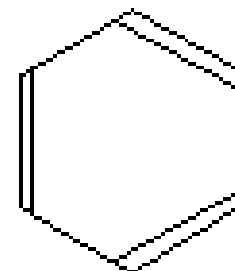
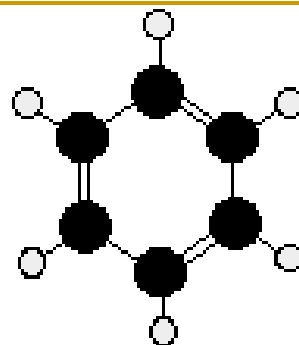


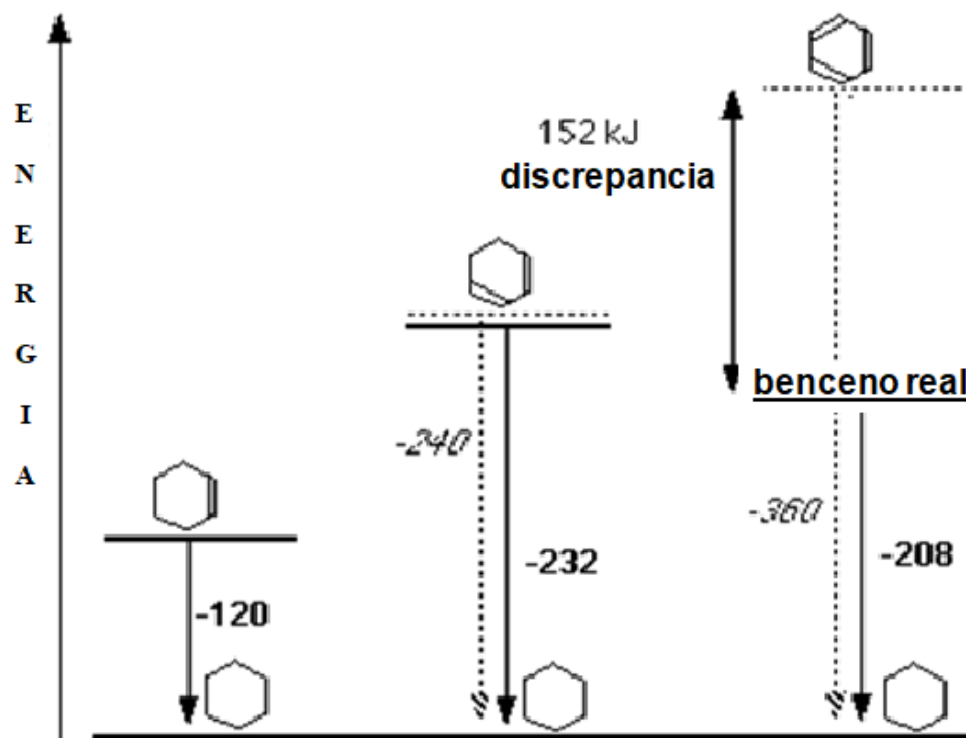
UNIDAD 3

AROMATICIDAD Y SUSTITUCIÓN
ELECTROFÍLICA AROMÁTICA

BENCENO

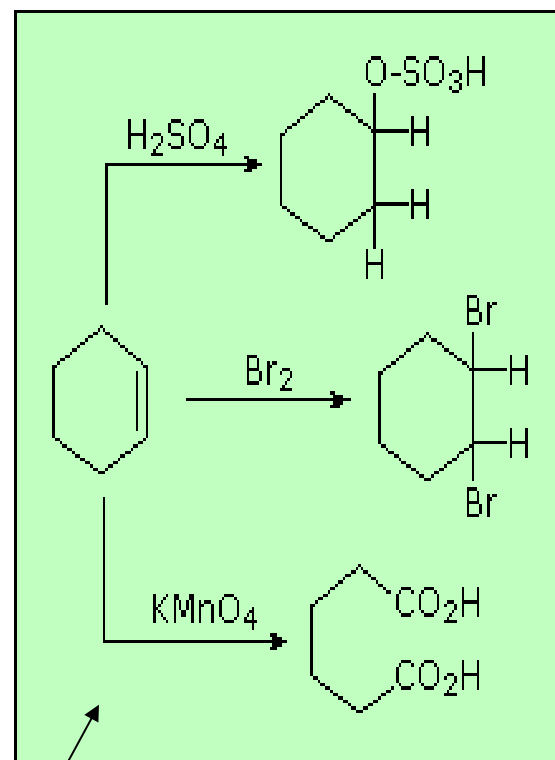
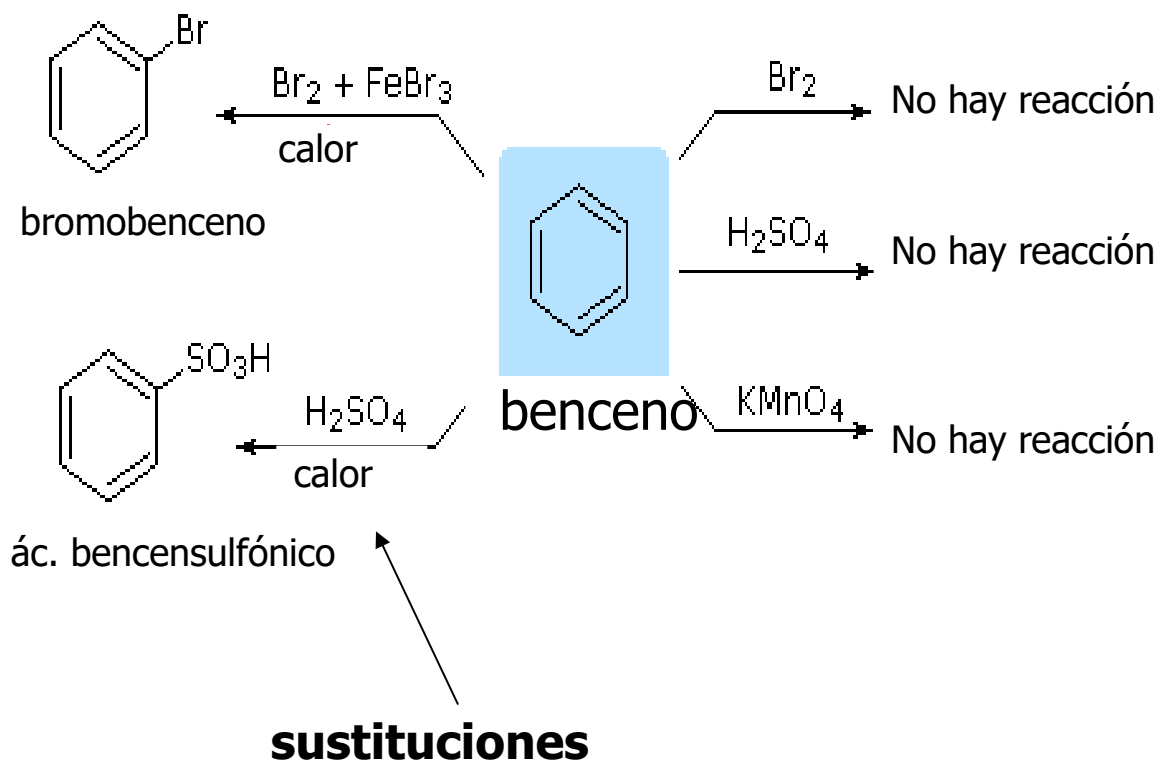


El benceno es mucho más estable que lo que cabría esperar de la estructura propuesta por Kekule



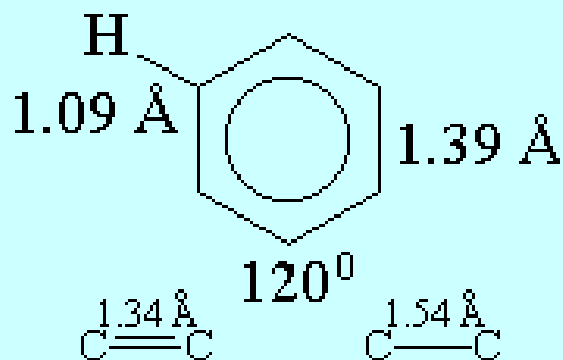
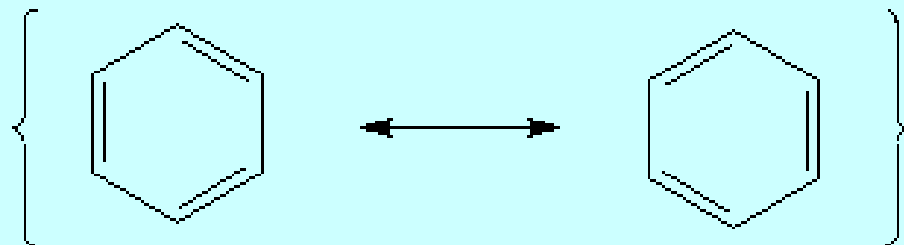
La hidrogenación del benceno libera mucha menos energía que la esperable

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



adiciones

Resonancia del Benceno

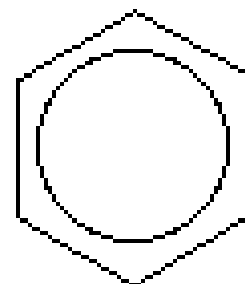
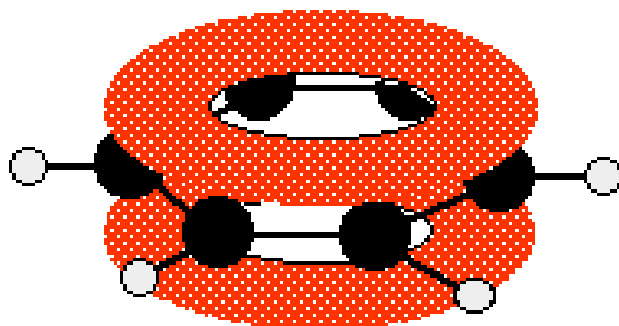
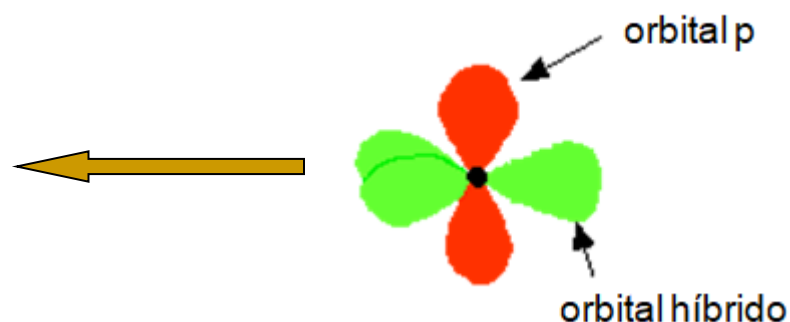
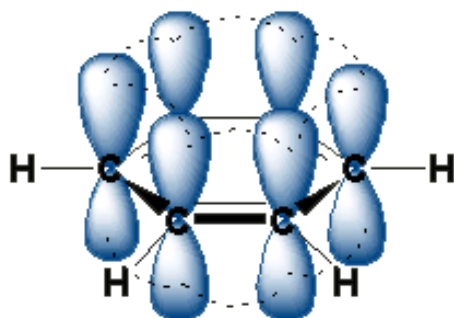
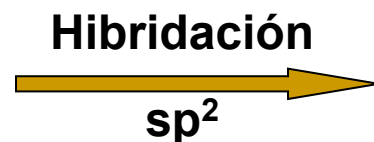
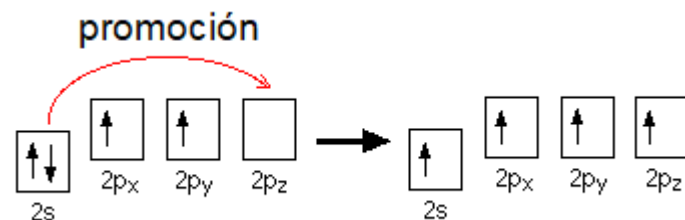


La distancia carbono-carbono en el benceno es intermedia entre la de un enlace simple y uno doble. Esto también es explicado cualitativamente por las formas resonantes.

