

Tema 16.

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS (II)

2.- Principales familias de compuestos orgánicos:

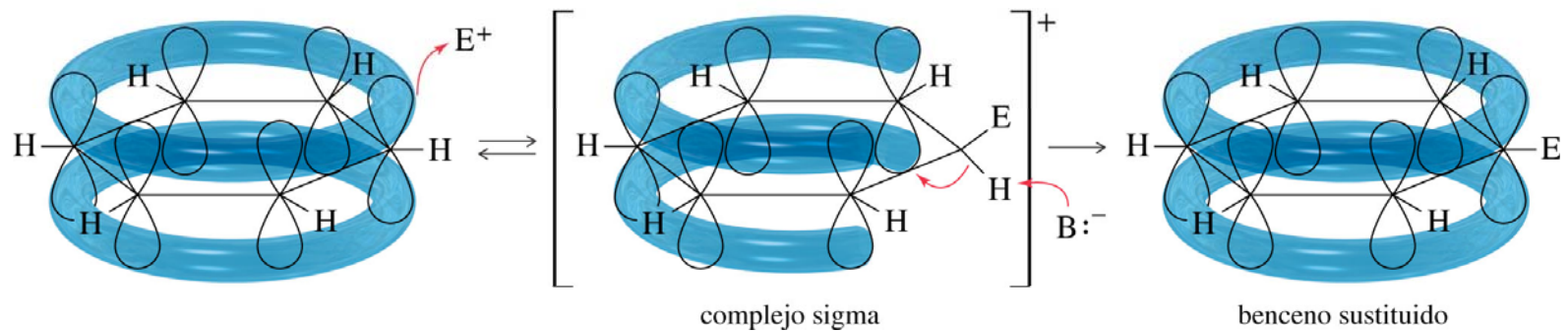
- Hidrocarburos alifáticos: alcanos, alquenos y alquinos.
- **Hidrocarburos aromáticos.**
- Aminas.
- Compuestos halogenados.
- Compuestos carbonílicos.

Tema 16. REACCIONES DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

1. Sustitución Electrónica Aromática (SEAr)
2. Halogenación del benceno
3. Nitración del benceno
4. Sulfonación del benceno
5. Nitración del tolueno
6. Sustituyentes activadores orto- y para- orientadores
7. Sustituyentes desactivadores meta- orientadores
8. Sustituyentes halogenados
9. Efecto de múltiples sustituyentes sobre la SEAr
10. Alquilación de Friedel y Crafts
11. Acilación de Friedel-Crafts
12. Reacciones de Adición
13. Reacciones de las cadenas laterales
14. Reacciones de los fenoles

1. Sustitución Electrófila Aromática

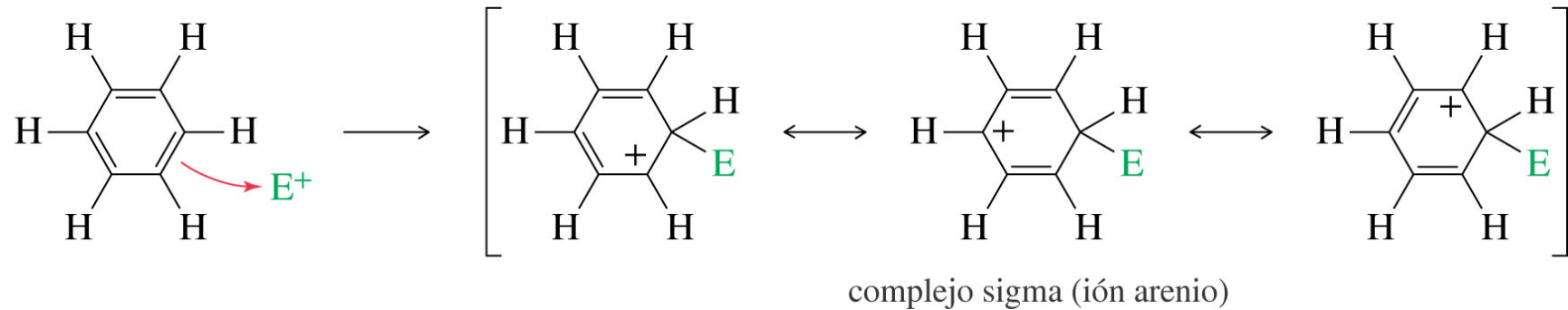
El **electrófilo** sustituye a un átomo de hidrógeno del anillo de benceno.



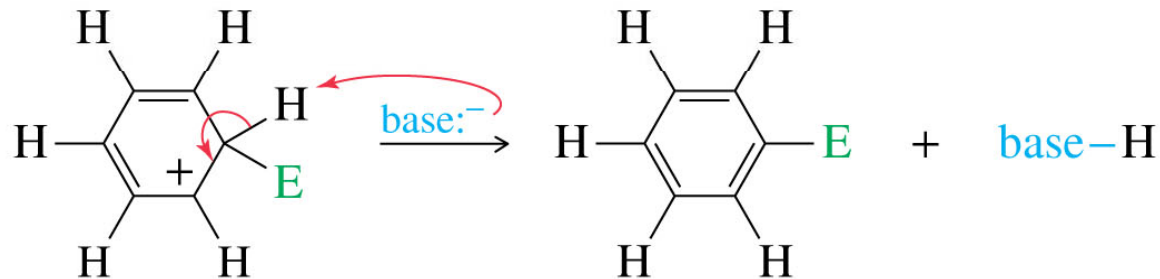
La reacción global es la Sustitución Electrófila Aromática
SEAr

1. Mecanismo

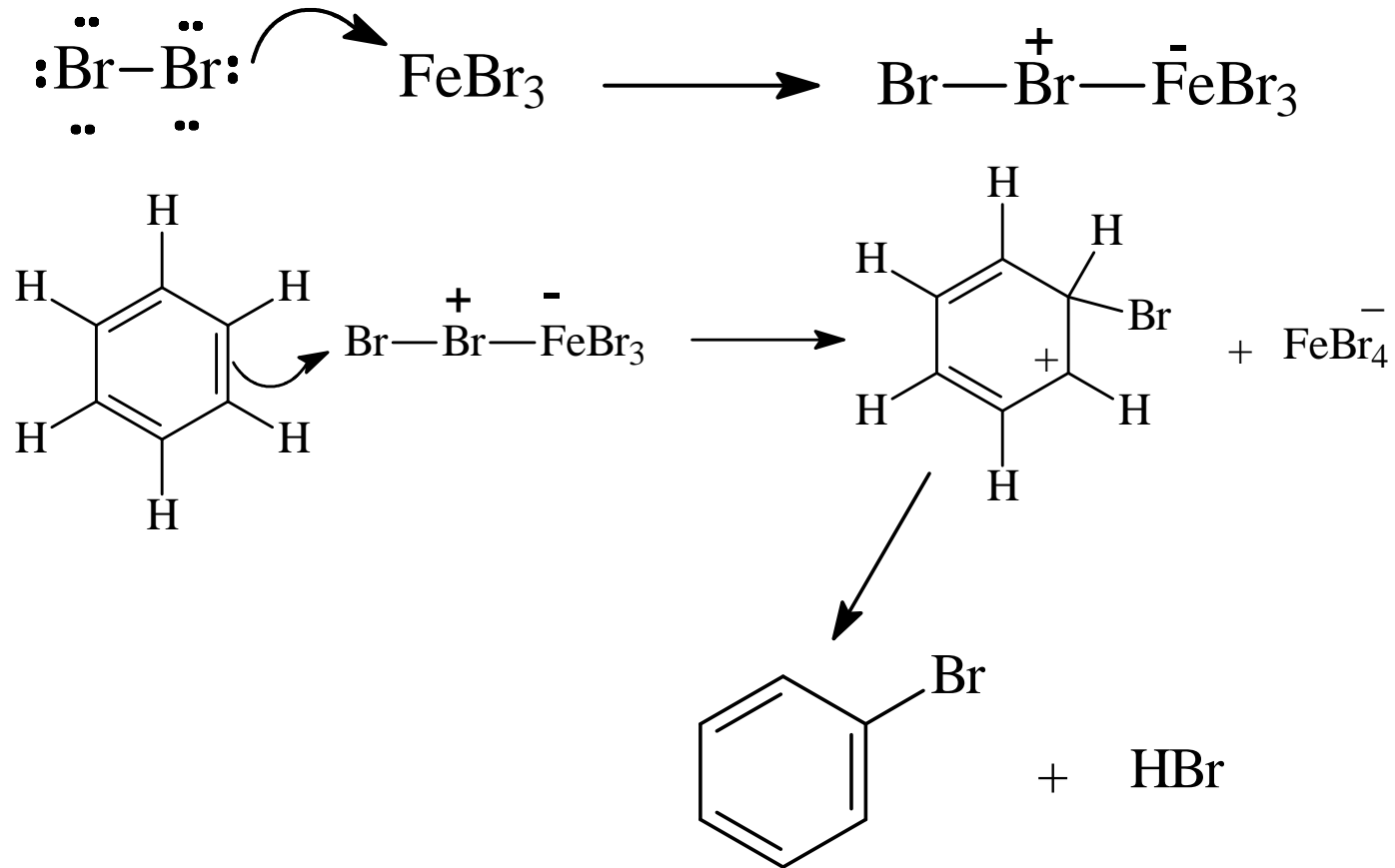
Paso 1: el ataque del electrófilo da lugar al complejo sigma



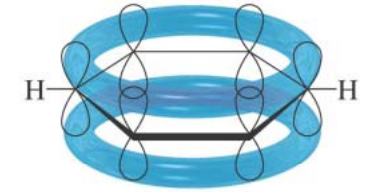
Paso 2: la pérdida de un protón da lugar al producto de sustitución



2. Bromación del benceno

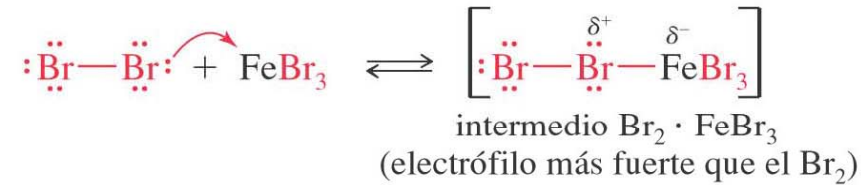


Requiere un electrófilo más fuerte que el Br_2 , un catalizador ácido de Lewis, FeBr_3 .

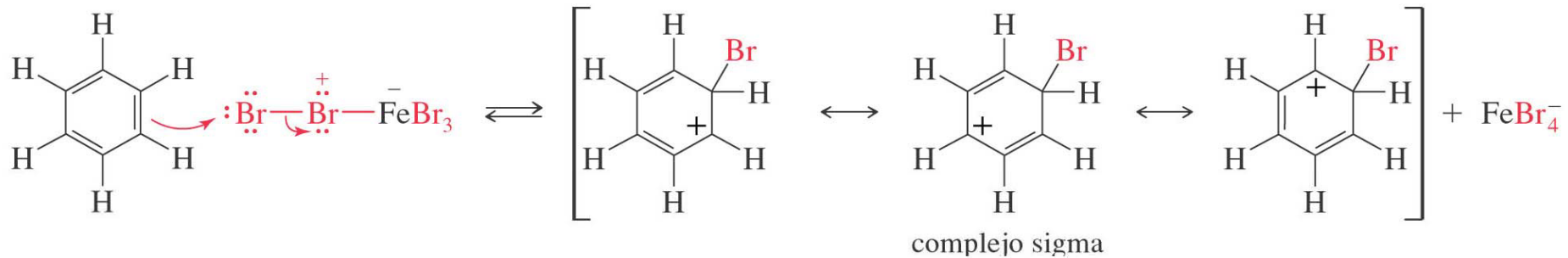


2. Mecanismo

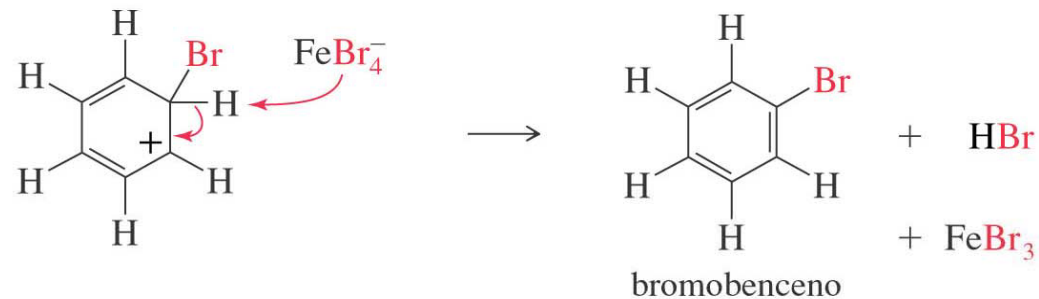
Paso 1: formación de un electrófilo más fuerte.



Paso 2: ataque electrófilico y formación del complejo sigma.



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



2. Comparación

Alqueno

Ciclohexeno adiciona Br_2 , $\Delta H = -121 \text{ kJ/mol}$.

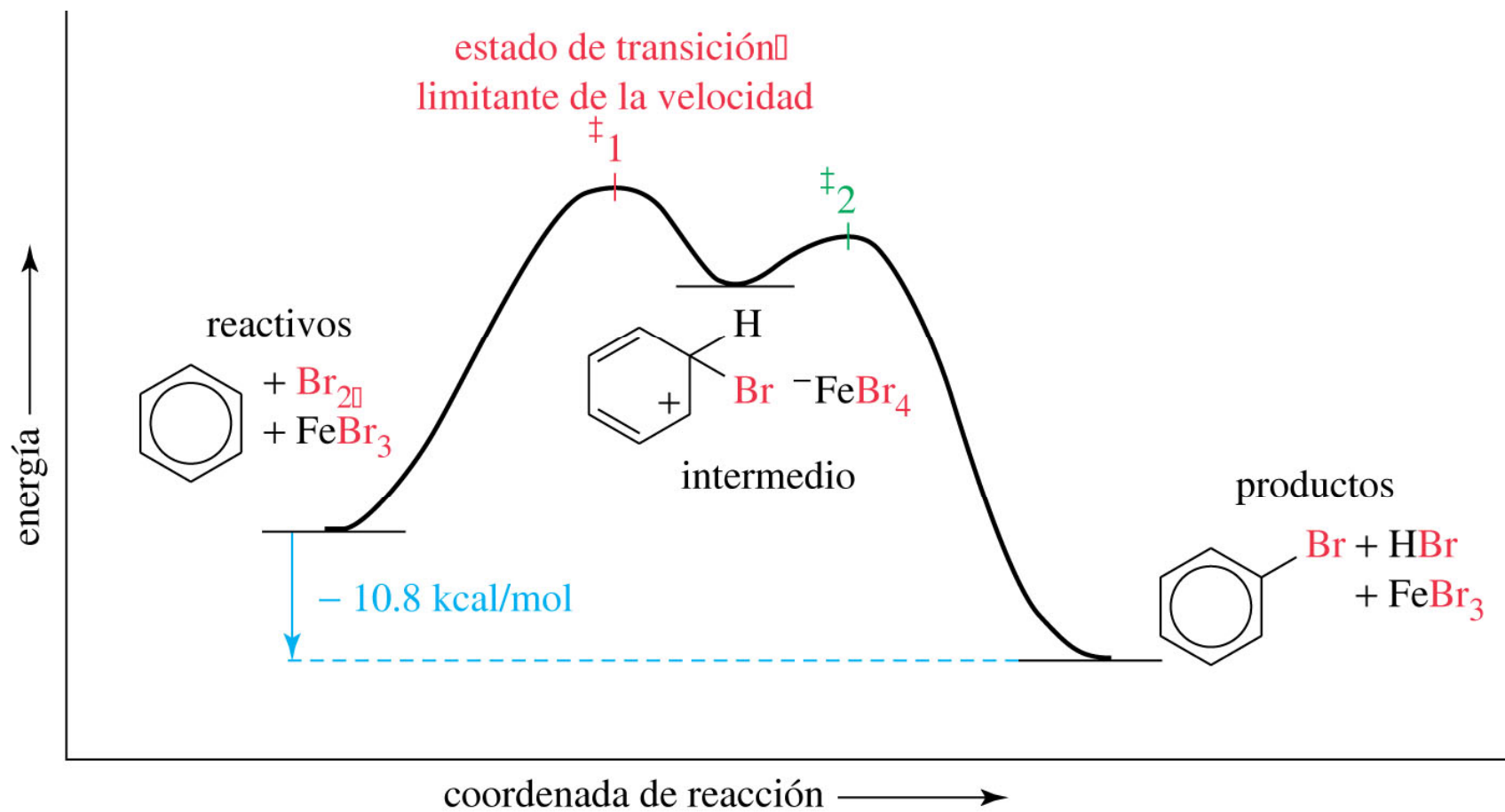
Aromático

La **adición** al benceno es *endotérmica*, no es normal.

La **sustitución** de Br por H retiene la aromaticidad,
 $\Delta H = -45 \text{ kJ}$.

La formación del complejo sigma está limitada por la velocidad.

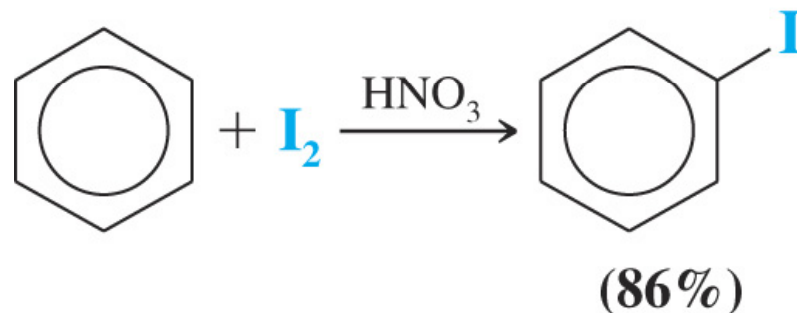
2. Diagrama de energía de la bromación



2. Cloración y Iodación

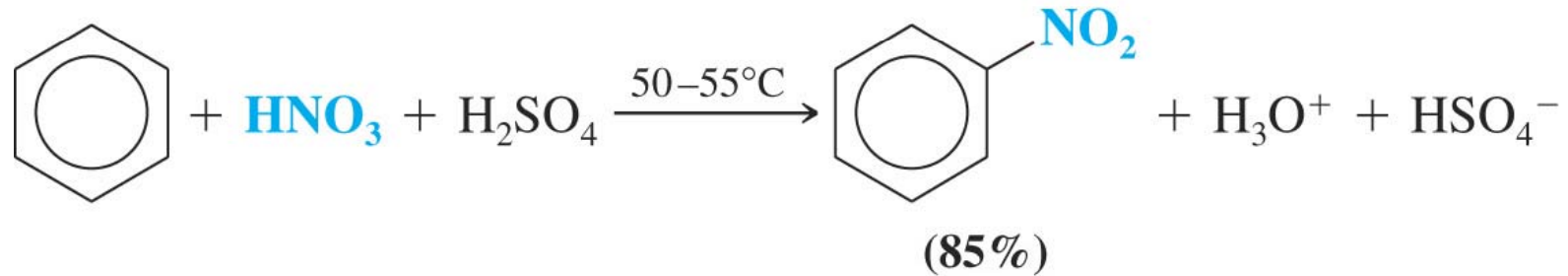
La **cloración** es similar a la bromación. Usa AlCl_3 como catalizador ácido de Lewis.

La **iodación** requiere un agente oxidante ácido, como el ácido nítrico que oxida el iodo a ion ioduro.



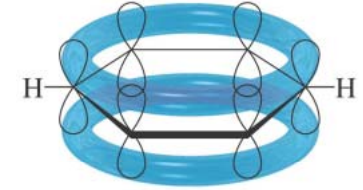
3. Nitración de benceno

El ácido sulfúrico con el ácido nítrico resulta el **ion nitronio** como electrófilo.

