nitro.

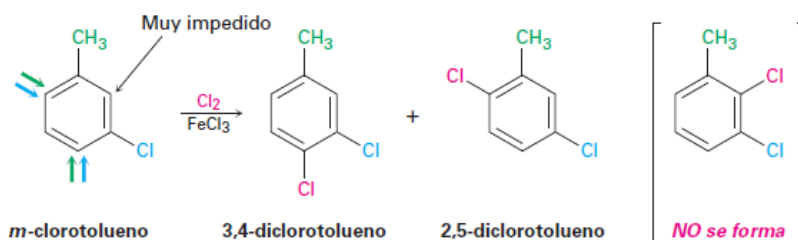


3. Si los efectos orientadores de los dos grupos son opuestos entre sí, el grupo activador más poderoso tiene la influencia dominante, pero con frecuencia resultan mezclas de productos. Por ejemplo, la bromación del p-metilfenol produce principalmente 2-bromo-4-metilfenol debido a que el OH es un activador más poderoso que el CH3.



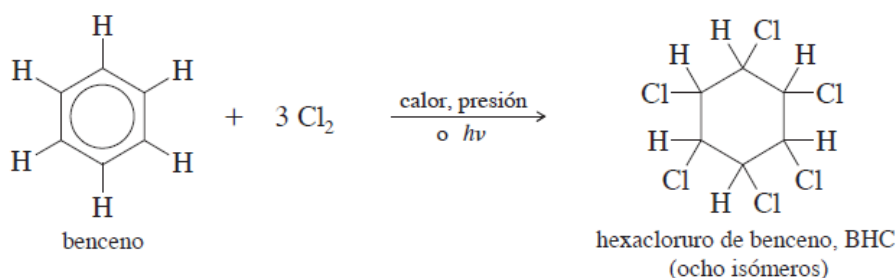
4. Rara vez ocurre la sustitución posterior entre los dos grupos en un compuesto meta disustituido debido a que este sitio está muy impedido. Por tanto, los anillos aromáticos

con tres sustituyentes adyacentes deben prepararse por alguna otra ruta, por lo general por la sustitución de un compuesto orto disustituido.

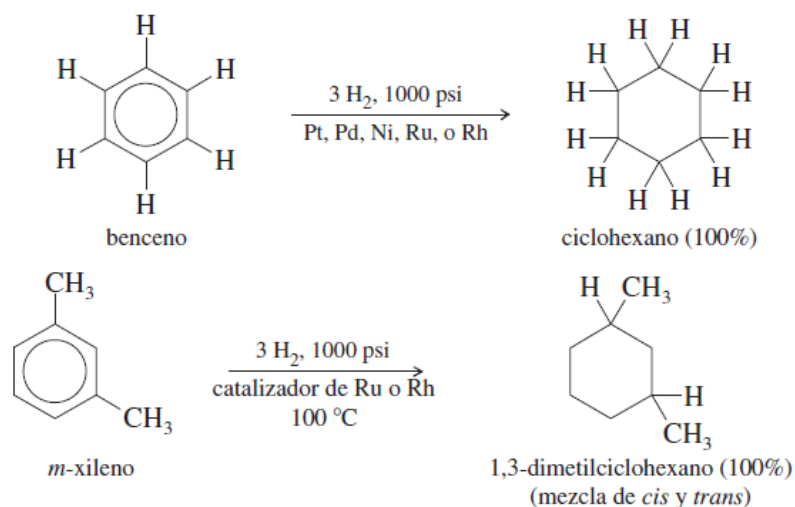


Cloración e hidrogenación

Aunque la reacción de sustitución es más común, los compuestos aromáticos pueden experimentar reacciones de adición si se usan condiciones drásticas. Cuando el benceno se trata con un exceso de cloro, calor y presión (o con irradiación de luz), se adicionan seis átomos de cloro formando el 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano. Este producto se llama con frecuencia hexacloruro de benceno (BHC, por sus siglas en inglés) y se sintetiza por la cloración directa del benceno.



La hidrogenación catalítica del benceno para formar ciclohexano se lleva a cabo a temperaturas y presiones elevadas, utilizando con frecuencia catalizadores de rutenio o de rodio. Los bencenos sustituidos reaccionan y forman ciclohexanos sustituidos; los bencenos disustituidos suelen formar mezclas de isómeros *cis* y *trans*.



Actividad 1. Realice los siguientes ejercicios

1) De las estructuras y los nombres de los productos que se obtienen por monobromación de cada uno de los siguientes compuestos. Indique en cada bromación si será más rápida o más lenta que para el benceno:

- a) Yodobenceno
- b) Benzonitrilo
- c) Benzoato de etilo
- d) Isopropilbenceno
- e) Acetofenona

2) De las formulas del o los principales productos que se obtienen de las siguientes reacciones:

- a) Nitración del bromobenceno
- b) Cloración del nitrobenceno
- c) Sulfonación del tolueno
- d) Nitración del m-dinitrobenceno

3) Sintetice los siguientes compuestos a partir de un hidrocarburo aromático:

- a) m-bromonitrobenceno
- b) 4-bromo-2-nitroetilbenceno
- c) 2-cloro-4-nitrotolueno
- d) 2,4 dinitroclorobenceno

4) Ordene los siguientes compuestos según secuencia creciente de velocidad de nitración: benceno, bromobenceno, nitrobenceno, tolueno

5) Sintetice los siguientes compuestos:

- a) 2, 4, 6-tribromoanilina a partir de anilina
- b) 4-nitro-1, 2-dibromobenceno a partir de benceno

6) Indique los productos que se forman por reacción de bromobenceno con:

- a) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$

- b) Ácido sulfúrico fumante
- c) Cl_2 y FeCl_3

Bibliografía:

- Bruise Yurkanis P. Fundamentos de química orgánica. Ediciones Pearson. Prentice Hall
- Fernandez Cirelli A., Deluca Mónica E., Du Mortier C. Aprendiendo Química orgánica. Eudeba 2° impresión 2008.
- McMurry j. Química orgánica. 7° edición. Cornell University.
- Wade L.G. Jr. Química Orgánica Volumen 1. Editorial Pearson.