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

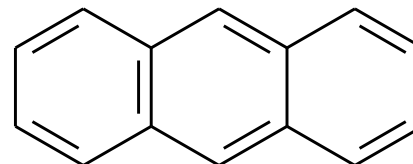
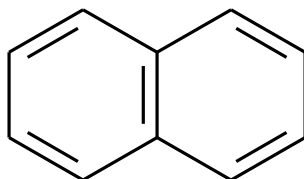
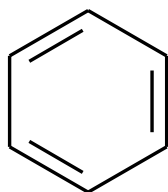


Estabilidad debida a la deslocalización de los electrones del anillo
(aromaticidad)

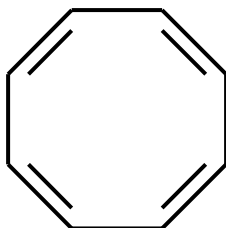
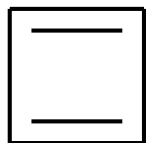
Regla de Hückel

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

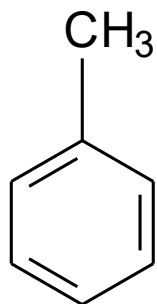
Un sistema conjugado cerrado (cíclico) es aromático si:

1) es plano

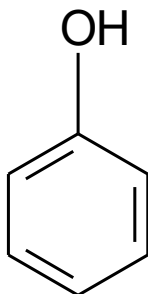
2) contiene $4n + 2$ electrones π

Nomenclatura de compuestos derivados del benceno

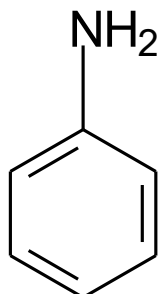
a) Nombres triviales



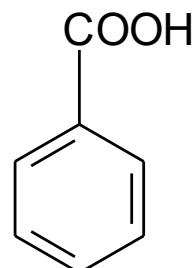
Tolueno



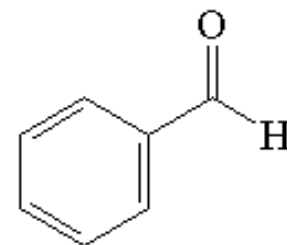
Fenol



Anilina



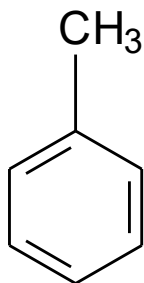
Ácido benzoico



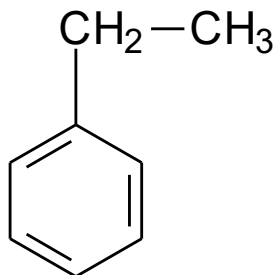
Benzaldehído

b) Sistemática

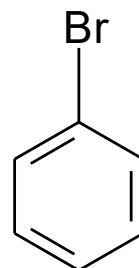
Se nombra el sustituyente presente y se termina con la palabra **benceno**



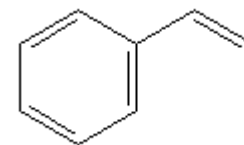
metilbenceno
(tolueno)



etilbenceno

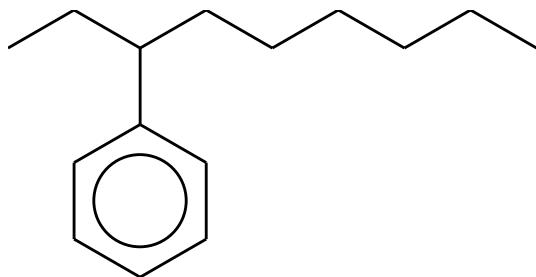


bromobenceno

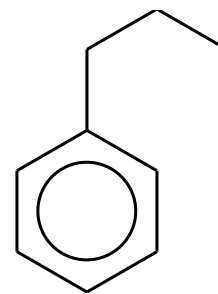


Etenilbenceno
Vinilbenceno
(estireno)

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

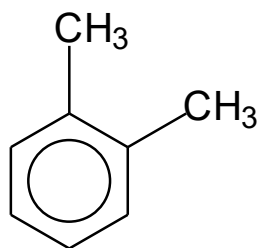


3-fenilnonano

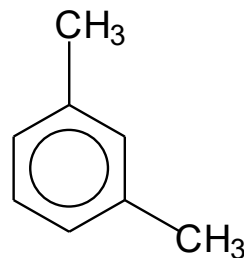


(n)-propilbenceno

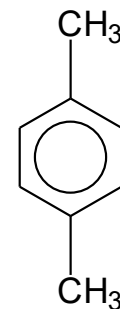
d) Nomenclatura orto (o), meta (m) y para (p) (sólo para derivados bencénicos disustituídos)



o-dimetilbenceno
1,2-dimetilbenceno
o-xileno

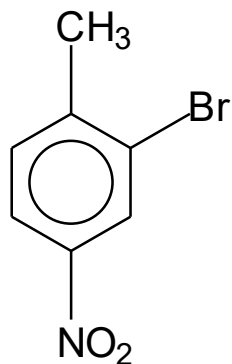


m-dimetilbenceno
1,3-dimetilbenceno
m-xileno

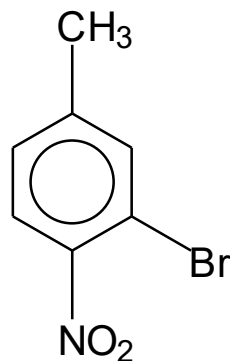


p-dimetilbenceno
1,4-dimetilbenceno
p-xileno

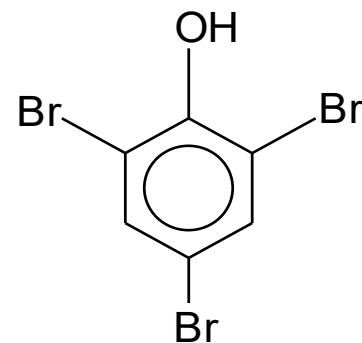
e) Más de dos sustituyentes. Se nombran por orden alfabético dándole la menor numeración a los sustituyentes presentes, o en base a un compuesto aromático de nombre trivial



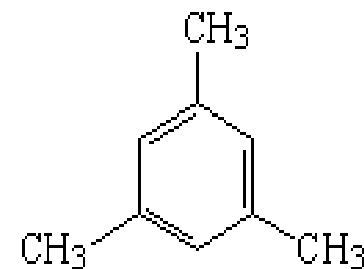
2-bromo-1-metil-4-nitrobenceno
ó 2-bromo-4-nitrotolueno



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 °C
- 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

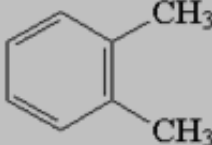
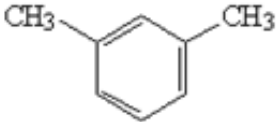
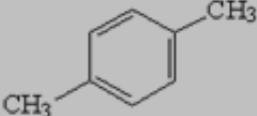
Aumenta, en general, al aumentar la masa molecular,
debido al incremento de las fuerzas de dispersión.

	Punto de ebullición (°C)
Benceno C_6H_6	80
Tolueno $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	111
p-xileno $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	138

PUNTO DE FUSIÓN

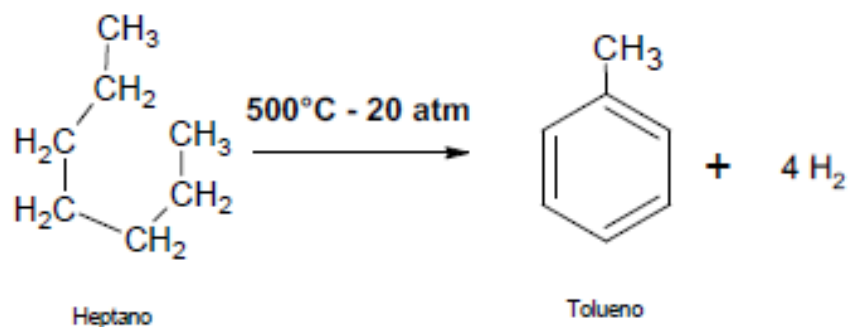
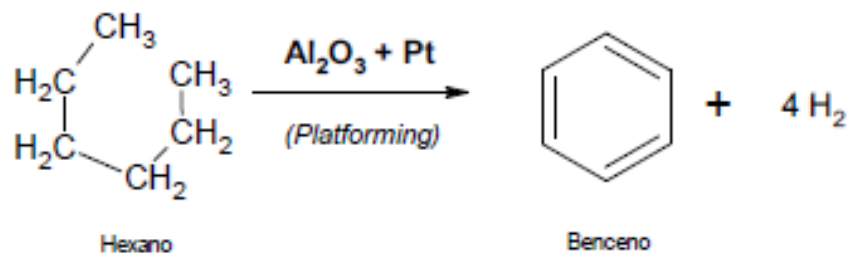
Los puntos de fusión **aumentan a medida que aumenta el peso molecular**.

