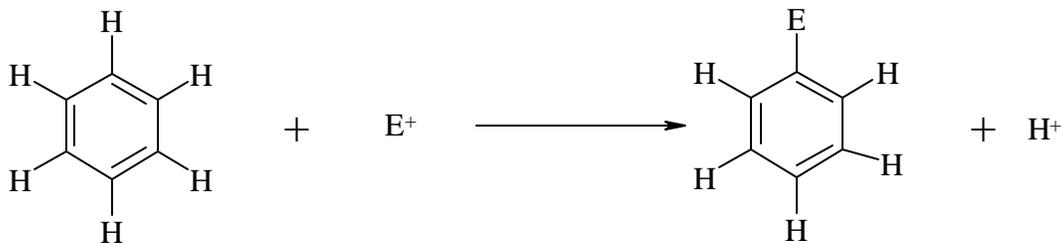
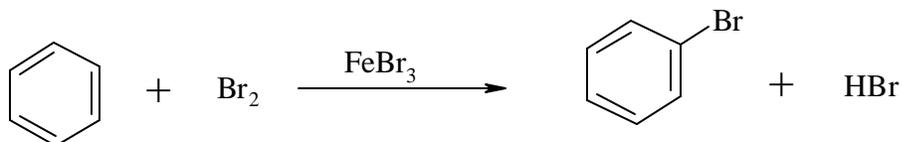


NOTAS DEL CAPITULO 16: QUIMICA DEL BENCENO:
Sustitución electrofílica aromática

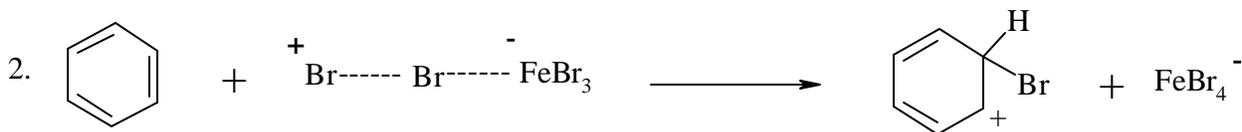
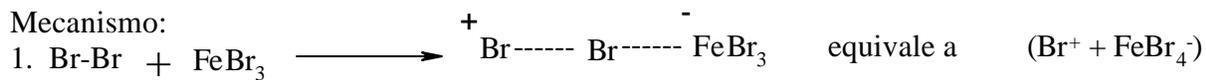


1. Halogenación:

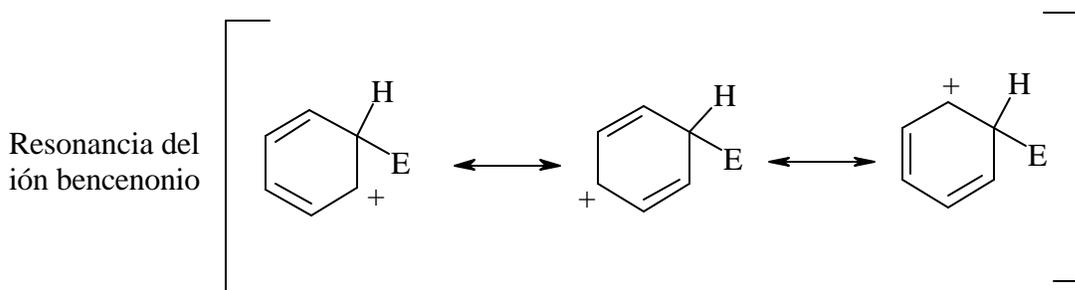
Bromación:



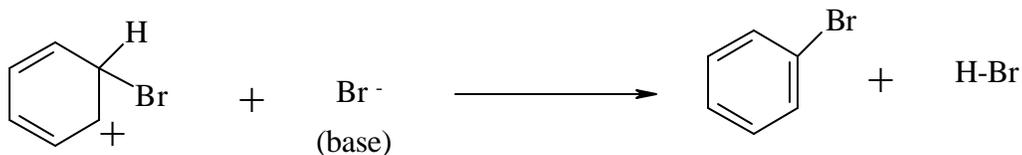
Mecanismo:



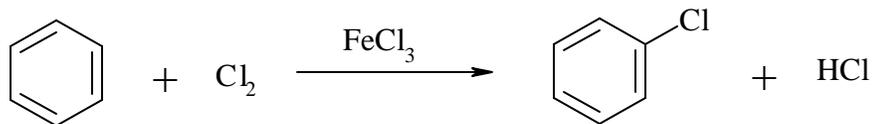
Ión Benzenonio



3.

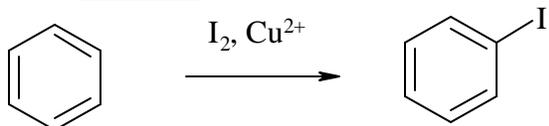


Cloración:



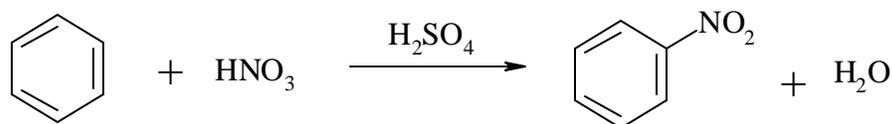
El mecanismo es similar pero con Cl.

Yodación

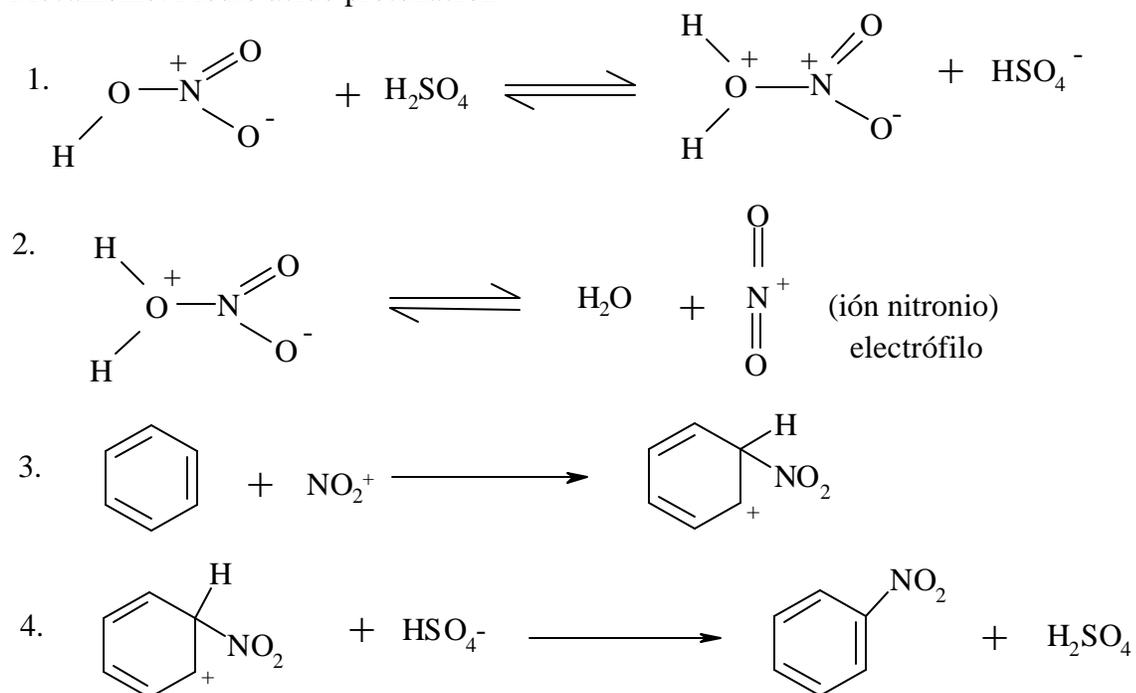


La formación del electrófilo es: $\text{I}_2 + 2 \text{Cu}^{2+} \longrightarrow 2 \text{I}^+ + 2 \text{Cu}^+$