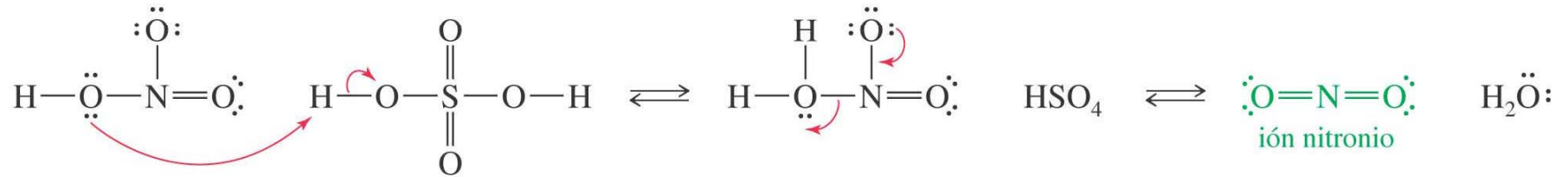


NO_2^+ forma un complejo sigma con benceno, pierde H^+ para formar nitrobenceno

3. Nitración de benceno

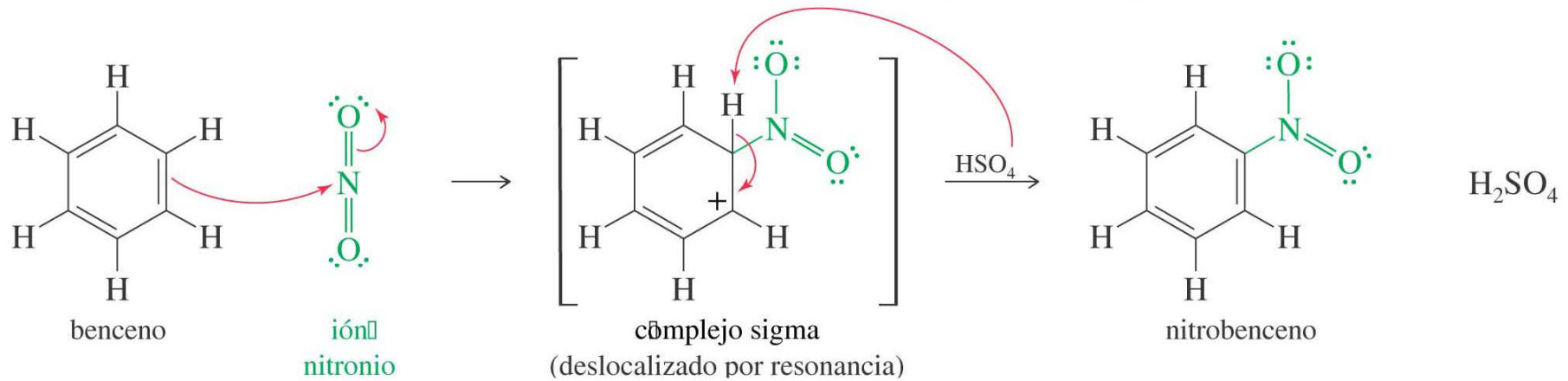


Formación del ión nitronio.

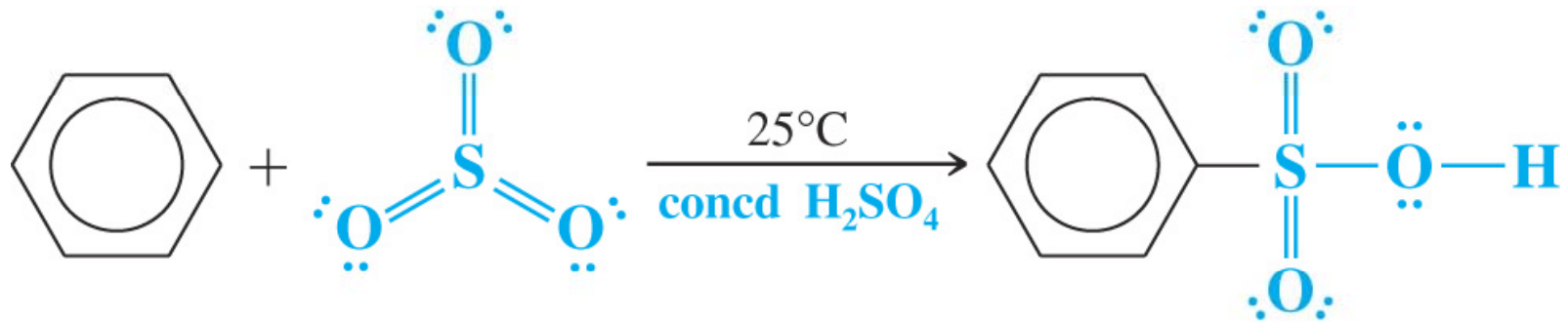


Paso 1: ataque electrofílico.

Paso 2: pérdida de un protón.



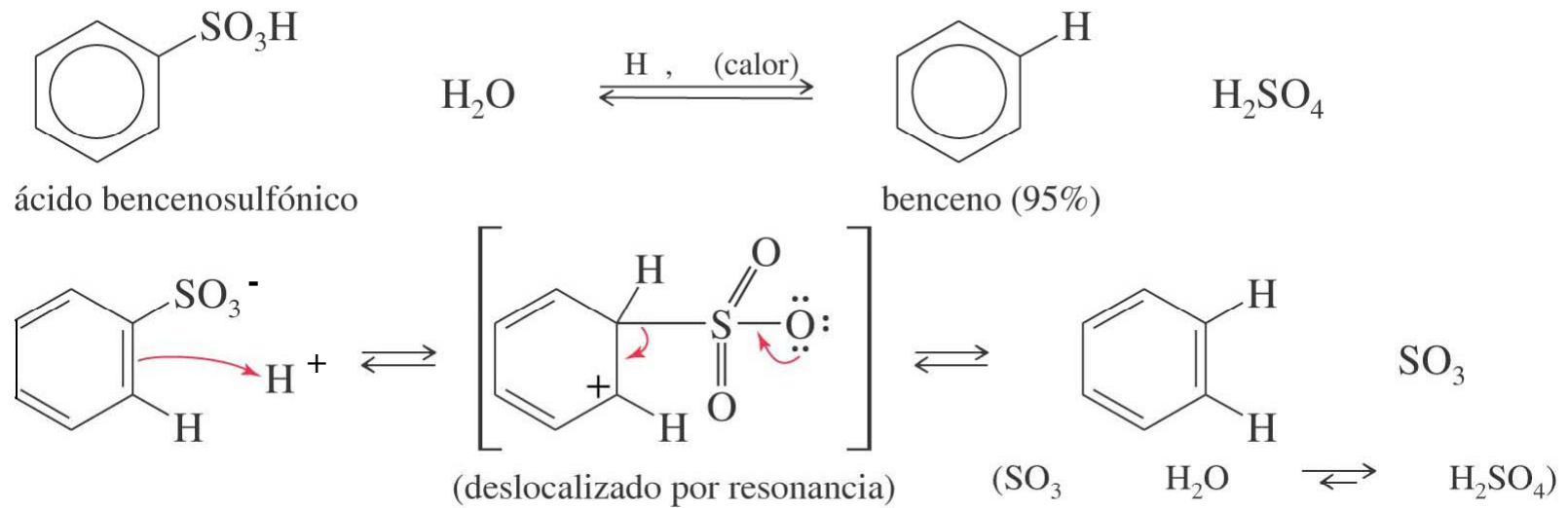
4. Sulfonación



Ácido bencensulfónico, 56 %

El trióxido de azufre, SO_3 , en ácido sulfúrico fumante es el electrófilo.

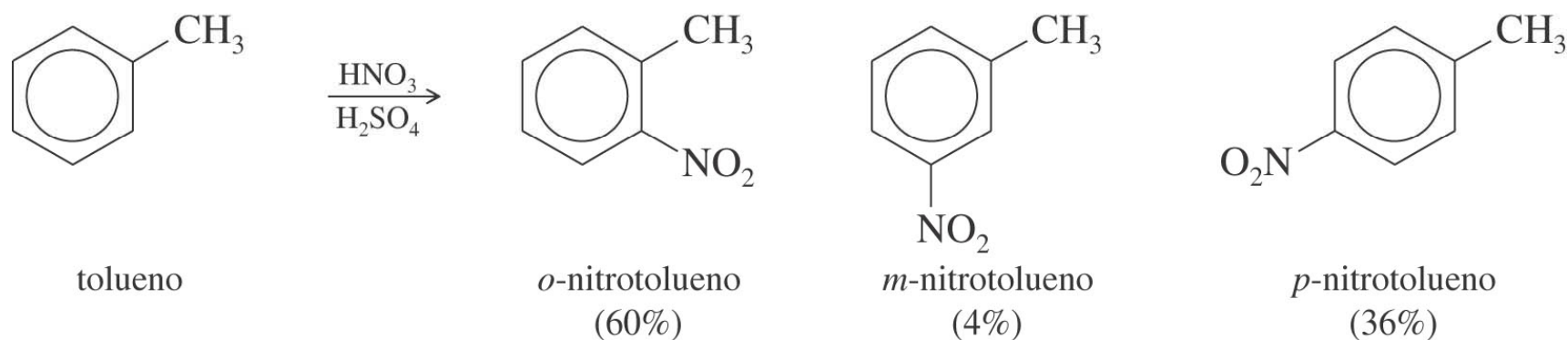
4. Desulfonación



Todos los pasos son reversibles, así que el grupo se puede eliminar por calentamiento en ácido sulfúrico diluido.

5. Nitración de Tolueno

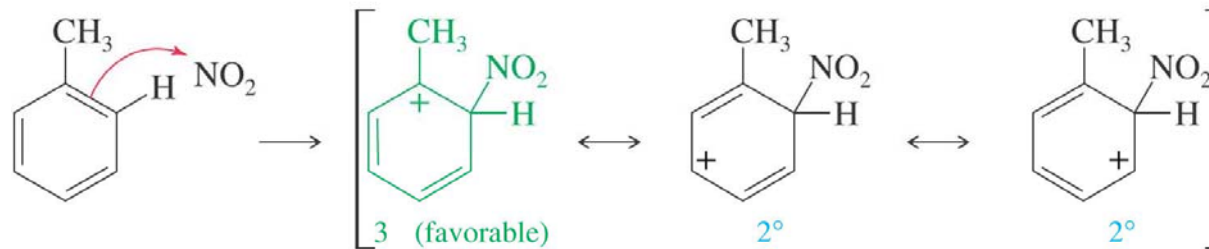
El tolueno reacciona **25 veces más rápido** que el benceno.
El grupo metilo es un grupo activante.



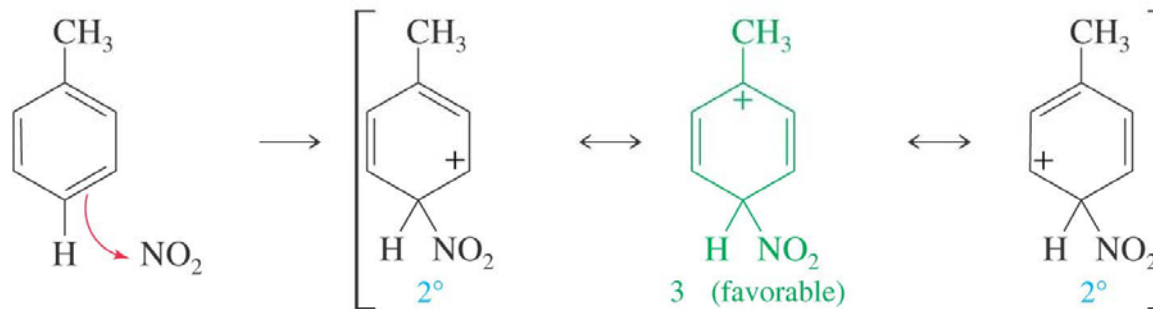
La mezcla de productos contiene principalmente moléculas orto y para.

5. Complejo sigma

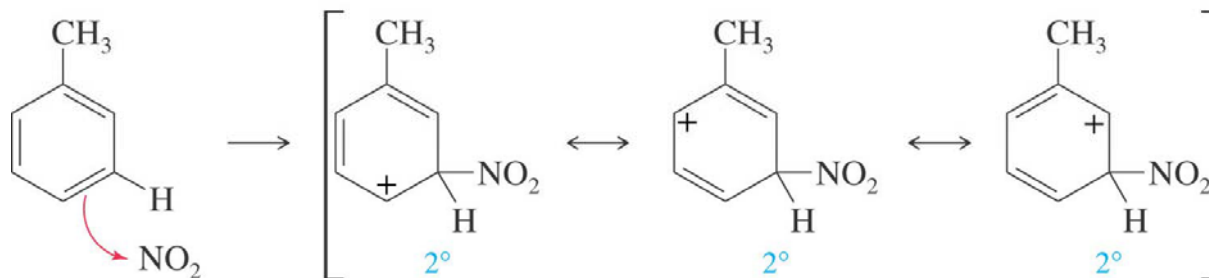
Ataque orto



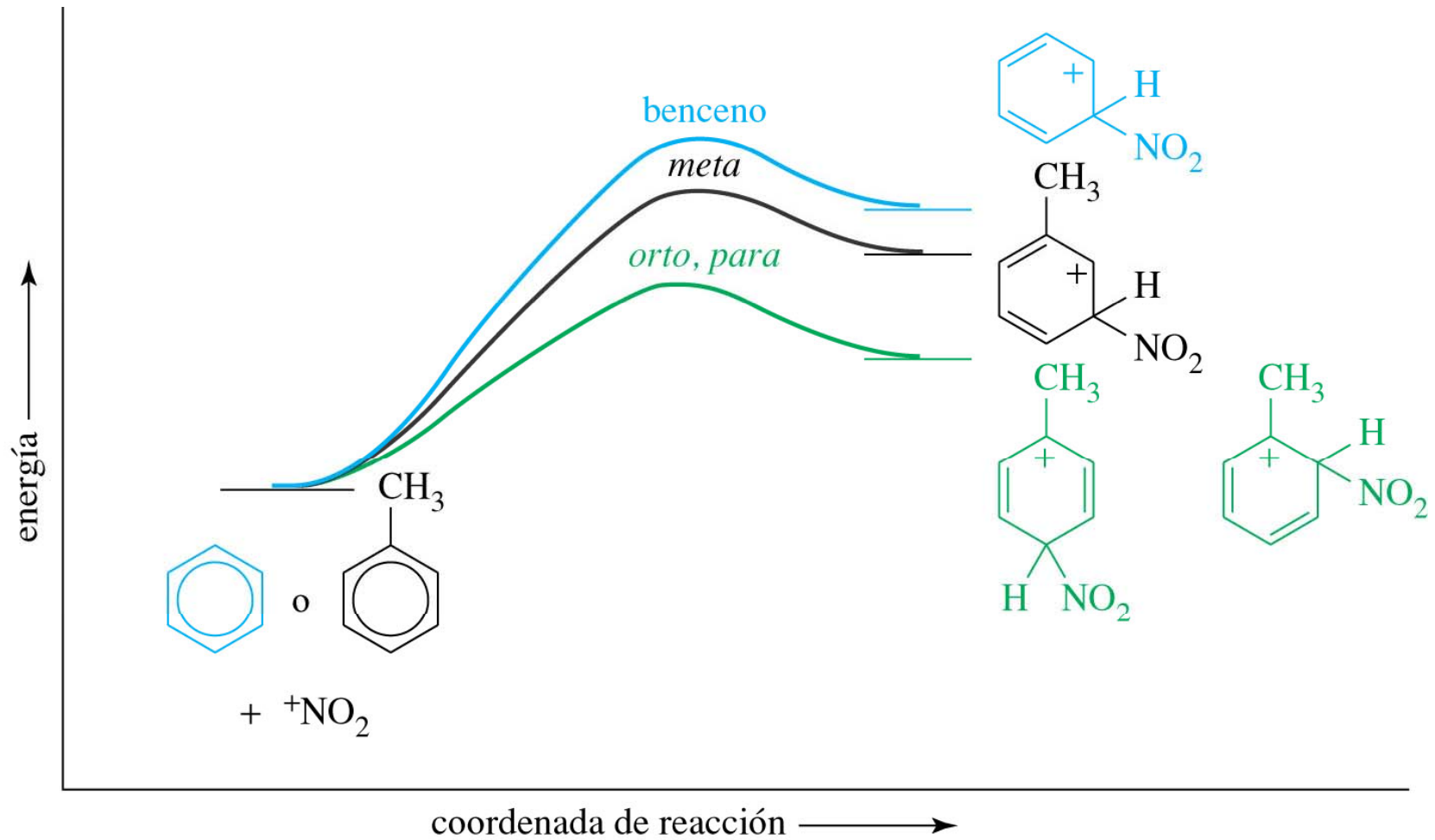
Ataque para



Ataque meta

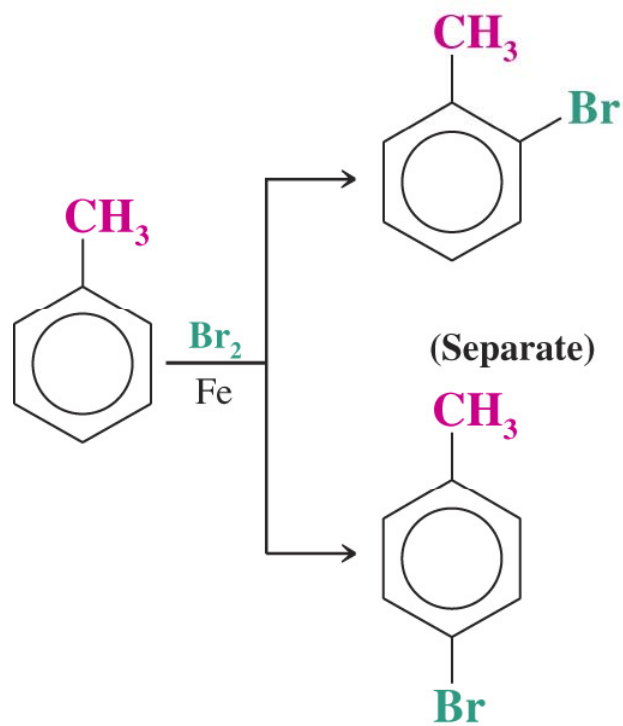


5. Diagrama de Energía

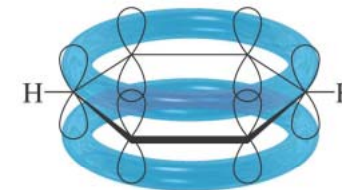


5. Activantes, Sustituyentes *O*,-*P*-dirigentes

Los **grupos alquilo** estabilizan el complejo sigma por efecto inductivo, dan densidad electrónica a través del enlace sigma.



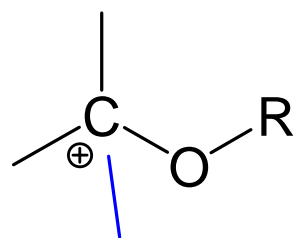
5. Activantes, Sustituyentes *O*,-*P*-dirigentes



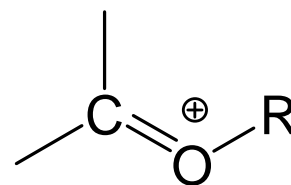
Sustituyentes con electrones no enlazantes estabilizan el complejo sigma por resonancia.