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

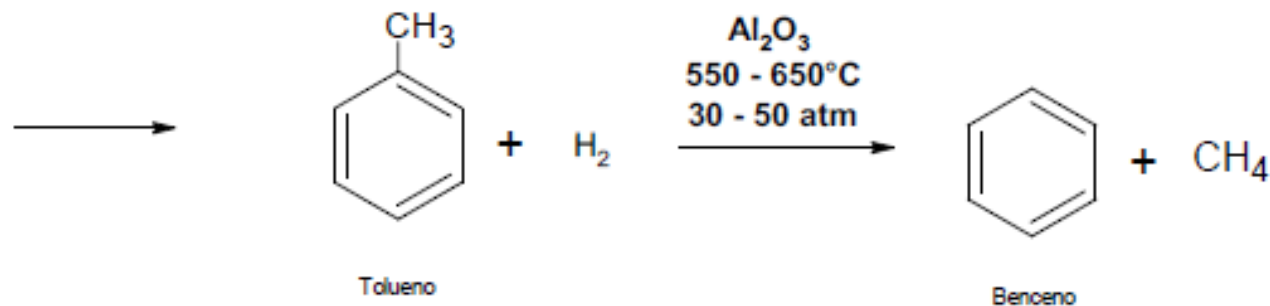
		Punto de fusión (°C)
Benceno C_6H_6		5,5
Tolueno $C_6H_5CH_3$		-95
o-xileno		-25
m-xileno		-48
p-xileno		-13,2

OBTENCIÓN INDUSTRIAL

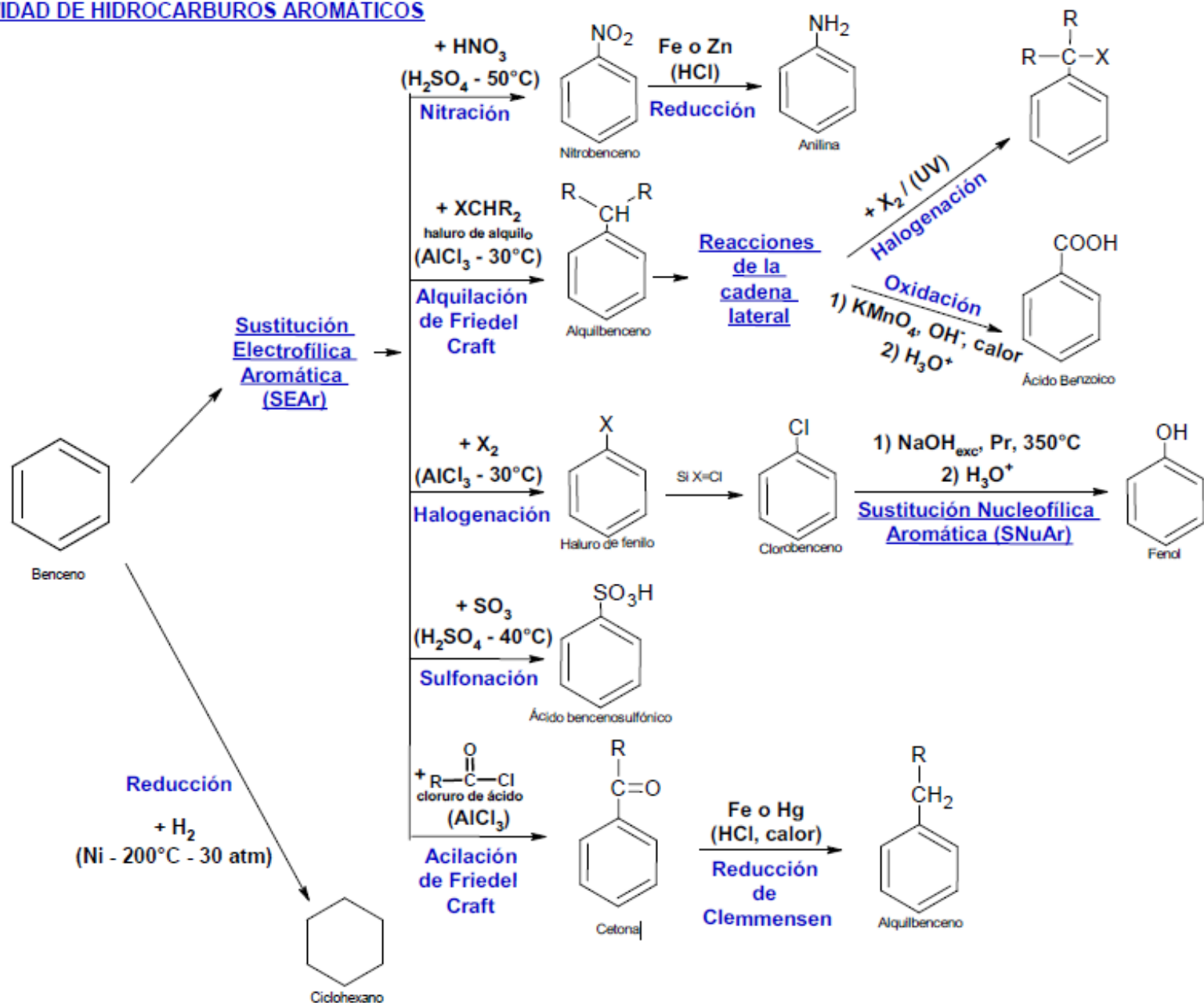
* Reforming catalítico



* Dealquilación



REACTIVIDAD DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

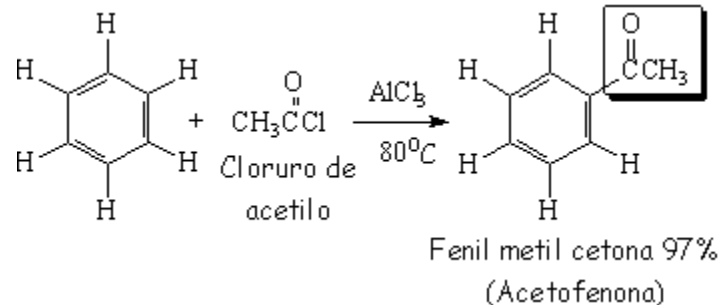
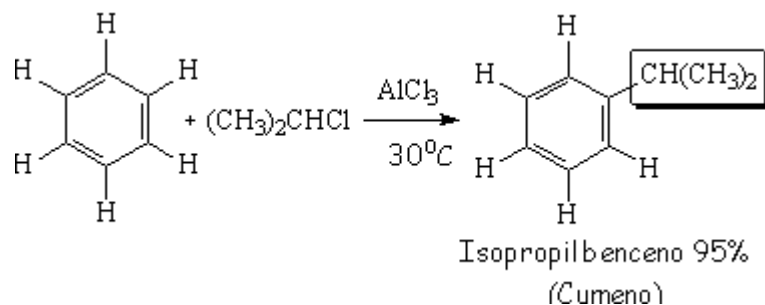
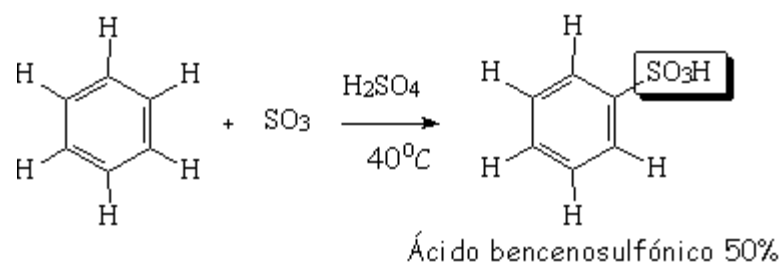
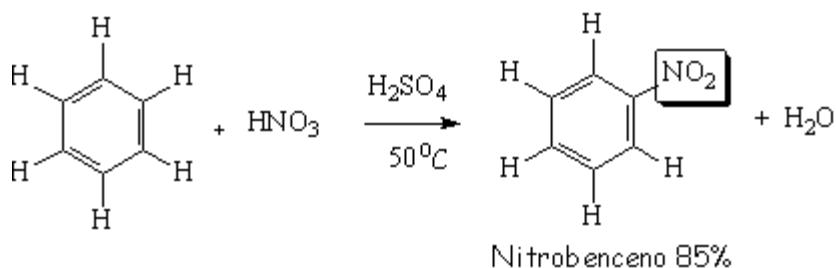
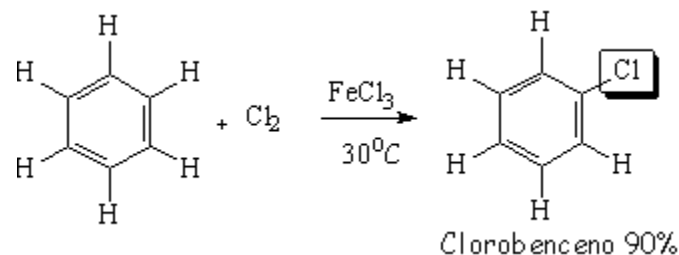


Teoría de la sustitución electrofílica aromática

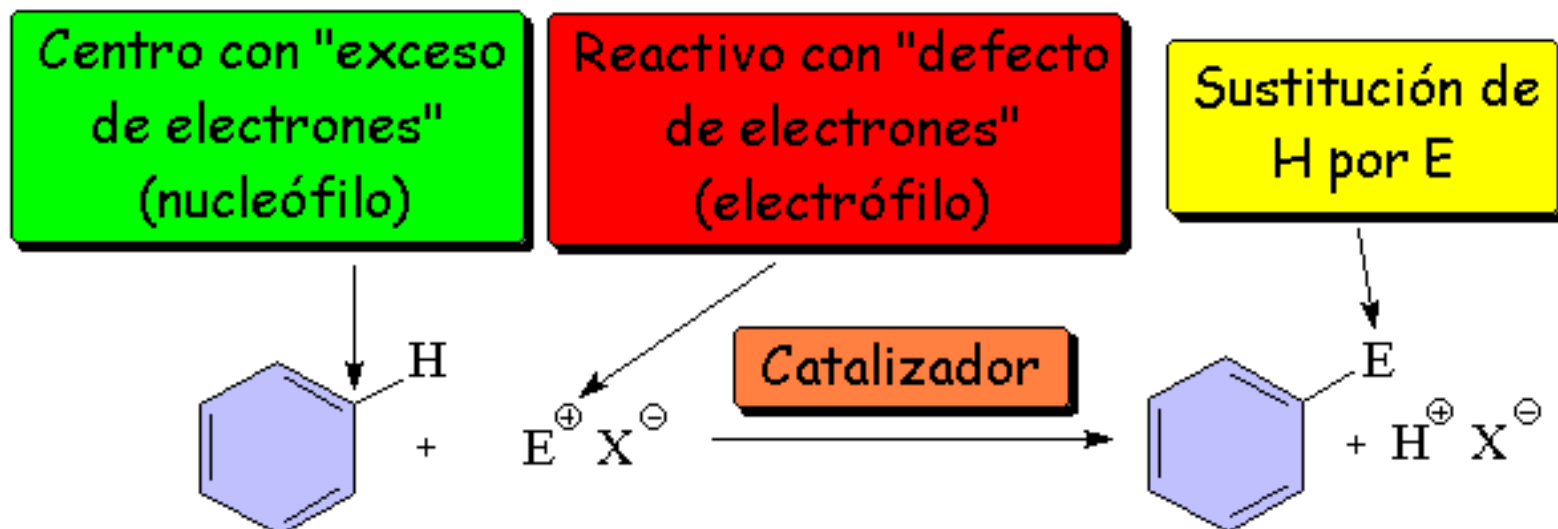
- El benceno, a pesar de su alta insaturación, no da reacciones de adición sino de sustitución
- En este tipo de reacciones se produce la sustitución de una especie unida al anillo aromático por otra especie electrofílica similar
- El electrófilo que se desplaza comúnmente es H^+
- Las especies electrofílicas 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 Electrónica Aromática (SEA)

