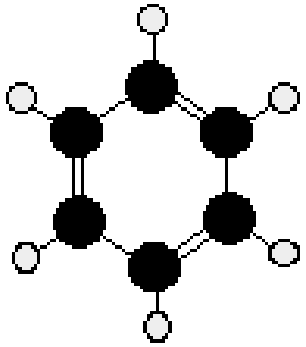
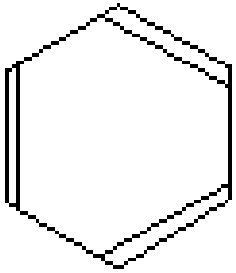
UNIDAD 4

AROMATICIDAD Y SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA

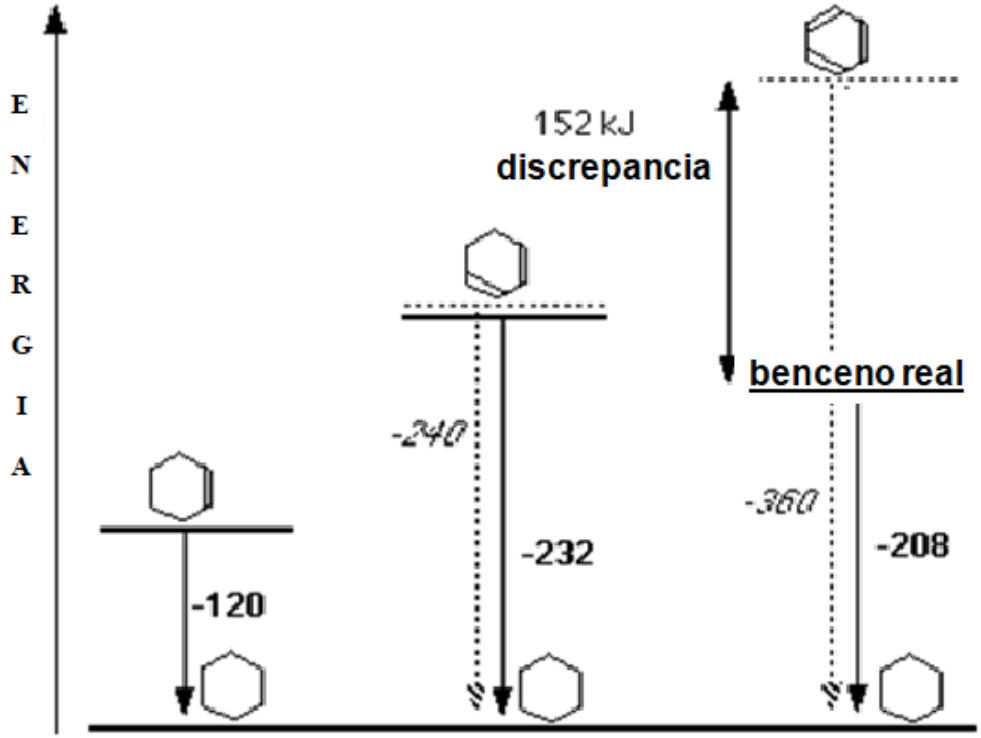
BENCENO

C_6H_6 Kekule



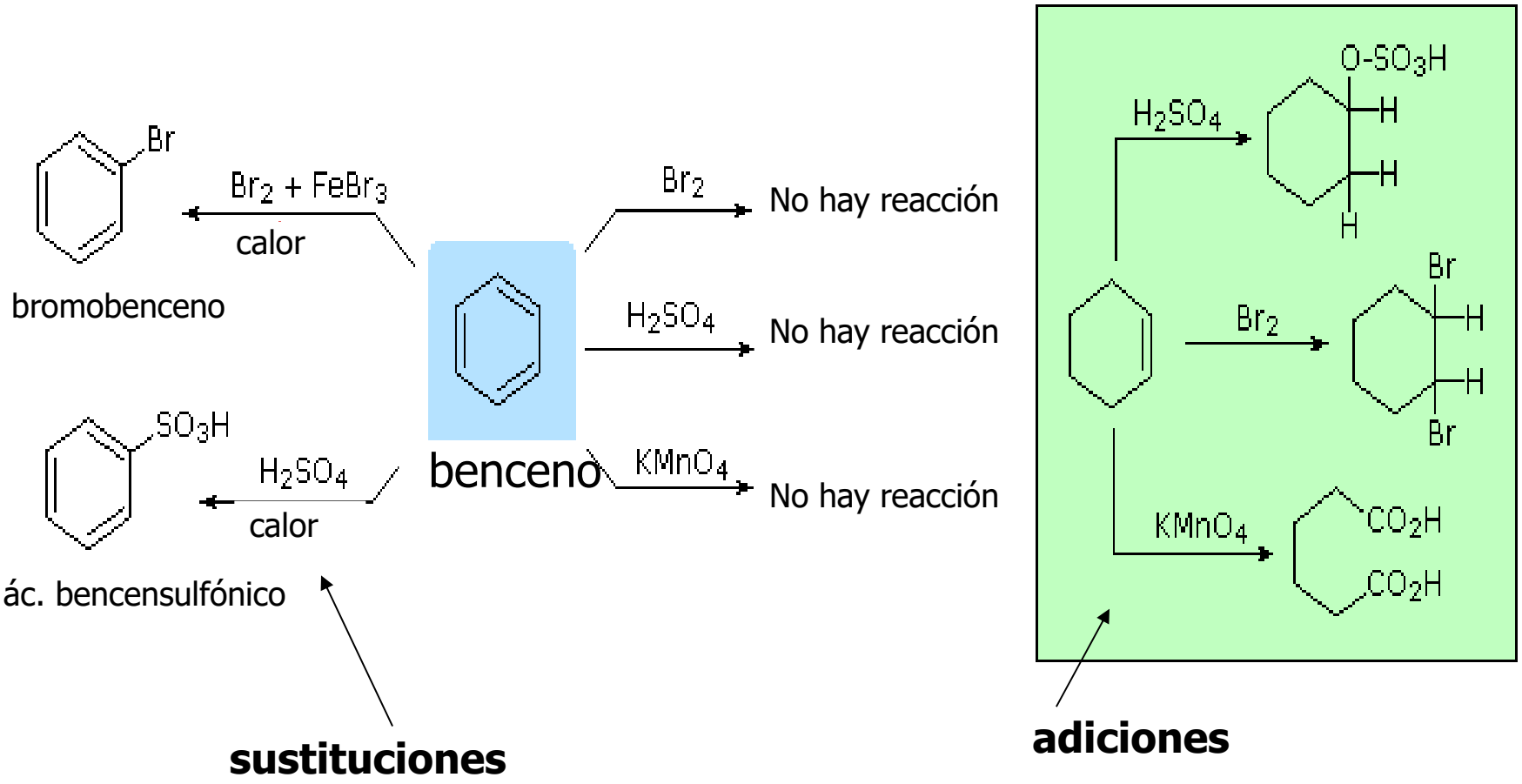


El benceno es mucho más estable que lo que cabría esperar de la estructura propuesta por Kekule

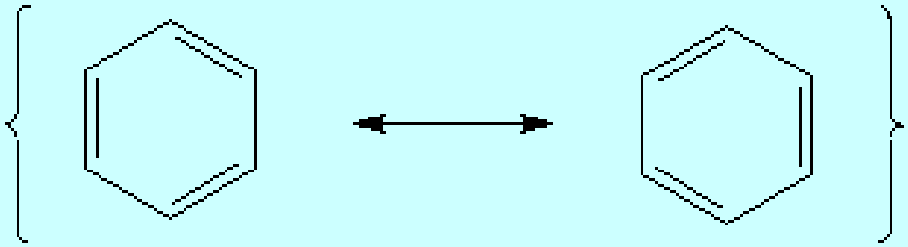


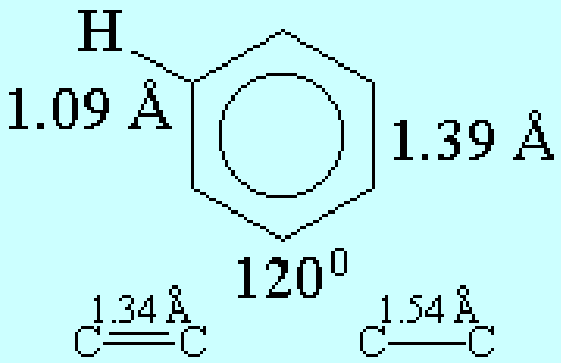
La hidrogenación del benceno libera mucha menos energía que la esperable

El benceno presenta una gran estabilidad química y propiedades diferentes a las sustancias con estructuras semejantes



Resonancia del Benceno



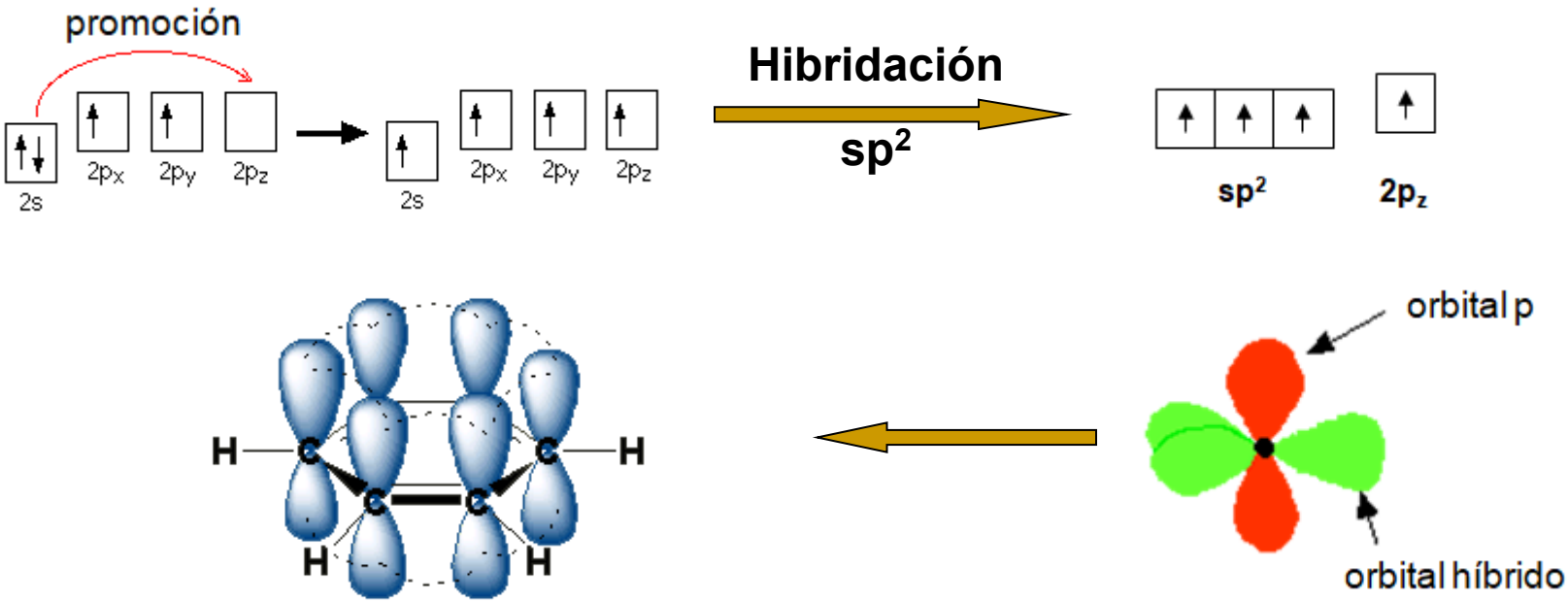


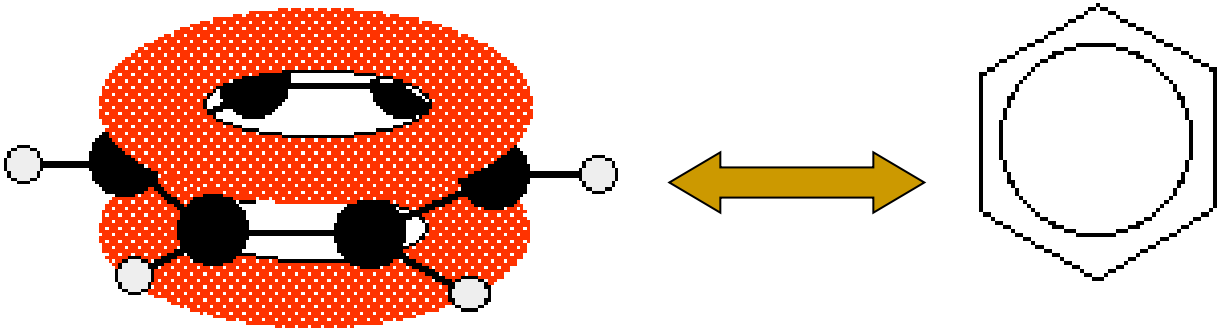
La distancia carbono-carbono en el benceno es intermedia entre la de un enlace simple y uno doble. Esto también es explicado cualitativamente por las formas resonantes.