Grupo $-\text{OCH}_3$
Grupo $-\text{NH}_2$



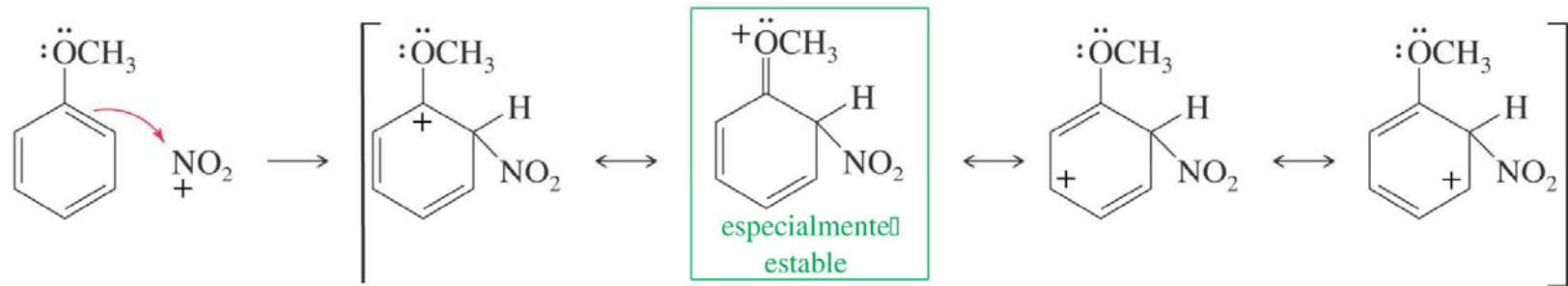
sólo seis electrones de valencia



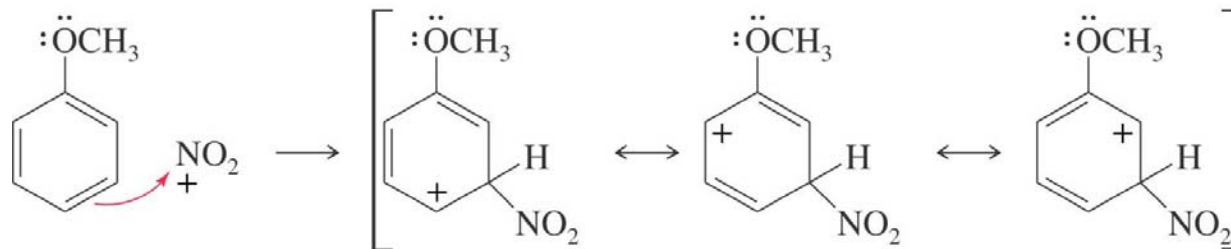
ocho electrones de valencia

5. Sustitución en el Anisol

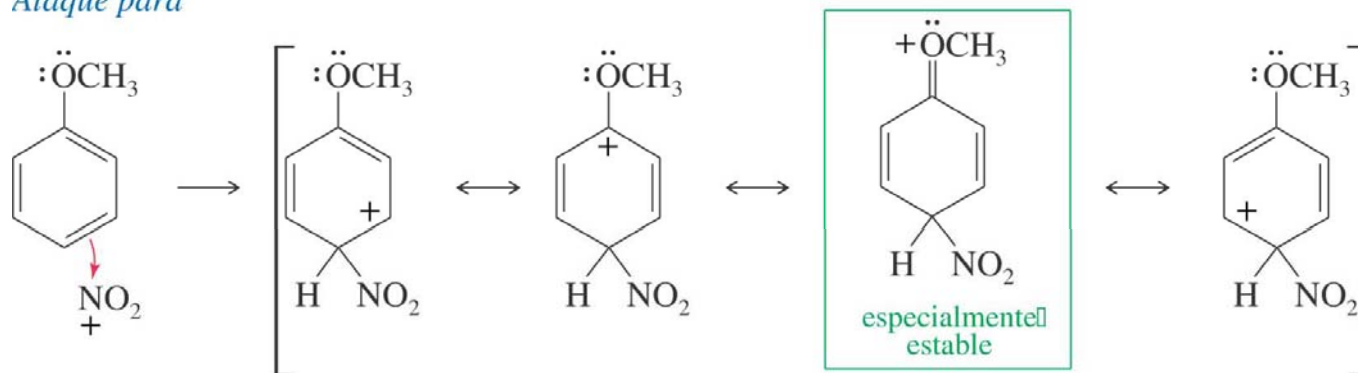
Ataque orto



Ataque meta

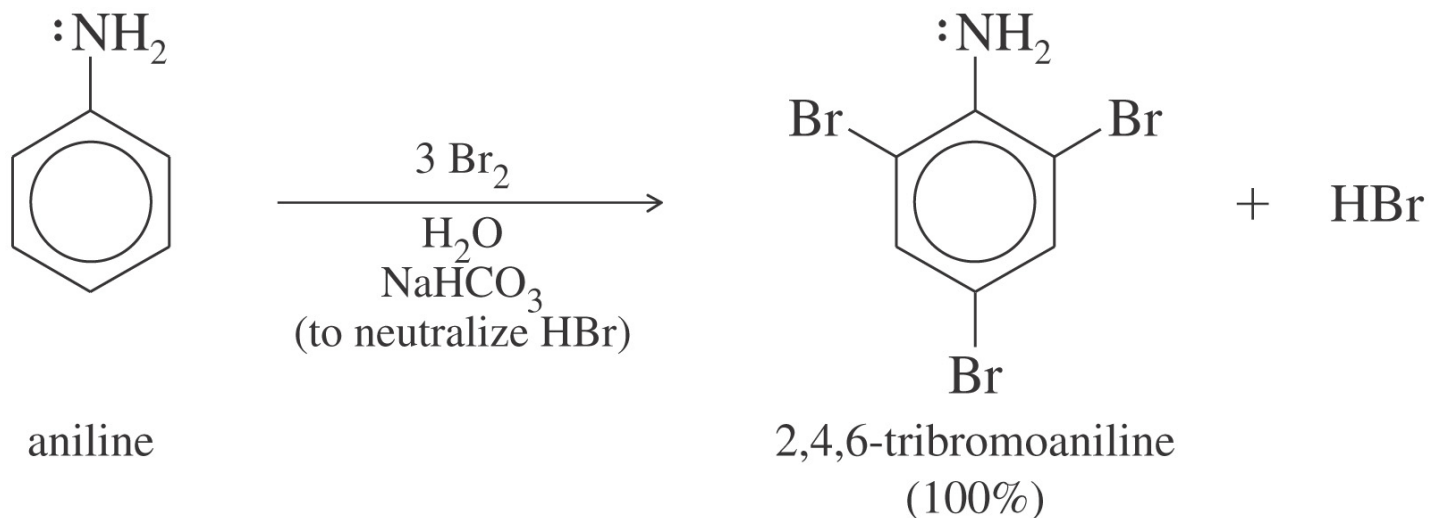


Ataque para

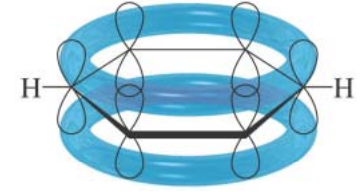


5. Sustitución en la anilina

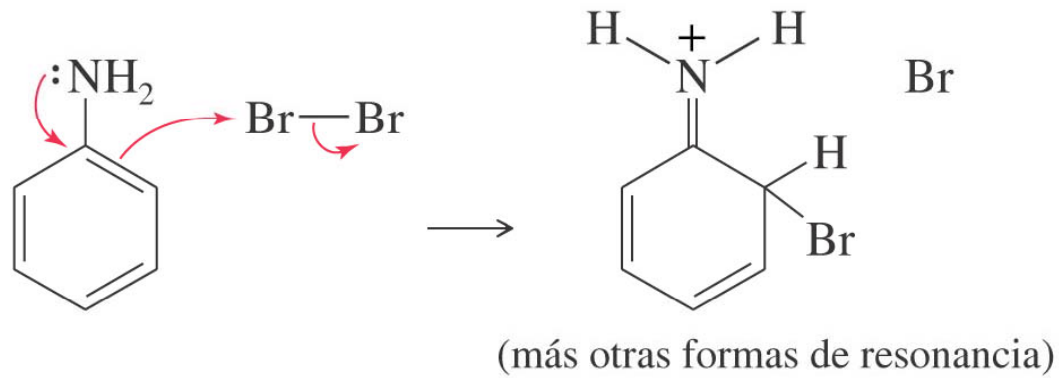
Anilina, como el anisol, reacciona con el agua de bromo (sin un catalizador) para dar el tribromuro. El bicarbonato de sodio se añade para neutralizar el HBr que se forma.



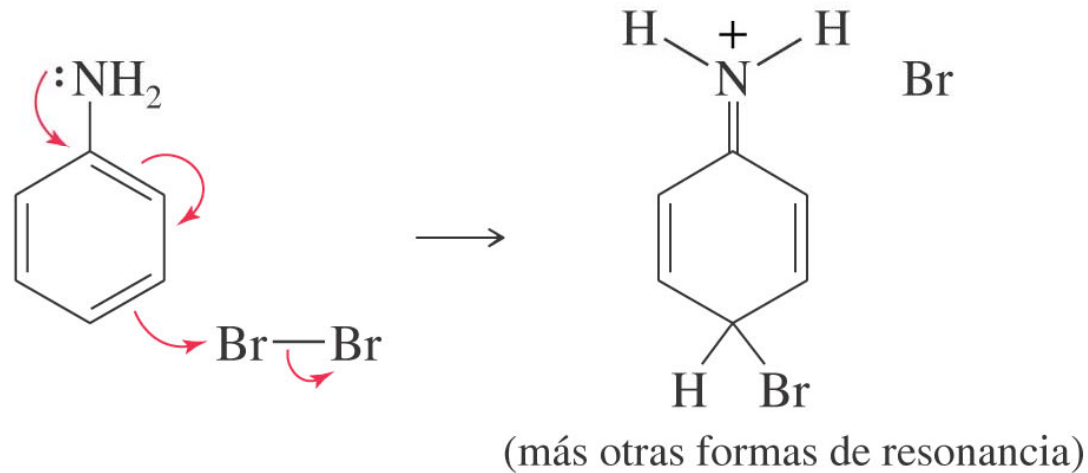
5. Sustitución en la anilina



Ataque orto

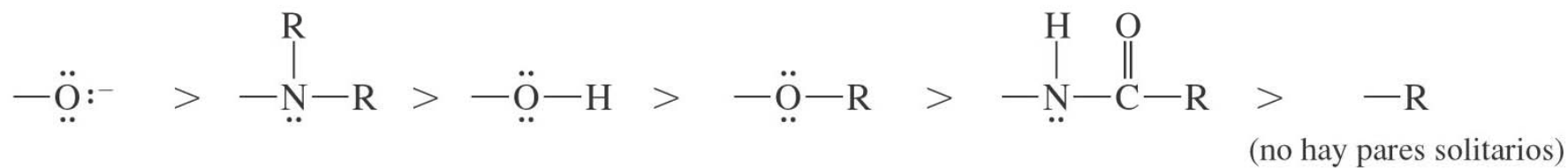


Ataque para

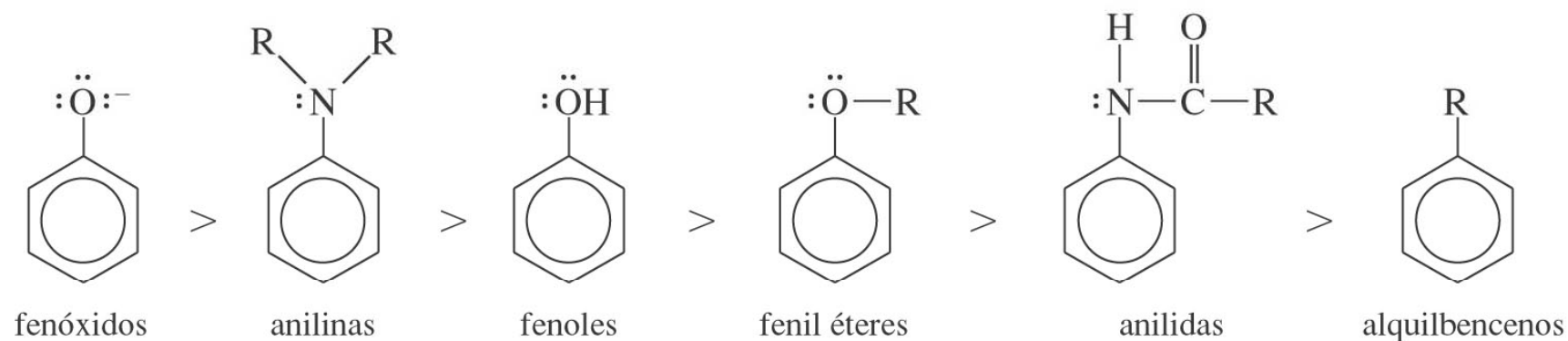


6. Resumen de activantes

Grupos

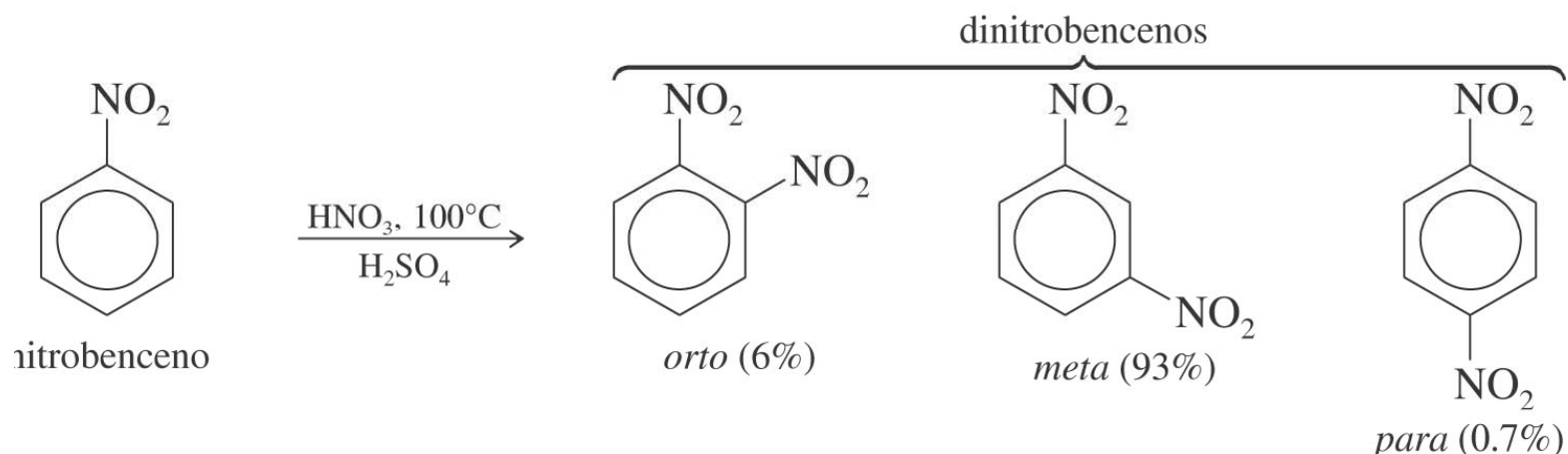


Compuestos



7. Sustituyentes Desactivantes. *Meta*-Dirigentes

La reacción de Sustitución Electrónica para el **nitrobenceno** es 100,000 veces más lenta que para el benceno.

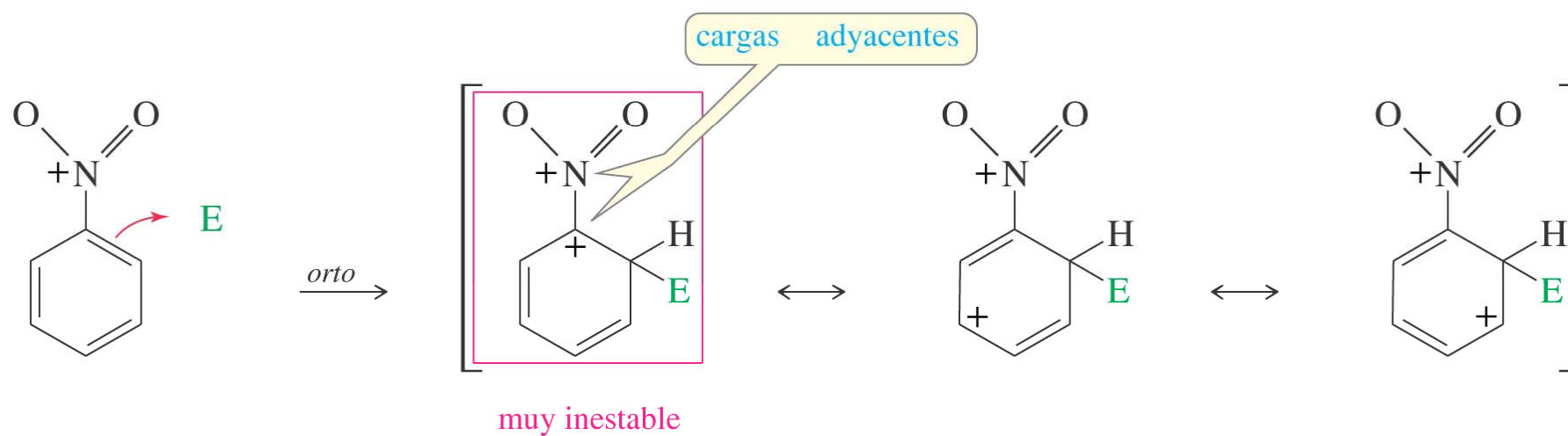


La mezcla de productos contiene principalmente el isómero **meta**, sólo pequeñas cantidades de isómeros orto y para.

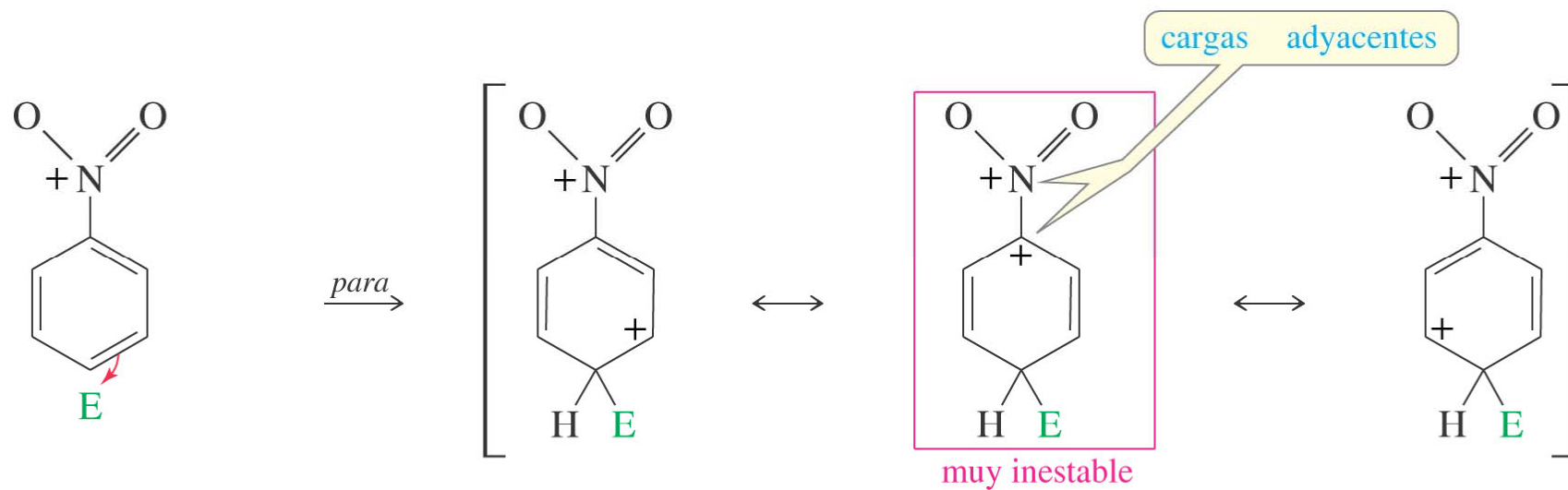
Desactivantes *Meta*-dirigentes . La posición meta es la menos desactivada.