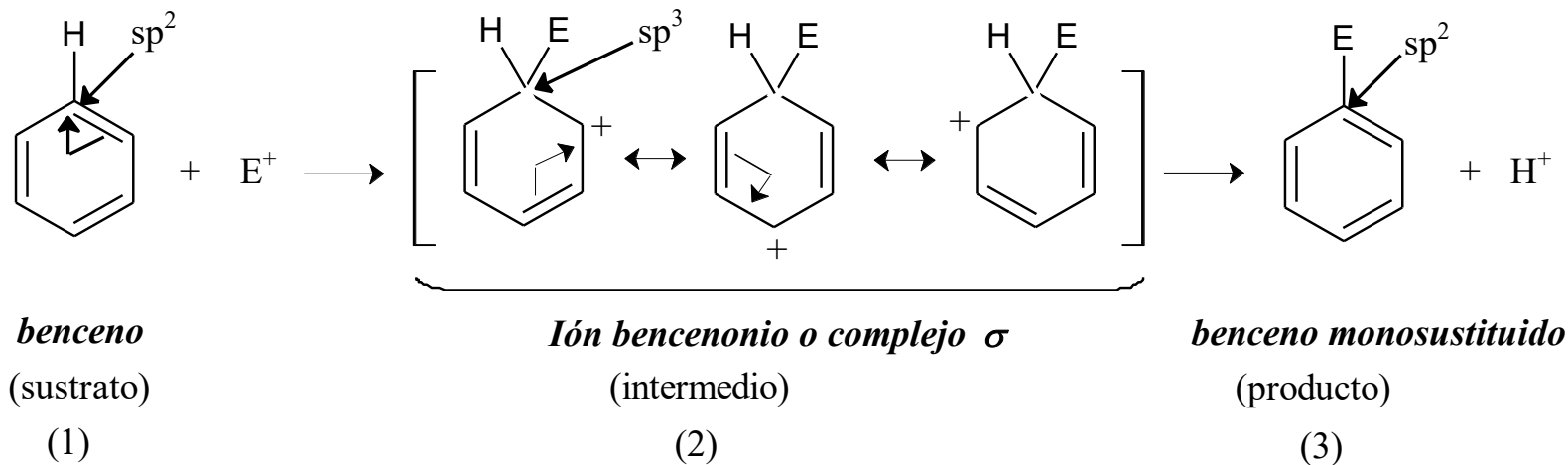
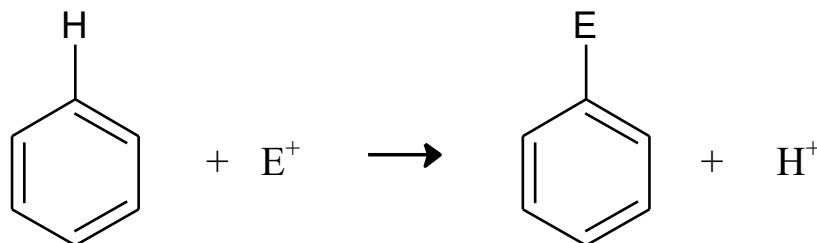


Un reactivo con defecto electrónico ataca a la nube π del benceno, rica en electrones, para dar un derivado de benceno (la aromaticidad no se pierde) en el que se ha sustituido un hidrógeno por una grupo funcional.

Mecanismo general

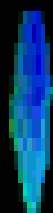
La reacción consiste en la *sustitución de un hidrógeno* unido al anillo aromático, el cual sale como *protón* (H^+), por otro *electrófilo* (E^+).

Reacción general:

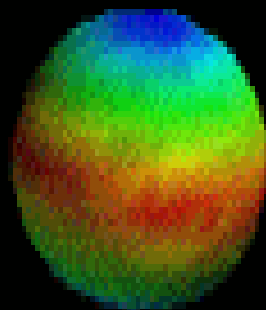


Primera etapa: El electrófilo (E^+) se une al anillo aromático por enlace σ , usando dos electrones π , formándose el intermedio.

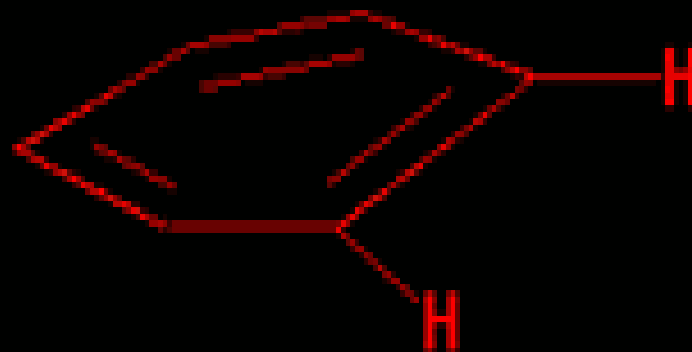
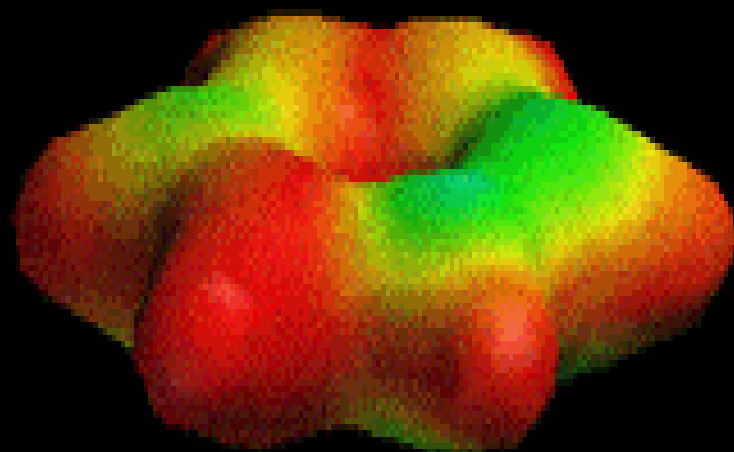
Segunda etapa: El intermedio pierde el hidrógeno, como protón. Los dos electrones que deja el H^+ vuelven al anillo, regenerándose el sexteto de electrones π .



El color azul
indica carga +



E^+



SUSTITUCIÓN AROMÁTICA ELECTROFÍLICA DE LOS DERIVADOS DEL BENCENO

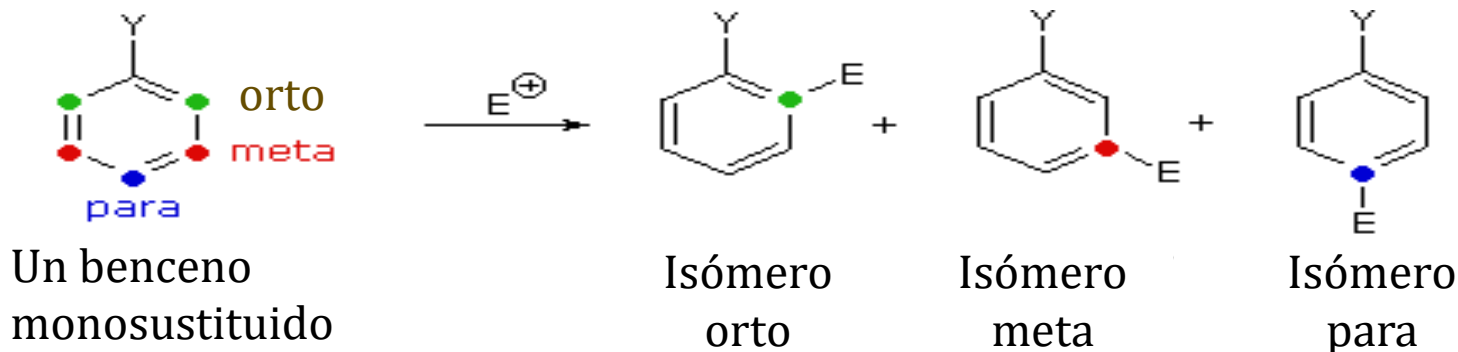
ASPECTOS A TENER EN CUENTA EN LA SUSTITUCIÓN DE DERIVADOS DEL BENCENO

REACTIVIDAD

¿Cómo es de rápida la reacción comparada con el benceno?

ORIENTACIÓN

¿En qué posición entra el segundo grupo sustituyente?



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

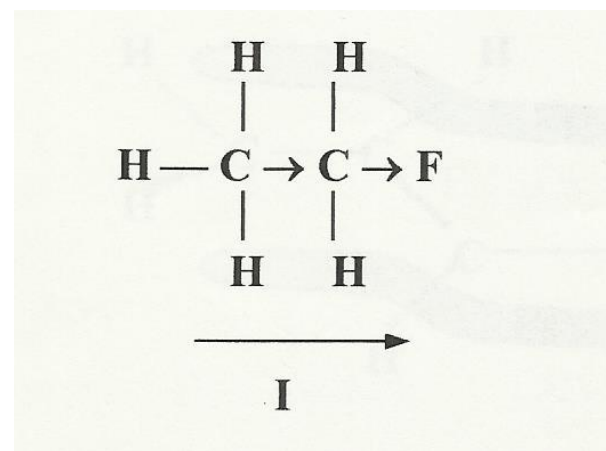
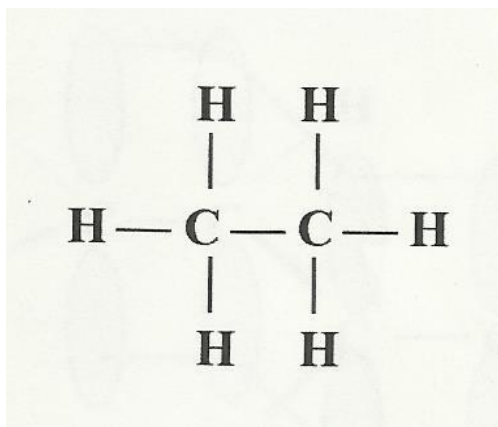
Efecto
mesómero o
resonante

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

EFEECTO DE GRUPOS ACEPTORES

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



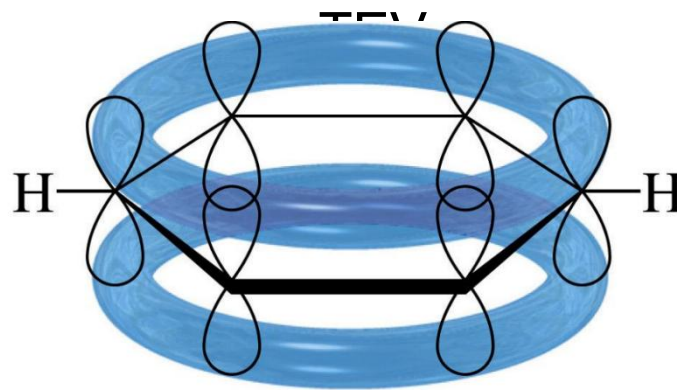
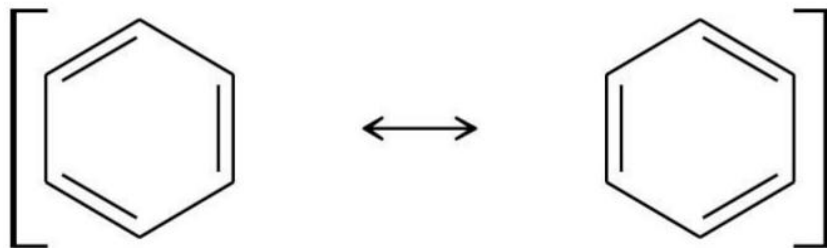
EFEECTO DE GRUPOS DADORES

- Grupos que aportan electrones
- Ejemplos: —CH_3 , $\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, $\text{—C(CH}_3\text{)}$