La estructura del benceno se explica como un híbrido de resonancia entre dos estructuras equivalentes

La igual contribución de las dos formas resonantes al híbrido explica por qué los enlace C-C del benceno tienen la misma longitud.

Benceno y Teoría del enlace-valencia



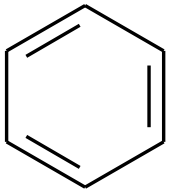


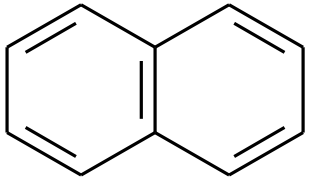
Estabilidad debida a la deslocalización de los electrones del anillo (aromaticidad)

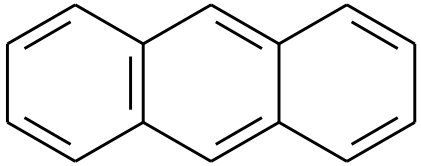
Regla de Hückel

En 1931, E. Hückel, mediante cálculos teóricos, estableció que los anillos **planos** que tienen (4n + 2) electrones π poseen una alta estabilidad termodinámica (alta energía de resonancia). Esta propiedad se denomina ***aromaticidad***

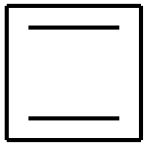
Aromáticos (6, 10, 14 electrones π)

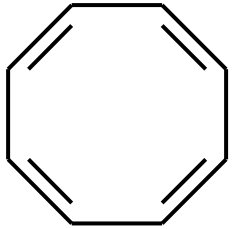






No aromáticos 4, 8 electrones π, etc.





Regla de Hückel

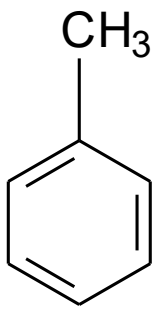
Un sistema conjugado cerrado (cíclico) es aromático si:

1) es plano

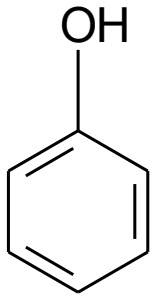
2) contiene 4n + 2 electrones π

Nomenclatura de compuestos derivados del benceno

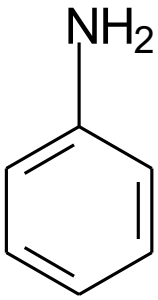
a) Nombres triviales



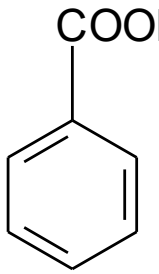
Tolueno



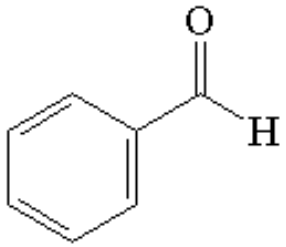
Fenol



Anilina



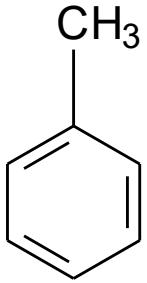
Ácido benzoico



Benzaldehído

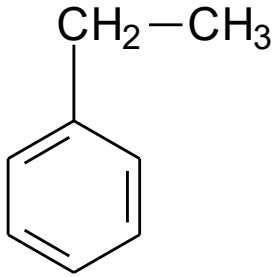
b) Sistemática

Se nombra el sustituyente presente y se termina con la palabra **benceno**

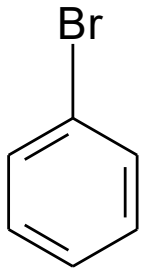


metilbenceno

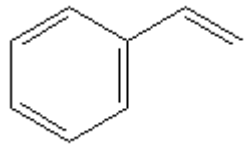
(tolueno)



etilbenceno

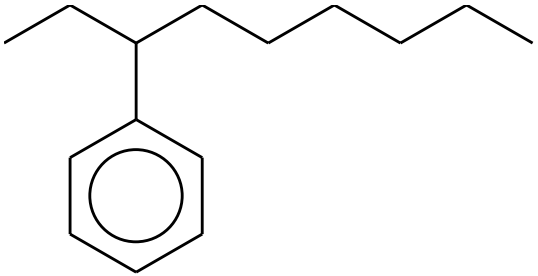


bromobenceno

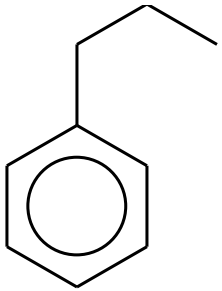


Etenilbenceno
Vinilbenceno
(estireno)

c) Como sustituyente (si el largo de la cadena es mayor de 6 átomos de carbono)

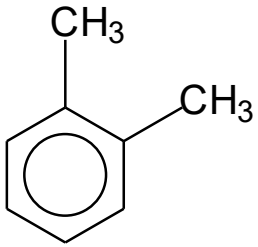


3-fenilnonano

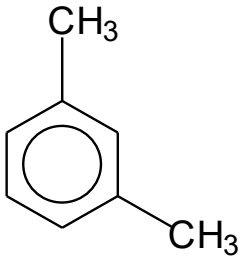


(n)-propilbenceno

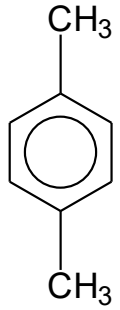
d) Nomenclatura orto (o), meta (m) y para (p) (sólo para derivados bencénicos disustituidos)



o-dimetilbenceno
1,2-dimetilbenceno
o-xileno

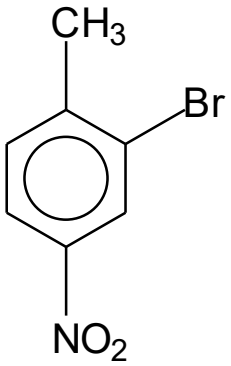


m-dimetilbenceno
1,3-dimetilbenceno
m-xileno

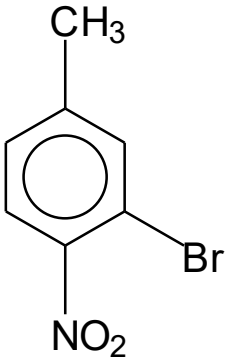


p-dimetilbenceno
1,4-dimetilbenceno
p-xileno

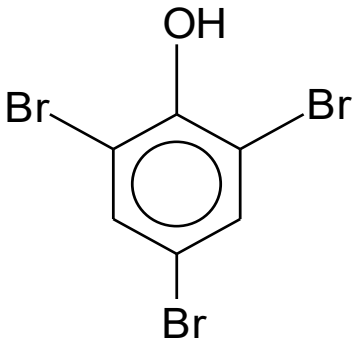
e) Más de dos sustituyentes. Se nombran por orden alfabético dándole la menor numeración a los sustituyentes presentes, o en base a un compuesto aromático de nombre trivial



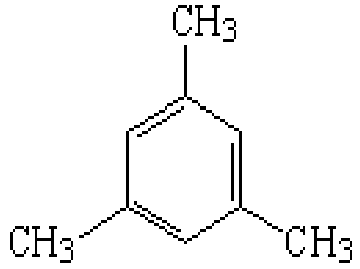
2-bromo-1-metil-4-nitrobenceno
ó 2-bromo-4-nitrotolueno



2-bromo-4-metil-1-nitrobenceno
ó 3-bromo-4-nitrotolueno



2,4,6-tribromofenol



1,3,5- trimetilbenceno
(mesitileno)

Propiedades físicas del Benceno

- Líquido incoloro
- Volátil
- Soluble en solventes orgánicos
- Inflamable
- Olor dulzón (aromático)
- Densidad: 0.8794
- Densidad de vapores: 2.70
- Punto de ebullición: 80 ºC
- Es retenido por el carbón activo
- Temperatura de autoinflamación: 580 °C
- Forma mezclas explosivas con el aire entre los límites de 1,4 y 8 por 100 en volúmen.

Propiedades físicas

Las propiedades físicas se relacionan con la **estructura molecular** y las **fuerzas intermoleculares**.

Fuerzas intermoleculares

Los hidrocarburos aromáticos presentan **baja polaridad**.

Predominan las **fuerzas de dispersión de London**.

La intensidad de estas fuerzas depende de la **masa molecular, la polarizabilidad y la estructura molecular**.

Fuerzas intermoleculares → propiedades físicas

SOLUBILIDAD

Compuestos **apolares e hidrofóbicos**.
Insolubles en agua y solubles en **solventes apolares**.

PUNTO DE EBULLICIÓN

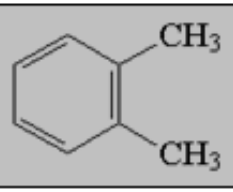
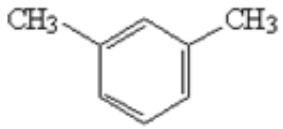
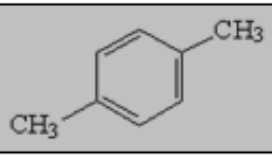
Aumenta, en general, al aumentar la masa molecular, debido al incremento de las fuerzas de dispersión.

	Punto de ebullición (°C)
Benceno C_6H_6	80
Tolueno $C_6H_5CH_3$	111
p-xileno $C_6H_4(CH_3)_2$	138

PUNTO DE FUSIÓN

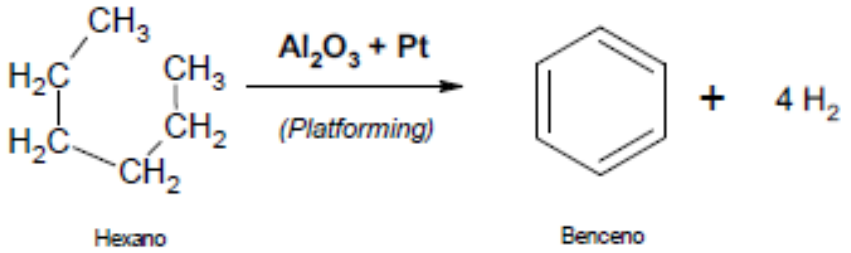
Los puntos de fusión **aumentan a medida que aumenta el peso molecular**.

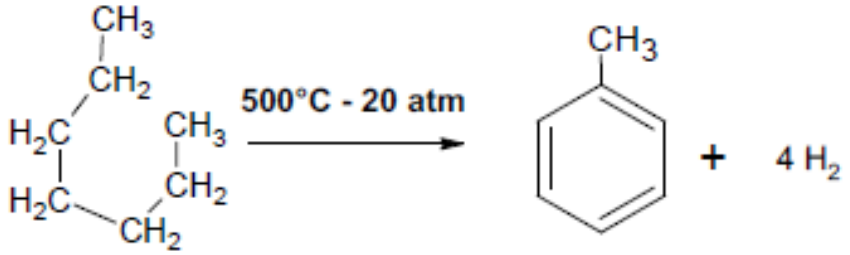
Los puntos de fusión también dependen de la simetría estructural de las moléculas. **Las moléculas mas simétricas tienen mayor punto de fusión que las asimétric**as.