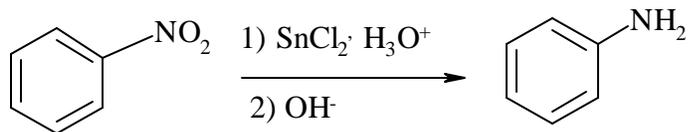
2. **Nitración:**



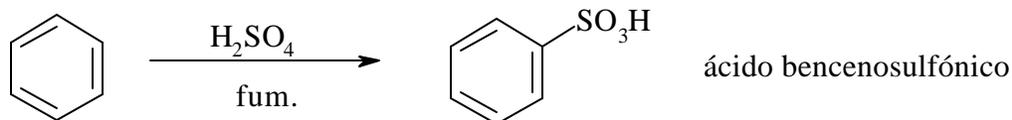
Mecanismo: Medio ácido protonación



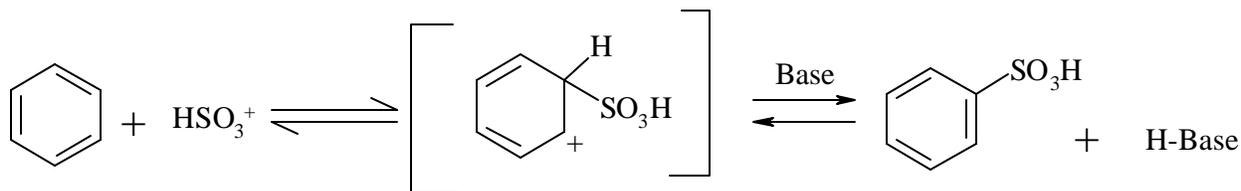
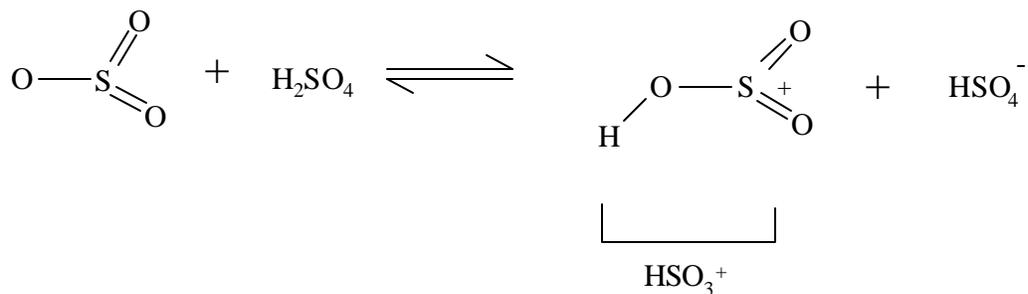
El nitrobeneno se puede utilizar para la preparación de anilina. Para esto se hace una reducción con SnCl_2 :



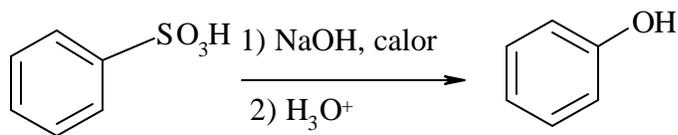
Sulfonación: Reactivo es mezcla de $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$? H_2SO_4 fumante



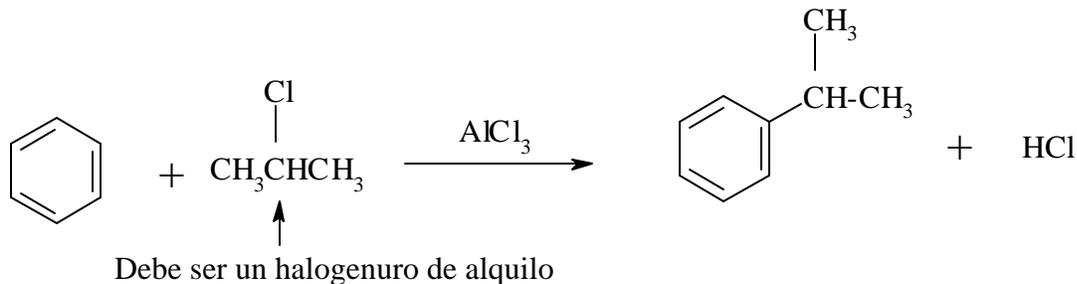
Mecanismo:

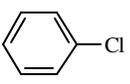
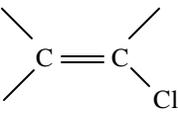


El ácido bencenosulfónico se puede utilizar para la preparación del fenol fundiéndolo con NaOH :

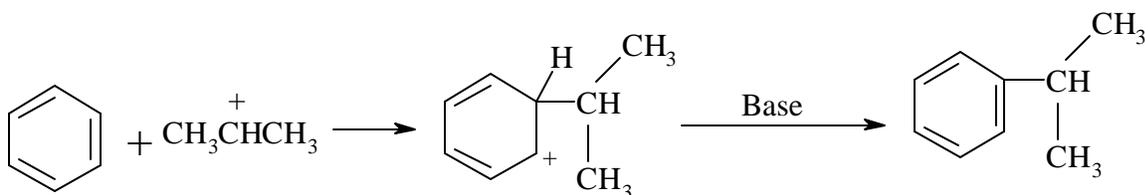
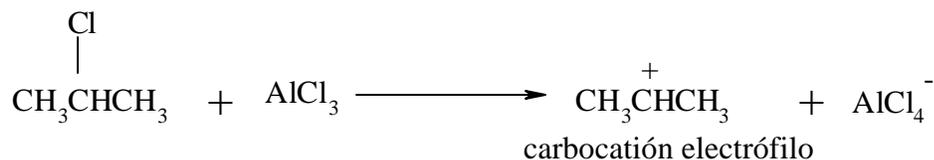


Alquilación Friedel-Crafts: Añadir un grupo alquilo



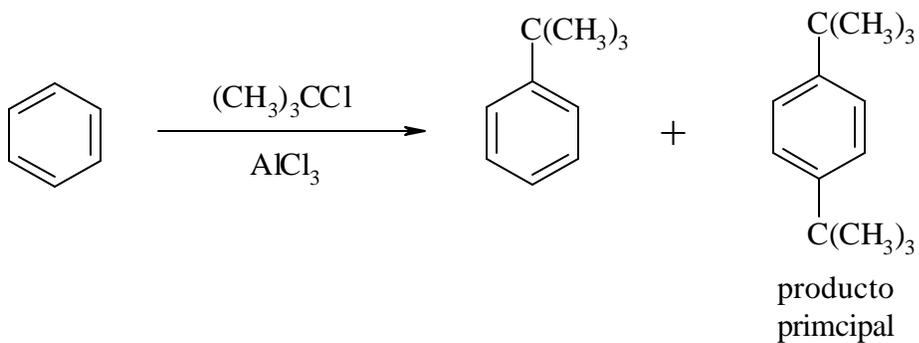
No puede ser  ni  esta es la primera limitación de la reacción

Mecanismo:



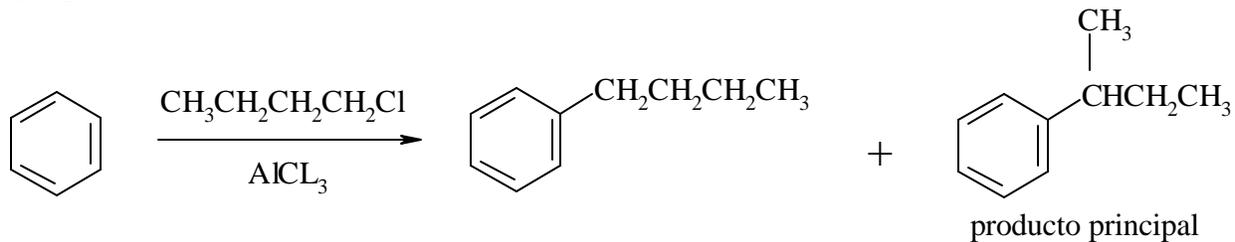
Segunda limitación: El anillo de benceno no puede tener el grupo amino ni sustituyentes electroatrayentes (le quitan la reactividad) (evita formación carbocatión)

Tercera limitación: Muchas veces se obtiene la disustitución.