EFECTO MESÓMERO O DE RESONANCIA

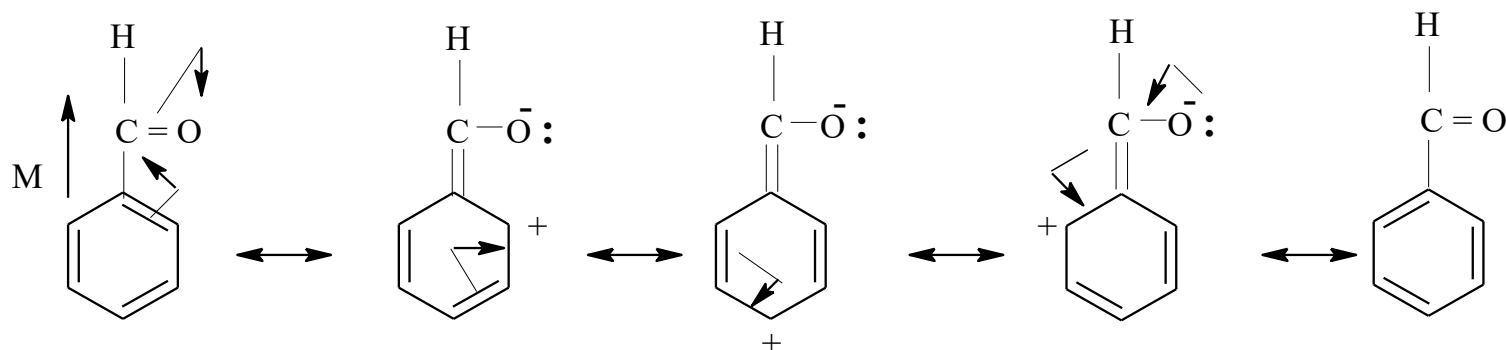
- Deslocalización de electrones π en moléculas con dobles enlaces conjugados.
- En el benceno
 - ❖ hay resonancia
 - ❖ no hay efecto mesómero (nube π extendida y uniformemente distribuida)

Teoría de la Resonancia

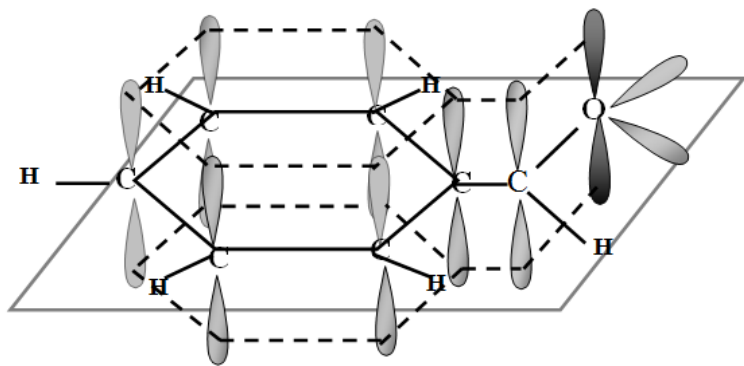


EFECTO MESÓMERO EN BENZALDEHÍDO

■ Teoría de la Resonancia

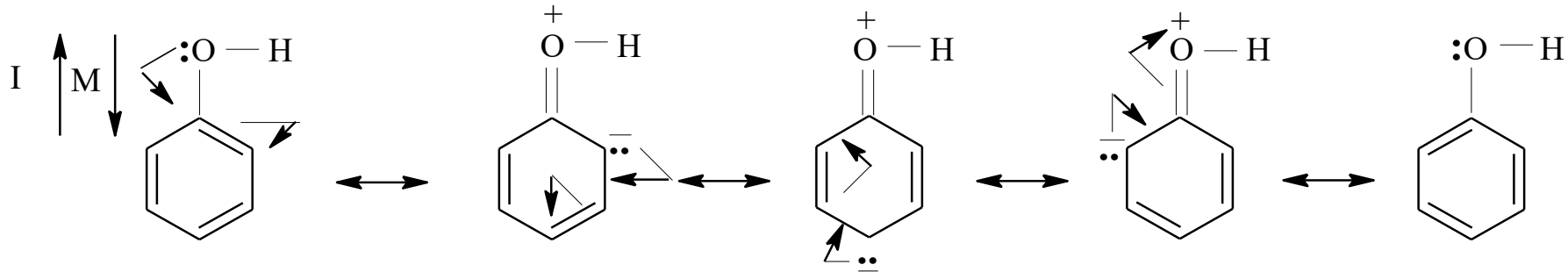


■ TEV



- 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

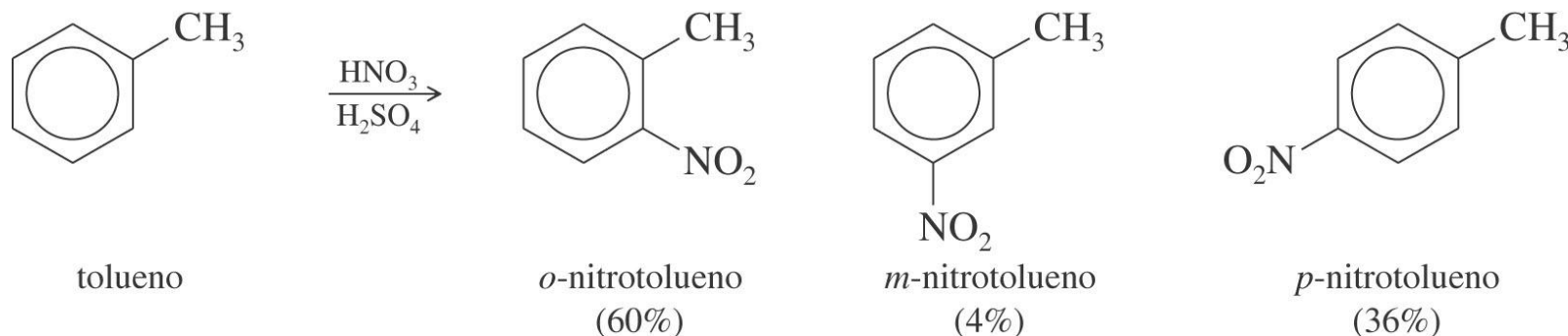
EFECTO MESÓMERO EN FENOL



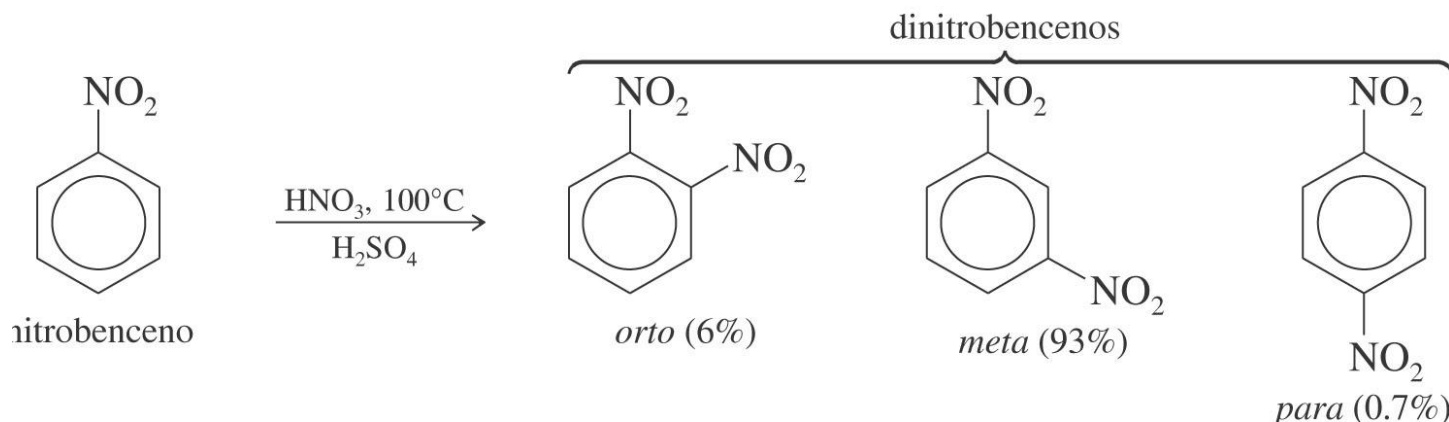
► OH ejerce efecto mesómero dador

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*.



Nitración del nitrobenceno

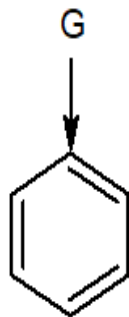


El nitrobenceno es unas 100.000 veces menos reactivo que el benceno respecto a la sustitución electrofílica aromática. La nitración del nitrobenceno requiere ácidos nítrico y sulfúrico concentrados, y una temperatura superior a 100°C; la nitración es lenta, dando lugar al isómero *meta* como producto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

Efectos de los grupos sustituyentes

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

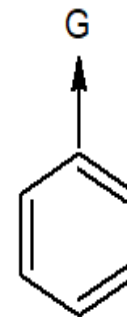
Según su influencia sobre la reactividad del compuesto frente al electrófilo atacante	Activante (favorece la SE) Desactivante (desfavorece la SE)
Según su influencia sobre la orientación para la entrada de un segundo sustituyente	Orientador a orto y para (favorece la SE en esas posiciones) Orientador 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.

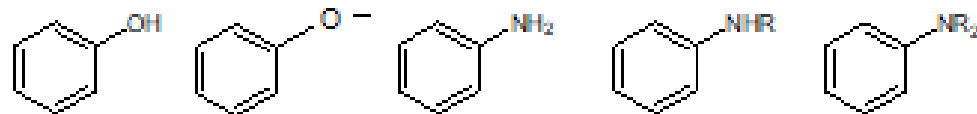
-Un grupo activante activa todas las posiciones, pero activa más las posiciones orto y para.

Grupos que atraen electrones	Por efecto inductivo	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{F} & & \text{O} & & \\ & & \uparrow & & \uparrow & & \\ \text{H}_4\text{N}^+ & \text{F} & \leftarrow \text{C} \rightarrow \text{F} & \text{O} \leftarrow \text{S} \rightarrow \text{OH} & \text{Cl} & & \text{F} \\ & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \end{array}$
	Por efecto mesómero	$\begin{array}{ccccccc} & & \nearrow & & \nearrow & & \nearrow \\ \text{O} \leftarrow \text{N} = \text{O} & \text{HO} - \text{C} = \text{O} & \text{H} - \text{C} = \text{O} & & - \text{C} = \text{O} \\ & \searrow & \searrow & & \searrow \\ & & & & \end{array}$ Grupos del tipo $-\text{X} = \text{Y}$, donde Y es más electronegativo que carbono
Grupos que ceden electrones	Por efecto inductivo	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \downarrow \end{array} \quad (\text{Grupos alquilo})$
	Por efecto mesómero	$\begin{array}{ccccccc} \text{: NH}_2 & \text{: OH} & \text{: F} & & \text{: Cl} \\ \searrow & \searrow & \searrow & & \searrow \end{array}$ Grupos que poseen dos electrones sin compartir en el átomo que va unido al anillo