	Punto de fusión (°C)
Benceno C_6H_6	5,5
Tolueno $C_6H_5CH_3$	-95
o-xileno 	-25
m-xileno 	-48
p-xileno 	-13,2

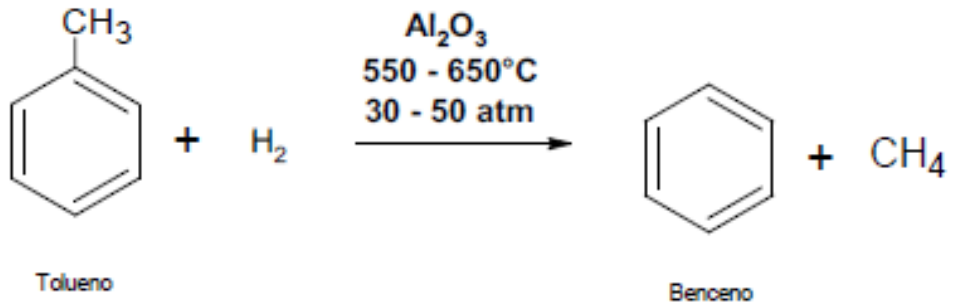
OBTENCIÓN INDUSTRIAL

* Reforming catalítico

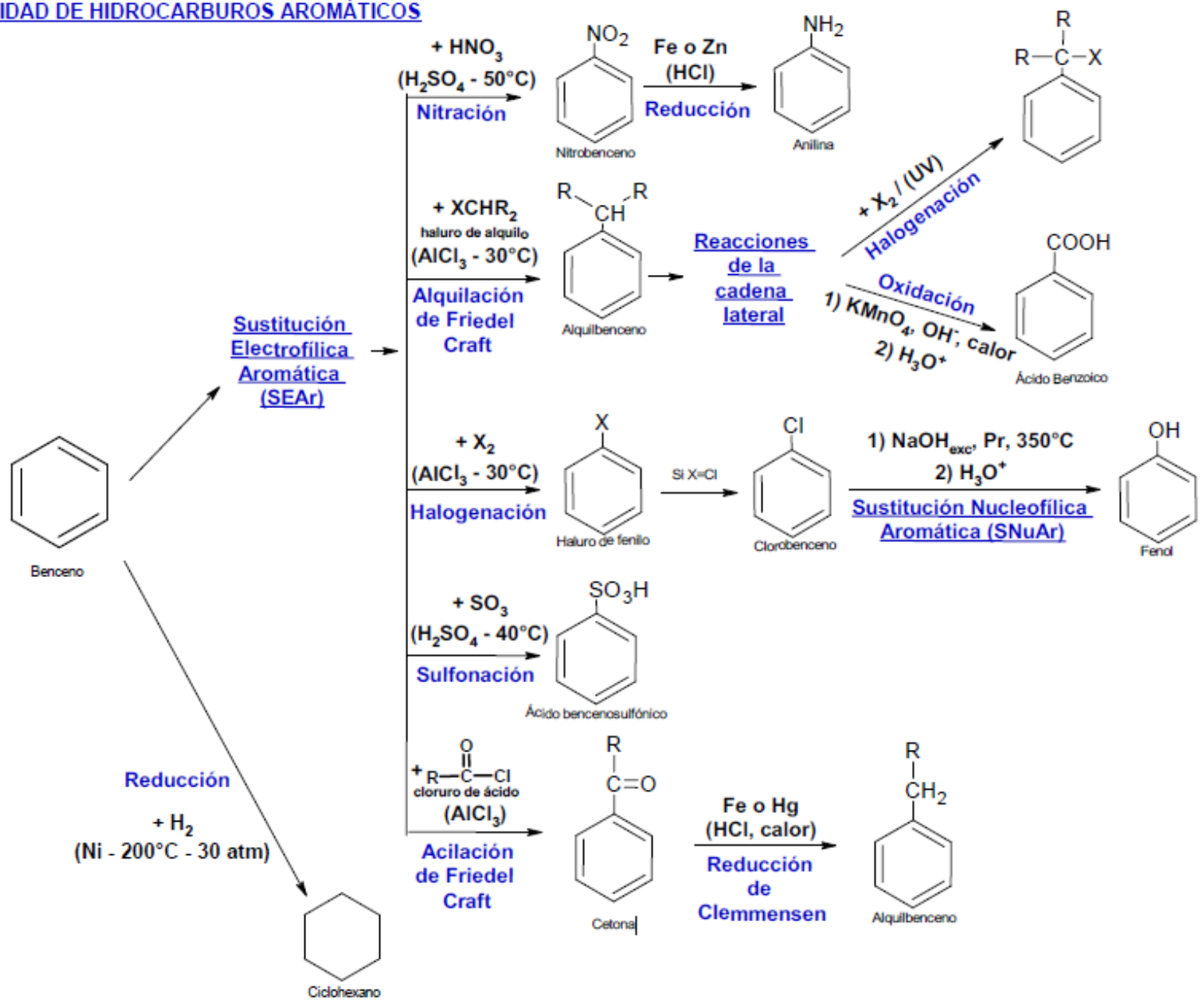




* Dealquilación



REACTIVIDAD DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS



Teoría de la sustitución electrofílica aromática

- El benceno, a pesar de su alta insaturación, no da reacciones de adición sino de sustitución

- En este tipo de reacciones se produce la sustitución de una especie unida al anillo aromático por otra especie electrofílica similar

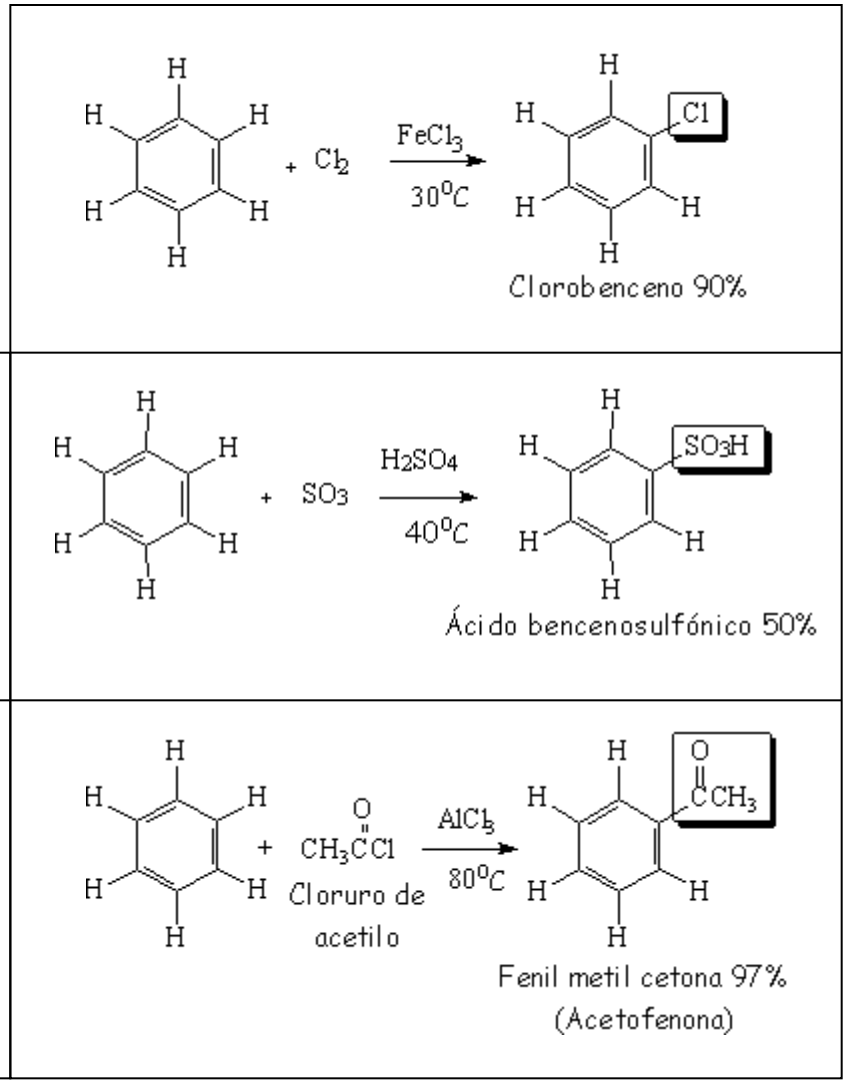
- El electrófilo que se desplaza comúnmente es **H^+**

- Las especies electrofílicas más comunes son **Br^+**;

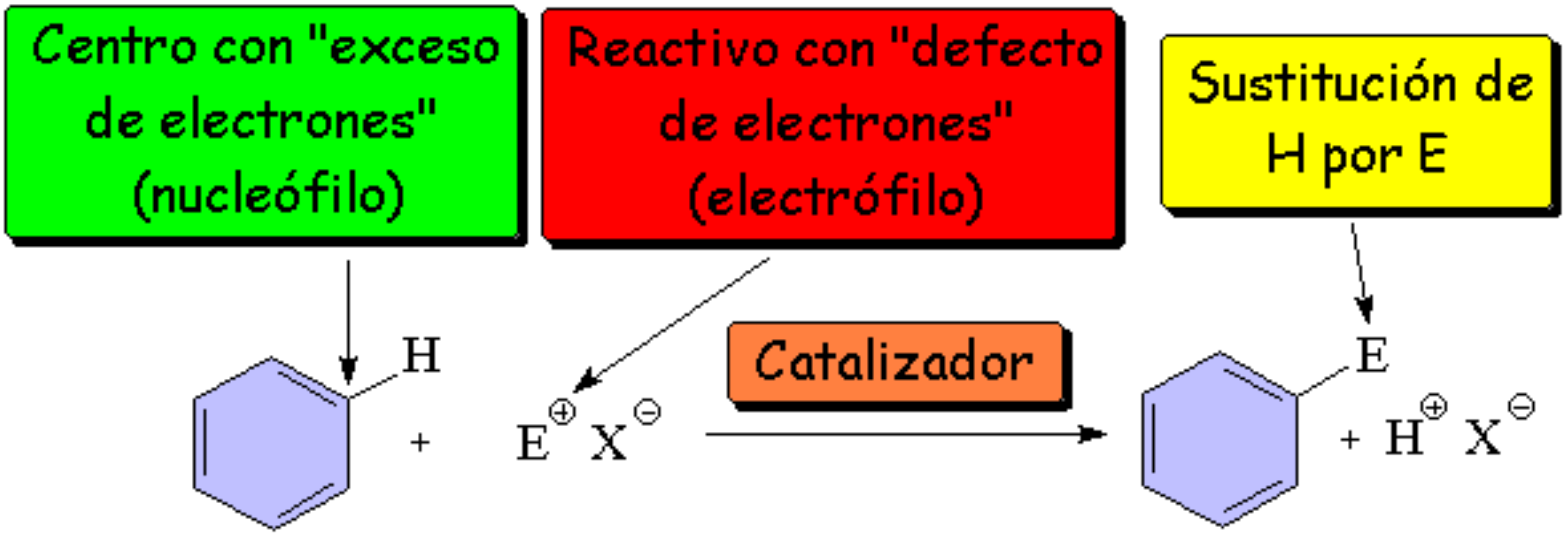
  SO_3 ; **NO_2^+** y **R^+**

SUSTITUCIÓN AROMÁTICA ELECTROFÍLICA

A pesar de su estabilidad excepcional, **el benceno y los compuestos aromáticos están lejos de ser inertes**



Sustitución Electrófila Aromática (SEA)

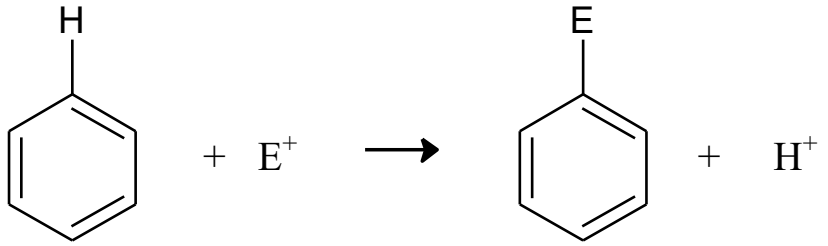


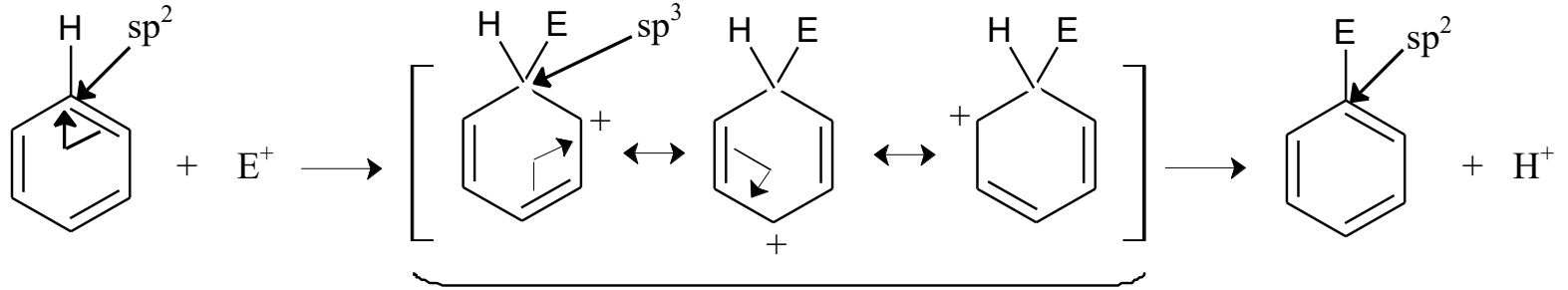
Un reactivo con defecto electrónico ataca a la nube π del benceno, rica en electrones, para dar un derivado de benceno (la aromaticidad no se pierde) en el que se ha sustituido un hidrógeno por una grupo funcional.