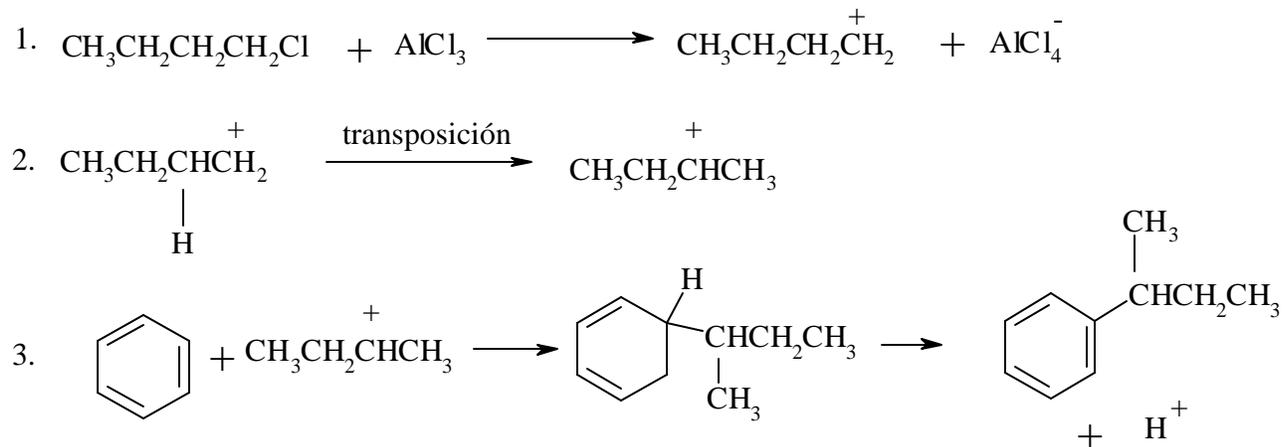


Cuarta limitación: En la cadena alquílica a veces ocurre transposición (especialmente cuando es primaria).

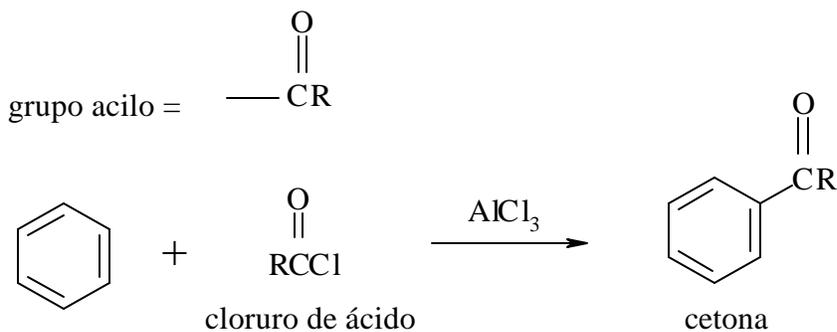
Ejemplo:



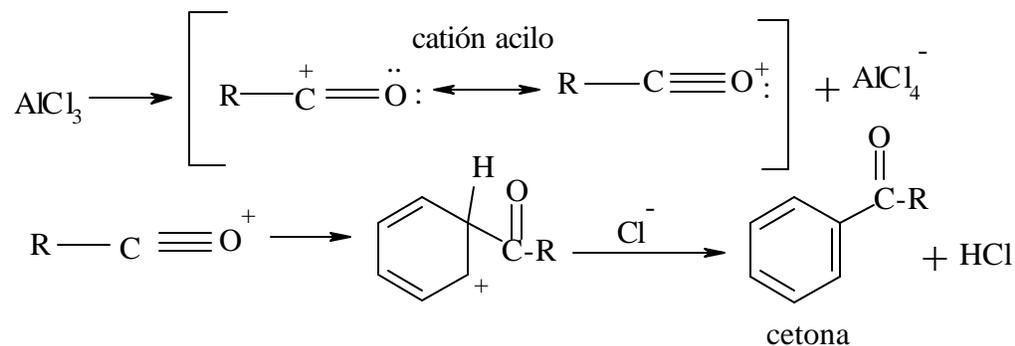
Mecanismo:



Acilación Friedel-Crafts:



Mecanismo:



Tiene la segunda limitación.

Considere la siguiente reacción general:



Grupo G es activante si el derivado reacciona más rápido que el benceno.

Grupo G es desactivante si el derivado reacciona más lento que el benceno.

$-\text{NH}_2 > -\text{OH} > -\text{OR} > -\text{NHCOCH}_3 > -\text{R} > -\text{Ar} > -\text{X} > -\text{COR} > -\text{COOH} > -\text{SO}_3\text{H} > -\text{NO}_2 > -\text{NR}_3$



Activantes: o/p



Desactivantes: meta

Orientación:

Activantes ? orientadores o/p

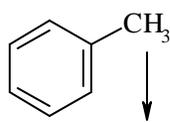
Desactivantes (excepto halógenos) ? orientadores m

Halógenos? desactivantes pero o/p

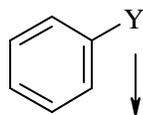
Grupo electrodonantes son los o/p y activantes.

Grupo electroatrayentes son los meta y desactivantes.

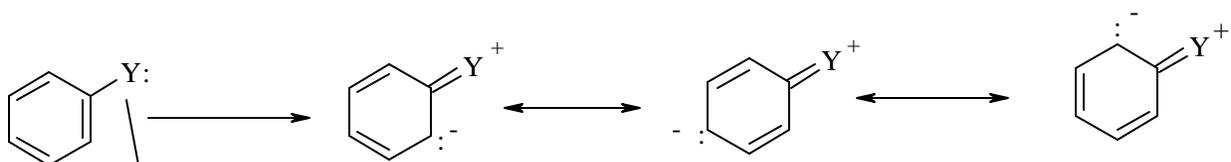
Razones: efecto inductivo y resonancia



dona electrones; por el efecto inductivo



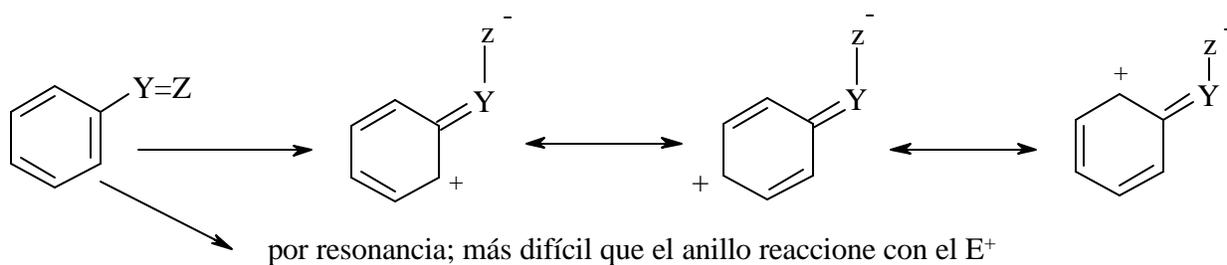
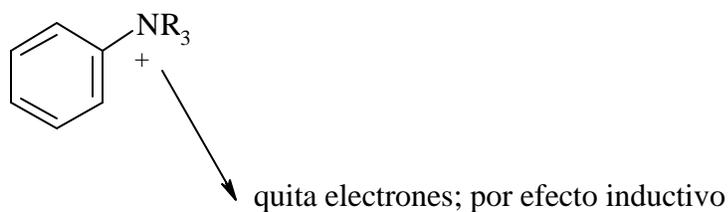
dona electrones; por resonancia