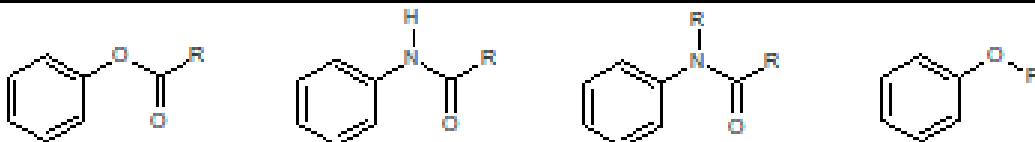
LISTADO DE ACTIVADORES Y DESACTIVADORES POR CATEGORÍA

Activadores

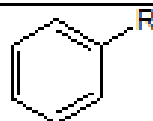
Fuertes



Moderados

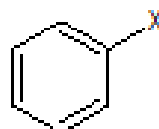


Débiles

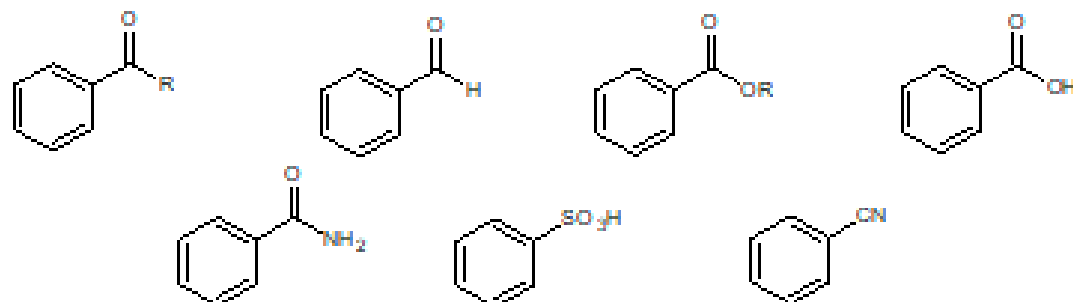


Desactivadores

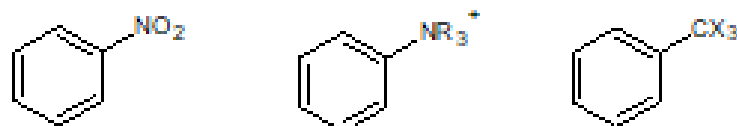
Débiles



Moderados



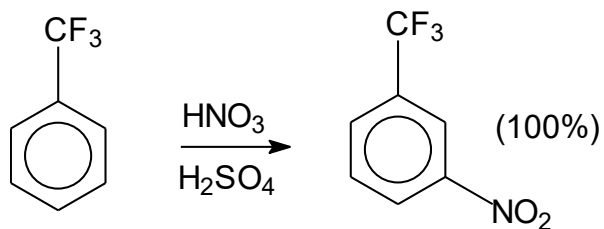
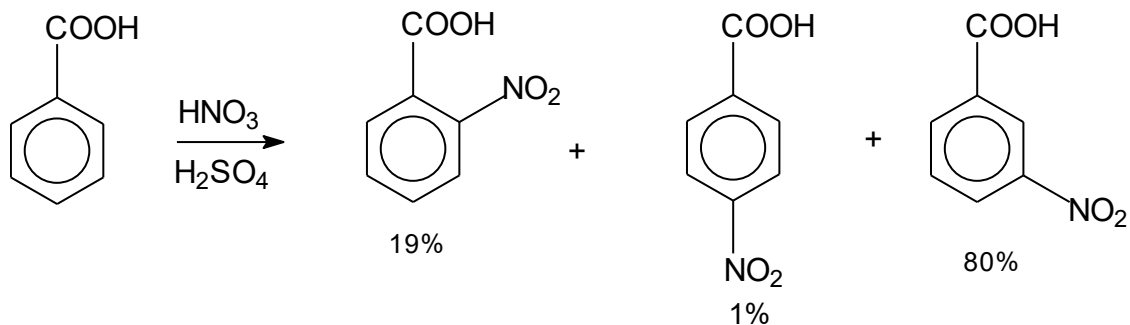
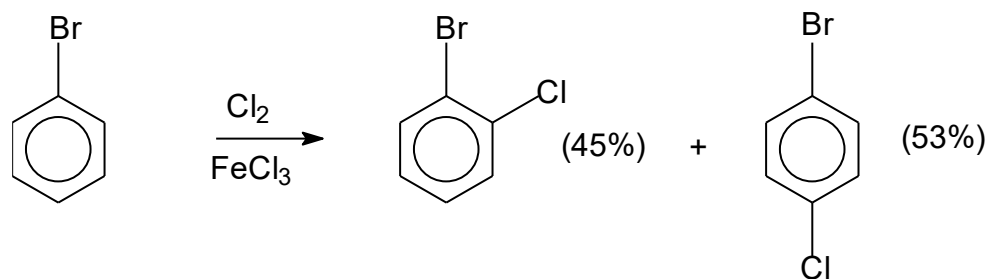
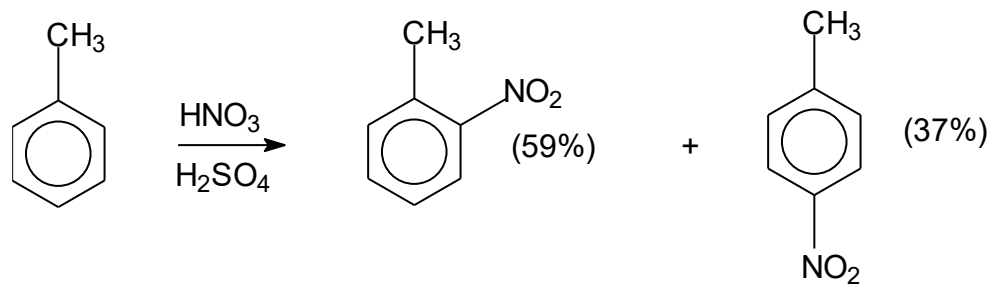
Fuertes



Directores *orto-para*

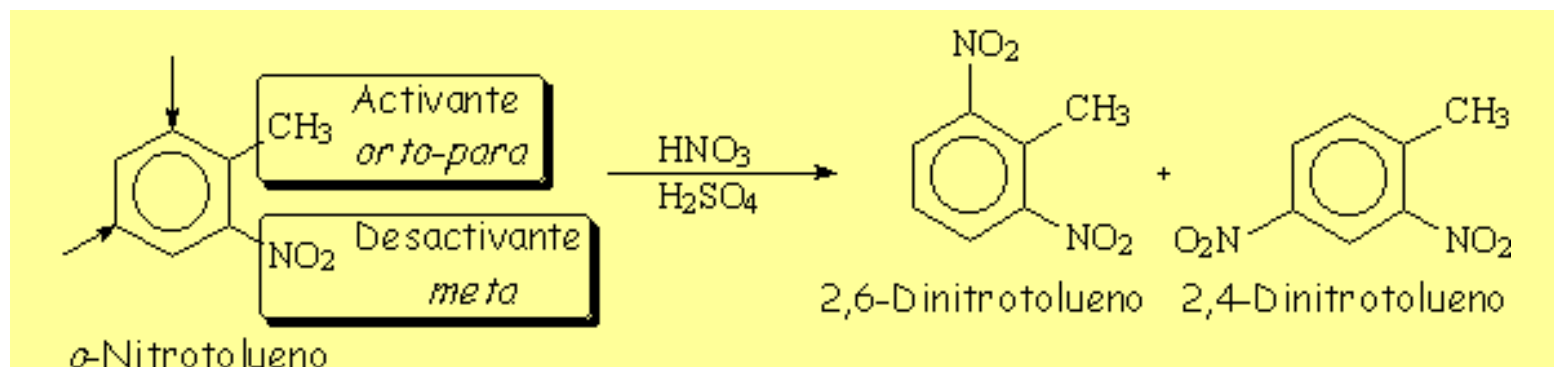
Directores *meta*

Ejemplos

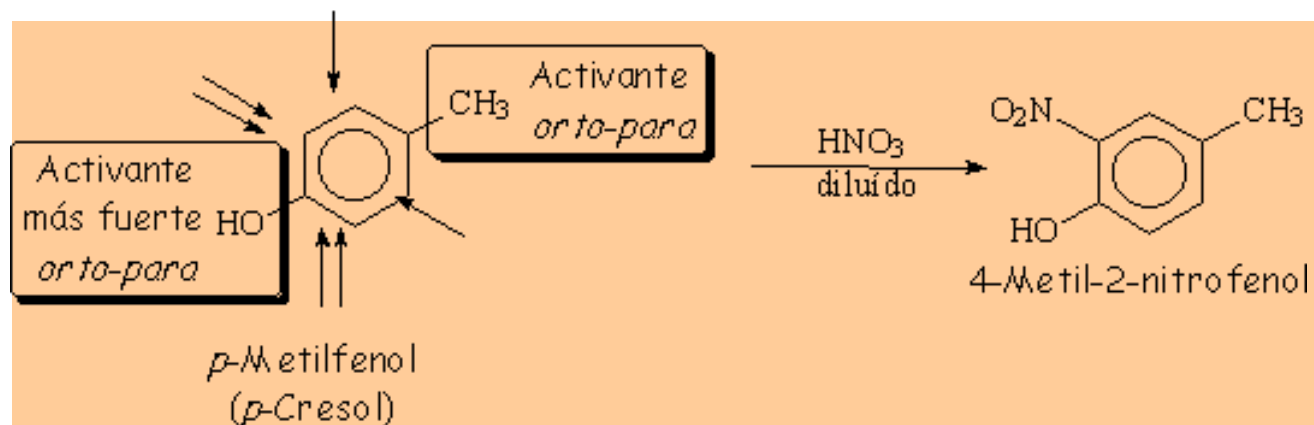


SUSTITUCIÓN AROMÁTICA ELECTROFÍLICA DE LOS POLIDERIVADOS DEL BENCENO

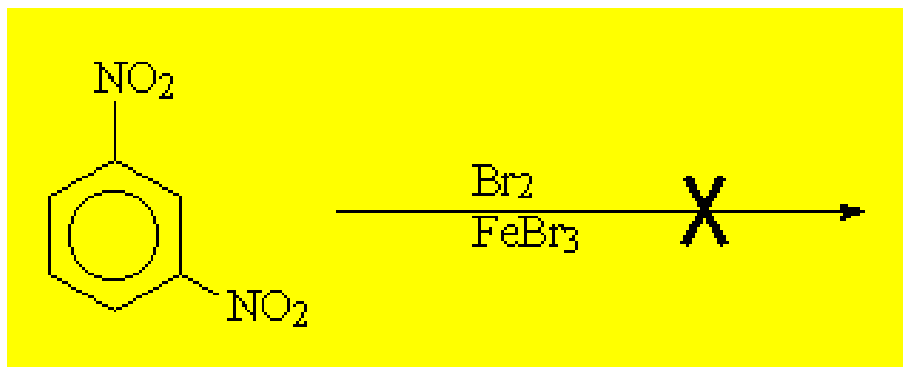
Si dos sustituyentes orientan a la misma posición, esa será la que se sustituya:



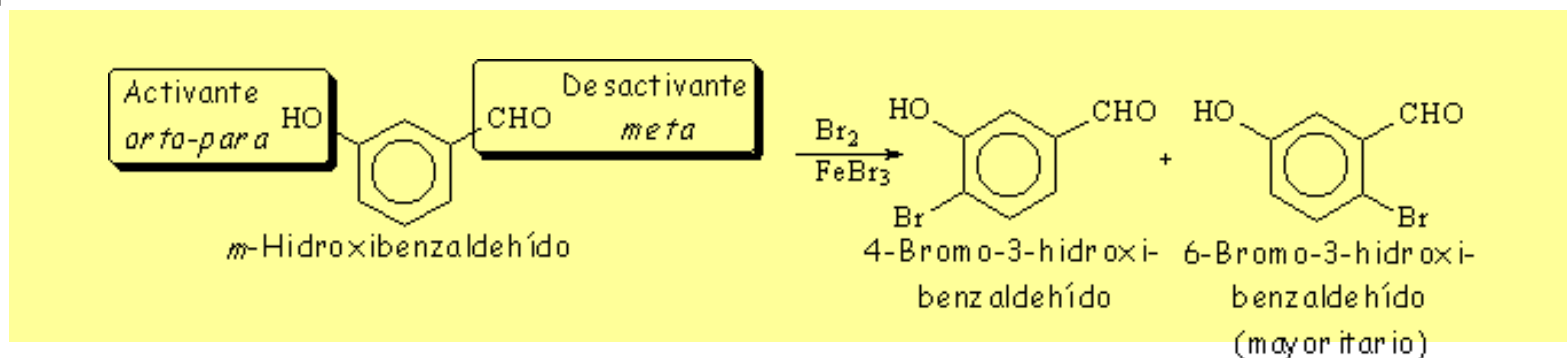
Si dos sustituyentes tienen en conflicto sus efectos directores, el grupo más activante será el que gane la partida:



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



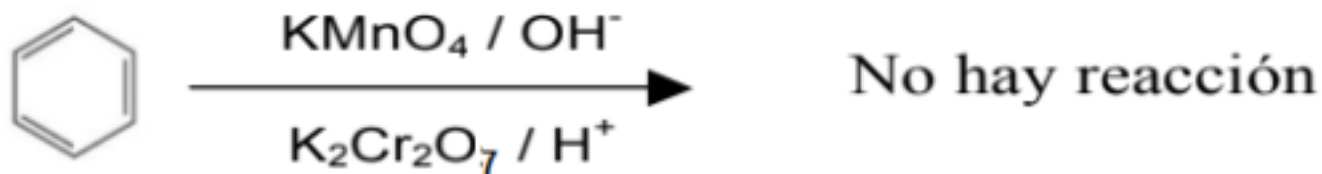
Si dos grupos están en disposición relativa meta, la tercera sustitución no tiene lugar en la posición que queda entre ellos puesto que es la más impedida estéricamente:



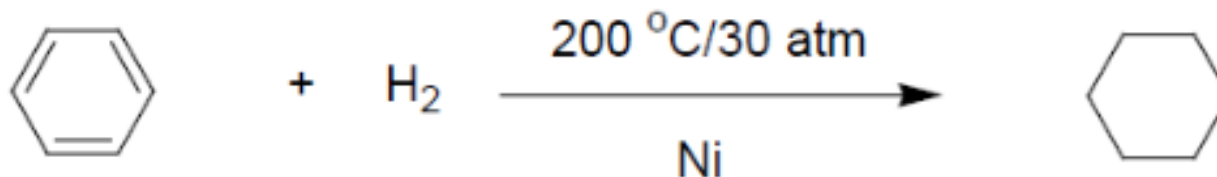
El **impedimento estérico** en SEAr es la dificultad que tiene el electrófilo para atacar ciertas posiciones del anillo aromático porque hay **grupos voluminosos cerca** que “bloquean” básicamente el acceso

Reacciones redox

Reacciones de oxidación

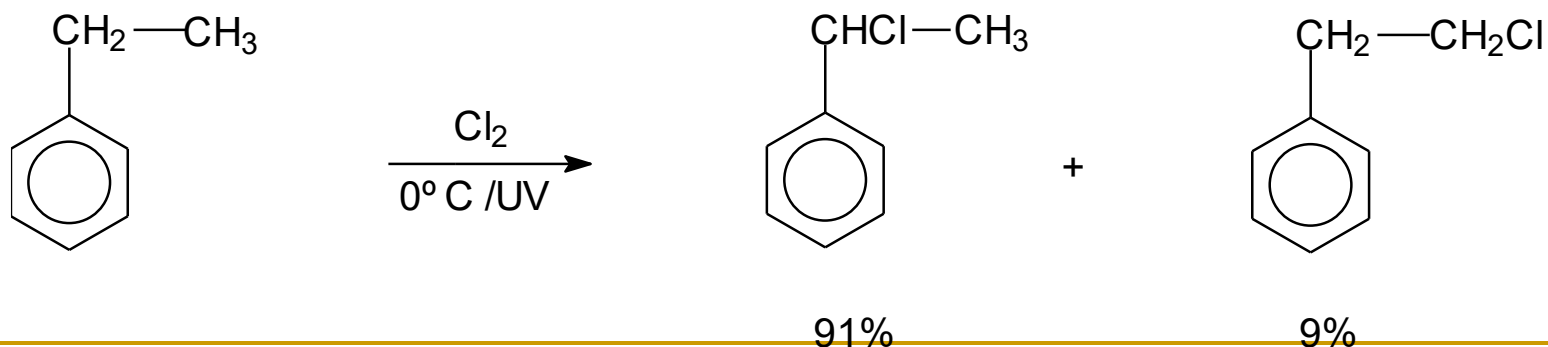
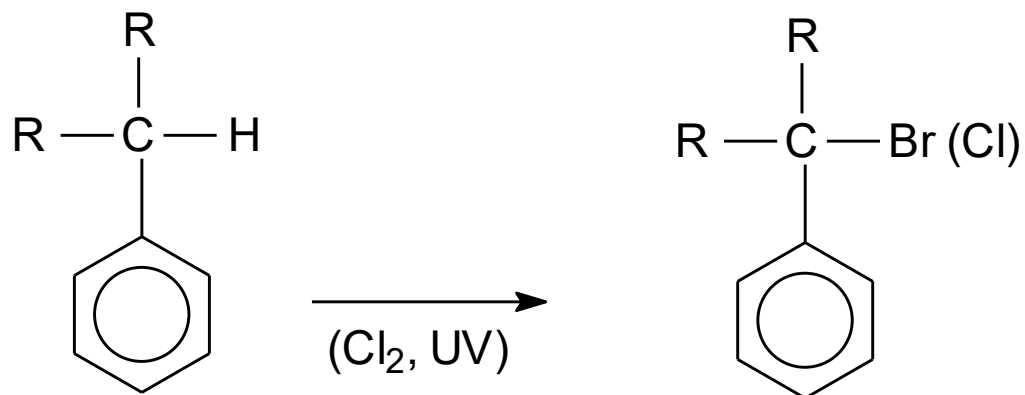


Reacciones de reducción



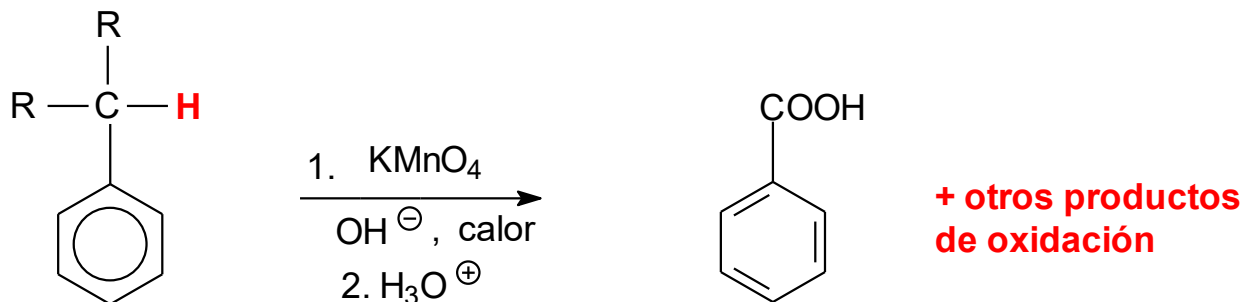
Algunas reacciones de cadenas laterales

Halogenación

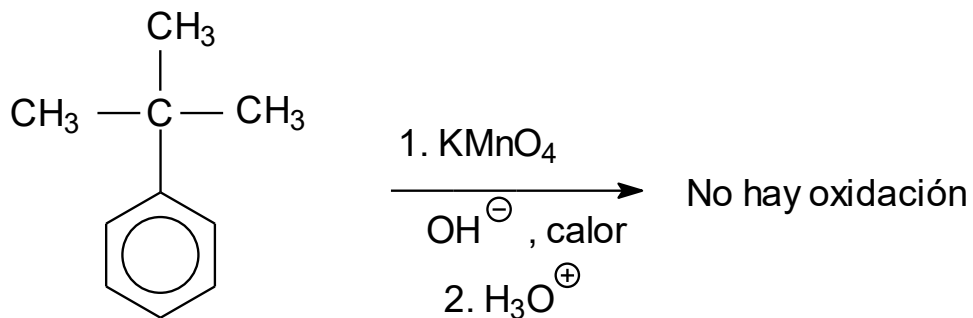
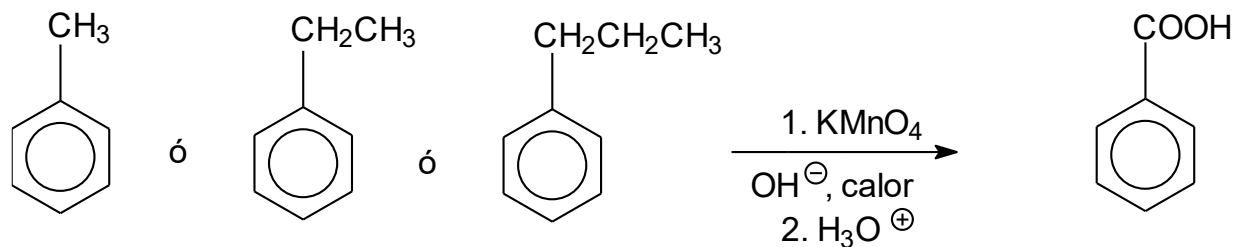