Mecanismo general

La reacción consiste en la *sustitución de un hidrógeno* unido al anillo aromático, el cual sale como *protón (H^+)*, por otro *electrófilo (E^+).*

Reacción general:





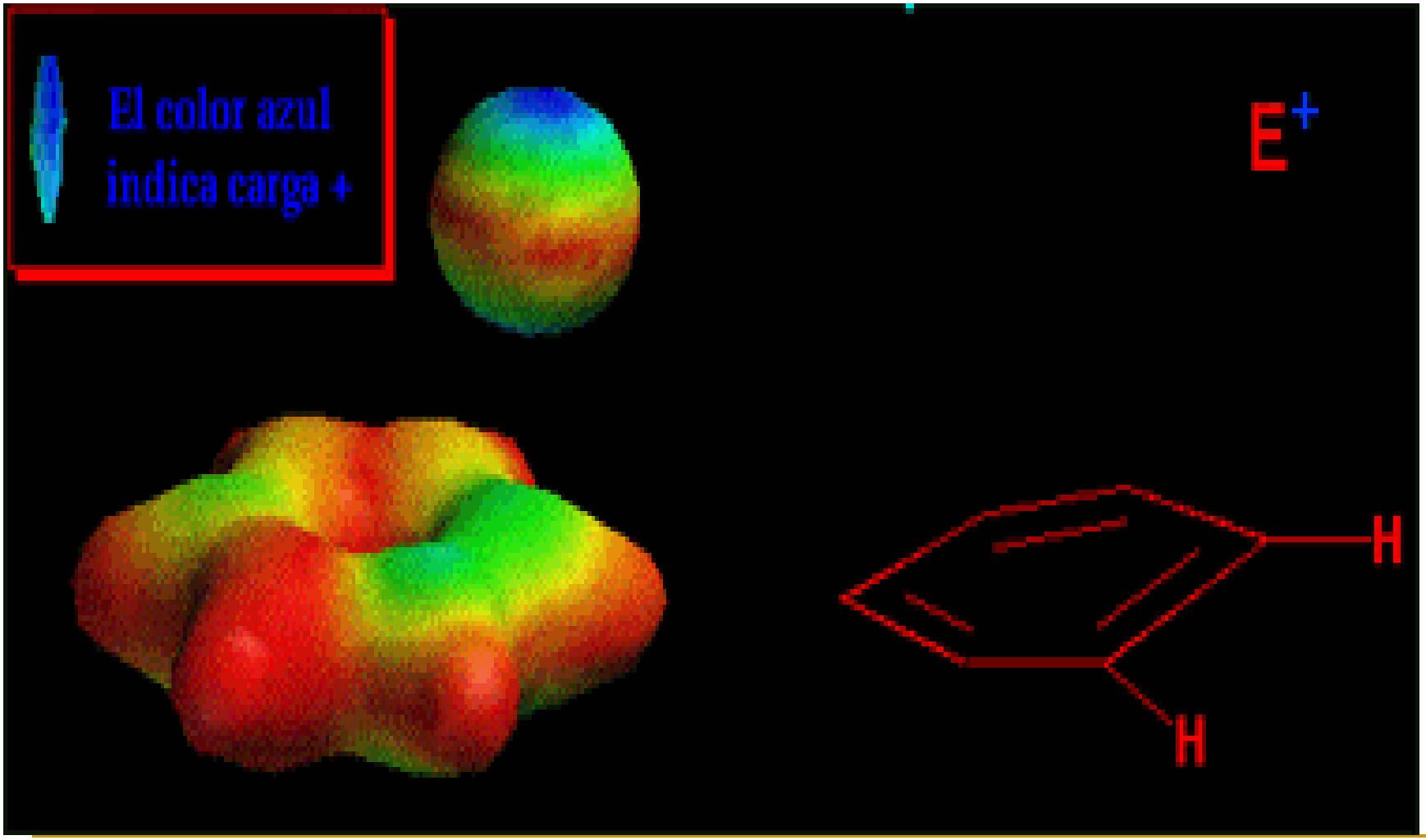
benceno
(sustrato)
(1)

Ión bencenonio o complejo σ
(intermedio)
(2)

benceno monosustituido
(producto)
(3)

Primera etapa: El electrófilo (E^+) se une al anillo aromático por enlace σ, usando dos electrones π, formándose el intermedio.

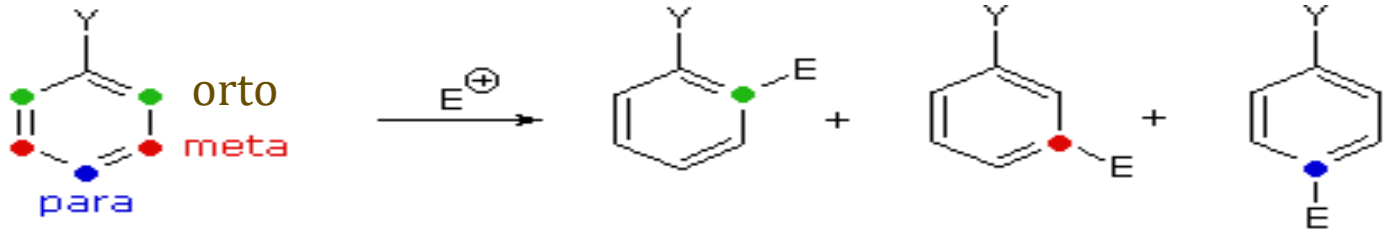
Segunda etapa: El intermedio pierde el hidrógeno, como protón. Los dos electrones que deja el H^+ vuelven al anillo, regenerándose el sexteto de electrones π.


El color azul indica carga +
E+
H
H

SUSTITUCIÓN AROMÁTICA ELECTROFÍLICA DE LOS DERIVADOS DEL BENCENO

ASPECTOS A TENER EN CUENTA EN LA SUSTITUCIÓN DE DERIVADOS DEL BENCENO

REACTIVIDAD	ORIENTACIÓN
¿Cómo es de rápida la reacción comparada con el benceno?	¿En qué posición entra el segundo grupo sustituyente?



Un benceno monosustituido

Isómero orto

Isómero meta

Isómero para

El resultado dependerá de la capacidad del grupo unido al benceno para estabilizar la carga positiva que se forma en el ión bencenonio

Efecto inductivo	Efecto mesómero o resonante

EFECTO INDUCTIVO

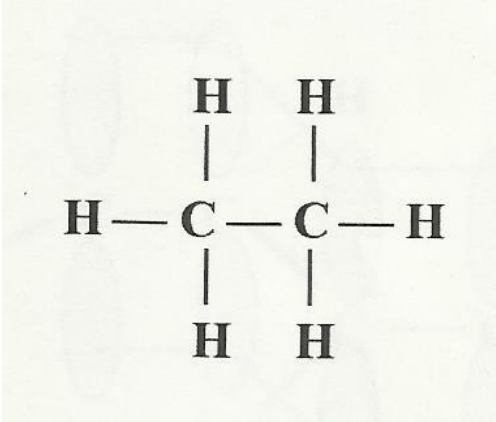
- El desplazamiento de la densidad electrónica de los enlaces σ de una molécula orgánica como consecuencia de la diferencia de electronegatividad de los átomos enlazados.

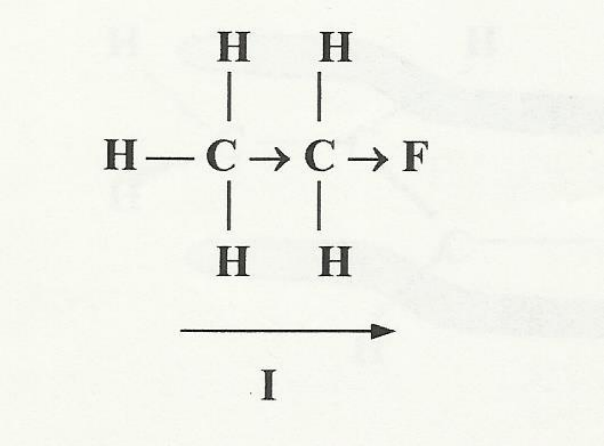
- Actúa a lo largo de la cadena carbonada

- Se debilita con la distancia

EFECTO DE GRUPOS ACEPTORES

- Grupos que atraen electrones (contienen átomos más electronegativos que H)
- Ejemplos: —F, —Cl, —NO_2, —NH_2, —OH...





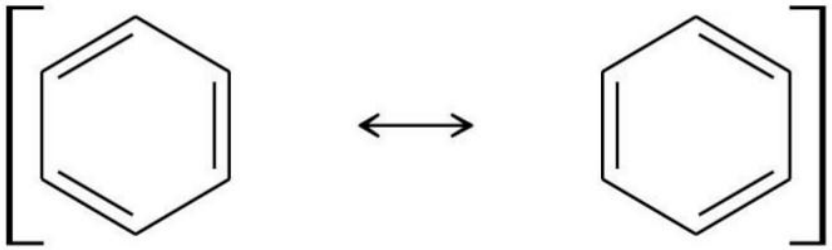
EFECTO DE GRUPOS DADORES

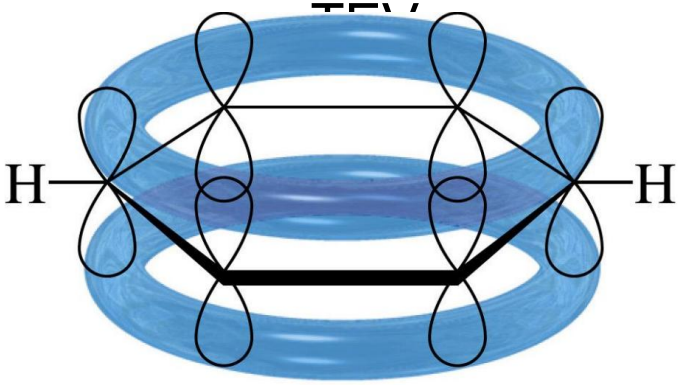
- Grupos que aportan electrones
- Ejemplos: –CH_3, –CH_2–CH_3, –$C(CH_3)$

EFECTO MESÓMERO O DE RESONANCIA

- Deslocalización de electrones π en moléculas con dobles enlaces conjugados.
- En el benceno
- hay resonancia
- no hay efecto mesómero (nube π extendida y uniformemente distribuida)