7. Sustituyentes Desactivantes. *Meta*-Dirigentes. *Orto* Sustitución en el Nitrobenceno

Ataque orto

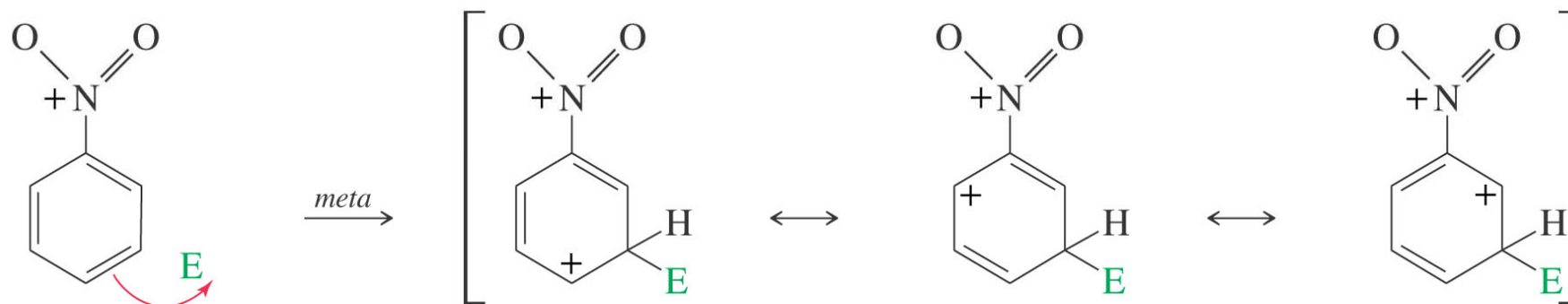


7. Sustituyentes Desactivantes. *Meta*-Dirigentes *Para* Substitution en el Nitrobenceno

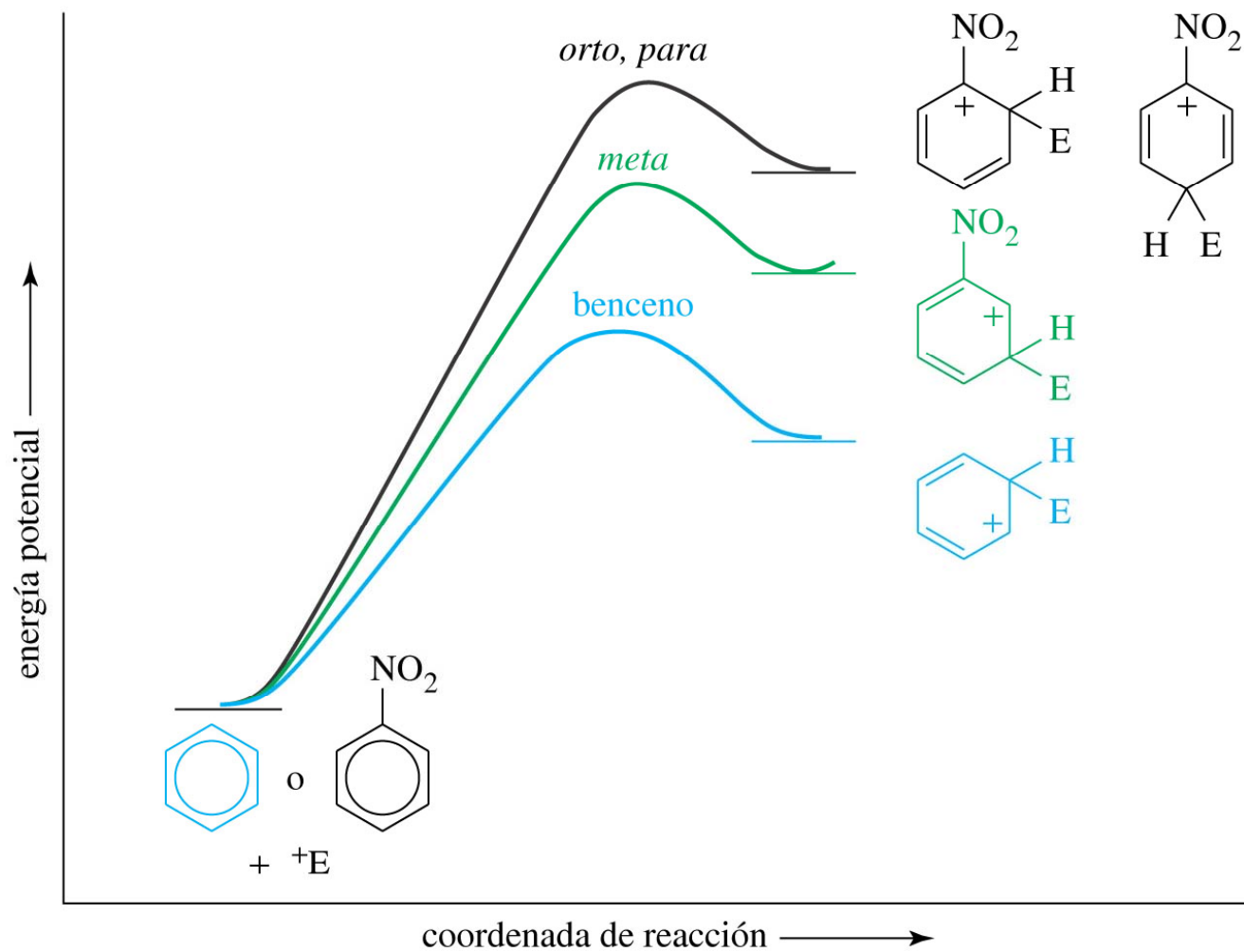


7. Sustituyentes Desactivantes. *Meta* - Dirigentes *meta* Sustitución en Nitrobenenos

Ataque meta



7. Diagrama de Energía

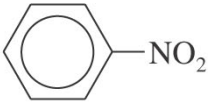

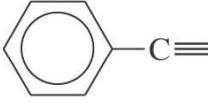


7. Estructura de desactivantes *meta*-dirigentes

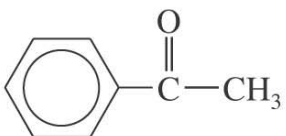
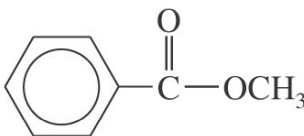
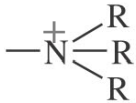
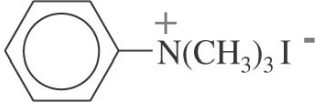
El átomo unido al anillo aromático tendrá una **carga parcial positiva**.

La densidad electrónica es electroattractora inductivamente a lo largo del enlace sigma, de modo que el anillo sea **menos rico en electrones** que el benceno.

7. Resumen de Desactivantes

<i>Grupo</i>	<i>Formas de resonancia</i>	<i>Ejemplo</i>
$-\text{NO}_2$ nitro	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}^+ \\ \backslash \\ \text{O}^- \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \backslash \\ -\text{N}^+ \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]$	 nitrobenzeno
$-\text{SO}_3\text{H}$ ácido sulfónico	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \ddot{\text{O}} - \text{H} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \parallel \\ -\text{S}^+ \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \ddot{\text{O}} - \text{H} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}^+ \\ \parallel \\ \text{O}^- \end{array} - \ddot{\text{O}} - \text{H} \right]$	 ácido bencenosulfónico
$-\text{C}\equiv\text{N}:$ ciano	$\left[-\text{C}\equiv\text{N}: \longleftrightarrow -\text{C}^+=\ddot{\text{N}}^- \right]$	 benzonitrilo

7. Más Desactivantes *meta*-orientadores

Grupo	Formas de resonancia	Ejemplo
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$ cetona o aldehído	$\left[\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O}^- \\ \\ -\text{C}-\text{R} \\ + \end{array} \right]$	 acetofenona
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$ éster	$\left[\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{R} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O}^- \\ \\ -\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{R} \\ + \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O}^- \\ \\ -\text{C}=\ddot{\text{O}}-\text{R} \end{array} \right]$	 benzoato de metilo
$-\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$ amonio] cuaternario		 yoduro del trimetilanilinio

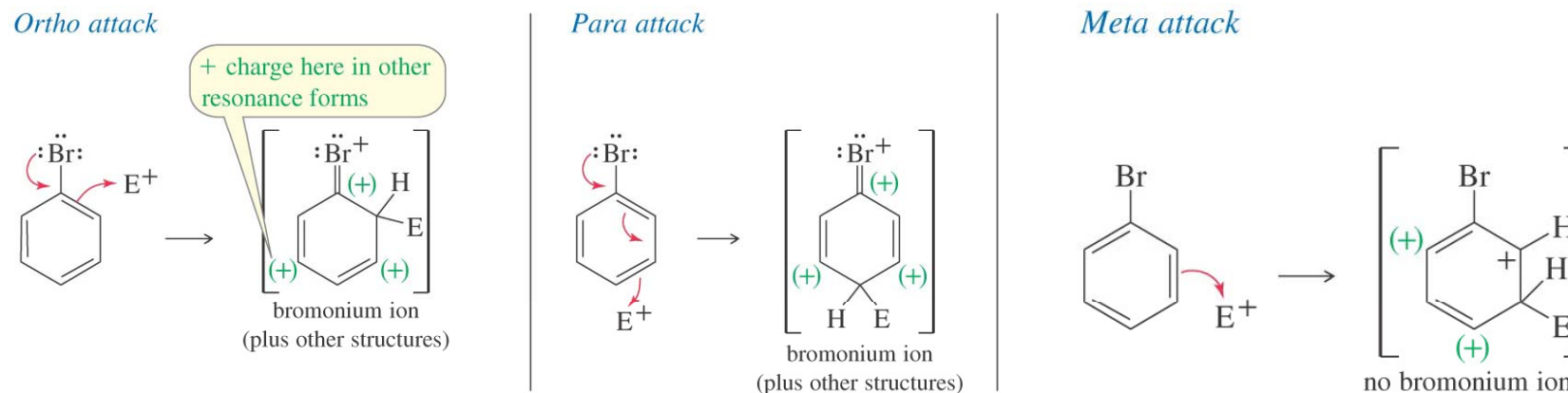
8. Halobencenos

Los halógenos son **desactivantes** con respecto a la sustitución, pero son *orto, para-dirigentes*!

Los halógenos son **electronegativos**, retiran inductivamente la densidad electrónica desde el anillo a lo largo del enlace sigma.

Pero los halógenos tienen pares de electrones que pueden **estabilizar el complejo** sigma por resonancia.

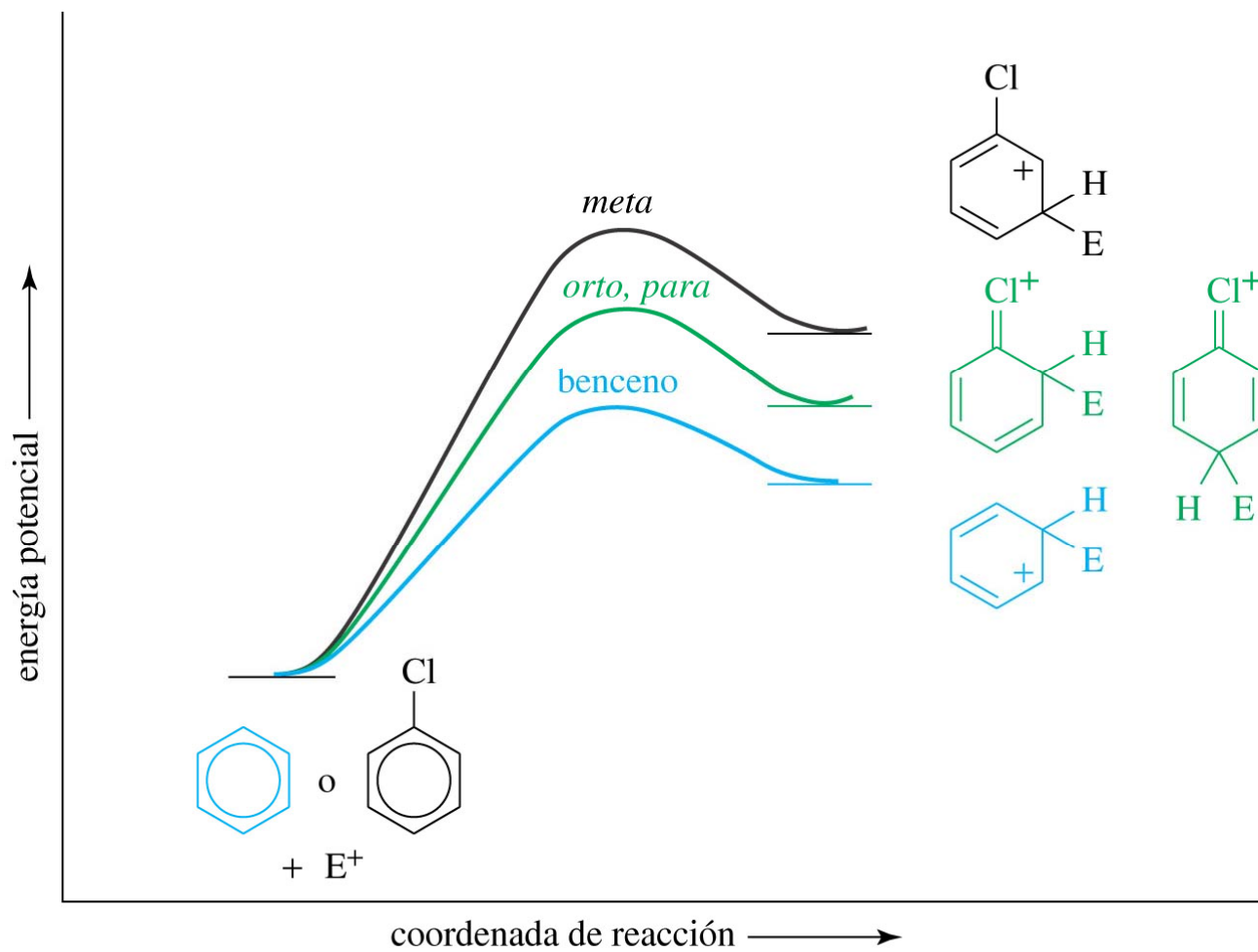
8. Un complejo Sigma para el Bromobenceno



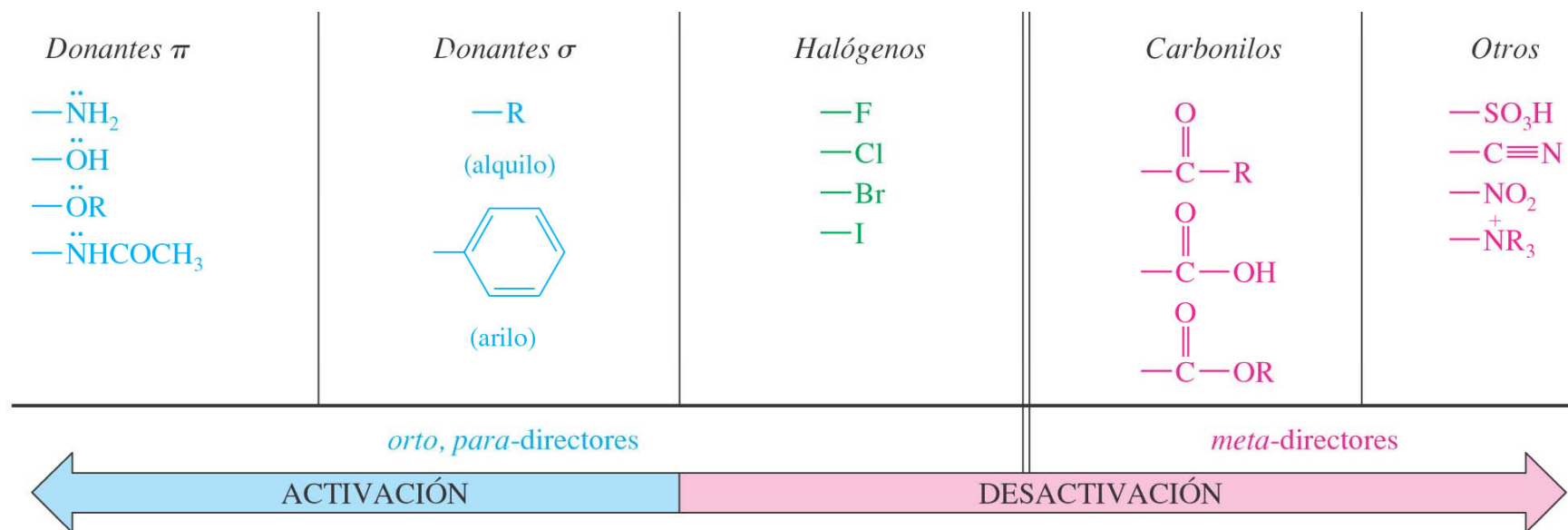
Las sustituciones *orto* y *para* producen el ion bromonio y otras estructuras resonantes.

El ion bromonio no es posible con el ataque *meta*.

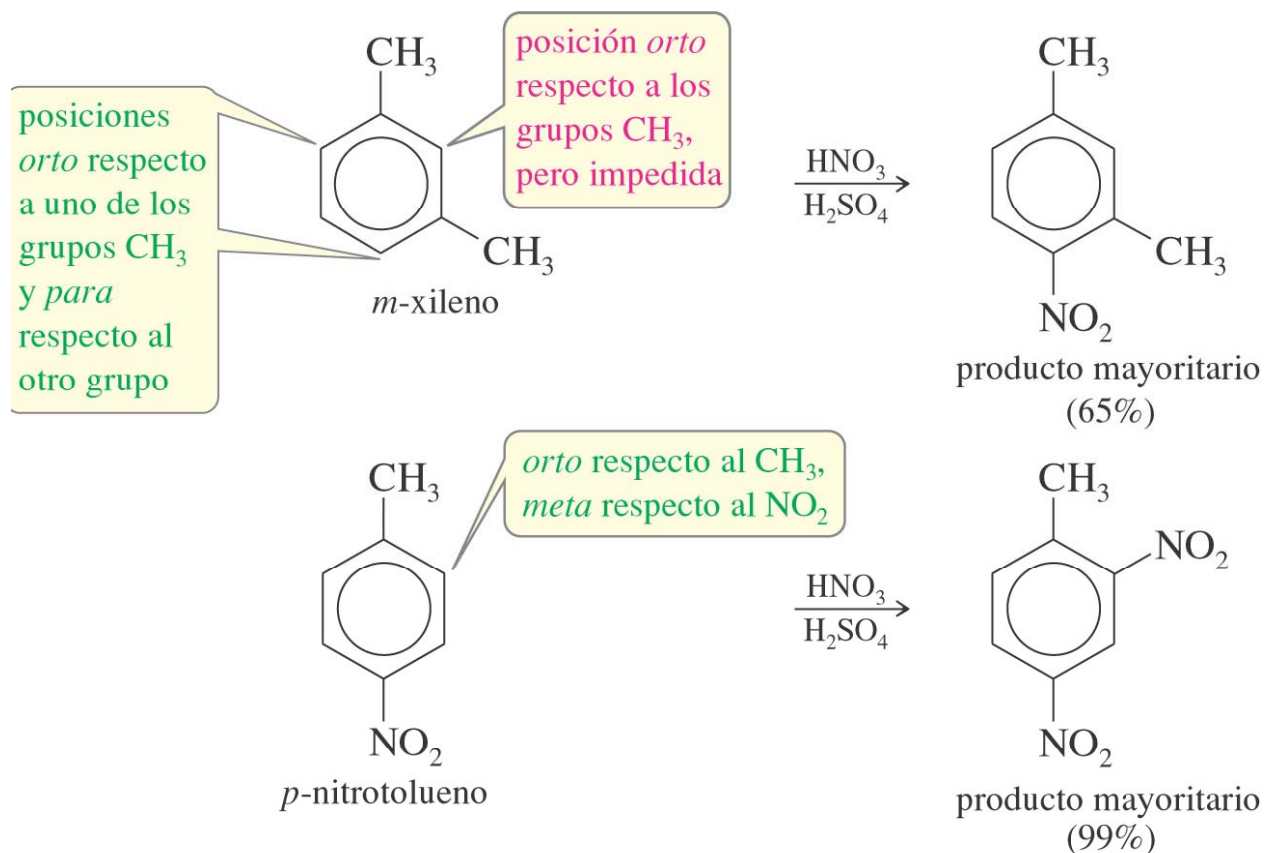
8. Diagrama de Energía



Resumen de los efectos orientadores.