Oxidación

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



así



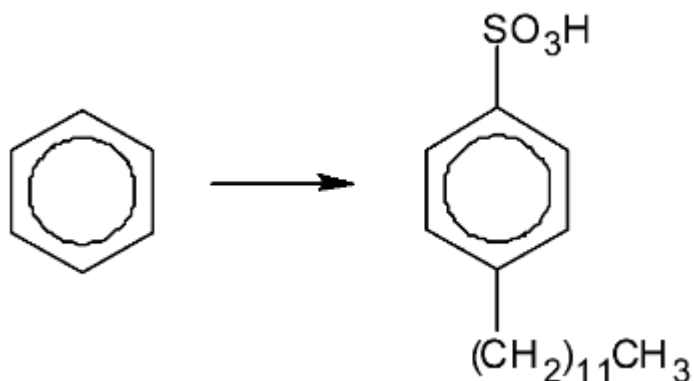
Reducción del grupo nitro

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



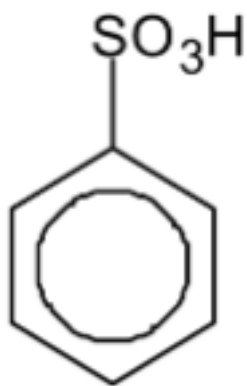
Síntesis de compuestos aromáticos

Síntesis de ácido p-dodecilsulfónico a partir de benceno

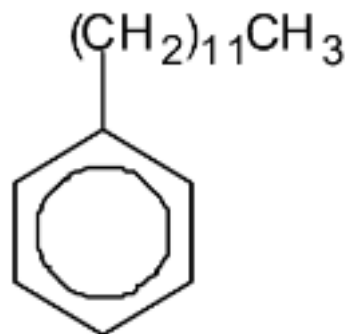


Estrategia de síntesis

1.- ¿Se puede partir de



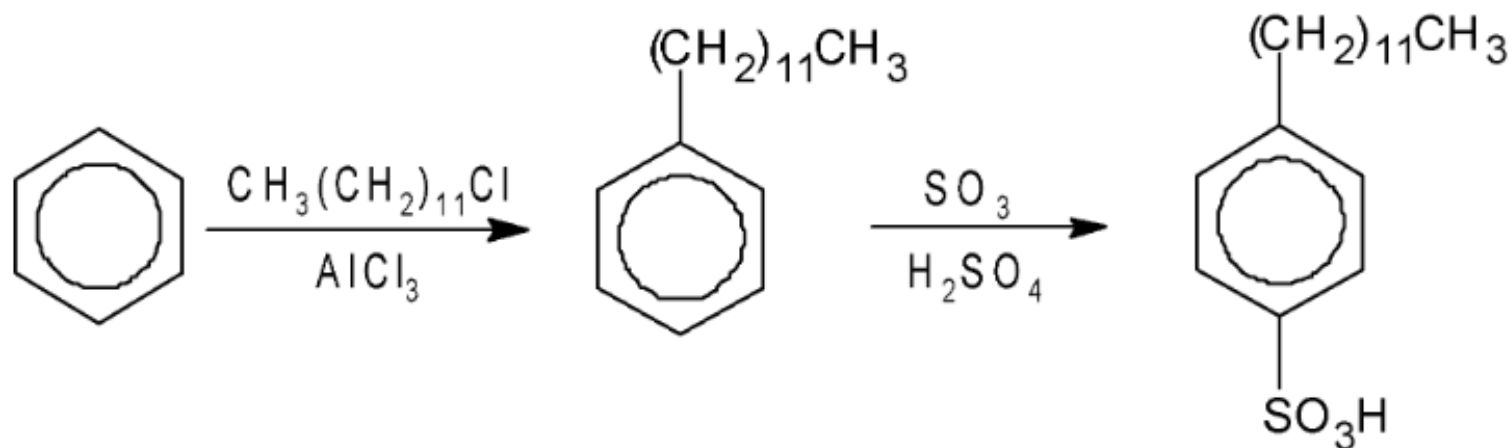
o



?

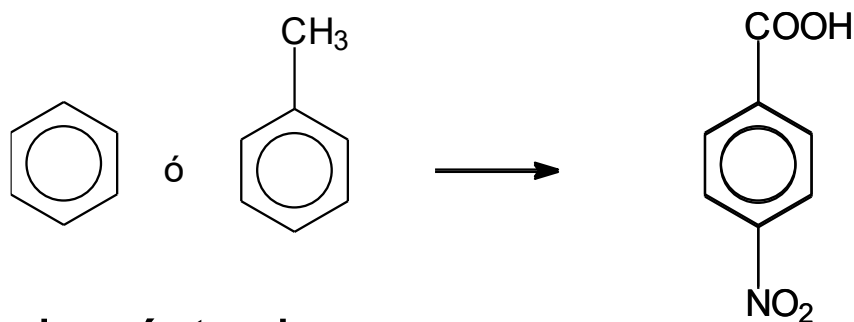
El análisis de los grupos presentes indica que, uno de ellos, es un orientador orto-para: $(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ y el otro, es un orientador meta: SO_3H

Luego, el esquema de la síntesis es:



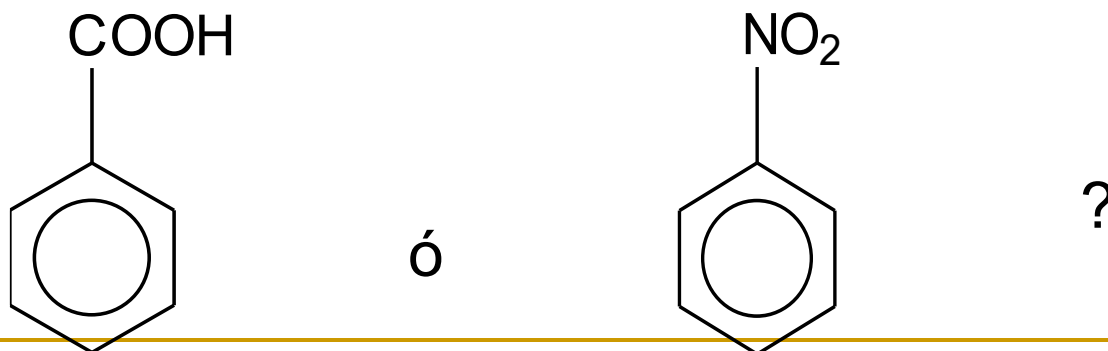
Síntesis de compuestos aromáticos

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



Estrategia de síntesis

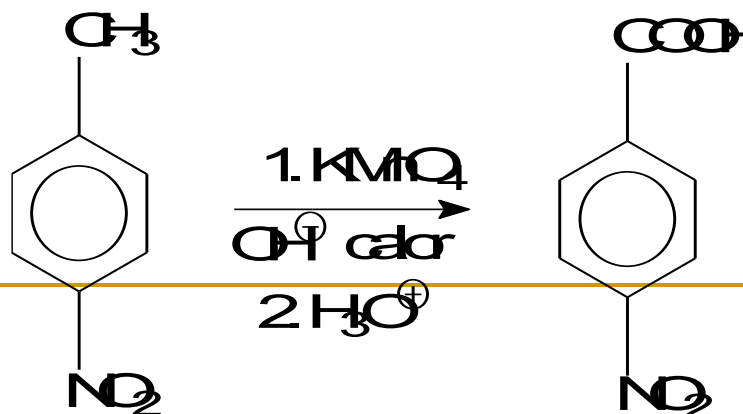
1.- ¿Se puede partir de



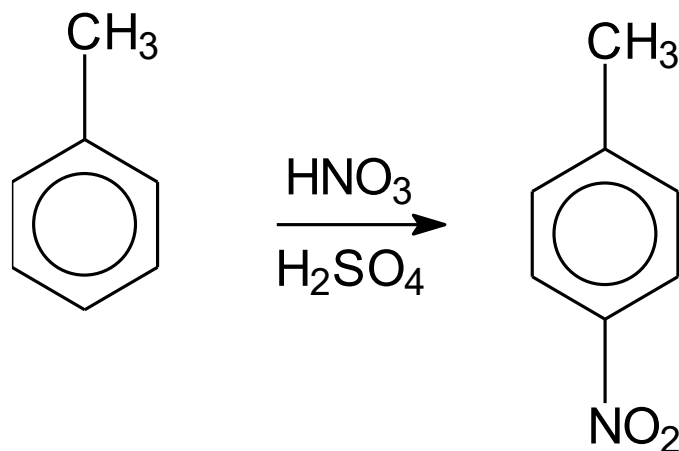
La respuesta es no, ya que en cada uno de ellos hay un sustituyente orientador a la posición **meta** (**COOH** y **NO₂**)

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

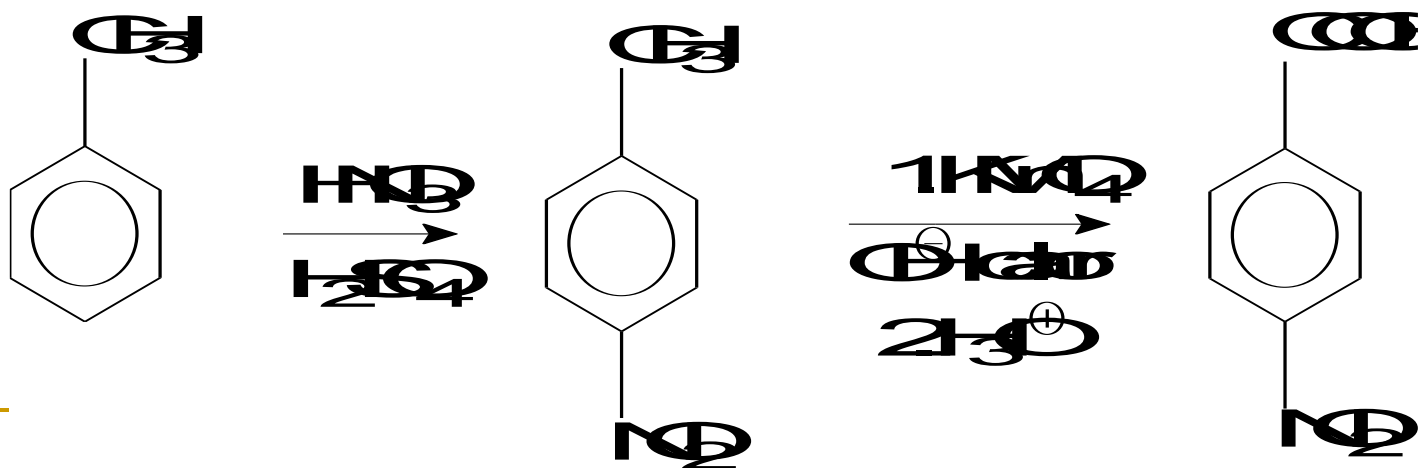
El análisis de los grupos presentes indica que, lo más probable es que el grupo carboxilo provenga de la oxidación de un grupo alquilo presente en un anillo que ya tenía incorporado el grupo nitro (inerte a la oxidación)



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

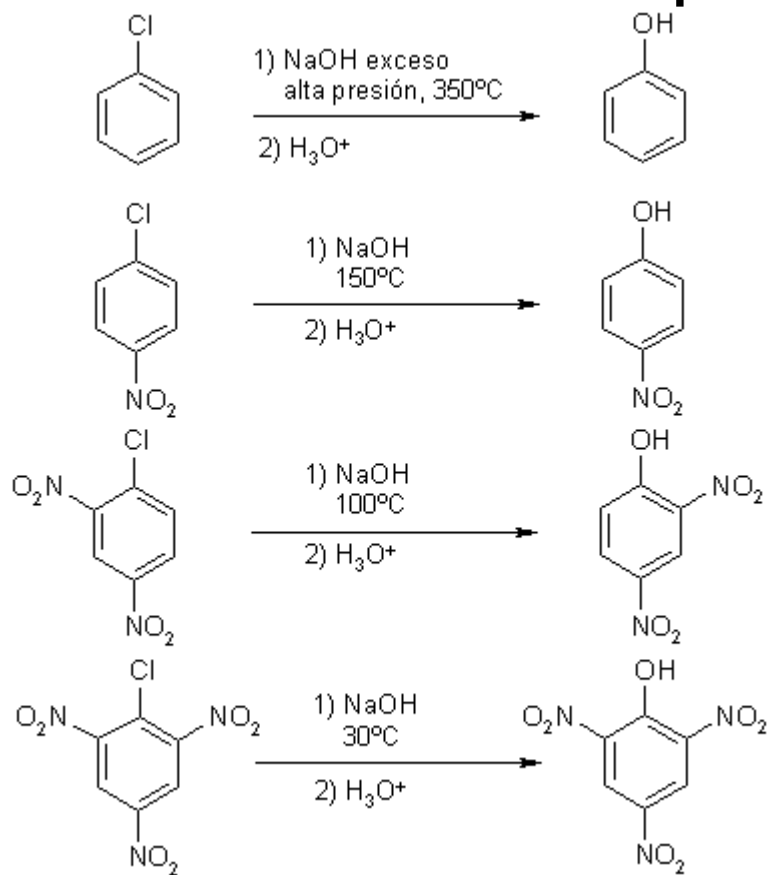


y el esquema de la síntesis es



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.