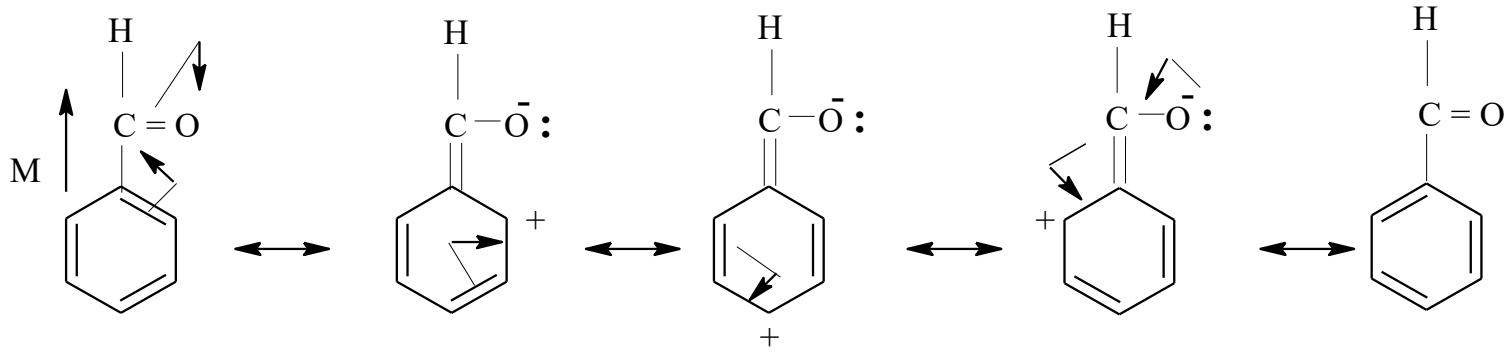
Teoría de la Resonancia



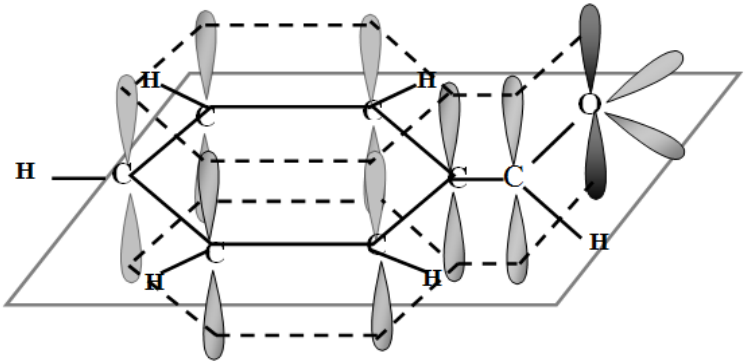


EFECTO MESÓMERO EN BENZALDEHÍDO

- Teoría de la Resonancia

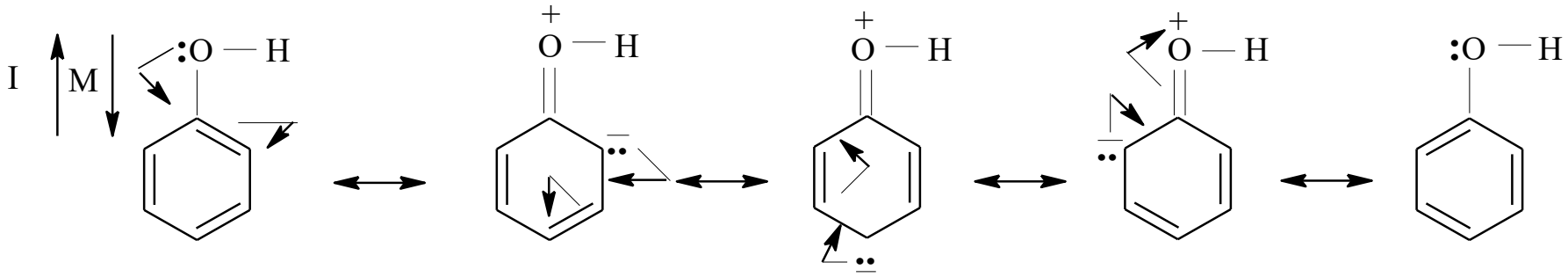


- TEV



- La nube π es más extensa que en benceno (no distribuida uniformemente)
- CHO ejerce efecto mesómero aceptor.
- Mayor densidad electrónica en O.
- Menor densidad electrónica en posiciones o-p

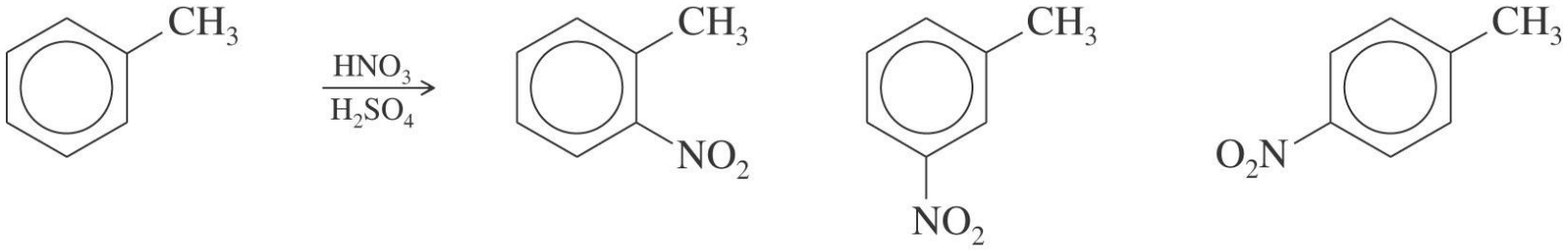
EFECTO MESÓMERO EN FENOL



- OH ejerce efecto mesómero dador

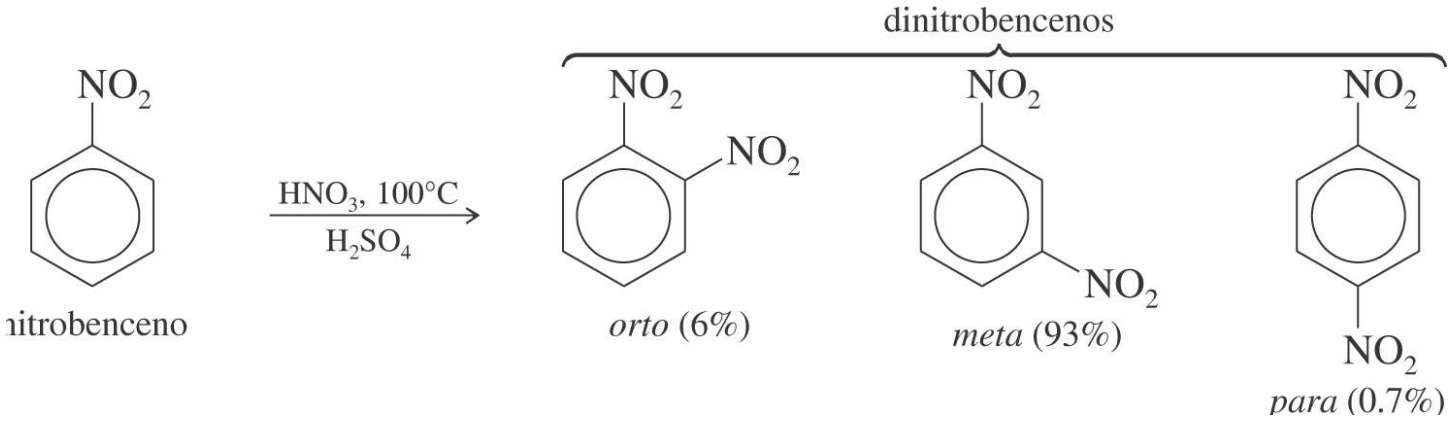
Nitración del tolueno

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. Los productos mayoritarios son los isómeros *orto* y *para*.



tolueno — *o*-nitrotolueno (60%) — *m*-nitrotolueno (4%) — *p*-nitrotolueno (36%)

Nitración del nitrobenceno



nitrobenceno — *orto* (6%) — *meta* (93%) — *para* (0.7%)

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

Efectos de los grupos sustituyentes

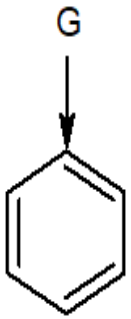
Al sustituyente presente se lo clasifica de acuerdo a cómo influye sobre la reactividad y la orientación:

Según su influencia sobre la reactividad del compuesto frente al electrófilo atacante

- ***Activante*** (favorece la SE)
- ***Desactivante*** (desfavorece la SE)

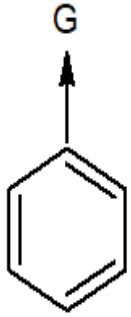
Según su influencia sobre la orientación para la entrada de un segundo sustituyente

- ***Orientador a orto y para*** (favorece la SE en esas posiciones)
- ***Orientador a meta*** (favorece la SE en esa posición)



G cede densidad electrónica al anillo.
Los electrones π del anillo están más disponibles que en benceno sin sustituyente.

Mayor reactividad que benceno frente a un reactivo electrofílico (E^+)



G quita densidad electrónica al anillo.
Los electrones π del anillo están menos disponibles que en benceno sin sustituyente.

Menor reactividad que benceno frente a un reactivo electrofílico (E^+)

Según los resultados experimentales se ha concluido que:

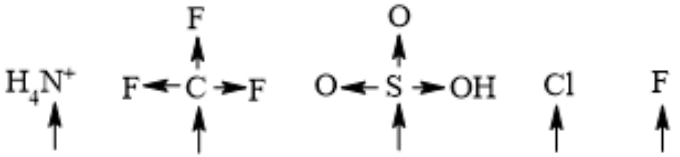
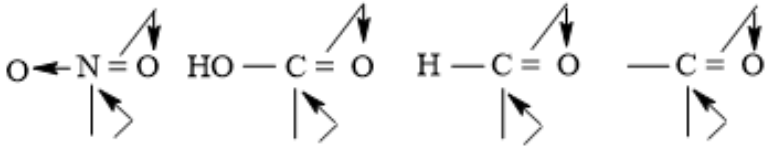
–Los sustituyentes Activantes son orientadores a orto- y para-

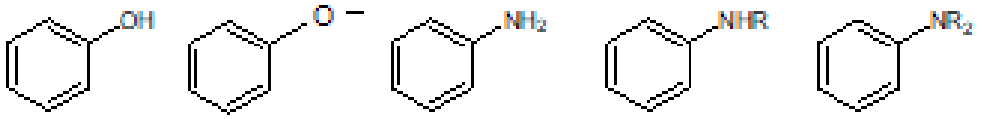
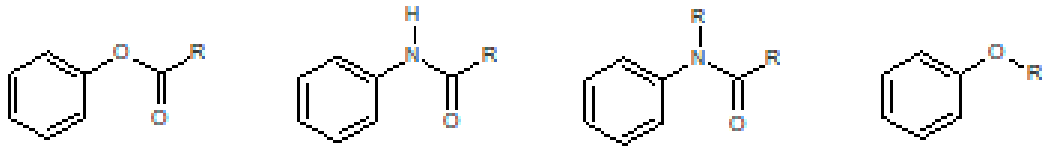
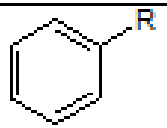
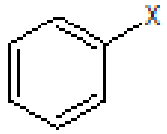
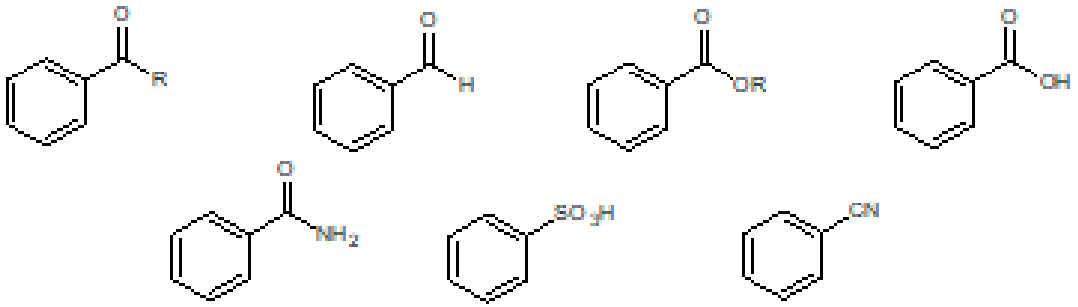
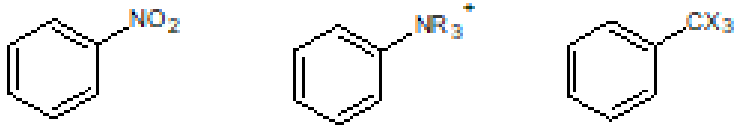
–Los sustituyentes Desactivantes son orientadores a meta-

–Los Halógenos son desactivantes y orientadores a orto- y para (excepción de las dos reglas anteriores).

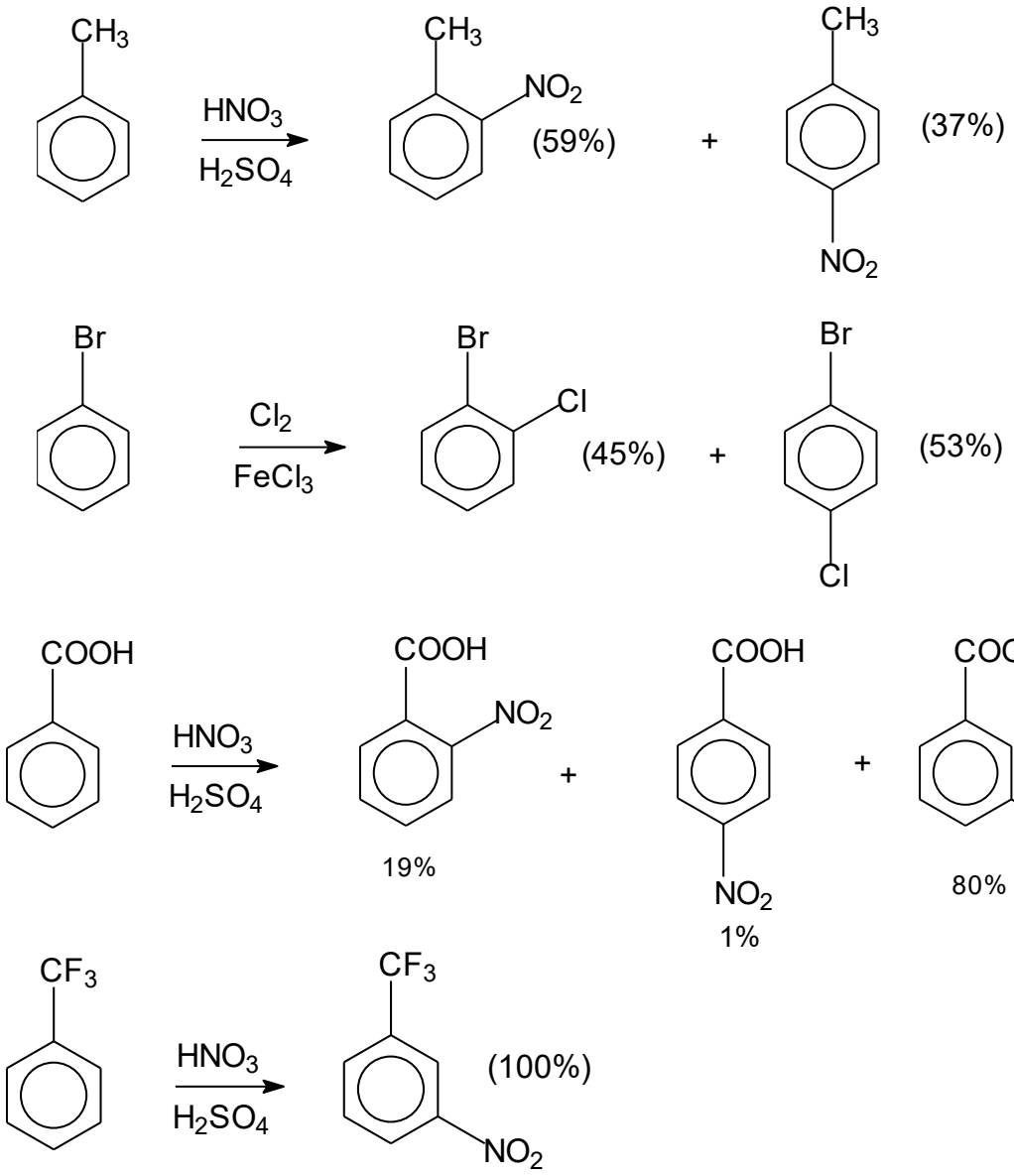
-Un grupo desactivante, desactiva todas las posiciones, pero desactiva más las posiciones orto y para.

-Un grupo activante activa todas las posiciones, pero activa más las posiciones orto y para.

Grupos que atraen electrones	Por efecto inductivo	
	Por efecto mesómero	 *Grupos del tipo -X = Y, donde Y es más electronegativo que carbono*
Grupos que ceden electrones	Por efecto inductivo	 *(Grupos alquilo)*
	Por efecto mesómero	 *Grupos que poseen dos electrones sin compartir en el átomo que va unido al anillo*

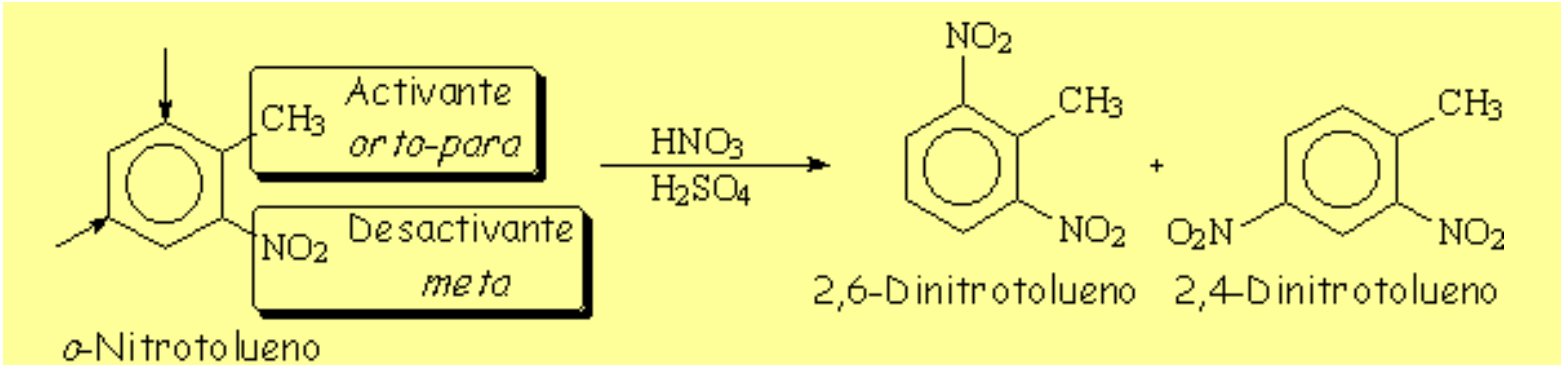
LISTADO DE ACTIVADORES Y DESACTIVADORES POR CATEGORÍA		
Activadores **Fuertes**		**Directores *orto-para***
Moderados		
Débiles		
Desactivadores **Débiles**		
Moderados		**Directores *meta***
Fuertes		

Ejemplos

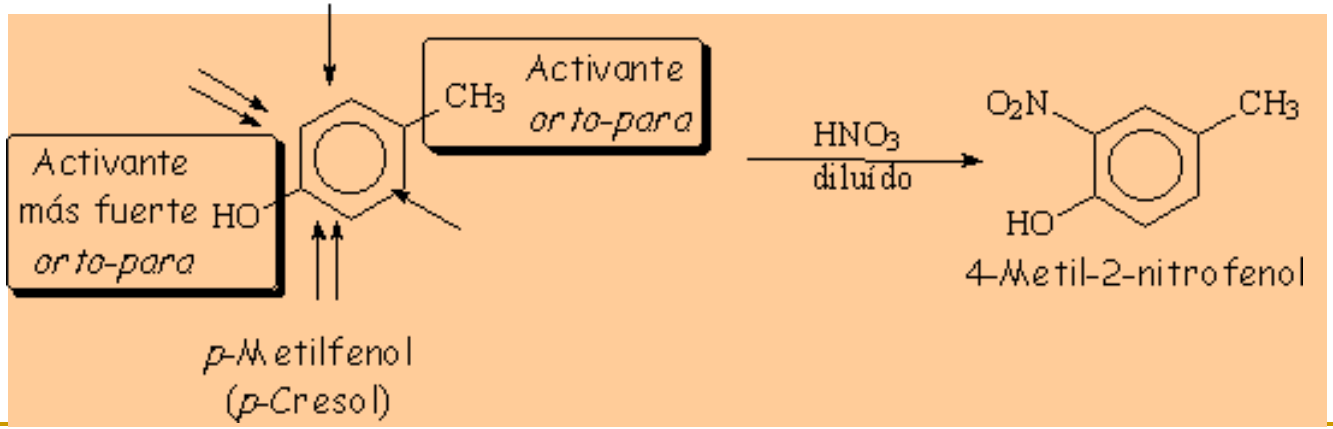

CH3
HNO3
H2SO4
CH3
NO2
(59%)
+
CH3
NO2
(37%)
Br
Cl2
FeCl3
Br
Cl
(45%)
+
Br
Cl
(53%)
COOH
HNO3
H2SO4
COOH
NO2
19%
+
COOH
NO2
1%
+
COOH
NO2
80%
CF3
HNO3
H2SO4
CF3
(100%)
NO2

SUSTITUCIÓN AROMÁTICA ELECTROFÍLICA DE LOS POLIDERIVADOS DEL BENCENO

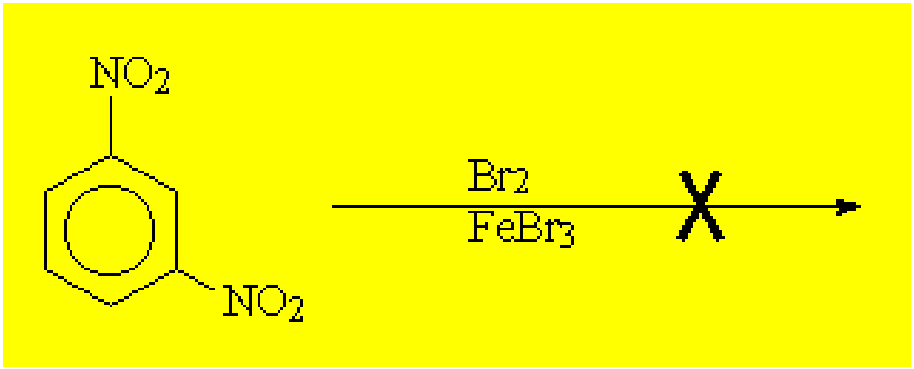
Si dos sustituyentes orientan a la misma posición, esa será la que se sustituya:



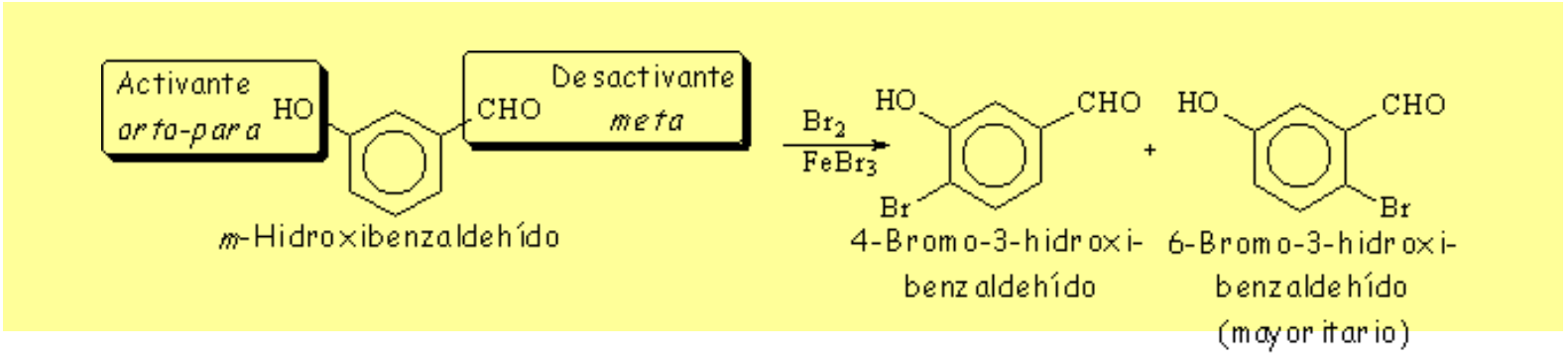
Si dos sutituyentes tienen en conflicto sus efectos directores, el grupo más activante será el que gane la partida:



Si existen dos sustituyentes desactivantes, independientemente de su posición, la tercera sustitución puede ser muy difícil o imposible:



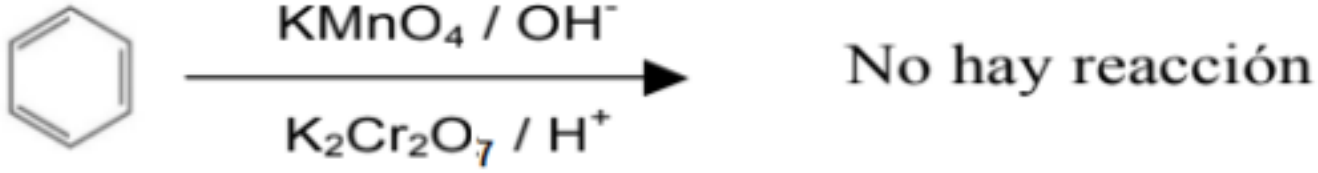
Si dos grupos están en disposición relativa meta, la tercera sustitución no tiene lugar en la posición que queda entre ellos puesto que es la más impedida estéricamente:



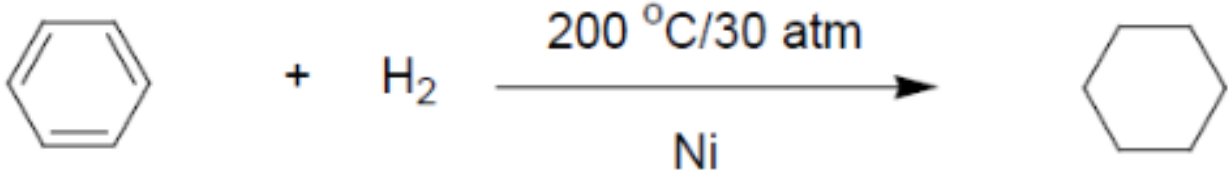
El **impedimento estérico** en SEAr es la dificultad que tiene el electrófilo para atacar ciertas posiciones del anillo aromático porque hay **grupos voluminosos cerca** que “bloquean” básicamente el acceso