facilitan que el anillo reaccione más rápido con el electrófilo

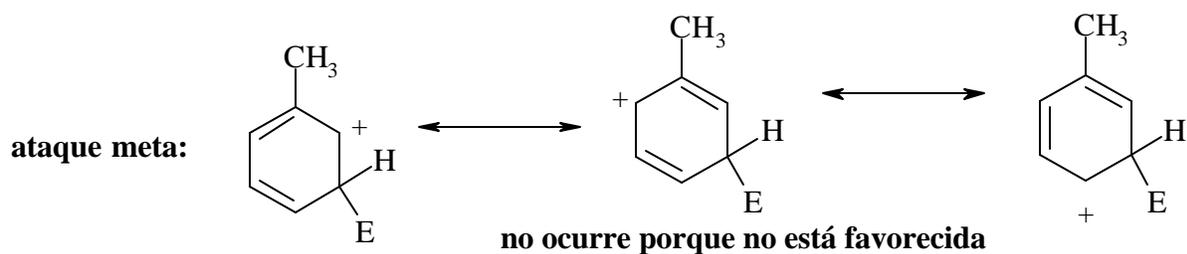
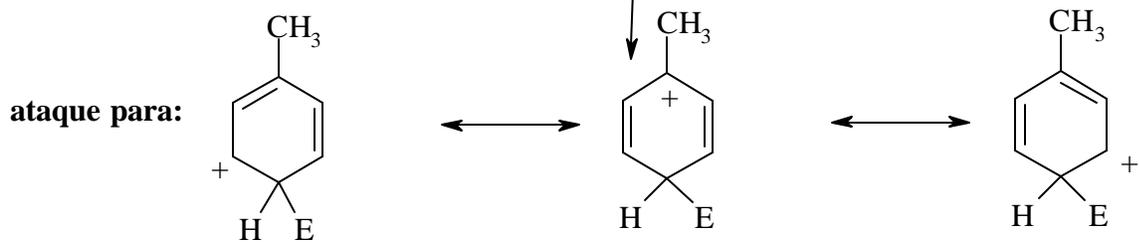
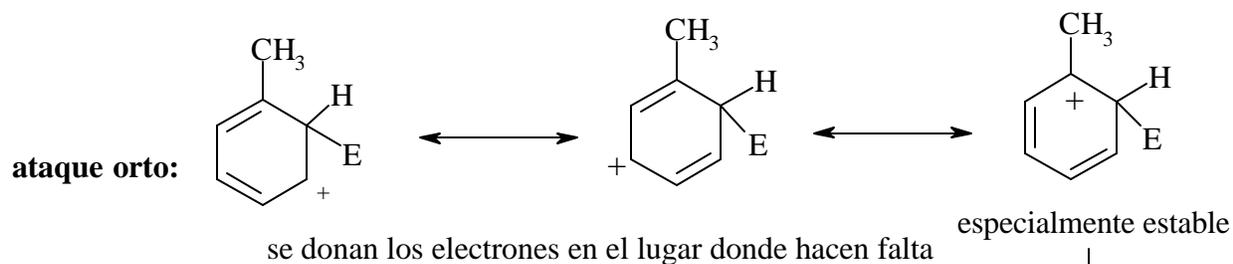
Grupos electroatrayentes: Generan desactivantes

Razones: efecto inductivo y resonancia

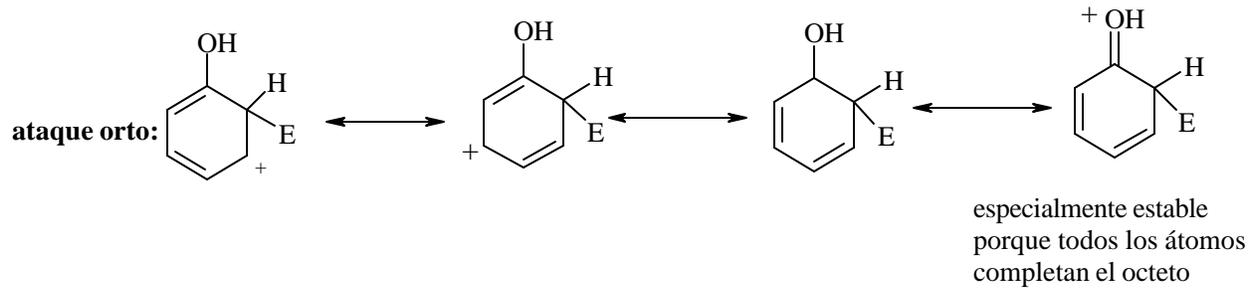


Orientadores o/p: electrodonantes

Por efecto inductivo:



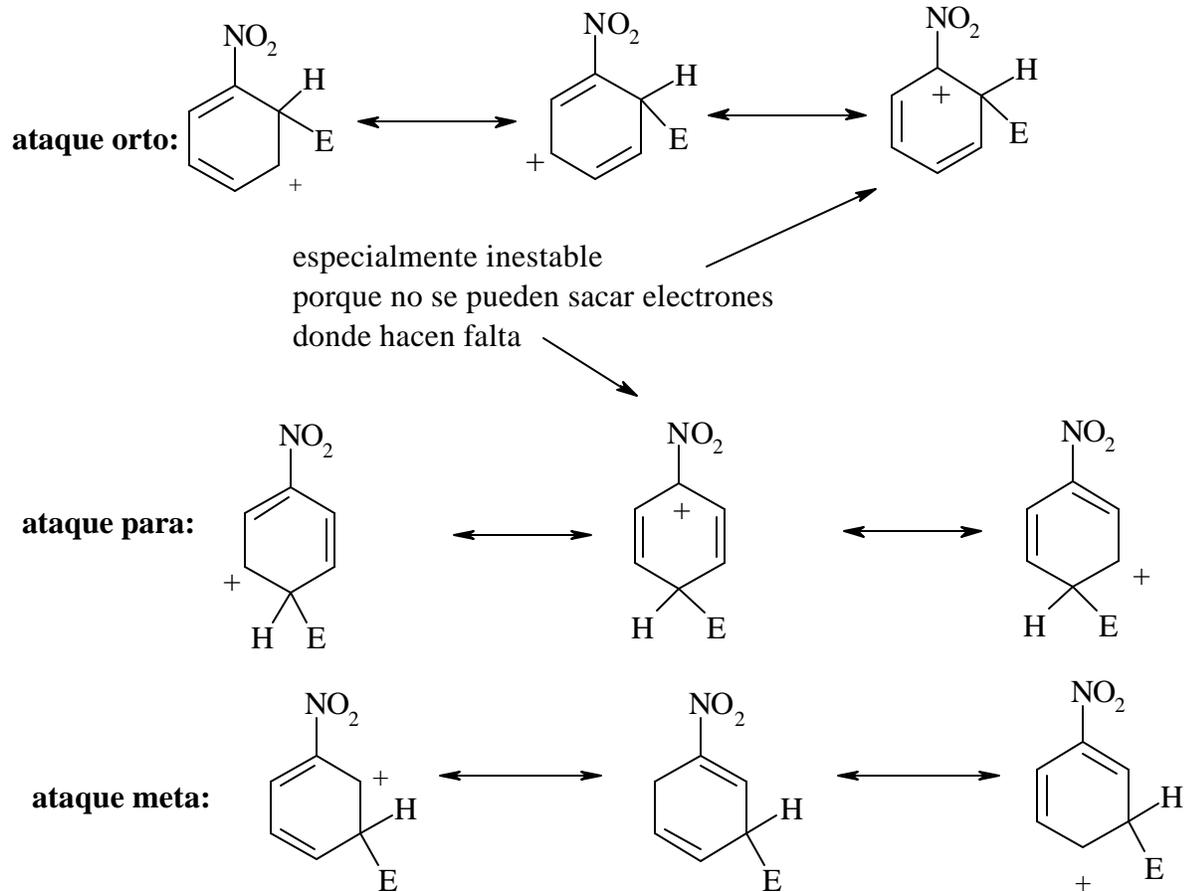
Por resonancia:



Ocurre lo mismo que por efecto inductivo

Orientadores meta: electroatrayentes

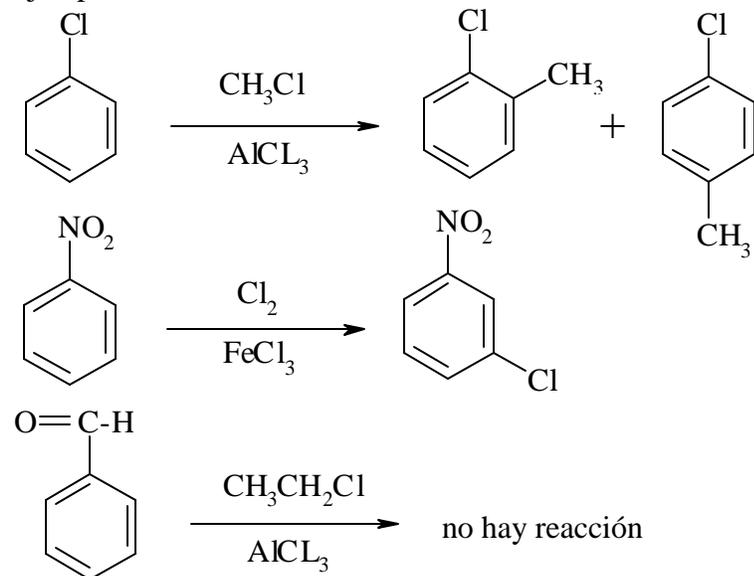
Por efecto inductivo:



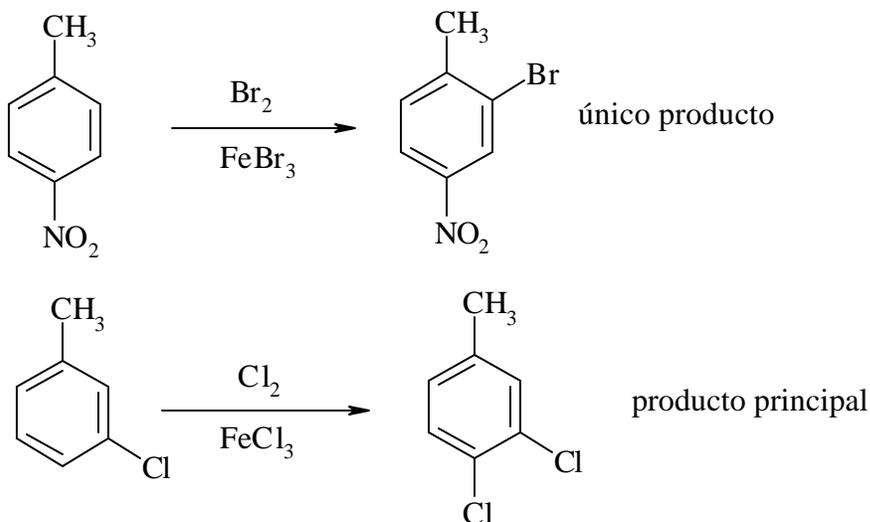
Ninguno es inestable y ocurre por eliminación

Los halógenos: son desactivantes porque el $-X$ es electroatrayente por efecto inductivo pero es orientador o/p porque el $-X$ tiene electrones sin compartir y estabiliza ataque o/p por resonancia.

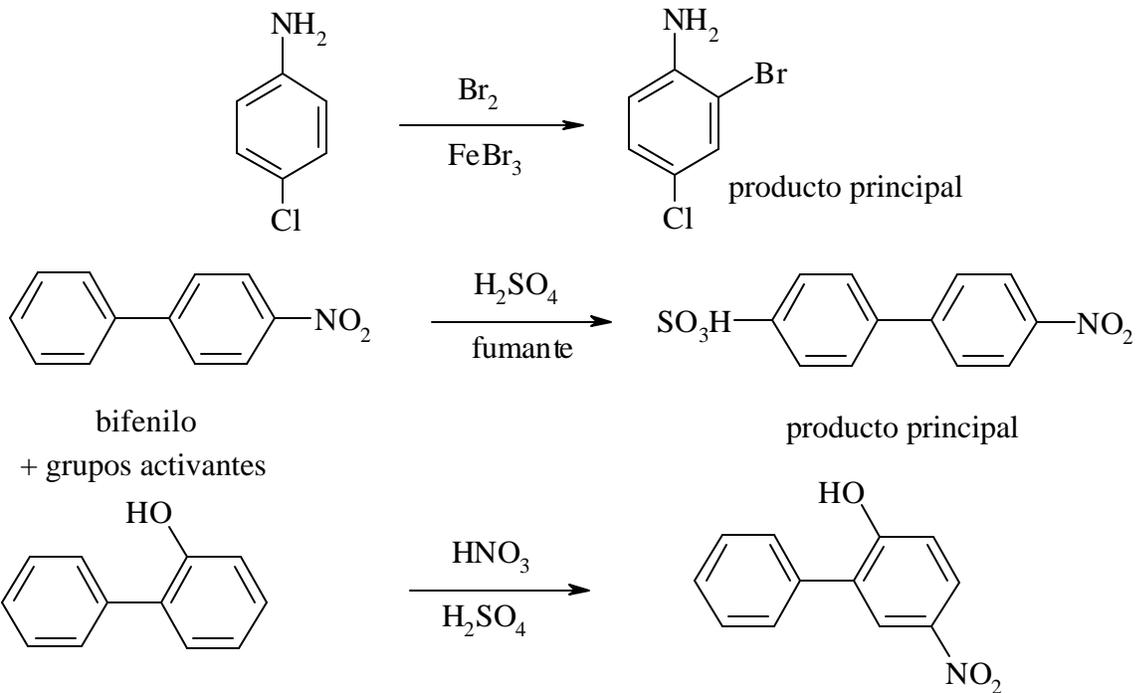
Ejemplos:



Un tercer sustituyente: se suman los efectos.

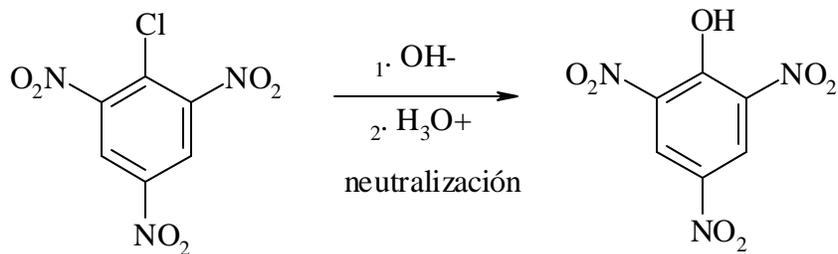


Nunca el producto principal es con el electrófilo entre medio de dos grupos. Activamente le gana a desactivante. Como **producto principal** se escoge **para**.