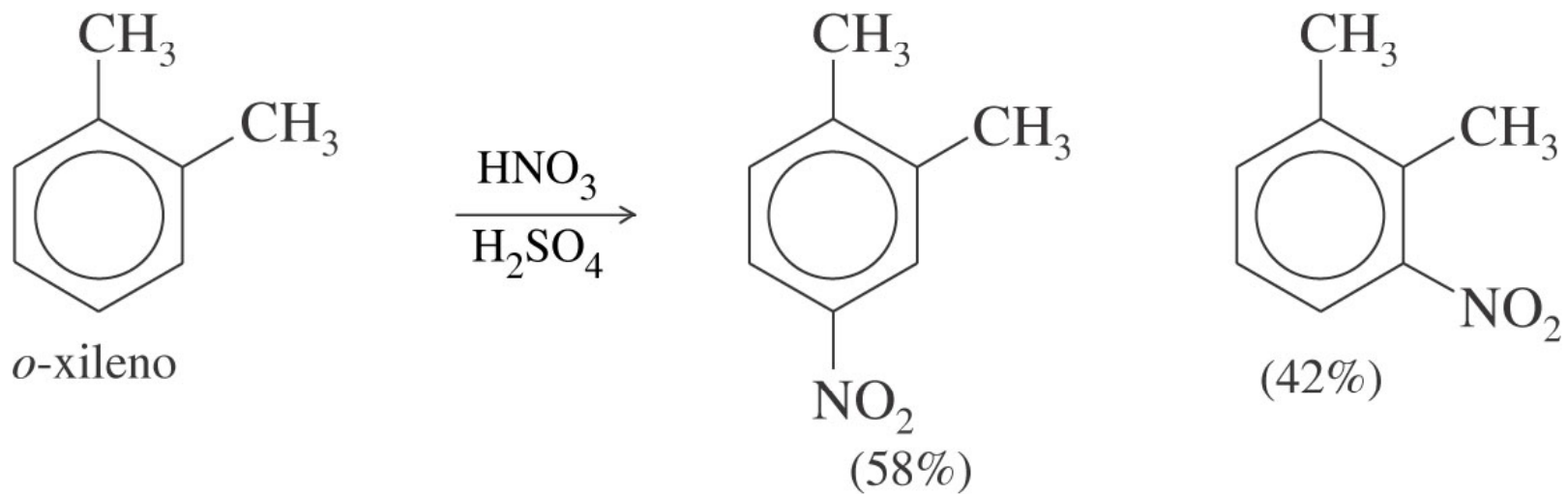
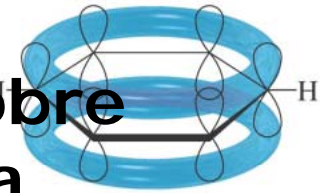


9. Efecto de múltiples sustituyentes sobre la sustitución electrofílica aromática



El **sustituyente más activante** determinará la posición de la sustitución siguiente. Puede haber mezclas.

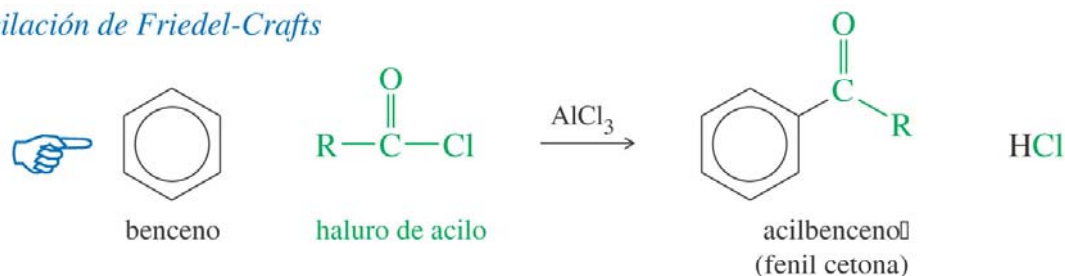
9. Efecto de múltiples sustituyentes sobre la sustitución electrofílica aromática



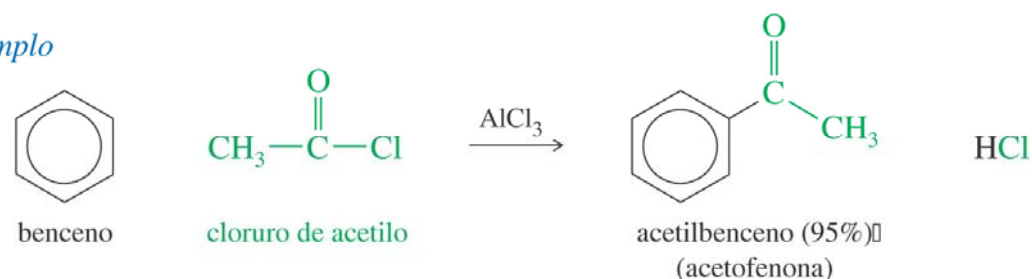
10. Alquilación de Friedel-Crafts

La síntesis de alquil bencenos desde los halogenuros de alquilo y un ácido de Lewis, normalmente AlCl_3 .

Acilación de Friedel-Crafts



Ejemplo

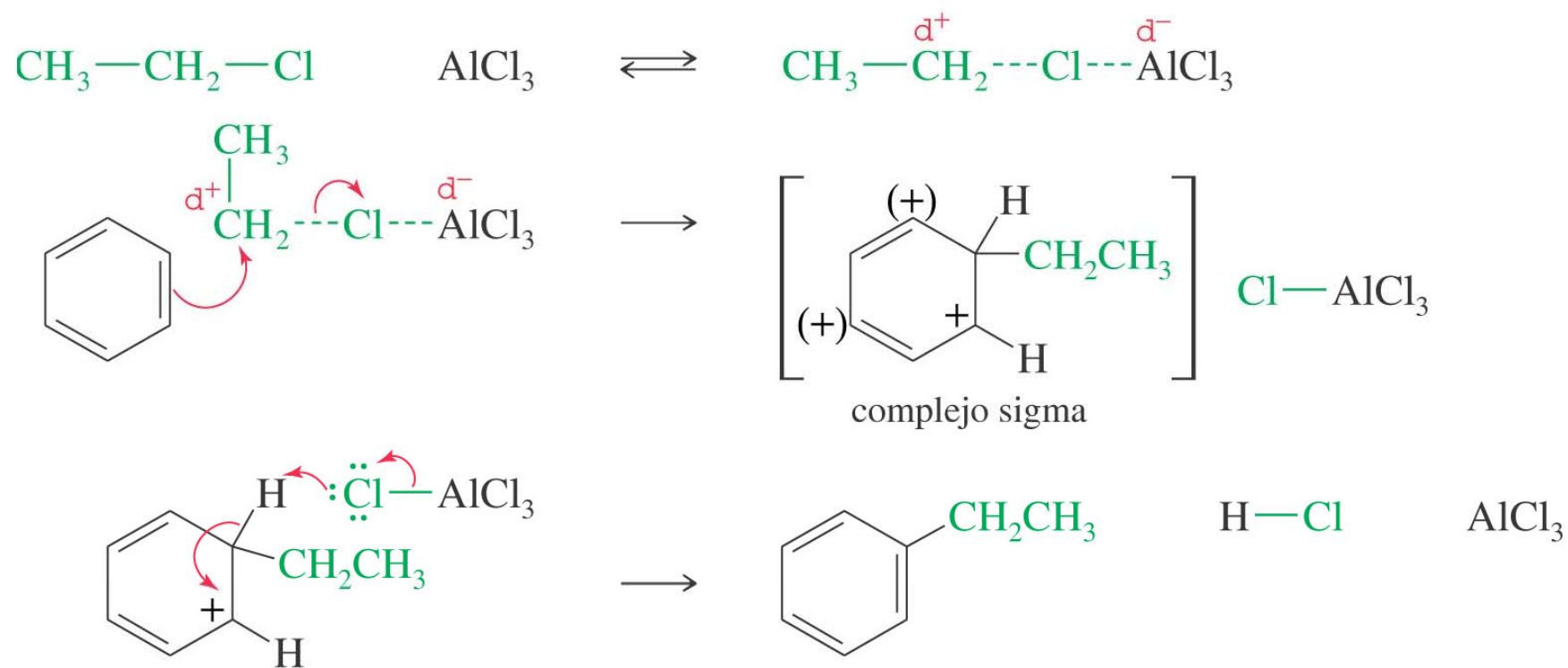


Las reacciones de halogenuros de alquilo con ácidos de Lewis producen un carbocatión que es el electrófilo.

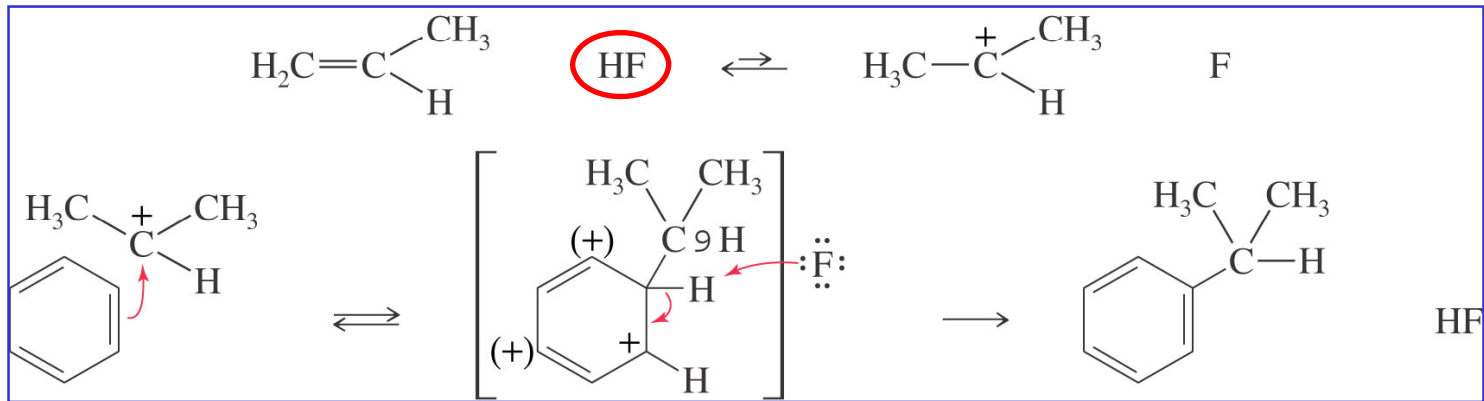
Otras fuentes de carbocationes:

alquenos + HF , o alcoholes + BF_3 .

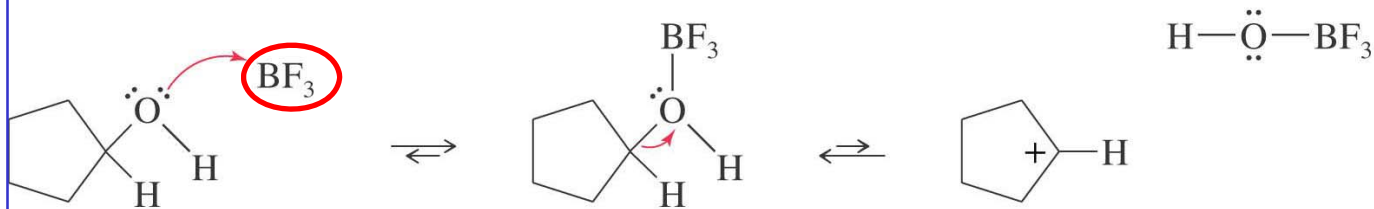
10. Formación del alquil benceno



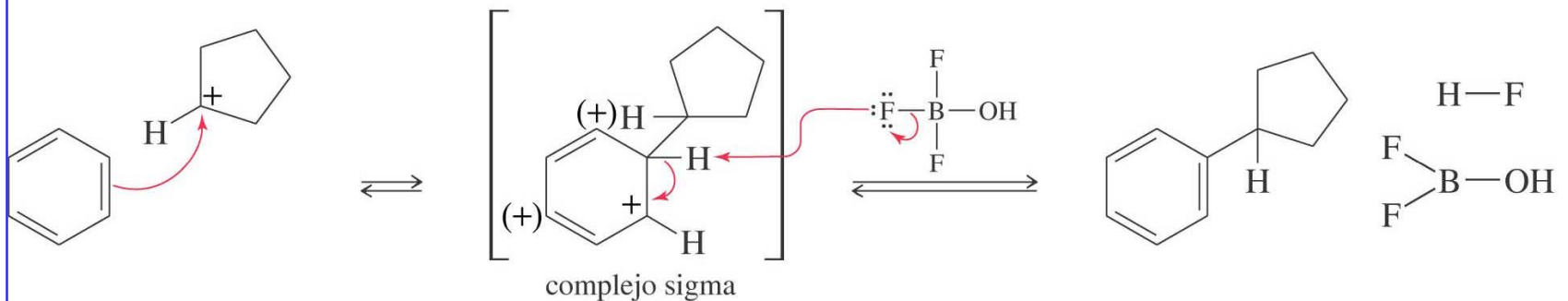
10. Ejemplo de la formación de un Carbocation



Formación del catión



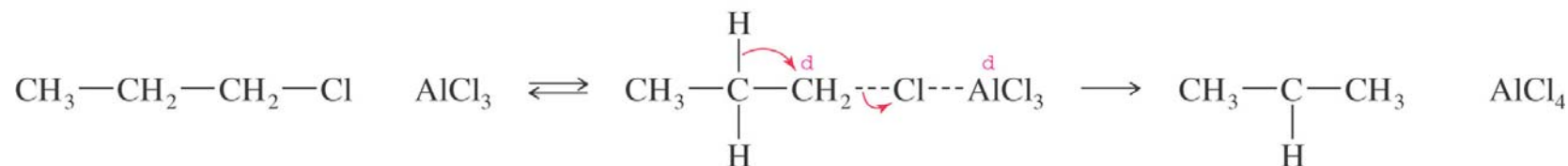
Sustitución electrofílica en el benceno



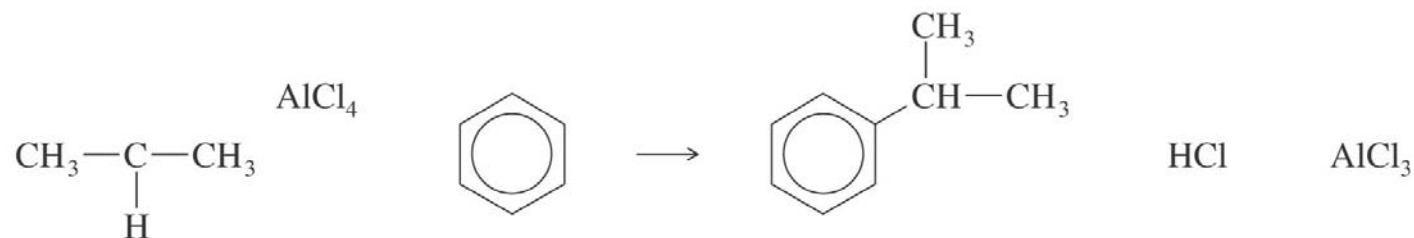
10. Limitaciones de Friedel-Crafts

1. La reacción no está favorecida si el benceno tiene un sustituyente que es más desactivante que el halógeno.
2. **Los carbocationes se transponen.** La reacción del benceno con el cloruro de *n*-propilo y AlCl_3 produce isopropilbenceno.

La ionización con reordenamiento da lugar al catión isopropilo



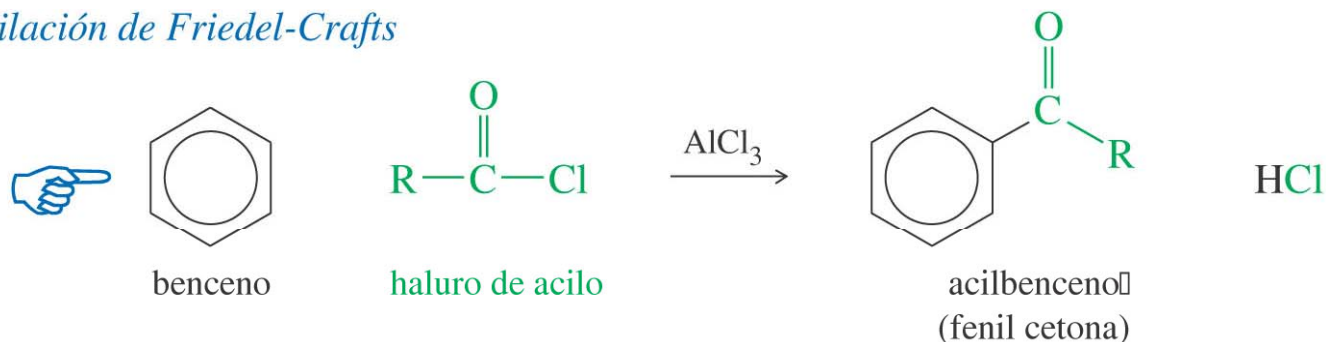
La reacción con benceno da lugar a isopropilbenceno



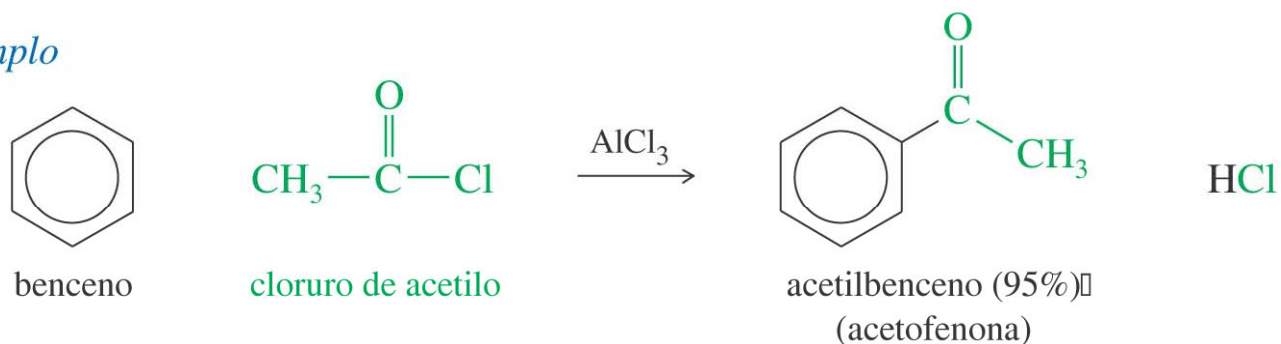
3. El alquilbenceno es más reactivo que el benceno, así ocurre la **polialquilación**.

11. Acilación de Friedel-Crafts

Acilación de Friedel-Crafts



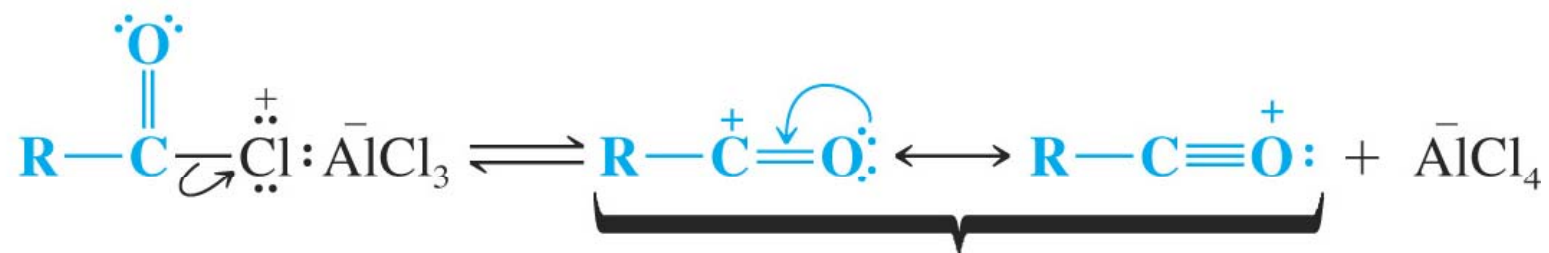
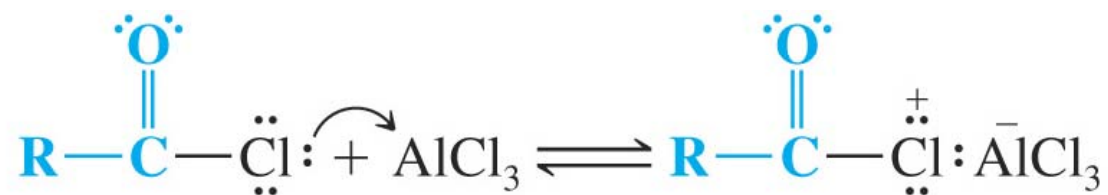
Ejemplo



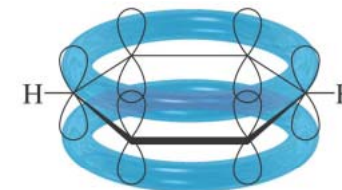
- El **cloruro de ácido** se utiliza en lugar del cloruro de alquilo.
- El intermedio del **ion acilio** está **estabilizado** por resonancia y no se transpone como un carbocatión.
- El **producto es una cetona aromática** que es menos reactiva que el benceno.

11. Mecanismo de la acilación

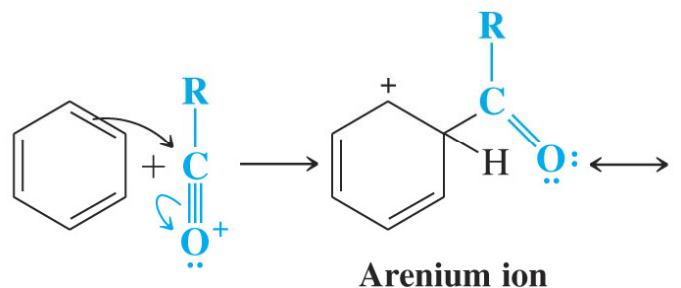
Paso 1: Formación de un ión acilio



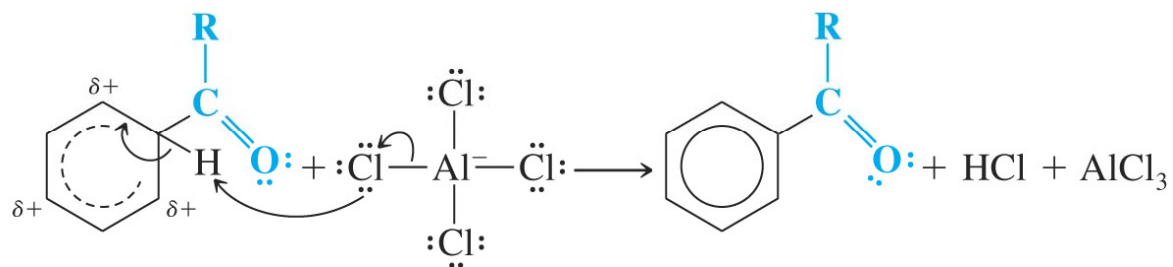
11. Mecanismo de la acilación



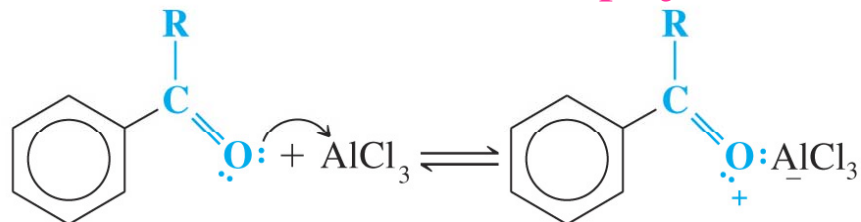
Paso 2: Ataque electrofílico



Paso 3: Pérdida de un protón. Complejación del producto

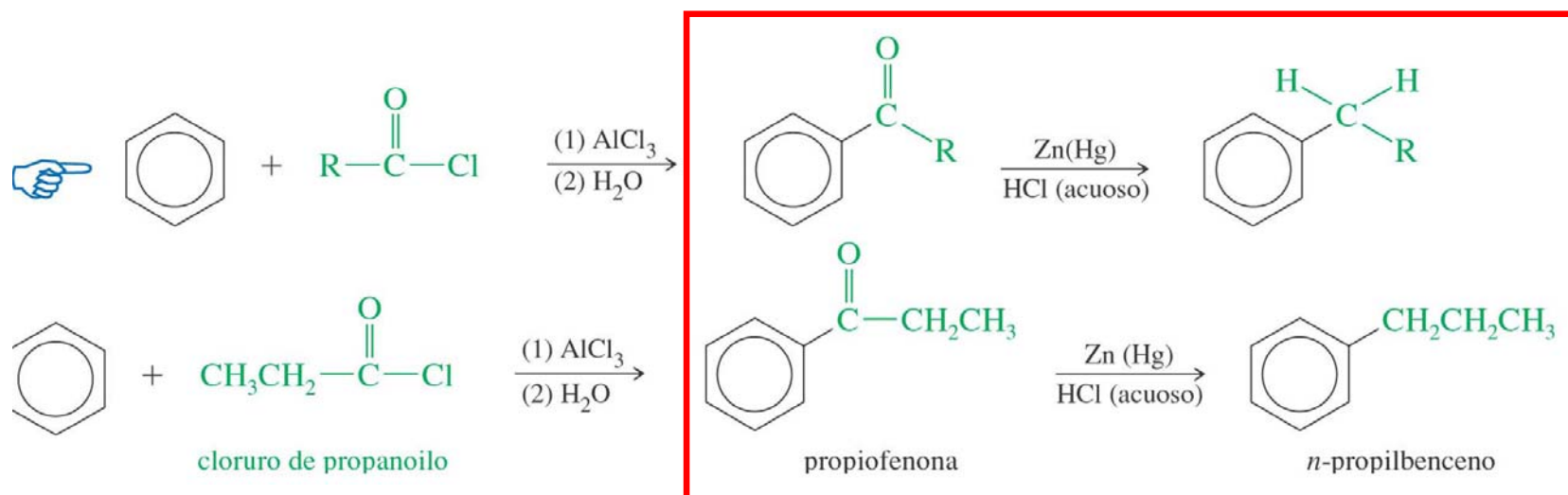


Paso 4: Formación del complejo

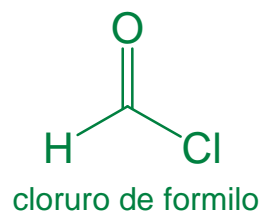
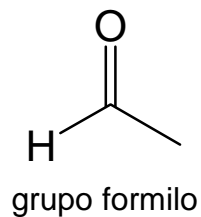


Reducción de Clemmensen

El acilbenceno se puede convertir en alquilbenceno por tratamiento con HCl acuoso y amalgama de cinc.

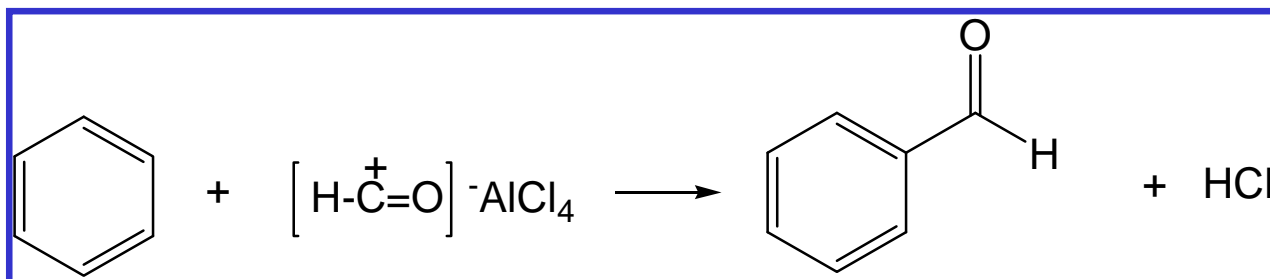
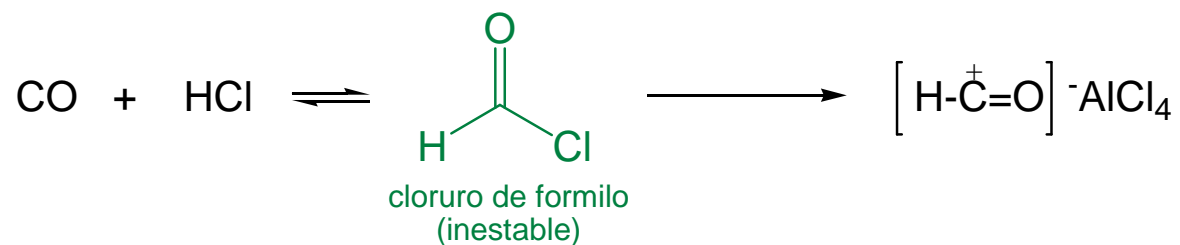


Formilación de Gatterman-Koch

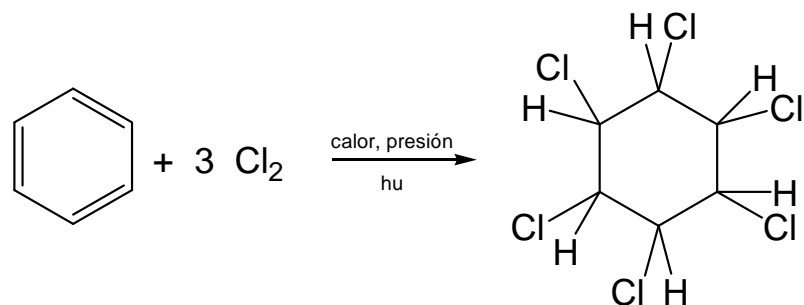


Inestable. ↻

Mezcla a alta presión de CO, HCl
y un catalizador.

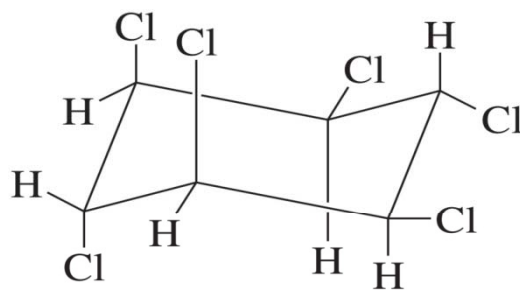


12. Reacciones de adición. Cloración del benceno.



La adición al anillo de benceno puede ocurrir con calor y presión (o luz). La primera adición de Cl_2 es difícil, pero los dos moles siguientes se añaden rápidamente.

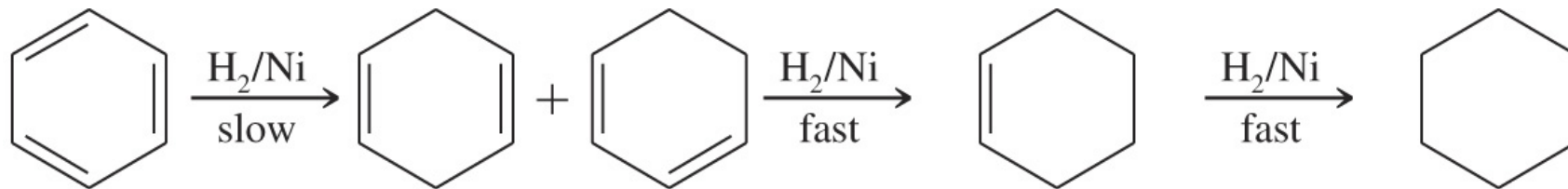
El producto, hexaclorobenceno, es un insecticida.



lindane

Copyright © 2000 Pearson Prentice Hall, Inc.

12. Hidrogenación catalítica

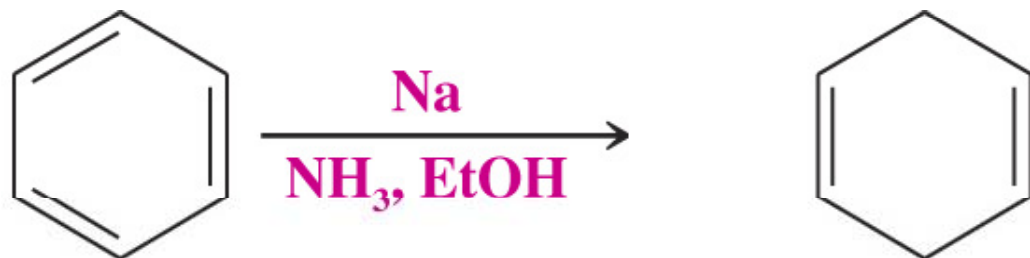


Se requiere calor y presión.

Catalizadores: Pt, Pd, Ni, Ru, Rh.

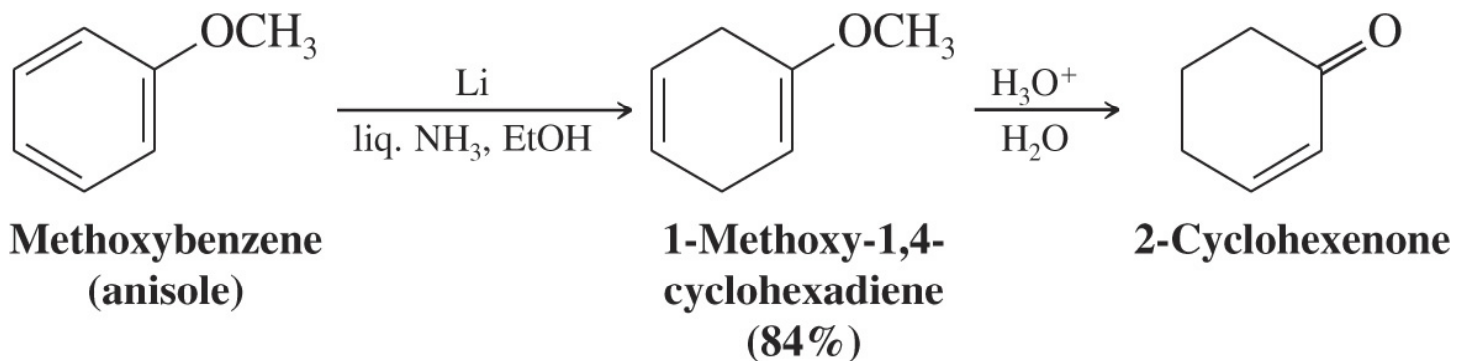
La reducción no se puede parar en un estadio intermedio.

12. Reducción de Birch: Regioespecífica



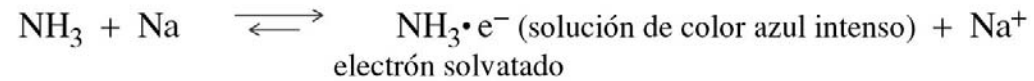
- Un carbono con un grupo electrotractor se reduce.

- Un carbono con un grupo electrodador no se reduce

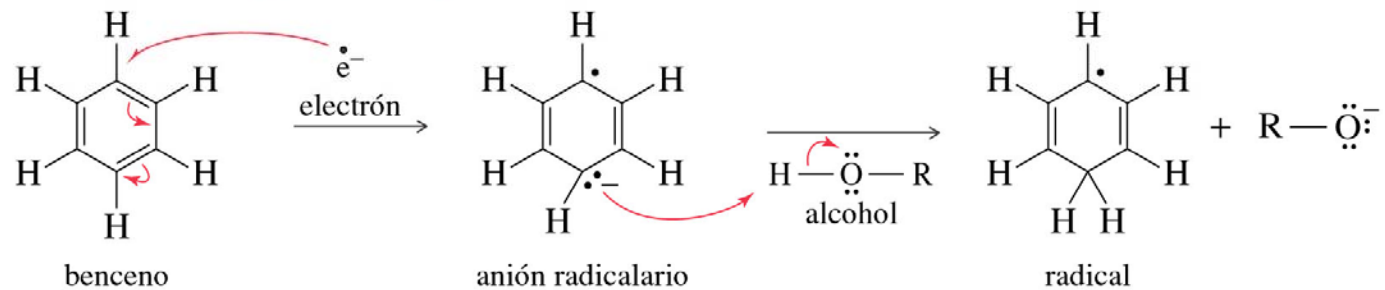


12. Mecanismo de Birch

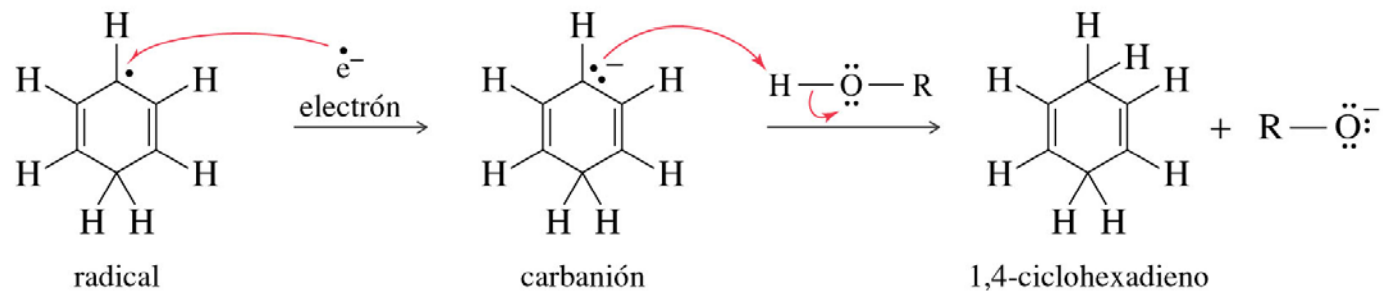
Formación de electrones solvatados.



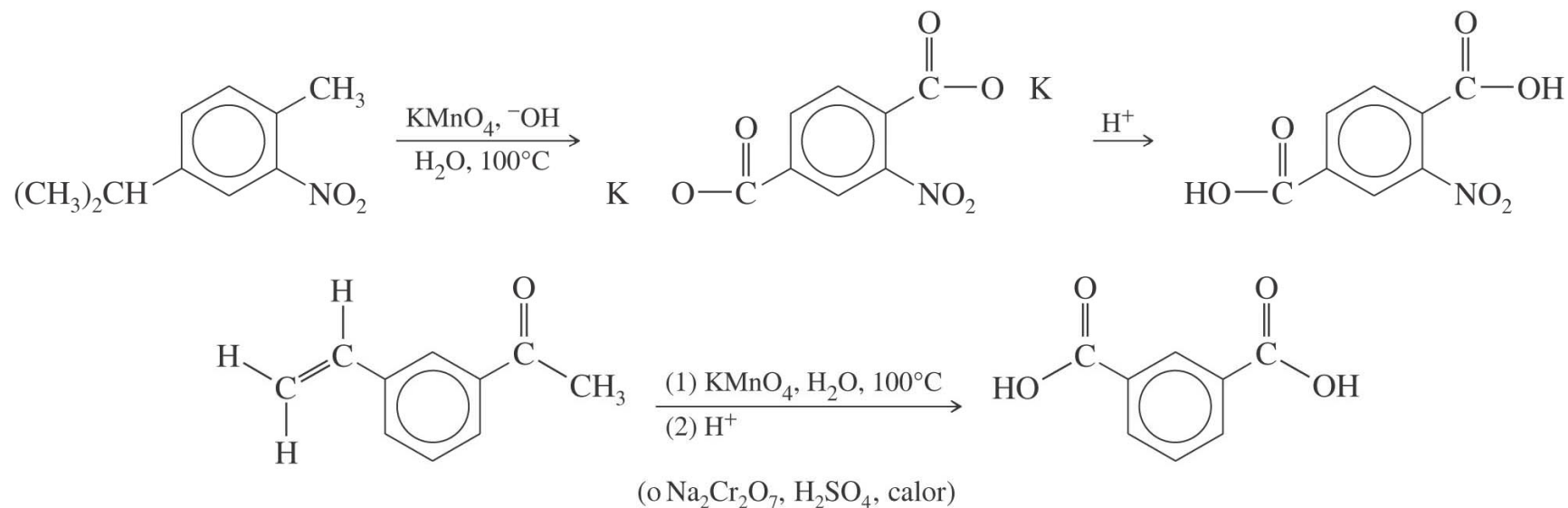
La adición de un electrón, seguida de un protón, forma un radical.



La adición de un segundo electrón, seguida de un protón, da lugar a la formación del producto.

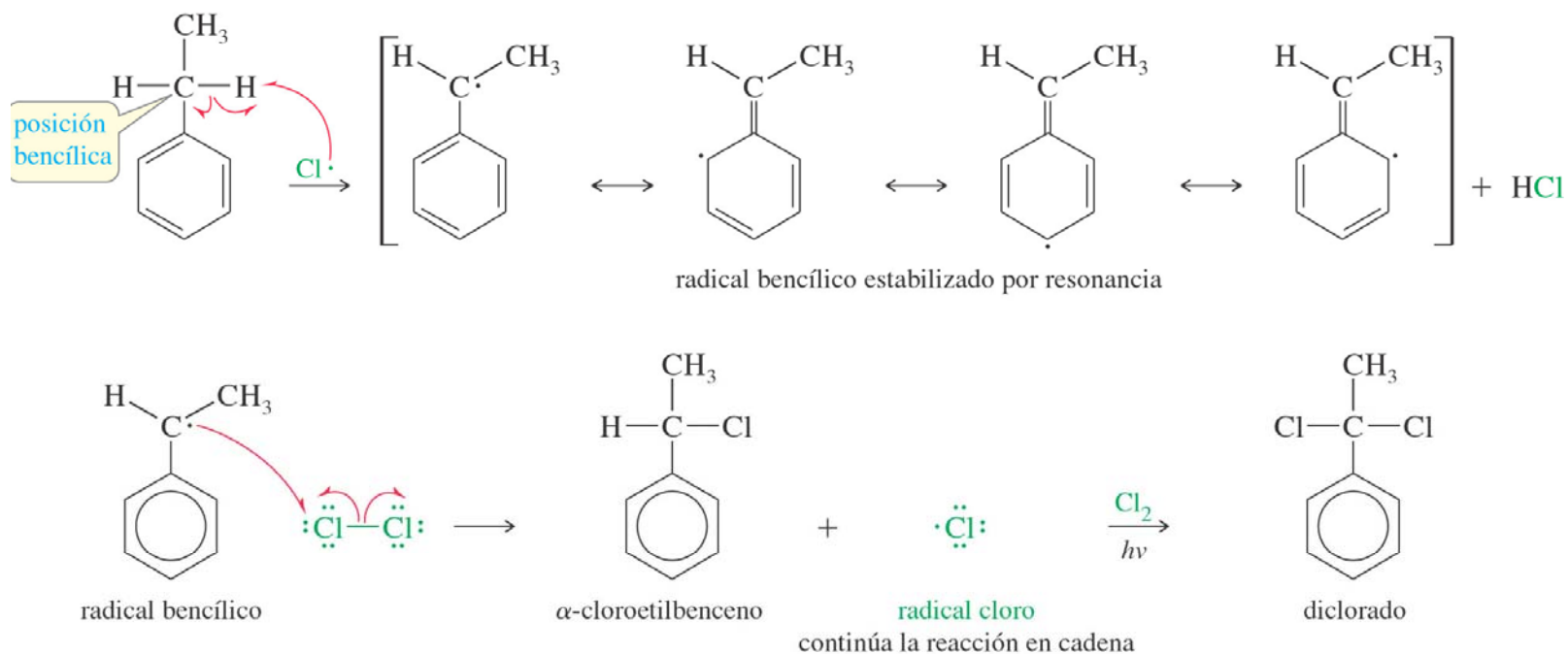


13. Reacciones de las cadenas laterales. Oxidaciones laterales.



Los alquilbencenos se oxidan a ácido benzoico al tratarlo con KMnO₄ caliente o Na₂Cr₂O₇/H₂SO₄.

13. Halogenaciones laterales

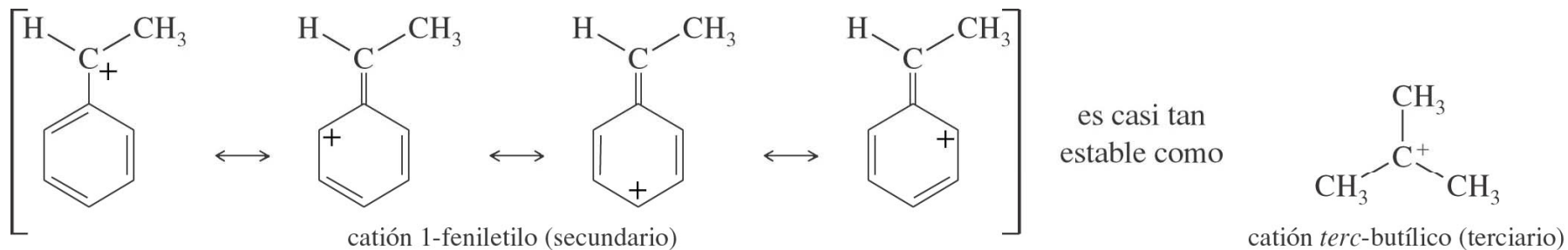


La posición **bencílica** es la más reactiva.

La Cloración no es tan selectiva como la bromación, resultan mezclas.

El Br_2 reacciona sólo en posición bencílica.

13. Reacciones S_N1

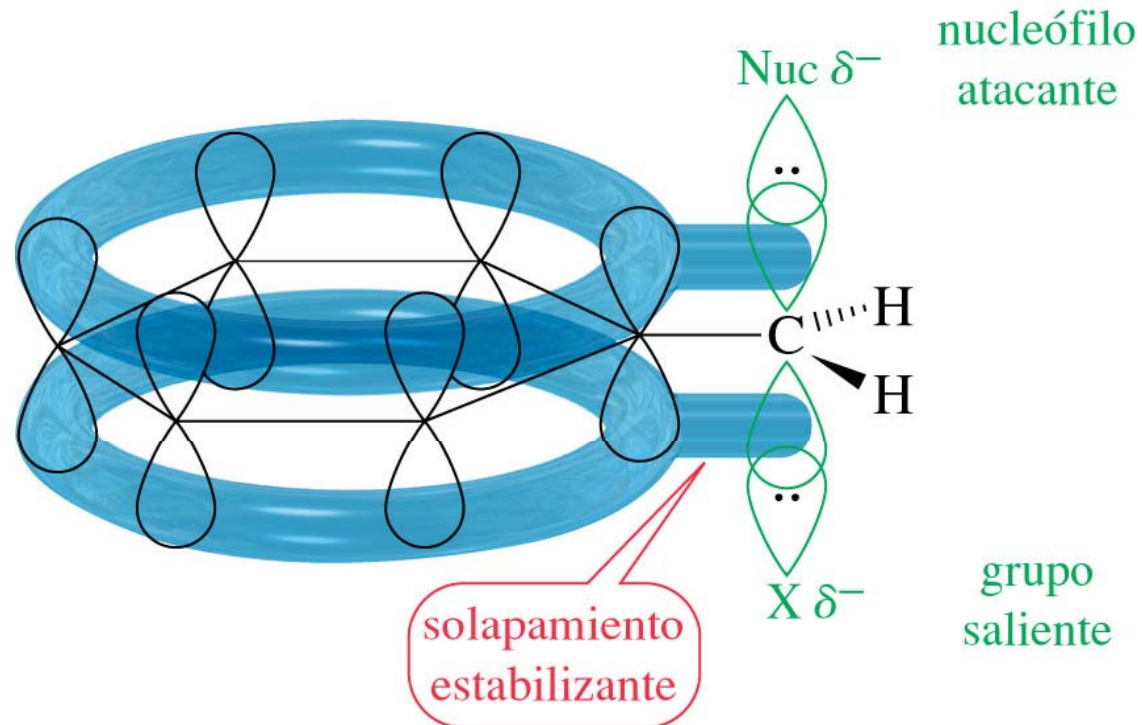


Carbocationes bencílicos están estabilizados por resonancia, y formados fácilmente.

Los haluros de bencilo llevan a cabo reacciones S_N1.

13. Reacciones S_N2

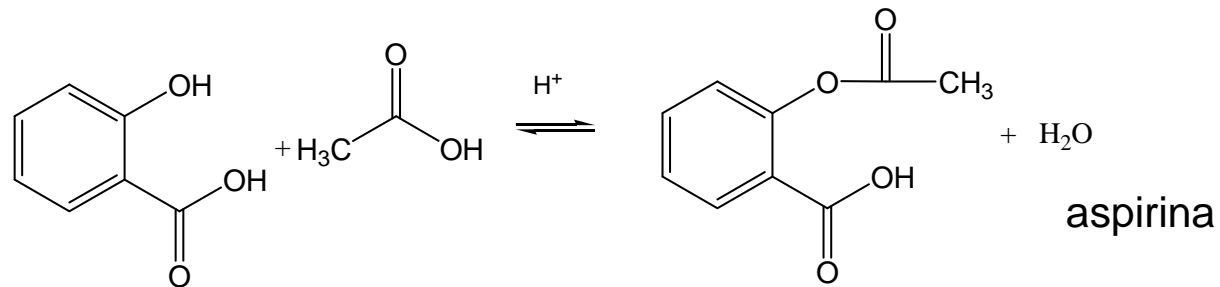
- Los halogenuros de bencilo son 100 veces más reactivos que los halogenuros primarios.
- El estado de transición se estabiliza por el anillo.



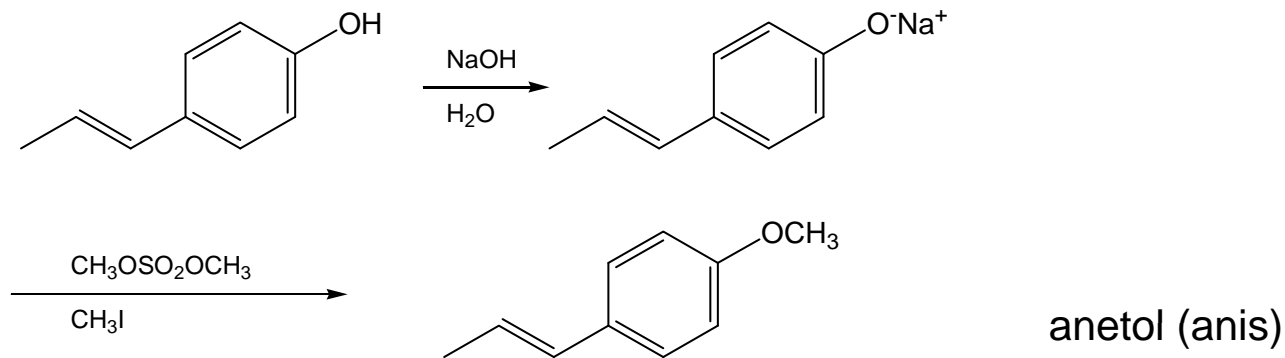
14. Reacciones de los fenoles

A) Algunas reacciones **como los alcoholes alifáticos**:

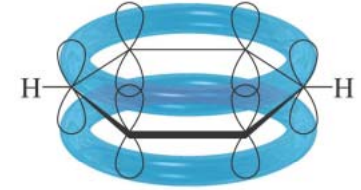
➤ fenol + ácido carboxílico → éster



➤ fenol + NaOH acuoso → ión fenóxido

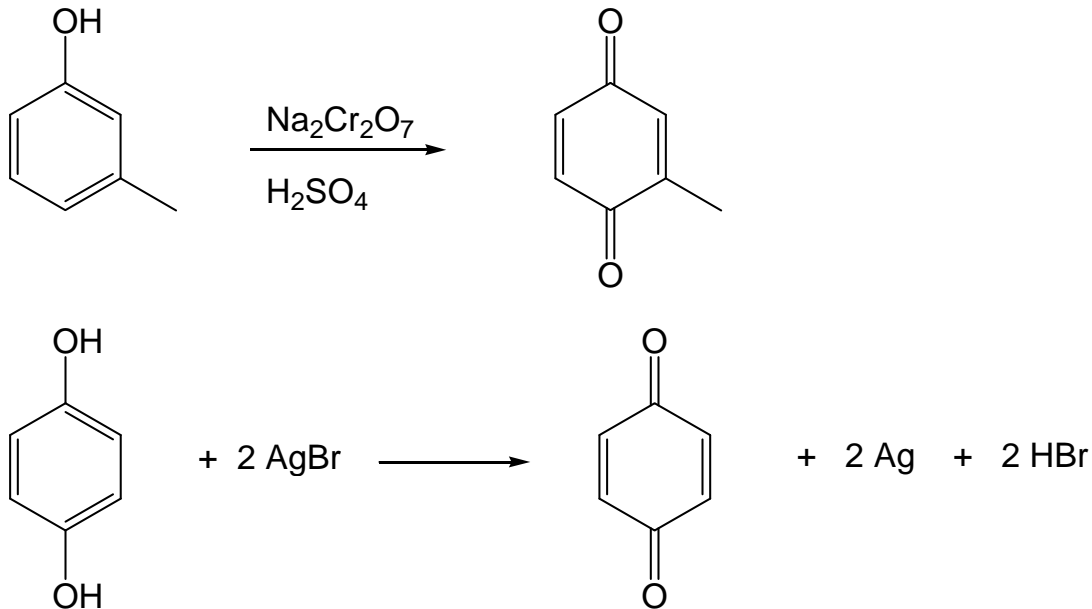


14. Reacciones de los fenoles



B) Algunas reacciones son **propias de fenoles**.

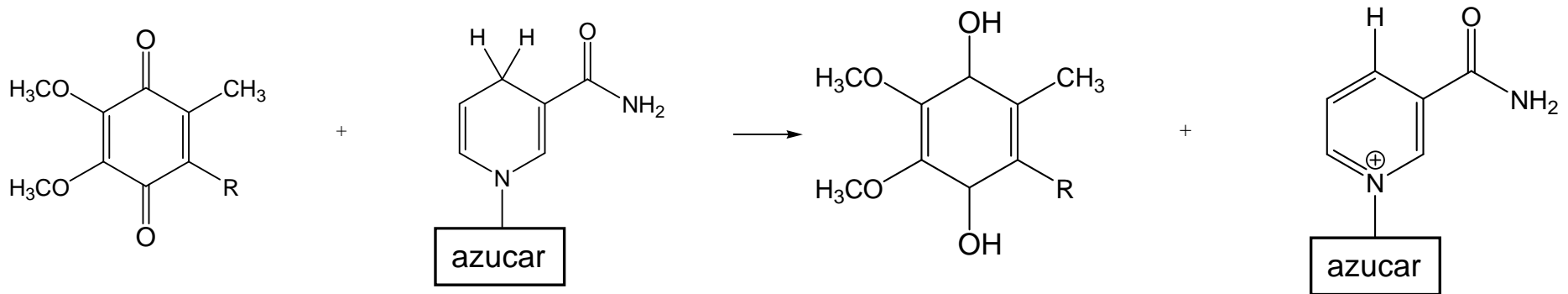
Oxidación a quinonas: 1,4-dicetonas.



La hidroxiquinona se utiliza como un revelador de películas. Reacciona con granos de AgBr que son sensibles a la luz y que da a la Ag un color negro.

14. Quinonas

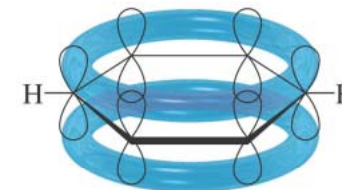
El coenzima Q es un oxidante que se encuentra en las mitocondrias.



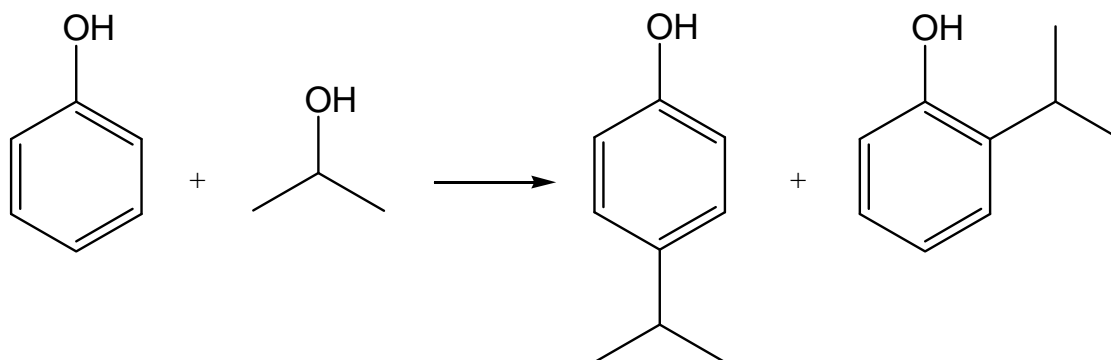
14. SEAr de fenoles

- Fenoles y fenóxidos son reactivos.
- Sólo un débil catalizador (HF) se requiere para la reacción de Friedel-Crafts.
- La tribromación ocurre sin catalizador.
- Incluso reacciona con CO_2 : la síntesis industrial del ácido salicílico, que posteriormente se transforma en aspirina consiste en la carboxilación del ión fenóxido.

14. SEAr de fenoles

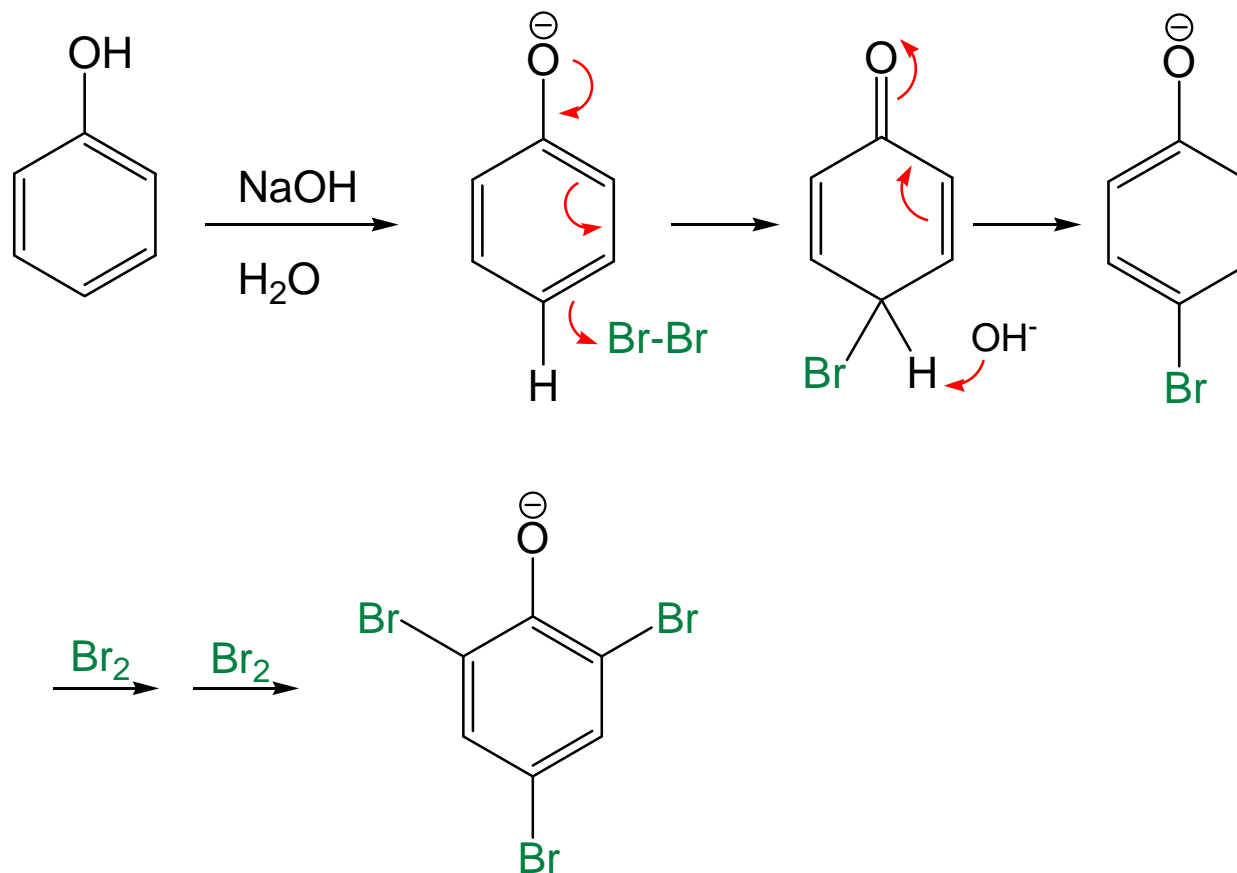
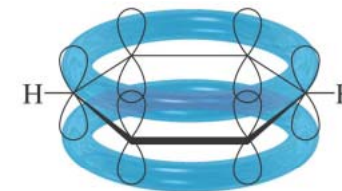


- Fenoles y fenóxidos son reactivos.



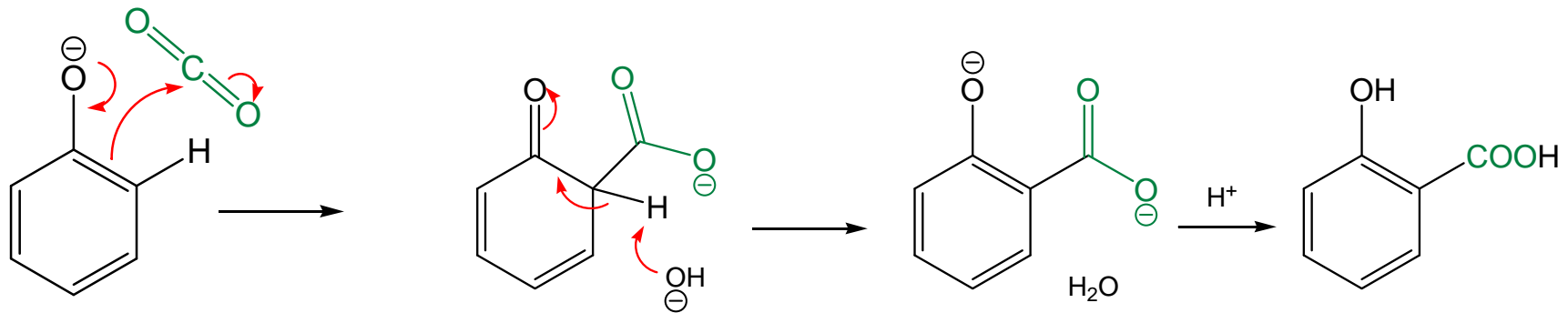
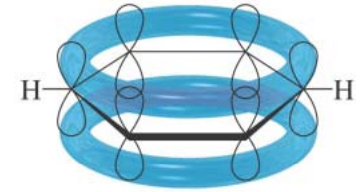
- Sólo un débil catalizador (HF) se requiere para la reacción de Friedel-Crafts.

14. SEAr de fenoles



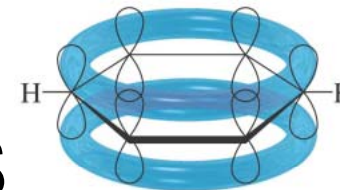
La tribromación ocurre sin catalizador.

14. SEAr de fenoles



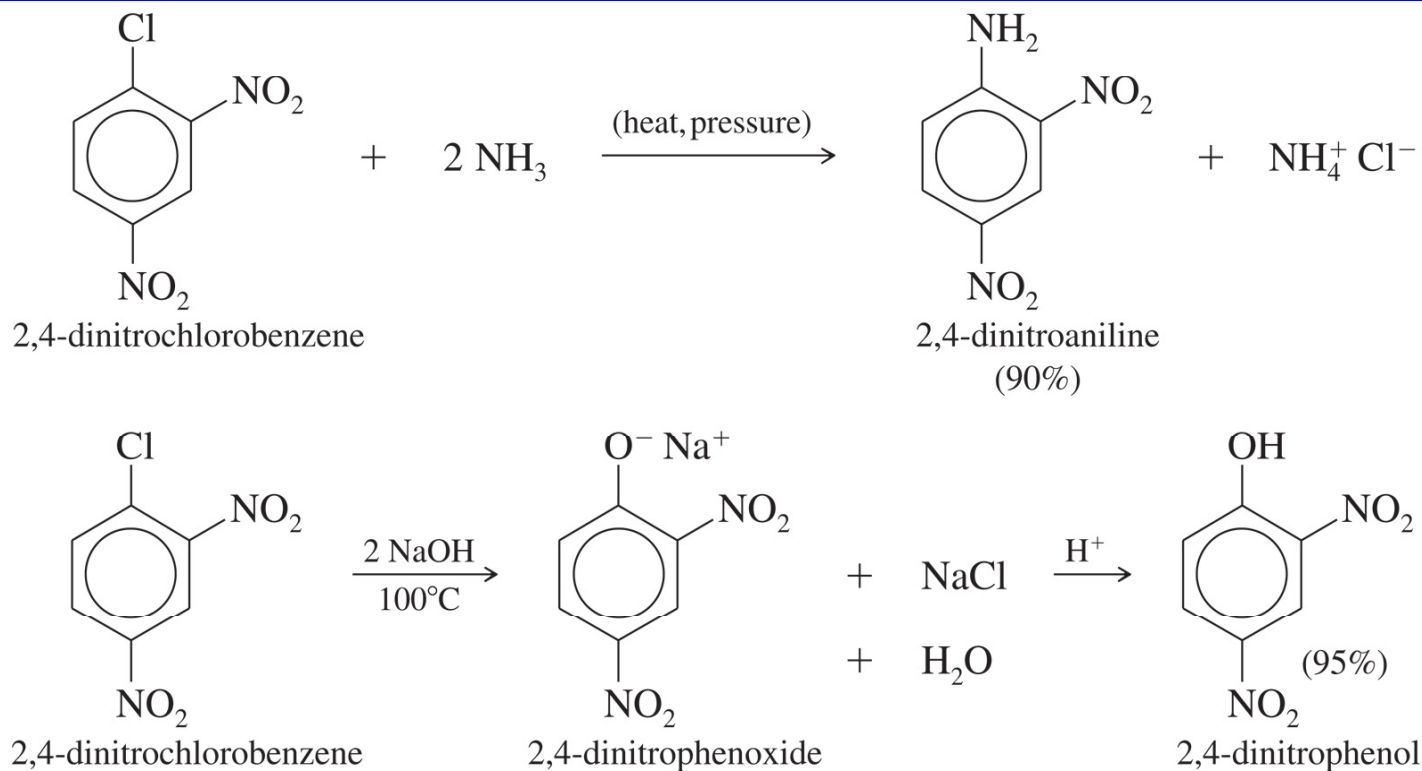
Los iones fenóxido reaccionan con CO_2 : la síntesis industrial del ácido salicílico, que posteriormente se transforma en aspirina consiste en la carboxilación del ión fenóxido.

Tema 16. REACCIONES DE COMPUESTOS AROMÁTICOS



1. Sustitución Electrónica Aromática (SEAr)
2. Halogenación del benceno
3. Nitración del benceno
4. Sulfonación del benceno
5. Nitración del tolueno
6. Sustituyentes activadores orto- y para- orientadores
7. Sustituyentes desactivadores meta- orientadores
8. Sustituyentes halogenados
9. Efecto de múltiples sustituyentes sobre la SEAr
10. Alquilación de Friedel y Crafts
11. Acilación de Friedel-Crafts
12. Reacciones de Adición
13. Reacciones de las cadenas laterales
14. Reacciones de los fenoles

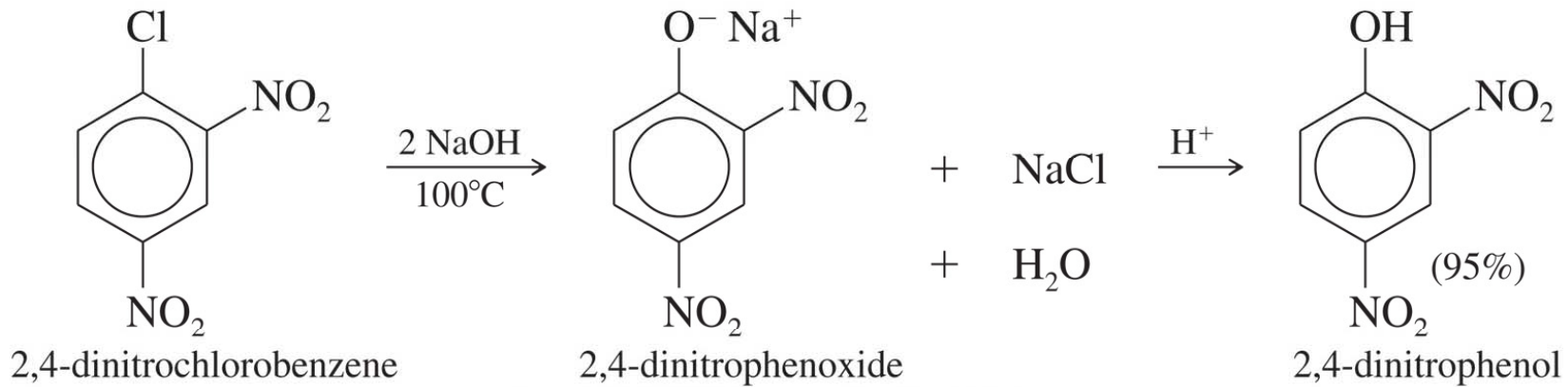
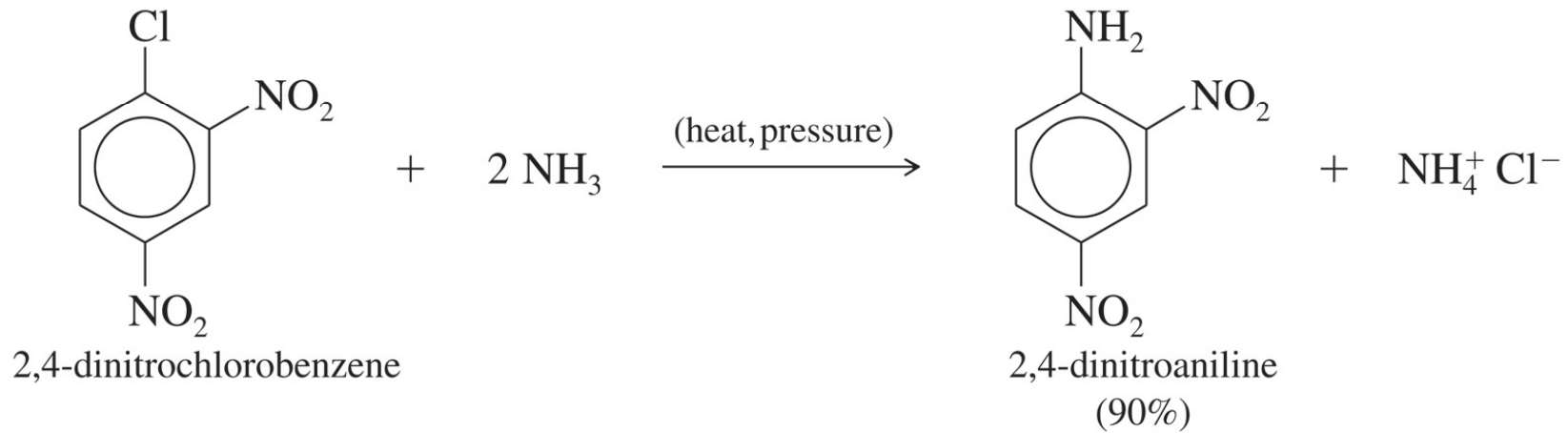
Sustitución Nucleófila Aromática (S_NAr).



Un nucleófilo reemplaza un grupo saliente del anillo aromático.

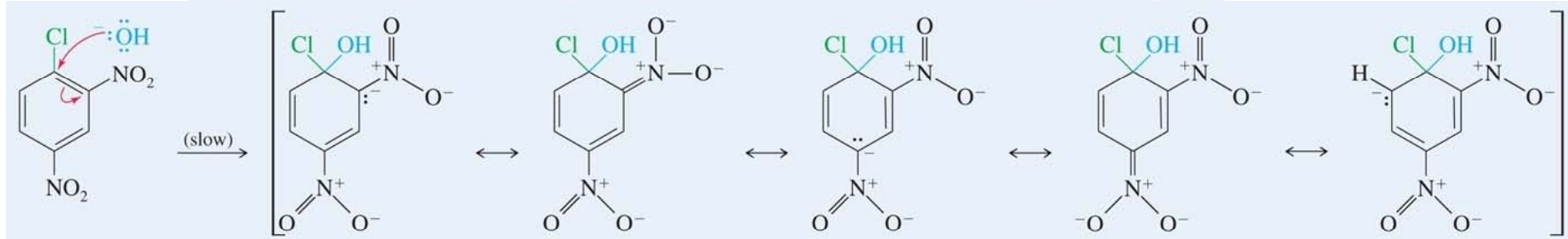
Los sustituyentes electroattractores activan el anillo para la sustitución nucleófila.

Ejemplos de sustitución nucleófila

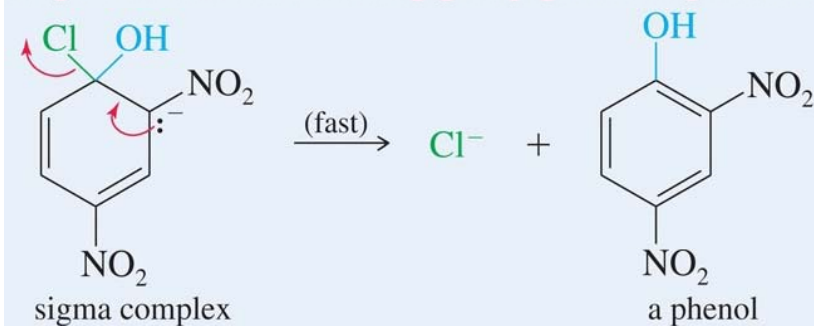


Mecanismo de Adición-Eliminación

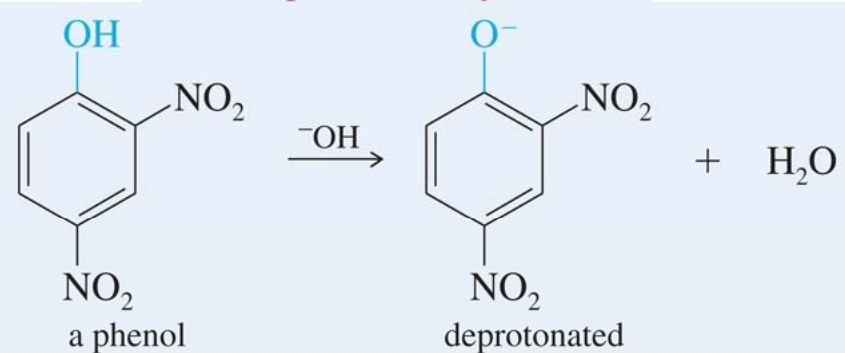
Step 1: Attack by the nucleophile gives a resonance-stabilized sigma complex.



Step 2: Loss of the leaving group gives the product.



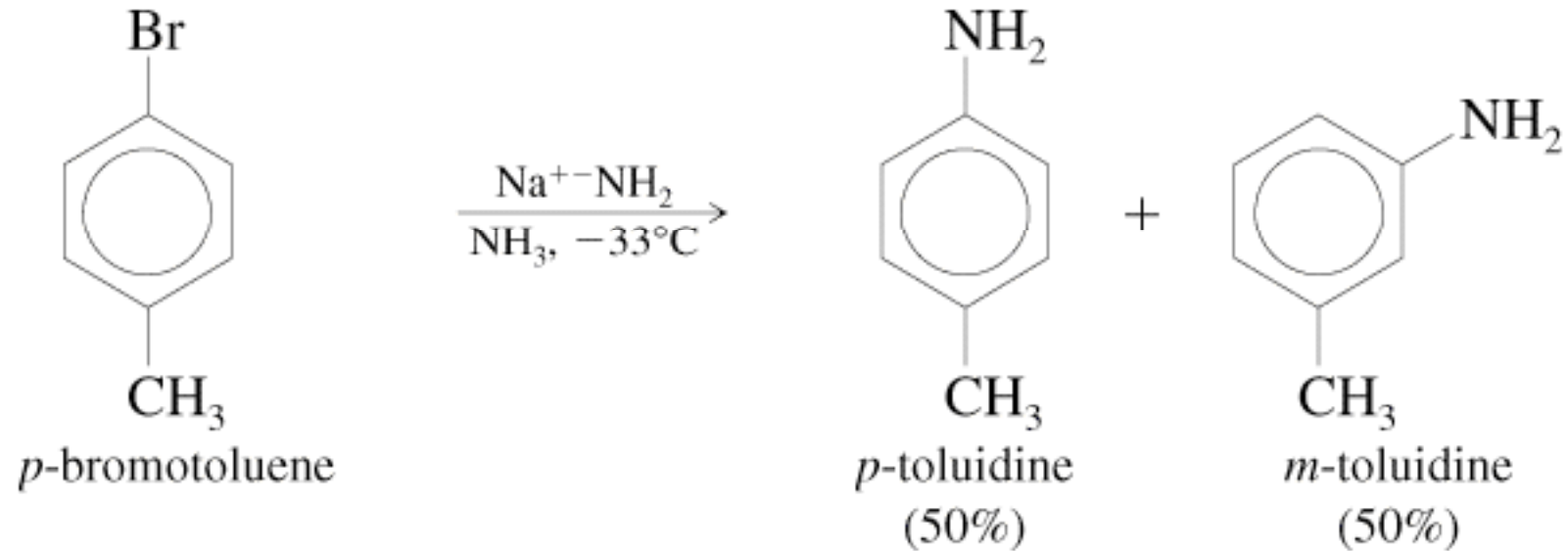
Step 3: This product (a phenol) is acidic, and is deprotonated by the base.



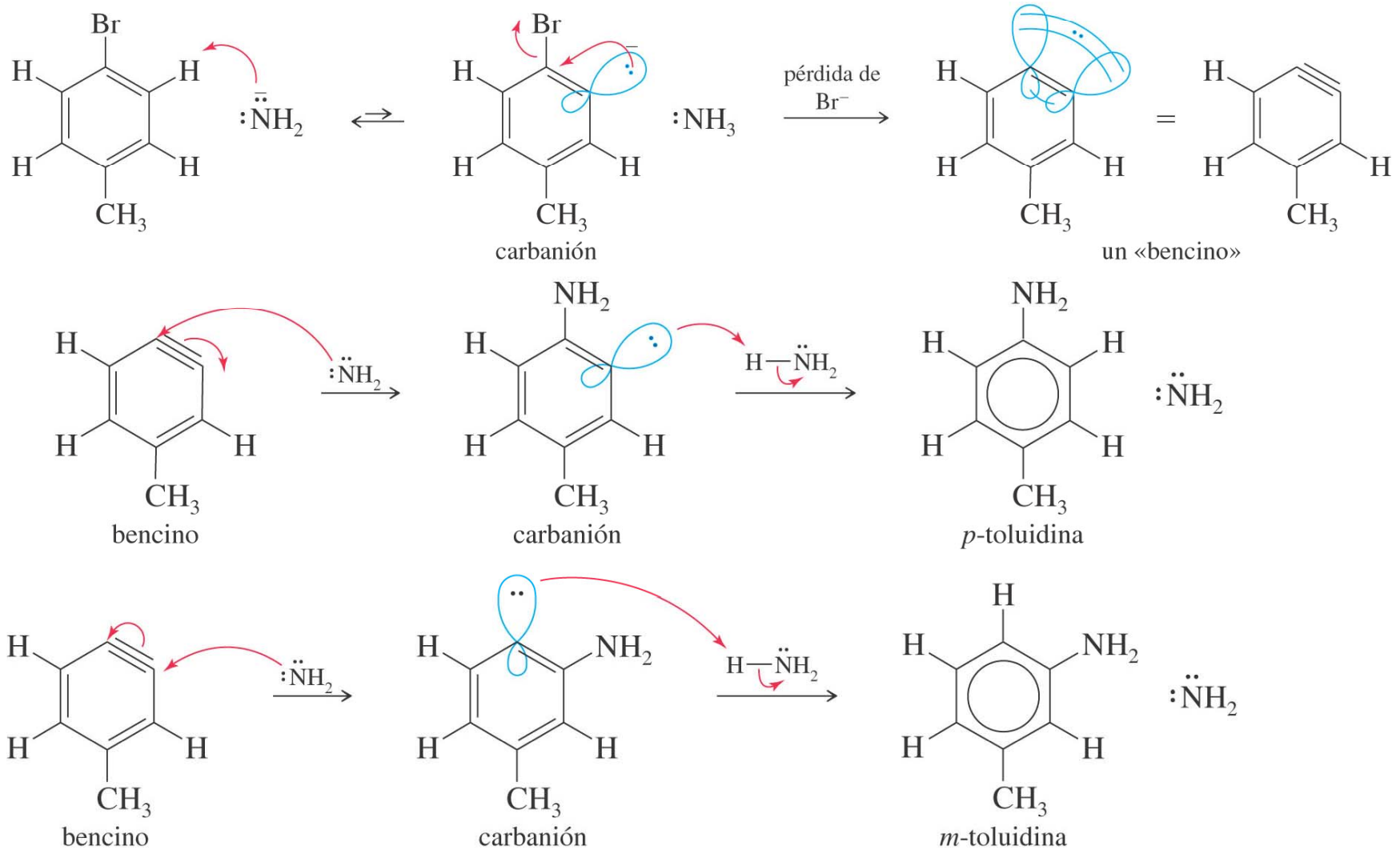
After the reaction is complete, acid would be added to reprotonate the phenol.

Mecanismo de la Bencina

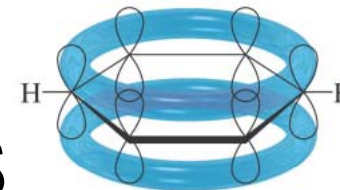
- El reactivo es el halobenceno sin grupos electroattractores en el anillo.
- Se usa una base fuerte como NaNH_2 .



Intermedio de la Bencina



Tema 16. REACCIONES DE COMPUESTOS AROMÁTICOS



Las imágenes utilizadas para la preparación de este tema proceden de dos libros de Química Orgánica:

- *L.G. Wade, Organic Chemistry, 6ª Ed. Pearson International, 2005*
- *K.P.C. Vollhardt, Organic Chemistry, 4ª Ed, Freeman 2003*