Reacciones redox

Reacciones de oxidación

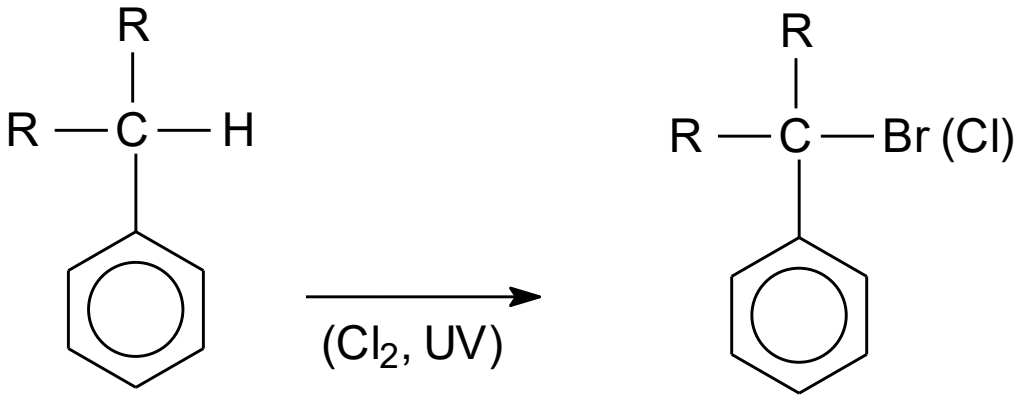


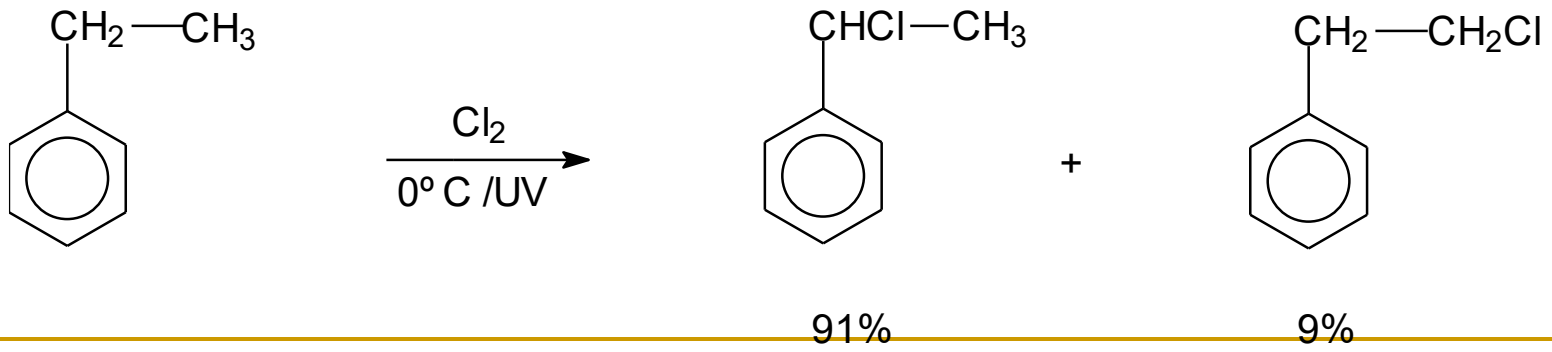
Reacciones de reducción



Algunas reacciones de cadenas laterales

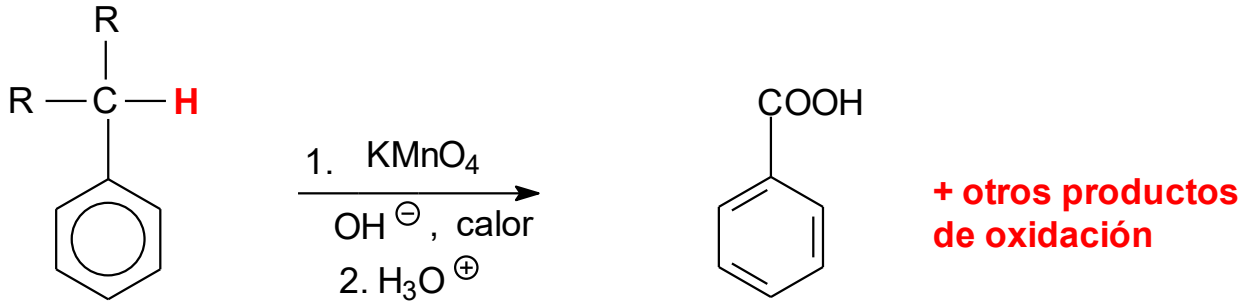
Halogenación



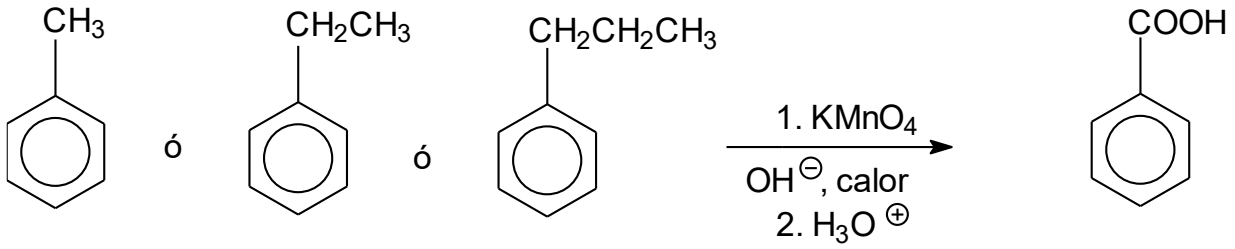


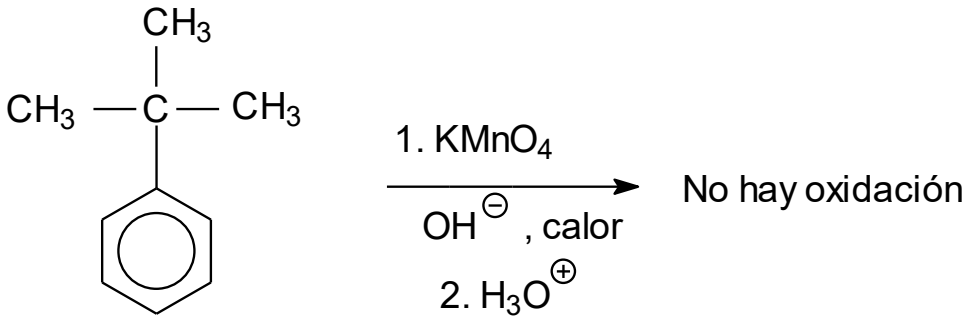
Oxidación

En cadenas laterales **con al menos 1 enlace** C - H



así





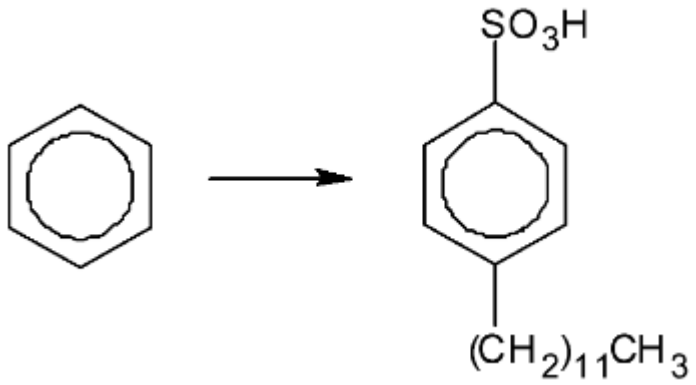
Reducción del grupo nitro

Conversión de un grupo NO_2, orientador *meta*, en NH_2 orientador *orto-para*



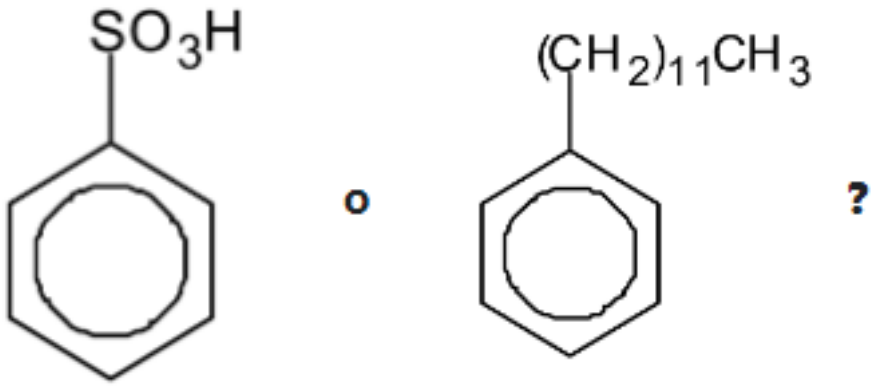
Síntesis de compuestos aromáticos

Síntesis de ácido p-dodecilbensulfónico a partir de benceno



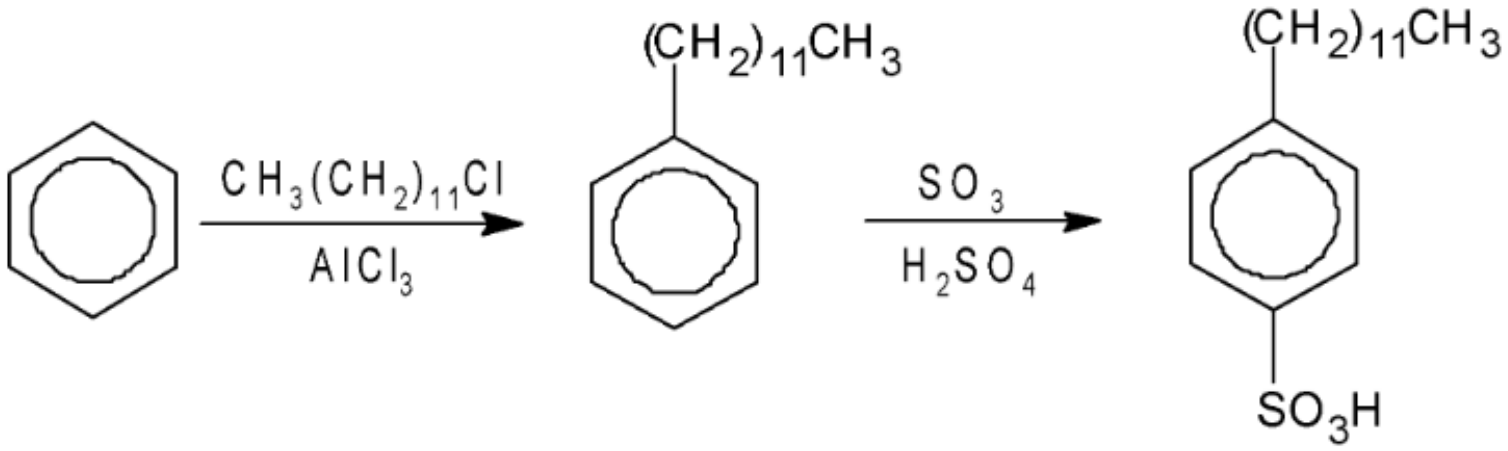
Estrategia de síntesis

1.- ¿Se puede partir de



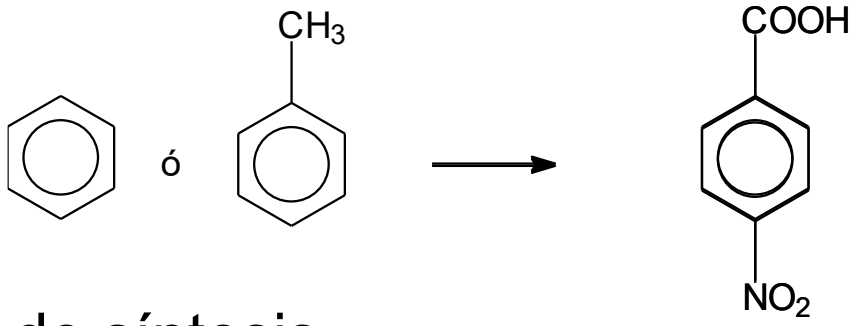
El análisis de los grupos presentes indica que, uno de ellos, es un orientador orto-para: ($CH_2)_{11}CH_3$ y el otro, es un orientador meta: SO_3H

Luego, el esquema de la síntesis es:



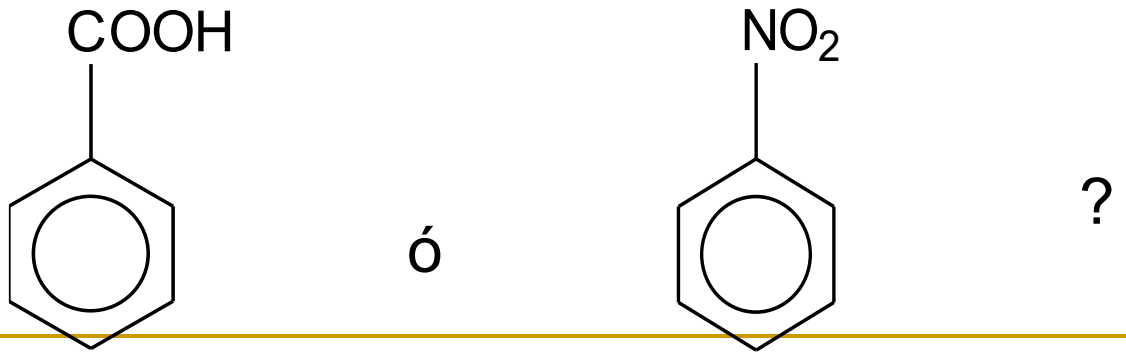
Síntesis de compuestos aromáticos

Síntesis de **ácido p-nitrobenzoico** a partir de benceno o tolueno



Estrategia de síntesis

1.- ¿Se puede partir de

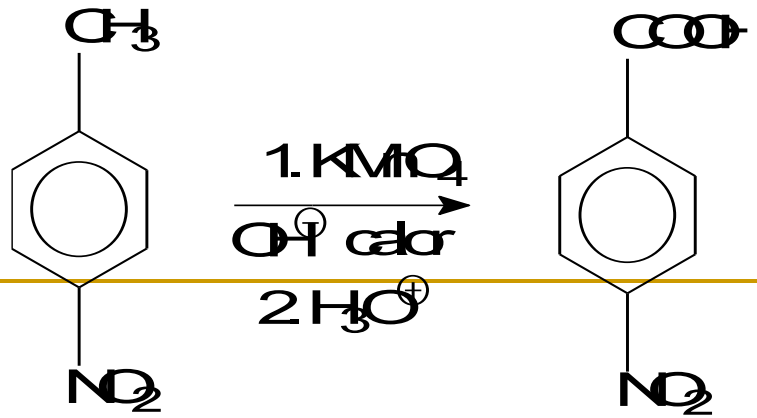


?

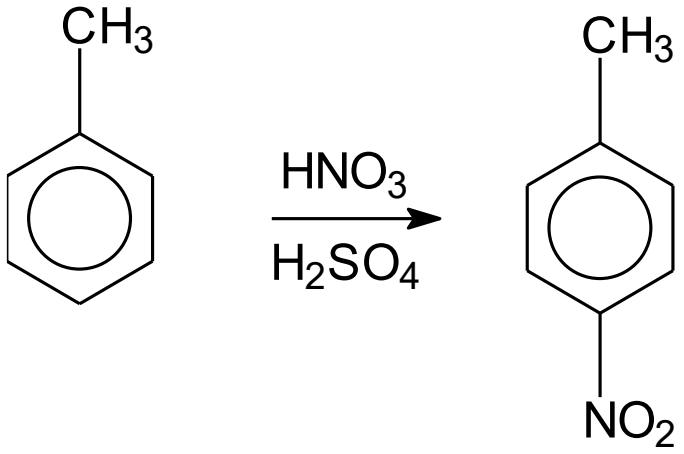
La respuesta es no, ya que en cada uno de ellos hay un sustituyente orientador a la posición **meta (COOH y NO_2)**

Como en el producto ambos sustituyentes están en la posición **para,** por lo menos **uno de ellos,** inicialmente era un **orientador orto-para** que después sufrió una transformación química, transformándose en un orientador meta

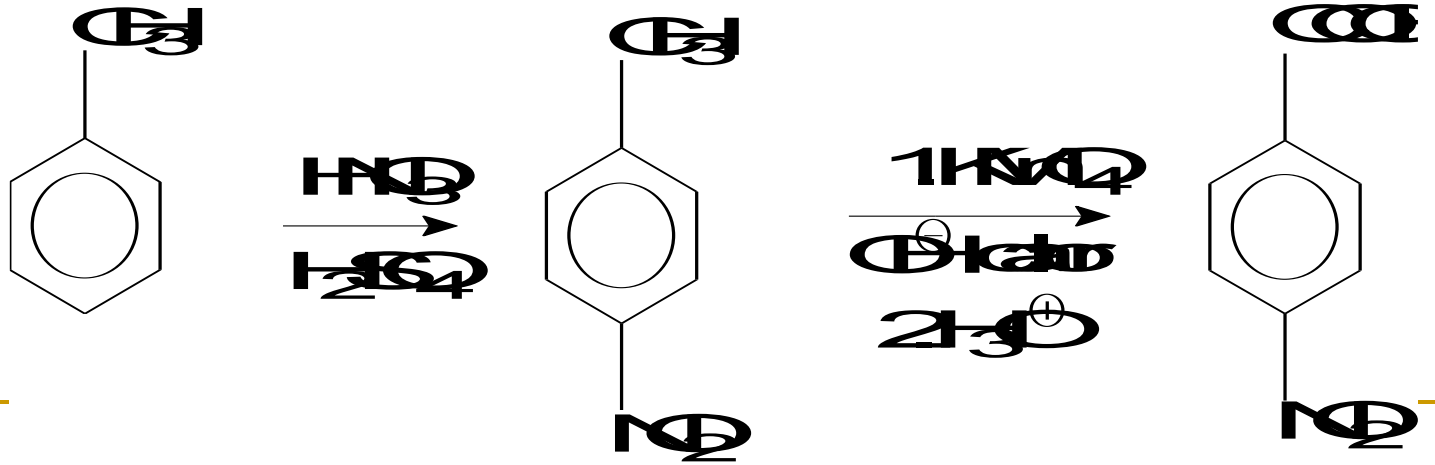
El análisis de los grupos presentes indica que, lo más probable es que el grupo carboxilo provenga de la oxidación de un grupo alquilo presente en un anillo que ya tenía incorporado el grupo nitro (inerte a la oxidación)



Luego, el reactivo inicial es el tolueno, que por nitración da p-nitrotolueno

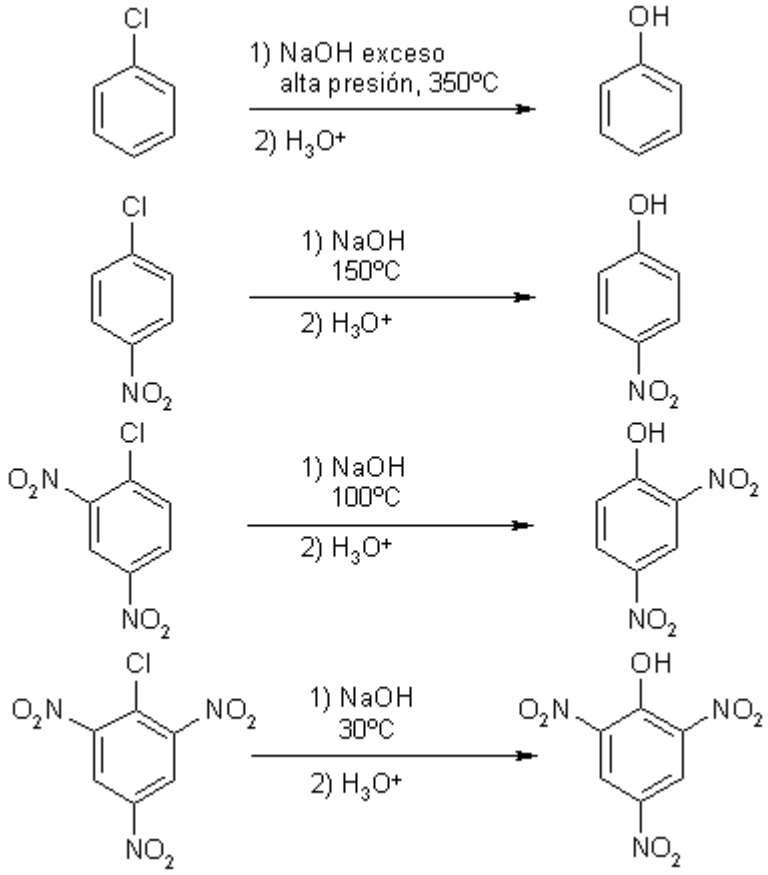


y el esquema de la síntesis es



SUSTITUCIÓN AROMÁTICA NUCLEOFÍLICA

Si el compuesto aromático tiene uno o varios sustituyentes fuertemente atractores de electrones, la sustitución nucleófila pueda darse.



El clorobenceno reacciona con hidróxido (nucleófilo) en condiciones extraordinariamente drásticas. Sin embargo, la sustitución nucleófila del cloro se facilita enormemente si existen grupos atractores de electrones en el anillo. La reacción del 2,4,6-trinitroclorobenceno con hidróxido conduce al ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol) en condiciones muy suaves.