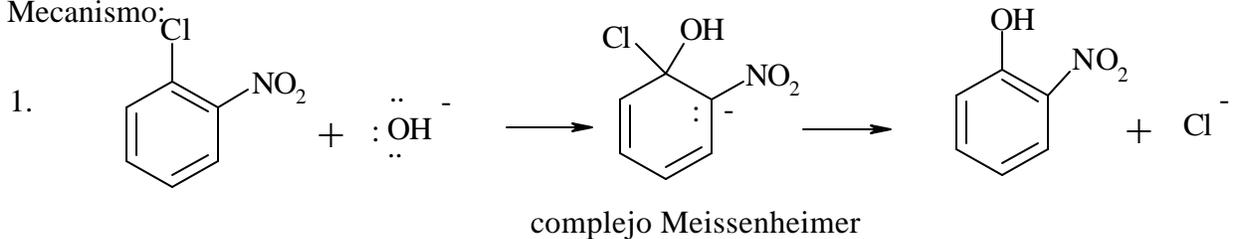


Otras reacciones de benceno:

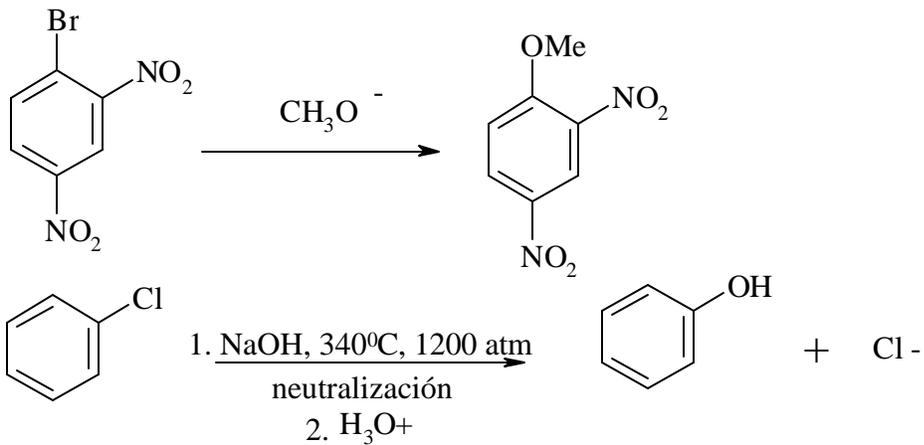
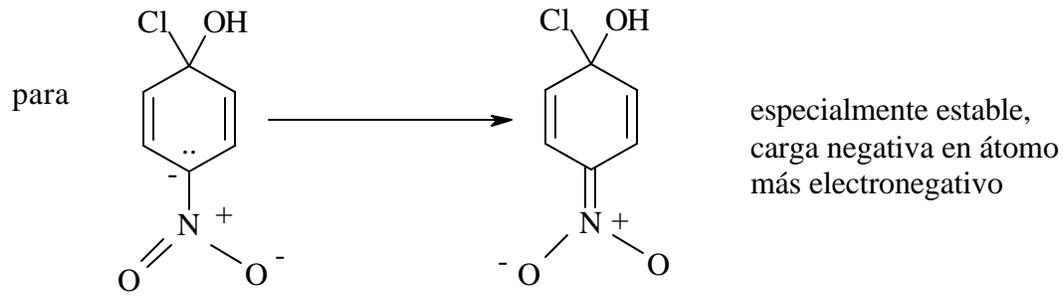
Sustitución nucleofílica aromática:



Mecanismo:

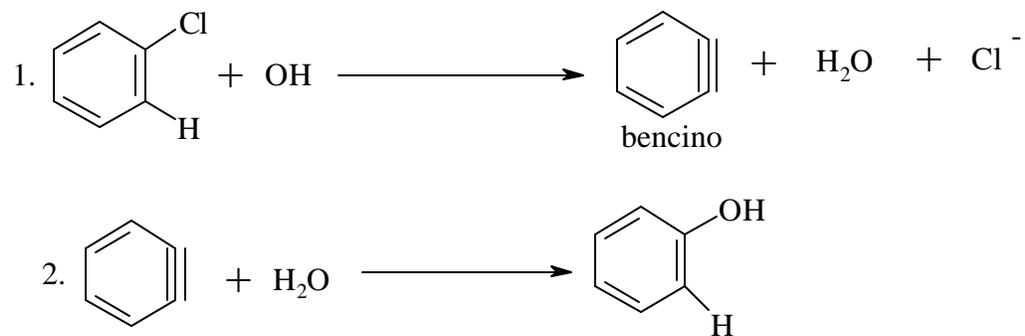


Estabilidad del complejo:

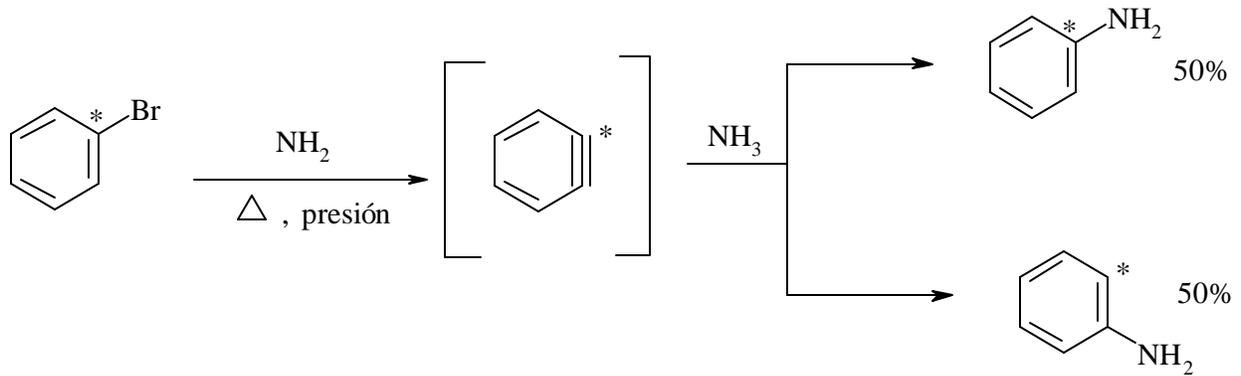


Reacción difícil de hacer pero posible

Mecanismo:



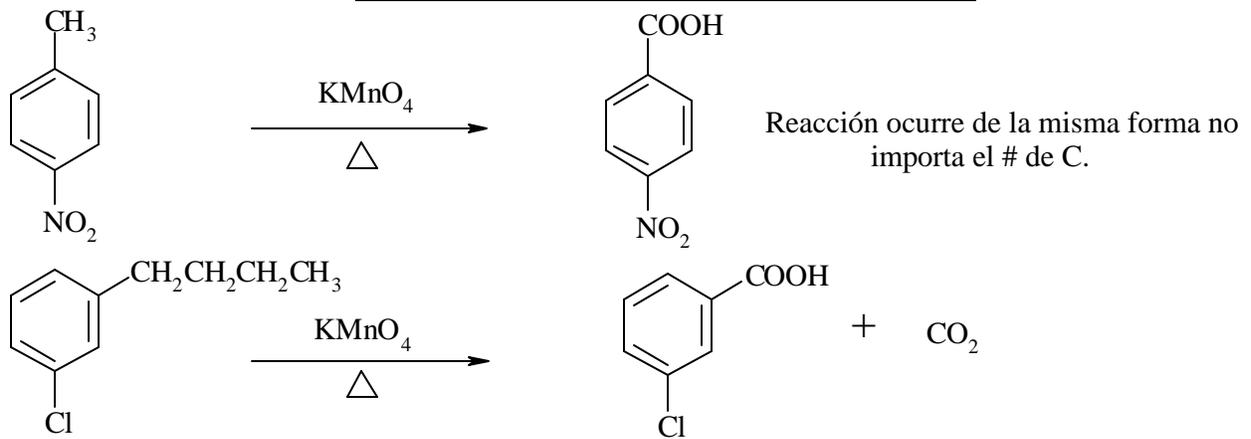
Comprobación del mecanismo:



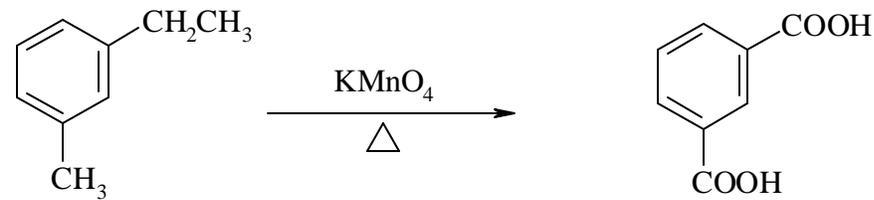
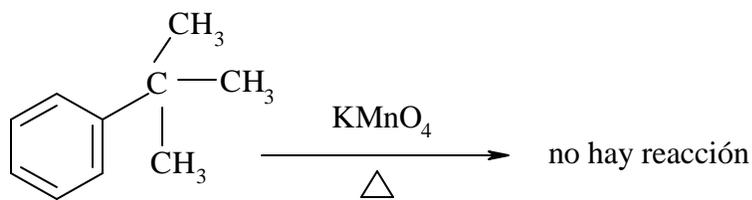
* carbono (C^{14}) radioactivo

Mecanismo altamente posible

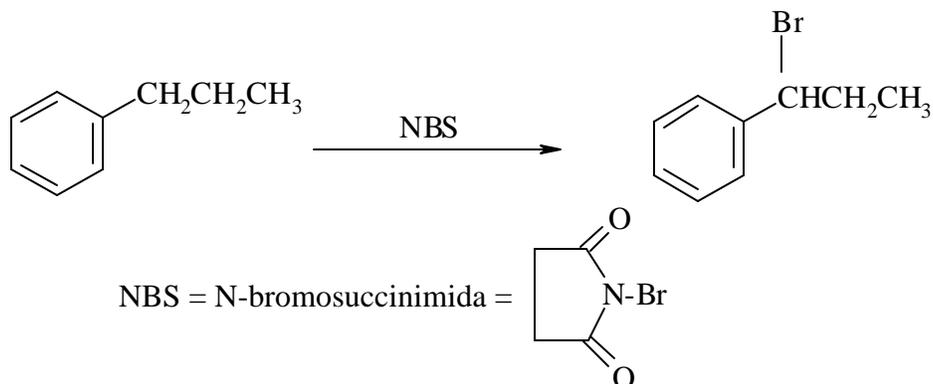
Oxidación de compuestos aromáticos (arenos)



Reacción ocurre de la misma forma no importa el # de C.

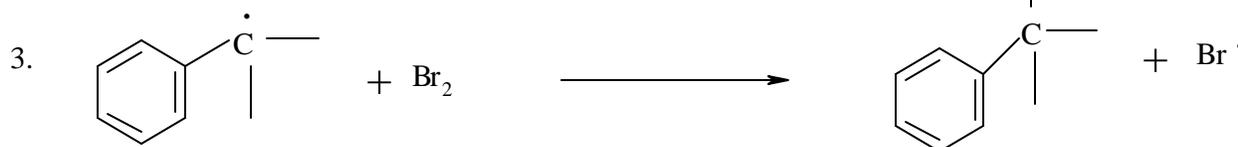
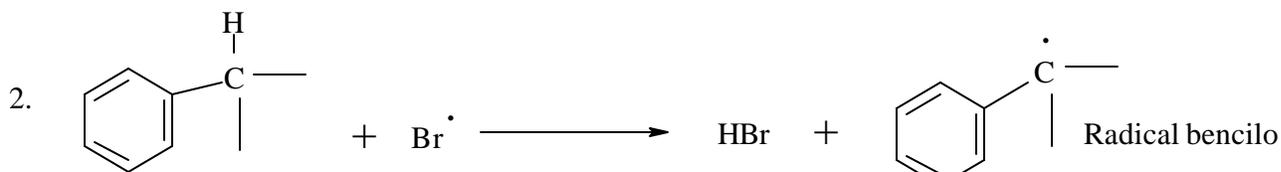
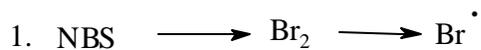


Bromación de la cadena lateral de arenos:



Sólo en posición alilo y bencilo porque están más estables por resonancia.

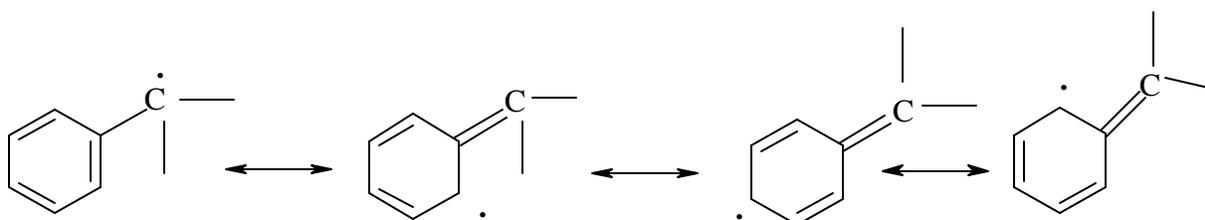
Mecanismo:



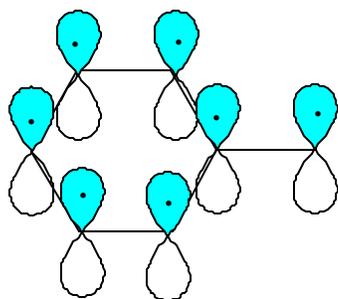
Pasos 2 y 3 se repiten.

Estabilización del radical libre:

1. Resonancia

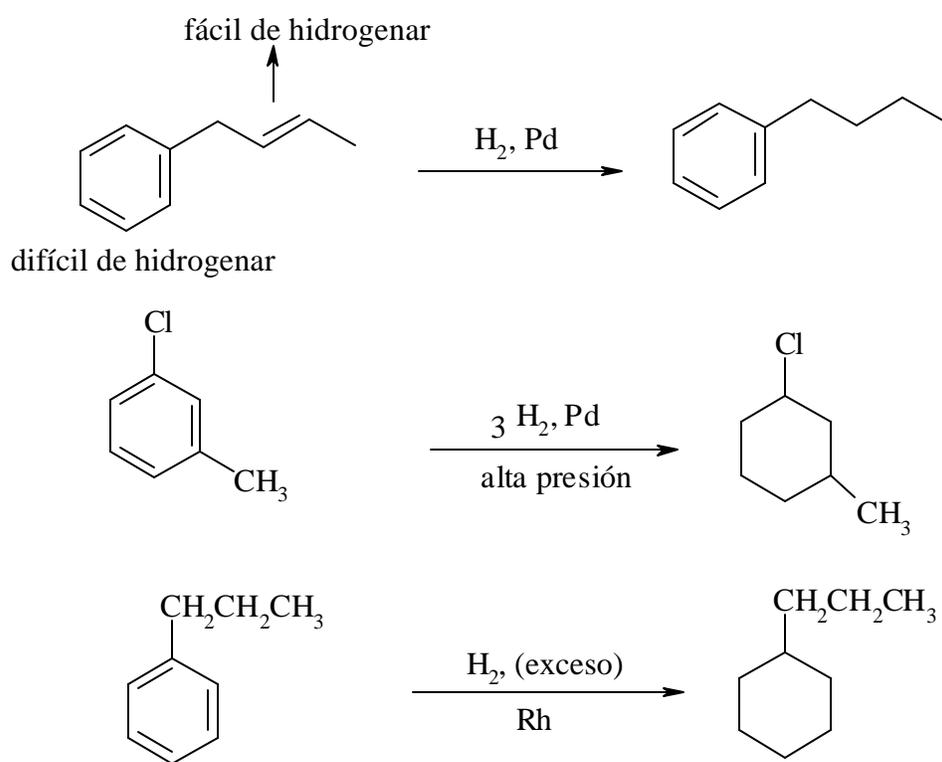


2. Delocalización de electrones

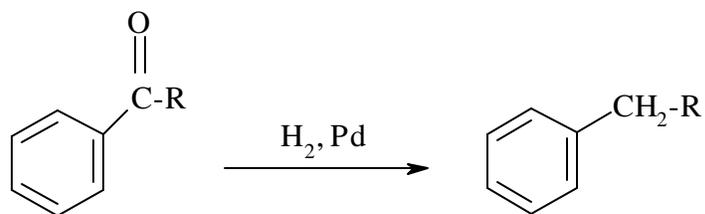


Reducción

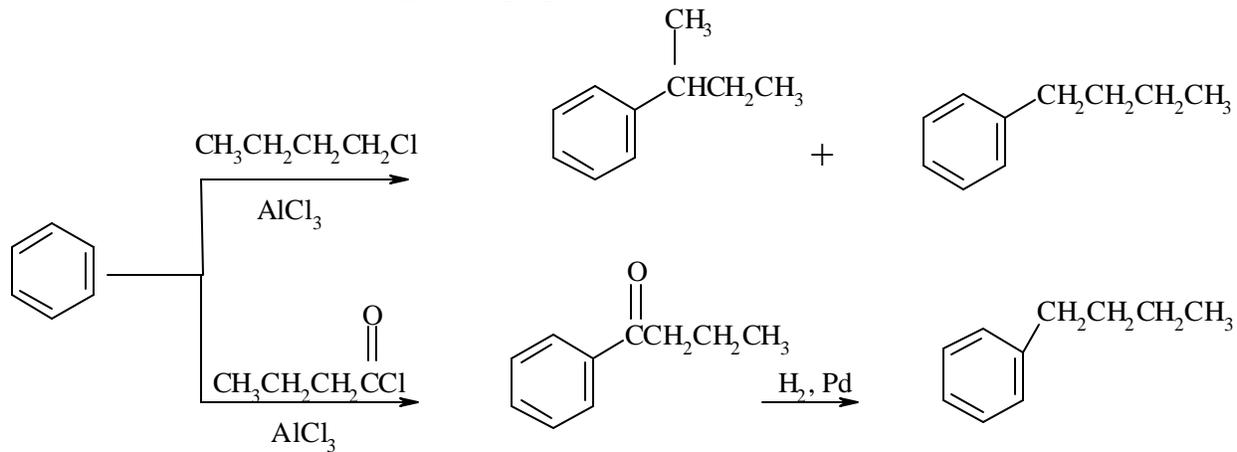
a) Hidrogenación catalítica:



b) Reducción de aril-alquil cetona:

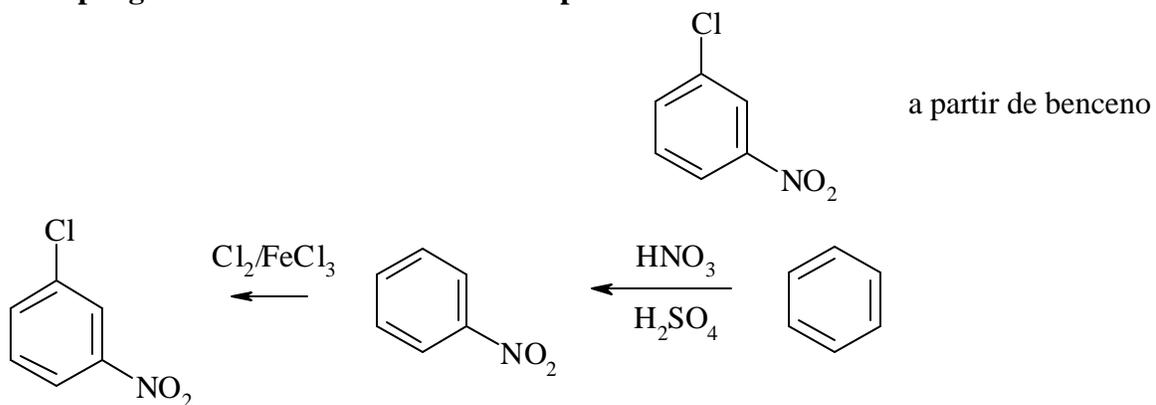


Esta reacción es útil en la siguiente preparación

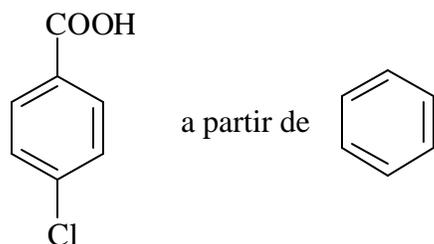


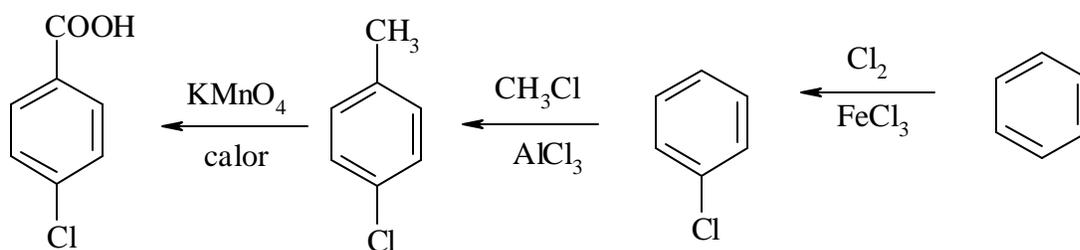
Síntesis de derivado de benceno:

✓ Proponga una ruta sintética razonable para:

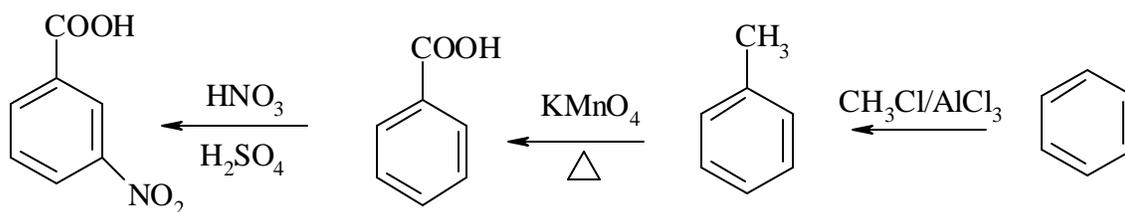
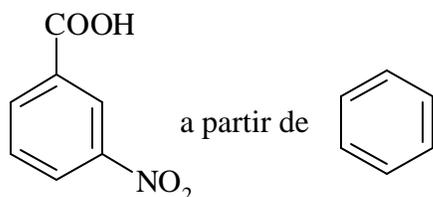


✓ Síntesis de:





✓ Síntesis de:



✓ Síntesis de:

